

Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Étude expérimentale et modélisation

Laurent Barrallier

▶ **To cite this version:**

Laurent Barrallier. Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Étude expérimentale et modélisation. Engineering Sciences [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 1992. English. NNT : . pastel-00005978

HAL Id: pastel-00005978
https://pastel.hal.science/pastel-00005978

Submitted on 10 Apr 2010

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.

N°92.13

Laboratoire MécaSurf

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité: Mécanique et Matériaux

Genèse des contraintes résiduelles de nitruration
Etude expérimentale et modélisation

par

Laurent BARRALLIER

soutenue le 18 mai 1992 devant le jury composé de:

M. BERVEILLER	Président
M. AUCOUTURIER	Rapporteur
S. DENIS	Rapporteur
J. BARRALIS	Examinateur
L. CASTEX	Examinateur
G. GAUTHERIN	Examinateur
J.M. SPRAUEL	Examinateur

à Laurence

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers dirigée par Monsieur le Professeur Guy Gautherin. Je le remercie, tout particulièrement d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Le cadre de mes activités a été le Laboratoire MécaSurf du Centre d'Enseignement et de Recherche de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers d'Aix-en-Provence. Monsieur le Professeur Louis Castex, Directeur du Centre d'Enseignement et de Recherche de l'E.N.S.A.M. d'Aix-en-Provence, a dirigé cette thèse. Je tiens à le remercier de toute la confiance qu'il a bien voulu m'accorder.

Je voudrais remercier Monsieur Marcel Berveiller, Professeur à l'Université de Metz, de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Monsieur Marc Aucouturier, Directeur de Recherches au C.N.R.S. de Meudon, a bien voulu être rapporteur de mon mémoire, qu'il en soit remercié.

Madame Sabine Denis, Chargé de Recherches au C.N.R.S. de l'Ecole des Mines de Nancy, a accepté d'être rapporteur de mon mémoire et je l'en remercie vivement.

Monsieur Jean Barralis, Professeur de métallurgie au C.E.R. de l'E.N.S.A.M. d'Aix-en-Provence a accepté de suivre mon travail. Qu'il reçoive ici mes chaleureux remerciements pour ce qu'il m'a apporté par ses compétences scientifiques.

Je tiens à remercier Monsieur Jean-Michel Sprauel, Maître de Conférences à l'I.U.T d'Aix-en-Provence, qui par sa disponibilité, m'a fait profiter de son expérience.

Cette étude n'aurait pu se faire sans l'aide précieuse et constante de Monsieur Jean-Claude Chaize, Responsable du Laboratoire de Métallurgie d'Eurocopter-France, que je remercie.

Je remercie également Monsieur Faure, de la Société Aubert & Duval, pour l'aide apportée dans le traitement des échantillons.

Ce travail est aussi le résultat d'essais et d'échanges d'idées que j'ai eues avec des collègues et amis. Je pense tout particulièrement à Madame Geneviève Inglebert, Messieurs Gérard Barreau, Jean Colombon et Ahmed Charai. Je les remercie de l'aide accordée.

J'exprime, aussi, mes sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire MécaSurf pour l'ambiance chaleureuse dans laquelle j'ai pu effectuer mon travail. Je remercie plus particulièrement Madame Nicole Massicot et Monsieur Serge Pierboni.

Table des matières

I Introduction **7**

II Bibliographie **11**

1 Introduction **13**
1.1 La nitruration : traitement thermochimique industriel 13
1.2 Contraintes résiduelles de nitruration 14

2 Nitruration : traitement thermochimique **17**
2.1 Principe 17
2.1.1 Diagrammes d'équilibre 17
2.1.2 Diffusion dans les métaux 20
2.2 Précipitation 25
2.2.1 Phénomène majeur de la nitruration 25
2.2.2 Influence des éléments d'addition 27
2.3 Structure des couches nitrurées 30
2.4 Différents types de traitement de nitruration 31

3 Contraintes résiduelles de nitruration **33**
3.1 Genèse des contraintes résiduelles 33
3.1.1 Origines des contraintes 33
3.1.2 Contraintes résiduelles dans une couche nitrurée 34
3.1.3 Modèles existants 35
3.2 Evolution des contraintes résiduelles 39
3.2.1 Restauration 39
3.2.2 Coalescence 39

4 Matériaux hétérogènes **43**
4.1 Modèles classiques 43
4.1.1 Modèle de Voigt 43
4.1.2 Modèle de Reuss 43
4.2 Modèles autocohérents 44
4.2.1 Cas d'une inclusion sphérique soumise à un champ de contraintes . 44
4.2.2 Cas d'une inclusion sphérique soumise à des déformations libres de contraintes 45
4.2.3 Généralisation du modèle autocohérent 45

5 Commentaires **47**

III Expérimentation **49**

6 Traitements **53**
6.1 Echantillons . . . 53
6.2 Nitruration utilisée . . . 53
6.3 Equivalence temps-température . . . 54

7 Mise en oeuvre des moyens **57**
7.1 Analyses chimiques . . . 57
7.1.1 Emission secondaire de rayons X . . . 57
7.1.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires . . . 57
7.1.3 Analyse du carbone par voie chimique, . . . 59
7.1.4 Analyse chimique de la couche nitrurée . . . 59
7.2 Observations microscopiques . . . 62
7.2.1 Microscopie optique . . . 62
7.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . 62
7.2.3 Microscope électronique à transmission (MET) . . . 62
7.3 Microdureté . . . 69
7.4 Analyses de phases par diffraction des rayons X . . . 69
7.4.1 Principe . . . 69
7.4.2 Analyse quantitative . . . 69
7.4.3 Limitations . . . 72
7.4.4 Analyse de phases dans la couche nitrurée . . . 72
7.5 Analyse des contraintes par diffraction des rayons X . . . 74
7.5.1 Principe . . . 74
7.5.2 Limites de la méthode . . . 76
7.5.3 Conditions opératoires . . . 78
7.6 Analyse des élargissements des profils des pics de diffraction . . . 78
7.6.1 Déconvolution des pics de diffraction . . . 79
7.6.2 Enregistrements expérimentaux . . . 80
7.6.3 Etude des différents élargissements . . . 81
7.7 Analyse des contraintes par la méthode du trou incrémental . . . 83
7.7.1 Principe . . . 83
7.7.2 Limites de la méthode . . . 85
7.7.3 Paramètres expérimentaux . . . 85
7.7.4 Analyse des contraintes résiduelles de nitruration . . . 85

8 Etudes expérimentales **89**
8.1 Influence du temps de nitruration . . . 89
8.2 Influence du carbone . . . 93
8.2.1 Observation . . . 95
8.2.2 Conséquences . . . 95
8.3 Relaxation thermique des contraintes résiduelles . . . 95
8.3.1 Echantillons . . . 95
8.3.2 Mesures effectuées . . . 98
8.3.3 Relations phénoménologiques . . . 102
8.3.4 Interprétaion de la relaxation des contraintes . . . 104

IV Origines des contraintes résiduelles 111

9 Calcul de la répartition des différentes phases 115
9.1 Application aux couches nitrurées . . . 115
9.2 Calculs thermodynamiques . . . 115
9.3 Résultats . . . 118

10 Chargements mécaniques 121
10.1 Variation de volume liée à la précipitation . . . 121
10.1.1 Application à un matériau constitué de n phases et q éléments . . . 121
10.1.2 Application à un matériau nitruré . . . 126
10.2 Variation de volume liée à la température . . . 127
10.2.1 Incompatibilités microscopiques . . . 127
10.2.2 Incompatibilités macroscopiques . . . 128
10.2.3 Application à la nitruration . . . 129
10.3 Champ de contraintes résiduelles macroscopiques . . . 130

11 Approche micromécanique 135
11.1 Utilisation du modèle autocohérent complet . . . 135
11.1.1 Système d'équations définissant le passage "micro-macro" . . . 135
11.1.2 Résolution du système d'équations dans le cas d'un matériau polyphasé 136
11.2 Application du modèle à la nitruration . . . 139
11.2.1 Déroulement du calcul . . . 139
11.2.2 Recherche des constantes d'élasticité du matériau homogénéisé . . . 141
11.2.3 Détermination des contraintes . . . 141
11.3 Détermination du profil de contraintes dans le cas d'un massif semi-infini . 144

V Application du modèle 149

12 Procédé de contrôle des couches nitrurées 151
12.1 Principe de la méthode . . . 151
12.2 Résultats . . . 151
12.2.1 Profils de microdureté . . . 151
12.2.2 Analyse des contraintes résiduelles dans la couche nitrurée . . . 153
12.2.3 Largeurs intégrales des pics de diffraction . . . 154
12.2.4 Mesure de la flèche des plaques nitrurées . . . 154
12.3 Incompatibilité des résultats . . . 155
12.4 Calcul de flèche en utilisant le modèle . . . 158
12.4.1 Contraintes et déformations moyennes . . . 158
12.4.2 Modification des relations définissant le modèle . . . 159
12.4.3 Calcul itératif . . . 159
12.4.4 Détermination de la flèche . . . 160
12.5 Résultats . . . 161

VI Conclusion **163**

VII Annexe **173**

A Relaxation des contraintes résiduelles de nitruration **175**
A.1 Relaxation en fonction de la température 175
A.1.1 Profils des contraintes résiduelles 175
A.1.2 profils profils des largeurs intégrales 178
A.2 Relaxation en fonction du temps 182
A.2.1 profils des contraintes résiduelles 182
A.2.2 profils des largeurs intégrales 185

Notations

	Opérateurs
x	scalaire
$\underline{X}$	tenseur de composantes X_{ij}
$\hat{x}$	quantité macroscopique
$\dot{x}$	dérivée temporelle de x ($= \frac{dx}{dt}$)
$<x>$	quantité moyenne
$\underline{X}'$	déviateur de $\underline{X}$: $\underline{X}' = \underline{X} - \frac{1}{3}\mathrm{tr}(\underline{X})\underline{I}$
$\mathrm{tr}(\underline{X})$	trace du tenseur $\underline{X}$
	Symboles
$\underline{\mathrm{C}}$	tenseur des raideurs élastiques
d_{hkl}	distance interréticulaire des plans {hkl}
E	module d'Young
$\underline{\mathrm{E}}$	tenseur de Green modifié
G	enthalpie libre de formation
H	enthalpie de formation
n	coefficient d'écrouissage cinématique linéaire
$N_{Z_j}^{\phi_i}$	nombre d'atomes j par espèce chimique et par maille
$\underline{I}$	tenseur identité
K	module de compressibilité
$K_{Z_j}^{\phi_i}$	coefficient stœchiométrique de l'élément i dans la phase j
L	taille des domaines cohérents de diffraction
$M^\star$	masse correspondante à $V^\star$
M_{ϕ_i}	masse molaire de la phase i
M_{Z_j}	masse molaire atomique de l'élément j
m_{ϕ_i}	masse de la phase i
m_{Z_j}	masse de l'élément j
$\mathrm{R_e}$	limite d'élasticité en traction uniaxiale
$\mathrm{R_m}$	limite de rupture en traction uniaxiale
S	entropie de formation
$\underline{\mathrm{S}}$	tenseur des souplesses élastiques
T	température en kelvin
t	temps
$\underline{\mathrm{U}}$	tenseur de polarisation
$V^\star$	volume occupé par une mole de maille d'une phase
V_{ϕ_i}	volume molaire de la phase i
v_{ϕ_i}	volume massique de la phase i
$\underline{\mathrm{W}}^{-1}$	tenseur d'Eshelby
w_{Z_j}	fraction massique de l'élément j
w_{ϕ_i}	fraction massique de la phase i
$w_{Z_j}^{\phi_i}$	fraction massique de l'élément j dans de la phase i
x_{ϕ_i}	fraction molaire de la phase i
y_{ϕ_i}	fraction volumique de la phase i
α	coefficient de dilatation linéaite
δ_{ij}	symbole de Krönecker, $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$; $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$
$\hat{\epsilon}$	déformation macroscopique
ϵ^e	déformation élastique
ϵ^i	déformation de la phase i
ϵ^l	déformation libre de contrainte
ϵ^p	déformation déviatorique (plastique)
ϵ^v	déformation sphérique (volumique)
$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^{l\star}$	tenseur des déformations libres fictives dans l'inclusion
λ	longueur d'onde
μ	module de torsion
ν	coefficient de Poisson
ρ_{ϕ_i}	masse volumique de la phase i
σ_{eq}	contrainte équivalente suivant von Mises
$\sigma_{\phi i}$	contrainte dans la phase i
θ	angle de Bragg
	Symboles d'unité
$^\circ 2\theta$	angle de diffraction
$at.\%$	pourcentage atomique
$m.\%$	pourcentage massique
mol	nombre de mole
$vol.\%$	pourcentage volumique
	Constantes physiques
$\mathcal{N}$	$=6{,}022.10^{23}$ mol^{-1} nombre d'Avogadro
R	$=8{,}314$ $\mathrm{J.K^{-1}.mol^{-1}}$ constante des gaz parfaits

Partie I

Introduction

Actuellement il n'existe pas de modèle décrivant les originesdes contraintes résiduelles générées lors du traitement de nitruration des aciers de construction. La complexité de la structure métallurgique des couches nitrurées rend difficile la compréhension et l'interprétation de l'évolution des contraintes au cours du temps.

Une première partie bibliographique situe le traitement thermochimique de nitruration par rapport aux autres types de traitements superficiels et rassemble les connaissances métallurgiques et mécaniques nécessaires à sa compréhension. Le caractère polyphasé de la couche nitrurée ne permet pas d'utiliser la mécanique classique pour modéliser le champ des contraintes résiduelles. Un rappel est fait sur les différents modèles d'homogénéisation existants et leurs domaines d'application en vue de proposer une modélisation.

La seconde partie expérimentale s'attache à caractériser métallurgiquement et mécaniquement la couche nitrurée. Différentes techniques d'investigation sont mises en œuvre telles que l'analyse chimique, l'observation microscopique et l'analyse des contraintes. Les différents résultats expérimentaux montrent l'importance du phénomène de précipitation dans la genèse des contraintes. Afin de compléter l'approche expérimentale, l'étude de la relaxation des contraintes, en fonction de la température, est abordée et montre que la diffusion est le phénomène principal.

Une troisième partie concerne la modélisation du champ des contraintes résiduelles. Le modèle proposé passe par la détermination de la fraction volumique des différentes phases formées durant le traitement de nitruration en utilisant un calcul thermodynamique direct. Le chargement mécanique est défini et calculé de manière à appliquer un modèle autocohérent basé sur la mécanique des matériaux hétérogènes. Pour simplifier le calcul, l'application du modèle se fait dans l'hypothèse d'un massif semi-infini. Il est alors possible de comparer les résultats obtenus avec l'expérimentation. Deux techniques d'investigation sont conjointement mises en œuvre pour déterminer les contraintes résiduelles: la diffraction des rayons X et la méthode du trou incrémental. Ce modèle montre que les contraintes résiduelles macroscopiques ne sont pas celles déterminées par diffraction des rayons X

Dans la quatrième partie, afin de conforter ce résultat, le modèle est appliqué à une structure réelle. Il s'agit d'un procédé original de contrôle des couches nitrurées basé sur la nitruration d'une plaque mince sur une seule face.

Partie II

Bibliographie

Chapitre 1

Introduction

1.1 La nitruration : traitement thermochimique industriel

La nitruration est un traitement thermochimique ancien [1], dont l'application industrielle date des années 1950. Elle est surtout utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques superficielles des pièces entièrement usinées, en améliorant notamment :

- la résistance à l'usure par augmentation de la dureté superficielle et la limite d'endurance par introduction de contraintes résiduelles de compression,
- la résistance au grippage par diminution du coefficient de frottement,
- la résistance à la corrosion par modification de la composition chimique superficielle du métal.

Il est possible de nitrurer un grand nombre de matériaux, tels que les aciers de construction classiques, les aciers à outils [2], les aciers à dispersoïdes [3], les aciers maraging [4], les aciers inoxydables [5], les fontes [6] et les alliages de titane [7]. Les déformations obtenues après traitement sont faibles en comparaison de celles observées après cémentation et trempe.

L'évolution technologique étant plus exigeante, les bureaux d'études optent pour des solutions optimisées en concevant des pièces mécaniques qui sont de plus en plus sollicitées. La nitruration est un traitement thermochimique qui peut répondre à ces exigences, notamment pour des pièces chargées superficiellement (pistes de roulements, engrenages, cannelures...). Malgré ses qualités évidentes, beaucoup d'industriels la méconnaissent et hésitent à l'utiliser à cause, par exemple, de :

- la durée élevée du traitement pour obtenir des couches profondes,
- la complexité de mise au point des paramètres de traitement,
- la toxicité et le danger des produits employés...

Le traitement de cémentation, qui permet d'obtenir, sans trop de difficultés, des couches d'épaisseur importante (jusqu'à 2 mm), est souvent préféré à la nitruration. L'étude portera sur la nitruration de pièces fortement sollicitées superficiellement où la couche nitrurée devra avoir une épaisseur comprise entre 0,3 et 1 mm.

Certains problèmes liés à la mise en œuvre du traitement ont été résolus en nitrurant par voie gazeuse ou ionique, en automatisant les systèmes de production, en utilisant des gaz industriels plus performants... Malgré cela, la mise au point du traitement reste délicate à cause du grand nombre de paramètres de réglage. De nombreuses études ont déjà été effectuées d'un point de vue métallurgique, tribologique, cinétique globale de diffusion, limite de fatigue [8]... Mais la genèse des contraintes résiduelles est un phénomène très peu étudié jusqu'à présent. Il est pourtant déterminant de pouvoir estimer les profils de contraintes afin de prévoir, dès le bureau d'étude les conditions de traitement optimales pour une limite de fatigue donnée. Des équipes de recherche [9] [10] [11] ont notablement améliorer expérimentalement les traitements de nitruration sur différentes nuances d'aciers.

1.2 Contraintes résiduelles de nitruration

La mise en compression de la surface traitée peut être appréciée par différentes méthodes d'analyse que nous pouvons classer en trois familles [12] :

- les méthodes mécaniques :
  - méthode du trou,
  - méthode de la flèche,
  - méthode de Sachs,
- la méthode radiocristallographique,
- les méthodes connexes :
  - méthode d'indentation,
  - méthodes magnétiques,
  - méthodes ultrasonores.

L'analyse des contraintes par diffraction de rayons X est la méthode la plus utilisée à ce jour dans le cas des traitements superficiels de précontrainte. Elle permet de déterminer les contraintes et les microdéformations.

La détermination des contraintes nécessite un certain nombre d'hypothèses :

- un comportement linéaire élastique des cristallites qui constituent le matériau,
- une taille des cristallites suffisamment petite et une orientation aléatoire afin de pouvoir considérer le matériau ayant des caractéristiques mécaniques isotrope,
- un état de contraintes et de déformations homogènes.

Cette dernière hypothèse qui, a priori, semble être vérifiée pour les couches nitrurées, nous a semblé incompatible avec le caractère polyphasé des couches nitrurées. Les contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X correspondent généralement aux contraintes dans la ferrite, correspondent-elles réellement aux contraintes macroscopiques dans le matériau ?

Pour répondre à cette question, il convient de faire un rappel sommaire sur le traitement de nitruration et sur les phénomènes métallurgiques associés tels que la diffusion et la précipitation. Une approche mécanique de la nitruration permettra d'analyser et de comprendre les mécanismes qui sont à l'origine des contraintes résiduelles. Pour compléter cette approche, compte tenu du caractère polyphasé de la couche nitrurée, l'utilisation de modèles d'homogénéisation apparaît nécessaire. C'est sur l'analyse bibliographique de ces différents thèmes que portera la première partie de l'étude.

Chapitre 2

Nitruration : traitement thermochimique

2.1 Principe

La nitruration est un traitement thermochimique dans lequel on fait diffuser de l'azote, de la surface vers le cœur de la pièce, à une température T_n comprise entre 400 et 580°C. Dans le cas des aciers, la pièce subit initialement un traitement thermique de trempe suivi d'un revenu à haute température. Cela permet d'obtenir une structure métallurgique initiale conférant au métal de base les caractéristiques mécaniques voulues. Ce revenu s'effectue à une température T_r supérieure à celle de nitruration afin qu'il y ait peu d'évolution de la structure durant le traitement de nitruration. A la fin du traitement, le refroidissement est généralement lent pour ne pas provoquer de fortes distorsions.

De nombreuses gammes de fabrication se terminent par le traitement de nitruration. Quelquefois, certaines pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles et de forme de grande précision ; une étape de rectification et même de superfinition est alors nécessaire. Pour la suite de l'étude bibliographique, on se limite aux traitements de nitruration employés pour les pièces mécaniques soumises à de fortes sollicitations cycliques tels que les vilebrequins, engrenages, chemins de roulement,....

2.1.1 Diagrammes d'équilibre

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant la nitruration d'aciers de construction nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibre. Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint. Les diagrammes d'équilibre donnent néanmoins une indication intéressante sur la nature des phases formées.

Diagramme binaire fer-azote

Dans le cas de la nitruration du fer pur, les phases qui apparaissent sont celles du diagramme fer-azote (figure 2.1) [13]. Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système fer-azote sont regroupées dans le tableau 2.1. La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle des températures de nitruration les plus utilisées (400-580°C) est très faible ($< 0,1m.\%$). Dès que cette limite de solubilité est dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ' ou ϵ suivant la fraction massique d'azote.

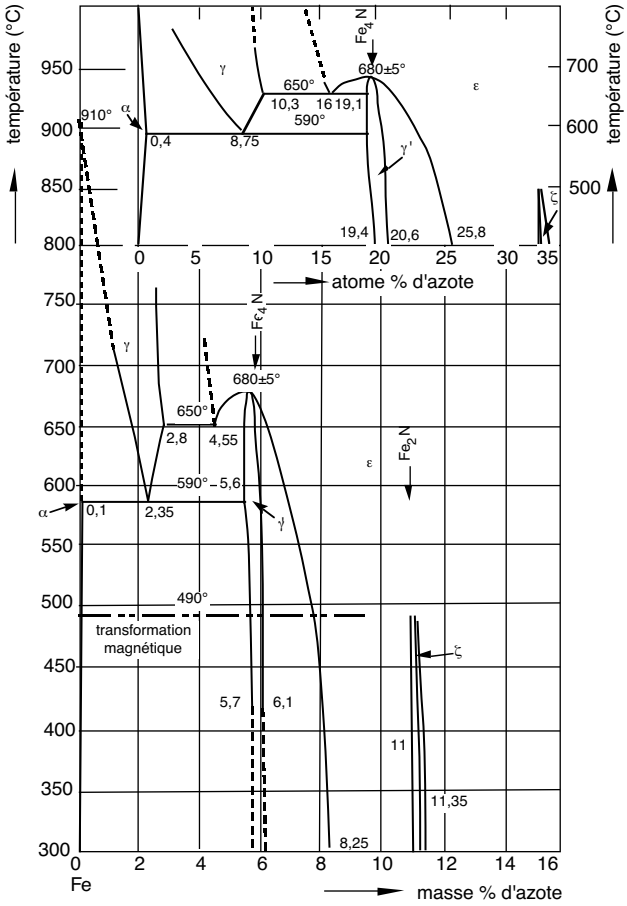


Figure 2.1: *Diagramme binaire fer-azote.*

Phases	**Structure cristalline**			**Paramètres cristallins à 20°C (nm)**	**Teneur (m.% N)**
	Symbole de Pearson	**Type**	**Groupe spatial**		
α ou ferrite à l'azote	cI2	W (CC)	Im3m	0,2866 0,28648 (0,11 *m.% N*)	0,10% à 590°C 0,003% à 200°C
γ	cF4	Cu (CFC)	Fm3m	0,361 (1,42 *m.% N*) 0,365 (2,76 *m.% N*)	
γ' (Fe_4N)	cF8	NaCl	Fm3m	$0,37988 + 42,92.10^{-4}$ $(m.\%N - 5,9)$ [14]	max. 5,75% à T<500°C min. 5,3% à T=500°C
ϵ ($Fe_{2-3}N$)	hP4	AsNi	$P6_3/mmc$	a=0,442; c=0,437 a=0,441; c=0,448	(7,25) (10,75)

Tableau 2.1: *Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système fer-azote.*

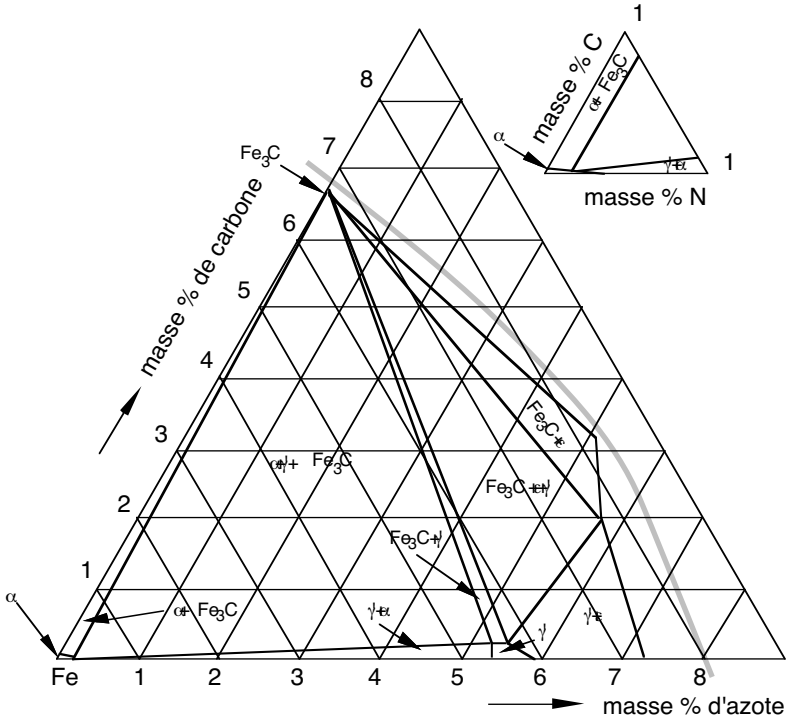


Figure 2.2: *Diagramme ternaire fer-azote-carbone simplifié (T=565^o C).*

Diagramme ternaire fer-azote-carbone

Dans le cas de la nitruration des aciers non alliés, l'utilisation du diagramme binaire ne suffit plus pour connaître la nature des phases formées à l'équilibre. L'utilisation du diagramme ternaire fer-azote-carbone est nécessaire. La figure 2.2 représente la coupe à 565°C du diagramme ternaire fer-azote-carbone. Plusieurs constatations peuvent être faites [15] :

- l'azote est très peu soluble dans les carbures de fer. Sa solubilité est quasiment nulle dans la cémentite Fe_3C et atteint 0,5% en masse dans le carbure de Hägg Fe_7C_3,
- le carbone est de même très peu soluble dans le nitrure γ', sa solubilité maximale restant inférieure à 0,2% en masse,
- le nitrure ϵ a un très large domaine d'existence. A la température de 565°C, la limite de solubilité du carbone est de 3,7 $m.\%$, celui-ci venant occuper, dans la structure, les sites octaédriques laissés vacants par l'azote. On a alors une phase appelée carbonitrure ϵ de formule $Fe_{2-3}(C,N)$.

Diagrammes complexes fer-azote-carbone-X-$\cdots$

Dans la réalité, les aciers de nitruration sont des aciers alliés. Les éléments d'addition engendrent de nombreuses autres phases comme des nitrures, des carbures ou des carbonitrures de fer et d'éléments d'alliage. Une étude thermodynamique complète est nécessaire pour déterminer la nature et la répartition des différents précipités dans la couche nitrurée.

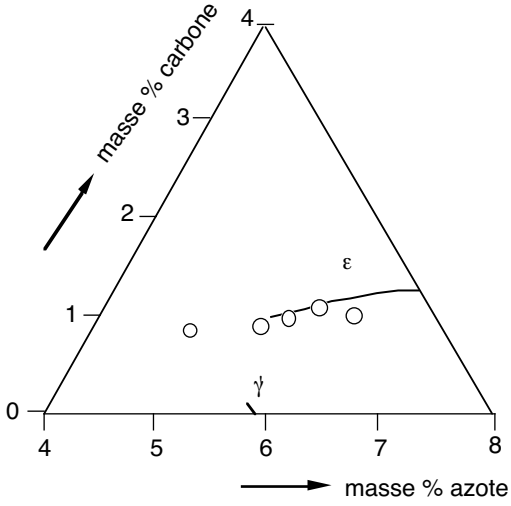


Figure 2.3: *Calcul de la frontière entre les domaines ϵ et $\epsilon+\gamma'$ dans le diagramme ternaire Fe-C-N à la température de 580°C (d'après Hong).*

La détermination de diagrammes de phases plus complexes permet de répondre partiellement à ce problème. En effet, on ne peut pas préjuger du type de nitrure ou de carbure d'éléments d'alliage formés. Par exemple, le carbure du type $M_{23}C_6$ peut avoir une composition chimique variable $(Cr_{23-x-y-\ldots}Mo_xFe_{y\ldots})C_6$ suivant la composition et la nature des éléments d'alliage étudiés. Il est actuellement possible d'effectuer des calculs thermodynamiques afin de déterminer des diagrammes de phases complexes. Depuis de nombreuses années, les données thermodynamiques nécessaires à leur calcul ont pu être rassemblées dans des bases de données (SGTE Solution Data Base par exemple). Des programmes mettant en œuvre ces données peuvent déterminer complètement un grand nombre de diagrammes complexes (THERMOCALC, CALPHAD).

Il est possible, par exemple, de calculer la frontière entre les domaines ϵ et $\epsilon+\gamma'$ du diagramme ternaire Fe-C-N à la température de 580°C [16]. Dans la plupart des cas on note un bon accord entre le calcul et les résultats expérimentaux (figure 2.3).

Dans le cas de la nitruration, la fraction massique d'azote n'est pas constante dans toute la couche nitrurée (figure 2.4). L'évolution de la fraction massique d'azote est souvent décrite en utilisant les lois de diffusion.

2.1.2 Diffusion dans les métaux

L'évolution de la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur z peut être décrite par des "*lois*" de diffusion établies par Fick [17].

Lois de Fick

La modélisation de la diffusion a été établie par Fick par analogie avec des phénomènes physiques comme la conduction thermique ou électrique. La diffusion de l'azote dans la ferrite peut être décrite par une loi donnant la densité de flux J_D. Dans le cas où la diffusion est uniaxiale :

$$J_D = -D\frac{\partial c}{\partial z} \tag{2.1}$$

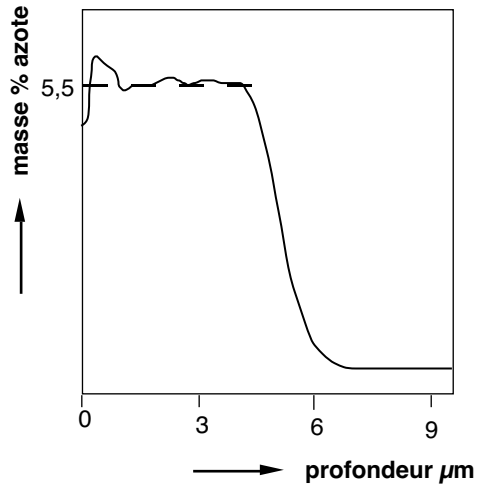


Figure 2.4: *Evolution de la fraction massique de l'azote après nitruration du fer pur (d'après Hisler).*

D est le coefficient de diffusion macroscopique exprimé en $cm^2.s^{-1}$. Cette relation n'est valable que pour de faibles concentrations d'azote.

Le coefficient de diffusion macroscopique D varie, en première approximation, avec la température suivant une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp \frac{-\triangle H_d}{RT} \tag{2.2}$$

$\triangle H_d$ est l'enthalpie de diffusion en joule, R la constante des gaz parfaits, T la température en kelvin (K). D_0 est constant en première approximation.

Les lois de conservation de la matière permettent d'écrire la seconde équation de Fick dans le cas uniaxial :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}(D\frac{\partial c}{\partial z}) \tag{2.3}$$

La résolution de cette équation, si on suppose D indépendant de c, pour les conditions initiales et aux limites suivantes : $t = 0, c(z, 0) = 0$ et $c(0, t) = c_0 \forall t$, donne l'expression suivante dans le cas d'un milieu semi-infini :

$$c(x, t) = c_0 \text{erfc}(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}) \tag{2.4}$$

La fonction erfc est la fonction d'erreur complément, c_0 la concentration d'azote à la surface.

D varie en fonction de la concentration en azote. L'équation 2.4 est bien évidemmment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote. La figure 2.5 montre l'écart important entre la courbe réelle de la teneur en azote d'un acier allié nitruré et la courbe que pourrait donner le calcul.

Diffusion dans les aciers

Lors de la nitruration, les atomes interstitiels ont une vitesse de diffusion plus importante que celle des atomes des éléments d'addition qui sont en substitution dans le réseau

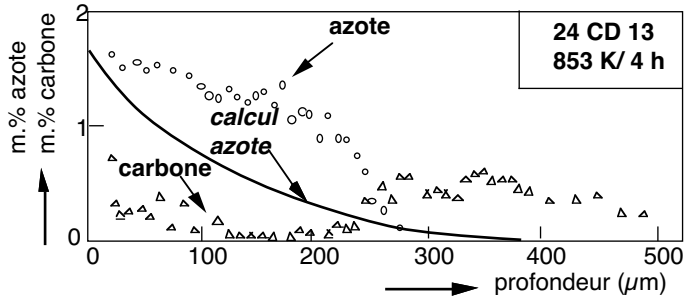


Figure 2.5: *Diffusion de l'azote et du carbone dans un acier allié, comparaison des valeurs mesurées (d'après Mittemeijer) avec le calcul (loi de Fick).*

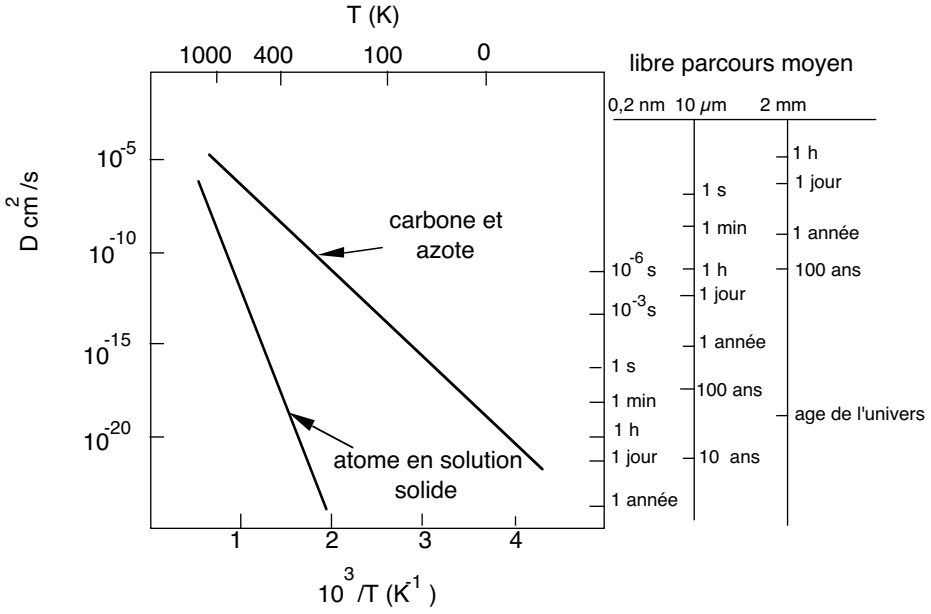


Figure 2.6: *Diffusion d'atomes en solution solide d'insertion ou en substitution dans le fer (d'après Darken).*

cristallin (figure 2.6 et tableau 2.6) [18]. Lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte il y a formation de précipités. Les lois de diffusion classiques ne suffisent pas pour décrire l'évolution de la répartion de l'azote dans la couche nitrurée.

Il convient dès à présent de définir la profondeur efficace de nitruration z_e qui est une valeur numérique importante, très utilisée industriellement, pour donner l'étendue d'une couche nitrurée. Elle peut être définie comme étant l'épaisseur pour laquelle la couche nitrurée présente une différence de dureté $\triangle HV$ arbitrairement choisie entre celle du cœur et celle de la couche superficielle [19]. Ceci n'est qu'une approximation, il faudrait en fait déterminer la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur pour connaître l'étendue de la zone affectée par la nitruration. Mais l'analyse des profils d'azote est difficile à réaliser, c'est pour cela que dans la pratique on utilise des essais de microdureté.

D'après l'équation 2.4 la profondeur efficace de nitruration, devrait suivre une loi en $\sqrt{t}$ pour une température donnée. Ce n'est pas ce que l'on observe (figure 2.7). Les valeurs réelles sont inférieures à celles qui correspondraient à une loi simple de diffusion. L'écart, entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, croît avec le temps de nitruration. Pour un temps donné, cet écart est d'autant plus élevé que $\triangle HV$ est important. Il est

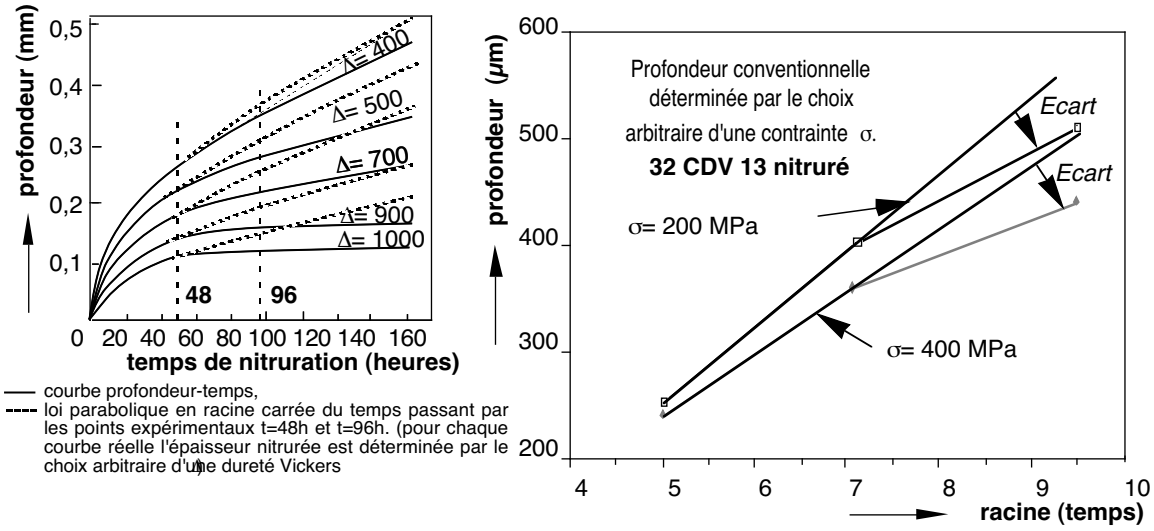


Figure 2.7: *Diffusion dans les aciers. Calculs et expérimentation. (Δ correspond à la différence de dureté ΔHV).*

possible de prendre aussi comme profondeur conventionnelle de nitruration, la profondeur pour laquelle la contrainte de compression est égale à une valeur donnée σ [10].

Modèles de diffusion de l'azote dans les aciers

La diffusion est associée à un enrichissement local de la matrice en azote [20]. Par conséquent, lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite ou dans les éléments d'alliages est atteinte, il y a formation et croissance de précipités. Localement, nous sommes en présence d'un *"puits de matière"*. Schématiquement, une partie de l'azote sert à la précipitation du nitrure alors que l'autre partie diffuse vers le cœur de la pièce. Le mécanisme s'arrête lorsque le système est en équilibre thermodynamique.

Un autre phénomène se produit en même temps : la création de déformations locales [21]. Lorsque ces déformations sont plastiques, la densité des dislocations augmente en créant autant de courts-circuits de diffusion [17]. Le coefficient de diffusion doit alors être modifié pour tenir compte de cette plastification. La densité initiale de dislocations doit certainement avoir une influence sur le processus de diffusion.

Les joints de grains constituent naturellement des singularités dans la diffusion de l'azote comme le montre la micrographie figure 2.8. On observe des nitrures de fer ou d'éléments d'alliage aux joints de grains parallèles à la surface. Certains auteurs pensent plutôt que ce sont des carbures comme la cémentite qui précipitent aux joints de grains [22].

La diffusion de l'azote dans les aciers alliés entraîne des phénomènes physiques très complexes et bien des questions peuvent se poser quant à leur modélisation. Certains auteurs proposent néanmoins des modèles décrivant les mécanismes de diffusion. Il semble intéressant de les exposer car ils ont le mérite de donner certains éléments de réponse.

Modèle de Jack. Jack [18] a défini dans le cas de la nitruration d'alliage Fe-Ti, Fe-Cr (pour une teneur en chrome supérieure à 5 $m.\%$) et Fe-V, en l'absence de formation de

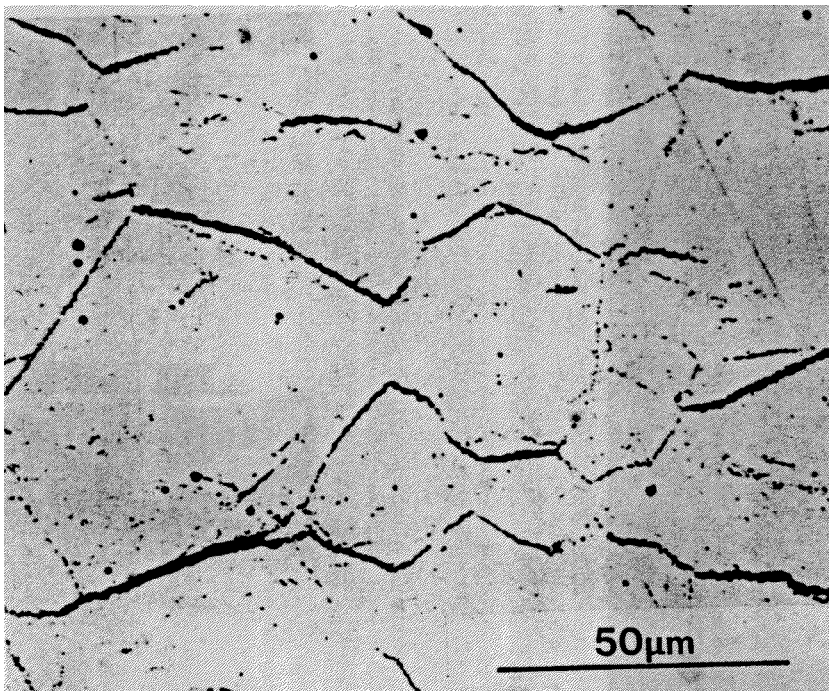


Figure 2.8: *Précipités aux joints de grains (cémentite) – Acier à 3 m.% Cr attaqué au picrate de sodium bouillant(d'après Mridha).*

nitrures de fer, la profondeur effective $z_{\text{eff.}}$ de nitruration. Elle est donnée, en fonction du temps t de nitruration, par la relation :

$$z^2_{\text{eff.}} = \frac{2}{r}\frac{at.\%N}{at.\%M}Dt \tag{2.5}$$

r est le rapport entre le pourcentage atomique de l'azote et de l'élément d'alliage dans la phase formée. $at.\%N$ et $at.\%M$ sont respectivement la fraction atomique d'azote à la surface du matériau et la fraction atomique initiale de l'élément en substitution. D est le coefficient de diffusion de l'azote dans le fer.

Ce modèle ne permet pas de connaître l'évolution de la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur. Pour cela, il faut résoudre complètement les équations de la diffusion.

Modèles décrivant l'évolution de la concentration d'azote dans la couche de diffusion. Afin de tenir compte de l'évolution de la concentration superficielle en azote, Rozendaal *et al.* [23], ont développé un modèle de diffusion pour la nitruration gazeuse du fer pur. Ce type de modèle est aussi utilisé dans bien d'autres cas où la concentration superficielle n'est pas constante en fonction du temps (réaction chimique à l'interface).

La densité de flux à travers la surface d'un échantillon, en accord avec la relation 2.3 peut être donné par la relation :

$$-D\left.\frac{\partial C}{\partial z}\right|_{z=0} = k(C_{eq} - C_s) \tag{2.6}$$

où $z = 0$ correspond à la surface de l'échantillon, C_s la concentration superficielle au temps t, C_{eq} la concentration d'équilibre de la ferrite avec l'atmosphère gazeuse, k le

coefficient de dissociation de l'ammoniac (dépendant de la pression partielle d'hydrogène) et D le coefficient de diffusion de l'azote dans le fer. Ce modèle n'est en fait que l'utilisation de la relation 2.3 où les conditions aux limites ne font que changer.

Ce modèle ne tient pas compte de la précipitation des nitrures de fer et ne peut pas être applicable à la nitruration des aciers de construction. Il n'existe pas de modèle suffisamment précis pour décrire correctement la diffusion de l'azote dans ce cas là. Ceci n'est pas étonnant car les phénomènes physiques mis en jeu sont complexes et certainement pas indépendants. Les effets métallurgiques (précipitation) induisent des effets mécaniques (contraintes, déformations plastiques,...) modifiant les mécanismes de diffusion macroscopique qui interviennent dans les processus mêmes de précipitation (diffusion microscopique). Les effets et les causes s'induisent mutuellement.

2.2 Précipitation

2.2.1 Phénomène majeur de la nitruration

Il y a formation de nitrures à partir de l'azote en solution solide d'insertion et des éléments d'alliage en solution solide de substitution lorsque la limite de solubilité l'azote dans la ferrite est atteinte. Les éléments d'addition les plus couramment utilisés sont le molybdène, le chrome, le manganèse, le vanadium, l'aluminium et le titane qui sont des éléments nitrurigènes. Il est possible de déterminer thermodynamiquement, en fonction de la teneur en azote et des différentes enthalpies libre de formation ΔG des nitrures, la nature des précipités formés. L'enthalpie de formation est reliée à l'enthalpie libre par la relation :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2.7}$$

ΔS est l'entropie de formation qui dans le cas des solides ne varie pas beaucoup avec la température et a une valeur à peu près identique pour les phases étudiées. L'enthalpie de formation peut être, dans ce cas, un élément de comparaison. Le tableau 2.2 [24] donne les enthalpies de formation, la structure cristallographique et les paramètres cristallins des différents précipités rencontrés.

Les nitrures de structure cubique à faces centrées précipitent sous forme de particules cohérentes avec la matrice [18] [25], alors que les nitrures de structure hexagonale germent et croissent sur les défauts tels que les joints de grains, les lacunes, ... [24]. Suivant la nature des éléments d'alliage et leur quantité présente dans la matrice, la constitution métallurgique de la couche nitrurée est différente. L'étude des profils de microdureté peut en être un indicateur.

La précipitation des nitrures d'aluminium (structure hexagonale), par exemple, ne provoque un durcissement significatif que pour de fortes concentrations d'aluminium [8] (figure 2.9). Par contre, la précipitation de nitrures de titane de structure cristalline cubique à faces centrées, d'enthalpie de formation équivalente, entraîne, comparativement, un durcissement structural plus important. Le durcissement est essentiellement provoqué par la précipitation des nitrures de type cubique à faces centrées et dépend de la fraction volumique d'éléments d'alliage dans la matrice. Dans le cas d'un élément moyennement nitrurigène, comme le chrome, on obtient une dureté, près de la surface, de l'ordre de 900 $HV_{0,2}$ pour une teneur de 3 $m.\%$.

Nitrure	**% massique d'azote**	**Structure cristalline**	**Enthalpie de formation ΔH^0_{298} (kJ.mol^{-1})**	**Paramètre cristallin (nm)**
Fe_2N	11,2	hP3 W_2C $P6_3/mmc$	-3,76	–
Fe_4N	5,9	cP5 Fe_4C $P\bar{4}3m$	-10,9±8,4	0,379
Cr_2N	11,8	hP9 NV_2 $P3_1m$	-114	a=0,4796
				c=0,4470
CrN	21,2	cF8 NaCl Fm3m	-118±10,5	0,4149
Mo_2N	6,8	CFC	-69,4±2,1	0,4160
MoN	12,7	H	–	–
Mn_4N	–	cP5 Fe_4C P_43m	–127	0,3865
Mn_3N_2	–	tI2 –	-191	a=0,4194
				c=0,4031
VN	21,6	cF8 NaCl Fm3m	-251±21	0,4169
AlN	34,1	hP4 ZnS $P6_3mc$	-320±4,1	a=0,3104
				c=0,4965
TiN	22,6	cF8 NaCl Fm3m	-336±3,3	0,4237
Ti_2N	11,4	tI12 TiN I_{41}/amd	–	a=0,414
				c=0,8805
Si_3N_4	39,9	hP14 Si_3N_4 $P3_1c$	-748±33,4	a=0,7748
				c=0,5617
Ni_3N	–	hP8 $P6_322$	0,84	–

Tableau 2.2: *Données thermodynamiques et cristallines de quelques nitrures (d'après Lemaitre et Goldsmith).*

Carbure	**Structure cristalline**	**Enthalpie de formation ΔH^0_{298} (kJ.mole^{-1})**	**Paramètre cristallin (nm)**
V_2C	hP3 W_2C $P6_3/mmc$	–	a=0,2902
			c=0,4577
VC/V_4C_3	cF8 NaCl Fm3m	-102	0,41655–0,41310
$Cr_{23}C_6$	cF116 $Cr_{23}C_6$ Fm3m	-68,5	1,066
Cr_7C_3	hP8 Cr_7C_3 $P3_1c$	-178	a=0,453
			c=1,401
Cr_3C_2	oP20 Cr_3C_2 Pnam	-87,8	a=0,282
			b=0,553
			c=1,147
			c=0,47188
$Mn_{23}C_6$	cF116 $Cr_{23}C_6$ Fm3m	–	1,0586
Fe_3C	oP16 Fe_3C Pnma	10,5	a=0,5088
			b=0,6744
			c=0,4524

Tableau 2.3: *Données thermodynamiques et cristallines de quelques carbures (d'après Lemaitre et Goldsmith).*

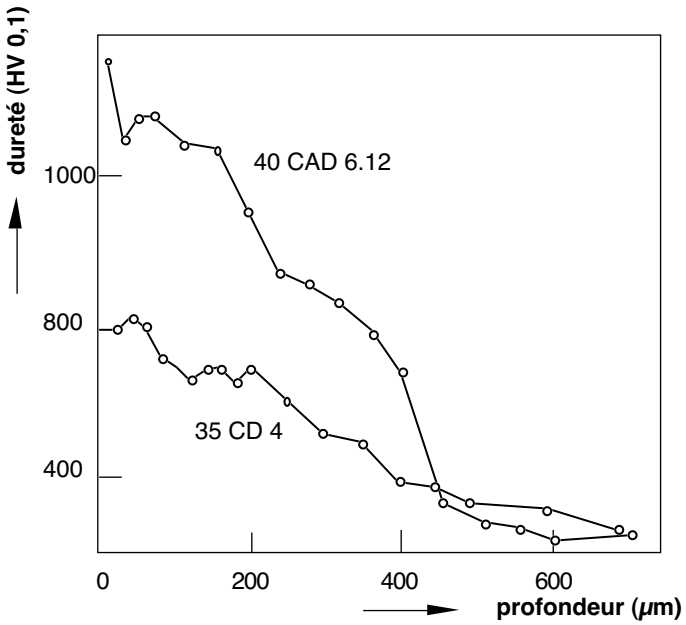


Figure 2.9: *Effet des éléments d'alliage sur le durcissement des couches nitrurées. Nitruration gazeuse 60 heures (d'après Calvel).*

Lors du traitement de nitruration on observe généralement une augmentation de la teneur en carbone en sous-couche [26] (figure 2.10). Ce phénomène est expliqué par la dissolution des carbures d'éléments alliés et par la formation de nitrures correspondants, thermodynamiquement plus stables. Le tableau 2.3 permet d'apprécier l'enthalpie de formation de quelques carbures. Cette enthalpie est généralement plus faible lorsque le carbone se combine avec un élément d'addition. Prenons par exemple, le nitrure de vanadium VN dont l'enthalpie de formation est égale à -251 kJ.mol^{-1}, celle correspondante à l'enthalpie de formation du carbure de vanadium est de -102 kJ.mole^{-1}.

Lors de la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage, le carbone diffuse vers le cœur de la pièce, les nitrures se formant au détriment des carbures moins stables thermiquement. Il faut cependant noter que la diffusion inverse du carbone peut être également favorisée par un effet d'entraînement dû à la diffusion simultanée de l'azote.

2.2.2 Influence des éléments d'addition

Pour une fraction volumique donnée, l'évolution de la dureté ne fait intervenir que la taille des précipités. Cette taille peut être rattachée à deux phénomènes physiques bien distincts :

- initialement la croissance des précipités est due à l'apport extérieur d'azote,
- par la suite ou en même temps, les précipités coalescent pour en former d'autres de taille plus importante.

La stabilité des nitrures est fonction de la température, de l'activité des solutés et de l'énergie de formation des constituants. La complexité du phénomène fait apparaître des phases métastables. Avec plusieurs éléments de substitution, il est possible, en connaissant avec précision la teneur en azote de la ferrite, qu'un seul type de nitrure précipite.

Le schéma de formation des précipités est le suivant [27] :

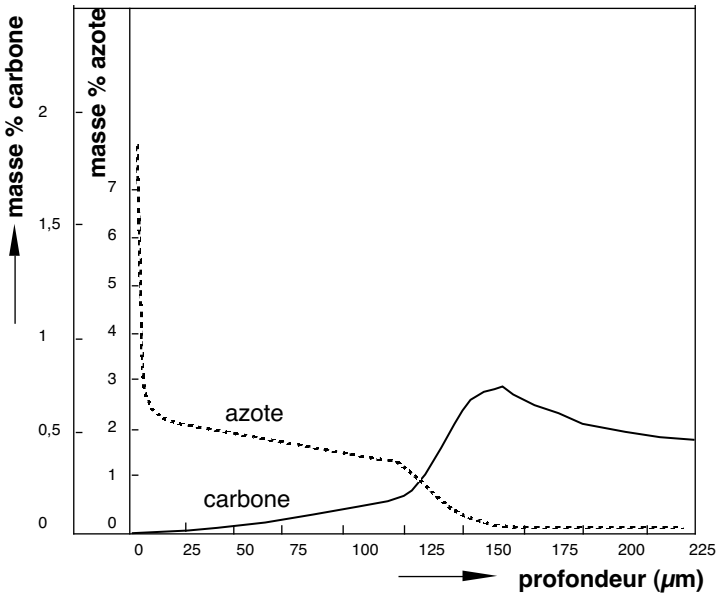


Figure 2.10: *Profils des concentrations en carbone et en azote pour un acier de nuance Z38CDV05 nitruré 16 heures par voie gazeuse (d'après Michel).*

- formation de zones de Guinier-Preston,
- précipités intermédiaires métastables cohérents puis incohérents avec la matrice,
- précipités d'équilibre en général incohérents.

Limite de solubilité de l'azote

La solubilité de l'azote dans les aciers peut être définie par un coefficient d'activité f_N de l'azote dans l'acier relatif à chaque élément d'alliage [28]. Ainsi nous avons :

$$f_N = f_N^N . f_N^X . f_N^Y \ldots \text{où } f_N^X = \left[\frac{\%\text{massique N dans Fe-N}}{\%\text{massique N dans Fe-N-X}} \right]_{T,P_{N_2},X} \tag{2.8}$$

Les coefficients d'activité de l'azote exprimés en fonction de la concentration en éléments d'addition à la température de 500°C sont reportés figure 2.11 [24].

Zones de Guinier-Preston.

La formation des zones de Guinier-Preston (zones G.P.) est le premier mécanisme susceptible de contribuer au durcissement de la matrice. Ces zones sont constituées d'azote et d'éléments d'alliage. Elles sont métastables par rapport aux précipités d'équilibre et leur formation nécessite une sursaturation en azote.

La morphologie des zones G.P. est donnée schématiquement par la figure 2.12. Les atomes en insertion et en substitution viennent s'aligner suivant des plans bien précis de la ferrite pour former les zones G.P.. Généralement, ces plans sont du type {100}. Il se crée, autour de chaque zone, un champ de déformations qui conduit à une distorsion du réseau de la ferrite. Il en résulte un champ de contraintes locales. Ces zones participent au durcissement de la couche nitrurée.

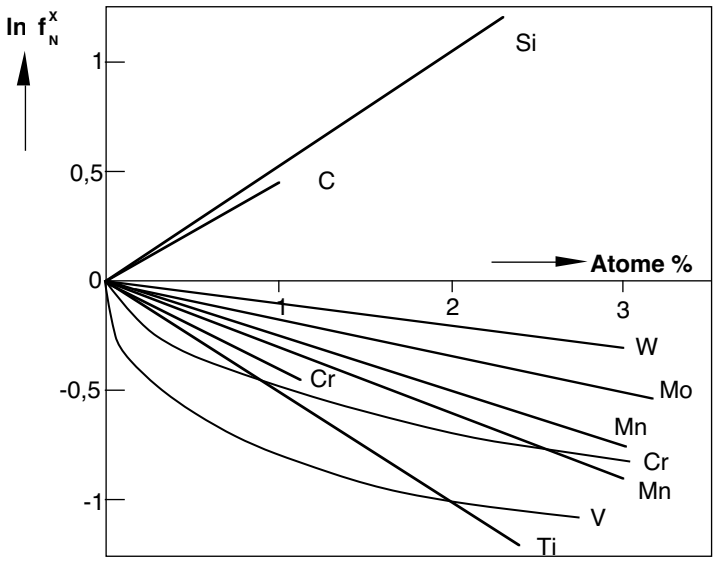


Figure 2.11: *Effet des éléments d'alliage sur le coefficient d'activité de l'azote à 500° C (d'après Jack).*

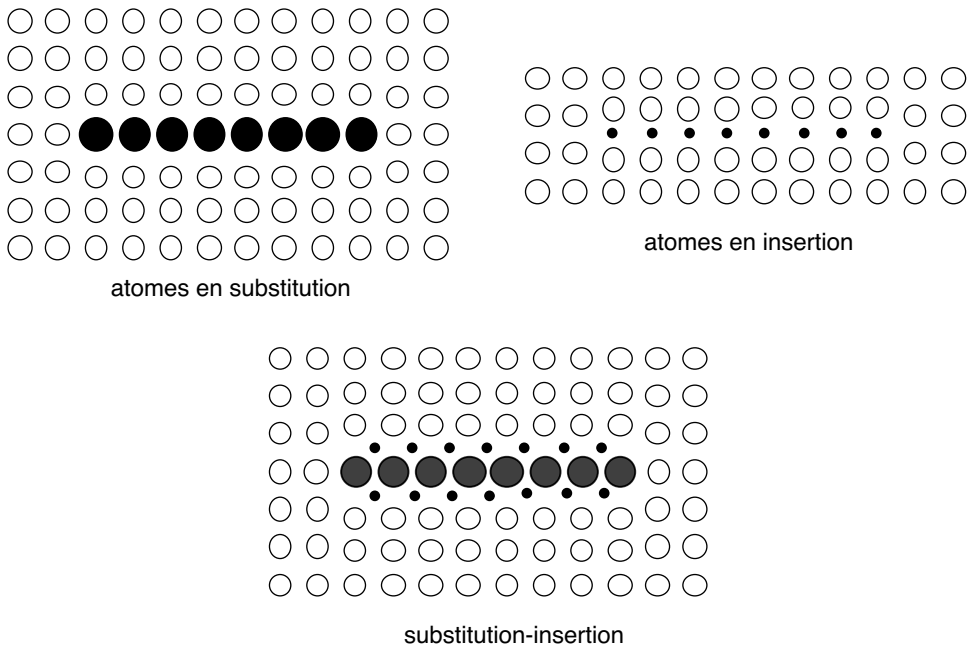


Figure 2.12: *Positions possibles des atomes dans une zone G.P. (d'après Jack).*

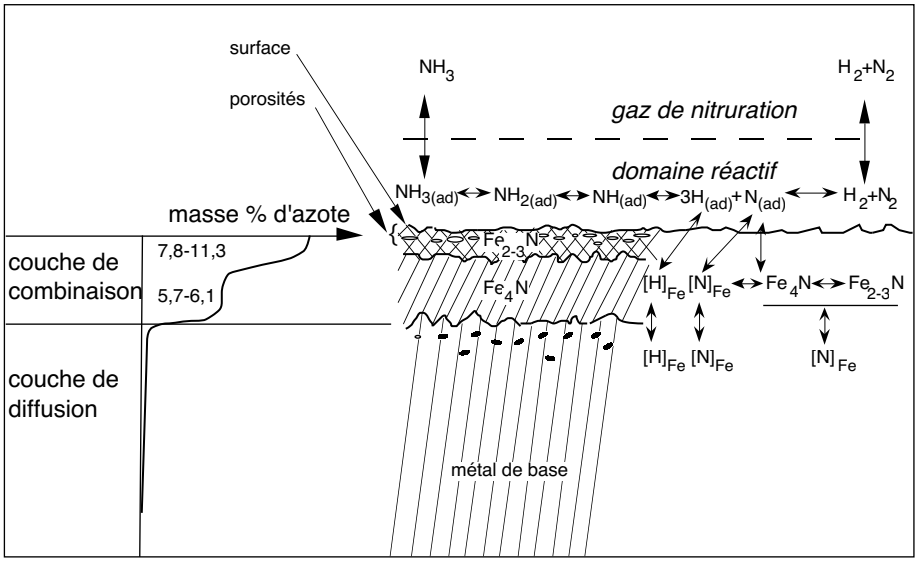


Figure 2.13: *Mécanismes de la nitruration gazeuse (d'après Klümper).*

Précipités intermédiaires et d'équilibre.

Les traitements de nitruration durent généralement plusieurs heures, les zones G.P. évoluent en formant des précipités intermédiaires puis d'équilibre. Les précipités intermédiaires sont des précipités dont la composition chimique se situe entre la composition chimique des précipités d'équilibre et celle des zones G.P. La morphologie des précipités se rapproche de disques dont le diamètre varie de 1 à 50 nm suivant leur nature, la température et le temps de nitruration [29] [30].

L'évolution des précipités intermédiaires vers les précipités d'équilibre s'accompagne de la perte de la cohérence entre le précipité et la matrice. Ce phénomène est à relier avec l'augmentation de leur taille qui, dans ce cas là, est due à leur coalescence.

2.3 Structure des couches nitrurées

Dans le cas de la nitruration gazeuse d'un acier allié, Klümper donne, schématiquement, l'allure de la couche nitrurée (figure 2.13) [20]. Deux couches bien distinctes en composent la totalité :

- une couche poreuse dite de combinaison, composée de nitrures de fer Fe_4N et $Fe_{2-3}N$ dont l'épaisseur peut varier entre 5 et 50 μm,
- une couche de diffusion où l'azote est en solution solide d'insertion dans la ferrite et combinée avec les éléments d'addition pour former des précipités. L'épaisseur de cette couche varie suivant le type de nitruration entre 100 à 1000 μm.

Dans le cas de la nitruration gazeuse d'acier au carbone (Ck45–norme DIN), Klümper a, en outre, défini un modèle simple de la dissociation de l'ammoniac en azote et hydrogène. La diffusion de ces deux éléments se fait simultanément dans la matrice ferritique.

Suivant le traitement de nitruration, la structure de la couche nitrurée formée peut varier. La couche de combinaison est surtout recherchée pour ses propriétés tribologiques

Procédé	**Nitruration à la poudre**	**Nitruration en bain de sel**	**Nitruration gazeuse**	**Nitruration ionique**
Température	470–570°C	570°C	510–570°C	400–600°C
Durée	3–7 h	10 min–4 h	36–100 h	10 min–30 h
Zone de combinaison	ϵ	ϵ	Polyphasée γ' et ϵ	γ' ou/et monophasée ϵ
Zone de diffusion	carbonitrures	carbonitrures	nitrures et carbonitrures	nitrures et carbonitrures

Tableau 2.4: *Paramètres de traitement et structures des couches nitrurées obtenues avec plusieurs procédés de nitruration.*

ou de résistance à la corrosion. La couche de diffusion améliore la limite d'endurance. Elle est en fait le siège de contraintes résiduelles généralement de compression (chapitre 3).

2.4 Différents types de traitement de nitruration

Le traitement de nitruration s'effectue par voie ionique [31], gazeuse, liquide en bain de sel ou solide. Suivant les conditions de traitement, la composition chimique de l'acier et le procédé de nitruration, il est possible d'obtenir les couches nitrurées suivantes :

- une couche de diffusion constituée d'azote en solution solide d'insertion dans la phase α et de précipités de nitrures et carbonitrures de fer ou d'éléments alliés,
- une couche de combinaison constituée de nitrures ϵ ($Fe_{2-3}N$) et/ou γ' (Fe_4N) de 10 à 20 μm d'épaisseur suivie d'une couche de diffusion jusqu'à 1 mm d'épaisseur.

Le tableau 2.4 résume la constitution des couches obtenues en fonction du procédé de nitruration.

Les nitrurations par voies ionique et gazeuse sont les plus souvent employées. Elles donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations.

Les paramètres de traitement importants pour la nitruration gazeuse sont :

- la température T,
- le temps t,
- le taux de dissociation $\tau = \frac{p_{NH_3}}{\sqrt{p_{H_2}}}$ qui représente le povoir nitrurant de l'ammoniac, où p_{NH_3} et p_{H_2} sont respectivement la pression partielle d'ammoniac et d'hydrogène dans le four de nitruration.

La nitruration ionique permet d'obtenir des configurations de couches très variées suivant les paramètres choisis. Son développement est en progression constante ces dernières années [11][32].

Chapitre 3

Contraintes résiduelles de nitruration

L'effet durcissant du traitement de nitruration est complété par la génération de contraintes résiduelles généralement de compression. Les quelques études qui ont été entreprises pour comprendre le phénomène de génération des contraintes résiduelles. Quelques modèles ont aussi été proposés pour estimer, en fonction des paramètres de nitruration, l'évolution du champ des contraintes.

3.1 Genèse des contraintes résiduelles

3.1.1 Origines des contraintes

La diffusion de l'azote dans la ferrite engendre deux effets physiquement importants:

- la modification du volume massique de la ferrite, l'azote étant en solution solide d'insertion,
- la formation de nitrures ou carbonitrures ayant des volumes massiques différents de celui de la ferrite (paragraphe 2.2).

D'un point de vue mécanique, il est très intéressant de se demander qu'elles en sont les conséquences. Ces différences de volume massique, d'origine microscopique, est usuellement appellé "variation de volume spécifique" $\frac{\Delta V}{V}$. Cette "variation de volume" induit des contraintes résiduelles, une fois le traitement de nitruration terminé. Le problème réside dans la détermination de $\frac{\Delta V}{V}$.

La mise sous contrainte de la couche nitrurée peut être schématisée, dans le cas de pièces épaisses, comme suit (figure 3.1):

- *Stade a* – état initial du matériau en proche surface,
- *Stade b* – déformation de la couche superficielle due au chargement ("variation de volume"),
- *Stade c* – la sous-couche du matériau ne se déforme pas ou peu et impose les déformations à la couche superficielle à cause de sa massivité, on parle de déformations incompatibles[1],

[1]Pour une section de la pièce traitée, la mise sous contrainte a toujours pour origine un allongement irréversible local d'une partie de la section, d'où le nom de déformation incompatible [12].



Figure 3.1: *Schématisation de la génération des contraintes résiduelles d'un échantillon traité thermiquement, mécaniquement ou thermochimiquement.*

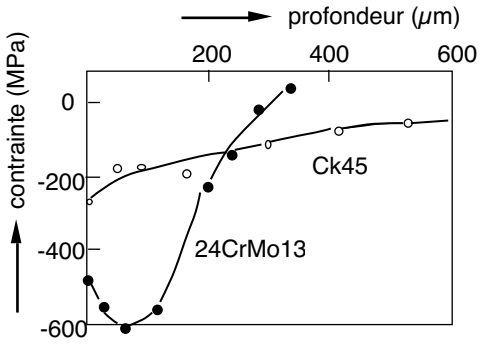


Figure 3.2: *Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur (d'après Mittemeijer).*

- *Stade d* – l'incompatibilité des déformations engendre le champ des contraintes dans la couche nitrurée. L'équilibre mécanique de la pièce donne la répartition finale des contraintes.

3.1.2 Contraintes résiduelles dans une couche nitrurée

L'établissement d'un champ résiduel de contraintes se fait dans toute la couche de diffusion puisque la concentration en azote et carbone varie continûment de la surface au cœur de la pièce. Sans préjuger des techniques employées pour la détermination des contraintes résiduelles (diffractométrie X, méthode du trou,...) il est possible de connaître leur évolution en fonction de la profondeur. La figure 3.2 montre l'évolution des contraintes résiduelles, en fonction de la profondeur, dans un acier de nuance Ck45 et 24CrMo13 (norme DIN) [33]. Les profils ont été obtenus par diffractomètrie X. On remarque que les contraintes résiduelles sont des contraintes de compression et qu'elles affectent une profondeur comparable à ce que l'on observe en effectuant une filiation de microdureté. Cette observation est à généraliser à tous les traitements de nitruration.

Tout comme les profils de microdureté, la répartition des contraintes dépend de la nature de l'acier traité et des paramètres de nitruration (t,T,τ,...). Castex *et al.* ont étudié l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de certains paramètres de nitruration [10] (figure 3.3). L'allure des profils des contraintes résiduelles est presque toujours identique et peut être caractérisée par 4 paramètres qui sont donnés par la figure 3.4:

- le minimum de contrainte $\sigma_{\min}$,
- la position $z_{\min}$ du minimum de contrainte qui peut être située en surface ou en sous-couche,

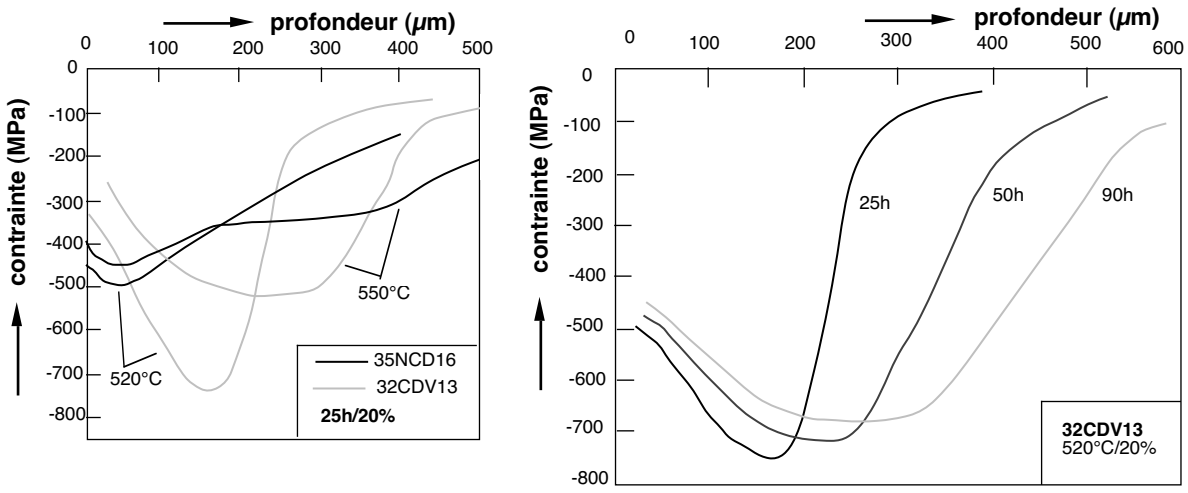


Figure 3.3: *Evolution du profil de contraintes résiduelles en fonction de quelques paramètres de nitruration (d'après Castex).*

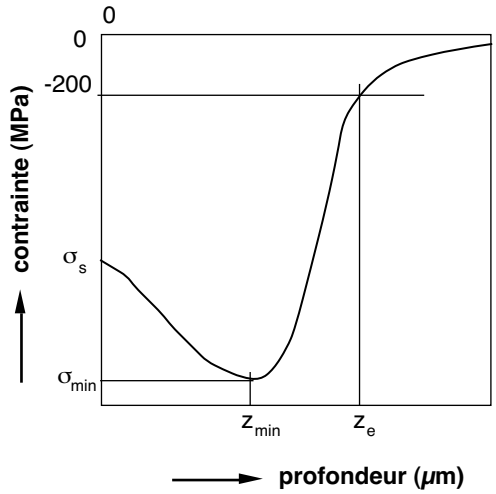


Figure 3.4: *Allure des profils de contraintes déterminées par diffraction des rayons X.*

- l'étendue du champ de contrainte z_e correspondant à une contrainte de -200 MPa choisie de façon arbitraire,

- la valeur des contraintes résiduelles à la surface de l'échantillon σ_s.

Compte tenu de la symétrie axiale du traitement de nitruration, le champ des contraintes est axisymétrique. Les contraintes de cisaillement associées aux contraintes normales sont négligeables.

3.1.3 Modèles existants

A partir de ces quelques considérations métallurgiques et mécaniques quelques auteurs ont développé des modèles décrivant la mise en place des contraintes résiduelles lors de la nitruration.

Modèle de Richmond *et al.*

Ce modèle [34] est basé sur l'analogie entre les contraintes d'origine thermique ayant pour origine un gradient ou une déformation thermique et celles engendrées par les gradients de concentration chimique. La concentration c, la constante de Veggard β décrivant la variation des paramètres de maille en fonction de la concentration et le coefficient de diffusion D peuvent être respectivement analogues à la température T, au coefficient de dilatation α et à la diffusinité thermique K. Le modèle a été établi dans le cadre de la nitruration de la ferrite avec une concentration c_0 constante d'azote en surface. Dans ce cadre, les hypothèses, très restrictives, de calcul sont les suivantes:

- le processus est isotherme,
- les contraintes ne dépassent pas la limite d'élasticité de la ferrite,
- il n'y a pas de transformation de phase durant la diffusion de l'azote,
- la concentration d'azote reste constante à la surface.

Les trois premières hypothèses permettent de faire une analogie complète avec la thermoélasticité, la quatrième permet de connaître la condition aux limites. Dans le cas d'un échantillon cylindrique (de rayon R) et en appliquant les calculs thermoélastiques [35] les contraintes $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z$ respectivement contraintes radiales, circonférentielles et longitudinales sont données par les relations:

$$\sigma_r(r) = \frac{\beta E}{1-\nu}\left(\frac{1}{R^2}\int_0^R crdr - \frac{1}{r^2}\int_0^r crdr\right) \tag{3.1}$$

$$\sigma_\theta(r) = \frac{\beta E}{1-\nu}\left(\frac{1}{R^2}\int_0^R crdr + \frac{1}{r^2}\int_0^r crdr - c\right) \tag{3.2}$$

$$\sigma_z(r) = \frac{\beta E}{1-\nu}\left(\frac{1}{R^2}\int_0^R crdr - c\right) \tag{3.3}$$

E et ν sont les constantes d'élasticité de la ferrite. La concentration c donnée par les lois classiques de diffusion (voir paragraphe 2.3) est fonction de r distance à l'axe de l'éprouvette. La valeur de β est déterminée expérimentalement. Il faut considérer que la distribution de la concentration en azote est *"gelée"* lors du refroidissement. La figure 3.5 représente la distribution de l'azote en fonction de r. La figure 3.6 donne l'évolution des trois composantes du tenseur des contraintes en fonction de la profondeur.

Ce modèle est très limitatif puisque la solubilité de l'azote dans la ferrite à la température de nitruration, soit 500°C, est très faible. Ce modèle ne peut pas être appliqué à la nitruration des aciers. Il a le mérite, néanmoins, d'être simple et d'être applicable dans le cas de faibles concentrations chimiques.

Modèle de Mittemeijer *et al.*

Mittemeijer [36] propose un modèle basé sur les relations établies par Richmond *et al.* [34] et le modèle de Rozendaal (paragraphe 2.1.2). Appliquées à la nitruration du fer pur, les contraintes macroscopiques σ et la concentration locale c peuvent être liées par la relation suivante:

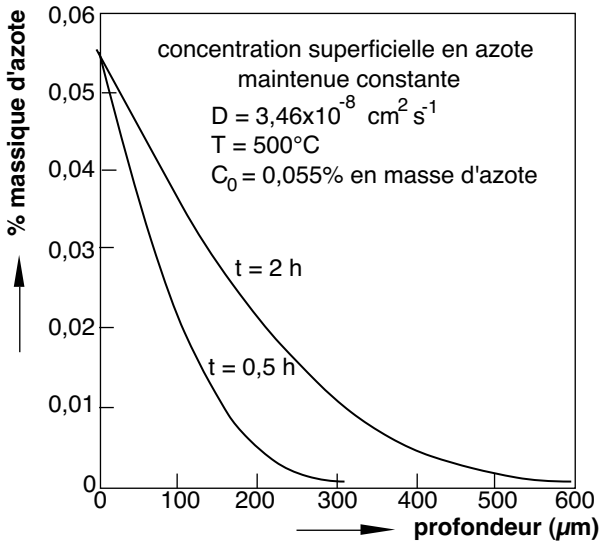


Figure 3.5: *Distribution de la fraction massique d'azote dans un échantillon de fer pur nitruré (d'après Richmond).*

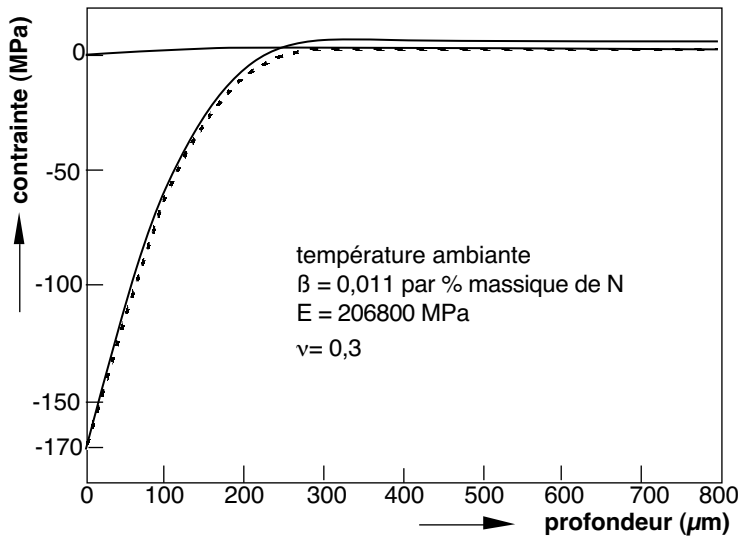


Figure 3.6: *Evolution des contraintes résiduelles dans le cas de la nitruration du fer pur durant 0,5 heure (d'après Richmond).*

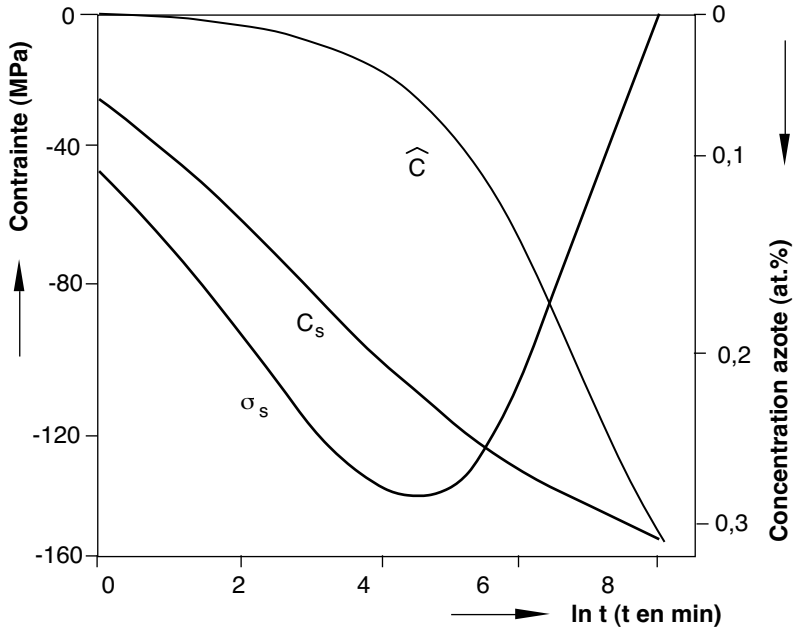


Figure 3.7: *Evolution des contraintes résiduelles superficielles (σ_s), de la concentration superficielle en azote (c_s) et de la concentration moyenne en azote dans l'échantillon ($\hat{c}$) en fonction du temps de nitruration pour du fer pur (d'après Mittemeijer).*

$$\sigma(z) = \frac{\beta E}{1-\nu}[\hat{c} - c(z)] \tag{3.4}$$

seulement valable dans le cadre de la théorie de l'élasticité pour un massif semi-infini. β la constante de Vegard, E et ν les constantes d'élasticité de la ferrite, $\hat{c}$ la concentration moyenne dans l'échantillon.

Une solution analytique du problème de diffusion, en considérant la concentration constante à la surface de l'échantillon, permet de calculer $c(z)$. Mittemeijer a démontré qu'en réalité la concentration superficielle n'est pas constante durant tout le traitement, mais varie pour atteindre une valeur d'équilibre. A partir de ces considérations, l'évolution des contraintes résiduelles superficielles en fonction du temps de nitruration a pu être représentée (figure 3.7).

Le principal défaut de ce modèle est sa limitation à la nitruration du fer pur. Il ne peut pas être appliqué aux aciers alliés pour les raisons suivantes:

- la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage n'est pas prise en compte,
- les lois de diffusion ne sont pas aussi simples pour un acier de nitruration (paragraphe 2.1.2),
- la modification des caractéristiques mécaniques dans la couche nitrurée lors du traitement même de nitruration et l'éventuelle plastification de la matrice ne sont pas décrites par ce genre de modèle.

3.2 Evolution des contraintes résiduelles

Les températures de nitruration, comprises entre 400 et 580°C, sont des températures où des phénomènes de relaxation thermique peuvent apparaître. Les temps de nitruration importants, de 25 à 100 heures, augmentent les effets de la température. Ces effets, dans notre cas peuvent être de deux types:

- les phénomènes de restauration cristalline,
- la coalescence des précipités qui peut, éventuellement, modifier le champ des contraintes.

Les effets de la température et du temps sur les contraintes résiduelles peuvent être rassemblés sous le terme générique de **relaxation thermique**. Durant le traitement même de nitruration, les phénomènes physiques qui engendrent les contraintes sont en compétition avec ceux qui ont tendance à les diminuer. La restauration et la coalescence s'effectuent en même temps mais avec des cinétiques et des énergies d'activation différentes.

3.2.1 Restauration

L'évolution des déformations plastiques constitue le principal phénomène physique de restauration. Elle met en jeu la redistribution des défauts ponctuels, créés lors d'une plastification antérieure du matériau, afin de réduire l'énergie stockée dans le matériau [37]. Deux phénomènes peuvent se produire simultanément:

- diminution de la densité de dislocation par annihilation mutuelle,
- réarrangement des dislocations en parois de polygonisation.

Dans le cas de la nitruration, les déformations plastiques initiales sont introduites lors de la précipitation. Elles permettent l'accommodation entre les réseaux cristallins des précipités et de la ferrite. Les précipités ayant des caractéristiques mécaniques supérieures à la ferrite les déformations plastiques affecteront la matrice. Elles se traduisent par l'augmentation de la densité de dislocations. A cause de l'agitation thermique qui commence à être importante à ces températures de traitement, les dislocations auront tendance à se recombiner pour diminuer les déformations plastiques.

Les cinétiques de restauration sont très caractéristiques: la vitesse de restauration est fonction croissante de la température, mais fonction continûment décroissante du temps de restauration, sans présenter de période d'incubation [37].

Expérimentalement les phénomènes de restauration sont mis en évidence par une mesure relative de la dureté. La figure 3.8 montre la cinétique de restauration du fer (variation relative de dureté) en fonction du temps et de la température [37].

3.2.2 Coalescence

La formation des précipités s'effectue en deux temps (paragraphe 2.2.2):

- formation des zones G.P.,

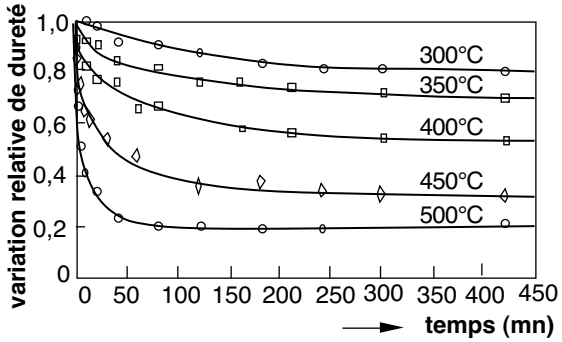


Figure 3.8: *Cinétique de restauration du fer.*

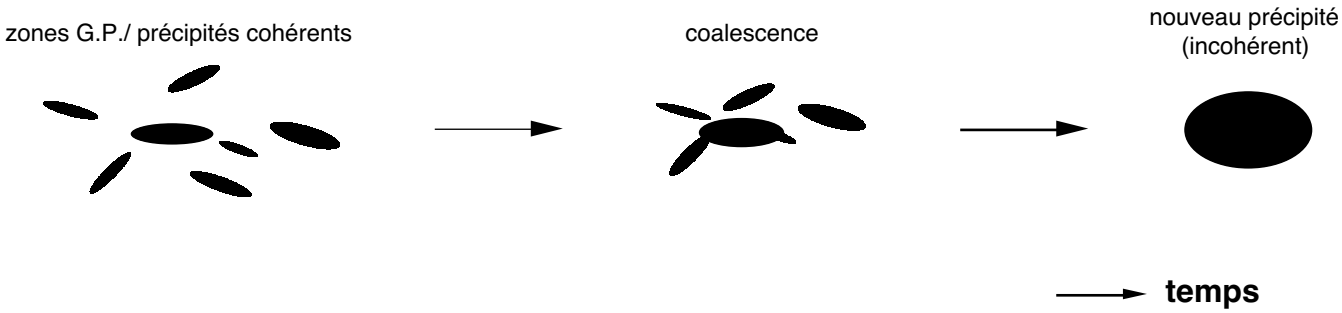


Figure 3.9: *Schématisation du phénomène de coalescence, différentes étapes de la précipitation*

- évolution de ces zones vers des précipités cohérents puis incohérents. La formation des gros précipités a lieu au détriment des plus petits.

Cette dernière évolution, appelée **coalescence**, correspond à l'augmentation de la taille des précipités en fonction du temps. Le mécanisme de coalescence (figure 3.9) met en jeu un phénomène de diffusion microscopique. L'augmentation de la taille des précipités se fait au détriment des précipités de taille plus petite qui se dissolvent. Ce phénomène est activé thermiquement durant tout le processus de nitruration. La taille des précipités évolue en fonction de la profondeur. La figure 3.10 [22] représente la micrographie d'une couche nitrurée montrant l'évolution de la taille des nitrures aux joints de grains en fonction de la profondeur. Les nitrures à la surface forment des réseaux continus qui évoluent en réseaux discontinus lorsque la profondeur augmente.

L'influence des phénomènes de coalescence sur le champ résiduel de contraintes ne peut être compris qu'en appliquant des concepts de **mécanique des matériaux hétérogènes** ou de **micromécanique**. D'une manière générale, Berveiller a montré que l'influence de la taille des précipités devenait importante lorsque leur distance était inférieure à 2,5 fois leur taille [38]. Les modèles de dipôle élastique permettraient d'aborder la modélisation.

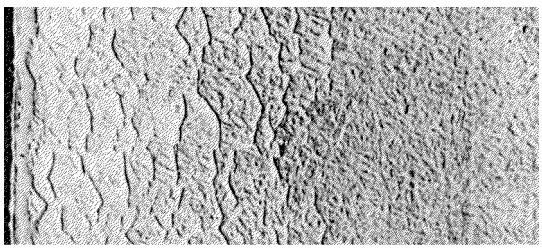


Figure 3.10: *Nitrures aux joints de grains. Photographie réalisée au microscope électronique à balayage (× 200). Acier à 3 m.%Cr nitruré 12 h à 520 °C, attaqué au nital à 2%.*

Chapitre 4

Matériaux hétérogènes

Les matériaux n'étant généralement pas monophasés, il convient de situer l'échelle à laquelle on les étudie. Dans le cas de la nitruration, les propriétés mécaniques de la matrice ferritique et des carbures ou nitrures sont très différentes. Les contraintes et les déformations dans chaque phase sont très certainement différentes des contraintes et des déformations moyennes. La détermination de ces contraintes et déformations se fait en appliquant des modèles d'homogénéisation issus de la **"mécanique des matériaux hétérogènes"**.

4.1 Modèles classiques

Avant d'aborder la mécanique des matériaux hétérogènes, un bref rappel sur les modèles classiques d'homogénéisation semble nécessaire. Un matériau hétérogène peut être défini comme un matériau composé d'inclusions dans une matrice.

4.1.1 Modèle de Voigt

Ce modèle [39] suppose l'homogénéité des déformations dans le matériau. Les déformations moyennes $\underline{\hat{\epsilon}}$ sont égales aux déformations locales $\underline{\epsilon}_I$ dans l'inclusion :

$$\underline{\hat{\epsilon}} = \underline{\epsilon}_I \tag{4.1}$$

Dans le cas d'un matériau multiphasé (n phases) les déformations moyennes et les déformations dans les différentes phases sont identiques :

$$\underline{\hat{\epsilon}} = \underline{\epsilon}_{\phi_i} \tag{4.2}$$

4.1.2 Modèle de Reuss

Ce modèle suppose l'homogénéité des contraintes dans le matériau [40] (les contraintes moyennes $\underline{\hat{\sigma}}$ sont égales aux contraintes locales $\underline{\sigma}_I$) :

$$\underline{\hat{\sigma}} = \underline{\sigma}_I \text{ soit } \underline{\epsilon}^e = \underline{\mathrm{C}}_I{}^{-1}\underline{\mathrm{C}}\ \underline{\hat{\epsilon}} \tag{4.3}$$

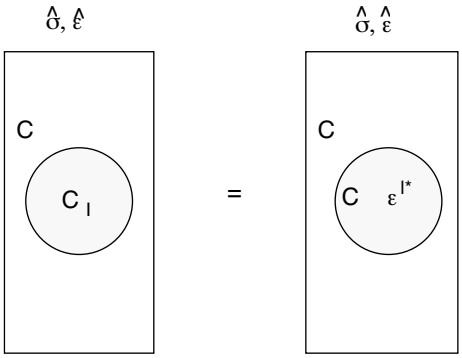


Figure 4.1: *Modèle autocohérent. Inclusion soumises à un champ de contraintes*

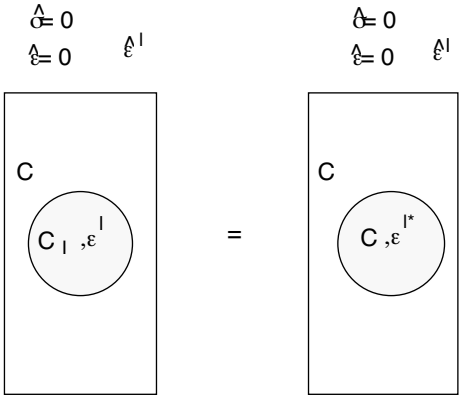


Figure 4.2: *Inclusion soumise à déformation libre de contrainte.*

4.2 Modèles autocohérents

L'utilisation des modèles autocohérents[1] suppose un matériau moyennement désordonné[2]. Il ne doit pas y avoir de glissement à l'interface précipité-matrice. Ces modèles ne préjugent pas de la taille des précipités. Il faut encore que la distance moyenne entre précipités soit supérieure à deux fois et demi leur taille moyenne.

4.2.1 Cas d'une inclusion sphérique soumise à un champ de contraintes

Les calculs que nous allons développer reprennent les notations usuelles définies par Kröner [41]. On suppose une inclusion sphérique dans une matrice chargée à l'infini (figure 4.1).

Le modèle est équivalent à une inclusion sphérique, de même constante d'élasticité que la matrice, soumise à une déformation libre fictive $\underline{\epsilon}_I^{l\star}$. Nous pouvons alors écrire les deux relations suivantes, liant les contraintes $\underline{\sigma}_I$ dans l'inclusion et la déformation élastique $\underline{\epsilon}_I^e$ associée d'une part, $\underline{\epsilon}_I^e$ et la déformation élastique moyenne $\hat{\underline{\epsilon}}^e$ d'autre part :

$$\underline{\sigma}_I = \underline{\mathrm{C}}\,(\underline{\epsilon}_I^e - \underline{\epsilon}_I^{l\star}) = \underline{\mathrm{C}}_I \underline{\epsilon}_I^e \tag{4.4}$$

[1] en anglais : *self-consistent model.*

[2] répartition au hasard d'inclusions, matériau non périodique

$$\underline{\epsilon}_I^e = \hat{\underline{\epsilon}}^e + \underline{\mathrm{W}}^{-1}\underline{\epsilon}_I^{l\star} \tag{4.5}$$

$\underline{\mathrm{W}}^{-1} = \underline{\mathrm{E}}\,\underline{\mathrm{C}}$, est le tenseur d'Eshelby[3]. Pour un matériau isotrope, il est défini par ses composantes non nulles [42] : $W_{11}^{-1} = \frac{7-5\nu}{15(1-\nu)}$, $W_{12}^{-1} = \frac{5\nu-1}{15(1-\nu)}$, $W_{44}^{-1} = \frac{4-5\nu}{15(1-\nu)}$. ν est le coefficient de Poisson de la matrice. $\underline{\mathrm{C}}$ et $\underline{\mathrm{C}}_I$ sont respectivement les tenseurs d'élasticité de la matrice et de l'inclusion. La déformation élastique $\underline{\epsilon}_I^e$ dans l'inclusion est donnée par la relation suivante :

$$\underline{\epsilon}_I^e = (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_I)\hat{\underline{\epsilon}}^e \tag{4.6}$$

Kneer [42] définit le tenseur $\underline{\mathrm{U}}_I$ comme le tenseur de polarisation :

$$\underline{\mathrm{U}}_I = [\underline{\mathrm{E}}\,(\underline{\mathrm{C}}_I - \underline{\mathrm{C}}\,) + \underline{I}]^{-1} - \underline{I} \tag{4.7}$$

4.2.2 Cas d'une inclusion sphérique soumise à des déformations libres de contraintes

Nous supposons qu'une inclusion sphérique est soumise à une déformation libre de toutes contraintes extérieures (chargement thermique d'une hétérogénéité élastique[4] par exemple). Certains auteurs parlent de déformations inélastiques. Dans toute la suite du document, les déformations libres de contraintes seront appelées, par abus de langage, déformations libres. Le modèle peut être schématisé suivant la figure 4.2.

Comme précédemment, nous pouvons remplacer l'inclusion soumise à la déformation $\underline{\epsilon}_I$ par une inclusion de même caractéristique élastique que la matrice soumise à la déformation fictive $\underline{\epsilon}_I^{l\star}$ [43]. Nous obtenons les relations suivantes :

$$\underline{\epsilon}_I = \hat{\underline{\epsilon}}^l + \underline{\mathrm{W}}^{-1}(\underline{\epsilon}_I^{l\star} - \hat{\underline{\epsilon}}^l) \tag{4.8}$$

$$\underline{\sigma}_I = \underline{\mathrm{C}}_I(\underline{\epsilon}_I - \underline{\epsilon}_I^l) = \underline{\mathrm{C}}\,(\underline{\epsilon}_I - \underline{\epsilon}_I^{l\star}) \tag{4.9}$$

Nous en déduisons que les déformations induites dans l'inclusion sont données par la relation :

$$\underline{\epsilon}_I = (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_I)[\underline{\mathrm{E}}\,\underline{\mathrm{C}}_I\underline{\epsilon}_I^l + (\underline{I} - \underline{\mathrm{W}}^{-1})\hat{\underline{\epsilon}}^l] \tag{4.10}$$

Cette relation permet de déduire les déformations élastiques $\underline{\epsilon}_I^e$ sachant que $\underline{\epsilon}_I = \underline{\epsilon}_I^e + \underline{\epsilon}_I^l$:

$$\underline{\epsilon}_I^e = (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_I)(\underline{I} - \underline{\mathrm{W}}^{-1})(\hat{\underline{\epsilon}}^l - \underline{\epsilon}_I^l) \tag{4.11}$$

4.2.3 Généralisation du modèle autocohérent

Les deux cas précédents nous permettent de généraliser le modèle aux chargements réels. Les déformations libres de contraintes $\underline{\epsilon}_I^l$ sont des déformations incompatibles.

[3] Ce tenseur tient compte de la morphologie des inclusions, $\underline{\mathrm{E}}$ est un tenseur intermédiaire que l'on appelle tenseur de Green modifié.

[4] terme général définissant une inclusion élastique.

C'est, par exemple, le cas des déformations plastiques. Les déformations élastiques $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^e$ sont des déformations compatibles, elles sont reliées aux contraintes par la relation 4.4.

Nous pouvons écrire les relations suivantes respectivement pour les déformations locales et moyennes :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I = \underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^e + \underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^l \tag{4.12}$$

$$\hat{\underline{\epsilon}} = \hat{\underline{\epsilon}}^e + \hat{\underline{\epsilon}}^l \tag{4.13}$$

Les déformations élastiques de l'inclusion sont fonction des déformations élastiques moyennes, des déformations libres de contraintes locales et moyennes :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^e = (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_I)\hat{\underline{\epsilon}}^e + (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_I)(\underline{I} - \underline{\mathrm{W}}^{-1})(\hat{\underline{\epsilon}}^l - \underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^l) \tag{4.14}$$

Dans le cas des modèles de Voigt ou de Reuss, on peut utiliser l'expression 4.14 pour calculer les déformations élastiques dans l'inclusion en prenant des valeurs particulières de $\underline{\mathrm{U}}_I$, $\underline{\mathrm{E}}$ et $\underline{\mathrm{W}}^{-1}$.

Pour le modèle de Voigt, il est possible de faire le calcul en utilisant $\underline{\mathrm{U}}_I = 0$, $\underline{\mathrm{E}} = 0$ et $\underline{\mathrm{W}}^{-1} = 0$ nous retrouvons la relation :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^e = \hat{\underline{\epsilon}}^e + (\hat{\underline{\epsilon}}^l - \underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^l) \tag{4.15}$$

Dans le cas du modèle de Reuss, les conditions que l'on doit prendre pour le calcul sont : $\underline{\mathrm{E}} = \underline{\mathrm{C}}^{-1}$, $\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_I = \underline{\mathrm{C}}_I{}^{-1}\underline{\mathrm{C}}$ et $\underline{\mathrm{W}}^{-1} = \underline{I}$. La relation devient alors :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_I^e = \underline{\mathrm{C}}_I{}^{-1}\underline{\mathrm{C}}\,\hat{\underline{\epsilon}}^e \tag{4.16}$$

Chapitre 5

Commentaires

D'un point de vue métallurgique, l'étude de la nitruration bute sur la modélisation des mécanismes de diffusion et de précipitation. On s'aperçoit, en effet, que les phénomènes de diffusion sont étroitement liés à la précipitation de nitrures de fer et d'éléments d'alliage; par conséquent à des considérations thermodynamiques. Mais la présence de précipités et leur croissance entraînent une plastification locale de la matrice provoquant des courts-circuits de diffusion. En même temps, il y a génération d'un champ résiduel de contraintes qui modifie la cinétique de diffusion. La température de traitement étant de l'ordre de 0,5 fois la température de fusion du matériau de base, il apparaît très certainement des phénomènes de relaxation des contraintes. La figure 5.1 montre les relations qui existent entre les différents phénomènes influant sur la diffusion.

L'ensemble de ces différents courts-circuits de diffusion microscopique décrivent macroscopiquement la loi de diffusion de l'azote. L'écriture d'une loi de diffusion, modélisant le processus réel, ne pourra pas se faire en définissant un coefficient de diffusion macroscopique fonction des différents phénomènes physiques observés. Cela constituerait une autre étude complète qui ne pourrait se faire qu'après avoir compris et analysé les différents mécanismes générant le champ de contraintes. L'étude de ces différents mécanismes constituent le thème principal de notre sujet.

Pour mener une telle étude, nous nous attacherons plutôt à la relation entre l'aspect métallurgique et la mécanique. L'étude de la diffusion de l'azote dans la matrice ferritique se limitera à la connaissance de la répartition en profondeur des différents éléments composant la couche nitrurée. L'effort portera plus particulièrement sur la mesure des profils de concentration en azote et carbone.

Cela sera le point de départ pour mener une étude thermodynamique sur la répartition, en fonction de la profondeur, des phases cristallines. Le diagramme binaire Fe-N et le diagramme ternaire Fe-N-C ne permettent pas de connaître les phases formées dans un

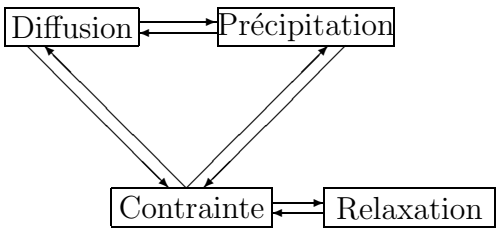


Figure 5.1: *Schématisation possible du traitement de nitruration.*

acier allié nitruré. Il faudra les déterminer en utilisant des moyens de calcul de diagrammes complexes.

L'utilisation de la mécanique des matériaux hétérogènes permettra de faire le passage entre les phénomènes locals et leurs effets macroscopiques ou moyens. La définition même du chargement mécanique devra être précisée pour tenir compte de la réalité physique et être cohérente avec tout ce qui précède.

Les différents modèles proposés pour décrire le champ résiduel de contraintes ne tiennent pas compte des phénomènes de micro-plasticité et du caractère polyphasé de la couche nitrurée. L'élaboration d'un nouveau modèle en appliquant les notions déjà décrites sera complétée par la prise en compte de l'évolution des contraintes au cours du traitement de nitruration (relaxation thermique).

Cette étude pourra servir à l'évaluation de la technique d'analyse de contraintes par diffraction des rayons X, les problèmes de la nature polyphasée du matériau étudié n'étant pas encore résolus.

Partie III

Expérimentation

L'étude expérimentale est basée sur l'utilisation de traitements de nitruration d'aciers de nuances industrielles. Notre premier souci a été de répondre à des questions intéressant l'industrie. La longue coopération entre le Laboratoire MécaSurf du C.E.R. de l'E.N.S.A.M. d'Aix-en-Provence et le Laboratoire de Métallurgie d'Eurocopter-France a tout naturellment conduit à choisir les traitements de nitruration et les nuances d'aciers utilisés dans cette entreprise. L'acier de nuance 32CDV13 utilisé pour la confection de pièces de pignonerie a été retenu pour notre étude. A posteriori ce choix est bien discutable mais il a eu l'avantage de soulever de nombreuses questions comme on le verra dans la partie suivante.

Les traitements de nitruration utilisés sont de type gazeux et correspondent aux exigences industrielles. Ce type de traitement peu polluant permet d'atteindre des profondeurs de nitruration importantes, supérieures à 0,4 mm. La nitruration ionique, que l'on aurait pu utiliser, n'est plus compétitive en terme de temps de nitruration pour de telles profondeurs.

Les moyens expérimentaux que l'on a mis en œuvre sont multiples et complémentaires. Le rôle important du carbone a été étudié en nitrurant un échantillon préalablement décarburé. De nombreux auteurs attribuent la relaxation superficielle des contraintes de nitruration à des phénomènes de relaxation liés à la création de "cavités" dans le matériau ou à la précipitation discontinue des nitrures de chrome de type CrN. Il a semblé intéressant d'effectuer des essais de relaxation thermique afin de pouvoir identifier les différents mécanismes mis en jeu.

Chapitre 6

Traitements

6.1 Echantillons

Les échantillons utilisés pour toutes les expérimentations sont usinés à partir de barreaux cylindriques avec méplats (figure 6.1). La composition de la nuance 32CDV13 est donnée tableau 6.1 selon la norme AIR n°9160C331. L'état de surface est généralement celui obtenu après une opération de rectification. La géométrie retenue a permis de réaliser les échantillons à partir de barres forgées généralement cylindriques représentatives des bruts de pièces réelles. L'épaisseur de 12 mm a été choisie pour limiter les corrections apportées dans la détermination des contraintes.

6.2 Nitruration utilisée

Le choix de la nitruration gazeuse comme nitruration utilisée dans nos expérimentations est justifié par le fait que ce type de traitement est le plus employé industriellement. La nitruration gazeuse utilisée est de type industriel et a été effectuée par Eurocopter[1]. Sauf mention contraire, ces gammes correspondent à des applications industrielles. Les paramètres importants de la gamme de fabrication des éprouvettes sont donnés tableau 6.2. La microstructure initiale des échantillons est du type martensite renvnue. Les échantillons ont été nitrurés dans des fours industriels et dans des conditions de charges proches de la réalité. Les contrôles classiques de mesure de la limite d'élasticité, de la résilience Charpy U et de microdureté après nitruration ont été effectués afin d'avoir des échantillons conformes aux spécifications réelles.

Différents traitements de nitruration ont été testés afin de comparer les différents profils de contraintes obtenus (tableau 6.3). La recherche d'une grande profondeur de

[1] **Eurocopter France**, BP 13, F-13725 Marignane Cedex.

Figure 6.1: *Géométrie des échantillons utilisés lors de la nitruration (dimensions en mm).*

	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V
Composition chimique	0,29	0,10	0,40	$\leq$	$\leq$	2,80	$\leq$	0,70	0,15
m.%	0,36	0,40	0,70	0,020	0,025	3,30	0,30	1,20	0,35

Tableau 6.1: *Fourchette de la composition chimique normalisée de l'acier de nuance 32CDV13.*

Traitement	Température (°C)	Temps (h)	Arrêt
Normalisation	975	–	air calme
Revenu	720	–	–
Usinage ébauche			
Caractérisation	950	–	huile
Revenu	630	>3	–
Demi-finition			
Recuit	600	7	lent
Finition			
Phosphatation	90	–	–
Nitruration	520–560	55–200	lent

Tableau 6.2: *Gamme de fabrication des échantillons nitrurés.*

nitruration nous a amené à essayer un temps de nitruration de 200 heures. Cela correspond approximativement à une double nitruration de 96 heures. Ce type de nitruration ne peut être retenu industriellement qu'exceptionnellement à cause du temps très important d'immobilisation des pièces et des moyens de production.

6.3 Equivalence temps-température

Il est possible de définir un paramètre d'équivalence p entre le temps et la température de nitruration. La cinétique de nitruration suit, approximativement, une loi en racine carrée du temps:

$$z_{\text{eff.}} = \zeta_T \sqrt{t} \tag{6.1}$$

Des nitrurations, à deux températures différentes (520 et 560°C), ont permis d'exprimer la profondeur efficace de nitruration $z_{\text{eff.}}$ en fonction du temps et par conséquent de connaître la valeur de ζ_T correspondante. Le paramètre d'équivalence p choisi correspond en fait à la profondeur efficace de nitruration. Compte tenu que le traitement de nitruration est activé thermiquement, la forme mathématique retenue de p est:

Type	Température (°C)	Temps (h)	Taux de dissociation (%)
I	520	55	> 15
II	520	75	> 15
III	560	96	< 15
IV	560	200	< 15

Tableau 6.3: *Paramètres des différentes nitrurations.*

$$p = t \exp \frac{-\Delta H}{RT} \tag{6.2}$$

Les deux essais précédents permettent de déterminer ΔH et de le prendre égal à 65 kJ.mol^{-1}. Ce calcul reste approximatif mais il permet néanmoins d'avoir une certaine correspondance entre le temps et la température dans la gamme de températures utilisée durant l'étude.

Chapitre 7

Mise en oeuvre des moyens

7.1 Analyses chimiques

7.1.1 Emission secondaire de rayons X

Les profils de concentration des divers éléments chimiques ont été déterminés en utilisant un microanalyseur à dispersion d'énergie Link[1] eXL-2 couplée à un microscope électronique à balayage. La tension d'accélération choisie a été de 20 kV pour les éléments de masse atomique supérieure à celle du sodium et 8 kV pour les autres. Les temps d'acquisition ont été choisis entre 200 et 300 secondes par spectre. La sensiblité de détection était de 135 eV avec un bruit de fond estimé à 50 eV.

Les échantillons utilisés ont été préparés minutieusement afin d'éviter toute pollution parasite de la surface lors de la mesure. Les échantillons polis n'ont pas été attaqués pour éviter des problèmes de passivation superficielle et de pollution par les résidus chimiques qui se seraient formés lors de l'attaque.

7.1.2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires

La spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS[2]) permet la détermination des profils de concentration d'azote et de carbone dans les couches nitrurées. Cette méthode d'analyse est basée sur la détermination des ions secondaires formés lors du bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions d'énergie de quelques keV. La pulvérisation de la cible provoque l'ionisation des atomes arrachés. Ces ions, dits secondaires, sont caractéristiques des éléments présents à la surface de l'objet.

Ces analyses ont été faites au CRECAMAT [3] de l'Université de Dijon. Les ions utilisés sont du types Ar^+. Les ions secondaires N^+, C^+, Fe^+, C^{2-} et $CN0^-$ ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse. Le principe d'une microsonde ionique donnant des images ioniques est donné figure 7.1[37].

La forme des échantillons utilisés pour l'analyse est représentée figure 7.2. La découpe en biseau permet d'atteindre les différentes profondeurs d'analyse. Un décapage ionique est utilisé avant toute analyse pour supprimer la pollution superficielle.

[1] **Link Analytical Ltd.**, Halifax Road, High Wycombe, Buchs, England HP123SE.

[2] en anglais: "**S**econdary **I**on **M**ass **S**pectrometry".

[3] **CRECAMAT, Centre Régional de caractérisation des matériaux.**, Faculté Mirande, BP 138, F-21004 Dijon Cedex.

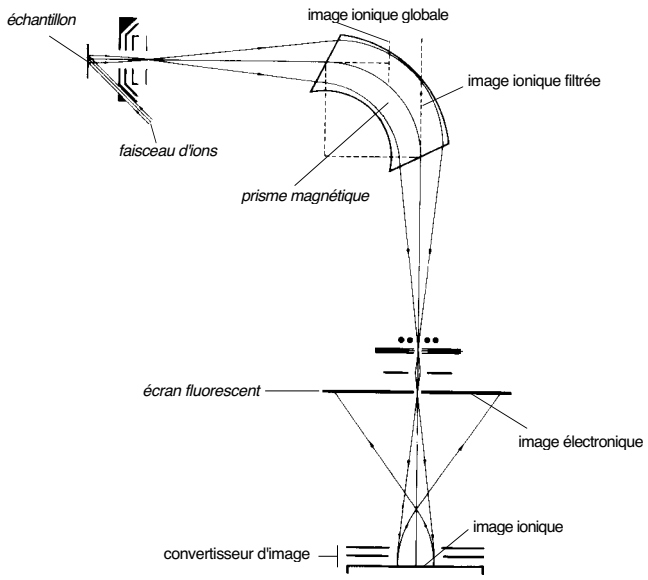


Figure 7.1: *Principe d'un spectromètre d'ions secondaires (d'après Benard).*

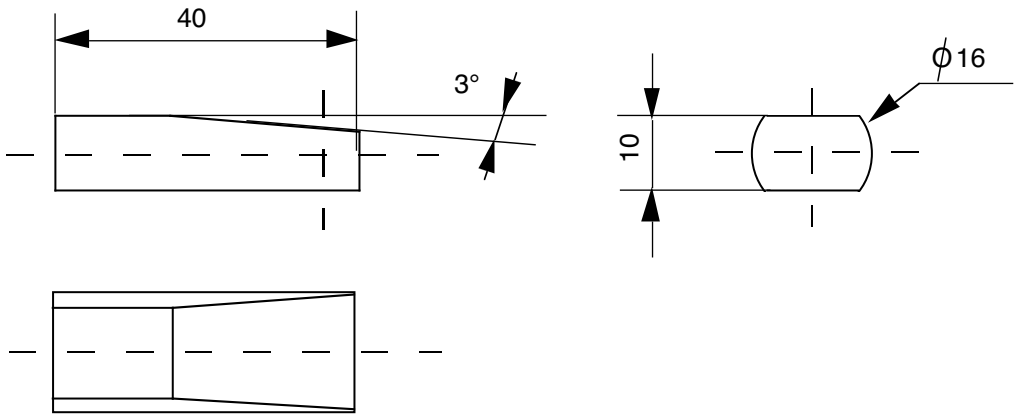


Figure 7.2: *Géométrie des échantillons utilisés pour l'analyse chimique par spectrométrie d'ions secondaires.*

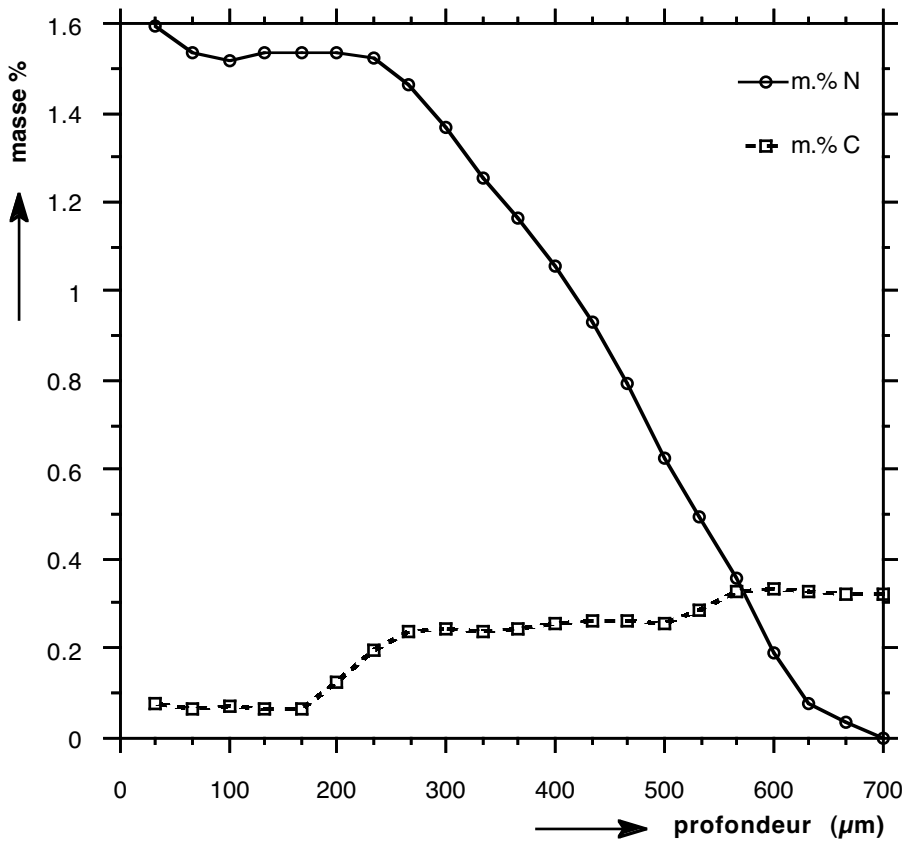


Figure 7.3: *Analyse chimique de la couche nitrurée effectuée par SIMS.*

7.1.3 Analyse du carbone par voie chimique,

Cette analyse est possible par combustion de copeaux d'acier et dosage du dioxyde de carbone formé. Pour entreprendre une telle analyse, les copeaux ont été obtenus par passes successives sur un barreau cylindrique. La profondeur de passe entre chaque prélèvement était de 100 μm afin d'être toujours au-dessus du copeau minimum. Cette analyse a été effectuée par le laboratoire d'analyses chimiques d'Eurocopter.

7.1.4 Analyse chimique de la couche nitrurée

L'analyse chimique directe a été utilisée pour la détermination de la concentration en carbone. La détermination de ces profils de concentration permettra ultérieurement de calculer, pour chaque profondeur, la nature et la composition des différentes phases formées. L'azote, dans une matrice ferritique, est un élément très difficile à doser. La figure 7.3 montre l'évolution des fractions massiques d'azote et de carbone déterminées par SIMS Les conditions suivantes ont permis de calculer à partir des profils bruts d'analyse, les différentes fractions massiques :

- pour le profil d'azote :
  - la concentration superficielle en azote est celle du nitrure de fer Fe_4N, c'est à dire 5,6 $m.\%$,
  - la concentration en azote à cœur est nulle.

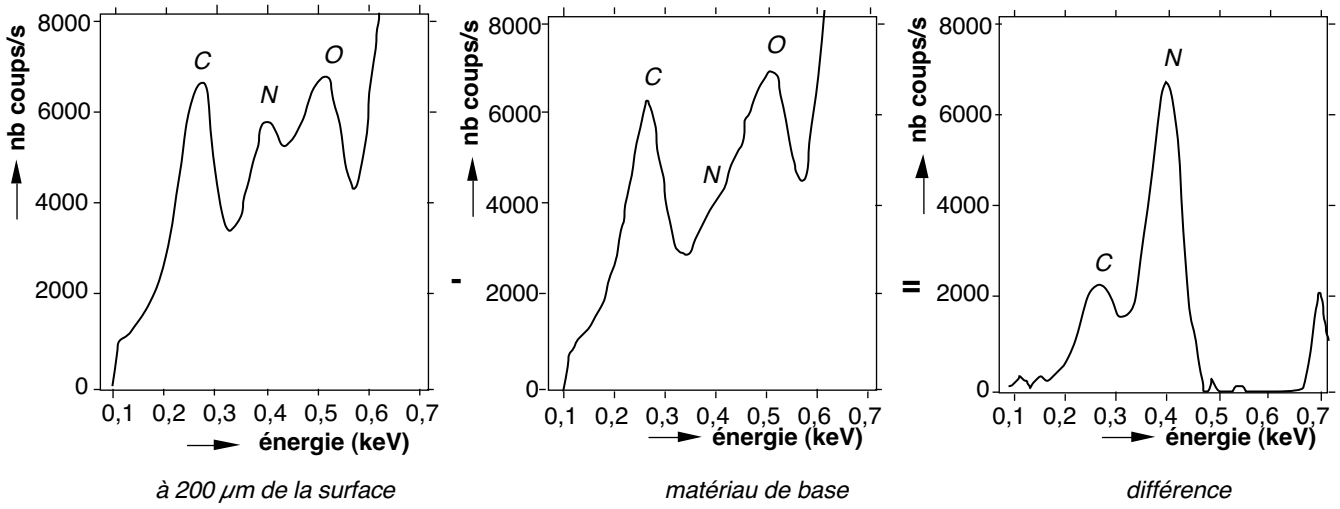


Figure 7.4: *Méthode de calcul de la composition en azote et carbone par différence spectrale (analyse par microsonde).*

- pour le profil de carbone :
  - la concentration à cœur a été prise à 0,32 $m.\%$, cela correspond à la fraction massique moyenne du carbone dans un acier de nuance 32CDV13,
  - on a considéré que près de la surface la concentration en carbone était nulle.

Ce calcul suppose que le signal analysé est directement proportionnel à la concentration de l'espèce chimique correspondante et qu'aucune correction n'est nécessaire.

L'analyse de la couche nitrurée par microanalyseur a été possible en utilisant les mêmes conditions et hypothèses de travail que précédemment. La méthode est basée sur l'utilisation d'un spectre résultant de la soustraction d'un spectre de référence obtenu à cœur de l'échantillon aux spectres obtenus pour chaque profondeur analysée (figure 7.4). Les conditions d'obtention étant les mêmes, cette méthode a permis de nous affranchir des traces éventuelles de pollution. La hauteur des pics correspondant aux raies d'énergie de l'azote et du carbone a été supposée proportionnelle aux concentrations. La figure 7.5 montre l'évolution de la fraction massique de l'azote et du carbone obtenue par cette méthode.

Ces deux méthodes sont évidemment critiquables sur bien des points, mais elle donnent néanmoins des résultats comparables à ceux que donne la littérature. La comparaison à une analyse chimique directe du carbone confirme que la concentration à cœur de cet élément est bien de l'ordre de 0,32 $m.\%$ (figure 7.6). La concentration en azote dans la couche nitrurée décroît continuellement de la surface vers le cœur de la pièce. On remarque un pseudo-palier aux alentours de 1,5 $m.\%$ dont l'étendue est sensiblement égale à la dimension de la couche de diffusion. On note également une décarburation superficielle de la couche nitrurée, alors qu'à mi-couche de diffusion un phénomène de surcarburation est observé.

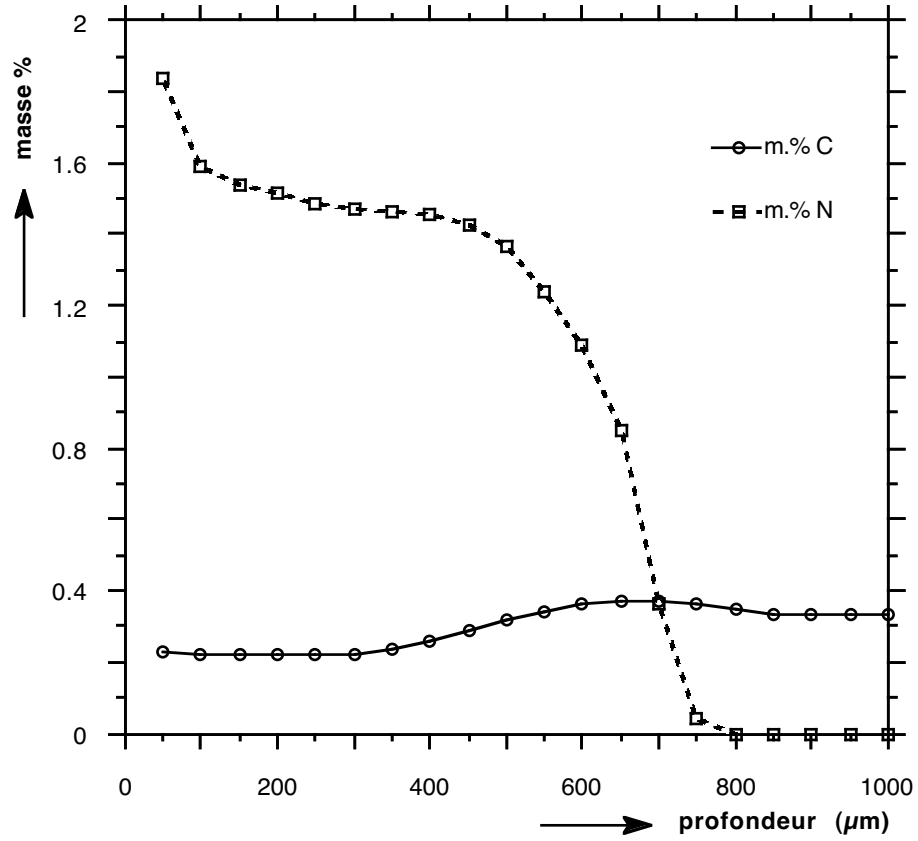


Figure 7.5: *Analyse chimique de la couche nitrurée par émission secondaire de rayons X.*

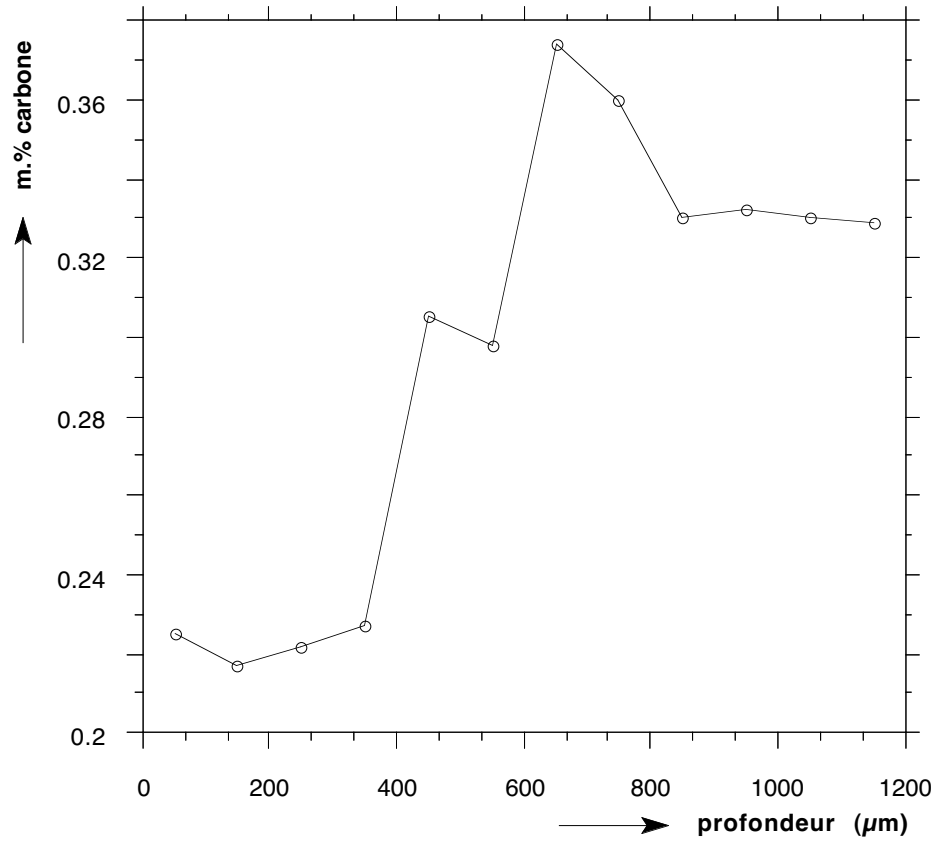


Figure 7.6: *Analyse chimique du carbone par voie directe.*

7.2 Observations microscopiques

7.2.1 Microscopie optique

Les observations optiques ont été effectuées à l'aide d'un microscope Leitz[4] Aristomet, les échantillons étant préalablement polis selon la méthode Dialog^{TM}de Buelher[5]. La structure métallurgique des échantillons a été révélée par attaque chimique en utilisant une solution d'acide nitrique diluée à 2% avec de l'alcool neutre (Nital). Les micrographies ont été prises avec un filtre vert afin d'augmenter leur contraste. Elles ont été tirées par agrandisssement à partir de négatifs (24×36) de sensibilité 50 ASA.

La micrographie 7.7 montre l'allure de la couche nitrurée pour un traitement de nitruration de 96 heures à la température de 560°C. On peut remarquer que les précipités aux joints de grains sont parallèles à la surface. Ils deviennent de plus en plus fins lorsqu'on s'éloigne de la surface.

7.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage utilisé est un Jeol[6] JSM-6400. La distance de travail échantillon-détecteur choisie est de 8 mm et la tension d'accélération de 35-40 kV. Le courant de sonde a été réduit au minimun (10^{-10}–10^{-11} A) afin d'avoir une plus grande résolution. Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les observations micrographiques.

La figure 7.8 montre les nitrures aux joints de grains près de la surface de l'échantillon. On note de fins précipités ailleurs dans la matrice. Leur taille est estimée inférieure à 0,1 μm. Très certainement d'autres de taille plus faible ne sont pas mis en évidence, le polissage électrolytique les ayant certainement dissous et la résolution de l'appareillage n'étant pas suffisante.

7.2.3 Microscope électronique à transmission (MET)

L'étude a été complétées par des observations par microscopie par transmission. L'appareillage utilisé est un M.E.T Philips[7] type EM400T. Ces observations ont été effectuées au Centre Commun de microscopie de la Faculté de S^{t}-Jérome à Marseille[8].

Des lames minces ont été prélevées parallèlement à la normale à la surface des échantillons de manière à pouvoir observer une section de la couche nitrurée. La technique d'amincissement utilisée est particulière au Laboratoire de Métallurgie de la Faculté de S^{t}-Jérome. Elle consiste à coller bord à bord les deux surfaces extérieures des lames minces prélevées. L'amincissement a été obtenu de façon mécanique jusqu'à une épaisseur de lame de 20 à 25 μm, le stade final a été effectué avec l'aide d'un amincisseur ionique à deux jets opposés (figure 7.9). L'obtention de zones amincies a été très difficile. La tension d'accélération utilisée est de 100 kV. Après polissage les bords des trous présentaient de fortes irrégularités et peu de zones suffisamment minces étaient exploitables (figure 7.10).

[4]**Ernst Leitz Wetzlar GmbH.**, Postfach 2020, D-6330 Wetzlar.

[5]**Buelher Ltd**, 41 Waukegan Rd., Lake Bluff, Illinois 60044 USA.

[6]**Jeol Ltd.**, 1-2 Musashino 3-Chome Akishima Tokyo 196, Japon.

[7]**Philips**, 64, rue Carnot D.P 306 F-92156 Suresne.

[8]**Faculté des Sciences de S^{t}-Jérome**, avenue Escadrille Normandie-Niemen F-13397 Marseille cédex 13.

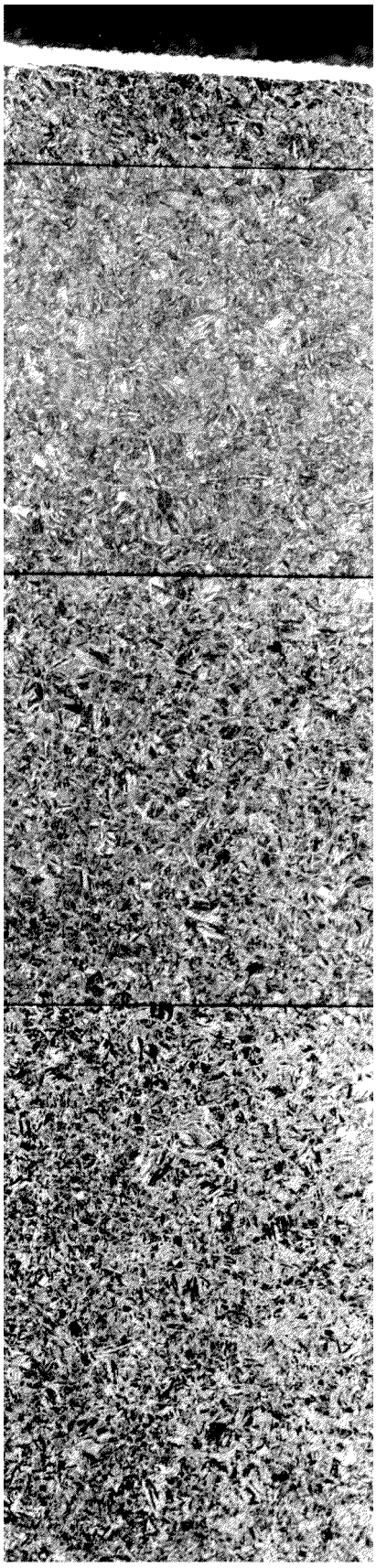


Figure 7.7: *Micrographie optique de la couche nitrurée (×500).*

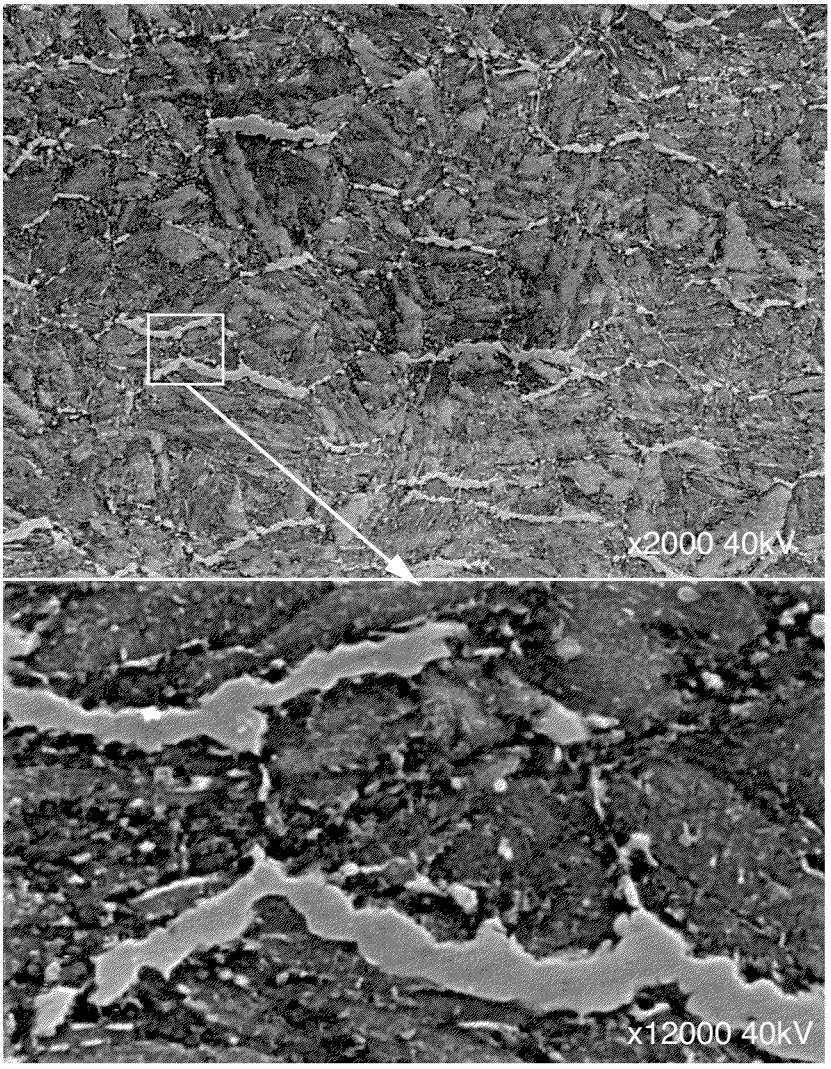


Figure 7.8: *Micrographie au microscope électronique à balayage de la couche nitrurée. Nitrure aux joints de grain, précipités de très petites dimensions observables dans la matrice.*

Figure 7.9: *Schématisation de la méthode d'amincissement des lames minces.*

Figure 7.10: *Lame mince obtenue par amincissement ionique. Fortes irrégularités des bords.*

Néanmoins, il a été possible d'identifier quelques types de précipités. Par exemple, la figure 7.11 représente une zone près de la surface qui met en évidence un précipité ayant une dimension de l'ordre de 50 à 60 nm. Le cliché de diffraction donne la nature des précipités rencontrés dans la même région. Mis à part la ferrite, il a été possible d'identifier des nitrures de type CrN et $Fe_{2-3}N$ en faible quantité et des nitrures de type Fe_4N en plus forte quantité. L'observation d'anneaux de diffraction permet de dire que la taille des précipités est importante et confirme l'observation directe. La figure 7.12 concerne une région située à 100 μm de la surface observée au MEB La taille des précipités, que l'on observe sur cette micrographie, est du même ordre que celle déterminée par microscopie à transmission.

Lorsqu'on observe des régions plus éloignées (50-60 μm) de la surface, les clichés de diffraction montrent que les précipités de type $Fe_{2-3}N$ disparaissent et que l'intensité des taches correspondantes aux précipités de type Fe_4N diminue (figure 7.14). Cela n'est pas étonnant car la fraction massique d'azote diminue lors qu'on s'éloigne de la surface. Par conséquent, les nitrures de type ϵ disparaissent et la fraction volumique des nitrures de type γ' diminue. La micrographie en fond noir montre des zones riches en précipités de type CrN. Ces zones ne sont pas homogènes dans la matrice ferritique. Par contre dans ce type de région la répartition des nitrures de chrome semble assez homogène.

L'étude plus particulière de ces régions montre qu'elles sont constituées en fait de zones G.P ou de précipités semi-cohérents qui correspondent comme on l'a vu au paragraphe 2.2.2 à des disques (photographie 7.14. Leurs orientations, comme le montre le cliché de diffraction, correspondent aux plans {100} de la ferrite. Leur plus faible dimension est de l'ordre du nanomètre alors que leur plus grande est d'environ 15 nm. Ces précipités sont cohérents avec la matrice.

Les observations à l'aide du microscope électronique à transmission n'apportent pas de renseignements nouveaux mais permettent la classification de la taille des précipités en trois classes :

1. Elle correspond aux précipités aux joints de grains que l'on peut observer par microscopie optique. Leur dimension est de l'ordre du micromètre.

2. Elle est constituée des précipités contenus à l'intérieur des grains. La dimension correspondante est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les précipités qui la composent sont incohérents avec la matrice.

3. Elle correspond à des zones G.P de faibles dimensions (quelques nanomètres) qui sont cohérents avec la matrice.

La distribution de ces trois classes de précipités varie en fonction de la profondeur. On retrouve les précipités de taille importante en proche surface et ceux de plus petite taille vers le cœur du matériau. La figure 7.15 schématise cette distribution des tailles des précipités suivant les trois classes.

Cette répartition est en mettre en relation avec l'évolution de la fraction massique de l'azote dans la couche nitrurée et le phénomène de diffusion. Les couches proches de la surface ont été exposées plus de temps que les autres couches au flux d'azote. Les phénomènes de coalescence en particulier sont certainement plus avancés lorsqu'on s'approche de la surface. La taille des précipités formés y est donc plus importante.

Figure 7.11: *Précipités proches de la surface mis en évidence par microscopie électronique à transmission (*$\times$220000*).*

Figure 7.12: *Précipités proches de la surface mis en évidence par microscopie électronique à balayage.*

Figure 7.13: *Mise en évidence de zones riches en précipités de type CrN en utilisant la technique du fond noir (photographie de droite) (*$\times$220000*).*

Figure 7.14: *Précipités de type CrN suivant l'orientation* $\{100\}$ *de la ferrite (*$\times$280000*).*

7.3 Microdureté

Les essais de microdureté ont été effectués sur un microduromètre Leitz Durimet sur échelle Vickers $HV_{0,2}$. La préparation des échantillons est la même que pour les observations microscopiques, sans toutefois attaquer la surface. La distance entre empreintes est celle préconisée par la norme NF A **04**-204. Les mesures ont été effectuées tous les 50 μm.

La figure 7.16 illustre le type de profil que l'on peut obtenir dans le cas d'une nitruration à la température de 560 °C durant 96 heures.

7.4 Analyses de phases par diffraction des rayons X

7.4.1 Principe

L'analyse de phases par diffraction des rayons X s'effectue à l'aide d'un diffractomètre à montage Ω. La configuration du montage est schématisée figure 7.17.

L'identification des structures cristallines est basée sur l'étude de la répartition des positions des pics de diffraction dans l'espace des $\sin\theta$. Les conditions de diffraction sont les suivantes :

- facteur de structure non nul : $|F_{hkl}| \neq 0$,
- relation de Bragg : $\theta_{hkl} = \arcsin \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$.

L'interprétation du spectre de diffraction permet donc de connaître la nature de la structure cristalline (CC, CFC, HC, ...) de la (ou des) phase(s) constituant l'échantillon.

On peut faciliter l'identification en utilisant :

- les données du fichier "Powder Diffraction Data" (PDF) de l'"International Centre for Diffraction Data"[9] par voie manuelle ou automatique,
- la comparaison avec les spectres enregistrés des phases isolées quand ils sont disponibles.

Le diffractomètre utilisé est automatique (Siemens[10] type D500). Le spectre de diffraction est numérisé. Le détecteur est un compteur proportionnel à localisation linéaire comportant 512 canaux. Nous disposons d'un logiciel d'analyse de phases interfacé avec le fichier PDF pour l'identification des différentes phases. Le pas d'acquisition est de 0,032 °2θ.

7.4.2 Analyse quantitative

Elle est basée sur la mesure de l'intensité intégrée des pics de diffraction et sur l'utilisation d'une relation théorique reliant ces intensités à la fraction volumique des phases constituant l'échantillon.

[9] **International Centre for Diffraction Data**, 1601 Park Lane, Swarthmore, PA 19081-2389 USA.
[10] **Siemens AG**, Postfach 211262, D-7500 Karlsruhe.

Figure 7.15: *Schématisation de la répartition des précipités dans la couche nitrurée en fonction de la classe de taille.*

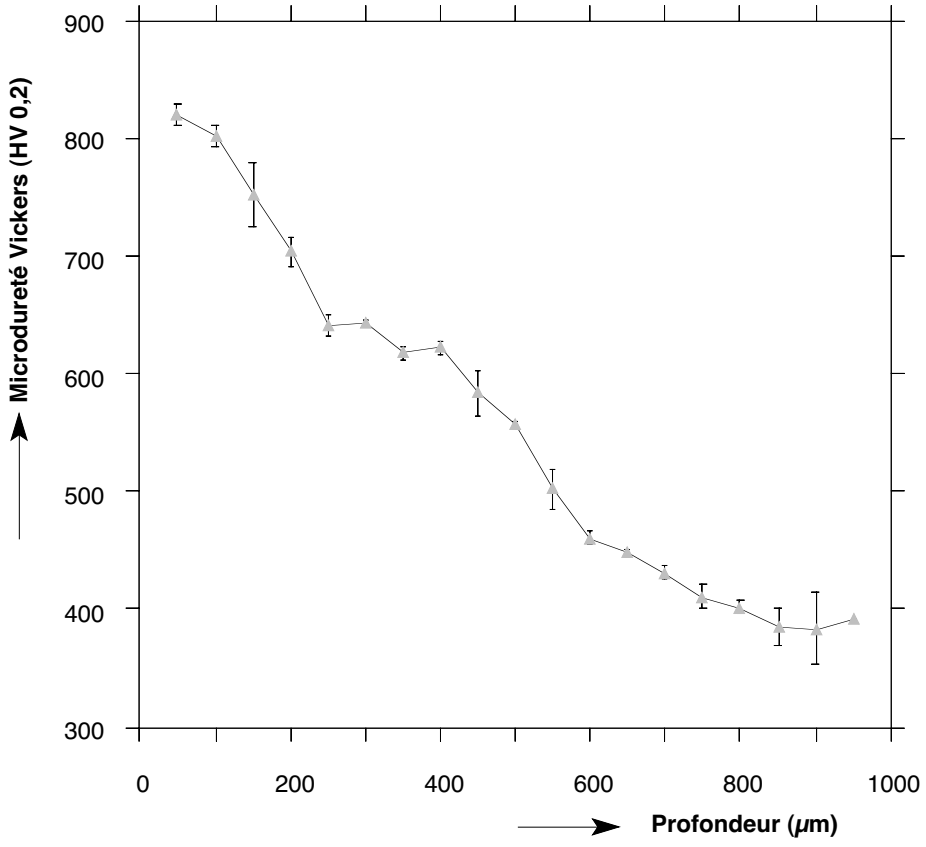


Figure 7.16: *Evolution de la microdureté dans une couche nitrurée.*

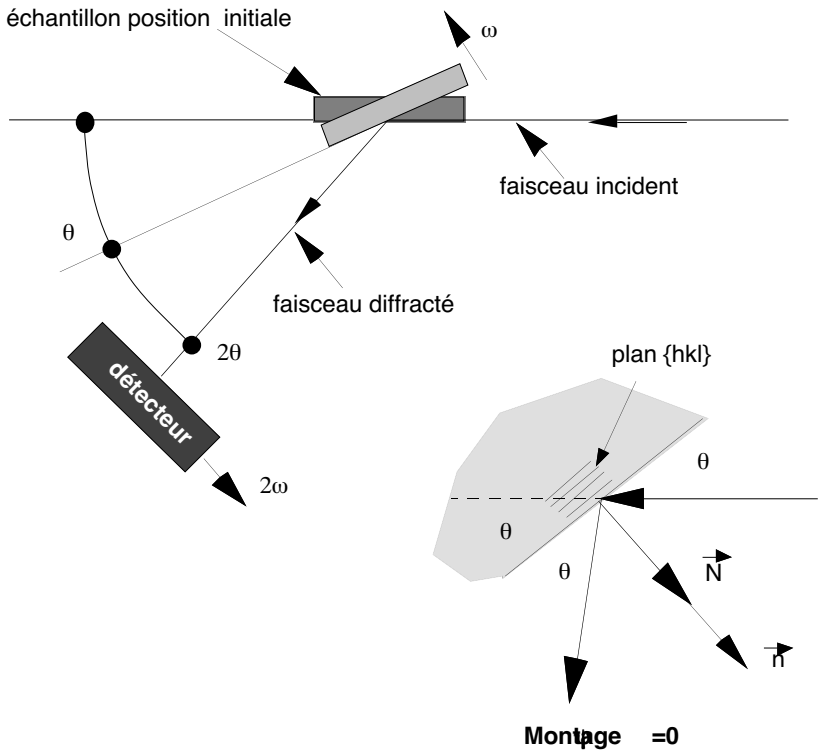


Figure 7.17: *Montage pour l'analyse de phases*

Principe

L'intensité intégrée nette I_{ij} d'un pic de diffraction par les plans $\{h_i k_i l_i\}$ de la phase j est proportionnelle à la diffraction volumique y_j de la phase considérée :

$$I_{ij} = K_{ij}.y_{ij} \text{ avec } \Sigma y_j = 1 \tag{7.1}$$

Il faut donc au moins un pic de diffraction par phase et dans ce cas utiliser les pics de diffraction les moins affectés par les effets éventuels de texture en ayant une intensité intégrée nette suffisante.

Pour améliorer la sensibilité on est souvent amené à utiliser plusieurs pics pour chacune des phases constituant l'échantillon.

Facteur K_{ij}

Les facteurs K_{ij} dépendant du type de structure et des indices de Miller des plans diffractants sont calculables théoriquement. Ils tiennent compte en outre des conditions de propagation des rayons X dans la matière. Ils s'expriment sous la forme générale :

$$K_{ij} = k.|F_{hkl}|^2.M.LP.A.\exp(-2m).V_{\text{maille}}^{-2} = k.A.R_{ij} \tag{7.2}$$

Il est à remarquer de nouveau que seul le rapport des K_{ij} intervient dans les calculs précédents.

- k : facteur instrumental constant, s'éliminant,
- $|F_{hkl}|^2$: carré du module du facteur de structure, faisant intervenir le facteur de diffusion atomique f dépendant de Z moyen et de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$,

Phase	**N°fiche** PDF
$Fe_{2-3}N$	1-1236
Fe_4N	6-0627
Fe_α	6-0696
CrN	11-0065

Tableau 7.1: *Nature des différentes phases rencontrées lors des analyses par diffraction des rayons X.*

- M : multiplicité des plans {hkl},
- LP : facteur de Lorentz-Polarisation : $LP = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$
- A : facteur d'absorption constant dans le montage à ψ nul, il s'élimine dans le rapport,
- $\exp(-2m)$: facteur thermique tenant compte de la vibration thermique des particules constituant la structure (ions, atomes,...). Il dépend comme f de Z moyen et de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$,
- V_{maille} : volume de la maille élémentaire.

7.4.3 Limitations

L'appareillage utilisé n'explorant que la partie équatoriale du cône de diffraction la méthode exposée n'est utilisable qu'en l'absence de texture cristallographique marquée de l'échantillon. Le seuil de détection d'une phase dans un mélange en utilisant la diffractométrie X est de l'ordre de 3 à 5 % en volume.

7.4.4 Analyse de phases dans la couche nitrurée

Identification des phases

Le tableau 7.1 donne les différentes phases cristallines présentes dans la couche nitrurée. Les limites de détection de la méthode ne permettent pas d'identifier la nature des différents précipités présents dans la couche de diffusion. Leur fraction volumique doit, très certainement, être inférieure à 5% et leur dimension, très petite, ne facilite pas leur détection. Seule la couche de combinaison peut être correctement analysée. Il est à noter qu'aucune texture cristallographique des échantillons n'a été mis en évidence.

Calcul des facteurs R_{ij}

Le détail du calcul des différents facteurs de structure est résumé tableau 7.2. Le choix des plans de diffraction a été effectué en évitant le chevauchement des différents pics correspondants afin d'éviter la déconvolution du spectre de diffraction.

Exemple de résultat

La figure 7.18 montre l'évolution de la fraction volumique des phases cristallines détectées qui composent la couche de combinaison.

Phase	**Plan {hkl}**	$\mathbf{\lvert F_{hkl}\rvert^2 \exp(-2m)}$	**M**	**LP**	$\mathbf{V_{maille}}$	$\mathbf{R_{ij}}$
$Fe_{2-3}N$	{112}	281.1	12	3.106	0.009145	53300
Fe_4N	{200}	4865	6	3.69	0.05466	363300
Fe_α	{200}	852	6	2.81	0.02355	258500
CrN	{111}	4324	8	6.41	0.07096	440500

Tableau 7.2: *Facteurs de structure pour les plans de diffraction choisis.*

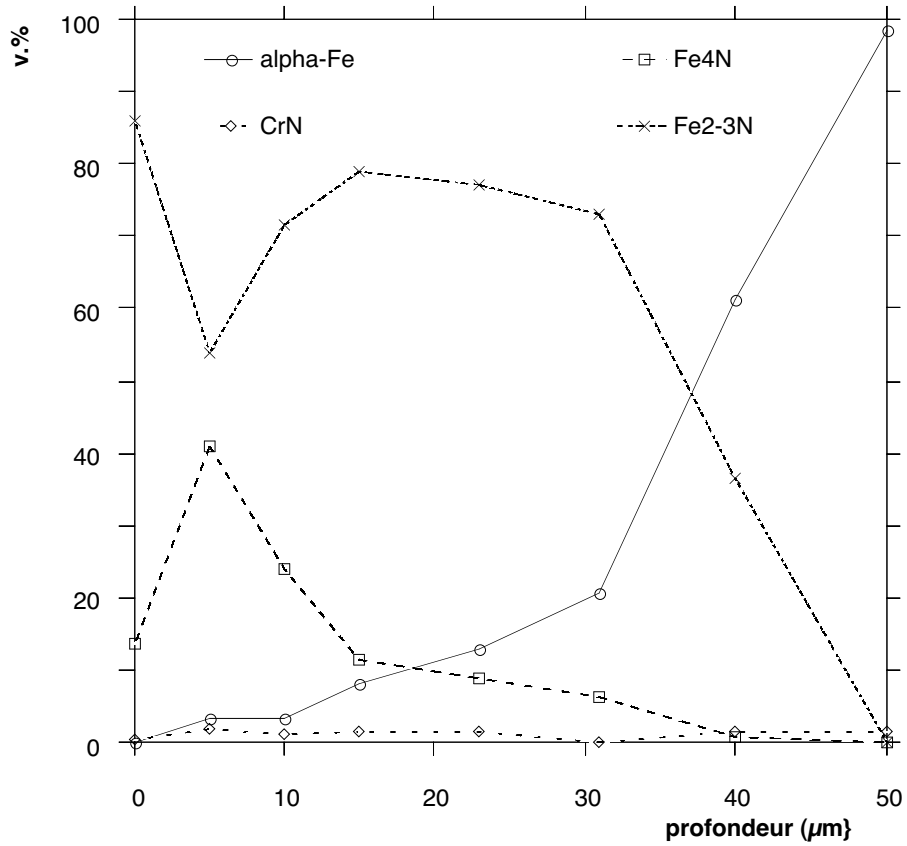


Figure 7.18: *Répartition des phases cristallines dans la couche de combinaison d'un acier de nuance 32CDV13 nitruré par voie gazeuse (T = 100 h, t = 560 °C).*

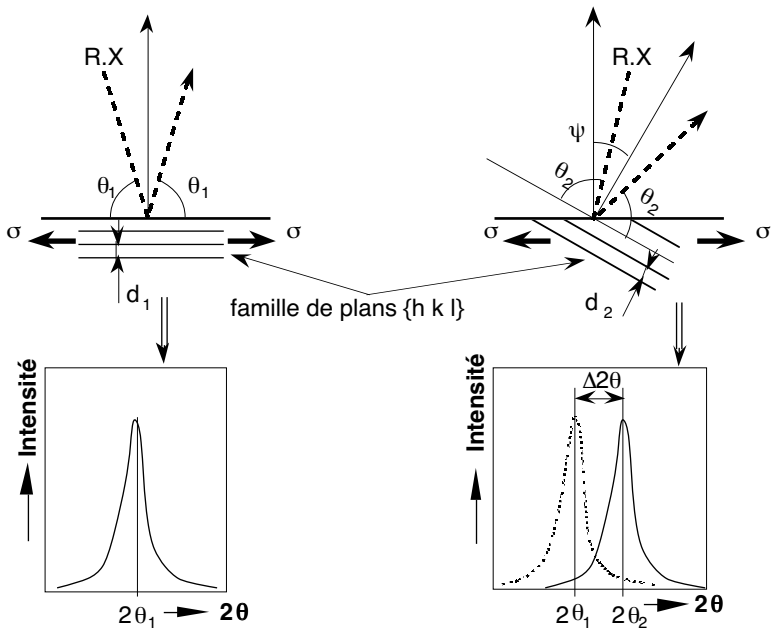


Figure 7.19: *Conditions de diffraction.*

7.5 Analyse des contraintes par diffraction des rayons X

7.5.1 Principe

L'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X est basée sur la mesure de la variation de la distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins. Cette distance varie en fonction des contraintes volumiques.

Le principe de la diffraction des rayons X est basé sur la loi de Bragg. Cette loi permet de déterminer les positions angulaires des pics de diffraction d'une phase cristalline (figure 7.19).

L'application d'un champ de forces en conditions isothermes, conduit à un déplacement $\Delta\theta$ du pic de diffraction considéré (figure 7.19). La mesure du déplacement θ du pic de diffraction permet donc de déterminer la déformation dans la direction coïncidant avec la bissectrice de l'angle entre la direction incidente et la direction diffractée, direction imposée par le montage goniométrique. On obtient par différentiation de la loi de Bragg la relation fondamentale permettant de relier le déplacement du pic de diffraction à la déformation normale aux plans réticulaires sélectionnés.

La relation déformation-contrainte est basée sur la mécanique des milieux continus **isotropes et homogènes**. La déformation $\epsilon_{\phi\psi}$ mesurée dans une direction ϕ, ψ (figure 7.20) par rapport à un référentiel attaché à la pièce est directement liée aux contraintes par la relation :

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_{2hkl} \sin^2 \psi + S_{1hkl}(\sigma_1 + \sigma_2) \tag{7.3}$$

S_{2hkl} et S_{1hkl} sont les constantes élastiques radiocristallographiques dépendant du choix de la famille de plans diffractants et du matériau étudié. En toute rigueur cette méthode est limitée au cas où les hypothèses suivantes sont vérifiées :

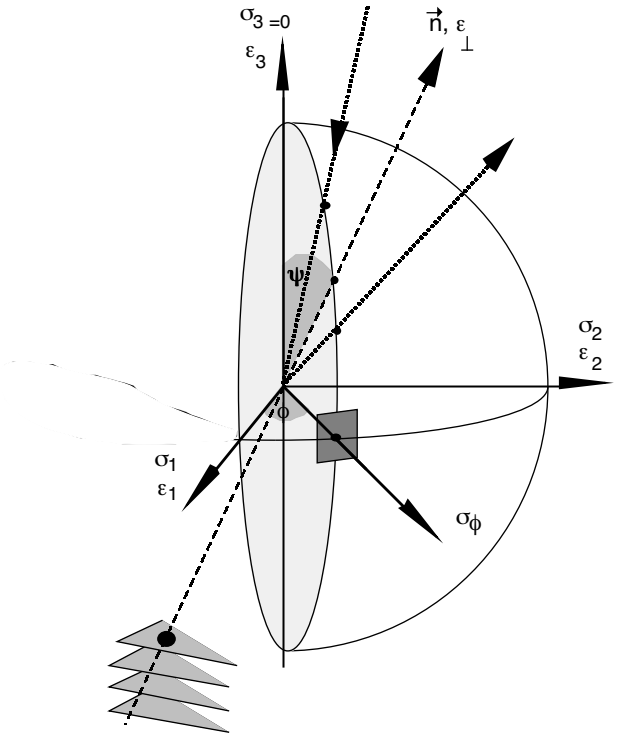


Figure 7.20: *Système d'axes des déformations et des contraintes.*

- la mesure est superficielle, la composante σ_{33} est considérée comme nulle,
- les déformations et les contraintes sont homogènes dans l'ensemble du volume irradié,
- le matériau est homogène, continu et isotrope,
- les déformations et les contraintes sont de nature élastique.

La pénétration des rayons X dépend de la longueur d'onde du rayonnement utilisé et de la phase étudiée. La profondeur affectée dans le cas des matériaux métalliques est généralement comprise entre 10 et 100 μm. Dans le cas des aciers, 95 % de l'énergie incidente du rayonnement est absorbée par 7 μm de matière pour un rayonnement de chrome. La méthode permet la détermination des contraintes superficielles. Pour déterminer le gradient des contraintes en profondeur, il faut enlever par polissages électrolytiques successifs les couches superficielles.

Enlèvement de matière

Le polissage, en éliminant les couches superficielles, modifie l'équilibre mécanique de la pièce. Il est nécessaire de corriger les valeurs des contraintes déterminées expérimentalement pour retrouver celles qui existaient avant le polissage. Le principe du calcul a été défini par Moore et Evans [44], Castex l'a amélioré en prenant en compte la géométrie de la zone polie [45].

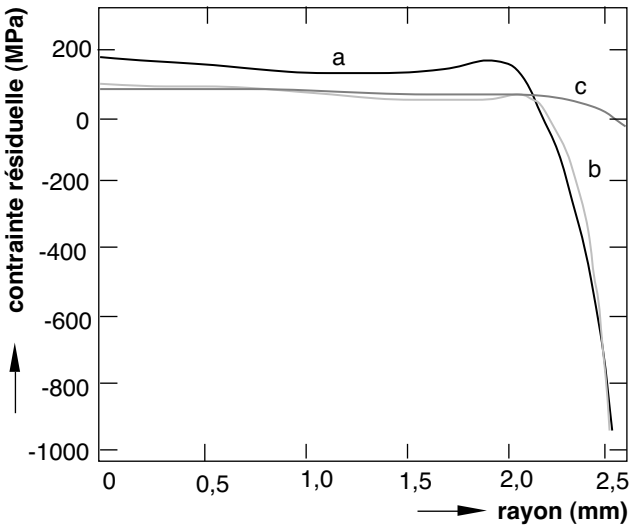


Figure 7.21: *Analyse de contraintes par la méthode de Sachs pour une nitruration de 24h – a) contrainte longitudinale, b) tangentielle, c) radiale.*

Le polissage a été effectué à l'aide d'une polisseuse électrolytique Struers[11] type Lectropol^{TM}. L'enlèvement de matière a été contrôlé à l'aide d'un comparateur micrométrique venant palper la surface polie.

7.5.2 Limites de la méthode

Comparaison avec la méthode de Sachs

Jones *et al.* [46] ont déterminé la distribution des contraintes résiduelles avec la méthode de Sachs [47] basée sur la relaxation des contraintes par enlèvement de matière. Cette méthode, qui est globale, permet de calculer les contraintes macroscopiques. La figure 7.21 montre l'évolution des contraintes longitudinales, transversales et radiales en fonction de la profondeur dans le cas de la nitruration gazeuse d'un acier de nuance En41B (norme DIN $\approx$ 0,3 $m.\%$C,3 $m.\%$Cr,1 $m.\%$Mo,0.25 $m.\%$V). Nous pouvons remarquer que la variation des contraintes radiales est très faible, cela correspond bien au fait que le traitement de nitruration est axisymétrique d'un point de vue mécanique. La figure 7.22 montre l'évolution des contraintes superficielles en fonction du temps de nitruration. Les contraintes atteignent un maximum d'environ 950 MPa en compression après un temps très court de nitruration ($\approx$ 2 heures). Cette valeur correspond à la limite d'élasticité R_e du matériau de base augmentée de 150 MPa (la limite de rupture R_m étant de 1040 MPa).

Nous pouvons comparer ces résultats avec ceux de Mittemeijer [48]. Ils concernent la détermination des contraintes résiduelles d'un acier de nuance 3,16 $m.\%$Cr,0,2 $m.\%$C nitruré par voie gazeuse. La méthode utilisée est l'analyse des contraintes par diffraction des rayons X. Les plans {220} de la ferrite ont été choisis comme plans de diffraction. L'évolution des contraintes en surface suit la courbe représentée figure 7.23. La variation des contraintes est différente de celle observée par Jones. Les contraintes résiduelles de

[11] **Struers Tech.**, Valhøjs Allé 176 DK-2610 Rødovre/Copenhagen.

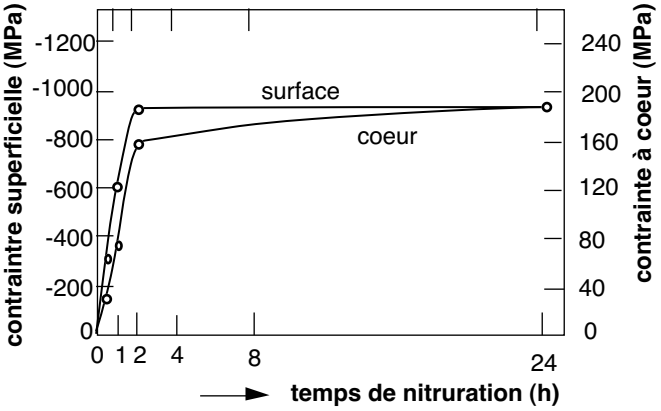


Figure 7.22: *Variation des contraintes résiduelles longitudinales en fonction du temps de nitruration – Analyse des contraintes par la méthode de Sachs.*

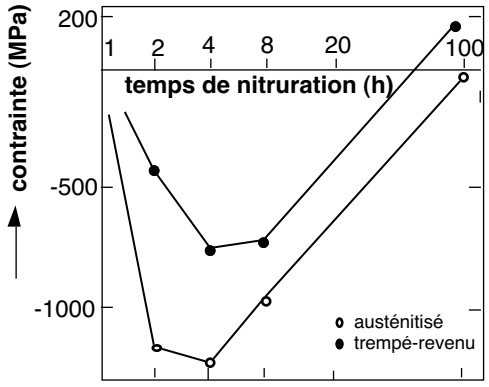


Figure 7.23: *Evolution des contraintes superficielles en fonction du temps de nitruration pour une nuance d'acier ayant subi deux traitements initiaux différents – Analyse des contraintes par diffractrométrie X.*

surface diminuent à partir d'une certaine durée de nitruration ($\approx$ 4 heures). Les résultats sont donc contradictoires.

Afin d'expliquer cette différence importante, il convient de situer l'une par rapport à l'autre les deux méthodes employées pour l'analyse des contraintes. La méthode de Sachs est globale, elle permet de connaître les contraintes résiduelles moyennes (macroscopiques) dans la couche nitrurée. L'analyse des contraintes par diffraction des rayons X ne permet de connaître que les contraintes dans la ferrite. C'est donc une méthode locale. Les différences observées dans le cas de la nitruration correspondent au fait que la couche nitrurée, du moins près de la surface, peut être assimilée à un matériau polyphasé (d'un point de vue mécanique et métallurgique). Ceci est une remarque importante pour la suite de notre problème car il faut connaître les limites de la méthode d'analyse des contraintes par diffractométrie dans le cas des matériaux polyphasés. Il est nécessaire d'étudier les interactions mécaniques entre phases en faisant appel à la mécanique des matériaux hétérogènes.

7.5.3 Conditions opératoires

Le goniomètre utilisé est du type D-500 Siemens avec un détecteur à localisation linéaire. Le montage permet les rotations ϕ, le centrage de la surface de l'échantillon par rapport au centre du goniomètre est automatisé. Les principaux paramètres expérimentaux sont, sauf mention contrainte, les suivantes :

- montage de type Ω, automatique en ψ et ϕ,
- générateur réglé sur 20-30 kV et 30 mA,
- raie $K\alpha$ du rayonnement du chrome,
- filtre arrière de vanadium devant le détecteur linéaire,
- famille de plans diffractants $\{211\}$, angle de diffraction : $2\theta \approx 156°$,
- $\frac{1}{2}S_{2hkl} = 6,19.10^{-6}$ MPa^{-1}, $S_{1hkl} = -1,43.10^{-6}$ MPa^{-1}
- 9 angles ψ avec des oscillations de $\pm 3°$,
- 30-60 secondes d'acquisition par pic (sauf à l'extrême surface où le temps d'acquisition par pic pouvait être de 300 à 800 secondes),
- collimateur donnant une tache de 3 mm de diamètre sur l'éprouvette.

Le flux de photons X était limité, dans tous les cas, pour que le nombre de coups par seconde soit inférieur à 10^4 afin de ne pas saturer le détecteur.

7.6 Analyse des élargissements des profils des pics de diffraction

L'acquisition des pics de diffraction renseigne, de par leur position angulaire, sur l'état de contrainte. L'étude de la forme des pics s'avère intéressante pour comprendre l'état microstructural du matériau étudié. La forme des pics de diffraction est le résultat d'un produit de convolution de trois types de facteurs [49] :

- l'élargissement instrumental qu'il faut corriger avant toute analyse,
- la distribution des compositions et des déformations entre domaines cohérents. Ces effets sont appelés **effets d'ordre 2**. Ils sont négligeables et presque jamais pris en compte car peu de théories existent pour correctement les modéliser,
- la taille et les déformations des domaines cohérents (**effets d'ordre 3**).

On appelle domaine cohérent de diffraction tout volume d'une phase considéré "parfait" exempt de défauts (lacunes, dislocations,...) où la diffraction se produit effectivement.

7.6.1 Déconvolution des pics de diffraction

Ce calcul permet d'analyser et de caractériser les pics de diffraction afin de connaître les différents effets d'élargissement.

Principe

Après soustraction du bruit de fond, correction L.P.A et normalisation (division par l'intensité intégrée), les pics de diffraction obtenus sur l'échantillon analysé et la poudre de référence peuvent être représentés dans le réseau réciproque par des intégrales de Fourier :

$$\text{pour l'échantillon } I(S) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(l, S_n).\exp[-2\pi il(S - S_n)]dl \tag{7.4}$$

$$\text{pour la référence } I_0(S) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_0(l, S_n).\exp[-2\pi il(S - S_n)]dl \tag{7.5}$$

$I(S)$ et $I_0(S)$ sont les intensités normalisées,

$S = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$,

$S_n = \frac{2\sin\theta_n}{\lambda}$ est le barycentre du pic $I(S)$,

l correspond, comme on le verra par la suite, à la distance entre paires de mailles.

θ et λ sont respectivement la position angulaire des pics de diffraction et la longueur d'onde du rayonnement X utilisé. Les intégrales de Fourier $C(l, S_n)$ et $C_0(l, S_n)$ sont représentatifs de la forme des pics $I(S)$ et $I_0(S)$:

$$C(l, S_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(S).\exp[2\pi il(S - S_n)]dS \tag{7.6}$$

$$C_0(l, S_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_0(S).\exp[2\pi il(S - S_n)]dS \tag{7.7}$$

L'intensité diffractée $I(S)$ est la convolution de la fonction étalon $I_0(S)$ avec le pic $I_d(S)$ représentatif de la microstructure de l'échantillon. $C(l, S_n)$ est alors le produit de $C_0(l, S_n)$ par la transformée de Fourier $C_d(l, S_n)$ du profil $I_d(S)$:

$$C_d(l, S_n) = \frac{C(l, S_n)}{C_0(l, S_n)} \tag{7.8}$$

$$I_d(S) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_d(l, S_n).\exp[-2\pi il(S - S_n)]dl \tag{7.9}$$

Il convient de déterminer les intégrales de Fourier $C(l, S_n)$ et $C_0(l, S_n)$ correspondant respectivement au pic analysé et au pic de référence.

Détermination des intégrales de Fourier

Diverses techniques permettent de calculer les intégrales de Fourier [50] [51]. La méthode retenue est basée sur le lissage de chaque pic de diffraction par une courbe mathématique qui est ajustée aux données expérimentales en utilisant une optimisation par les moindres carrés [49].

La courbe mathématique choisie, exprimée dans le réseau réciproque, est alors la suivante :

$$P(\theta) = B(\theta) + L.P.A, : H_0[I(S_1) + 0,5.I(S_2)] \tag{7.10}$$

$P(\theta)$ est le profil de diffraction,

$B(\theta)$ est le bruit de fond supposé linéaire : $B(\theta) = B_0 + B_1 \frac{\theta - \theta_m}{\theta_f - \theta_m}$ avec $\theta_m = \frac{1}{2}(\theta_d + \theta_f)$, θ_d et θ_f étant respectivement le premier et le dernier angle de l'enregistrement.

$L.P.A$ est le produit des coefficients de Lorentz ($\frac{1}{\sin^2\theta\cos\theta}$), de polarisation ($1 + \cos^2 2\theta$) et d'absorption ($1 - \tan\psi\cot\theta$) pour une montage Ω sans monochromateur [52],

H_0 est la hauteur vraie du pic,

$I(S_1)$ et $I(S_2)$ sont respectivement les pics de diffraction normalisés dans le cas d'un doublet Kα_1 et Kα_2 :

$S_1 = \frac{2\sin\theta}{\lambda_1}$,
$S_2 = \frac{2\sin\theta}{\lambda_2}$,

pour un pic de diffraction $I(S) = gI_G(S) + (1-g)I_C(S)$ avec :

$I_G = \exp(-\pi x^2)$ courbe de Gauss,
$I_C = \frac{1}{1+\pi^2 x^2}$ courbe de Cauchy,

où $x = \frac{S - S_n}{\Delta S}$, S_n est le barycentre du profil et ΔS sa largeur intégrale.

Cette formulation a été retenue car elle permet de lisser globalement un profil de diffraction à partir de six paramètres B_0, B_1, S_n, H_0, ΔS et g. Cela limite les temps de calculs. Ces paramètres sont déterminés à partir des enregistrements expérimentaux par une méthode des moindres carrés [49].

7.6.2 Enregistrements expérimentaux

Lors de l'analyse des contraintes résiduelles, les paramètres suivants ont permis de caractériser les pics de diffraction :

- hauteur nette H_0 par soustraction du bruit de fond linéaire,
- largeur intégrale dS par intégration du pic net de diffraction,
- position du pic S_n en calculant le barycentre du pic.

L'analyse des profils des pics de diffraction a été effectuée en utilisant les plans {110} et {220} de la ferrite. Le rayonnement choisi est la radiation CoK_α. Les pics ont été enregistrés sans démontage de l'échantillon en utilisant un diffractomètre Siemens type D-500. La géométrie et les dimensions des échantillons étaient les mêmes que celles des éprouvettes utilisées pour l'analyse des contraintes résiduelles.

7.6.3 Etude des différents élargissements

Depuis ces dernières années peu d'auteurs ont abordé ce thème à cause du nombre imposant de phénomènes physiques entrant en jeu dans l'élargissement des pics de diffraction. Néanmoins, Sprauel a essayé de les répertorier et de répondre à certaines interrogations [49].

Elargissement instrumental

La déconvolution de l'élargissement instrumental nécessite l'enregistrement d'un profil de diffraction obtenu sur un échantillon sans défauts , généralement une poudre de même nature que la pièce étudiée. Ce pic de diffraction est représentatif de l'ensemble des aberrations de l'appareillage comme la fonction spectrale de la source de rayons X, la divergence et la taille du faisceau, la forme de la fente de réception [53] [50] [51] [54].

Effets d'ordre 2

Les élargissements de $2^{\text{ème}}$ordre peuvent être reliés à l'hétérogénéité de composition et de déformation des domaines cohérents :

- Les effets de composition chimique, faisant intervenir des mécanismes de diffusion et de précipitation, dont la caractérisation et la modélisation sont trop complexes, ne peuvent être pris en compte.
- Les effets de déformation liés à deux phénomènes physiques :
  - la polarisation des contraintes macroscopiques résultant de l'anisotropie élastique des domaines cohérents. Cet aspect a été abordé par Sprauel [49] dans le cas d'éprouvettes en acier de nuance 316L et 35CD4 soumises respectivement à des sollicitations de traction uniaxiale et de torsion,
  - les incompatibilités de déformation des domaines cohérents, dont la modélisation est encore trop délicate.

Ces effets d'ordre 2 sont complexes et mal connus. Leurs contributions à l'élargissement des pics de diffractions sont faibles.

Effets d'ordre 3

Les effets d'ordre 3 sur les domaines cohérents sont à la fois :

- un effet de taille des domaines noté $A^{<L>}(l)$,
- un effet de déformation de ces domaines noté $A^{\epsilon}(l, S_n)$.

Warren et Averbach ont montré [54] [55] que la détermination de $A^{<L>}(l)$ et $A^{\epsilon}(l, S_n)$ peut être effectuée en considérant que chaque domaine cohérent est constitué de colonnes de mailles orthorhombiques, fictives, de longueur L et perpendiculaires au plan réflecteur (hkl). L'effet global peut être représenté, dans le réseau réciproque, par la fonction :

$$A(l, S_n) = A^{<L>}(l).A^{\epsilon}(l, S_n) \tag{7.11}$$

La fonction $A(l, S_n)$ correspond en fait à la partie réelle des coefficients de Fourier $C_d(l, S_n)$ si l'on considère les fautes d'empilement comme négligeables dans le matériau. L'effet de taille est défini par la valeur moyenne de L, notée $< L >$ et par leur distribution $p(L)$. La fonction $A^{<L>}(l)$ est proportionnelle à la distribution des paires de mailles distantes de l et vérifie les conditions suivantes :

$$A^{<L>}(l) = \int_{i=1}^{\infty} \frac{(i-1)p(i)}{< L >} di \tag{7.12}$$

$$A^{<L>}(0) = 1 \tag{7.13}$$

$$\frac{dA^{<L>}(0)}{dl} = \frac{-1}{< L >} \tag{7.14}$$

$$\frac{d^2A^{<L>}(l)}{dl^2} = \frac{p(l)}{< L >} \tag{7.15}$$

Figure 7.24: *Schématisation des domaines cohérents de diffraction.*

Pour définir $A^{\epsilon}(l, S_n)$ on décompose chaque colonne diffractante en éléments E_l de longeur l située à une distance x par rapport à la base de la colonne. Chaque élément est déformé élastiquement, dans la direction normale au plan réflecteur, d'une valeur moyenne ϵ_{E_l} (figure 7.24). L'effet de déformation est alors caractérisé par la moyenne quadratique $< \epsilon^2 > (l)$ des déformations ϵ_{E_l}. Pour une distance l donnée, $< \epsilon^2 > (l)$ intègre toutes les colonnes de longueur L supérieure ou égale à l, et à l'intérieur d'une colonne, tous les éléments possibles, pour x variant de 0 à $L - l$:

$$< \epsilon^2 > (l) = \int_{L=l}^{\infty} \int_{x=0}^{L-l} \frac{\epsilon_{E_l}^2 . dx . p(L) . dL}{\int_{L=l}^{\infty} (L-l) . p(L) . dL} \tag{7.16}$$

Si la fonction de distribution des déformations ϵ_{E_l} est gaussienne, la fonction $A^{\epsilon}(l, S_n)$ s'écrit :

$$A^{\epsilon}(l, S_n) = \exp[-2\pi^2 l^2 S_n^2 < \epsilon^2 > (l)] \tag{7.17}$$

on remarque que :

Figure 7.25: *Analyse de Fourier d'un échantillon de tungstène écroui (d'après Sprauel).*

$$\ln[A(l, S_n)] = \ln[A^{<L>}(l)] - 2\pi^2 l^2 S_n^2 <\epsilon^2> (l) \tag{7.18}$$

Cette relation montre la séparation de l'effet de taille $A^{<L>}(l)$ et de l'effet de déformation $<\epsilon^2>(l)$. Pour chaque valeur de l, la représentation graphique de $\ln[A(l, S_n)]$ en fonction de S_n^2 donne une droite (figure 7.25) de pente $-2n^2l^2 <\epsilon^2> (l)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln[A^{<L>}(l)]$. Le tracé de ces droites $\ln[A(l, S_n)] = f(S_n^2)$ permet de calculer les fonctions $A^{<L>}(l)$ et $<\epsilon^2>(l)$.

La fonction $A(l, S_n)$ est, en fait, déduite des intégrales de Fourier, pour au moins deux valeurs distinctes de S_n,qui correspondent à la déconvolution de deux profils de diffraction $\{h_1k_1l_1\}$ et $\{h_2k_2l_2\}$ différents. Dans le cas des systèmes cristallins anisotropes, il ne sera pas possible de choisir ces indices de façon quelconque. Il faudra analyser la même famille de plans cristallographiques pour divers ordres de réflexion. Dans le cas des matériaux à symétrie cubique, seuls les deux premiers ordres pourront être utilisés en pratique. La détermination des intégrales de Fourier $A^{<L>}(l)$ est alors nécessaire pour l'analyse des profils.

7.7 Analyse des contraintes par la méthode du trou incrémental

Cette méthode d'analyse est basée sur l'enregistrement des déformations lors du perçage d'un trou à fond plat. L'enregistrement s'effectue au fur et à mesure que le trou est percé, on parle alors de trou incrémental. Ces déformations ont pour origine le rééquilibrage mécanique des contraintes dans toutes les sections de la pièce lors de l'enlèvement de matière [56][57].

7.7.1 Principe

Dans la pratique, une rosette à trois jauges est collée à la surface de la pièce. Le trou à fond plat (de géométrie contrôlée) est percé incrémentalement perpendiculairement à la surface (figure 7.26). Dans le cas d'un chargement axisymétrique, les déformations

enregistrées par les trois jauges de la rosette, situées à égale distance de l'axe du trou, sont identiques. Dans ce cas bien précis, les hypothèses du calcul de la relaxation des contraintes sont les suivants :

- loi de comportement élastique linéaire,
- matériau isotrope,
- toutes les directions orthogonales à l'axe du trou sont des directions principales,
- les contraintes radiales et orthoradiales sont égales.

Les contraintes correspondantes dans la couche j sont notées σ_j. Soit ϵ_i la déformation d'une jauge qui correspond à la différence entre les déformations après perçage d'une hauteur h_i et les déformations avant tout perçage. La couche j de profondeur Δh_j était soumise avant tout perçage à des contraintes uniformes σ_j. A toutes ces déformations viennent s'ajouter la différence entre les déformations du trou de hauteur h_i soumis à l'action de la couche enlevée j sur la surface intérieure du trou et les déformations du trou non soumis à cette action. Ces déformations sont notées ϵ_{ij}.

Le principe de superposition, compte tenu des hypothèses, permet de lier ϵ_i et ϵ_{ij} ainsi que ϵ_{ij} et σ_j par les relations :

$$\epsilon_i = -\sum_{j=1}^{j=i} \epsilon_{ij} \tag{7.19}$$

$$\epsilon_{ij} = H_{ij}\sigma_j \tag{7.20}$$

H_{ij} est le coefficient d'influence de la couche j sur le trou i. Ce coefficient est fonction de la géométrie du trou, de la géométrie et de l'emplacement des jauges et des caractéristiques élastiques du matériau.

Le problème revient, alors, à calculer les coefficients d'influence. Pour cela, on fait l'hypothèse que l'action de la couche enlevée j sur la surface intérieure du trou est équivalente à une pression p_j uniforme. L'utilisation de codes d'éléments finis permet de calculer les déformations de la jauge ϵ_{ij} à partir des déplacements radiaux u aux rayons r_i et r_e :

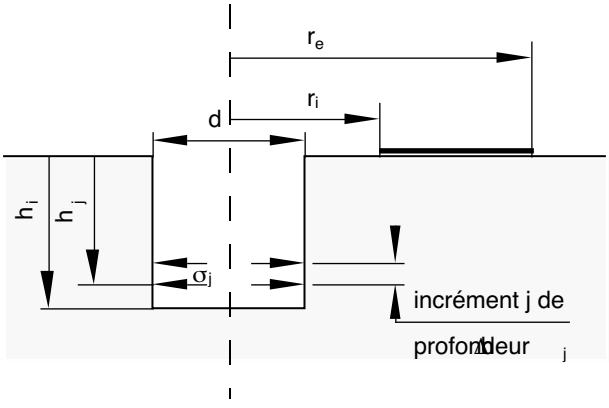


Figure 7.26: *Principe de l'analyse des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental.*

$$\epsilon_{ij} = \frac{u_{r_e} - u_{r_i}}{r_e - r_i} \tag{7.21}$$

Les coefficients d'influence sont donnés par la relation :

$$H_{ij} = \frac{\epsilon_{ij}}{p_j} \tag{7.22}$$

7.7.2 Limites de la méthode

Les limitations de la méthode sont nombreuses :

1. Il est difficile de garder une géométrie du trou constante durant toute l'expérimentation à cause de l'usure du foret,

2. La méthode ne peut pas donner une valeur correcte des contraintes résiduelles dans les 100 premiers micromètres proches de la surface. Les contraintes superficielles ne sont pas accessibles.

3. Malgré toutes les précautions prises, l'usinage du trou engendre, très certainement, des contraintes résiduelles et modifie donc le champ de contraintes initial analysé.

4. Les calculs ont été faits en considérant une relaxation élastique des contraintes. Cela n'est pas toujours le cas. En particulier, si le gradient de contrainte est important, le relâchement peut être élastoplastique.

5. La modélisation ne tient pas compte de l'évolution des caractéristiques élastiques de la couche nitrurée en fonction de la profondeur.

7.7.3 Paramètres expérimentaux

La détermination des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental a été effectuée sur des échantillons ayant la même géométrie que ceux utilisés pour l'analyse des contraintes par diffraction des rayons X. Le diamètre du foret employé est de 1,6 mm. Les trous ont été percés sur une fraiseuse verticale jusqu'à une profondeur de 0,75 mm. Les jauges qui ont permis d'enregistrer les déformations sont de type TEA 06 062 RK120 de Vishay Micromesures[12]. L'alignement du foret avec la jauge a été fait optiquement. Le point de tangence entre le foret et la surface de la pièce a été déterminé en se servant du contact pièce/foret comme interrupteur dans un circuit électrique.

7.7.4 Analyse des contraintes résiduelles de nitruration

Calcul des coefficients H_{ij}

La détermination de ces coefficients a été faite pour un foret de 1,6 mm de diamètre. La figure 7.27 montre le maillage utilisé pour définir le trou. Le calcul par éléments finis a été effectué avec le logiciel Accor 2D d'Ithec[13] en mode axisymétrique. Les caractéristiques élastiques ont été prises identiques dans toute la section étudiée ($E = 210000$ MPa, $\nu =$

[12] **Vishay-Micromesures**, 98, boulevard Gabriel Péri B.P.51 F-92242 Malakoff.
[13] **Ithec**, 80, rue de Paris F-93100 Montreuil.

0, 3). En la réalité, il faudrait tenir compte de leur évolution en fonction de la profondeur à cause des précipités formés qui ont des caractéristiques élastiques très différentes par rapport à la matrice ferritique.

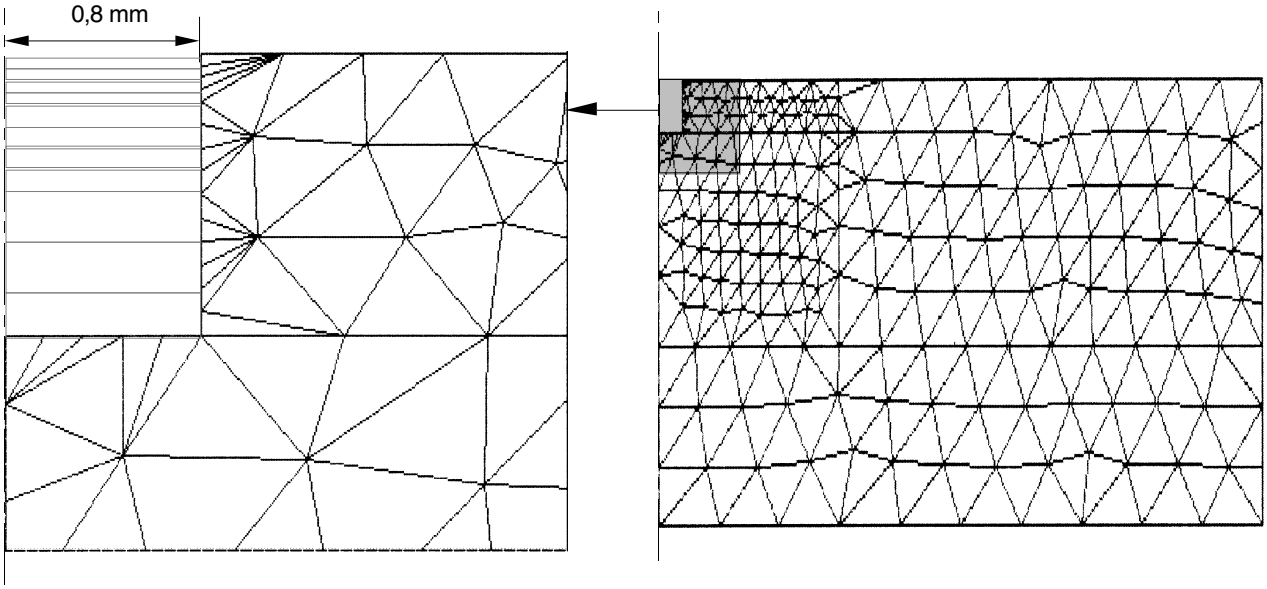


Figure 7.27: *Maillage utilisé pour le calcul des coefficient H_{ij}.*

La matrice des coefficients d'influence calculée est donnée ci-dessous. Elle correspond aux différents incréments de profondeur définis dans le vecteur colonne z_{inc}.

$$H_{ij} = \begin{pmatrix} -0,07102 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,08264 & -0,07564 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,09363 & -0,08646 & -0,07643 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,1035 & -0,09618 & -0,08631 & -0,07468 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,1197 & -0,1121 & -0,1027 & -0,09188 & -0,1498 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,1338 & -0,1256 & -0,1161 & -0,1056 & -0,182 & -0,1401 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -0,1441 & -0,136 & -0,1264 & -0,1153 & -0,2037 & -0,1669 & -0,1248 & 0 & 0 & 0 \\ -0,1506 & -0,1424 & -0,1328 & -0,1232 & -0,2175 & -0,1844 & -0,1478 & -0,1056 & 0 & 0 \\ -0,1605 & -0,1522 & -0,1425 & -0,1328 & -0,2376 & -0,2048 & -0,1709 & -0,1352 & -0,1763 & 0 \\ -0,1656 & -0,1573 & -0,149 & -0,1377 & -0,2486 & -0,2169 & -0,1834 & -0,1494 & -0,215 & -0,1182 \end{pmatrix} .10^6$$

$$z_{inc} = \begin{pmatrix} 50 \\ 100 \\ 150 \\ 200 \\ 300 \\ 400 \\ 500 \\ 600 \\ 800 \\ 1000 \end{pmatrix} ; z_{calc} = \begin{pmatrix} 25 \\ 75 \\ 125 \\ 175 \\ 250 \\ 350 \\ 450 \\ 550 \\ 700 \\ 900 \end{pmatrix}$$

Avec ce résultat les contraintes résiduelles peuvent être calculées à la profondeur z_{calc} moyenne entre deux incréments successifs. Par contre l'enregistrement des déformations devra se faire à l'incrément considéré.

Evolution des contraintes résiduelles

Lors du perçage du trou, les déformations ont été enregistrées sur les trois jauges qui composent la rosette utilisée. Le calcul des contraintes a été fait en multipliant l'inverse de la matrice H_{ij} par la moyenne des déformations enregistrées. En effet, le traitement est axisymétrique, les déformations enregistrées par les 3 jauges doivent être semblables. La figure 7.28 montre l'évolution des contraintes résiduelles déterminées par la méthode du trou et par diffraction des rayons X.

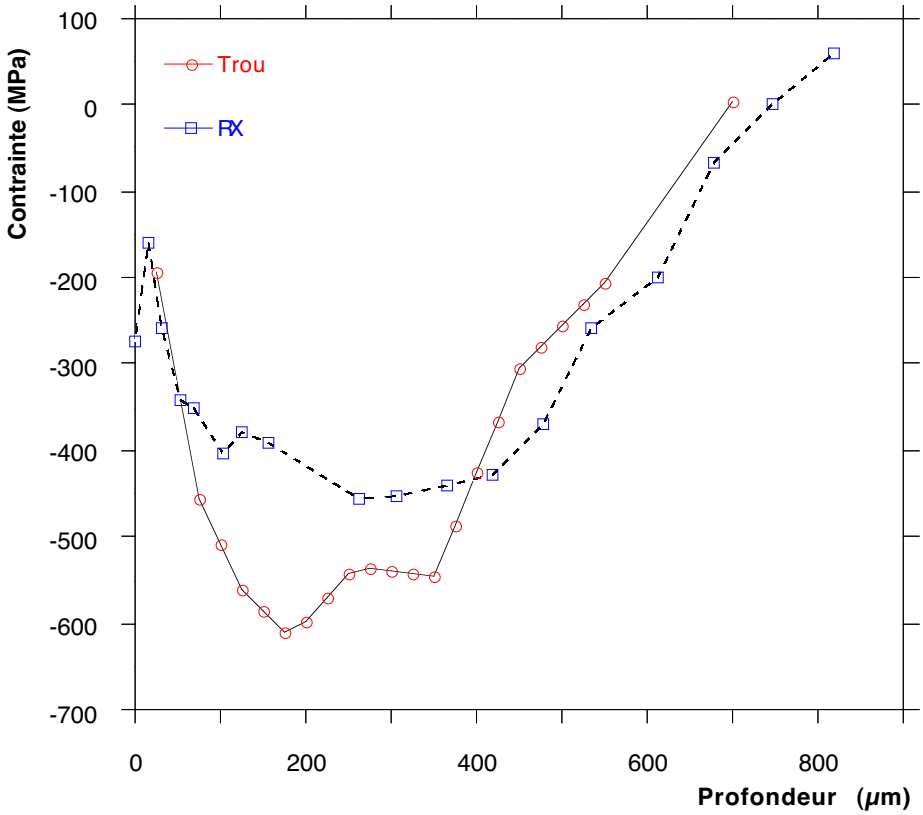


Figure 7.28: *Profil des contraintes résiduelles de nitruration déterminées par la méthode du trou incrémental. Nitruration 100 heures à 560 °C*

On peut remarquer que le profil de contraintes a une allure identique à celui déterminé par diffraction des rayons X. Cependant, la valeur du minimum de contraintes est différent. L'étendue du champ des contraintes est identique.

Chapitre 8

Etudes expérimentales

8.1 Influence du temps de nitruration

L'évolution des contraintes résiduelles dans la couche nitrurée dépend des différents paramètres de nitruration (temps, taux de dissociation, température, ...). Dans bien des cas industriels, les plages de variation de la température et du taux de dissociation sont limitées par les automatismes de conduite des fours de nitruration. Seul le temps de nitruration peut varier dans des proportions importantes. La température de nitruration retenue est 560 °C.

La détermination des profils des contraintes a été effectuée par diffraction des rayons X en utilisant les échantillons décrits paragraphe 6.1. Les paramètres d'acquisition sont ceux définis au paragraphe 7.5.3. L'allure des profils des contraintes résiduelles comme le montre la figure 8.1 est différente lorsque la durée de nitruration varie. Le tableau 8.1 donne le sens de variation des paramètres caractéristiques des profils de contraintes lorsque la durée de nitruration T_n augmente.

En proche surface, l'utilisation de temps d'acquisition importants a permis de connaître l'évolution du champ des contraintes dans la couche de combinaison. La figure 8.2 donne l'évolution des contraintes pour deux durées de nitruration. L'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion constitue une zone de transition où les contraintes résiduelles passent par un minimum en compression. Ce fort gradient de contraintes doit, très certainement, avoir une importance dans la tenue mécanique de la couche de combinaison. Ce type d'évolution rappelle les évolutions du champ des contraintes que l'on observe dans les dépôts assistés par plasma par exemple.

La fraction volumique de la ferrite en proche surface n'est pas très importante. On est typiquement dans le cas d'un matériau polyphasé. L'analyse des contraintes ne porte que sur une seule phase. Les contraintes ainsi déterminées ne correspondent très certainement

Paramètres	T_n ↗
σ_M	↘
z_M	↗
z_e	↗
σ_s	↘
↗: augmentation, ↘: diminution	

Tableau 8.1: *Evolution des paramètres des profils du champ des contraintes en fonction de la durée de nitruration.*

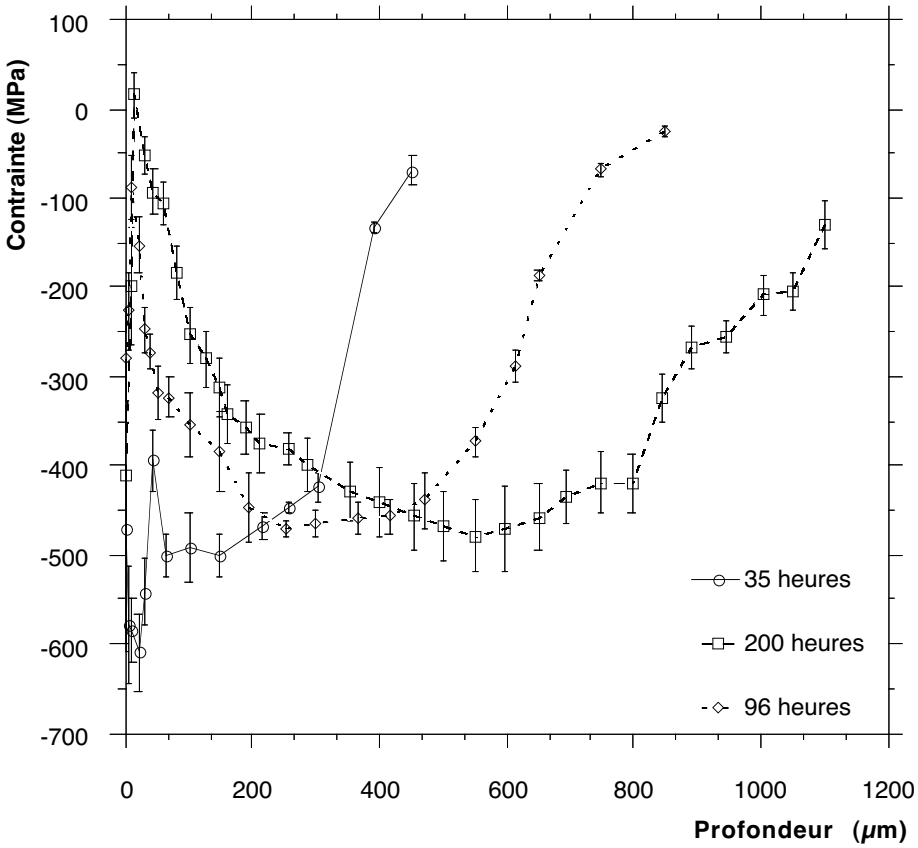


Figure 8.1: *Evolution des profils des contraintes résiduelles en fonction de la durée de nitruration.*

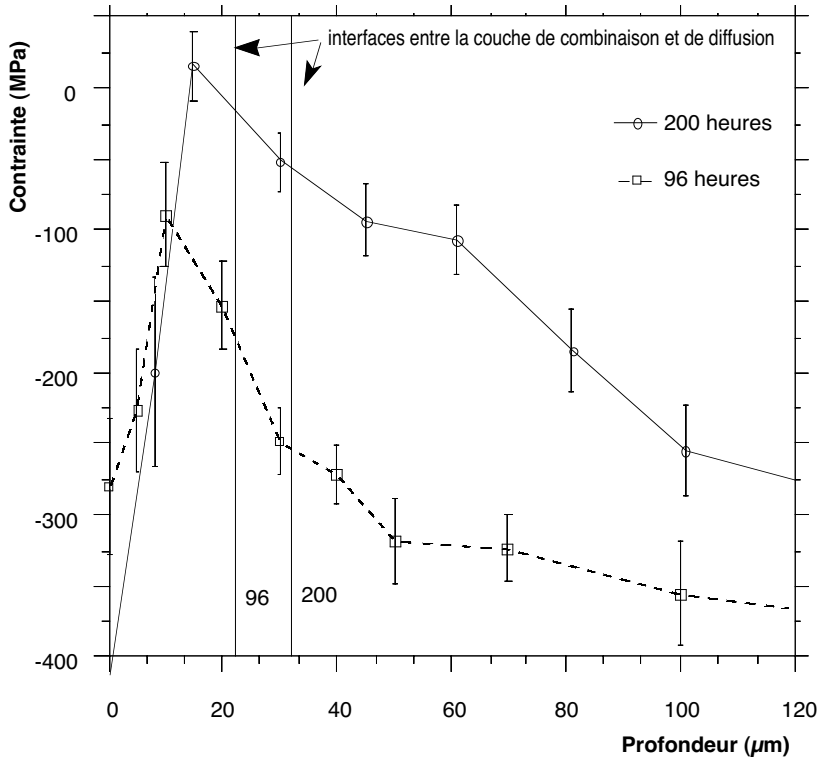


Figure 8.2: *Allure du profil des contraintes résiduelles dans la ferrite à l'interface couche de combinaison et couche de diffusion pour deux durée de nitruration différents.*

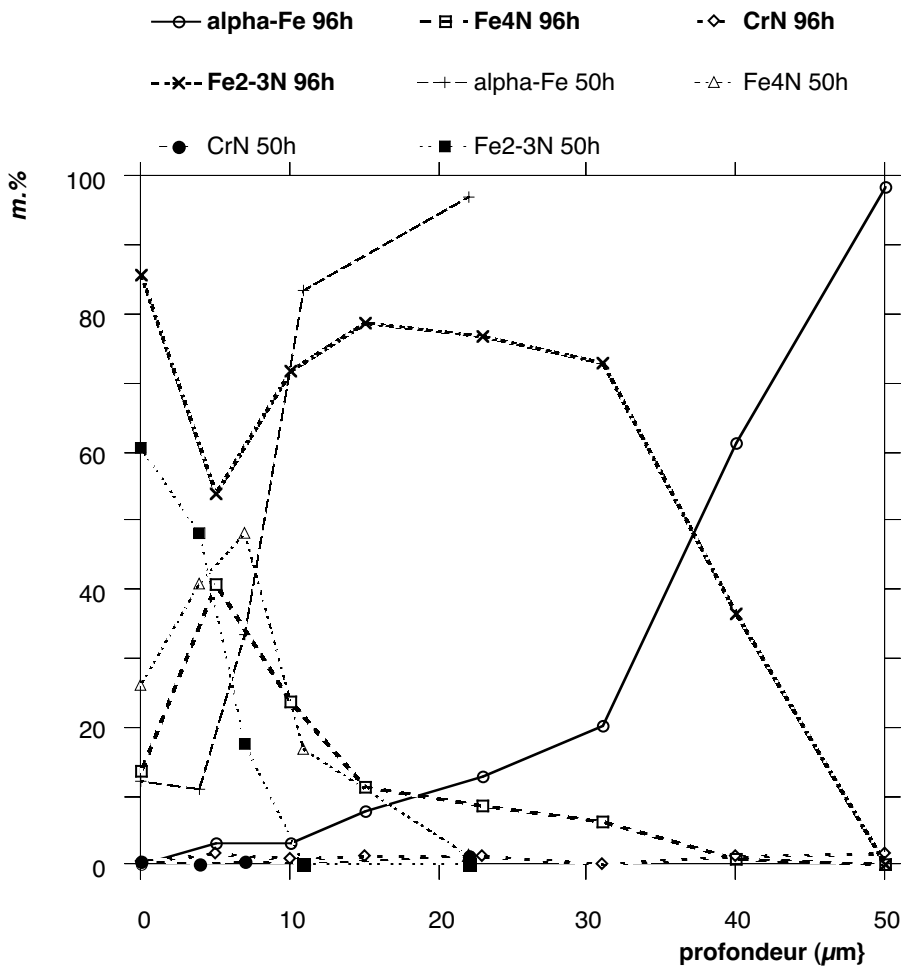


Figure 8.3: *Evolution de la nature et de la fraction volumique des différentes phases cristallines constituant la couche de combinaison.*

pas aux contraintes macroscopiques. La détermination des contraintes résiduelles dans d'autres phases cristallines n'est pas toujours possible pratiquement. La nature et la composition des différentes phases évoluent de façon importante en proche surface comme le montre la figure 8.3. Par ailleurs, compte tenu des équipements d'analyse des contraintes utilisés, il n'est pas envisageable de déterminer des contraintes résiduelles dans une phase cristalline lorsque sa fraction volumique est inférieure à 5 %.

La profondeur efficace de nitruration est déterminée par l'analyse des profils de microdureté de la couche nitrurée. La figure 8.4 représente l'évolution de la dureté en fonction de la profondeur pour les différentes durées de nitruration. La valeur de la profondeur conventionnelle de nitruration en fonction du temps de nitruration est donnée tableau 8.2 ($HV = HV_{cœur} + 100$ HV). La particularité des profils de microdureté de nitruration vient du pseudo-palier que l'on peut remarquer à mi-profondeur de la couche nitrurée. Il est situé à peu près à la même profondeur que le maximum de contraintes de compression.

Cette remarque est renforcée si l'on analyse les profils des largeurs intégrales des pics de diffraction (figure 8.5). Ce paramètre est un indicateur de l'état microstructural du matériau. Il semblerait qu'à mi-profondeur de la couche nitrurée il y ait une région où l'évolution microstructurale du matériau soit peu importante. Par ailleurs, cette zone correspond à une surcarburation de la matrice.

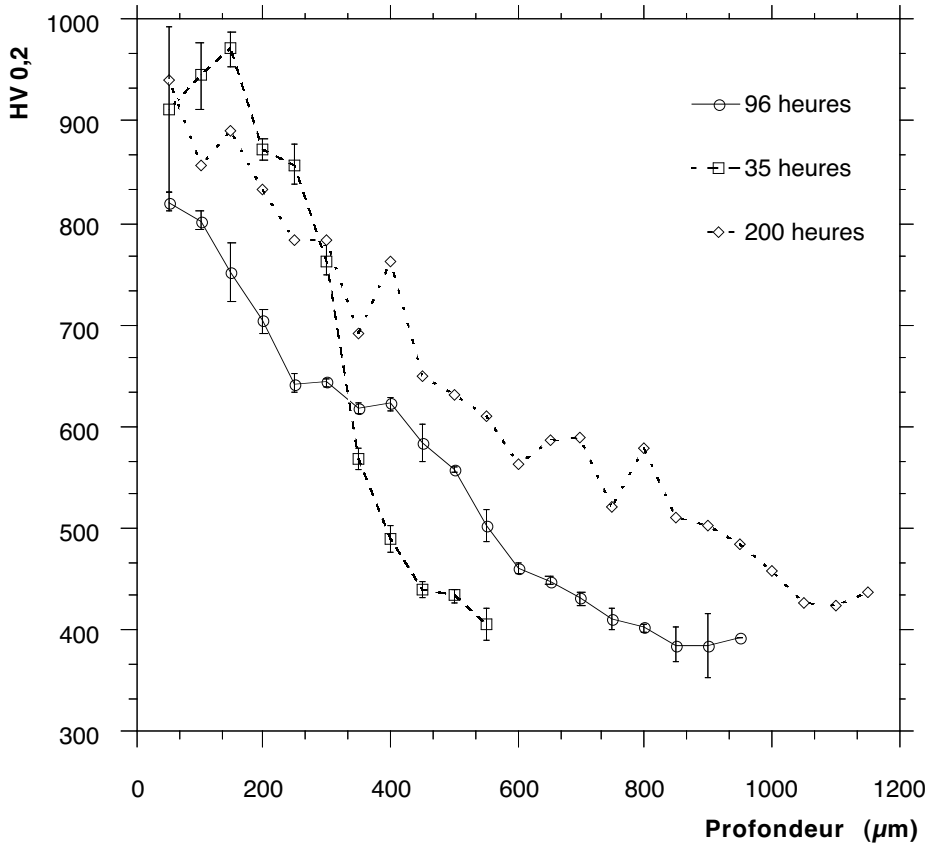


Figure 8.4: *Profil de microdureté Vickers dans la couche nitrurée pour différentes durées de nitruration.*

Temps (h)	z_e (μm)
35	410
96	600
200	860

Tableau 8.2: *Profondeur conventionnelle de nitruration en fonction du temps de nitruration*

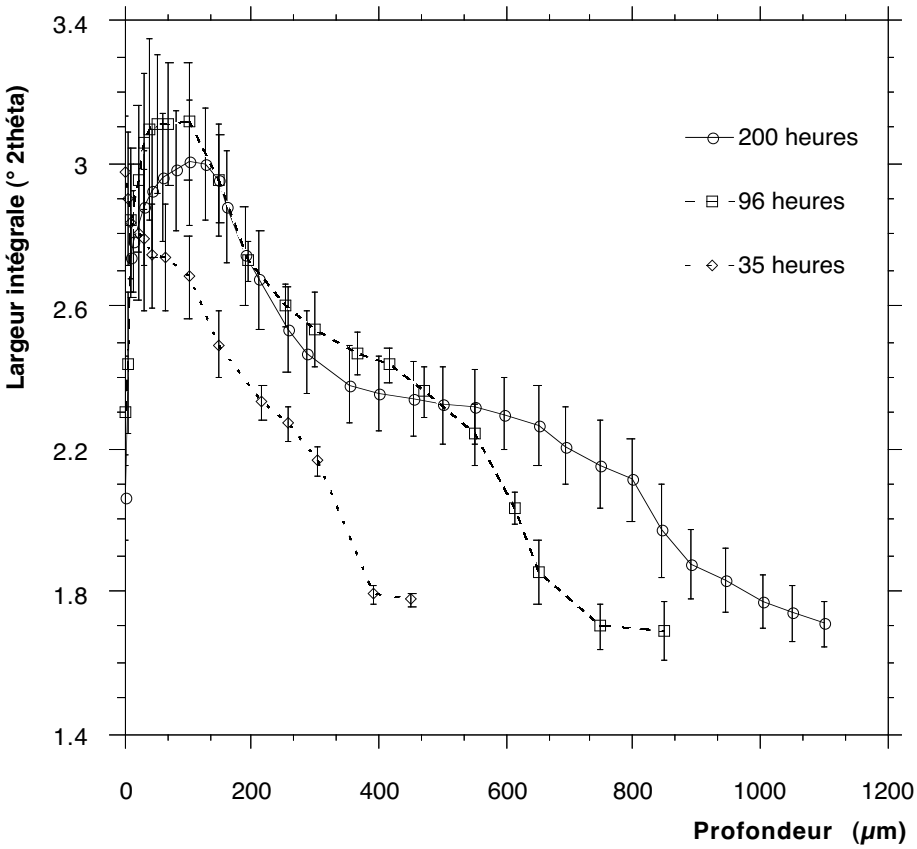


Figure 8.5: *Evolution de la largeur intégrale des pics de diffraction dans la couche nitrurée pour différents temps de nitruration.*

La figure 8.6 montre parallèlement l'évolution des profils de la fraction massique du carbone et de l'azote, des contraintes résiduelles, des largeurs intégrales et de la microdureté pour un même échantillon nitruré 96 heures à 560 °C.

On peut distinguer 4 zones dans la couche nitrurée :

Zone I. Elle correspond à la couche de combinaison. La fraction volumique des nitrures est importante. Au voisinage de l'interface avec la couche de diffusion le champ de contraintes présente un gradient important.

Zone II. Elle présente un phénomène de décarburation, la fraction massique d'azote diminue de façon importante pour atteindre un palier. Les contraintes résiduelles augmentent.

Zone III. Le profil des contraintes de compression présente un maximum. Un pseudo-plateau est à remarquer sur les profils de microdureté et de largeur intégrale.

Zone IV. La concentration en azote, les contraintes, la microdureté et les largeurs intégrales diminuent pour atteindre les valeurs du métal de base. La fraction massique du carbone passe par un maximum avant d'atteindre celle du métal de base, on peut évoquer un phénomène de surcarburation.

8.2 Influence du carbone

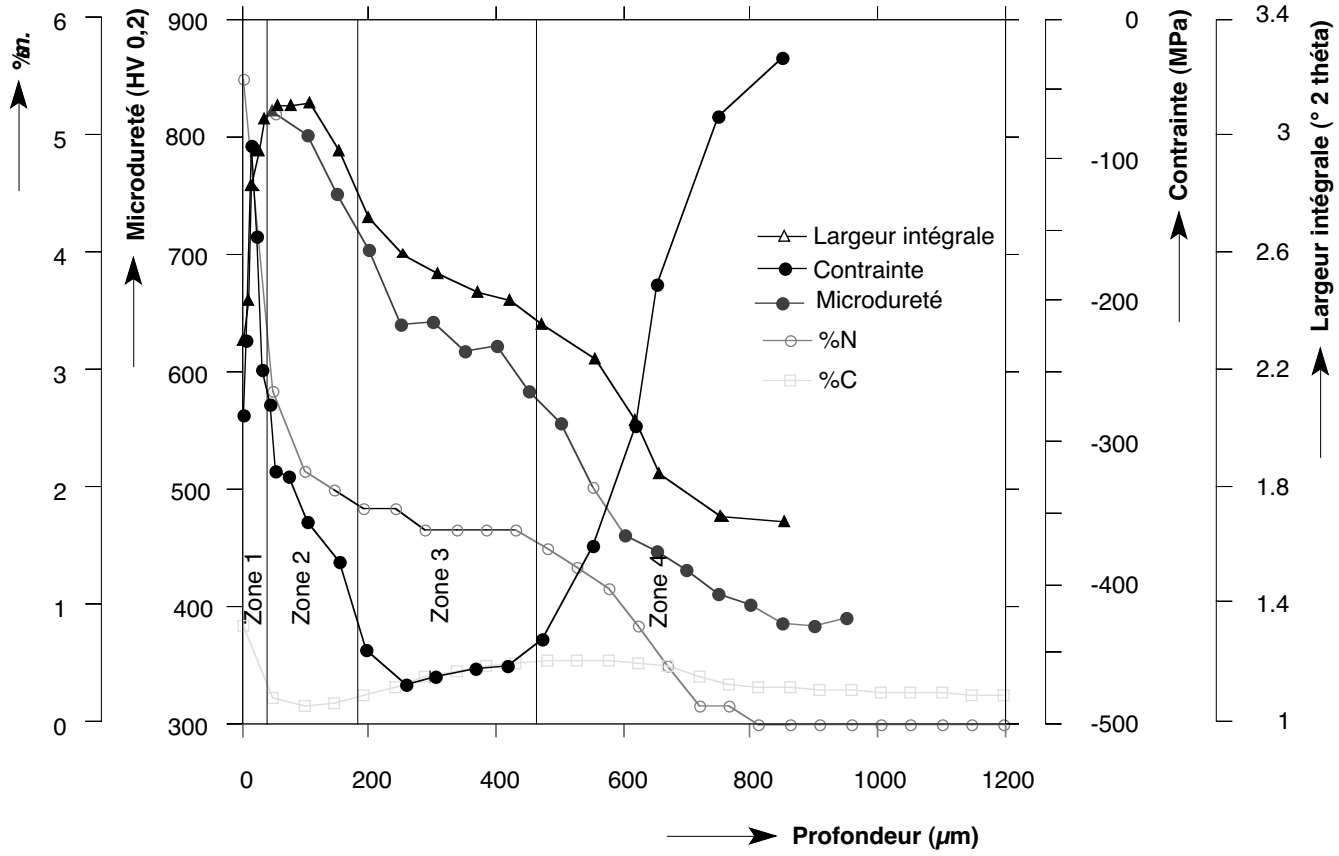


Figure 8.6: *Parallèle entre les différentes mesures et analyses effectuées sur un échantillon nitruré. Nitruration à la température de 560° C durant 100 heures.*

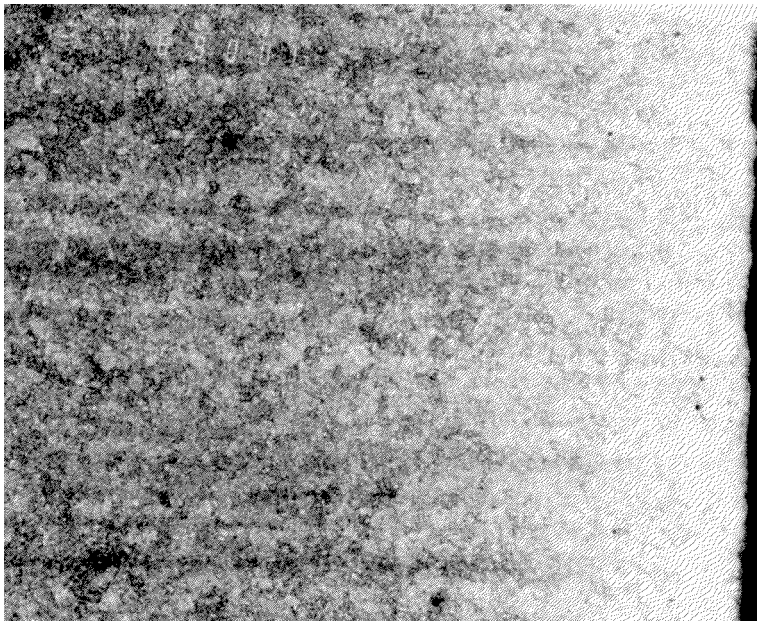


Figure 8.7: *Etendue de la décarburation superficielle avant nitruration (*×200*).*

Afin de se rendre compte de l'influence du carbone sur la diffusion de l'azote, il a été envisagé de nitrurer un échantillon en acier de nuance 32CDV13 ayant été préalablement décarburé. La décarburation a été faite sous air à la température de 930°C durant 3 heures. La photographie 8.7 montre la zone décarburée avant nitruration. Après ce traitement, l'échantillon a subi la gamme classique de caractérisation et de nitruration. Le temps de nitruration retenu est de 96 heures et la température de 560°C.

8.2.1 Observation

La micrographie 8.8 met en évidence, dans la couche nitrurée, des plages de ferrite de taille relativement importante. Près de la surface, on peut noter un grossissement important du grain. En sous-couche, à proximité du front de diffusion de l'azote, de fins précipités apparaissent de couleur noire sur la photographie. Les nitrures aux joints de grains sont très fins.

La profondeur efficace de nitruration est plus importante que celle obtenue après nitruration sans décarburation comme le montre le profil de microdureté de la figure 8.9. L'effet d'une décarburation semble avoir amélioré la cinétique de diffusion de l'azote. En surface la dureté est plus importante malgré la teneur en carbone plus faible. Cela peut être attribué aux fins précipités formés.

L'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X met en évidence l'augmentation des contraintes de compression comme le montre la figure 8.10.

8.2.2 Conséquences

Ces diverses observations démontrent que l'effet du carbone sur la diffusion de l'azote n'est pas négligeable. L'augmentation de la dureté peut être attribuée à une précipitation plus fine des nitrures. Cela semble être en relation avec l'augmentation des contraintes résiduelles de compression.

8.3 Relaxation thermique des contraintes résiduelles

Les phénomènes de relaxation des contraintes résiduelles abordés au paragraphe 3.2, sont très importants pour la compréhension des différents mécanismes générant le profil de contraintes résiduelles dans les couches nitrurées. Hekker [58] attribue la diminution des contraintes, à la surface de la pièce, à des phénomènes de relaxation de contraintes (réduction de l'énergie stockée dans l'échantillon). William attribue l'origine de cette relaxation à une précipitation discontinue des nitrures de chrome CrN [59]. Les précipités cohérents sont remplacés par des précipités de forme lamellaire et, simultanément, la saturation en azote de la matrice ferritique diminue. Afin de connaître les cinétiques de relaxation des contraintes, une étude a été envisagée.

8.3.1 Echantillons

L'étude de la relaxation thermique des contraintes résiduelles permet d'évaluer l'influence du couple temps-température sur leur intensité. Les essais ont été effectués avec des échantillons dont la géométrie est définie figure 8.11. Ces échantillons sont tirés de barreaux cylindriques à méplats qui ont été cuivrés sur toutes leurs faces après avoir subi le

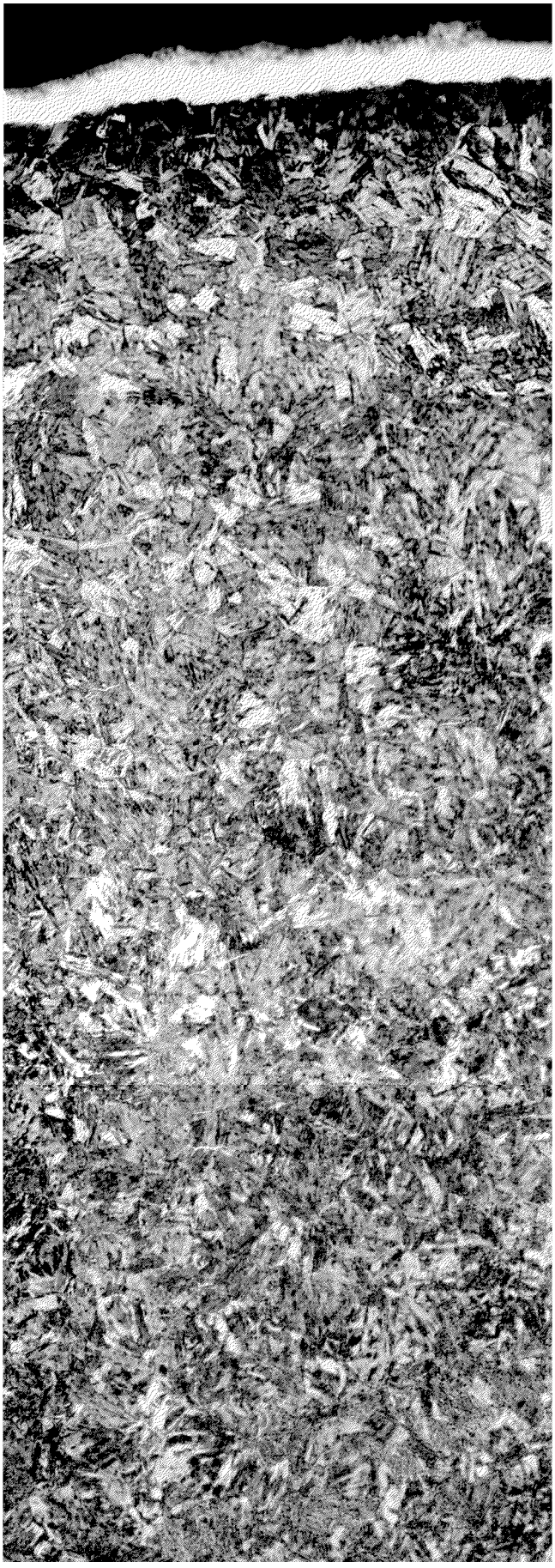


Figure 8.8: *Micrographie de la couche nitrurée ayant été au préalablement décarburée (x500)*

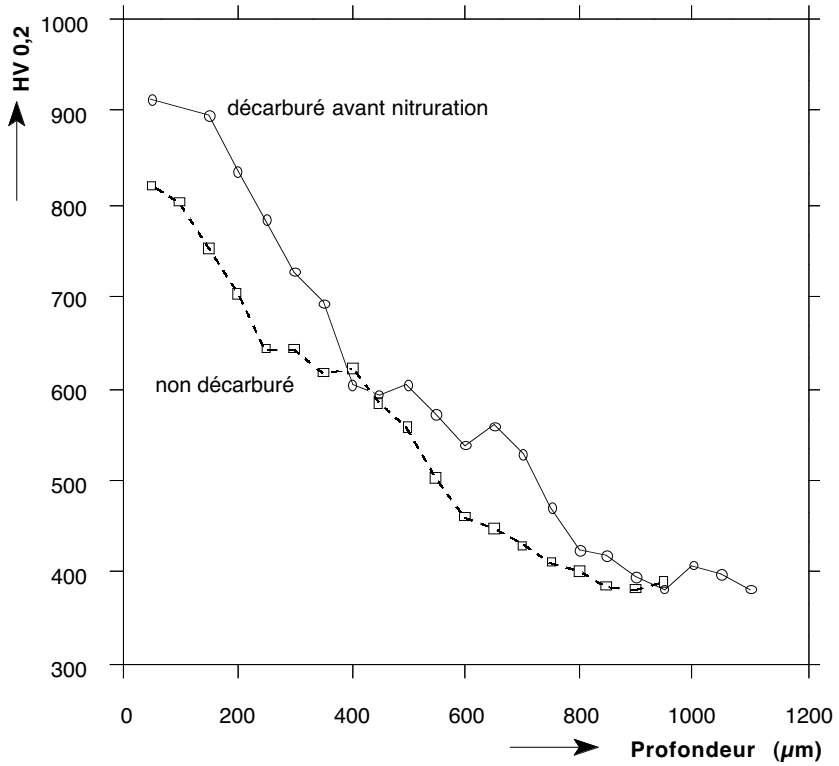


Figure 8.9: *Profils de microdureté d'une couche nitrurée décarburée et non décarburée avant traitement de nitruration.*

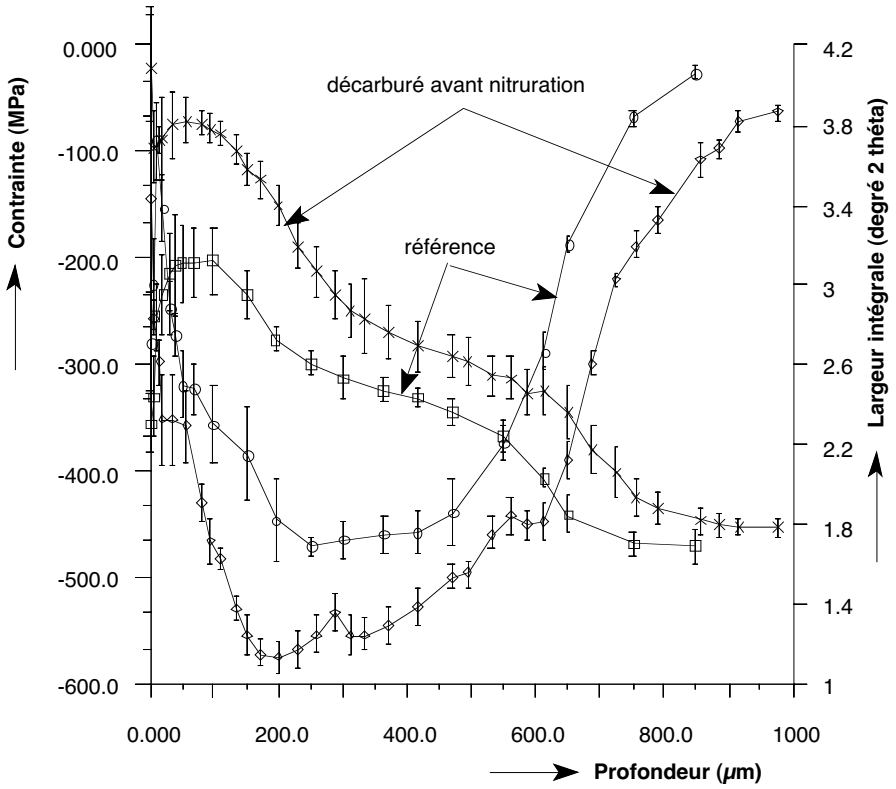


Figure 8.10: *Profils des contraintes résiduelles et des largeurs intégrales d'une couche nitrurée décarburée et non décarburée avant traitement de nitruration.*

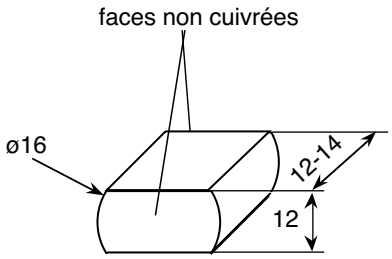


Figure 8.11: *Echantillon employé lors des essais de relaxation.*

		Température (°C)				
T		400	450	500	525	550
e	25			•	•	•
m	50	•	•	•	•	•
p	85	•	•	•	•	•
s	120	•	•	•	•	•
(h)	200		•			

Tableau 8.3: *Différentes combinaisons temps-température pour les essais de relaxation.*

cycle normal de nitruration. Le cuivrage a permis d'utiliser un four à moufle classique, sous air calme, afin d'éviter des problèmes d'oxydation superficielle.

Le tableau 8.3 donne les différentes combinaisons temps-température exploitées lors des essais. La température a été fixée entre 400°et 550°C. La limite inférieure de 400°C ($\approx \frac{T_f}{2,6}$) correspond à une température où les phénomènes de relaxation sont encore significatifs pour des temps raisonnables (inférieurs à une semaine de traitement). La température supérieure correspond à peu près à la température de nitruration et reste inférieure à la température de la transformation eutectique (≈570-580°C). Les temps de relaxation sont compris entre 10 et 120 heures.

La figure 8.12 schématise l'évolution moyenne de la température des échantillons en fonction du temps lors de la chauffage et du refroidissement. Les vitesses de chauffe et de refroidissement sont respectivement de l'ordre de 20-25°C.min^{-1} et 15-20°C.min^{-1}. Ces vitesses sont relativement faibles pour éviter tout choc thermique. La régulation de température était dans le four de l'ordre de ±5°C. Le contrôle de température a été effectué en positionnant, à proximité de l'échantillon, un thermocouple associé à un enregistreur.

Après le traitement de relaxation, les échantillons ont été décuivrés en employant une solution d'oxyde de chrome dans l'acide nitrique.

8.3.2 Mesures effectuées

Analyse de contraintes par diffraction des rayons X

Les échantillons ont été enrobés à chaud dans une résine époxy afin de pouvoir polir correctement et électrochimiquement la surface à analyser (figure 8.13). L'analyse des contraintes a été complétée par un calcul de correction d'enlèvement de matière. Les conditions opératoires sont celles définies au paragraphe 7.5.3. Une vingtaine de points par profil a permis de tracer l'évolution des contraintes en fonction de la profondeur. Les mesures près de la surface ont nécessité des temps d'acquisition par pic relativement im-

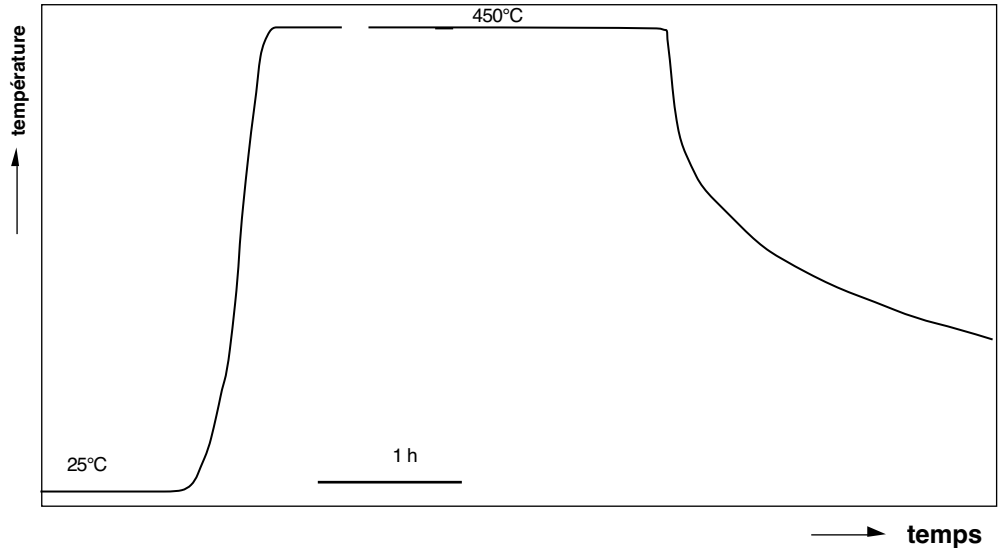


Figure 8.12: *Evolution de la température durant les cycles de relaxation.*

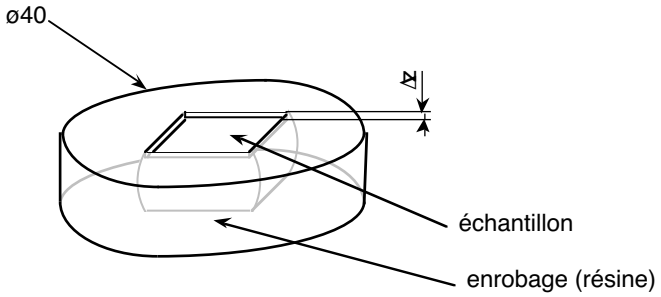


Figure 8.13: *Echantillons utilisés pour l'analyse des contraintes par diffraction des rayons X.*

portants (300 à 500 s par pic) à cause du caractère polyphasé de la couche de combinaison.

Profil de contrainte D'une manière générale l'allure des profils est schématisée figure 8.14. Les constatations suivantes peuvent être faites :

- le profil comporte deux extrema :
  - l'un est situé près de la surface (40-60 μm), il correspond à un maximum, noté σ_{Max}, qui parfois peut être de traction,
  - l'autre dans la couche de diffusion (450-550 μm), il correspond au minimum de contrainte, noté σ_{min},.
- la valeur de la contrainte superficielle σ_s est généralement inférieure à σ_{Max}.

La figure 8.14 montre, aussi, l'influence du temps et de la température sur l'intensité des contraintes superficielles et des deux maxima. Le temps et la température ont une influence similaire sur l'intensité des contraintes résiduelles qui diminue lorque ces deux facteurs augmentent seuls et/ou simultanément. La position des maxima est, alors, décalée vers le cœur de la pièce. Les résultats complets sont en annexe A.1.1.

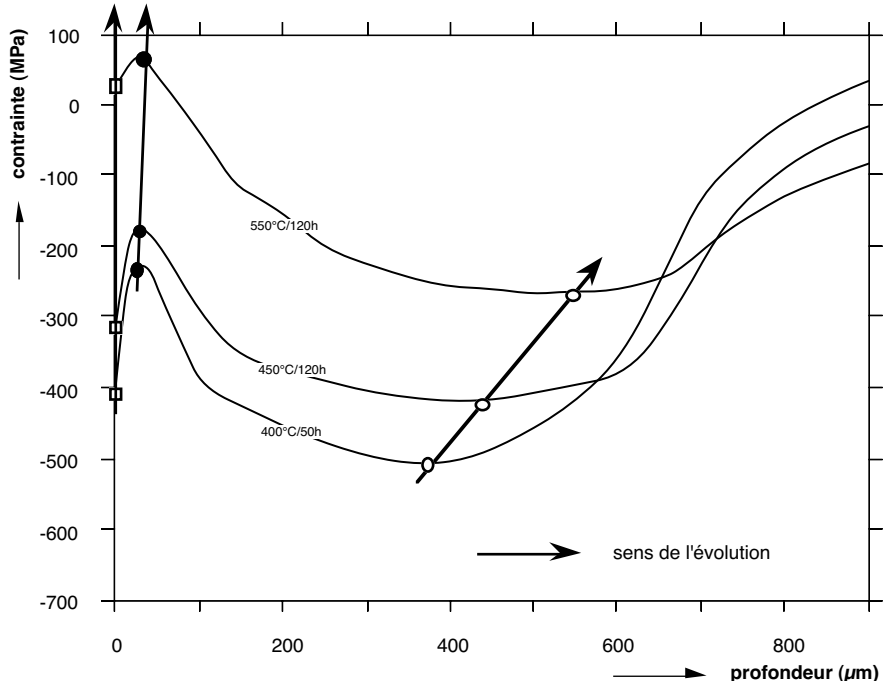


Figure 8.14: *Schématisation de l'évolution des contraintes en fonction du couple temps-température.*

Profil de largeur intégrale Les profils de largeur intégrale peuvent être schématisés suivant la figure 8.15. L'influence du couple temps-température y est reportée. Les largeurs intégrales diminuent lorsque le couple temps-température augmente. On note toutefois que leur influence n'est vraiment significative que pour des températures et des temps de maintien importants. Il semblerait que l'évolution de l'état microstructural des échantillons soit faible durant les essais de relaxation. On note un décalage vers le cœur de la pièce des profils de largeur intégrale. Tout comme l'évolution des profils de microduretés, cela indiquerait que le processus de diffusion continue pendant toute la durée de l'expérimentation. La totalité des résultats est reportée en annexe A.1.2.

Mesure de microdureté

Des mesures de microdureté ont également été effectuées sur les échantillons. Les conditions opératoires sont définies au paragraphe 7.3. La figure 8.16 montre l'influence du couple temps-température sur l'allure des profils de microdureté. Les résultats montrent que :

- la profondeur conventionnelle de nitruration augmente avec le temps et/ou la température. Cela peut signifier que la diffusion de l'azote, dans la matrice ferritique, se poursuit compte tenu des températures choisies.

- la dureté à cœur du métal de base ne varie pas beaucoup, les températures de relaxation étant inférieures à la température de revenu qui est de 630°C.

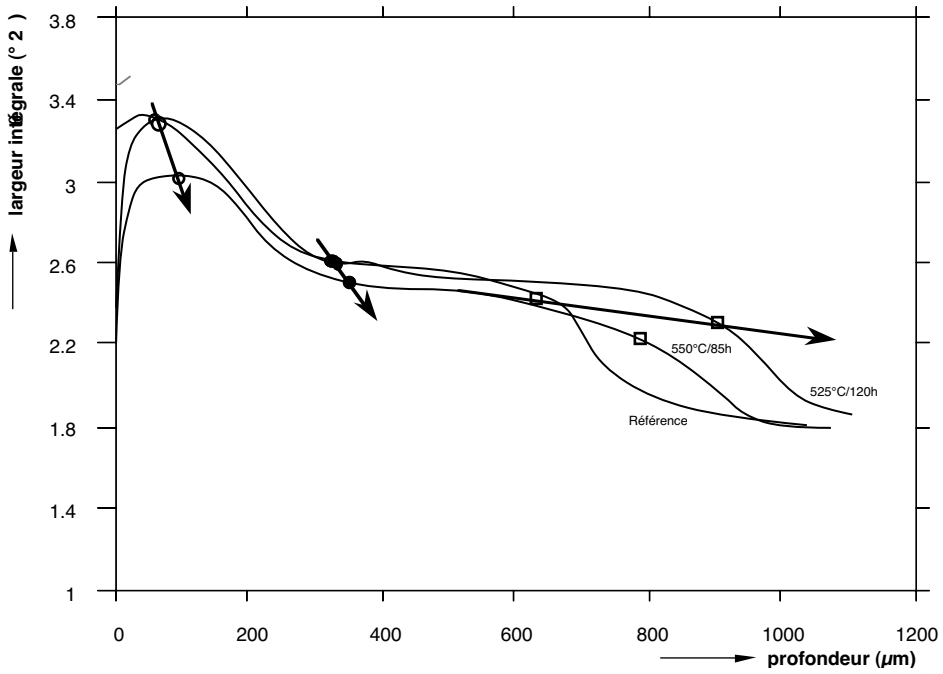


Figure 8.15: *Schématisation de l'évolution des largeurs intégrales en fonction du couple temps-température.*

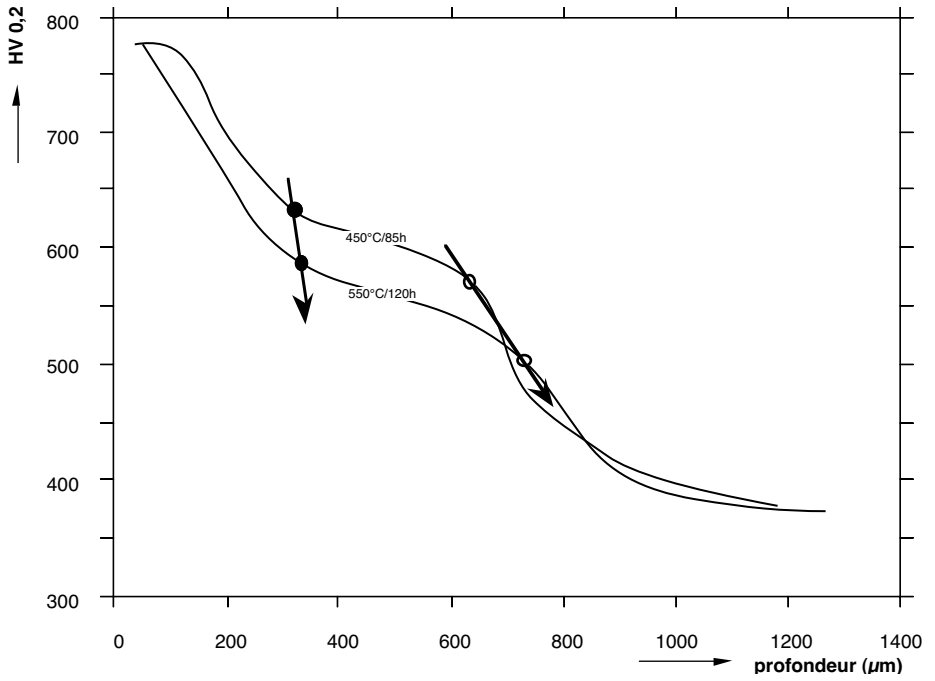


Figure 8.16: *Schématisation de l'évolution des profils de dureté en fonction du couple temps-température.*

8.3.3 Relations phénoménologiques

A partir de ces divers résultats, il a été possible de proposer certaines relations phénoméno-logiques liant la grandeur mesurée ou calculée, le temps et la température.

Microdureté

A partir des profils de microdureté, il est possible de définir une profondeur conventionnelle de nitruration (paragraphe 2.1.2). L'évolution de cette profondeur conventionnelle est une fonction de la température et/ou du temps de nitruration. Dans une première approximation, l'évolution en fonction du temps de nitruration doit être fonction de sa racine carrée puisque les phénomèmes de diffusion sont les plus importants. L'évolution en fonction de la température évoque un processus activé thermiquement et peut être décrite par une loi de type Arrhenius. La relation cherchée peut se mettre sous la forme :

$$z_{\text{cal.}}^{\text{eff.}} = z_0 + k \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \sqrt{t} \tag{8.1}$$

On a tracé (figure 8.17), pour chaque température étudiée, la valeur de la profondeur conventionnelle en fonction de $\sqrt{t}$. La régression linéaire des différentes familles de points expérimentaux, nous a donné un réseau de droites. Nous avons considéré ces droites concourantes pour $t = 0$. z_0 est alors peu différent de 711 μm et ne dépend pas de la température. Les pentes des droites m, par contre, sont des fonctions de la température. Une régression linéaire dans le plan m-$\frac{1}{T}$ nous a permis de déduire l'influence de la température (figure 8.18). La valeur de l'enthalpie d'activation est de l'ordre de 162 kJ.mol^{-1}. La figure 8.19 montre le lissage des points expérimentaux par la fonction déduite des calculs précédents :

$$z_{\text{cal.}}^{\text{eff.}} = 711 + 481.10^9 \exp\left(\frac{-162000}{RT}\right) \sqrt{t} \ (\mu\text{m}) \tag{8.2}$$

Contraintes résiduelles

La relaxation des contraintes étant activée thermiquement, on a recherché, pour une durée de nitruration donnée, des lois du type Arrhenius modifiées, faisant intervenir le temps :

$$\Delta\sigma_{\text{cal.}} = At^n \tag{8.3}$$

$\Delta\sigma_{\text{cal.}}$ correspond à la variation de $\sigma_{\min}$ avant et après relaxation. Les valeurs de A et n ont été choisies comme des fonctions de la température :

$$A = B_1 \exp\left(\frac{-\Delta H_1}{RT}\right) \text{ et } n = B_2 \exp\left(\frac{-\Delta H_2}{RT}\right) \tag{8.4}$$

Les coefficents A et n ont été déterminés en traçant, dans un premier temps, le logarithme de $\Delta\sigma_{\text{cal.}}$ en fonction du logarithme du temps de relaxation pour les différentes températures étudiées (figure 8.20). Dans un deuxième temps, il a été possible de représenter les valeurs de A et n en fonction de l'inverse de la température afin de déduire les coefficients $B_1, B_2, \Delta H_1, \Delta H_2$ (figure 8.21).

La relation suivante donne la valeur de la variation du minimum des contraintes en fonction de la température et du temps de relaxation :

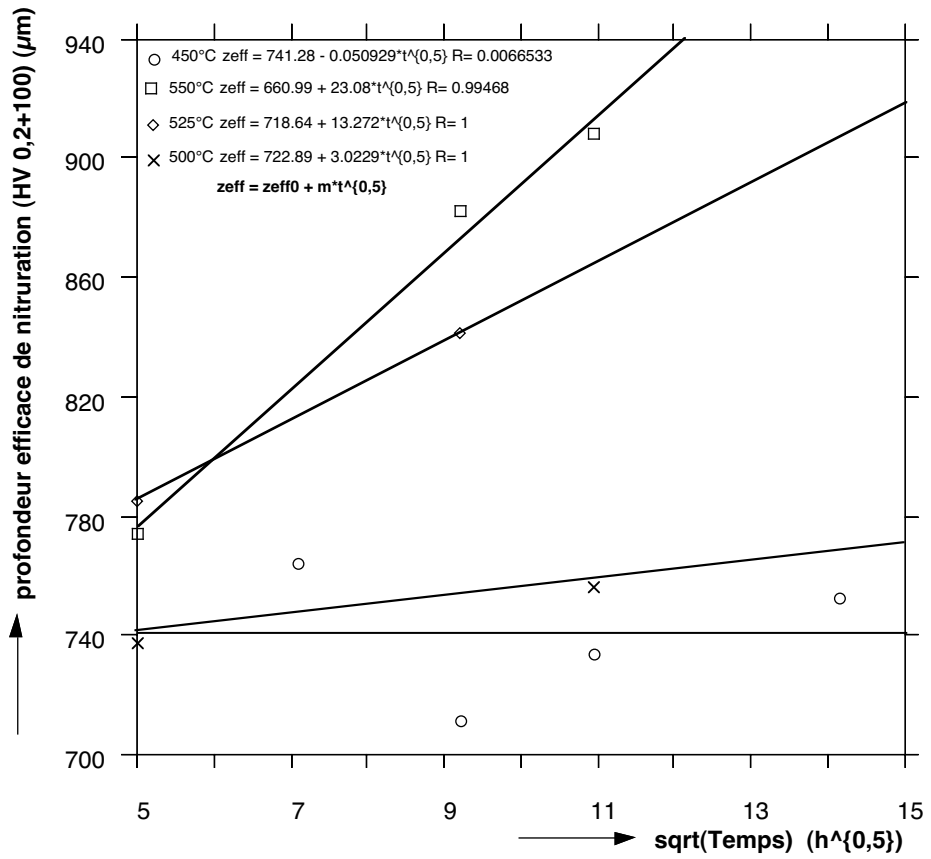


Figure 8.17: *Influence du temps de relaxation sur la profondeur efficace de nitruration.*

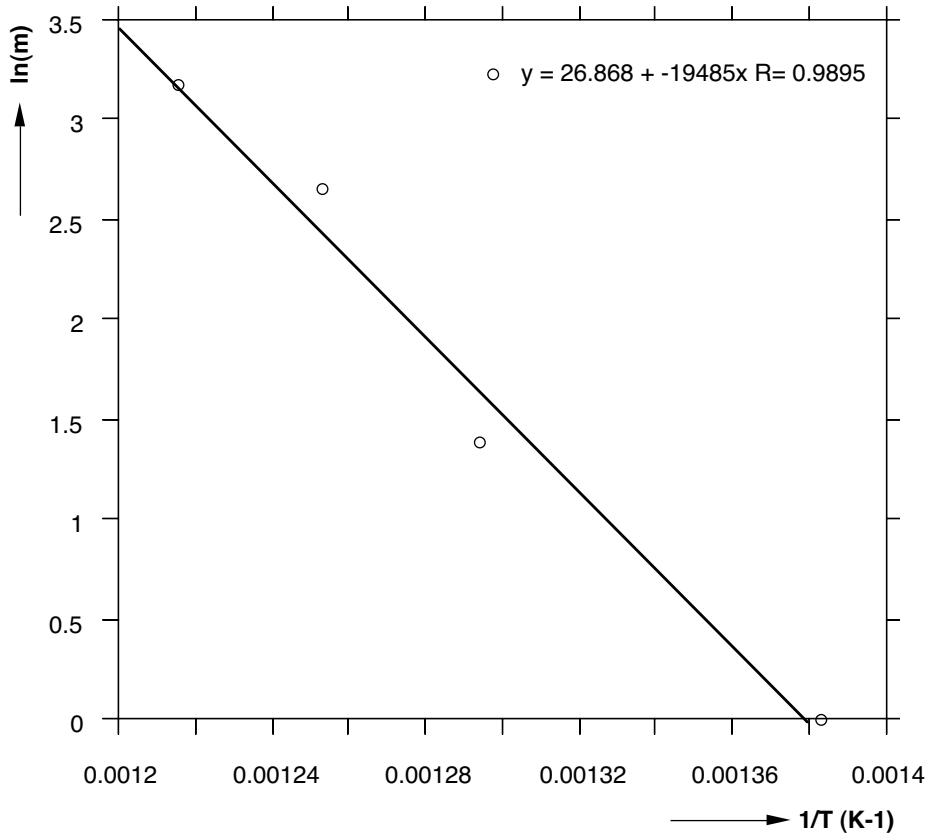


Figure 8.18: *Influence de la température de relaxation sur le profil de microdureté.*

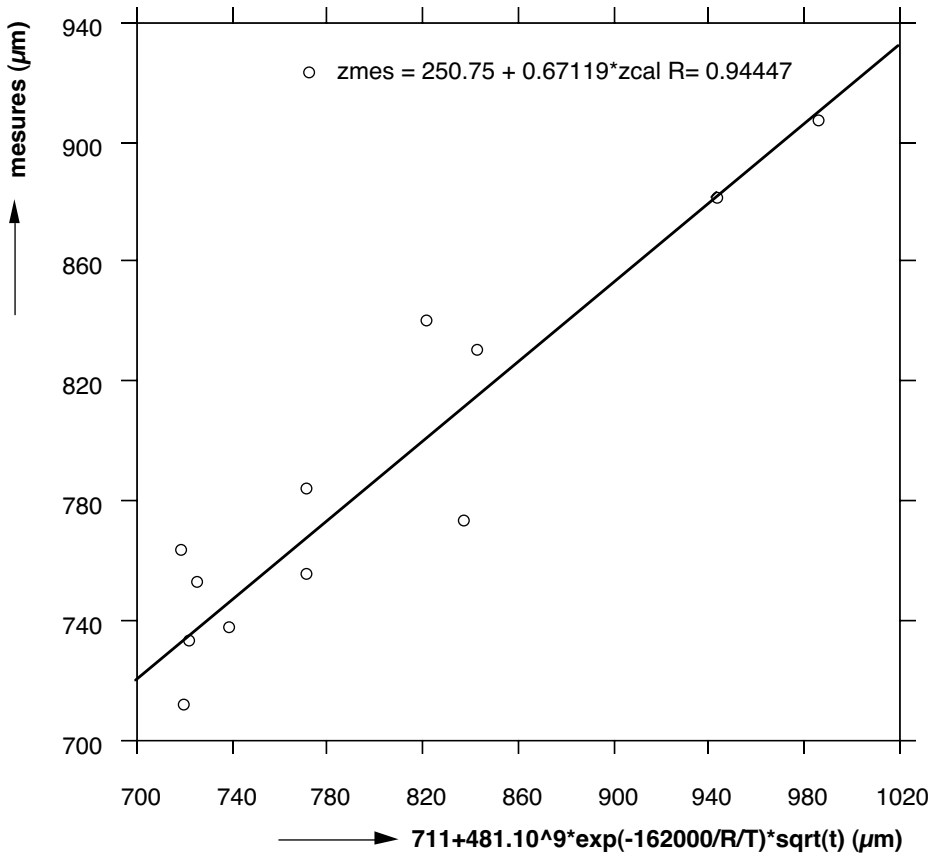


Figure 8.19: *Loi phénoménologique liant temps-température décrivant l'évolution de la profondeur efficace de nitruration.*

$$\Delta\sigma_{\text{cal.}} = 42,8.10^{9}.\exp\left(\frac{-142500}{RT}\right).t^{7,85.10^{-4}.\exp\left(\frac{42,4.10^{3}}{RT}\right)} \tag{8.5}$$

La figure 8.22 montre le lissage des points expérimentaux par la relation 8.5. L'écart entre la modélisation et l'analyse expérimentale des contraintes est acceptable. On remarque que la valeur ΔH_1 est très peu différente de celle déterminée précédemment. Cela signifie que les mécanismes de relaxation des contraintes résiduelles sont très proches des mécanismes de diffusion de l'azote. L'enthalpie de diffusion de l'azote dans la ferrite est de l'ordre de 77 kJ.mol^{-1} à la température de nitruration. Par ailleurs, pour une température de 560°C, le coefficient $n = 0,47$ est peu différent de 0,5.

Habituellement, le coefficient n n'est pas une fonction de la température mais uniquement du matériau. La position du minimum de contrainte évolue en fonction du temps et de la température de relaxation. On ne peut pas parler de matériau unique puisque ses caractéristiques mécaniques sont différentes d'un point à un autre de la couche nitrurée.

8.3.4 Interprétaion de la relaxation des contraintes

La relation entre les contraintes et les déformations plastiques dans la phase ferritique présente une évolution toute particulière. Une explication que l'on peut donner est la modification du champ de contraintes initial par des phénomènes de relaxation. Au chapitre 3.2, on a vu que ces phénomènes pouvaient être importants dans les aciers. Expérimentalement, il a été possible de déterminer une loi phénoménologique liant la

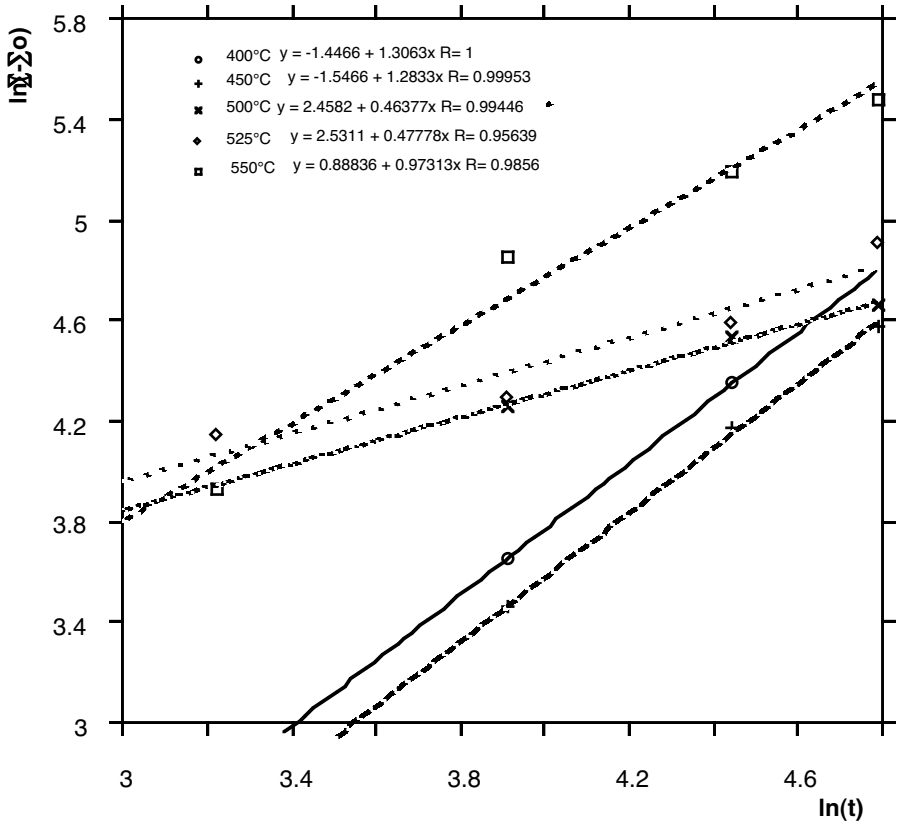


Figure 8.20: *Influence de la température de relaxation sur la variation du minimum de contrainte de compression.*

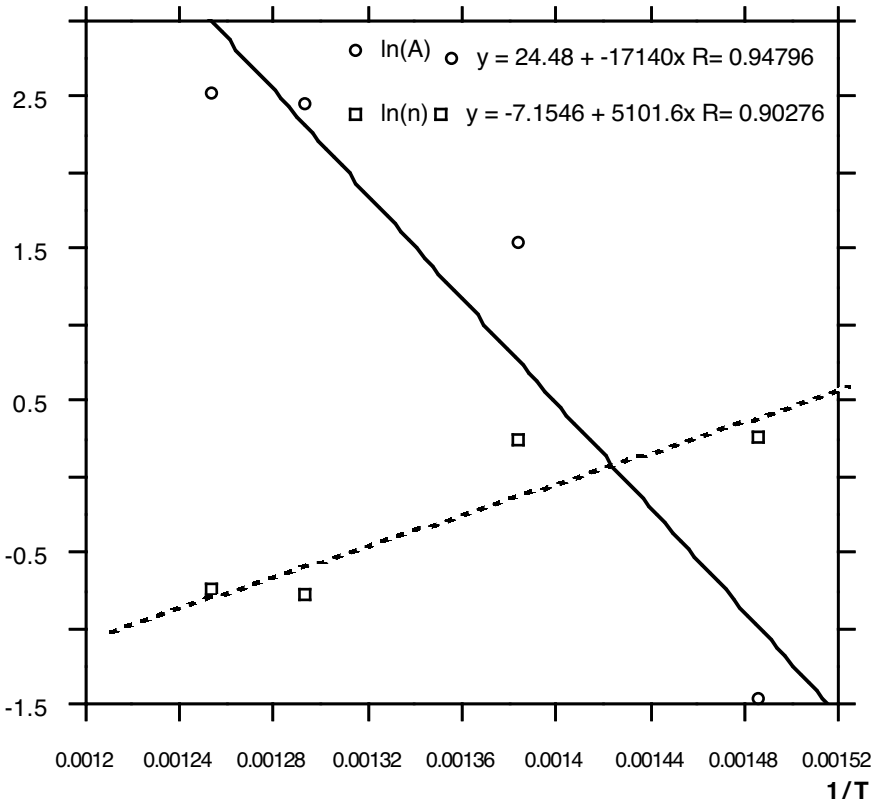


Figure 8.21: *Influence du temps de relaxation sur A et n.*

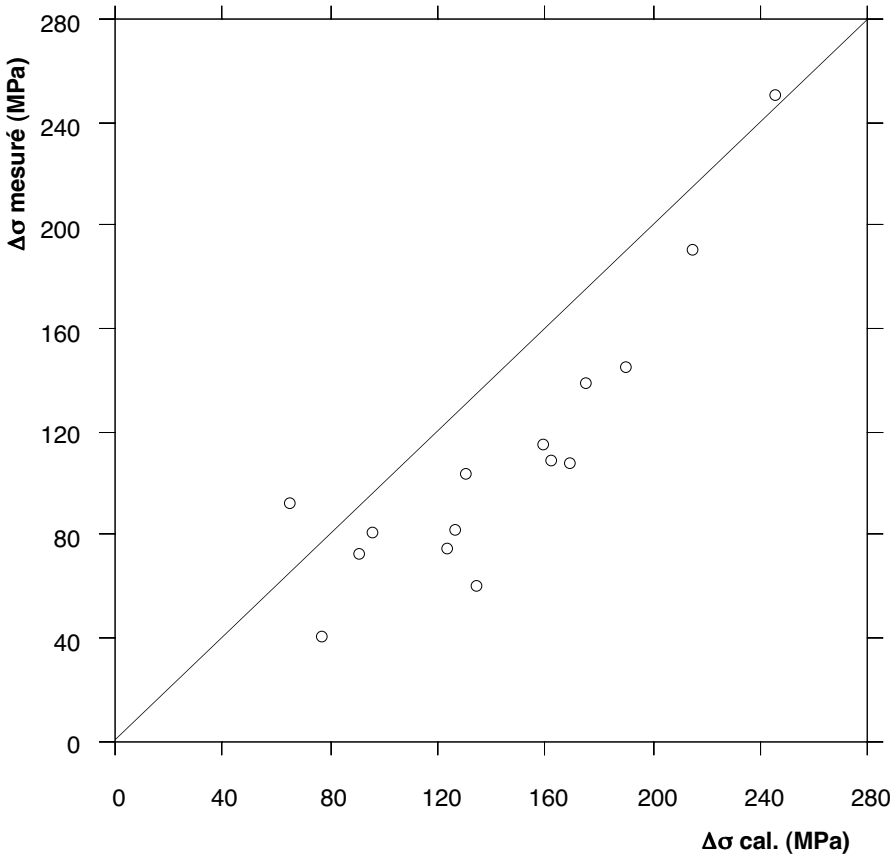


Figure 8.22: *Loi phénoménologique liant temps-température décrivant l'évolution du maximum de contrainte.*

variation des contraintes dans la ferrite, la température de nitruration et le temps de maintien.

L'utilisation de cette loi dans le modèle d'homogénéisation n'est pas immédiate. En effet, les phénomènes de relaxation se produisent durant tout le temps du traitement. La loi phénoménologique n'a été établie qu'à partir d'observations faites après le traitement de nitruration. Elle ne tient pas compte de la cinétique de précipitation par exemple. Il faudrait une étude en fonction du temps de nitruration pour déterminer une loi phénoménologique valable. L'état final ne suffit pas.

La pseudo-loi de comportement de la ferrite n'est en fait que l'image finale du comportement de la ferrite durant tout le traitement. Afin d'essayer de comprendre un peu mieux les différentes zones identifiées, il est intéressant de bien connaître l'état microstructural final de la couche nitrurée. Pour cela, des analyses de profils des pics de diffraction et des observations par microscope électronique à transmission ont été effectuées.

Analyse de profils des pics de diffraction d'une couche nitrurée

L'enregistrement des pics de diffraction et leur analyse suivant la méthode décrite au paragraphe 7.6, a permis de déduire la taille des domaines cohérents de diffraction et la moyenne quadratique des déformations plastiques associées. Deux ordre de reflexion de la ferrite ont été choisis : les plan $\{110\}$ et $\{220\}$. Le rayonnement CoK_α a été retenu afin de concerver les mêmes conditions expérimentales pour l'acquisition des deux pics de diffraction. Les pics de diffractions ont été décrits avec un pas d'acquisition de $0{,}032°2\theta$.

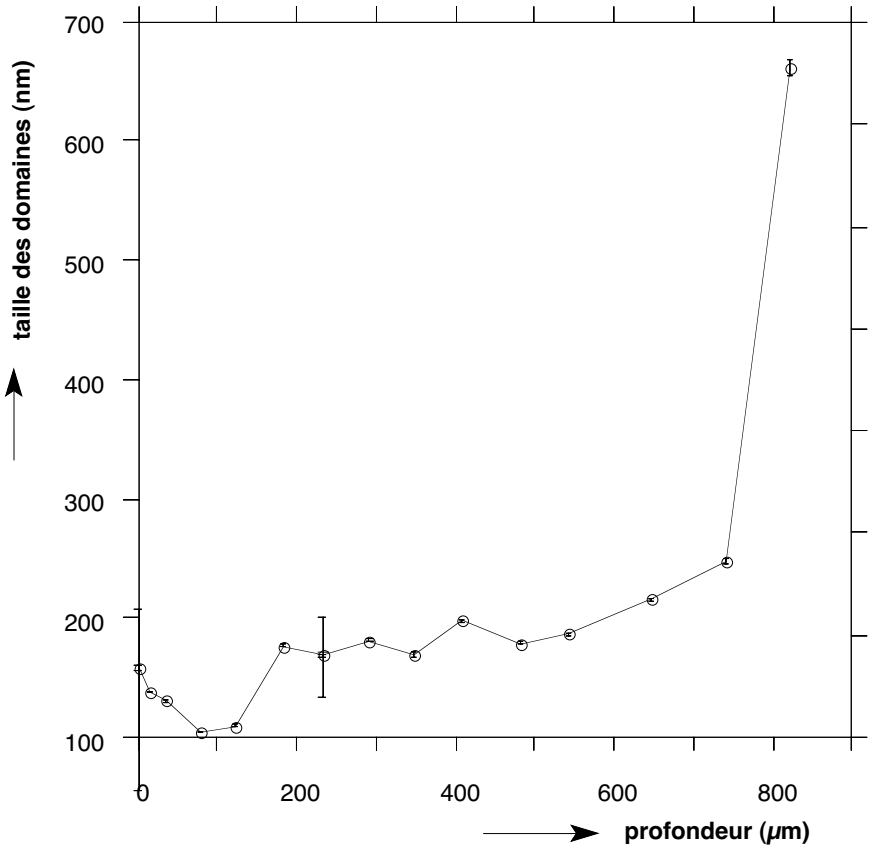


Figure 8.23: *Evolution de la taille des domaines cohérents de diffraction dans la couche nitrurée.*

Un temps d'acquisition de 200 secondes par pas a permi de minimiser les effets statistiques liés au comptage.

La figure 8.23 montre l'évolution de la taille des domaines cohérents de diffraction en fonction de la profondeur. La moyenne quadratique des déformations plastiques associées sont négligeables voire inexistantes. En d'autres termes, cela signifie que la restauration a été complète et qu'il n'y a plus de déformations plastiques dans la ferrite à la fin du traitement de nitruration.

Cela signifie que la cinétique de relaxation doit certainement être comparable à la cinétique de précipitation. Les déformations plastiques qui se créent durant la précipitation diminuent très rapidement.

En ce qui concerne l'évolution de la taille des domaines cohérents de diffraction, elle suit celle des largeurs de pics de diffraction. Pour essayer de savoir si la largeur des pics de diffraction correspondait bien avec la taille des domaines cohérents, on a effectué une convolution de pics à partir des différentes mesures. La valeur des déformations plastiques est nulle dans la simulation. Après traitement de ces pseudo-pics, il a été possible de tracer la valeur de leur largeur intégrale des pics de diffraction en fonction des largeurs intégrales mesurées (figure 8.24). La corrélation est satisfaisante, même si pour des largeurs de pics importantes il y a une divergence entre le calcul et les mesures.

Les largeurs intégrales des pics simulés sont plus faibles que celles mesurées à cause de l'élargissement instrumental qui n'a pas été pris en compte dans la convolution. Par ailleurs, une comparaison directe entre l'inverse de la taille des domaines cohérents et les

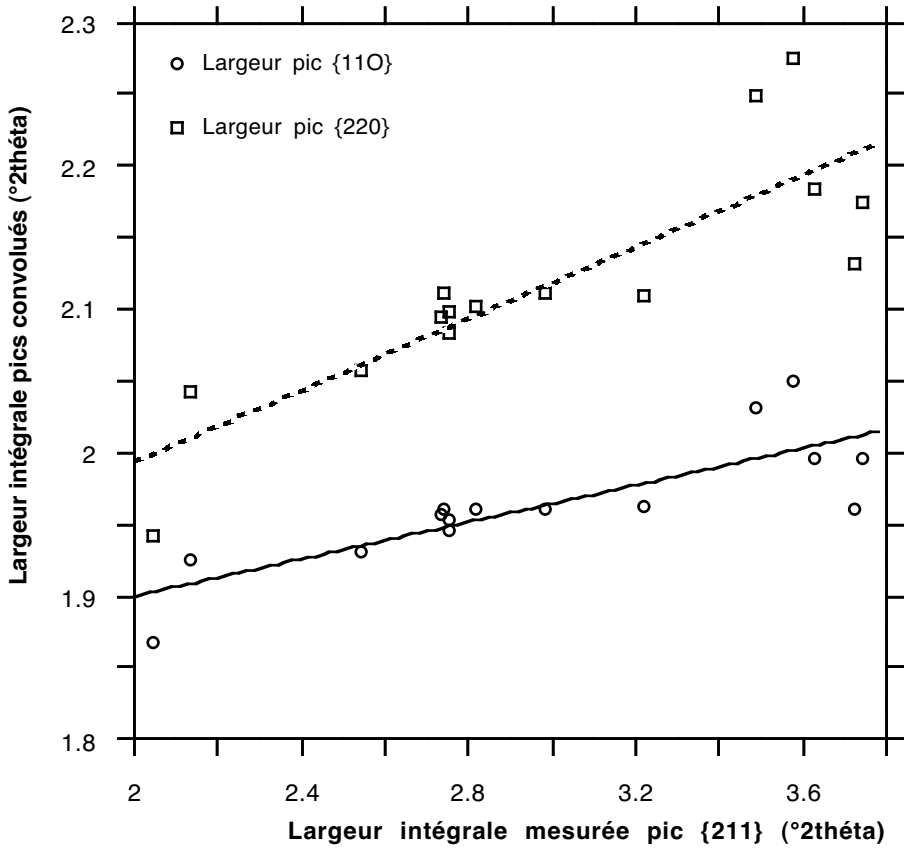


Figure 8.24: *Comparaison entre la largeur des pics de diffraction convolués à partir des résultats de l'analyse de pics et celle mesurée.*

largeurs mesurées a été faite (figure 8.25). En effet, selon Scherrer [60] l'inverse de la taille des domaines cohérents de diffraction décrit bien la largeur des pics correspondantes. Ici, encore, la corrélation est bonne.

Il semblerait, donc, que l'on puisse directement relier la largeur des pics de diffraction à la taille des domaines cohérents de diffraction. Ceci est très important, car généralement, nombre d'auteurs attribuent l'élargissement des pics de diffraction à des déformations plastiques du matériau (densité de dislocations). Cela est parfaitement vrai pour de nombreux traitements de surface mécaniques tels que le grenaillage de précontrainte, l'usinage,... mais semble ne pas convenir pour le traitement thermochimique de nitruration.

Observation au microscope électronique à transmission

Afin de confirmer l'hypothése précédente, des observations microscopiques ont été effectuées sur une lame mince prélevée dans la couche nitrurée. Il n'a pas été possible de mettre en valeur des réseaux de dislocations comme on aurait pu s'y attendre si le matériau était déformé plastiquement. Cela semble confirmer les analyses de profils des pics de diffraction. Les déformations plastiques après traitement de nitruration sont quasiment nulles.

Il faut tout de même prendre quelques précaution car il est généralement très difficile d'observer des réseaux de dislocations dans un tel matériau. En effet l'amincissement de la lame mince peut modifier leur répartition. S'il en subsiste, ils pourraient se situer autour des précipités.

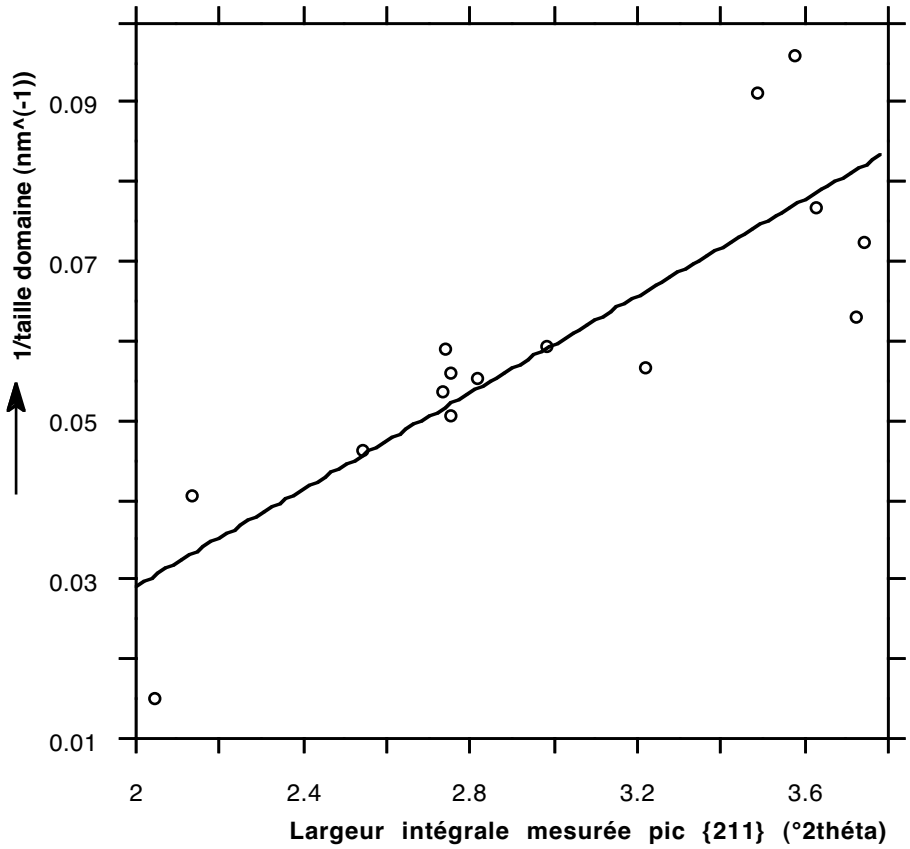


Figure 8.25: *Comparaison entre l'inverse de la taille des domaines cohérents et la largeur des pics mesurée.*

De toute manière, il est certain que la densité de dislocation doit être très faible, même si elle n'est certainement pas nulle. Les déformations plastiques associées doivent être aussi faibles. Ces observations confortent l'idée de la très faible déformation plastique résiduelle dans la ferrite.

Partie IV

Origines des contraintes résiduelles

La partie expérimentale a permis de dégager quelques idées importantes:

- le carbone joue un rôle très important dans la genèse des contraintes,

- la relaxation des contraintes correspond très certainement à la poursuite du processus de diffusion,

- les déformations plastiques résiduelles sont faibles,

- les contraintes résiduelles de nitruration sont stables thermiquement.

Les modèles antérieurs d'interprétation de l'évolution des contraintes basés sur les phénomènes de relaxation ne semblant pas satisfaisants, une approche plus mécanique a été tentée utilisant les techniques classiques d'homogénéisation.

Le point de départ de cette modélisation correspond à l'utilisation des profils de concentration en carbone et en azote déterminés au paragraphe 7.1. L'étude de la diffusion de ces deux éléments est bien trop éloignée de notre propos pour être effectuée. L'étude bibliographique a montré qu'il était possible d'utiliser des calcul thermodynamiques pour déterminer la répartition dans la couche nitrurée des différents précipités formés. On utilisera ce type de calcul car la complexité de l'acier retenu ne permet pas d'utiliser des diagrammes de phases simples.

Le choix de la mécanique des matériaux hétérogènes pour permettre de calculer les contraintes dans les différentes phases implique de définir un chargement mécanique n'utilisant pas des lois des mélanges classiques. L'utilisation de la diffraction des rayons X comme technique d'analyse des contraintes résiduelles ne permet de déterminer que les contraintes dans la phase considérée. Seules les méthodes d'analyse comme celle du trou incrémental permettent de déterminer les contraintes résiduelles macroscopiques dans la couche nitrurée.

Avec le modèle d'homogénéisation proposé, il sera possible de différencier les contraintes locales et des contraintes moyennes. Compte tenu de l'épaisseur généralement obtenue pour les couches nitrurées par rapport aux épaisseurs des pièces traitées et afin de simplifier les calculs, la modélisation se fera, dans un premier temps, en utilisant l'hypothèse d'un massif semi-infini. Dans un deuxième temps, on se placera dans une hypothèse de plaques de dimensions finies. Cela permettra d'analyser les résultats d'essais obtenus avec des plaques minces nitrurées d'un seul côté. Ce type d'éprouvette a été choisi pour servir de moyen de contrôle supplémentaire des couches nitrurées.

Chapitre 9

Calcul de la répartition des différentes phases

Comme il a été vu dans le chapitre 2, il est possible de déterminer par le calcul le diagramme d'équilibre d'un système complexe.

9.1 Application aux couches nitrurées

Compte tenu de la complexité du calcul, l'hypothèse que les fractions massiques w_{Z_j} des différents éléments d'alliage sont les mêmes dans toute l'épaisseur de la couche (tableau 9.1) peut être faite. Les différentes fractions massiques des éléments d'alliage correspondent approximativement à la valeur moyenne de la composition de l'acier de nuance 32CVD13. Cette hypothèse suppose que leur diffusion dans la matrice ferritique est nulle durant tout le traitement [61]. La figure 9.1 représente l'évolution de la fraction massique des éléments d'addition (Cr, Mo, V) dans la couche nitrurée. Ces fractions massiques n'évoluent presque pas; on peut donc considérer l'hypothèse comme valable. Les coefficients de diffusion de l'azote et du carbone dans la ferrite sont bien plus importants, à la température de nitruration, que ceux des éléments d'alliage (tableau 9.2).

Les calculs thermodynamiques ont été effectués en faisant varier les fractions massiques en azote et en carbone dans les intervalles, respectivement, 0-2 $m.\%$ et 0-0,6 $m.\%$. La température a été fixée à celle de la nitruration soit 560°C. Lors du refroidissement, il a été supposé que la nature et la répartition des différentes phases ne changeaient pas.

9.2 Calculs thermodynamiques

Le calcul du diagramme de phases complexes a été effectué à l'aide du logiciel THERMO-CALC développé par la "Division of Physical Metallurgy" du "Royal Institude of Technology" de Stockholm. Ce programme est interfacé avec la base de données européenne

Teneurs exprimées en m.%				
N	C	Cr	Mo	V
0–2	0–0,6	3	1	0,25

Tableau 9.1: *Fractions massiques des différents éléments d'addition lors du calcul thermodynamique.*

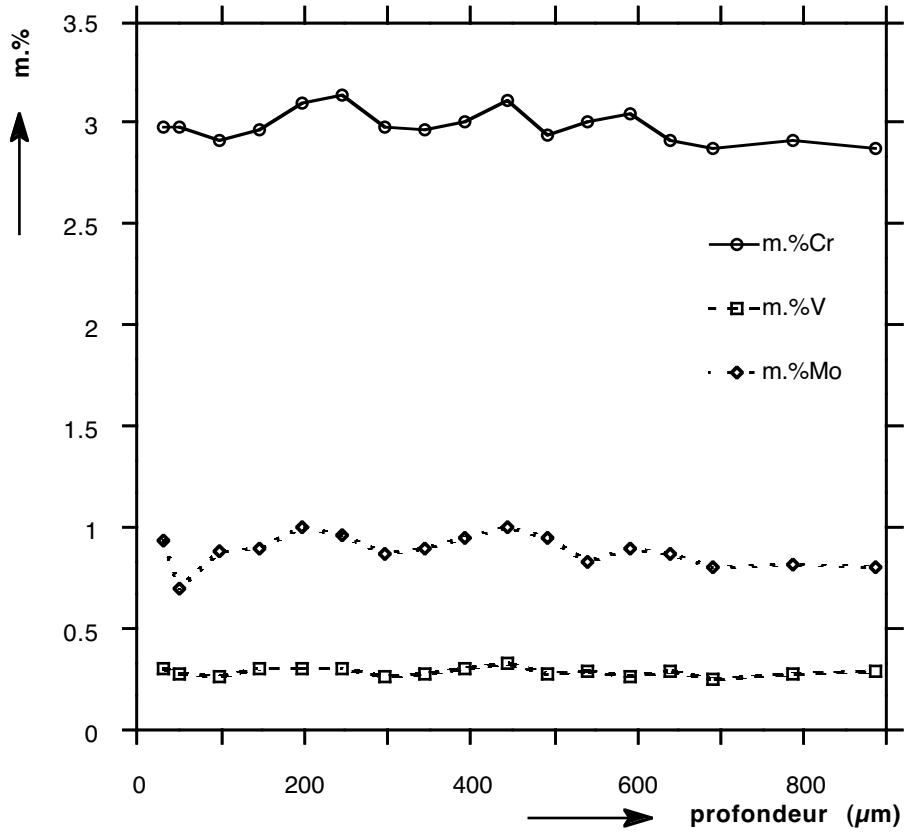


Figure 9.1: *Evolution de la fraction massique des éléments d'addition dans la couche nitrurée.*

Elèment d'addition	**D (cm^2s^{-1})**	**Température (°C)**
N	$8{,}74.10^{-8}$	560
C	$1{,}42.10^{-7}$	560
Cr	10^{-11}	800
Mo	$5{,}82.10^{-12}$	810
V	$2{,}9.10^{-13}$	700

Tableau 9.2: *Coefficients de diffusion D des différents éléments d'alliage dans la ferrite.*

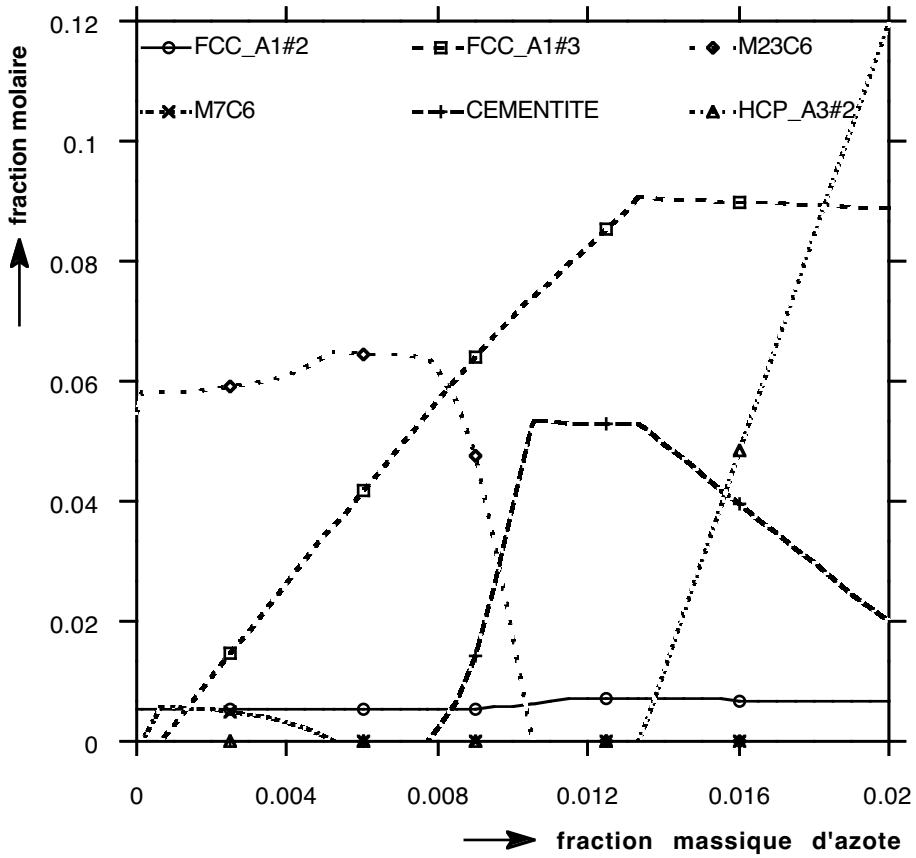


Figure 9.2: *Fraction molaire des différents types de phases présentes pour une fraction massique de 0,3% de carbone.*

"SGTE Solution Database" où sont répertoriées les données thermodynamiques de nombreux éléments et diagrammes binaires et ternaires.

Le principe du calcul est basé sur l'évaluation de l'activité de chaque élément connaissant l'enthalpie de formation et la fraction massique à la température du système, leur fraction massique... La structure du calcul est basée sur la minimisation de l'énergie de Gibbs en utilisant la méthode des contraintes de Lagrange [62].

Les résultats se présentent sous deux formes. Pour chaque fraction massique x_{ϕ_i} de carbone, un diagramme fraction molaire des précipités en fonction de la fraction massique d'azote a été tracé (figure 9.2). Pour la valeur de 0,3 $m.\%$ de carbone et pour chaque type de phase, un diagramme plus explicite nous donne la fraction massique $w_{Z_j}^{\phi_i}$ de chaque élément d'addition, en fonction de la fraction massique d'azote (figure 9.3).

Nous pouvons faire quelques remarques concernant ces résultats :

- pour connaître exactement la fraction volumique y_{ϕ_i} de chaque phase la deuxième série de courbes aurait dû être également tracée pour les autres fractions massiques de carbone,

- les calculs ont été effectués à **l'équilibre thermodynamique à la pression atmosphérique**, cela ne correspond pas forcément à la réalité. En effet, dans ce type de calcul l'énergie interfaciale matrice/précipités n'est pas prise en compte. En fait, il faudrait certainement en tenir compte à cause des dimensions réduites des précipités formés.

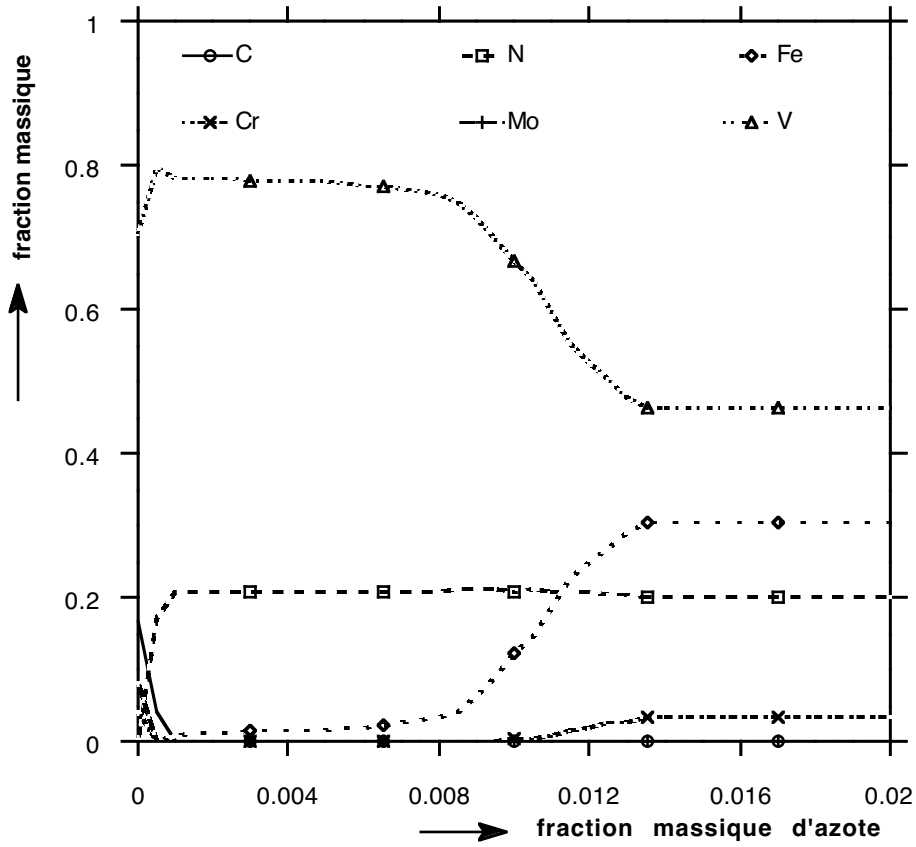


Figure 9.3: *Composition du nitrure de type* FCC_A1#2 *pour une fraction massique de 0,3% de carbone.*

- les limites de solubilité du carbone et de l'azote dans la ferrite sont nulles après calcul. Cela suppose que l'azote et le carbone disponibles se retrouvent complètement dans les précipités. Dans la réalité il y a une sursaturation de l'azote dans la matrice ferritique afin de former les précipités (paragraphe 2.1.2). Lorsque la précipitation s'est produite, cette limite de solubilité diminue très certainement avec les pourcentages massiques des éléments d'addition. Mais aucune valeur n'est citée dans la littérature.

9.3 Résultats

La figure 9.4 montre l'évolution de la fraction molaire des différents types de phases formées dans la couche nitrurée. Le tableau 9.3 donne la variation de composition des différents précipités en fonction de l'évolution de la fraction massique d'azote. En proche surface, les calculs n'ont pas pu être effectués car la fraction massique d'azote est supérieure à 0,02.

Il est à noter que la fraction molaire du nitrure de type CrN est la plus importante et reste quasiment constante dans la couche nitrurée. Cette remarque peut être confirmée par des analyses de phases par diffraction des rayons X où seuls les pics de diffraction correspondants à cette phase cristalline et à la ferrite sont identifiables (figure 9.5). Il n'est pas possible d'effectuer une analyse quantitative.

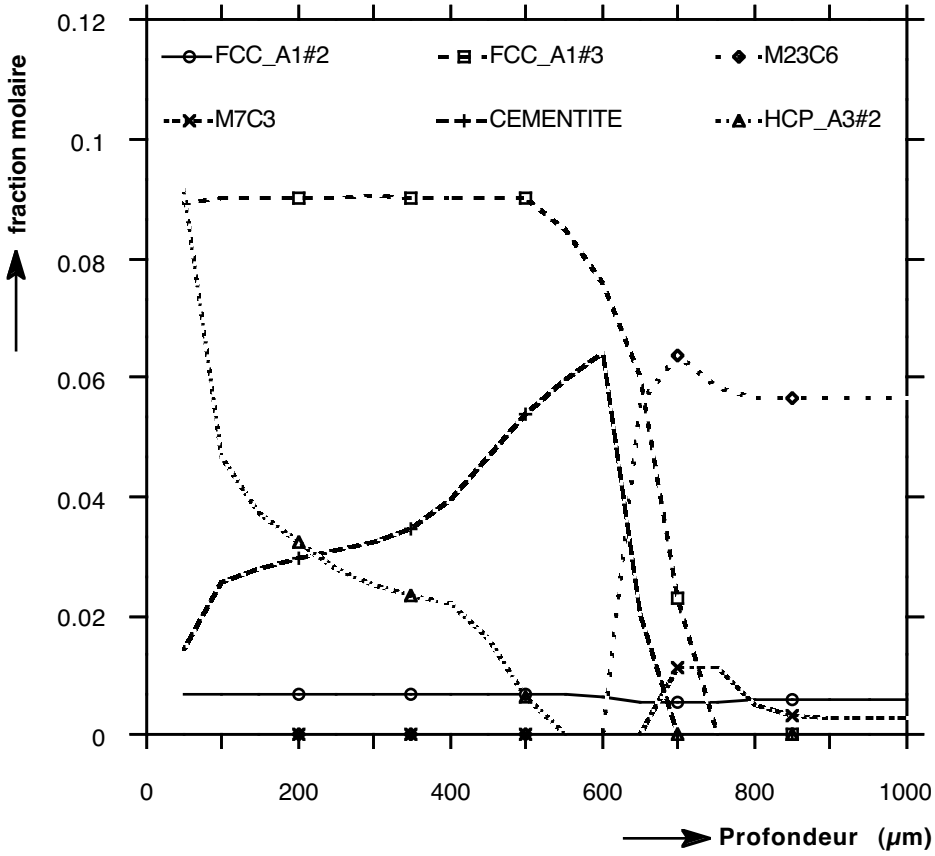


Figure 9.4: *Evolution de la fraction molaire des différentes phases cristallines formées dans la couche nitrurée.*

Type	**Pourcentage massique d'azote**		
	≈0	⟶	**2**
FCC_A1#2	VC	⟶	VN puis (V,Fe)N
FCC_A1#3	CrN	⟶	(Cr,Fe,Mo)N
M23C6	$Cr_{23}C_6$	⟶	$(Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$
M7C3	Cr_7C_3	⟶	$(Cr,Fe)_7C_3$
CEMENTITE	$(Cr,Fe)_3C$	⟶	Fe_3C
HCP_A3#2	(Cr,Mo)C	⟶	$Fe_{2-3}N$

Tableau 9.3: *Evolution de la composition des différents précipités en fonction de la fraction massique d'azote.*

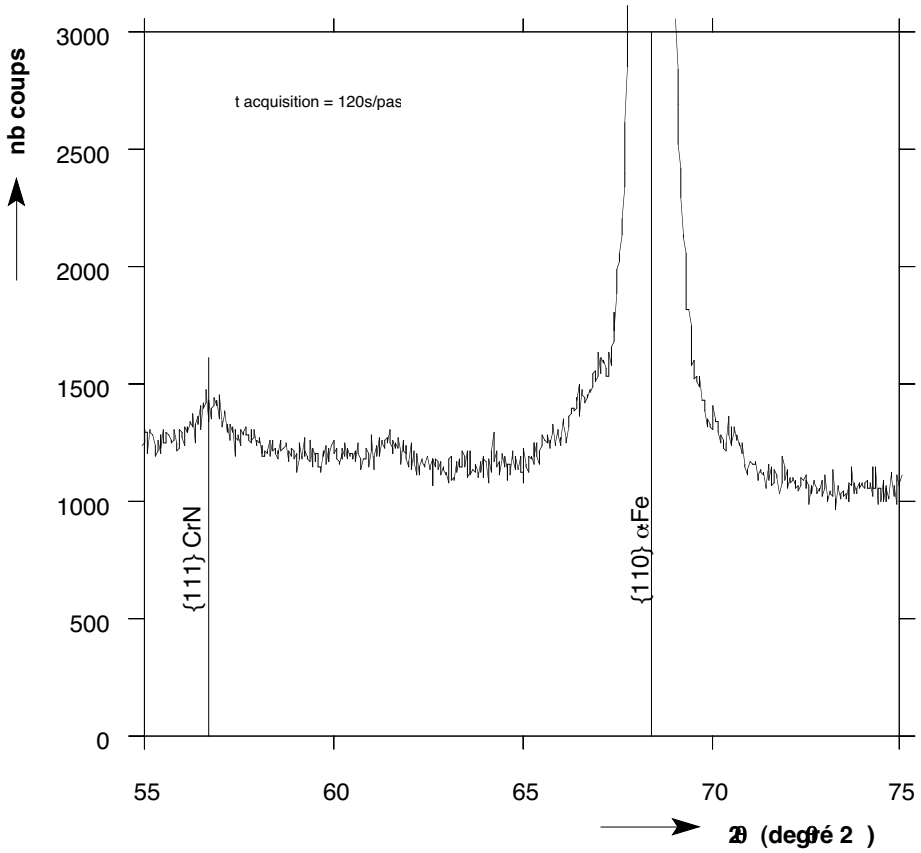


Figure 9.5: *Spectre de diffraction dans la couche de diffusion, à la profondeur de 293 μm (rayonnement Cr Kα).*

Chapitre 10

Chargements mécaniques

10.1 Variation de volume liée à la précipitation

Le chargement mécanique correspond à la variation de volume, due à la précipitation des différents nitrures lors du traitement de nitruration. Nous avons vu qu'il a été possible de déterminer les fractions molaires x_{ϕ_i} pour chaque type de phase en fonction de la fraction massique w_{Z_j} de chaque élément constituant l'alliage. Pour chaque type de phase, il est aussi possible de déterminer la fraction massique $w_{Z_j}^{\phi_i}$ de chaque élément constituant la phase. A partir de ces calculs thermodynamiques, nous nous proposons de déterminer la variation de volume $\frac{V_p^{'}-V_{\text{ini}}}{V_{\text{ini}}}$ où $V_p^{'}$ est le volume total des précipités formés et V_{ini} le volume initial correspondant.

10.1.1 Application à un matériau constitué de n phases et q éléments

La fraction molaire x_{ϕ_i} de la phase ϕ_i peut être reliée à la fraction massique w_{ϕ_i} par la relation :

$$w_{\phi_i} = \frac{x_{\phi_i} M_{\phi_i}}{\sum_{i=1}^{i=n} x_{\phi_i} M_{\phi_i}} \tag{10.1}$$

M_{ϕ_i} est la masse molaire de la phase ϕ_i. Son calcul sera abordé plus loin.

De même, il existe une relation entre les fractions massiques w_{ϕ_i} et les fractions volumiques y_{ϕ_i} :

$$y_{\phi_i} = \frac{w_{\phi_i} v_{\phi_i}}{\sum_{i=1}^{i=n} w_{\phi_i} v_{\phi_i}} \tag{10.2}$$

v_{ϕ_i} est le volume massique de la phase ϕ_i son calcul sera aussi abordé plus loin. Par définition, la somme des fractions volumiques, molaires ou massiques est égale à 1 :

$$\sum_{i=1}^{i=n} x_{\phi_i} = 1 \tag{10.3}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} w_{\phi_i} = 1 \tag{10.4}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} y_{\phi_i} = 1 \tag{10.5}$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} w_{Z_j} = 1 \tag{10.6}$$

La masse totale m et le volume total V de l'échantillon sont donnés respectivement par les relations :

$$m = \sum_{i=1}^{i=n} m_{\phi_i} \tag{10.7}$$

$$V = \sum_{i=1}^{i=n} V_{\phi_i} \tag{10.8}$$

avec $m_{\phi_i} = \rho_{\phi_i} V_{\phi_i}$ et $V_{\phi_i} = v_{\phi_i} m_{\phi_i}$, ρ_{ϕ_i} étant la masse volumique de la phase ϕ_i ($\rho_{\phi_i} = \frac{1}{v_{\phi_i}}$).

Détermination de la masse molaire M_{ϕ_i}

Les fractions massiques $w_{Z_j}^{\phi_i}$ de chaque élément Z_j sont déterminées à l'aide de THERMO-CALC :

$$w_{Z_j}^{\phi_i} = \frac{K_{Z_j}^{\phi_i} M_{Z_j}}{M_{\phi_i}} \tag{10.9}$$

M_{Z_j} est la masse molaire de l'élément Z_j et M_{ϕ_i} celle de la phase ϕ_i ($M_{\phi_i} = \sum_{j=1}^{j=q} K_{Z_j}^{\phi_i} M_{Z_j}$). $K_{Z_j}^{\phi_i}$ sont les coefficients stœchiométriques correspondants à la phase considérée. Si l'on considère une phase de type $(\mathrm{Z}_1 \cdots \mathrm{Z}_p)_X (\mathrm{Z}_{p+1} \cdots \mathrm{Z}_q)_Y$. X et Y peuvent être définis comme les coefficients stœchiométriques globaux se ramenant respectivement aux éléments lourds (p éléments : Fe, Cr, Mo, V, $\cdots$) et aux éléments légers ($q - p$ éléments : C et N). Les deux relations suivantes nous permettent d'exprimer M_{ϕ_i} :

$$\sum_{j=1}^{j=p} K_{Z_j}^{\phi_i} = X \text{ et } \sum_{j=p+1}^{j=q} K_{Z_j}^{\phi_i} = Y \tag{10.10}$$

Pour une phase considérée, il est possible de déterminer les coefficients stœchiométriques :

$$K_{Z_j}^{\phi_i} = w_{Z_j}^{\phi_i} \frac{M_{\phi_i}}{M_{Z_j}} \tag{10.11}$$

Il en découle l'expression de M_{ϕ_i} :

$$M_{\phi_i} = \frac{X}{\sum_{j=1}^{j=p} \frac{w_{Z_j}^{\phi_i}}{M_{Z_j}}} = \frac{Y}{\sum_{j=p+1}^{j=q} \frac{w_{Z_j}^{\phi_i}}{M_{Z_j}}} \tag{10.12}$$

Détermination du volume massique v_{ϕ_i}

Le volume massique de la phase ϕ_i est le volume occupé par cette phase par unité de masse. Ce volume dépend essentiellement de la structure cristalline de la phase. Le volume $V^\star$ occupé par une mole de maille de la phase est donné par la relation :

$$V^\star = V_{\text{maille}}\mathcal{N} \tag{10.13}$$

V_{maille} est le volume de la maille. Ce volume dépend du type de structure cristalline (tableau 10.1). $\mathcal{N} = 6,022.10^{23}$ est le nombre d'Avogadro. Il faut déterminer la masse $M^\star$ correspondante au volume $V^\star$. Pour cela, il faut considérer le nombre d'atomes par espèce chimique et par maille $N_{Z_j}^{\phi_i}$:

$$M^\star = \sum_{j=1}^{j=q} N_{Z_j}^{\phi_i} M_{Z_j} \tag{10.14}$$

Système	**Volume**
Cubique	a^3
Quadratique	a^2c
Hexagonal	$\frac{\sqrt{3}a^2c}{2}$
Rhomboédrique	$a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$
Orthorhombique	abc
Monoclinique	$abc\sin\beta$
Triclinique	$abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$

Tableau 10.1: *Volume de la maille des différents systèmes cristallins.*

Dans cette relation, **l'azote et le carbone en solution solide d'insertion ne sont pas pris en compte**. Dans une première approximation, ces éléments peuvent être négligés compte tenu de leur faible limite de solubilité. Cette hypothèse est très restrictive mais il n'a pas été possible, dans le cas de la ferrite, d'évaluer les différentes limites de solubilité autrement que par le calcul. Le volume massique est alors le rapport entre $M^\star$ et $V^\star$ c'est à dire :

$$v_{\phi_i} = \frac{V_{\text{maille}}\mathcal{N}}{\sum_{j=1}^{j=q} N_{Z_j}^{\phi_i} M_{Z_j}} \tag{10.15}$$

$N_{Z_j}^{\phi_i}$ est relié à $K_{Z_j}^{\phi_i}$ suivant la relation :

$$N_{Z_j}^{\phi_i} = \Lambda_{X,Y}^{\phi_i} K_{Z_j}^{\phi_i} \tag{10.16}$$

$\Lambda_{X,Y}^{\phi_i}$ est un réel qui ne dépend que du type de phase considérée et des coefficients stœchiométriques globaux (X ou Y) de cette phase.

Bilan de matière

Considérons une masse m d'acier avant nitruration. Un bilan complet de matière doit être effectué afin de respecter les lois de conservation de la masse après le traitement de nitruration. Dans notre cas, seuls les éléments lourds ont une masse qui doit rester constante avant et après nitruration. En effet, il y a apport d'azote mais aussi diffusion

du carbone. Il a été vu, par ailleurs, que la cinétique de diffusion des éléments d'addition sont très faibles par rapport à celle des éléments interstitiels. Le volume V de matière correspondant à la masse m est donné par la relation :

$$V = m \sum_{i=1}^{i=n} w_{\phi_i} v_{\phi_i} \tag{10.17}$$

La masse totale m_{Z_j} de l'élément Z_j vaut :

$$m_{Z_j} = m \sum_{i=1}^{i=n} K_{Z_j}^{\phi_i} \frac{M_{Z_j}}{M_{\phi_i}} w_{\phi_i} \tag{10.18}$$

Ce bilan de matière est nécessaire afin de calculer le volume V' après nitruration. Ce volume devra correspondre à la masse $m + \Delta m$. Δm correspond à la variation de masse par introduction d'azote et diffusion de carbone.

Détermination de la variation de masse Δm

Avant et après nitruration, les fractions massiques w_{Z_j} et w'_{Z_j} des différents éléments sont connues. Pour une masse m initiale de matière, la masse $m_{\text{légers}}$ des éléments légers est égale à :

$$m_{\text{légers}} = m \sum_{j=p+1}^{j=q} w_{Z_j} \tag{10.19}$$

La masse m_{lourds} correspondant aux éléments lourds est :

$$m_{\text{lourds}} = m \sum_{j=1}^{j=p} w_{Z_j} \tag{10.20}$$

Après nitruration, si l'on conserve la masse d'éléments lourds, il est possible de calculer la nouvelle masse d'éléments légers, en fonction des nouvelles fractions massiques des éléments :

$$m'_{\text{légers}} = m' \sum_{j=p+1}^{j=q} w'_{Z_j} \tag{10.21}$$

La relation donnant la masse d'éléments lourds est :

$$m'_{\text{lourds}} = m_{\text{lourds}} = m' \sum_{j=1}^{j=p} w'_{Z_j} \tag{10.22}$$

Cela permet de calculer $\Delta m = m' - m$:

$$\Delta m = \frac{m_{\text{lourds}}}{\sum_{j=1}^{j=p} w'_{Z_j}} - m = m\left(\frac{\sum_{j=1}^{j=p} w_{Z_j}}{\sum_{j=1}^{j=p} w'_{Z_j}} - 1\right) \tag{10.23}$$

Si l'on utilise uniquement la fraction massique des éléments légers, cette relation peut se mettre sous la forme :

$$\Delta m = m\left(\frac{1 - \sum_{j=1}^{j=p} w_{Z_j}}{1 - \sum_{j=1}^{j=p} w'_{Z_j}} - 1\right) \tag{10.24}$$

Détermination de la variation de volume $\frac{\Delta V}{V}$

Deux hypothèses peuvent être faites pour calculer $\frac{\Delta V}{V}$ pour une même masse d'éléments lourds avant et après nitruration :

1. la masse $m_{\text{Fe}}^{P\prime}$ de fer contenue dans la masse totale de précipités après nitruration est supérieure à la masse m_{Fe}^{P} de fer contenue dans la masse totale de précipités avant nitruration. Cela signifie qu'initialement une partie de la ferrite se transforme en précipités.

2. la masse $m_{\text{Fe}}^{P\prime}$ de fer contenue dans la masse totale de précipités après nitruration est inférieure à la masse m_{Fe}^{P} de fer contenue dans la masse totale de précipités avant nitruration. La masse initiale de précipités se transforme en précipités et en ferrite.

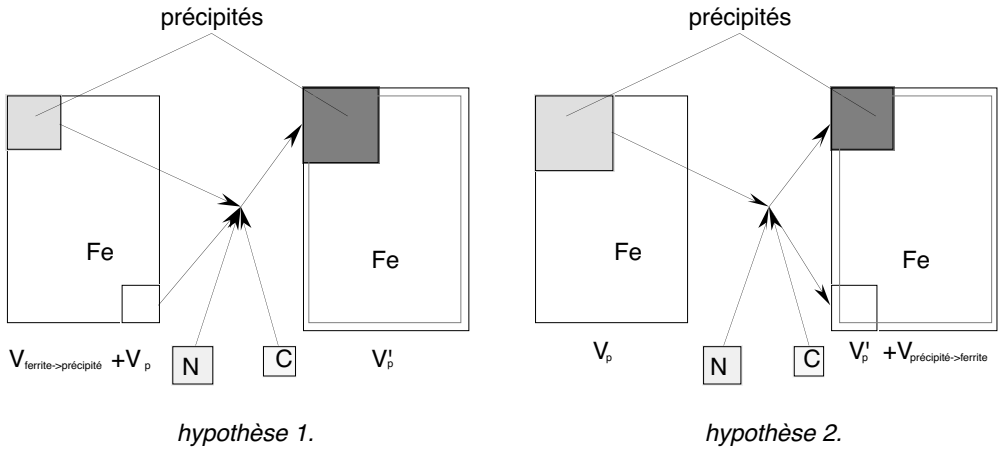


Figure 10.1: *Hypothèses du calcul de la variation de volume.*

Les deux hypothèses sont envisageables puisqu'à la diffusion de l'azote vient s'ajouter celle du carbone.La figure 10.1 montre schématiquement la façon dont le calcul de la variation de volume est mené. Les deux relations suivantes permettent de déterminer m_{Fe}^{P} et $m_{\text{Fe}}^{P\prime}$:

$$m_{\text{Fe}}^{P} = m \sum_{2}^{n} K_{\text{Fe}}^{\phi_i} \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\phi_i}} w_{\phi_i} \ , \ m_{\text{Fe}}^{P\prime} = m' \sum_{2}^{n'} K_{\text{Fe}}^{\phi_i\prime} \frac{M_{\text{Fe}}}{M'_{\phi_i}} w'_{\phi_i} \tag{10.25}$$

Les volumes V_p et V'_p de précipités, respectivement, avant et après nitruration sont donnés par les relations :

$$V_p = m \sum_{2}^{n} w_{\phi_i} v_{\phi_i} \ , \ V'_p = m' \sum_{2}^{n'} w'_{\phi_i} v'_{\phi_i} \tag{10.26}$$

Hypothèse 1. Compte tenu de cette hypothèse il nous faut maintenant déterminer le volume $V_{\text{ferrite} \rightarrow \text{précipité}}$ correspondant à la masse de ferrite transformée en précipités :

$$V_{\text{ferrite} \rightarrow \text{précipité}} = (m_{\text{Fe}} - m'_{\text{Fe}}) v_{\text{ferrite}} \text{ avec } v_{\text{ferrite}} = v'_{\text{ferrite}} \tag{10.27}$$

m_{Fe} et m'_{Fe} sont respectivement les masses de fer dans la ferrite avant et après nitruration :

Type	Phase retenue	Structure cristalline	Paramètres de maille (nm)
BCC_A2	α-Fe	Cubique	a=0,28664
FCC_A1#2	VN	Cubique	a=0,4169
FCC_A1#3	CrN	Cubique	a=0,4149
M23C6	$Cr_{23}C_6$	Cubique	a=1,066
M7C3	Cr_7C_3	Hexagonal	a=1,398 c=0,4523
CEMENTITE	Fe_3C	Orthorhombique	a=0,45144 b=0,50787 c=0,67297
HCP_A3#2	$Fe_{2-3}N$	Hexagonal	a= 0,2695 c=0,4362

Tableau 10.2: *Nature et paramètres cristallins des différents nitrures utilisés lors du calcul.*

$$m'_{\text{Fe}} = m' K^{\phi_i\prime}_{\text{Fe}} \frac{M_{\text{Fe}}}{M'_{\phi_i}} w'_{\phi_i} \ , \ m_{\text{Fe}} = m K^{\phi_i}_{\text{Fe}} \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\phi_i}} w_{\phi_i} \text{ avec } {}_{\phi_i},{}'_{\phi_i} =_{\text{ferrite}} \tag{10.28}$$

Le calcul de la variation de volume est alors possible :

$$\mathbf{m}^{\mathbf{P}\prime}_{\text{Fe}} \geq \mathbf{m}^{\mathbf{P}}_{\text{Fe}} \Rightarrow \frac{\mathbf{\Delta V}}{\mathbf{V}} = \frac{\mathbf{V'_p}}{\mathbf{V}_{\text{ferrite} \rightarrow \text{précipité}} + \mathbf{V_p}} - \mathbf{1} \tag{10.29}$$

Hypothèse 2. Il faut déterminer dans ce cas le volume $V_{\text{précipité} \rightarrow \text{ferrite}}$ qui correspond à la masse de précipités transformés en ferrite :

$$V_{\text{précipité} \rightarrow \text{ferrite}} = (m^P_{\text{Fe}} - m^{P\prime}_{\text{Fe}}) v_{\text{Fe}} \tag{10.30}$$

La variation de volume est alors donnée par la relation :

$$\mathbf{m}^{\mathbf{P}\prime}_{\text{Fe}} \leq \mathbf{m}^{\mathbf{P}}_{\text{Fe}} \Rightarrow \frac{\mathbf{\Delta V}}{\mathbf{V}} = \frac{\mathbf{V'_p} + \mathbf{V}_{\text{précipité} \rightarrow \text{ferrite}}}{\mathbf{V_p}} - \mathbf{1} \tag{10.31}$$

10.1.2 Application à un matériau nitruré

A partir de la répartition molaire des différentes phases formées lors du traitement de nitruration, il est possible de déduire la variation de volume en fonction de la profondeur. Le calcul doit s'effectuer à la température de nitruration soit 560°C.

Structures cristallines des phases.

Dans un premier temps, il faut déterminer la structure cristalline des différentes phases formées afin de pouvoir calculer le volume massique de chaque phase. Le tableau 10.2 donne la nature retenue et les paramètres cristallins correspondants en fonction des différents types de phases présentes.

Compte tenu des données en notre possession, il n'a pas été possible de connaître l'évolution des paramètres de maille en fonction du pourcentage massique d'éléments d'alliage dans chaque phase. Les valeurs retenues sont celle du nitrure ou du carbure, de

Phase	X	Y	$\Lambda^{\phi_i}_{X,Y_C}$	$\Lambda^{\phi_i}_{X,Y_N}$	$\Lambda^{\phi_i}_{X,Y_{Fe}}$	$\Lambda^{\phi_i}_{X,Y_{Cr}}$	$\Lambda^{\phi_i}_{X,Y_{Mo}}$	$\Lambda^{\phi_i}_{X,Y_V}$
α-Fe	1	0	0	0	2	0	0	0
CrN	1	1	4	4	4	4	0	4
$Cr_{23}C_6$	23	6	0	4	4	4	4	4
Cr_7C_3	7	3	4	0	4	4	4	0
Fe_3C	2,5	1	8	0	8	8	8	0
$Fe_{2-3}N$	1	3	0,75	0	0,75	0,75	0	0

Tableau 10.3: *Coefficient X, Y et $\Lambda^{\phi_i}_{X,Y}$ utilisés lors du calcul de la variation de volume.*

composition chimique la plus proche, pour lequel des données sont disponibles. L'influence des éléments d'addition comme le fer, le chrome ou le vanadium doit être négligeable car ils ont des rayons atomiques voisins. En ce qui concerne le molybdène, l'erreur est certainement plus importante, mais sa fraction massique $w^{\phi_i}_{Z_j}$ dans les phases de type FCC_A1#3 ou M23C6 est peu importante.

Les valeurs des coefficients stœchiométriques globaux (X, Y) et des coefficients $\Lambda^{\phi_i}_{X,Y}$ sont données tableau 10.3.

Il a été supposé que la variation des paramètres cristallins était linéaire en fonction de la température. Pour en tenir compte et par manque de données, il a été choisi un coefficient de dilatation de $12.10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$ pour la ferrite et de $6.10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$ pour les précipités.

Calcul de la variation de volume

Pour ce calcul les deux hypothèses ont été envisagées. Le résultat est donné figure 10.2. On note un $\frac{\Delta V}{V}$ plus faible en proche surface qu'au centre de la couche nitrurée. Cela correspond en fait à la précipitation du nitrure de type $Fe_{2-3}N$ qui a une masse volumique supérieure à celle des autres nitrures et carbures. Le niveau du chargement est important compte tenu de la façon dont il est calculé.

Parallèlement à ce calcul, il est possible de déterminer la fraction volumique totale des précipités dans le matériau (figure 10.3). Dans le métal de base, cette fraction volumique est de l'ordre de 0,05 alors que dans la couche nitrurée elle peut atteindre 0,13.

10.2 Variation de volume liée à la température

La nitruration ne s'effectuant pas à la température ambiante, un chargement d'origine thermique vient se superposer au chargement qui est dû à la précipitation. En effet, les coefficients de dilatation des différentes phases cristallines formées ne sont pas forcément tous identiques. Des incompatiblités de déformations locales et globales apparaissent lors du refroidissement.

10.2.1 Incompatibilités microscopiques

Les déformations d'origine thermique sont du type volumique. Le tenseur, pour une phase ϕ_i donnée, peut s'écrire sous la forme :

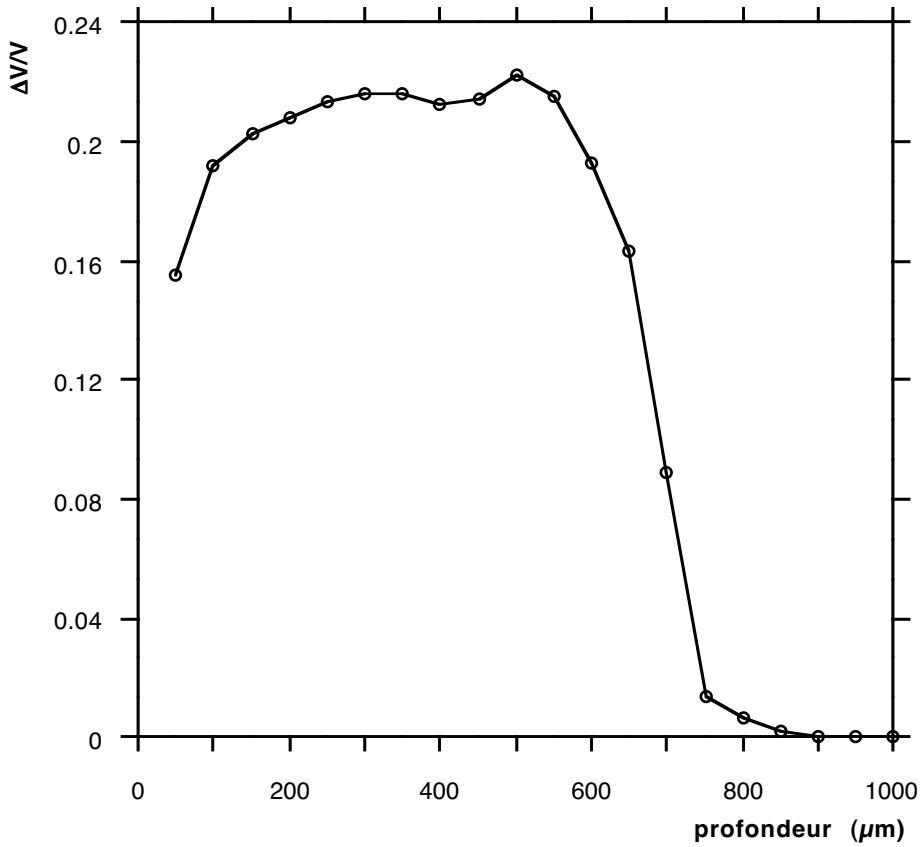


Figure 10.2: *Evolution de la variation de volume engendrée par la précipitation dans la couche nitrurée.*

$$\underline{\epsilon}^{v}_{th\phi_i} = \begin{pmatrix} \epsilon^{v}_{th\phi_i} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^{v}_{th\phi_i} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{v}_{th\phi_i} \end{pmatrix} \tag{10.32}$$

$\epsilon^{v}_{th\phi_i}$ est la déformation volumique dans chaque phase engendrée par le refroidissement ΔT :

$$\epsilon^{v}_{th\phi_i} = \alpha_{\phi_i} \Delta T \tag{10.33}$$

α_{ϕ_i} est le coefficient de dilatation de la phase considérée. Les incompatibilités de déformations locales viennent de la différence entre les coefficients de dilatation des différentes phases.

10.2.2 Incompatibilités macroscopiques

La résolution du problème microscopique permet de calculer le coefficient de dilatation macroscopique $\hat{\alpha}$ à chaque profondeur. L'écriture des équations de compatibilité dans une section considérée du matériau montre qu'il subsiste un chargement macroscopique car les coefficients de dilatation macroscopiques sont différents entre chaque couche nitrurée et le cœur du matériau. Le tenseur des déformations volumiques macroscopiques d'origine thermique a la même forme que celui des déformations volumiques microscopiques d'origine thermique. Sa composante principale peut s'écrire :

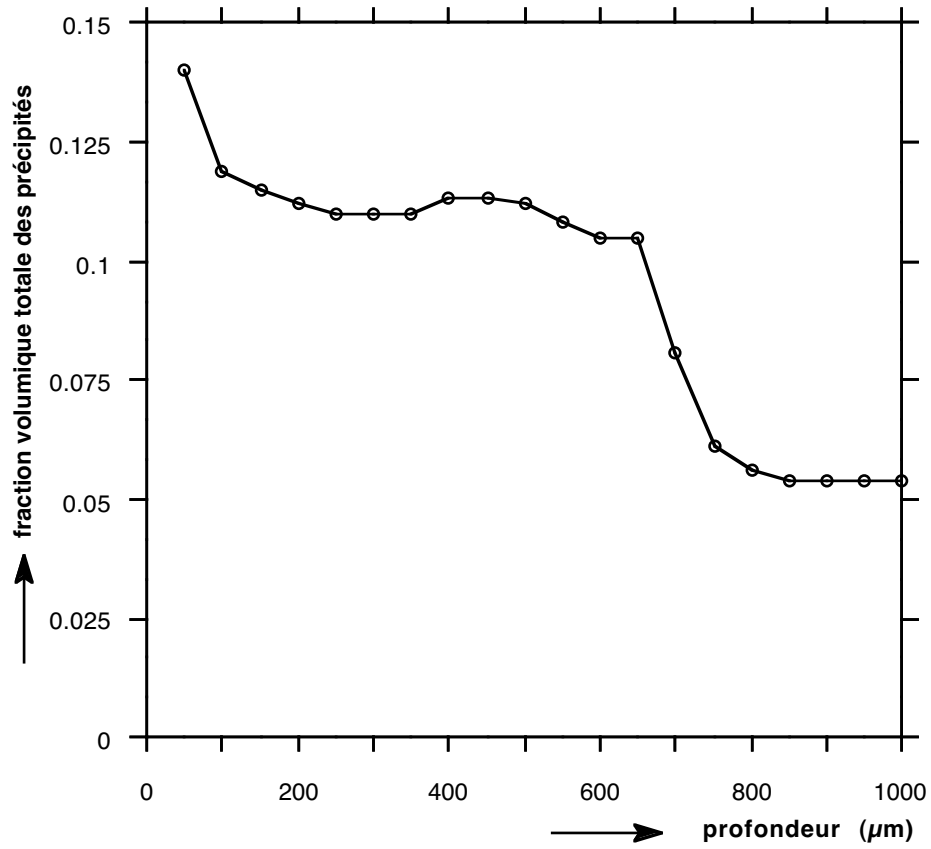


Figure 10.3: *Evolution de la fraction volumique totale des précipités dans la couche nitrurée.*

$$\hat{\epsilon}^v_{th} = \Delta\hat{\alpha}\Delta T \tag{10.34}$$

où $\Delta\hat{\alpha} = \hat{\alpha}(z) - \hat{\alpha}_{\text{cœur}}$, $\hat{\alpha}(z)$ et $\hat{\alpha}_{\text{cœur}}$ étant respectivement le coefficient de dilatation macroscopique à la profondeur z et le coefficient de dilatation macroscopique du matériau non nitruré. La prise en compte de ce calcul se fera en même temps que la résolution complète du modèle auto-cohérent (paragraphe 11.1.2).

10.2.3 Application à la nitruration

La détermination du chargement microscopique demande la connaissance des coefficients de dilatation de chaque phase. Pour les mêmes raisons que précédemment, ces coefficients ont été supposés indépendants de la température. Ils ont été choisis à 12.10^{-6}K^{-1} pour la ferrite et à 6.10^{-6}K^{-1} pour les différents précipités.

Le calcul demande une résolution pas à pas pour, éventuellement, tenir compte de la plastification de la ferrite. Le développement du calcul ne pourra se faire qu'après la détermination des contraintes résiduelles générées lors des changements de phases durant le traitement de nitruration.

La détermination du coefficient de dilatation macroscopique ne sera abordée qu'après avoir exposé les modèles de la mécanique des matériaux hétérogènes.

10.3 Champ de contraintes résiduelles macroscopiques

La nitruration est un traitement homogène et isotrope affectant la proche surface des pièces traitées de 100 à 800 μm. Toutes les directions parallèles à la surface sont affectées de la même façon. Compte tenu de ces remarques, les hypothèses suivantes peuvent proposées :

- les calculs sont effectués dans le cas d'un massif semi-infini, les déffinssant le repère de l'étude est défini figure 10.4,
- le matériau est considéré macroscopiquement homogène isotrope,
- le cisaillement et la cission suivant x et y sont nuls : $\epsilon_{xy} = \epsilon_{yx} = 0, \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0, \ \forall z$.

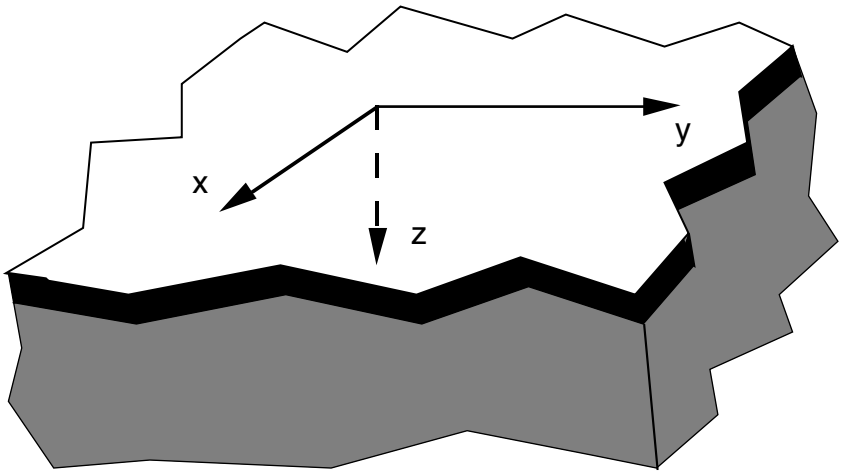


Figure 10.4: *Repère de l'étude (massif semi-infini).*

Les déformations et les contraintes macroscopiques peuvent être exprimées en utilisant les relations de la mécanique des milieux continus :

- Les contraintes résiduelles $\underline{\boldsymbol{\sigma}}$ déterminent un champ statiquement admissible (S.A.) et satisfont les équations d'équilibre :

$$\text{div}\underline{\boldsymbol{\sigma}} = 0 \Rightarrow \sigma_{ij,j} = 0 \text{ avec } i = x, y, z; j = x, y, z$$

$$\text{div}\underline{\boldsymbol{\sigma}} = \text{div}\underline{\boldsymbol{\sigma}}\,(z) \Rightarrow \sigma_{ix,x} = \sigma_{iy,y} = 0 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{lcl} \sigma_{xz} & = & C_1 \\ \sigma_{yz} & = & C_2 \\ \sigma_{zz} & = & C_3 \end{array} \right. \tag{10.35}$$

Les conditions aux limites sur S_F donnent :

$$\text{pour z} = 0, \text{div}\underline{\boldsymbol{\sigma}}\,.\vec{n} = 0 \text{ avec } \vec{n} = \left(\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 1 \end{array} \right)_{0,x,y,z} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{lcl} \sigma_{xy} & = & 0 \\ \sigma_{yz} & = & 0 \\ \sigma_{zz} & = & 0 \end{array} \right. \tag{10.36}$$

Les relations 10.35 et 10.36 définissent un **état plan de contrainte cylindrique** :

$$\underline{\boldsymbol{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{10.37}$$

- Le champ des contraintes résiduelles est statiquement admissible, les déformations totales $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}$ doivent satisfaire les six équations de compatibilité :

$$\left.\begin{array}{rcl} \epsilon_{xx,yy} + \epsilon_{yy,xx} - 2\epsilon_{xy,xy} &=& 0 \\ \epsilon_{yy,zz} + \epsilon_{zz,yy} - 2\epsilon_{yz,yz} &=& 0 \\ \epsilon_{zz,xx} + \epsilon_{xx,zz} - 2\epsilon_{zx,zx} &=& 0 \end{array}\right\} \tag{10.38}$$

  traduisent la continuité de la courbure des fibres déformées du corps.

$$\left.\begin{array}{rcl} (\epsilon_{zx,y} + \epsilon_{xy,z} - \epsilon_{yz,x})_{,x} &=& \epsilon_{xx,yz} \\ (\epsilon_{xy,z} + \epsilon_{yz,x} - \epsilon_{zx,y})_{,y} &=& \epsilon_{yy,zx} \\ (\epsilon_{yz,x} + \epsilon_{zx,y} - \epsilon_{xy,z})_{,z} &=& \epsilon_{zz,xy} \end{array}\right\} \tag{10.39}$$

  traduisent la continuité de la rotation.

  Les déformations totales ne sont fonction que de la profondeur z :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}} = \underline{\boldsymbol{\epsilon}}(z) \Rightarrow \epsilon_{xx,zz} = 0 \Rightarrow \epsilon_{xx} = Az + B \tag{10.40}$$

  Les déformations doivent avoir une valeur finie pour $z \mapsto \infty$, il faut que A soit nul.

- Afin d'assurer l'équilibre de la pièce, il est possible d'écrire les équations suivantes dans toute direction parallèle à la surface :

  – équilibre des efforts normaux :

$$\int_{S_x} \sigma_{xx}(z)dydz = 0 \Rightarrow \int_0^\infty \int_0^\infty \sigma_{xx}(z)dydz = 0 \tag{10.41}$$

  – équilibre des moments fléchissants :

$$\int_{S_x} z\sigma_{xx}(z)dydz = 0 \Rightarrow \int_0^\infty \int_0^\infty z\sigma_{xx}(z)dydz = 0 \tag{10.42}$$

  Ces deux équations sont vérifiées dans le cas d'un massif semi-infini.

- Les déformations totales sont reliées aux déformations élastiques $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^e$ et aux déformations libres de contraintes $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l$ par la relation :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}} = \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^e + \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l \text{ avec} \tag{10.43}$$

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l = \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^p + \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^v \tag{10.44}$$

  $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^p$ déformation plastique ou déviatorique,

  $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^v$ déformation sphérique (liée à l'augmentation de volume par exemple).

- Les contraintes et les déformations sont liées par la loi de comportement du matériau, et satisfont aux relations d'élasticité linéaire isotrope, cela donne 6 nouvelles équations :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \epsilon_{xx} & = & \frac{1+\nu}{E}\sigma_{xx} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}+\sigma_{zz}) + \epsilon^l_{xx} \\ \epsilon_{yy} & = & \frac{1+\nu}{E}\sigma_{yy} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}+\sigma_{zz}) + \epsilon^l_{yy} \\ \epsilon_{zz} & = & \frac{1+\nu}{E}\sigma_{zz} - \frac{\nu}{E}(\sigma_{xx}+\sigma_{yy}+\sigma_{zz}) + \epsilon^l_{zz} \\ \epsilon_{xy} & = & \frac{1+\nu}{E}\sigma_{xy} + \epsilon^l_{xy} \\ \epsilon_{yz} & = & \frac{1+\nu}{E}\sigma_{yz} + \epsilon^l_{yz} \\ \epsilon_{xz} & = & \frac{1+\nu}{E}\sigma_{xz} + \epsilon^l_{xz} \end{array}\right. \tag{10.45}$$

  E et ν sont respectivement le module d'Young en traction uniaxiale et le coefficient de Poisson. Ils dépendent tous les deux de la profondeur z.

- L'incompressibilité des déformations plastiques induit :

$$\epsilon^p_{xx} + \epsilon^p_{yy} + \epsilon^p_{zz} = 0, \forall z. \tag{10.46}$$

- Les déformations volumiques correspondent à une déformation identique suivant les trois axes :

$$\epsilon^v = \epsilon^v_{xx} = \epsilon^v_{yy} = \epsilon^v_{zz} = \frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V} \tag{10.47}$$

Il faut déterminer la constante B pour résoudre complètement le problème. Les relations 10.40 et 10.45 donnent :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \epsilon_{xx} & = & \frac{1-\nu}{E}\sigma_{xx} + \epsilon^l_{xx} \quad = \quad B \\ \epsilon_{zz} & = & -\frac{2\nu}{E}\sigma_{xx} + \epsilon^l_{zz} \end{array}\right. \tag{10.48}$$

Nous pouvons supposer que, pour une très grande profondeur ($z \mapsto \infty$), les déformations libres de contraintes sont nulles :

$$z \mapsto \infty; \epsilon^l_{xx}(\infty) = \epsilon^l_{yy}(\infty) = \epsilon^l_{zz}(\infty) = 0$$

$$10.48 \Rightarrow B = \frac{1-\nu}{E}\sigma_{xx}(\infty) \tag{10.49}$$

$\sigma_{xx}(\infty)$ étant les contraintes résiduelles pour $z \mapsto \infty$. Ces contraintes résiduelles sont nulles dans notre cas (massif semi-infini).

$$10.49 \Rightarrow B = 0 \tag{10.50}$$

$$10.48 \Rightarrow \left\{\begin{array}{rcl} \epsilon^l_{xx} & = & -\frac{1-\nu}{E}\sigma_{xx} \\ \epsilon_{zz} & = & -\frac{2\nu}{E}\sigma_{xx} + \epsilon^l_{zz} \end{array}\right. \tag{10.51}$$

$$\Rightarrow \left\{\begin{array}{rcl} \sigma_{xx} & = & -\frac{E}{1-\nu}\epsilon^l_{xx} \\ \epsilon_{zz} & = & -\frac{2\nu}{1-\nu}\epsilon^l_{xx} + \epsilon^l_{zz} \end{array}\right. \tag{10.52}$$

Les déformations plastiques sont déduites des contraintes résiduelles. Compte tenu de l'incompressibilité plastique (8) le tenseur peut s'écrire :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^p = \begin{pmatrix} \epsilon^p(z) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^p(z) & 0 \\ 0 & 0 & -2\epsilon^p(z) \end{pmatrix} \tag{10.53}$$

Le tenseur des déformations libres de contrainte peut s'écrire :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l = \begin{pmatrix} \epsilon^p(z) + \epsilon^v(z) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^p(z) + \epsilon^v(z) & 0 \\ 0 & 0 & -2\epsilon^p(z) + \epsilon^v(z) \end{pmatrix} \tag{10.54}$$

$$\epsilon^l_{xx}(z) = \epsilon^l_{yy}(z) = \epsilon^l_{zz}(z) + 3\epsilon^v(z)$$

Nous pouvons déduire de tout ce qui précède :

$$\sigma_{xx}(z) = \sigma_{yy}(z) = -\frac{E(z)}{1-\nu(z)}\epsilon^l_{xx}(z) = -\frac{E(z)}{1-\nu(z)}[\epsilon^p(z) + \epsilon^v(z)] \text{ et} \tag{10.55}$$

$$\epsilon_{zz}(z) = -\frac{\nu(z)}{1-\nu(z)}2[\epsilon^p(z) + \epsilon^v(z)] - 2\epsilon^p(z) + \epsilon^v(z) \tag{10.56}$$

Dans le cas d'un massif semi-infini, il est possible de relier les contraintes résiduelles aux déformations libres par une simple relation de proportionnalité (équation 10.55). L'état de contrainte est plan isotrope. La figure 10.5 montre l'évolution des composantes du tenseur des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur dans une couche nitrurée. L'analyse a été effectuée par diffraction des rayons X en utilisant une méthode triaxiale ($\sigma_{zz} = 0$). On peut noter le bon accord avec les hypothèses précédentes, seules les contraintes σ_{xx} et σ_{yy} sont non nulles et identiques.

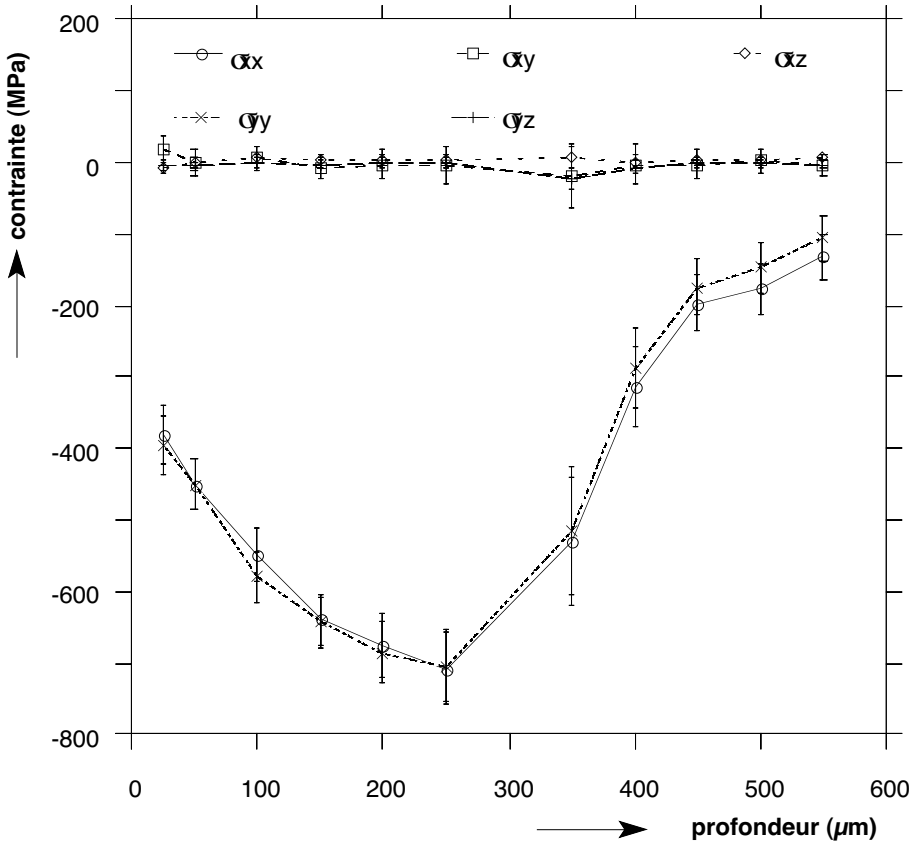


Figure 10.5: *Evolution des composantes du tenseur des contraintes résiduelles dans la couche nitrurée (rayonnement Cr K_α).*

Chapitre 11

Approche micromécanique

11.1 Utilisation du modèle autocohérent complet

11.1.1 Système d'équations définissant le passage "micro-macro"

Considérons un matériau constitué de i phases soumis à un champ de contraintes moyennes planes isotropes ne dépendant que de la distance z à la surface :

$$\underline{\hat{\sigma}} = \begin{pmatrix} \hat{\sigma}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{\sigma}_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{11.1}$$

L'équation 4.14 permet de relier les déformations élastiques $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^e_{\phi_i}$ dans chaque phase avec les déformations élastiques moyennes $\underline{\hat{\epsilon}}^e$, les déformations libres de contraintes locales $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l_{\phi_i}$ et moyennes $\underline{\hat{\epsilon}}^l$:

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^e_{\phi_i} = (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_i)\underline{\hat{\epsilon}}^e + (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_i)(\underline{I} - \underline{\mathrm{W}}^{-1})(\underline{\hat{\epsilon}}^l - \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l_{\phi_i}) \tag{11.2}$$

Pour chaque phase les déformations totales $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_i$ peuvent s'écrire comme étant la somme des déformations élastiques $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^e_{\phi_i}$ et des déformations libres de contraintes $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l_{\phi_i}$:

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_{\phi_i} = \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^e_{\phi_i} + \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l_{\phi_i} \tag{11.3}$$

Les déformations libres de contraintes sont en fait des déformations plastiques $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^p_{\phi_i}$ (tenseur déviatorique) ou des déformations d'origines thermique, volumique ... $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^v_{\phi_i}$ (tenseur sphérique) :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l_{\phi_i} = \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^v_{\phi_i} + \underline{\boldsymbol{\epsilon}}^p_{\phi_i} \tag{11.4}$$

Les contraintes $\underline{\boldsymbol{\sigma}}_{\phi_i}$ sont reliées aux déformations élastiques par la loi de Hooke :

$$\underline{\boldsymbol{\sigma}}_{\phi_i} = \underline{\mathrm{C}}_{\phi_i}\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^e_{\phi_i} \tag{11.5}$$

Les contraintes sont aussi reliées aux déformations plastiques $\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^p_{\phi_i}$ par la loi de comportement g_{ϕ_i} de la phase considérée :

$$\underline{\boldsymbol{\sigma}}_{\phi_i} = g_{\phi_i}(\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^p_{\phi_i}) \tag{11.6}$$

On peut écrire une loi des mélanges qui relie les déformations totales moyennes aux déformations totales locales et les contraintes moyennes aux contraintes locales (hypothèse de Kneer [42]) :

$$\begin{array}{rcl} \underline{\hat{\sigma}} & = & \sum_{i=1}^{i=n} y_i \underline{\sigma}_{\phi_i} \\ \underline{\hat{\epsilon}} & = & \sum_{i=1}^{i=n} y_i \underline{\epsilon}_{\phi_i} \end{array} \tag{11.7}$$

En fait l'une des deux équations est déjà contenue dans l'écriture du modèle autocohérent dans le cas d'inclusions sphériques à comportement homogène isotrope. On peut écrire des équations identiques aux précédentes pour le matériau homogénéisé :

$$\underline{\hat{\epsilon}} = \underline{\hat{\epsilon}}^e + \underline{\hat{\epsilon}}^l \tag{11.8}$$

$$\underline{\hat{\epsilon}}^l = \underline{\hat{\epsilon}}^p + \underline{\hat{\epsilon}}^v \tag{11.9}$$

$$\underline{\hat{\sigma}} = \hat{\mathbb{C}}\underline{\hat{\epsilon}}^e \tag{11.10}$$

On peut donc écrire le système d'équations tensoriel suivant :

$$\left\{ \begin{array}{rcl} \underline{\hat{\epsilon}} & = & \underline{\hat{\epsilon}}^e + \underline{\hat{\epsilon}}^l \\ \underline{\hat{\epsilon}}^l & = & \underline{\hat{\epsilon}}^p + \underline{\hat{\epsilon}}^v \\ \underline{\hat{\sigma}} & = & \hat{\mathbb{C}}\underline{\hat{\epsilon}}^e \\ \underline{\hat{\sigma}} & = & \sum_{i=1}^{i=n} y_i \underline{\sigma}_{\phi_i} \\ \underline{\hat{\epsilon}} & = & \sum_{i=1}^{i=n} y_i \underline{\epsilon}_{\phi_i} \\ \underline{\sigma}_{\phi_i} & = & g_{\phi_i}(\underline{\epsilon}^p_{\phi_i}) \\ \underline{\sigma}_{\phi_i} & = & \underline{\mathbb{C}}_{\phi_i}\underline{\epsilon}^e_{\phi_i} \\ \underline{\epsilon}^l_{\phi_i} & = & \underline{\epsilon}^v_{\phi_i} + \underline{\epsilon}^p_{\phi_i} \\ \underline{\epsilon}_{\phi_i} & = & \underline{\epsilon}^e_{\phi_i} + \underline{\epsilon}^l_{\phi_i} \\ \underline{\epsilon}^e_{\phi_i} & = & (\underline{I} + \underline{\mathbb{U}}_i)\underline{\hat{\epsilon}}^e + (\underline{I} + \underline{\mathbb{U}}_i)(\underline{I} - \underline{\mathbb{W}}^{-1})(\underline{\hat{\epsilon}}^l - \underline{\epsilon}^l_{\phi_i}) \end{array} \right. \tag{11.11}$$

A ce système d'équations vient s'ajouter une relation supplémentaire qui tient compte de la géométrie de l'échantillon, des équations d'équilibre et de compatibilité de la mécanique des milieux continus. Dans le cas d'un massif semi-infini, cette relation, identique pour les deux premières composantes, est la suivante (paragraphe 10.3) :

$$\hat{\sigma}_{xx} = \frac{-\hat{E}}{1-\hat{\nu}}\hat{\epsilon}^l_{xx} \tag{11.12}$$

$\hat{E}$ et $\hat{\nu}$ sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau homogénéisé. La résolution des équations 11.11 et 11.12 permet d'en déduire le comportement de chaque phase et celui du matériau homogénéisé.

11.1.2 Résolution du système d'équations dans le cas d'un matériau polyphasé

Cette résolution passe par la détermination des déformations libres moyennes $\underline{\hat{\epsilon}}^l$ en fonction des déformations libres de chaque phase $\underline{\epsilon}^l_{\phi_i}$. D'après les équations 11.3 et 11.2, on peut déduire les déformations totales dans chaque phase en fonction des déformations libres micro et moyennes :

$$\underline{\boldsymbol{\epsilon}}_{\phi_i} = (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_i)\hat{\underline{\boldsymbol{\epsilon}}} - (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_i)\underline{\mathrm{W}}^{-1}\hat{\underline{\boldsymbol{\epsilon}}}^l + [\underline{I} - (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_i)(\underline{I} - \underline{\mathrm{W}}^{-1})]\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l_{\phi_i} \tag{11.13}$$

De cette équation, en écrivant que les déformations totales moyennes sont égales à la moyenne des déformations totales dans chaque phase, on peut déduire les déformations libres moyennes en fonction des déformations libres dans chaque phase :

$$\hat{\underline{\boldsymbol{\epsilon}}}^l = (\underline{\mathrm{W}}^{-1})^{-1} \sum_{i=1}^{i=n} \{[\underline{I} - (\underline{I} + \underline{\mathrm{U}}_i)(\underline{I} - \underline{\mathrm{W}}^{-1})]\underline{\boldsymbol{\epsilon}}^l_{\phi_i}\} y_i \tag{11.14}$$

Résolution du système 11.11 en utilisant les composantes des tenseurs. Dans le cas de i **phases sphériques de comportement isotrope et d'un chargement axisymétrique**, il est possible, en développant le calcul tensoriel au niveau des différentes composantes des tenseurs, de décomposer le système d'équations tensorielles en deux systèmes d'équations scalaires :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \hat{\epsilon}_{kk} &=& \hat{\epsilon}^e_{kk} + \hat{\epsilon}^l_{kk} \\ \hat{\epsilon}^l_{kk} &=& \hat{\epsilon}^p_{kk} + \hat{\epsilon}^v_{kk} \\ \hat{\sigma}_{kk} &=& \hat{K}\hat{\epsilon}^e_{kk} \\ \hat{\sigma}_{kk} &=& \sum_{i=1}^{i=n} \sigma_{kk\phi_i} y_i \\ \hat{\epsilon}_{kk} &=& \sum_{i=1}^{i=n} \epsilon_{kk\phi_i} y_i \\ \sigma^i_{kk} &=& K_i \epsilon^e_{kk\phi_i} \\ \epsilon^l_{kk\phi_i} &=& \epsilon^v_{kk\phi_i} + \epsilon^p_{kk\phi_i} \end{array}\right. \text{ et } \left\{\begin{array}{rcl} \hat{\epsilon}_{xx} - \hat{\epsilon}_{zz} &=& \hat{\epsilon}^e_{xx} - \hat{\epsilon}^e_{zz} + \hat{\epsilon}^l_{xx} - \hat{\epsilon}^l_{zz} \\ \hat{\epsilon}^l_{xx} - \hat{\epsilon}^l_{zz} &=& \hat{\epsilon}^p_{xx} - \hat{\epsilon}^p_{zz} + \hat{\epsilon}^v_{xx} - \hat{\epsilon}^v_{zz} \\ \hat{\sigma}_{xx} - \hat{\sigma}_{zz} &=& 2\hat{\mu}(\hat{\epsilon}^e_{xx} - \hat{\epsilon}^e_{zz}) \\ \hat{\sigma}_{xx} - \hat{\sigma}_{zz} &=& \sum_{i=1}^{i=n} (\sigma_{xx\phi_i} - \sigma_{zz\phi_i}) y_i \\ \hat{\epsilon}_{xx} - \hat{\epsilon}_{zz} &=& \sum_{i=1}^{i=n} (\epsilon_{xx\phi_i} - \epsilon_{zz\phi_i}) y_i \\ \sigma_{xx\phi_i} - \sigma_{zz\phi_i} &=& g_{\phi_i}(\epsilon^p_{xx\phi_i} - \epsilon^p_{zz\phi_i}) \\ \sigma_{xx\phi_i} - \sigma_{zz\phi_i} &=& 2\mu_i(\epsilon^e_{xx\phi_i} - \epsilon^e_{zz\phi_i}) \\ \epsilon^l_{xx\phi_i} - \epsilon^l_{zz\phi_i} &=& \epsilon^v_{xx\phi_i} - \epsilon^v_{zz\phi_i} + \epsilon^p_{xx\phi_i} - \epsilon^p_{zz\phi_i} \end{array}\right. \tag{11.15}$$

Les indices kk correspondent à la trace du tenseur que l'on considère. La relation donnant la loi de comportement de chaque phase disparaît dans le premier système d'équations puisque la trace des déformations plastiques est nulle. La forme sphérique des tenseurs des déformations volumiques et la forme déviatorique des tenseurs des déformations plastiques permettent de simplifier l'écriture de ces deux systèmes :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \hat{\epsilon}_{kk} &=& \hat{\epsilon}^e_{kk} + \hat{\epsilon}^l_{kk} \\ \hat{\epsilon}^l_{kk} &=& \hat{\epsilon}^v_{kk} \\ \hat{\sigma}_{kk} &=& \hat{K}\hat{\epsilon}^e_{kk} \\ \hat{\sigma}_{kk} &=& \sum_{i=1}^{i=n} \sigma_{kk\phi_i} y_i \\ \hat{\epsilon}_{kk} &=& \sum_{i=1}^{i=n} \epsilon_{kk\phi_i} y_i \\ \sigma^i_{kk} &=& K_i \epsilon^e_{kk\phi_i} \\ \epsilon^l_{kk\phi_i} &=& \epsilon^v_{kk\phi_i} \end{array}\right. \text{ et } \left\{\begin{array}{rcl} \hat{\epsilon}_{xx} - \hat{\epsilon}_{zz} &=& \hat{\epsilon}^e_{xx} - \hat{\epsilon}^e_{zz} + \hat{\epsilon}^l_{xx} - \hat{\epsilon}^l_{zz} \\ \hat{\epsilon}^l_{xx} - \hat{\epsilon}^l_{zz} &=& \hat{\epsilon}^p_{xx} \\ \hat{\sigma}_{xx} - \hat{\sigma}_{zz} &=& 2\hat{\mu}(\hat{\epsilon}^e_{xx} - \hat{\epsilon}^e_{zz}) \\ \hat{\sigma}_{xx} - \hat{\sigma}_{zz} &=& \sum_{i=1}^{i=n} (\sigma_{xx\phi_i} - \sigma_{zz\phi_i}) y_i \\ \hat{\epsilon}_{xx} - \hat{\epsilon}_{zz} &=& \sum_{i=1}^{i=n} (\epsilon_{xx\phi_i} - \epsilon_{zz\phi_i}) y_i \\ \sigma_{xx\phi_i} - \sigma_{zz\phi_i} &=& g_{\phi_i}(3\epsilon^p_{xx\phi_i}) \\ \sigma_{xx\phi_i} - \sigma_{zz\phi_i} &=& 2\mu_i(\epsilon^e_{xx\phi_i} - \epsilon^e_{zz\phi_i}) \\ \epsilon^l_{xx\phi_i} - \epsilon^l_{zz\phi_i} &=& \epsilon^p_{xx\phi_i} \end{array}\right. \tag{11.16}$$

Pour compléter ces deux systèmes, l'équation 11.2 peut se mettre sous la forme :

$$\begin{array}{rcl} \epsilon^e_{ij_{\phi_i}} &=& \overbrace{M_{\phi_i}\hat{\epsilon}^e_{ij} + \frac{1}{3}(N_{\phi_i} - M_{\phi_i})\hat{\epsilon}^e_{kk}\delta_{ij}}^{\text{hétérogénéité élastique}} \\ && \underbrace{+ M_{\phi_i}(1-b)(\hat{\epsilon}^l_{ij} - \epsilon^l_{ij_{\phi_i}}) + \frac{1}{3}[N_{\phi_i}(1-a) - M_{\phi_i}(1-b)](\hat{\epsilon}^l_{kk} - \epsilon^l_{kk\phi_i})\delta_{ij}}_{\text{incompatibilité des déformations libres}} \end{array} \tag{11.17}$$

avec $a = \frac{1}{3}\frac{1+\hat{\nu}}{1-\hat{\nu}}$, $b = \frac{2}{15}\frac{4-5\hat{\nu}}{1-\hat{\nu}}$, $\hat{\nu}$ étant le coefficient de Poisson moyenne.

N_{ϕ_i} et M_{ϕ_i} sont respectivement des coefficients fonctions des modules de compressibilité et des modules de torsion de chaque phase $(K_{\phi_i}, \mu_{\phi_i})$ et du matériau homogénéisé $(\hat{K}, \hat{\mu})$ [43] :

$$\hat{K} = \frac{\hat{E}}{1-2\hat{\mu}} \text{ et } \hat{\mu} = \frac{\hat{E}}{2(1+\hat{\mu})} \tag{11.18}$$

$$N_{\phi_i} = 1 + aA_{\phi_i} \text{ et } M_{\phi_i} = 1 + bB_{\phi_i} \tag{11.19}$$

$$\text{où } A_{\phi_i} = \frac{K_{\phi_i} - \hat{K}}{(\hat{K} - K_{\phi_i})a - \hat{K}} \text{ et } B_{\phi_i} = \frac{\mu_{\phi_i} - \hat{\mu}}{(\hat{\mu} - \mu_{\phi_i})b - \hat{\mu}} \tag{11.20}$$

L'équation 11.17peut alors s'écrire sous la forme de deux équations que l'on peut rajouter aux deux systèmes d'équations précédents :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \hat{\epsilon}^v_{kk} & = & \sum_{i=1}^{i=n}\{[1 + A_{\phi_i}(a-1)]\epsilon^v_{kk\phi_i}\}y_i \\ \hat{\epsilon}^p_{xx} & = & \sum_{i=1}^{i=n}\{[1 + B_{\phi_i}(b-1)]\epsilon^p_{xx\phi_i}\}y_i \end{array} \right. \tag{11.21}$$

L'équation 11.12 peut s'écrire :

$$\hat{\sigma}_{xx} = -6\hat{\mu}.a.\hat{\epsilon}^l_{xx} \tag{11.22}$$

Il est possible de résoudre complétement le système initial en connaissant la loi de comportement des différentes phases et en ayant calculé les caractéristiques élastiques du matériau homogénéisé.

Caractéristiques élastiques du matériau homogénéisé. Elles sont déterminées en résolvant l'équation tensorielle suivante :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \underline{\mathrm{U}}_i y_i = 0 \tag{11.23}$$

Cette équation peut se mettre sous la forme d'un système de deux équations en utilisant les relations et hypothèses précédentes :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \sum_{i=1}^{i=n} N_i y_i & = & 1 \\ \sum_{i=1}^{i=n} M_i y_i & = & 1 \end{array} \right. \tag{11.24}$$

Pour le calcul du module d'Young et du coefficient de Poisson du matériau homogénéisé il suffit, alors, de résoudre le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{15\hat{E}(1-\hat{\nu})}{2(4-5\hat{\nu})[2\mu_i(1+\hat{\nu})-\hat{E}]+15\hat{E}(1-\hat{\nu})} y_i & = & 1 \\ \sum_{i=1}^{i=n} \frac{3\hat{E}(1-\hat{\nu})}{(1+\hat{\nu})[K_i(1-2\hat{\nu})-\hat{E}]+3\hat{E}(1-\hat{\nu})} y_i & = & 1 \end{array} \right. \tag{11.25}$$

Problème de la plasticité. Dans un premier temps la résolution du système tensoriel s'effectue en résolvant les deux nouveaux systèmes d'équations scalaires dans l'hypothèse d'un comportement élastique. Il suffit de supprimer la relation entre les contraintes et les déformations plastiques pour chaque phase (lois de comportement).

Si le seuil de plasticité est dépassé dans, au moins, une des phases il faut rajouter la relation donnant la loi de comportement correspondante. Une nouvelle résolution est alors possible jusqu'à ce que tous les critères de plasticité soient vérifiés.

11.2 Application du modèle à la nitruration

11.2.1 Déroulement du calcul

Pour obtenir la valeur des contraintes résiduelles finales, le calcul s'effectue en deux parties :

1. Calcul du champ des contraintes générées, à la température de nitruration, par la précipitation des nitrures ou/et des carbures.

2. Evolution de ce champ de contraintes lors du refroidissement à cause de la différence entre les divers coefficients de dilatation des phases qui constituent la couche nitrurée et le métal de base de l'échantillon traité.

Le modèle d'homogénéisation proposé doit être utilisé dans les deux hypothèses de comportement élastique ou plastique. Le déroulement du calcul est identique, seuls la nature et le mode de chargement sont différents. La figure 11.1 schématise les différentes étapes du calcul et les données numériques nécessaires.

Hypothèses utilisées pour le calcul d'homogénéisation

A la température de nitruration. Le comportement mécanique des précipités a été supposé élastique. Il existe peu de données numériques sur les constantes d'élasticité de ces phases cristallines. Par conséquent, le module d'Young et le coefficient de Poisson ont été pris identiques pour tous les précipités. Par contre, le comportement mécanique de la matrice a été supposé élastoplastique. La partie purement plastique n'est pas connue a priori. En effet, l'origine du chargement est locale, la loi de comportement monotone classique ne peut pas être valable puisque, dans ce cas, le chargement correspondant est moyenne. A la température de nitruration ce qu'on appelle matrice correspond, en fait, au métal de base, c'est à dire un mélange de phases constitué de ferrite et de précipités. Les lois de comportement classique de la ferrite (cinématique linéaire ou isotrope) ne suffisent pas à décrire convenablement le comportement réel.

Il convient, dès maintenant, de faire une remarque importante. Le mode de calcul de la variation de volume générée par la précipitation et les données numériques connues impose un modèle équivalent à deux phases. La première phase correspondra aux précipités et la seconde à la matrice. Les quantités qui se rapporteront aux deux entités seront respectivement indicées $_p$ et $_\alpha$.

Figure 11.1: *Schématisation du calcul complet d'homogénéisation.*

Lors du refroidissement. Les coefficients de dilatation et des caractéristiques élastiques ont été choisis identiques pour tous les types de précipités et différents pour la matrice. Le modèle d'homogénéisation équivalent à deux phases convient encore. Le comportement élastique des précipités et le comportement élastoplastique de la matrice seront, par contre, fonction de la température. La composante purement plastique de la loi de comportement de la matrice sera décrite plus tard. Les relations suivantes donnent les constantes d'élasticité des précipités et de la ferrite [63] utilisées pour les deux calculs :

$$E_\alpha = 213100 - 87.10^3 \frac{T}{T_\mathrm{f}} - 96,4.10^3 (\frac{T}{T_\mathrm{f}})^2 \text{ ,T en °C} \quad (11.26)$$

$$E_p = 400000 \quad (11.27)$$

$$\nu_p = \nu_\alpha = 0,3 \ \forall\, T \quad (11.28)$$

La température de fusion T_f de la ferrite est 1535°C. Par manque de données numériques le module d'Young des précipités a été pris à 400000 MPa quelle que soit la température. Ceci constitue une approximation qui ne peut être justifiée que par le souci de décrire l'ordre de grandeur des sens de variations en fonction de la température.

11.2.2 Recherche des constantes d'élasticité du matériau homogénéisé

Avant de résoudre le problème complet d'homogénéisation, il faut déterminer les caractéristiques élastiques moyennes. Cela demande une première homogénéisation où il suffit de résoudre l'équation 11.25 dans le cas de deux phases. La figure 11.2 montre l'évolution du module d'Young et du coefficient de Poisson du matériau homogénéisé en fonction de la profondeur à la température de nitruration.

11.2.3 Détermination des contraintes

A la température de nitruration

Compte tenu des différentes hypothèses, il est maintenant possible de simplifier les équations 11.17, 11.21 et 11.22. En effet les déformations plastiques dans les précipités sont nulles (comportement purement élastique) :

$$\underline{\epsilon}_p^p = 0 \Longrightarrow \epsilon_{ij_p}^p = 0 \quad (11.29)$$

Les déformations volumiques de la ferrite sont supposées nulles puisque le chargement découle de la variation de volume des précipités :

$$\underline{\epsilon}_\alpha^v = 0 \Longrightarrow \epsilon_{ij_\alpha}^v = 0 \quad (11.30)$$

En résolvant les différents systèmes d'équations on arrive aux deux relations suivantes :

$$\hat{\sigma}_{xx} = -6.\hat{\mu}.a.\{[1 + B_\alpha(b-1)]y_a \epsilon_{xx\alpha}^p + [1 + A_p(a-1)]y_p \epsilon_{xxp}^v\} \quad (11.31)$$

$$\sigma_{xx\alpha} - \sigma_{zz\alpha} = -6.\hat{\mu}.a.\{[(a+b-1)[1 + B_\alpha(b-1)]y_a + (1-b)]\epsilon_{xx\alpha}^p + a[1 + A_p(a-1)]y_p \epsilon_{xxp}^v\} \quad (11.32)$$

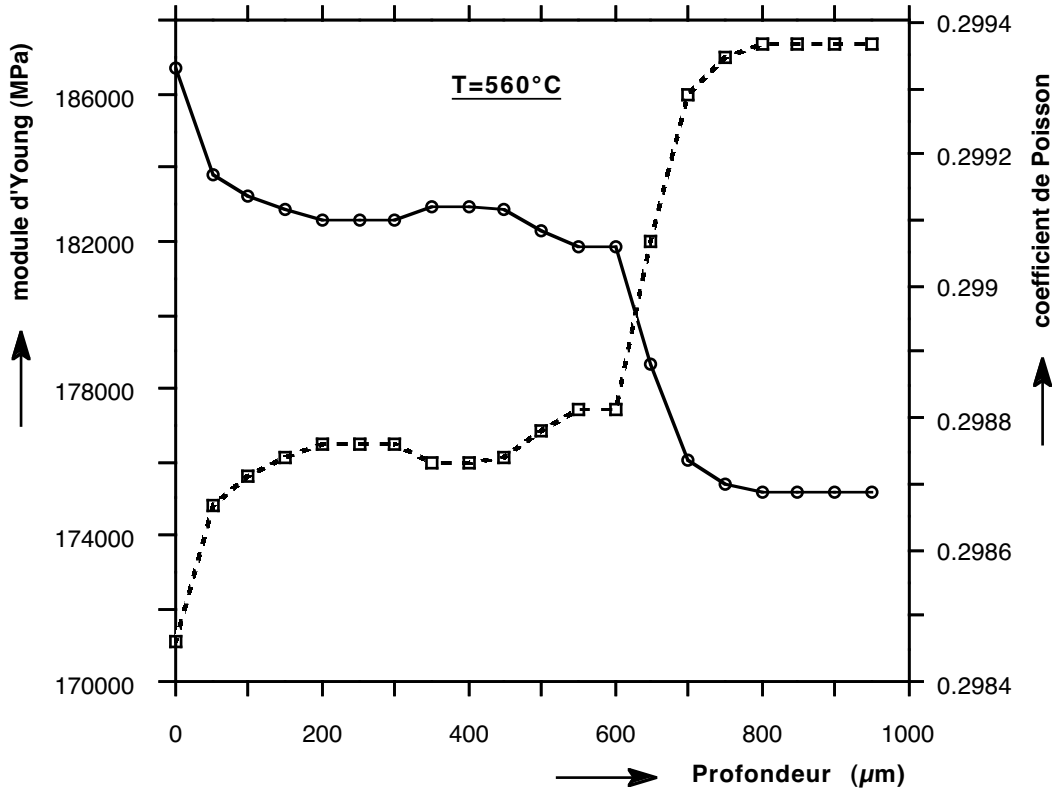


Figure 11.2: *Module d'Young et coefficient de Poisson moyenne calculés à la température de nitruration.*

Pour pouvoir complètement déterminer les contraintes dans la ferrite et les contraintes moyennes, il faut faire un calcul en plasticité si le seuil de plasticité dans la ferrite est dépassé. La contrainte équivalente, suivant von Mises, dans la ferrite σ_α^{eq} est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_\alpha^{eq} = |\sigma_{xx\alpha} - \sigma_{zz\alpha}| \tag{11.33}$$

En se ramenant à la traction uniaxiale, il est possible d'écrire, simplement, en fonction de la limite d'élasticité de la ferrite σ_α^y, le critère de plasticité :

$$\sigma_\alpha^{eq} > \sigma_\alpha^y \tag{11.34}$$

On résoud, alors, dans un premier temps, les équations en élasticité ($\epsilon_{xx\alpha}^p = 0$). Cela permet de déterminer les contraintes dans la ferrite. Si le critère de plasticité est dépassé il faut, alors, introduire la loi de comportement de la ferrite; c'est à dire une relation supplémentaire entre les contraintes équivalentes dans la ferrite et les déformations plastiques :

$$|\sigma_{xx\alpha} - \sigma_{zz\alpha}| = g_\alpha(\epsilon_{xx\alpha}^p - \epsilon_{zz\alpha}^p) \tag{11.35}$$

Une estimation de la fonction g_α a été effectuée en imposant la valeur $\sigma_{xx\alpha} - \sigma_{zz\alpha}$. Cette valeur correspond aux contraintes résiduelles dans la ferrite analysées par diffraction des rayons X. La figure 11.3 montre l'évolution de $\sigma_{xx\alpha} - \sigma_{zz\alpha}$ en fonction de $\epsilon_{xx\alpha}^p - \epsilon_{zz\alpha}^p$ calculées à partir de la relation 11.32, le chargement $\epsilon_{xx\alpha}^v$ étant connu.

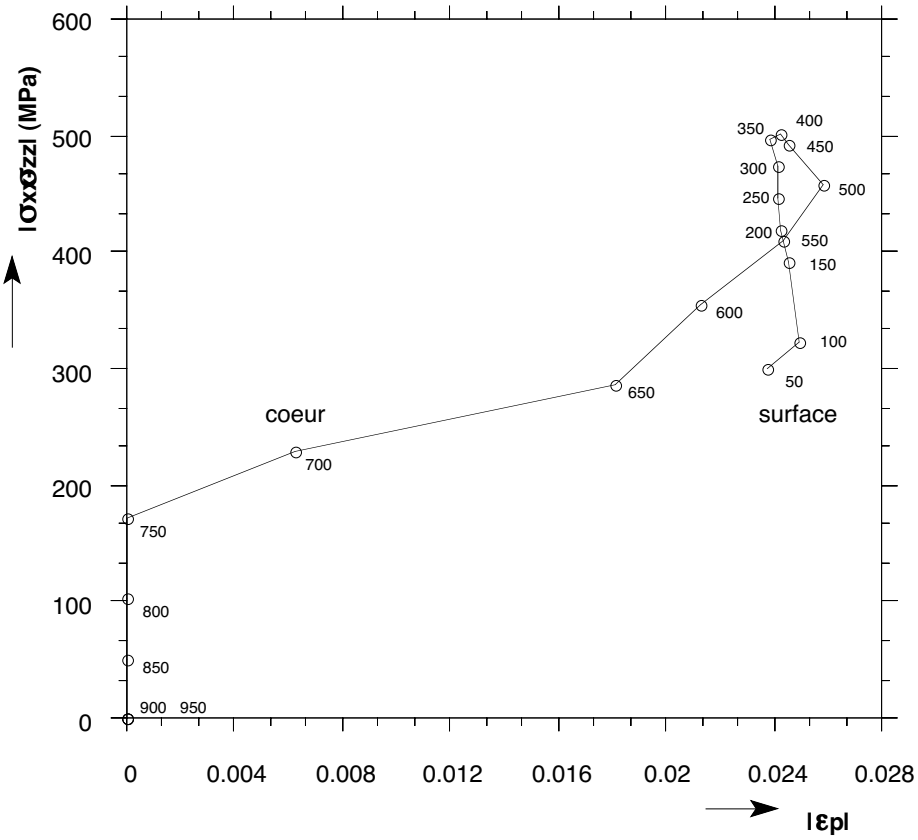


Figure 11.3: *Evolution des contraintes dans la ferrite, analysées par diffraction des rayons X en fonction des déformations plastiques correspondantes calculées en utilisant le modèle autocohérent. Les indications correspondent à la profondeur z en μm.*

Cette loi contraintes/déformation est très complexe et ne ressemble en aucun cas à des lois de comportement connues. Quatre zones peuvent être définies (figure 11.4) :

Zone I. Les déformations plastiques sont nulles et le comportement de la ferrite est purement élastique.

Zone II. Elle correspond à un écrouissage cinématique linéaire. En se ramenant à la traction uniaxiale, le seuil de plasticité en traction uniaxiale peut être estimé à 200 MPa et le coefficient d'écrouissage linéaire à 2500 MPa. Ces valeurs sont celles que l'on trouve classiquement dans la littérature.

Zone III. Elle correspond très certainement à un effet de durcissement du matériau dû au phénomène de précipitation, le seuil de plasticité augmentant en fonction de la fraction volumique des précipités.

Zone IV. Elle correspond à un retour élastique, les contraintes diminuent alors que les déformations plastiques n'évoluent pas.

Durant le refroidissement

Lors du refroidissement, l'évolution du champ de contraintes initial n'est pas très important. La figure 11.5 donne la variation des contraintes moyennes et des contraintes

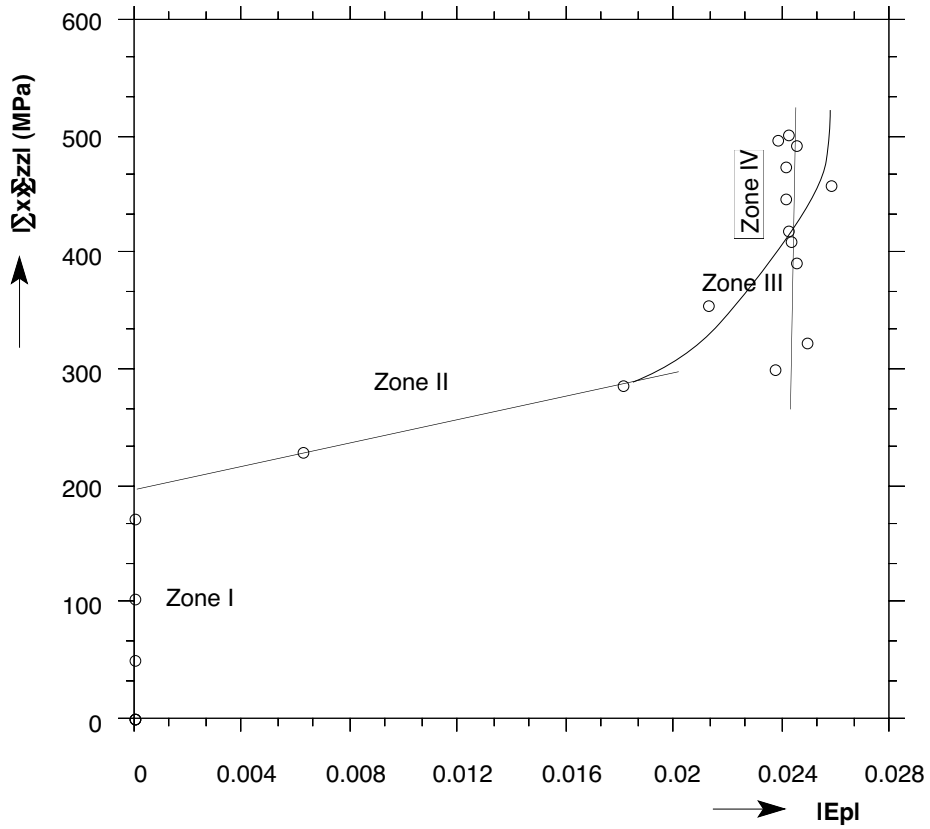


Figure 11.4: *Schématisation de la loi contraintes/déformations dans la ferrite déterminée en appliquant le modèle autocohérent.*

dans la ferrite en fonction de la profondeur. Le calcul montre que la limite d'élasticité est loin d'être dépassée. Les déformations lors du refroidissement sont élastiques.

Pour valider ce résultat, on a procédé à une analyse de contraintes avant et après la montée en température d'un échantillon nitruré. La température retenue a été celle de nitruration, soit 560°C. On a choisi un temps de maintien de 15 minutes afin d'éviter les problèmes de relaxation. La figure 11.6 montre l'évolution des contraintes résiduelles dans la ferrite avant et après la montée en température, l'analyse des contraintes résiduelles étant faite à l'ambiante. Si durant ce chauffage, il y avait eu plastification de la ferrite, les deux profils de contraintes seraient différents. Ce résultat peut être appliqué à ce qui se passe durant le refroidissement d'échantillons nitrurés et confirme le calcul effectué.

11.3 Détermination du profil de contraintes dans le cas d'un massif semi-infini

Il est possible de déterminer l'évolution des contraintes résiduelles de nitruration dans le cas d'un massif semi-infini à partir de la fraction massique de carbone et d'azote. Le calcul dans un massif semi-infini s'effectue en utilisant les relations du paragraphe 11.1.2. Dans le chapitre suivant, on verra qu'il est possible de prendre une pseudo-loi de comportement de la ferrite pour décrire la plasticité de la matrice. La fonction g_α correspondra à celle du paragraphe 11.2.3. Le déroulement du calcul est décrit dans la figure 11.1.

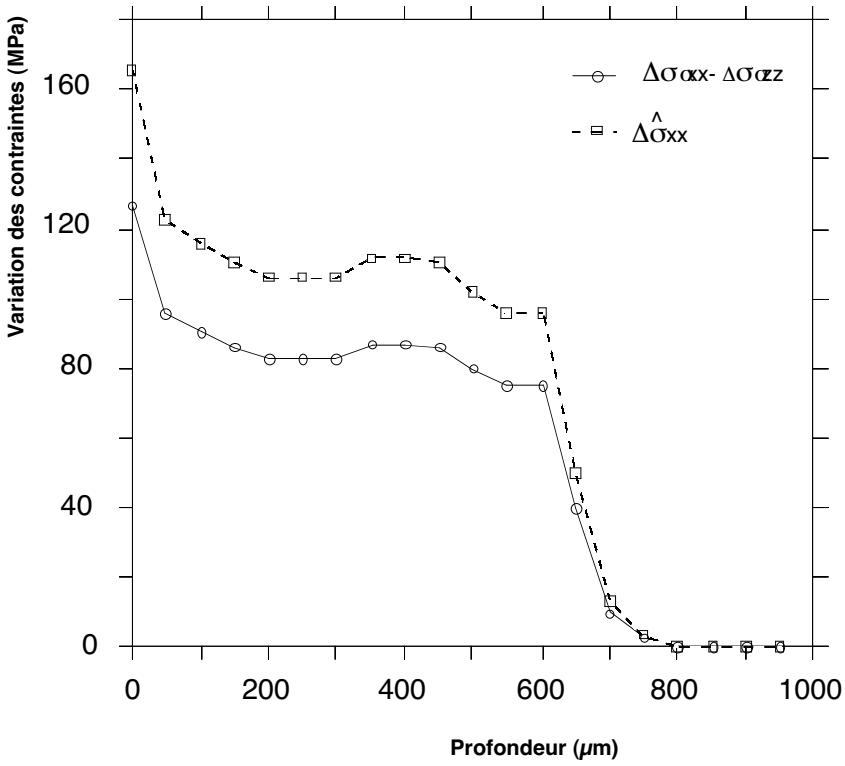


Figure 11.5: *Variation des contraintes résiduelles moyennes et des contraintes résiduelles dans la ferrite durant le refroidissement depuis la température de nitruration jusqu'à la température ambiante.*

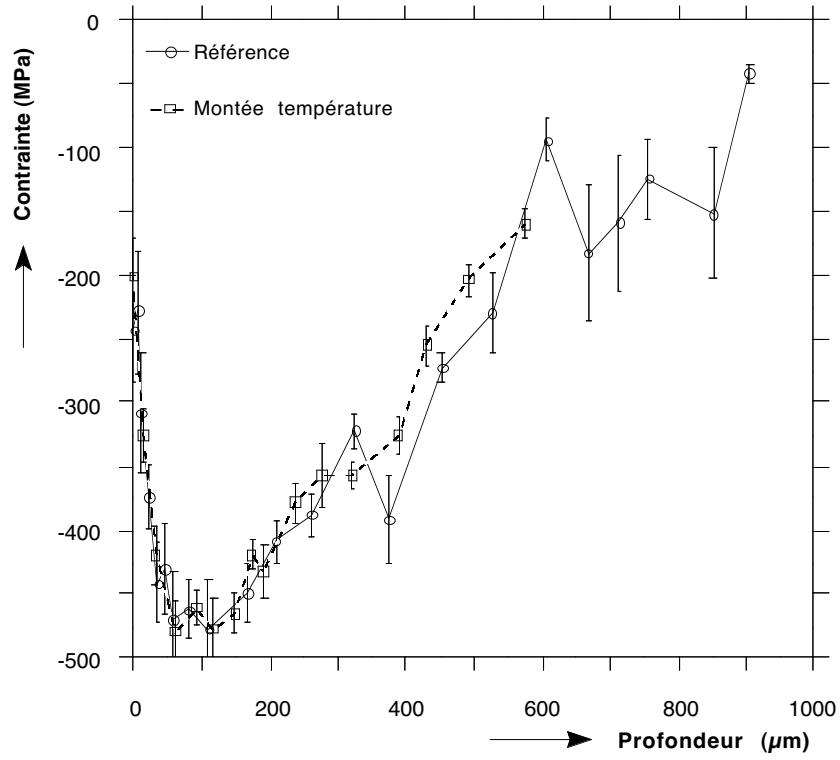


Figure 11.6: *Comparaison entre les profils des contraintes résiduelles, analysées par diffraction des rayons X, avant et après la montée en température (560° C, 15 minutes).*

La figure 11.7 montre les différents résultats obtenus à chaque stade du calcul.

Il est possible de déterminer les contraintes résiduelles moyennes dans chaque phase. La comparaison avec l'expérimentation est possible et donne de bons résultats en sous-couche. L'écart entre la modélisation et le calcul est plus important vers la surface car le phénomène de décharge ne peut pas être correctement décrit par le type de loi de comportement de la ferrite choisi.

Le renforcement de la matrice par la précipitation même des nitrures n'a pas été étudié. Cela demanderait une étude complète de la cinétique de nitruration couplée avec une étude mécanique. Néanmoins, l'utilisation d'un modèle auto-cohérent permet de montrer que l'explication de la relaxation des contraintes s'éloigne de l'hypothèse de Delhez [64] qui considère que cette relaxation est due à la création de "cavités" dans le matériau.

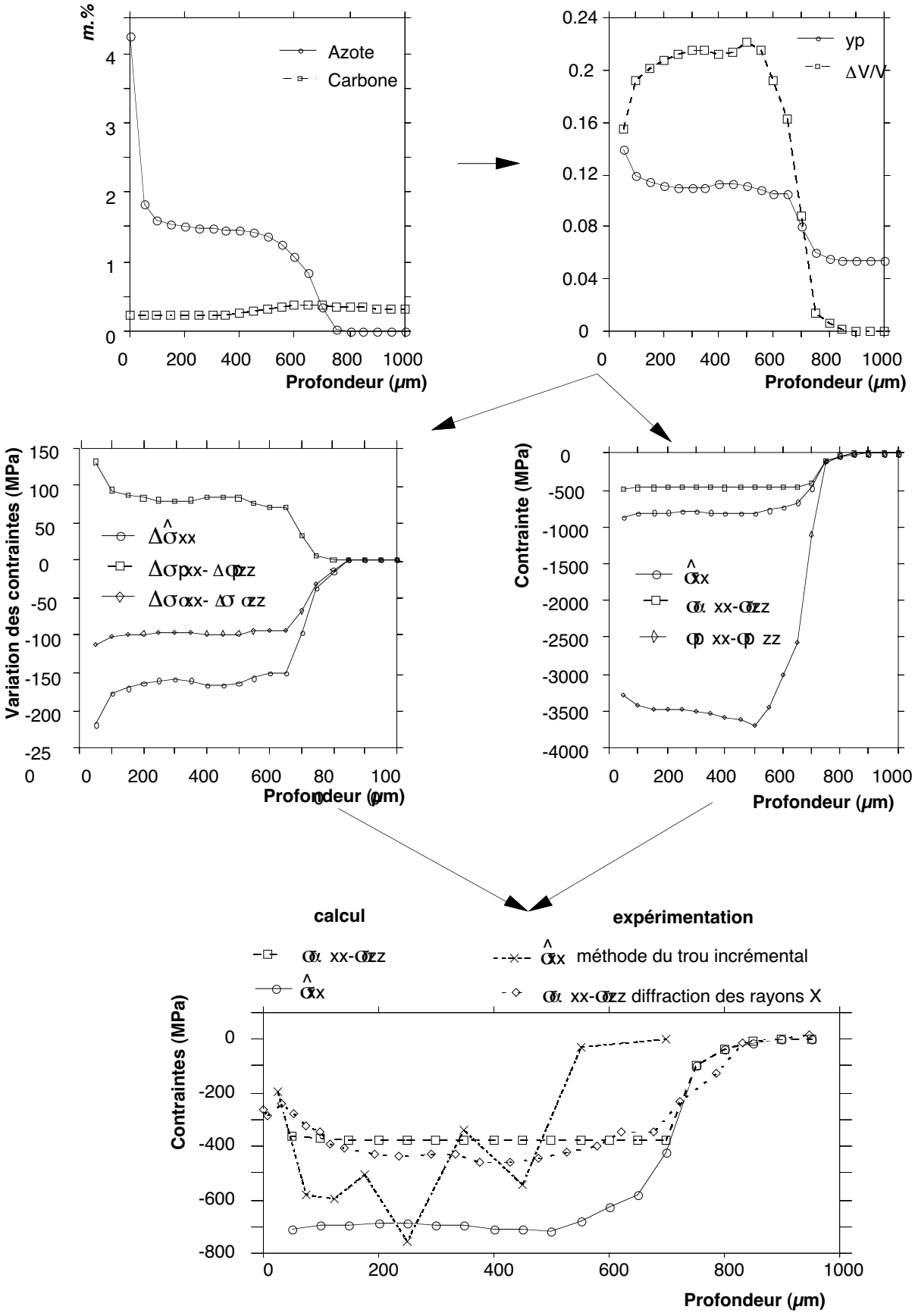


Figure 11.7: *Déroulement du calcul de l'évolution des contraintes résiduelles dans un massif semi-infini. Comparaison avec l'expérimentation*

Partie V

Application du modèle

Chapitre 12

Procédé de contrôle des couches nitrurées

A cause de la nature polyphasée de la couche nitrurée, il n'est pas possible d'affirmer que l'analyse des contraintes par diffraction des rayons X permet de déterminer les contraintes résiduelles macroscopiques. La méthode d'analyse des contraintes par le trou incrémental le permettrait si on était certain que toutes les hypothèses décrites au paragraphe 7.7.2 soient vérifiées. La détermination du champ des contraintes macroscopiques ne peut se faire que par une méthode "globale". On a imaginé de nitrurer une plaque en acier de nuance 32CDV13 d'un seul coté afin d'étudier la réponse de la structure.

Ce moyen permet, d'une façon assez simple, de définir un "potentiel de nitruration" qui correspondrait, schématiquement, à l'intensité du champ des contraintes résiduelles pondéré par la profondeur efficace de nitruration.

12.1 Principe de la méthode

La géométrie et les dimensions des échantillons utilisés sont définies figure 12.1. Afin de pouvoir nitrurer un seul côté de la plaque, toutes les autres faces ont été recouvertes d'une protection avant nitruration. Cette protection est en fait un co-dépôt électrolytique de cuivre et de zinc, d'une épaisseur de 100 μm minimum. Cette opération se situe dans la gamme de fabrication après l'usinage de finition et avant la phosphatation. Les éprouvettes sont alors nitrurées suspendues verticalement dans un four industriel. Les plaques ne sont pas bridées durant le traitement de nitruration

Après l'opération de nitruration, les plaques présentent, comme on pouvait s'y attendre, des déformations permanentes (figure 12.2). Ces déformations peuvent être caractérisées par la mesure d'une flèche (figure 12.3). La flèche est fonction de l'épaisseur de la plaque et du type de nitruration. Le tableau 12.1 montre les différents couples (*épaisseur de plaque,type de nitruration*) étudiés.

12.2 Résultats

12.2.1 Profils de microdureté

La figure 12.4 montre l'évolution de la microdureté pour deux plaques d'épaisseur différente ayant été nitrurées de la même manière (560°C, 96 h). Une remarque importante

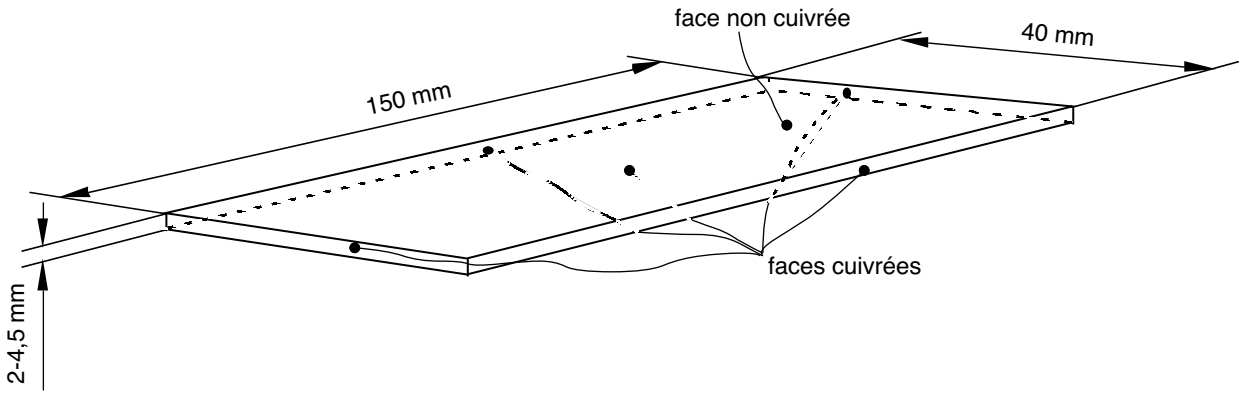


Figure 12.1: *Géométrie et dimensions des plaques.*

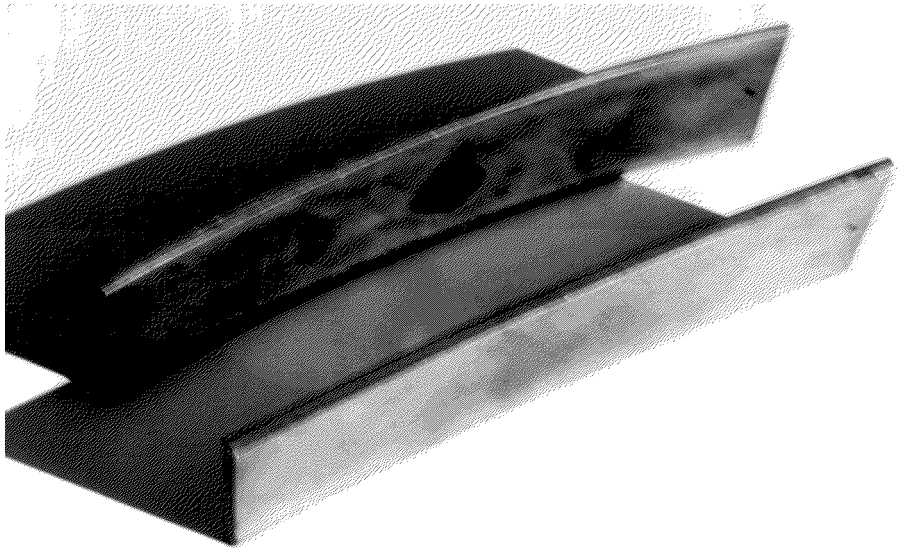


Figure 12.2: *Déflexion des plaques suivant l'épaisseur.*

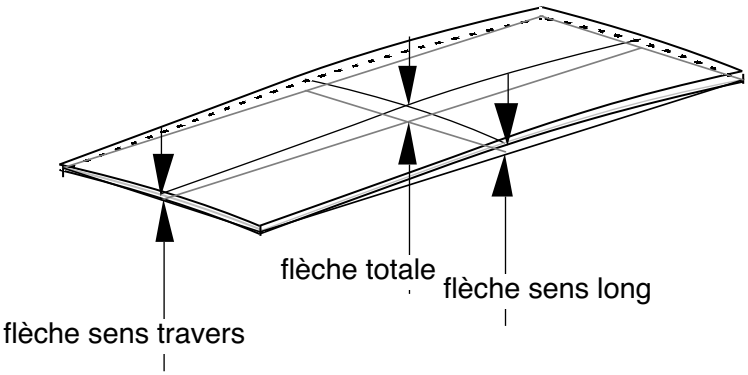


Figure 12.3: *Définition de la mesure de la flèche sur les plaques nitrurées.*

Référence	Epaisseur (mm)	Nitruration	
		Température (°C)	Temps (h)
PI	4	560	96
PII	2,5	560	96
PIII	2,5	510	20
PIV	2,5	510	60

Tableau 12.1: *Epaisseurs et paramètres de nitruration de plaques.*

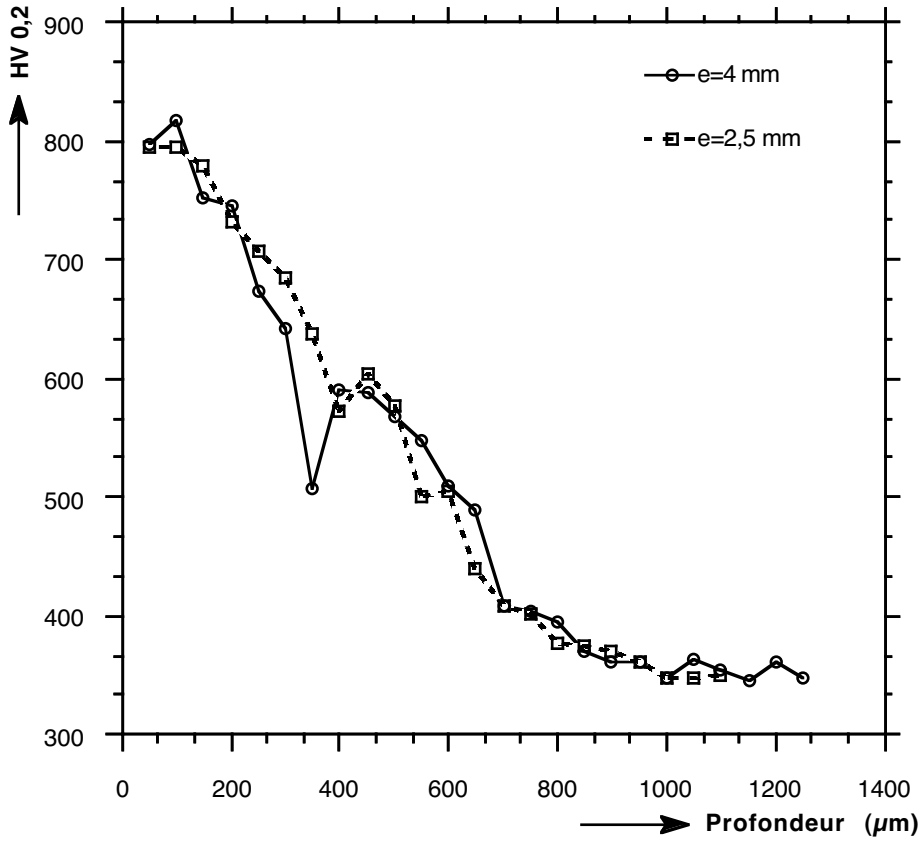


Figure 12.4: *Evolution du profil de microdureté en fonction de l'épaisseur des plaques.*

s'impose, les deux profils sont presque identiques. Très certainement, l'épaisseur des plaques n'influe pas sur la profondeur nitrurée. D'une manière générale, les mécanismes de diffusion de l'azote dans la matrice ferritique ne semblent pas être affectés par le champ de contrainte macroscopique engendré. Pour un type de nitruration donnée, l'intensité du champ des contraintes macroscopiques dépend de l'épaisseur de la plaque (équilibre mécanique de la plaque). Cela ne signifie pas que les mécanismes qui engendrent le champ des contraintes soient identiques pour les deux plaques.

12.2.2 Analyse des contraintes résiduelles dans la couche nitrurée

Cette analyse a été effectuée par diffraction des rayons X. Les paramètres choisis sont ceux du paragraphe 7.5.3. Compte tenu du faible rapport entre l'épaisseur des

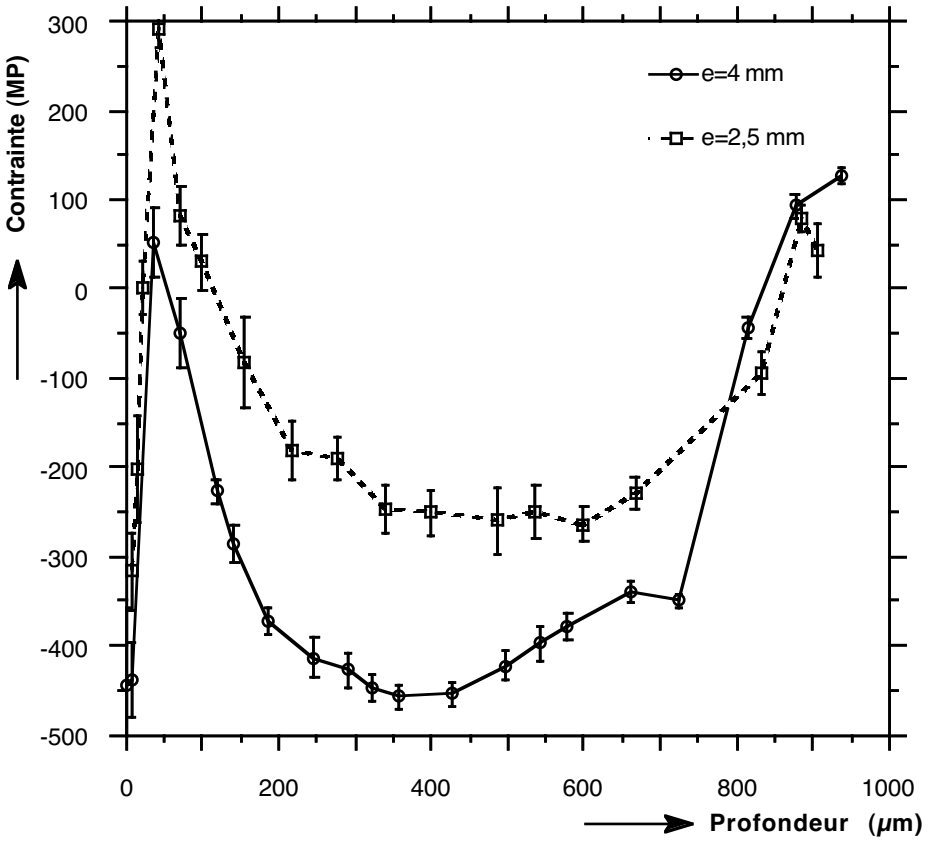


Figure 12.5: *Evolution du profil des contraintes résiduelles dans la couche nitrurée suivant l'épaisseur des plaques.*

plaques et la profondeur affectée par les contraintes résiduelles, un calcul de rééquilibrage après enlèvement de matière s'impose. Les évolutions des contraintes en fonction de la profondeur sont représentées figure 12.5. Comme précédemment, le choix s'est porté sur les plaques d'épaisseur 2,5 et 4 mm nitrurées durant 96 h à la température de 560°C.

L'étendue du champ des contraintes est identique pour les deux plaques : ≈ 900 μm. Leur intensité n'est pas la même puisque l'épaisseur des plaques est différente.

12.2.3 Largeurs intégrales des pics de diffraction

L'état microstructural de la couche nitrurée, peut être représenté par la largeur intégrale des pics de diffraction. La figure 12.6 montre l'évolution de la largeur intégrale des pics de diffraction pour les deux types de plaques. L'allure des deux profils est presque identique. L'état microstructural de la couche nitrurée ne semble pas dépendre de l'épaisseur de la plaque.

12.2.4 Mesure de la flèche des plaques nitrurées

Cette mesure a été effectuée sur toutes les plaques en venant palper suivant deux génératrices perpendiculaires passant par le centre de la face convexe des plaques. Un relevé dimensionnel, la face cuivrée servant de face de référence, a permis de déduire la flèche de chaque plaque. La figure 12.7 montre l'évolution de la flèche en fonction du temps de nitruration pour les plaques d'épaisseur 2,5 mm. Les températures de nitruration étant

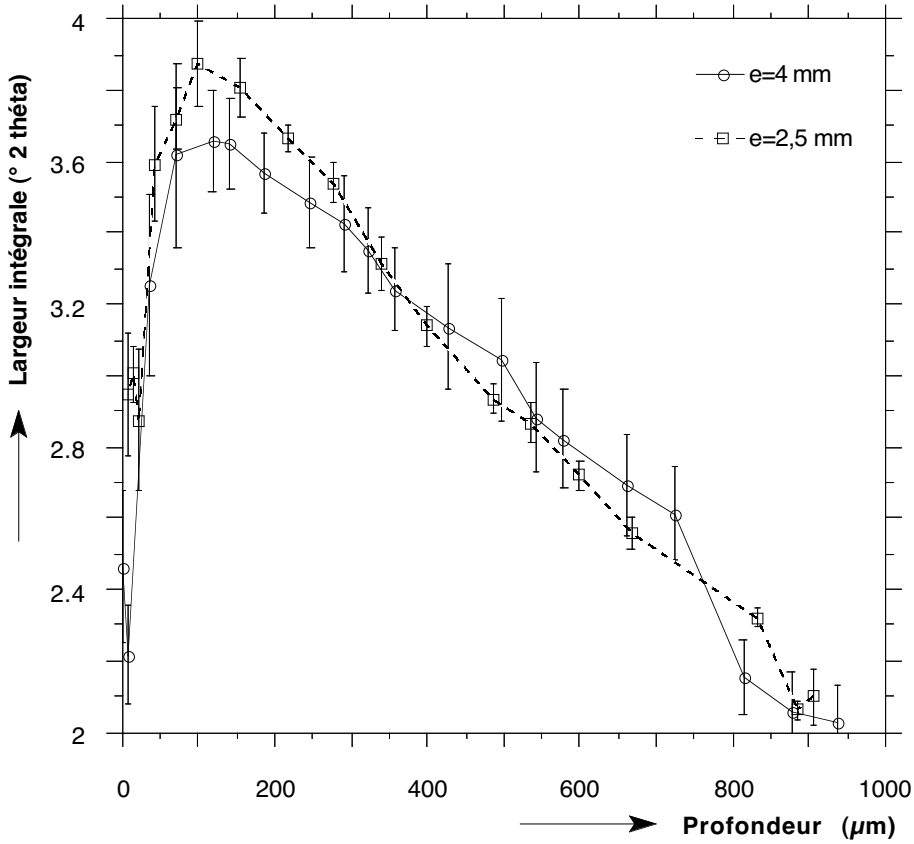


Figure 12.6: *Evolution des profils de largeur intégrale des pics de diffraction dans la couche nitrurée suivant l'épaisseur des plaques.*

différentes pour toutes les plaques, un calcul de temps équivalent pour la température de 560°C a été effectué en utilisant le paramètre temps-température déterminé chapitre 6. L'évolution est linéaire en fonction de la racine carrée du temps de nitruration. Cela n'est pas sans rappeler l'évolution de la profondeur nitrurée qui est aussi fonction de la racine carrée du temps de nitruration pour des temps pas trop importants.

Les profils de contraintes équivalents dans un massif semi-infini sont semblables pour un même type de nitruration, la mesure de la flèche d'une plaque nitrurée sur une seule face peut être un moyen de contrôle rapide de l'"intensité de nitruration".

12.3 Incompatibilité des résultats

A partir de ces différents résultats, une question fondamentale se pose : la flèche mesurée, sur les différentes plaques, correspond-elle au champ de contraintes ? La réponse attendue n'est pas immédiate, puisque l'analyse des contraintes se fait dans la ferrite et le chargement est du type volumique. On peut procéder, dans un premier temps, à un calcul simple de flèche d'une plaque soumise à un champ de contraintes.

Ce champ de contrainte est celui que l'on pourrait déterminer dans un massif semi-infini. Un calcul simple d'équilibrage permet, alors, de déterminer la redistribution des contraintes. Timoshenko [35] a calculé les déformations résultantes d'un champ de contraintes axisymétrique sur une plaque rectangulaire. La flèche correspond, alors, au plus grand écart entre la surface neutre de la plaque avant et après rééquilibrage.

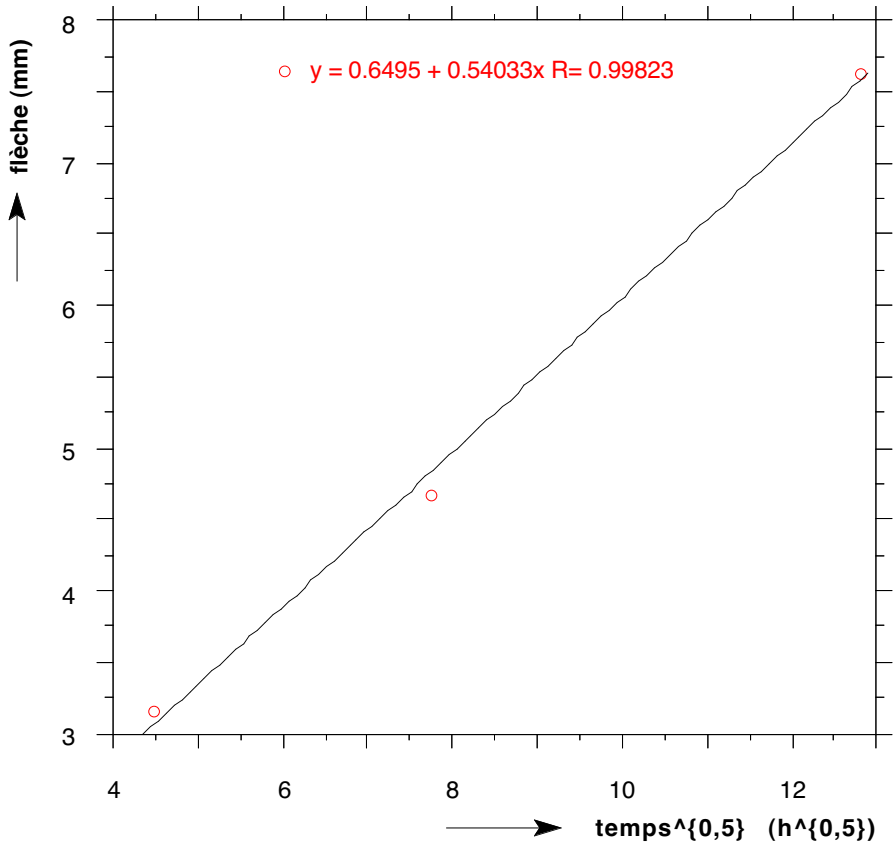


Figure 12.7: *Evolution de la flèche mesurée sur les plaques en fonction du temps de nitruration.*

Référence	**Flèche mesurée (mm)**	**Flèche calculée(mm)**
PI	6,4	2,99
PII	3,5	1,40

Tableau 12.2: *Comparaison entre les flèches calculées et mesurées.*

Le champ de contraintes appliqué équivalent dans un massif semi-infini a été déterminé sur un échantillon d'épaisseur suffisante pour supposer être dans l'hypothèse de massif semi-infini (figure 12.8). Le traitement de nitruration a été identique à celui des plaques. Les calculs et les mesures correspondant aux deux plaques étudiées sont résumés tableau 12.2. On peut remarquer que les valeurs des flèches calculées sont très inférieures à celles mesurées.

Ce résultat n'est pas surprenant puisque les contraintes analysées par diffraction des rayons X sont les contraintes dans la ferrite et ne correspondent pas forcément aux contraintes moyennes. Il faut ajouter que le chargement dû à la nitruration est imposé par une partie du matériau, les précipités. Il convient de reprendre l'analyse mécanique complète de la nitruration d'une plaque en utilisant le modèle d'homogénéisation.

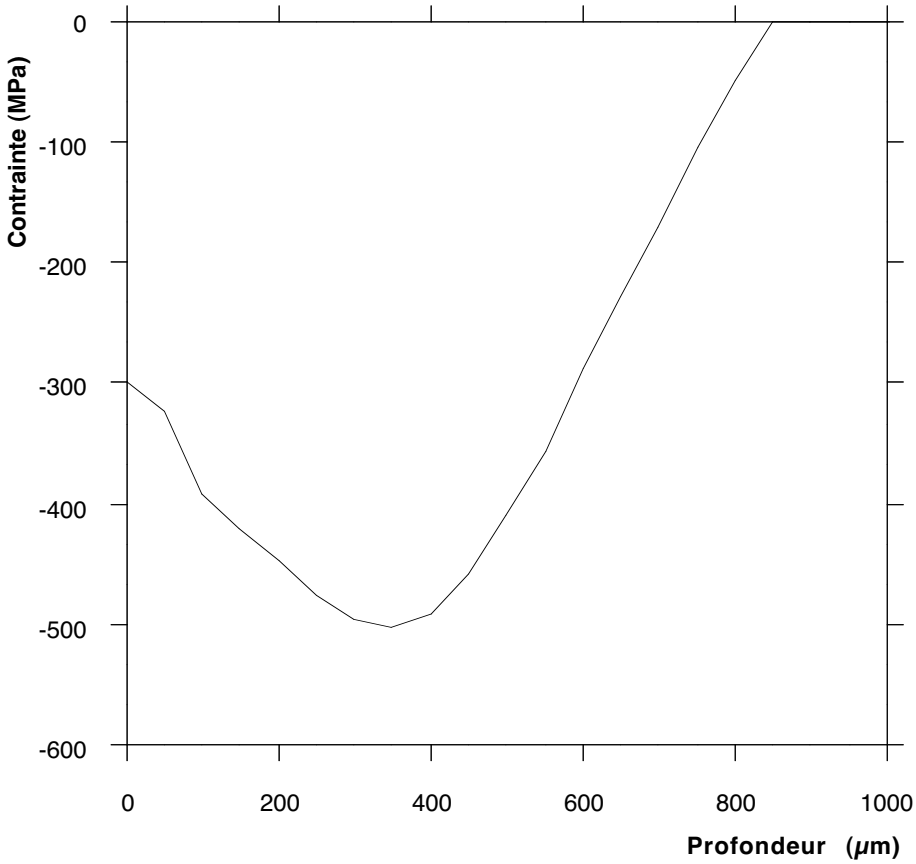


Figure 12.8: *Profil de contraintes dans la ferrite correspondant à un massif semi infini. Echantillon de 10 mm d'épaisseur*

12.4 Calcul de flèche en utilisant le modèle

12.4.1 Contraintes et déformations moyennes

Dans le cas d'une plaque, et comme pour un massif semi-infini, les contraintes et les déformations moyennes doivent vérifier les équations de la mécanique des milieux continus (paragraphe 10.3).

Les hypothèses de calcul sont identiques au cas du massif infini. Le champ de contraintes est statiquement admissible, les équations 10.35 et 10.36 restent valables dans le cas d'une plaque. L'état de contraintes est donc toujours plan et cylindrique. En supposant que les déformations totales ne sont toujours fonction que de la profondeur z par rapport à la mi-épaisseur de la plaque, les équations de compatibilité (équation 10.38 et 10.39) permettent d'écrire la relation suivante :

$$\hat{\epsilon}_{xx} = A(\frac{e}{2} - z) + B \tag{12.1}$$

Cette fois-ci, les constantes A et B ne sont pas nulles puisque la plaque a une dimension finie e.

Les équations d'équilibre dans toutes les directions parallèles à la surface sont identiques. Compte tenu de l'équation 12.1, le système d'équations 10.51 peut se mettre sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{rcl} A(\frac{e}{2} - z) + B & = & \frac{1-\hat{\nu}}{\hat{E}}\hat{\sigma}_{xx} + \hat{\epsilon}^l_{xx} \\ \hat{\epsilon}_{zz} & = & -\frac{2\hat{\nu}}{\hat{E}}\hat{\sigma}_{xx} + \hat{\epsilon}^l_{zz} \end{array} \right. \tag{12.2}$$

La détermination des constantes A et B se fait en résolvant les équations d'équilibre. Elles peuvent, en effet se mettre sous la forme :

$$\int_{-\frac{e}{2}}^{\frac{e}{2}} \hat{\sigma}_{xx}(z)dz = 0 \tag{12.3}$$

$$\int_{-\frac{e}{2}}^{\frac{e}{2}} z\hat{\sigma}_{xx}(z)dz = 0 \tag{12.4}$$

soit en remplaçant par les déformations :

$$\int_{-\frac{e}{2}}^{\frac{e}{2}} [A(\frac{e}{2} - z) + B - \hat{\epsilon}^l_{xx}]dz = 0 \tag{12.5}$$

$$\int_{-\frac{e}{2}}^{\frac{e}{2}} z[A(\frac{e}{2} - z) + B - \hat{\epsilon}^l_{xx}]dz = 0 \tag{12.6}$$

l correspond à la longueur de la plaque considérée. Avec ces deux équations les valeurs de A et B peuvent être déterminées :

$$A = \frac{12}{e^2}(\int_0^e \hat{\epsilon}^l_{xx}dz - e\int_0^e z\hat{\epsilon}^l_{xx}dz\}) \tag{12.7}$$

$$B = \frac{1}{e}\int_0^e \hat{\epsilon}^l_{xx}dz \tag{12.8}$$

Le terme $A(\frac{e}{2} - z) + B$ correspondant aux déformations totales dans l'épaisseur de la plaque modifiera l'écriture des relations définissant le modèle d'homogénéisation.

12.4.2 Modification des relations définissant le modèle

La variation linéaire des déformations totales en fonction de la profondeur modifie les équations 11.31 et 11.32 qui s'écrivent alors :

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{xx} &= -6.\hat{\mu}.a.\{[1+B_\alpha(b-1)]y_a\epsilon^p_{xx\alpha}+[1+A_p(a-1)]y_p\epsilon^v_{xxp} \\ &\quad +6.\hat{\mu}.a.(A(\frac{e}{2}-z)+B)\} \qquad (12.9)\\ \sigma_{xx\alpha}-\sigma_{zz\alpha} &= -6.\hat{\mu}.a.\{[A(\frac{e}{2}-z)+B+(a+b-1)[1+B_\alpha(b-1)]y_a+(1-b)]\epsilon^p_{xx\alpha} \\ &\quad +a[1+A_p(a-1)]y_p\epsilon^v_{xxp}\} \qquad (12.10)\end{aligned}$$

Les valeurs des constantes A et B sont déterminées en intégrant les équations 12.7 et 12.8. Il faut pour cela déterminer les déformations moyennes libres de contraintes $\hat{\epsilon}^l_{xx}$. Cela suppose un calcul itératif dont le point de départ correspond au massif semi-infini.

12.4.3 Calcul itératif

Dans un premier temps la détermination des déformations volumiques dans les précipités est nécessaire. En effet ces déformations correspondent au chargement du système et ne dépendent pas de la géométrie de l'échantillon. Il existe deux manières pour les calculer. La première passe par la détermination de la variation de volume locale due à la précipitation. La seconde passe par la connaissance des contraintes résiduelles dans la ferrite qui permettent, si l'on connait la loi de comportement de la ferrite, de déterminer les déformations volumiques recherchées.

La première méthode demande plus d'hypothèses et est basée sur un calcul à l'équilibre qui repose sur une approche plus complexes. La seconde méthode n'est pas entièrement satisfaisante, même si la détermination des contraintes résiduelles dans la ferrite est possible en utilisant la diffraction des rayons X. Comme il a été vu au paragraphe 11.2.3, la loi de comportement de la ferrite n'est pas simple à modéliser. En première approximation, il est possible de prendre une loi de comportement cinématique linéaire ayant un seuil de plasticité et un coefficient d'écrouissage de l'ordre de ceux précédemment déterminés.

A partir de ces quelques considérations, il est possible de déterminer les déformations plastiques dans la ferrite en utilisant cette loi de comportement :

$$\epsilon^p_{xx\alpha}=\frac{\sigma_{y_\alpha}+(\sigma_{xx\alpha}-\sigma_{zz\alpha})}{2h_\alpha} \qquad (12.11)$$

A partir de ces déformations plastiques on peut évaluer les déformations volumiques dans les précipités en utilisant la relation 11.31. L'expression 11.32 permet de déduire les déformations libres de contraintes moyennes $\hat{\epsilon}^l_{xx}$. Il est alors possible de calculer les coefficients A et B. En utilisant la relation 12.10 et la loi de comportement de la matrice on peut en déduire, les nouvelles déformations plastiques dans la ferrite. Par la suite on détermine une nouvelle valeur de $\hat{\epsilon}^l_{xx}$ qui correspond à la première itération du calcul pour une plaque d'épaisseur e.

Comme le montre le schéma de la figure 12.9, on renouvelle cette opération jusqu'à convergence du calcul. La relation suivante peut servir de test d'arrêt :

$$\frac{(A_i-A_{i-1})^2\frac{e^2}{4}+(B_i-B_{i-1})^2}{(A_i-A_{i-1})^2\frac{e^2}{4}} \leq \text{précision recherchée} \qquad (12.12)$$

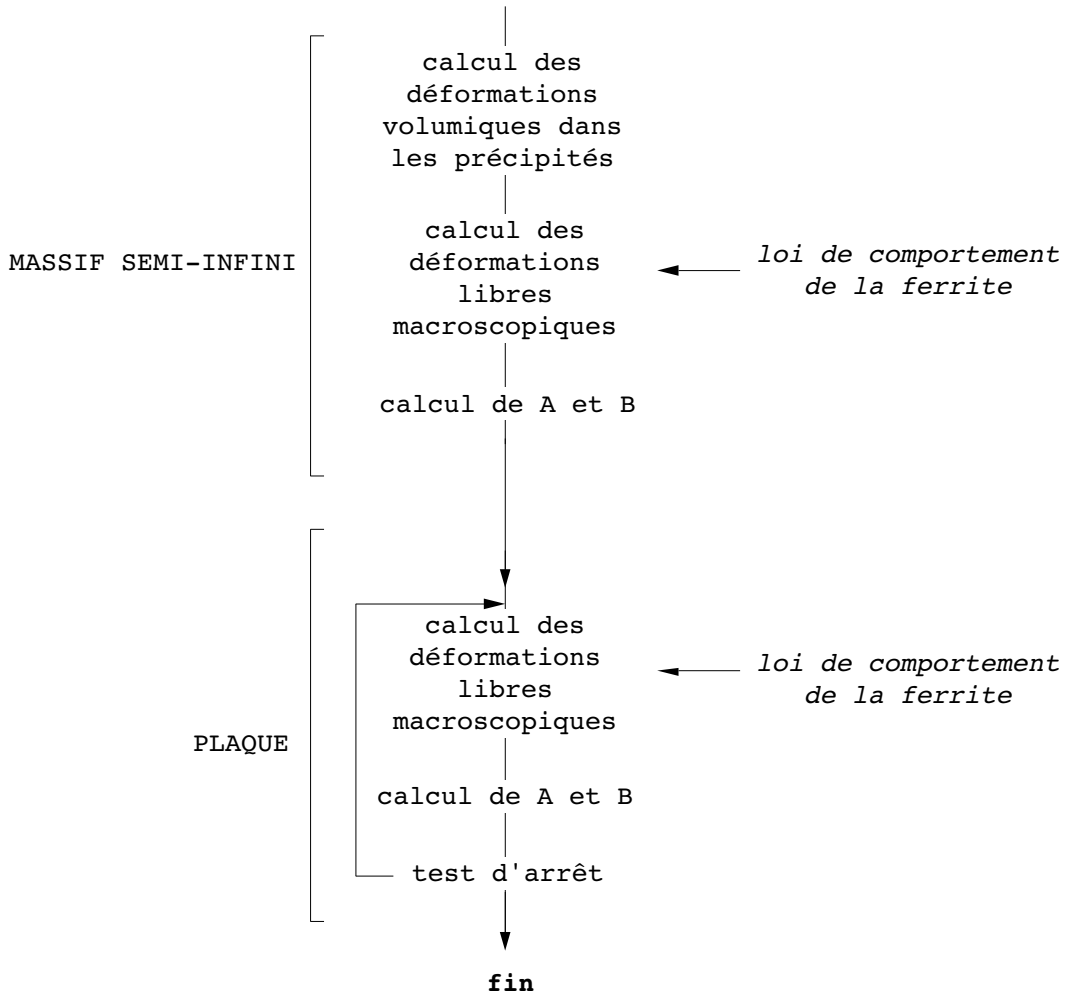


Figure 12.9: *Principe du calcul itératif de la répartition des contraintes dans une plaque nitrurée.*

12.4.4 Détermination de la flèche

Dans la flexion d'une plaque il est possible de relier l'inverse du rayon de courbure $\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}$ aux déformations totales superficielles $\hat{\epsilon}_{xxs}$ par la relation [65] :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{2\hat{\epsilon}_{xxs}}{e} \tag{12.13}$$

La valeur de $\hat{\epsilon}_{xxs}$ correspond en fait aux déformations moyennes dues au moment de flexion :

$$\hat{\epsilon}_{xxs} = A\frac{e}{2} \tag{12.14}$$

L'intégration de la relation 12.11 pour une plaque de longueur L donne la valeur de la flèche f_L :

$$f_L = \frac{AL^2}{8} \tag{12.15}$$

En fait si l'on veut faire une comparaison avec les mesures de flèches effectuées il faut tenir compte de la flexion de la plaque dans sa largeur l. La valeur finale de la flèche est

alors :

$$f = f_L + f_l = \frac{A(L^2 + l^2)}{8} \tag{12.16}$$

12.5 Résultats

La figure 12.8 montre l'évolution des contraintes dans la ferrite qu'on a choisie pour commencer le calcul. Elles ont été déterminées par diffraction des rayons X et correspondent à la nitruration d'un échantillon de 10 mm d'épaisseur. Un calcul de redistribution de contraintes due a l'enlèvement de matière a été effectué afin de tenir compte de l'épaisseur de l'échantillon.

Le seuil de plasticité σ_{y_α} de la ferrite déterminé au paragraphe 11.2.3 ne convient pas. Les calculs donnent des valeurs de flèche supérieures aux valeurs mesurées. Le rôle amortisseur de la ferrite est trop important. Ce seuil de plasticité doit certainement être supérieur à cause du renforcement produit lors de la précipitation. Afin de tenir compte de ce phénomène, le seuil de plasticité a été choisi en fonction de la fraction volumique de précipités et d'un seuil initial $\sigma_{y_\alpha}^0$:

$$\sigma_{y_\alpha} = \sigma_{y_\alpha}^0 + \Delta\sigma_{y_\alpha} \tag{12.17}$$

La valeur de $\sigma_{y_\alpha}^0$ a été choisie à 350 MPa et $\Delta\sigma_{y_\alpha}$ a été déterminé en lissant les zones II et III de la pseudo-loi de comportement de la ferrite :

$$\Delta\sigma_{y_\alpha} = 11,4 + \sqrt{1,5.10^{-6} + 2,8.10^{-3}(y_p - 0,054)^2} \tag{12.18}$$

La valeur du coefficient d'écrouissage cinématique linéaire retenu est de 2500 MPa, il correspond à celui de la pseudo-loi de comportement.

Le calcul itératif donne, figure 12.10, pour une plaque de 4 mm d'épaisseur, l'évolution des contraintes moyennes et des contraintes dans la ferrite en fonction de la profondeur. Il est possible de comparer ce calcul à des mesures effectuées par diffraction des rayons X dans la ferrite sur les deux côtés de la plaque. Les écarts ne sont pas trop importants. L'évolution des valeurs calculées est proche de celles des mesures effectuées. On peut aussi comparer les contraintes moyennes calculées avec les contraintes résiduelles déterminées par la méthode du trou incrémental. Les valeurs calculées sont supérieures à ce que l'on observe par cette méthode. Néanmoins cela conforte l'idée que **les contraintes résiduelles moyennes présentent un niveau supérieur aux contraintes résiduelles dans la ferrite**. La valeur de la flèche calculée est alors de 3,2 mm alors que la mesure donne 3,5 mm.

Ce calcul repose sur la connaissance d'une pseudo-loi de comportement de la ferrite. Cette loi, que l'on a choisie de type cinématique linéaire, est caractérisée par le seuil de plasticité σ_{y_α} et le coefficient d'écrouissage h_α. On a fait varier les valeurs de ces deux paramètres afin de connaître leur influence sur les contraintes calculées. Le tableau 12.3 donne les valeurs des flèches calculées en fonction des paramètres choisis et de l'épaisseur des plaques. On remarque que l'influence du seuil de plasticité est très importante. Ceci n'est pas étonnant puisque ce sont les déformations plastiques de la ferrite qui jouent le rôle d'amortisseur lors de la déformation des plaques.

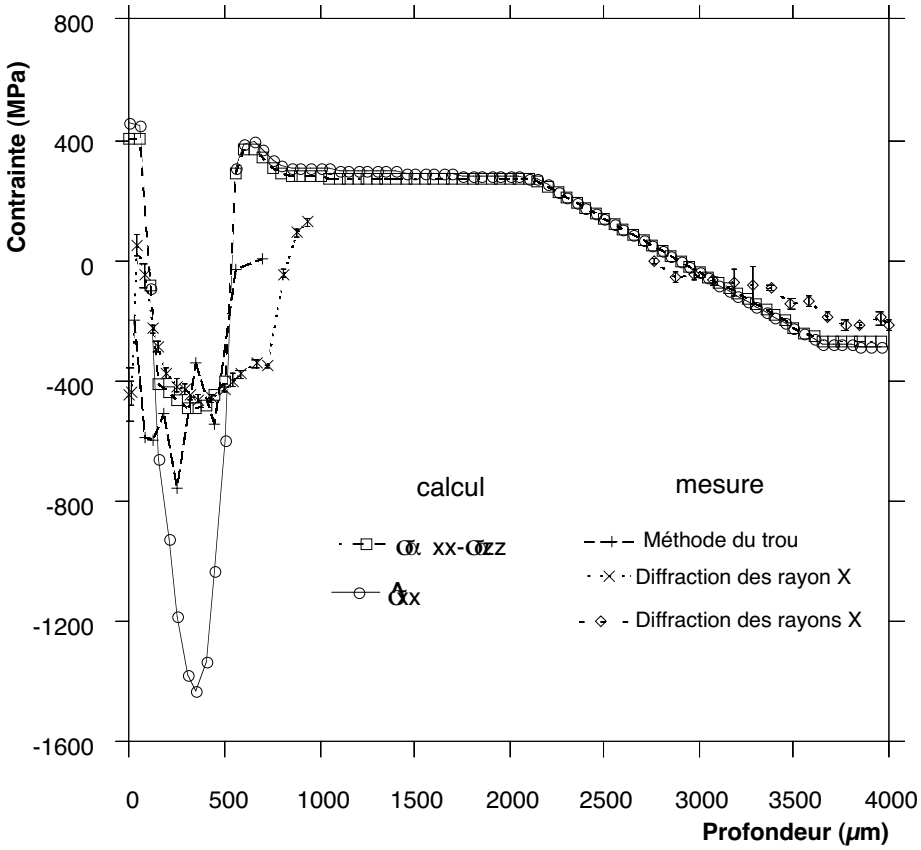


Figure 12.10: *Evolution des contraintes résiduelles moyennes et des contraintes résiduelles dans la ferrite dans une plaque d'épaisseur 4 mm. Comparaison avec des mesures effectuées par diffraction des rayons X et par la méthode du trou incrémental.*

Epaisseur (mm)	σ_{y_α}**(MPa)**	h_α**(MPa)**	**flèche calculée (mm)**	**flèche mesurée (mm)**
4	270	2500	3,4	3,5
	216		9,7	
	324		2,1	
2,5	270		11,8	6,4
	216		23,7	
	324		5,1	
		5000	4,3	

Tableau 12.3: *Evolution des flèches calculées en fonction du seuil de plasticité et du coefficient d'écrouissage cinématique linéaire.*

Partie VI

Conclusion

Une étude expérimentale suivie d'une modélisation a permis de comprendre les différents phénomènes physico-chimiques générés par le traitement de nitruration.

La partie expérimentale a permis :

- de caractériser d'un point de vue mécanique et métallurgique la couche nitrurée,
- d'affirmer que le rôle du carbone est important dans la génération des contraintes et dans la dureté de la couche obtenue.
- de montrer que les déformations plastiques résiduelles de la matrice ferritique après le traitement sont peu importantes,
- d'établir que la cinétique de relaxation thermique des contraintes résiduelles est proche de la cinétique de diffusion de l'azote dans le fer, et de remarquer que les contraintes résiduelles de nitruration sont relativement stables thermiquement,
- de préciser que la largeur des pics de diffraction est une indication de la taille des domaines cohérents de diffraction et ne peut pas être reliée aux déformations plastiques.

Cette première partie a aussi montré que la détermination des contraintes résiduelles de nitruration dépendait de la méthode d'analyse. La diffractométrie X ne permet que de déterminer les contraintes dans la phase considérée alors que la méthode du trou incrémental donne des résultats relatifs aux contraintes moyennes dans la couche nitrurée.

Afin d'essayer de faire la part entre contraintes moyennes et contraintes dans les différentes phases, il a été choisi de développer un modèle d'homogénéisation basé sur la théorie de l'inclusion d'Eshelby. Cette étude théorique a permis de mettre en évidence que :

- la nitruration est un traitement thermochimique où les phénomènes de précipitation sont importants dans la compréhension de l'origine des contraintes résiduelles.
- le chargement mécanique est lié à la différence de volume massique des différentes phases qui se forme durant tout le processus thermochimique,
- la génération des contraintes résiduelles à lieu au cours de la nitruration. Durant le refroidissement, le champ de contraintes initial évolue dans de faibles proportions sans toutefois introduire de nouvelles déformations plastiques.
- les contraintes générées qui ne sont pas identiques dans les précipités et dans la matrice ferritique ne correspondent pas aux contraintes moyennes. Le modèle montre que les contraintes moyennes sont à peu près le double des contraintes dans la ferrite.
- l'évolution en proche surface correspond à une décharge du matériau lors du traitement. Cependant, il n'a pas été possible de décrire correctement cette évolution par manque de données sur la cinétique de nitruration.

D'une manière générale l'approche théorique a été limitée par le manque de données numériques concernant les caractéristiques élastiques des différents nitrures étudiés. Afin de lever certaines indéterminations il serait peut être envisageable de reprendre une étude similaire sur la nitruration d'alliages synthétiques binaires ou ternaires en faisant varier la teneur en carbone.

Bibliographie

[1] A. Fry. – The theory and pratice of nitrogen case-hardening. *Journal of Iron and Steel Institute*, n^{o}1, 1932, pp. 191–213.

[2] K. Ozbaysal, O.T. Inal et A.D. Romig. – Ion-nitriding behavior of several tool steels. *Materials science and engineering*, vol. 3, n^{o}78, aoû. 1986, pp. 179–191.

[3] M. Chevrier et M.R. El Haik. – Le spectromètre à décharge luminèscente. *Traitement thermique*, n^{o}168, 1982, pp. 43–49.

[4] H. Michel, M. Foos et M. Gantois. – Metallurgical characterization of plasma induced ϵ-iron carbonitride layers. *Ion Nitriding International Conference, Cleveland, Ohio/ U.S.A*, pp. 117–125.

[5] A.S. Rizk. – The effect of treating Inconel 625 in an N_2+H_2 glow discharge. *Surface Technology*, n^{o}9, 1979, pp. 77–81.

[6] J. Mongis, J.-P. Peyre, C. Tournier et Simonin Parent. – Nitruration ionique des fontes. *Traitement thermique*, n^{o}221, 1988, pp. 37–42.

[7] E. Roliński. – Surface properties of plasma-nitrided titanium alloys. *Materials Science and Engineering*, vol. 108, 1989, pp. 37–44.

[8] J.-P. Calvel. – *Détermination des contraintes résiduelles induites par la nitruration gazeuse d'aciers 35CD4 et 40CAD6.12. Relations avec le durcissement.* – Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1983.

[9] J. Barralis, L. Castex et J.C. Chaize. – Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallugie*, vol. 43, n^{o}6, déc. 1986, pp. 629–642.

[10] L. Castex, J. Barralis et J.C. Chaize. – Etude de la tenue en fatigue de l'acier 32CDV13 nitruré. *Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie*, n^{o}168, jan. 1987, pp. 13–23.

[11] H. Michel et M. Gantois. – Elaboration, transformation et propriétes mécaniques des couches obtenues par nitruration ionique. applications industrielles et développements récents. *18th International Conference on Heat Treatment, Detroit, Michigan, U.S.A*, pp. 350–362.

[12] G. Maeder, L. Castex, V. Djafari et P. Poupeau. – Précontraintes et traitement superficiels, 1991.

[13] M. Hansen. – *Constitution of Binary Alloys.* – McGraw-Hill Book Company, 1958.

[14] M.A.J. Somers, N.M. Van Der Pers, D. Schalkoord et E.J. Mittemeijer. – Dependence of the lattice parameter of γ' iron nitride, Fe_4N_{1-x}, on nitrogen content; accuracy of the nitrogen absorption data. *Metallurgical Transactions*, vol. 20, 1989, pp. 1533–1539.

[15] B. Hocheid et P. Poupeau. – Alliages ternaires. *Technique de l'Ingénieur - Métallurgie*, 1956, pp. M76,2/12–15.

[16] H. Du et M. Hillert. – An assessment of the Fe-C-N system. *Z.Metallkde*, vol. 82, n^{o}4, 1991, pp. 310–316.

[17] Y. Adda et J. Philibert. – *La diffusion dans les solides.* – Presses universitaires de France, 1966.

[18] K.H. Jack. – Nitriding. n^{o}4, 1973, pp. 39–50.

[19] *Norme NF* **A** *04-204, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficielles.* – Rapport technique, Norme française, 1975.

[20] H. Klümper-Westkamp, F. Hoffmann et P. Mayr. – Nitrierschichtbildung und kohlenstoffdiffusion in abhängigkeit von der nitrierkkennzahl. *Härterei-Technische Mitteilungen*, vol. 44, n^{o}6, 1989, pp. 346–355.

[21] E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels et Schaaf Van Der. – Morphology and lattice distortions of nitrided iron and iron-chromium alloys and steels. *Journal of Materials Science*, 1980, pp. 3129–3140.

[22] S. Mridha et D.H. Jack. – Characterization of nitrided 3% chromium steel. *Metal Science*, vol. 16, aot 1982, pp. 398–404.

[23] H.C.F. Rozendaal, E.J. Mittemeijer, P.F. Colijn et P.J. Van Der Schaaf. – The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. *Metallurgical Transactions*, vol. 14, n^{o}2, 1983, pp. 395–399.

[24] M. Confente, H. Michel et Y. Pourprix. – Mise au point d'aciers économiques aptes à la nitruration ionique. *Traitement thermique*, n^{o}197, 1985, pp. 67–72.

[25] M. Pope, P. Grieveson et K.H. Jack. – Nitride precipitation in ferritic iron-vanadium alloys. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, n^{o}2, 1973, pp. 29–34.

[26] C. Leroy, H. Michel et M. Gantois. – Etude des transformations de phases associées à la nitruration des aciers alliés au chrome. *2nd International Conference on Heat Treatment of Materials, 1st National Conference on Metallurgical Coating, Florence, Italy*, pp. 207–218.

[27] Y. Pourprix. – Développement industriel de la nitruration ionique. *Traitement Thermique*, n^{o}141, 1980, pp. 25–28.

[28] D. Kumar, A.D. King et T. Bell. – Mass transfer of nitrogen from N_2-H_2 atmospheres into Fe-18Cr-Ni-Mn alloys. *Metal Science*, vol. 17, jan. 1983, pp. 32–40.

[29] B. Mortimer, P. Grieveson et K.H. Jack. – Precipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, n°1, 1972, pp. 203–209.

[30] B. Jonsson-Holmqvist, P. Grieveson et K.H. Jack. – The nitride hardening of ferritic iron-manganese and iron-manganese-silicon alloys. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, n°2, 1973, pp. 35–38.

[31] J.P Lebrun. – Nitruration ionique. *Matériaux et techniques*, vol. 22, n°11, oct. 1981, pp. 411–416.

[32] A.M. Staines. – Thermochemical treatments in a glow discharge environment. *Surface engineering*, vol. 3, n°78, déc 1985, pp. 95–100.

[33] E.J. Mittemeijer et F.C Van Doorn. – Heat effects of precipitation stages on tempering of carbon martensites. *Metallurgical Transactions*, vol. 14, mai 1983, pp. 976–977.

[34] O. Richmond, W.C. Leslie et H.A. Wriedt. – Theory of residual stresses due to chemical concentration gradients. *Transactions of the ASM*, vol. 57, 1964, pp. 295–301.

[35] S. Timoshenko et J.N. Goodier. – *Théorie de l'élasticité*, chap. 14, pp. 431–471. – Lib. Polytechnique ch., Béranger, Paris, 1961.

[36] E.J. Mittemeijer. – Gitterverzerrungen in nitriertem eisen und stahl. *Härterei-Technische Mitteilungen*, vol. 36, n°2, 1981, pp. 57–66.

[37] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot. – *Métallurgie générale*. – Masson, 1984.

[38] M. Berveiller et A. Zaoui. – Méthodes self-consistentes en mécanique des solides hétérogènes. *Communication au groupe français de rhéologie*, pp. 281–291.

[39] E. Voigt. – *Lehrbuch der Kristallphysik*. – Teubner, Berlin/Leipzig, 1928.

[40] A. Reuss. – *Z. angew. Mathem. Mechan.*, n°9, 1929, p. 49.

[41] E. Kröner. – *Modelling Small Deformations of Polycristals*, chap. 8, pp. 229–291. – Elsevier Appl. Science Publishing, 1986.

[42] G. Kneer. – *Zur Elastizität vielkristalliner Aggregate mit und ohne Textur*. – Thèse, Naturwissenschaften genehmigt von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Bergakademie Clausthal, Technische Hochschule, 1964.

[43] D. François, A. Pineau et A. Zaoui. – *Comportement mécanique des matériaux*. – Hermés, Paris, 1991.

[44] M.G. Moore et W.P. Evans. – Residual stress measurement by x-ray diffraction. *SAE Transactions*, n°66, 1958, pp. 340–395.

[45] L. Castex. – Redistribution des contraintes dans une plaque aprés enlèvement de matière. *Journée du Groupement français pour l'analyse des contraintes par diffractions des rayons X, Aix-en-Provence, France.*

[46] B.K. Jones et J.W. Martin. – The effect of residual stresses on the fatigue failure of nitrided En41B steel. *Fracture 1977, Waterloo, Canada*, pp. 1259–1265.

[47] Sachs G. – *Z.Metallkd.*, n°19, 1927, p. 352.

[48] E.J. Mittemeijer. – Nitriding response of chromium-alloyed steels. *Journal of Metals*, sep. 1985, pp. 16–20.

[49] J.-M. Sprauel. – *Etude par diffraction X des facteurs mécaniques influençant la corrosion sous contrainte d'aciers inoxydables.* – Thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1988.

[50] J.-L. Lebrun. – *Influence du taux de laminage à froid sur l'anisotropie de l'énergie de déformation des tôles minces d'aciers extra-doux.* – Thèse, Université Paris-Orsay, 1977.

[51] C. Braham. – *Influence de l'état mécanique de la surface d'un acier inoxydable austénitique sur sa susceptibilité à la corrosion sous contraintes.* – Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1984.

[52] B.D. Cullity. – *Elements of X-ray Diffraction.* – Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978.

[53] H.P. Klug et L.E. Alexander. – *X-Ray Diffraction Procedures.* – Wiley, London, 1974.

[54] B.E. Warren. – *X-Ray Diffraction.* – Addison Wesley, 1969.

[55] B.E. Warren et B.L. Averbach. – *Journal App. Phys.*, n°21, 1950, p. 595.

[56] J. Colombon. – Communication personnelle.

[57] J. Picaud. – Détermination des contraintes résiduelles. Automatisation par la méthode du trou incrémentale. *Matériaux et techniques*, jan.-fév. 1990.

[58] P.M. Hekker, H.C.F. Rozendaal et E.J. Mittemeijer. – Excess nitrogen and discontinuous precipitation in nitrided iron-chromium alloys. *Journal of Materials Science*, vol. 20, 1985, pp. 718–729.

[59] D.B. Williams et E.P. Butler. – *Int.Met.Rev.*., n°26, 1981, p. 153.

[60] C.S. Barret. – *Structure des métaux-Méthodes, principes et résultats cristallographiques.* – Dunod, 1957.

[61] P.C. Van Wiggen, H.C.F. Rozendaal et E.J. Mittemeijer. – The nitriding behaviour of iron-chromium-carbon alloys. *Journal of Material Science*, n°20, 1985, pp. 4561–4582.

[62] B. Sundman. – Thermo-calc database description.

[63] G. Murry. – Données numériques sur les aciers résistant au fluage. *Technique de l'Ingénieur - Métallurgie*, p. M329.

[64] R. Delhez, de Keijser Th.H., B.J. Kooi, E.J. Mittemeijer, W.G. Sloof et M.A.J Somers. – Development and relaxation of stress in thin layers. *The Third International Conference on Residual Stresses, I.C.R.S 3, Tokushima, Japon.*

[65] J.-M. Sprauel. – *Détermination des constantes élastiques radiocristallographiques d'un acier inoxydable austénitique.* – Thèse, Université d'Orsay Paris XIII, 1980.

Partie VII

Annexe

Annexe A

Relaxation des contraintes résiduelles de nitruration

A.1 Relaxation en fonction de la température

A.1.1 Profils des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles analysées par diffraction des rayons X correspondent aux contraintes σ_{xx}.

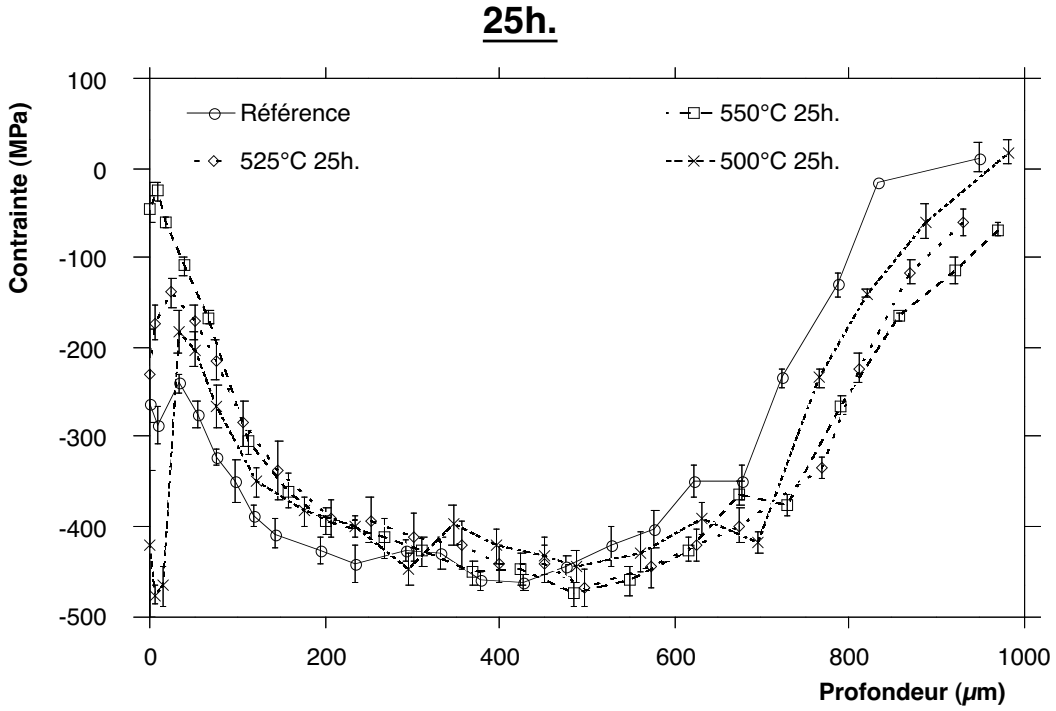


Figure A.1: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.*

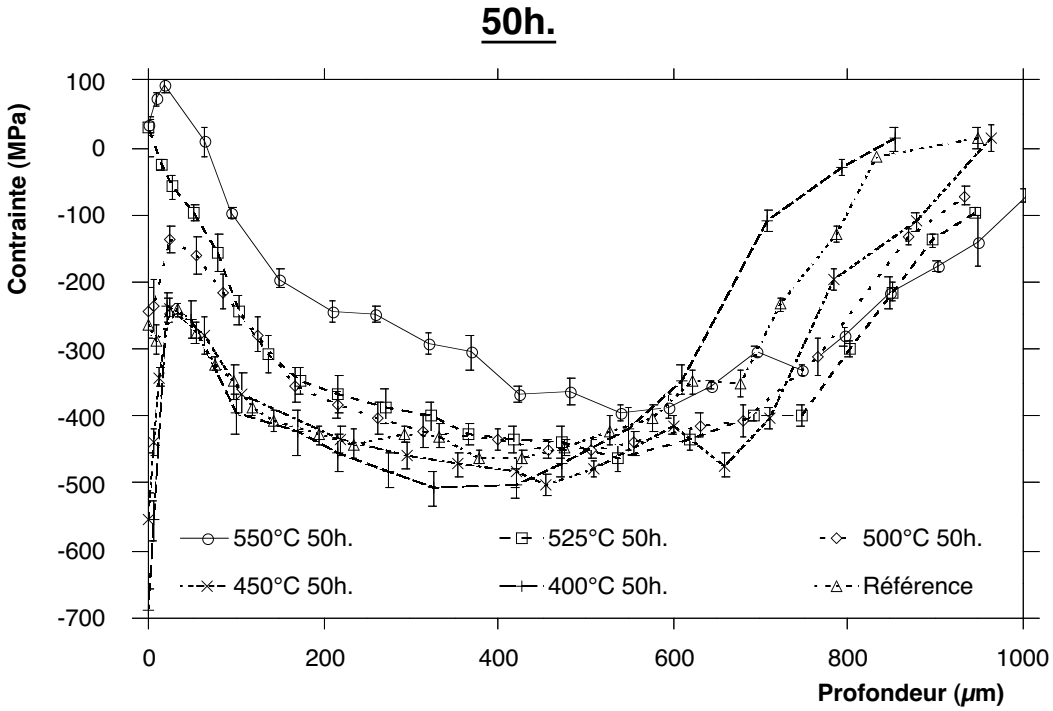


Figure A.2: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 50 heures.*

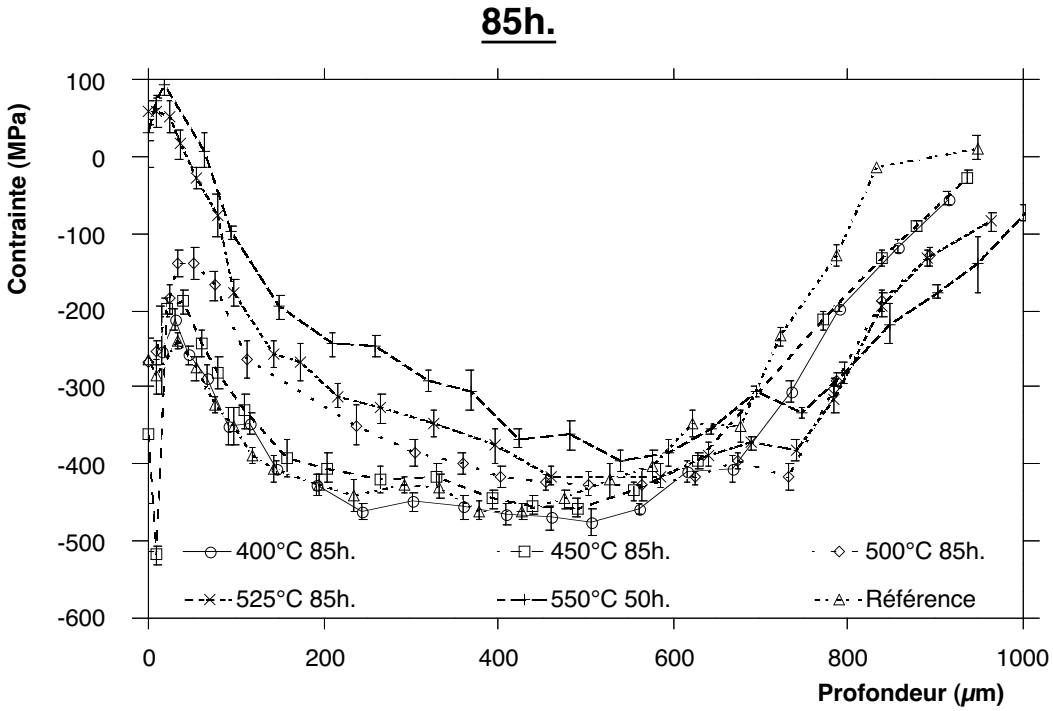


Figure A.3: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 85 heures.*

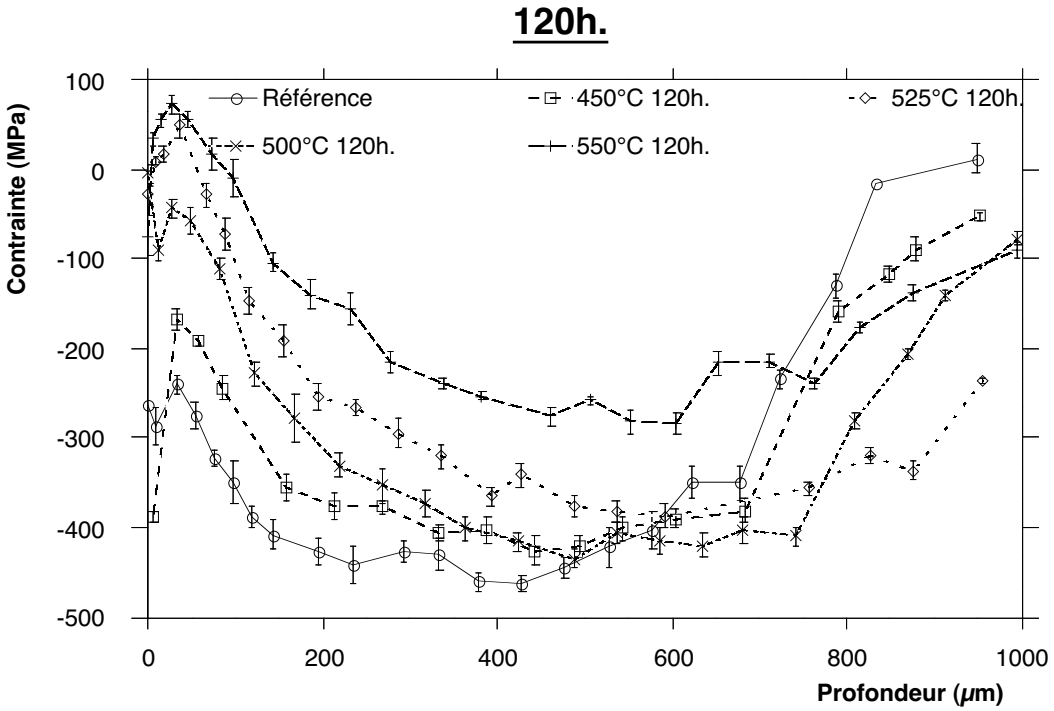


Figure A.4: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 120 heures.*

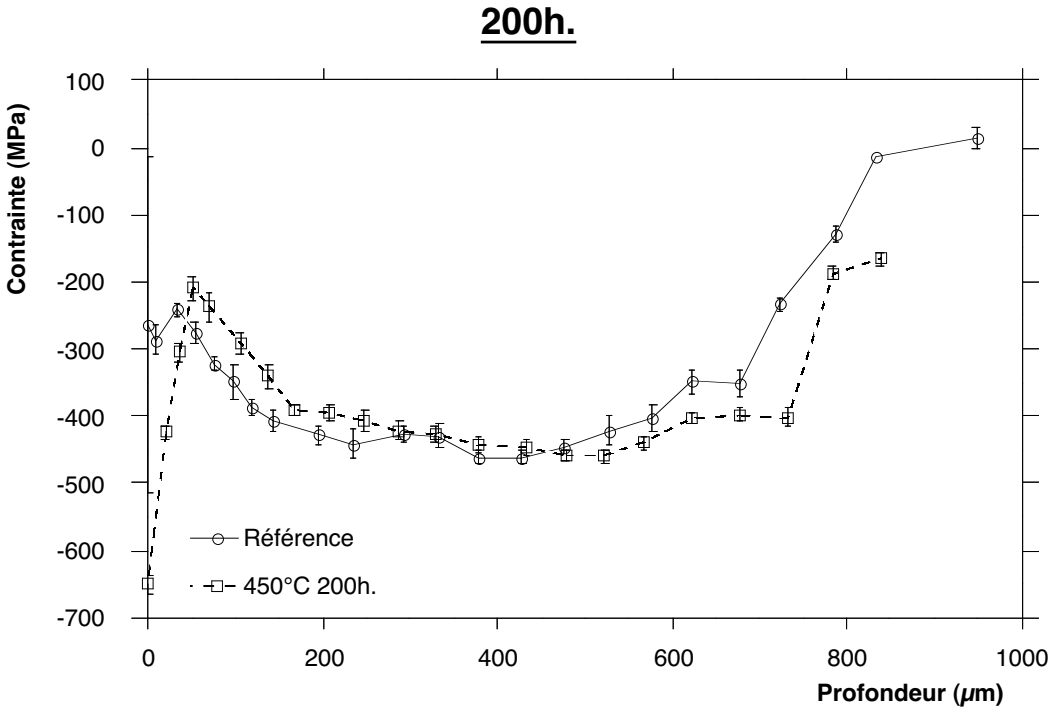


Figure A.5: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 200 heures.*

A.1.2 profils profils des largeurs intégrales

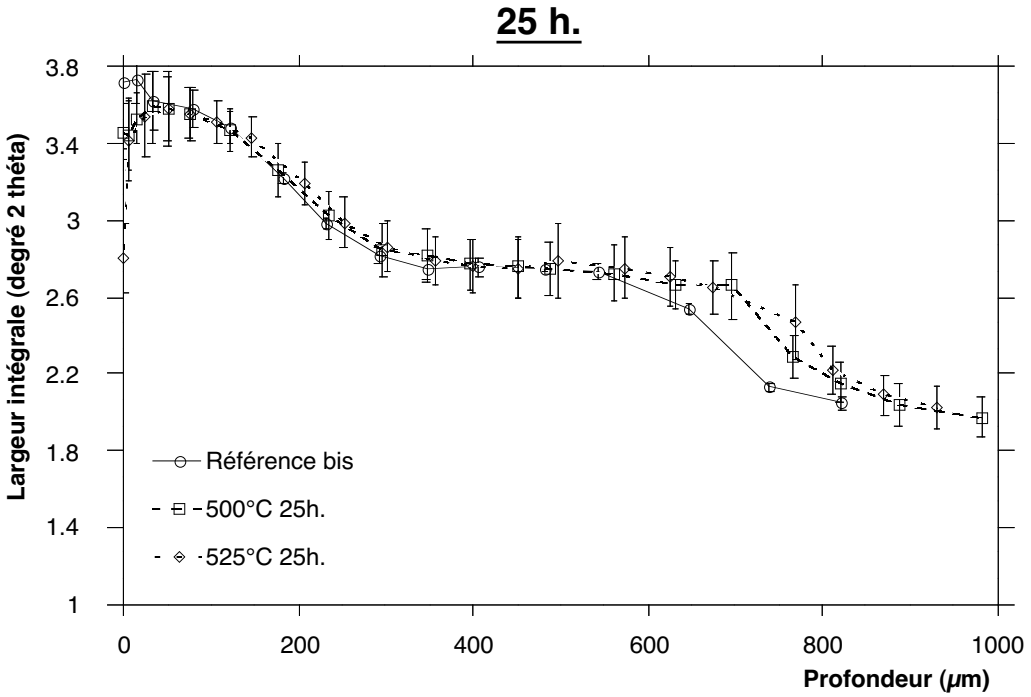


Figure A.6: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.*

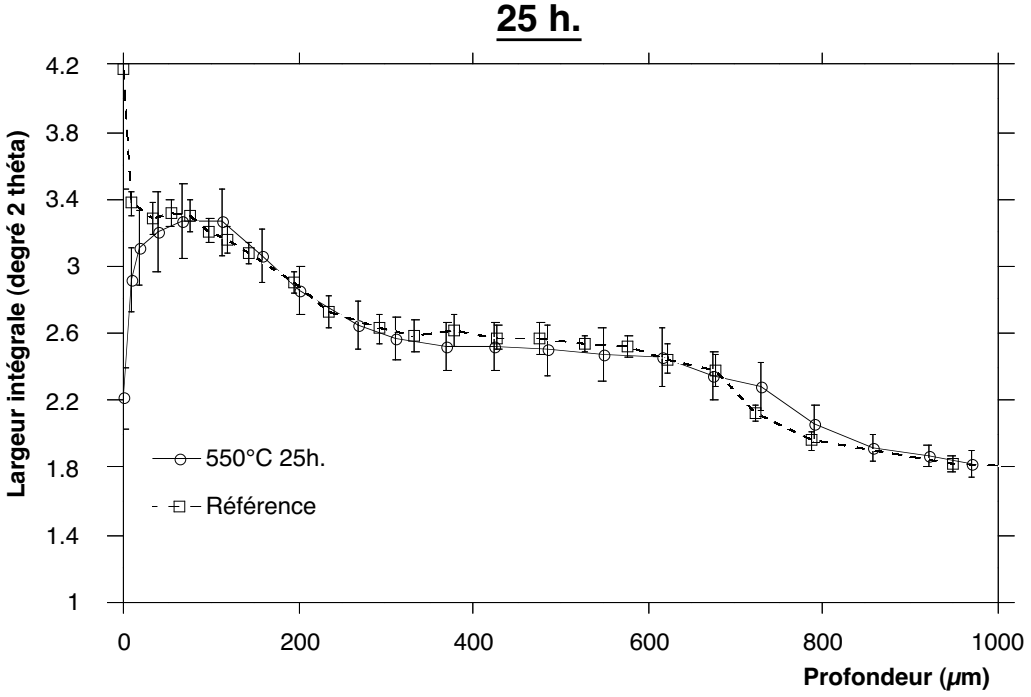


Figure A.7: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.*

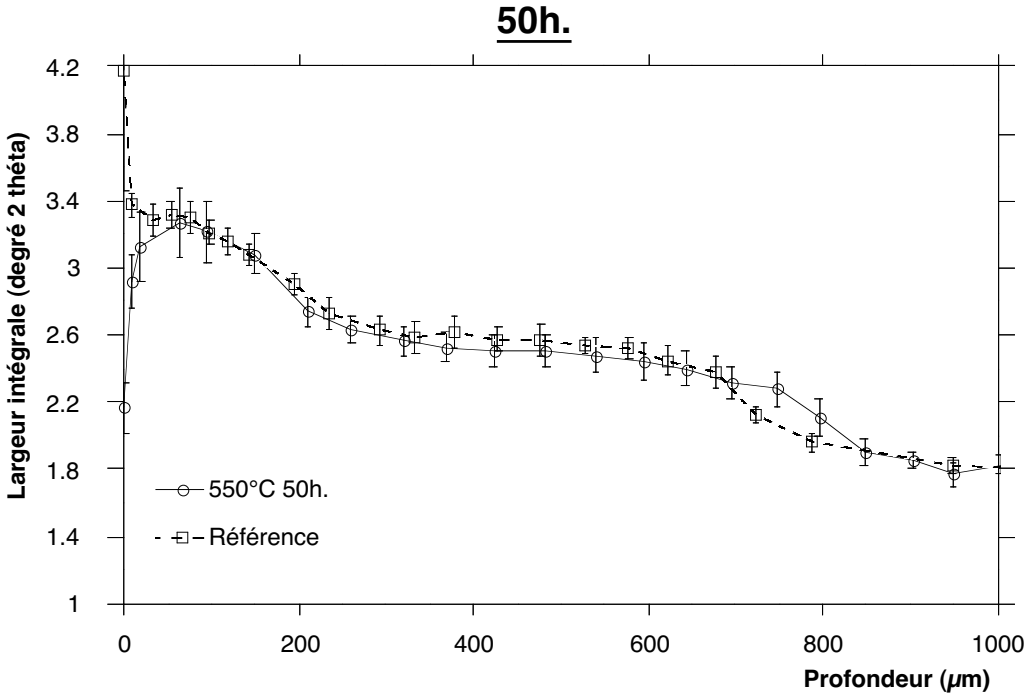


Figure A.8: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 50 heures.*

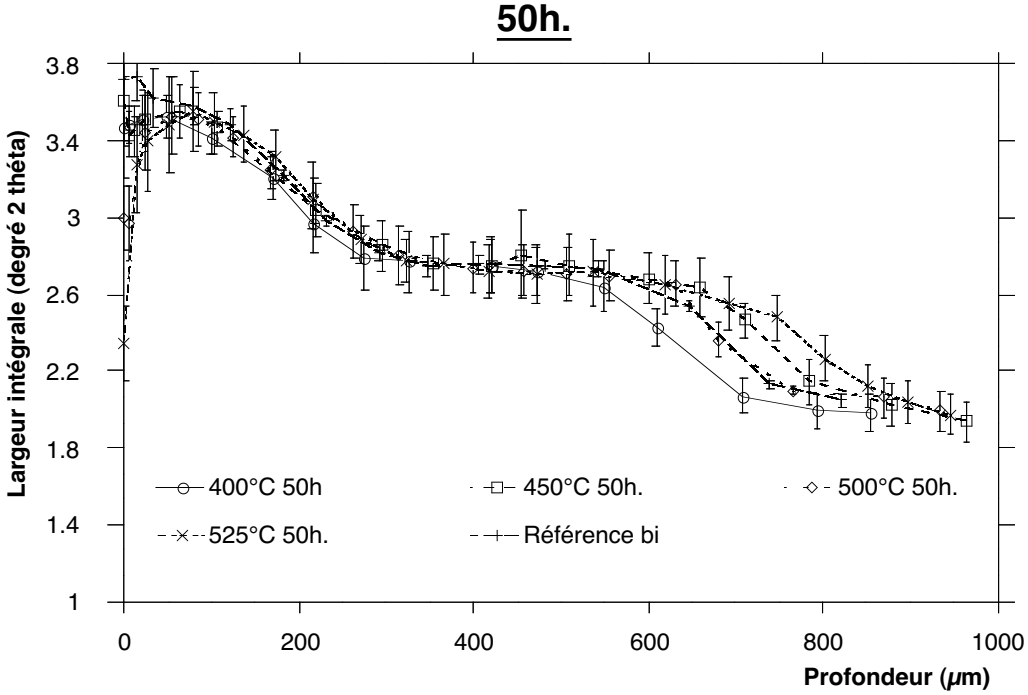


Figure A.9: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 50 heures.*

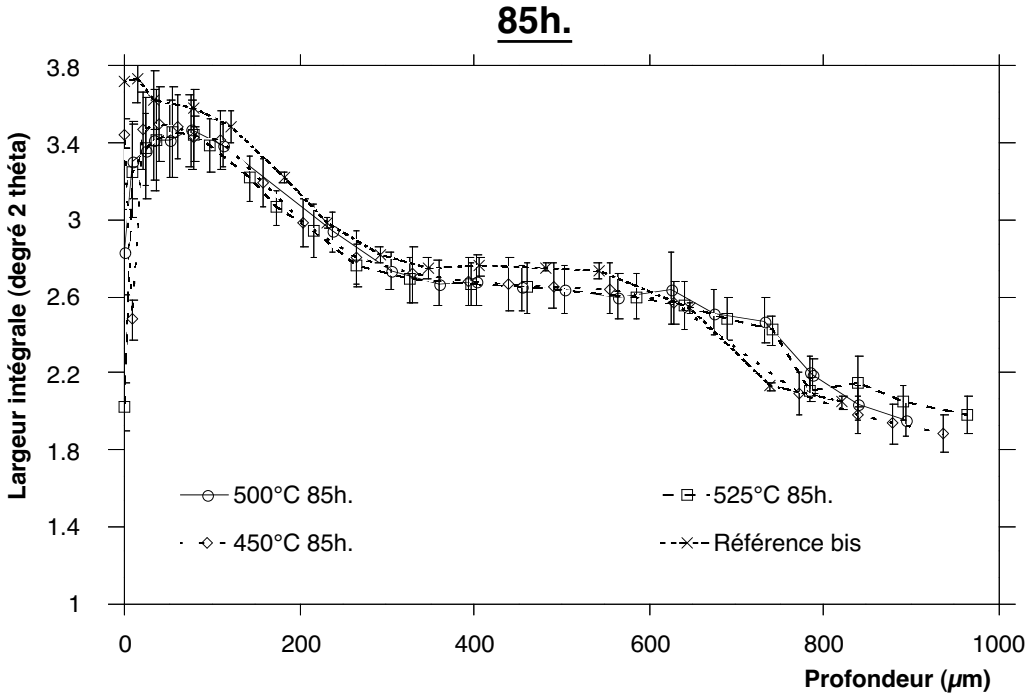


Figure A.10: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.*

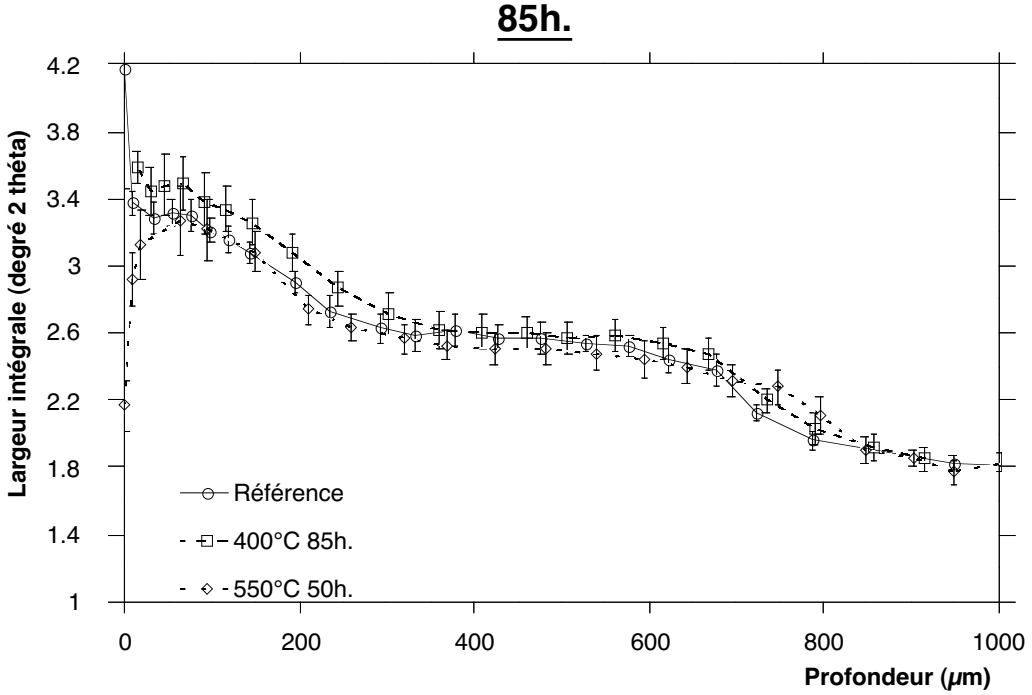


Figure A.11: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.*

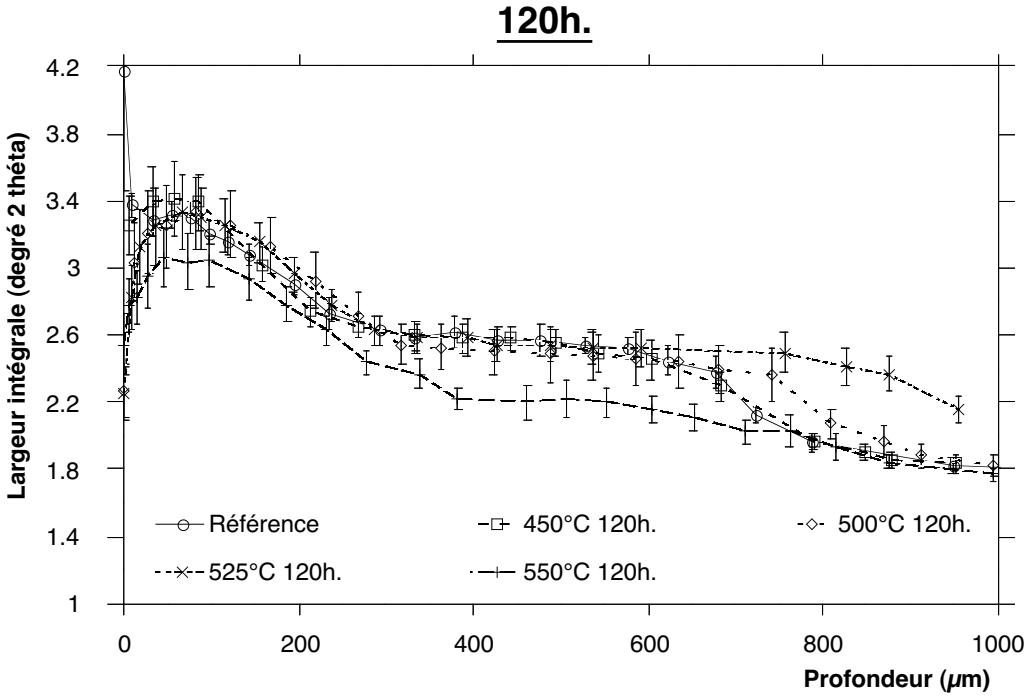


Figure A.12: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 120 heures.*

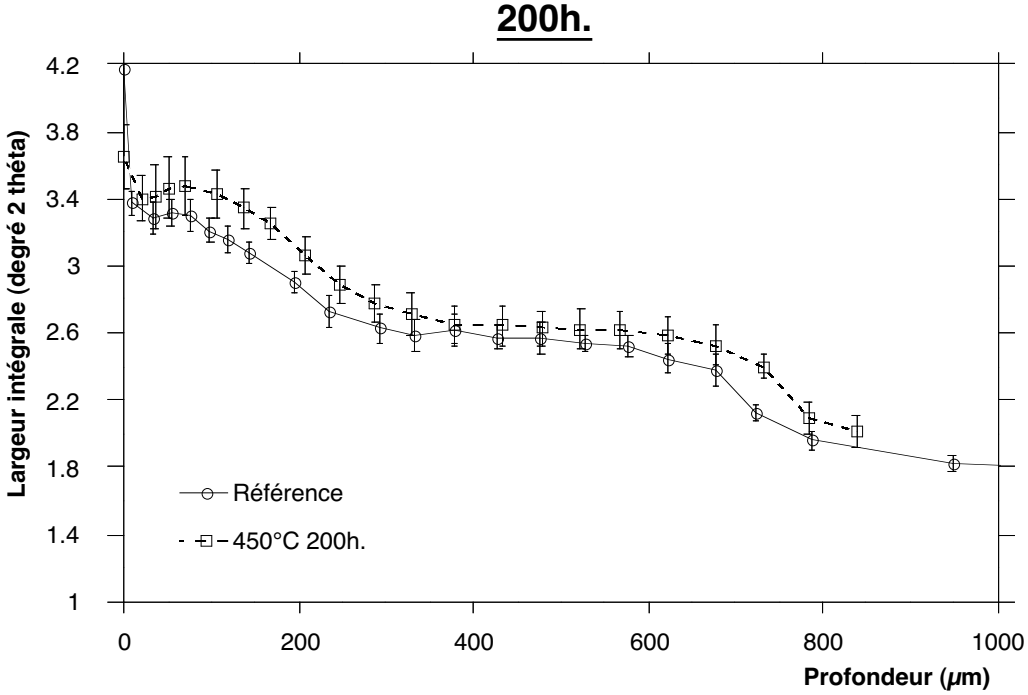


Figure A.13: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.*

A.2 Relaxation en fonction du temps

A.2.1 profils des contraintes résiduelles

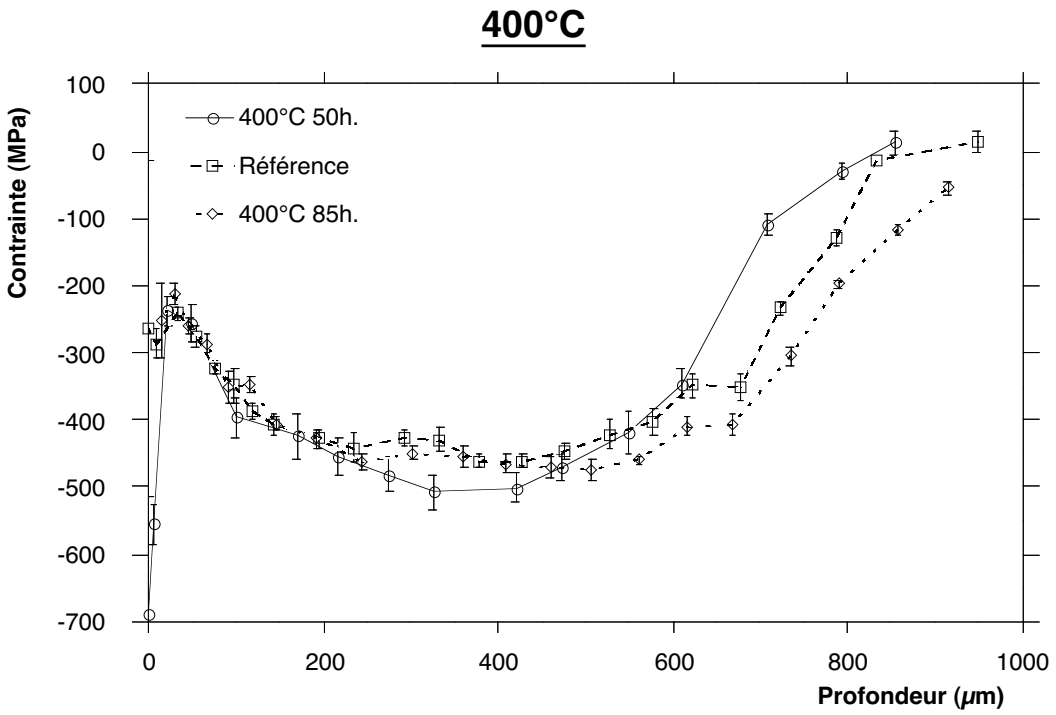


Figure A.14: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 400° C.*

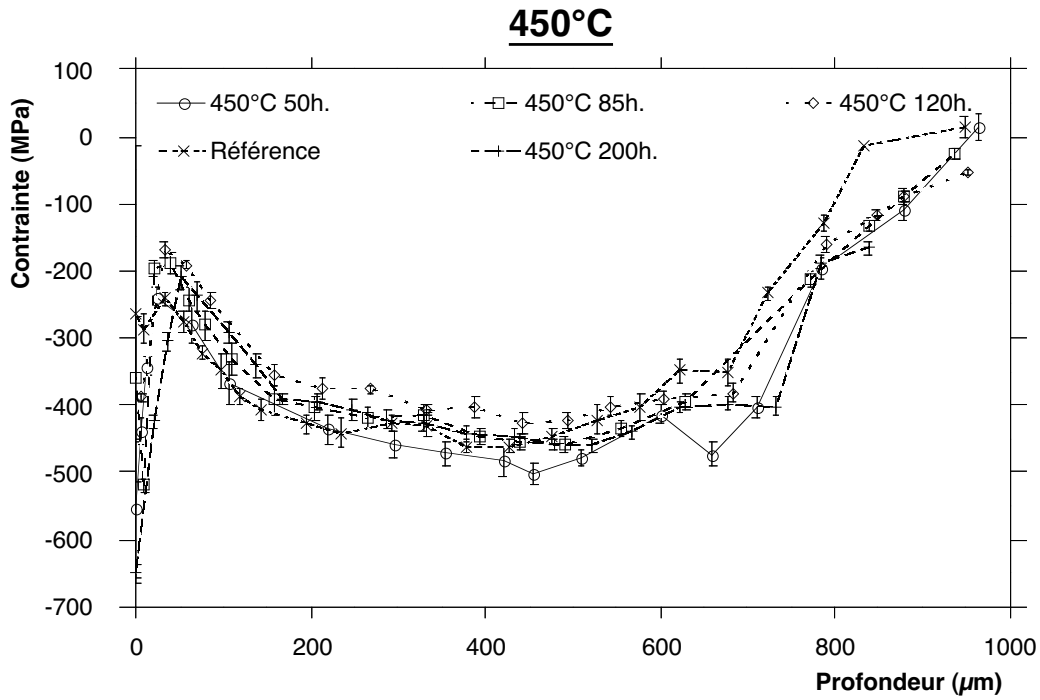


Figure A.15: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 450° C.*

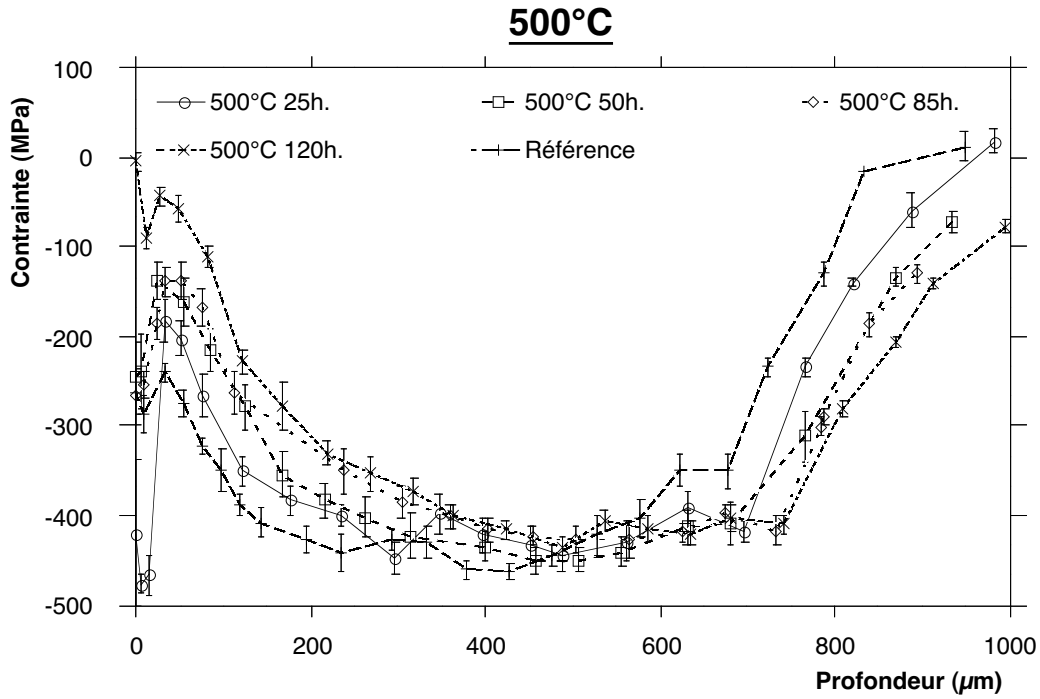


Figure A.16: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 500° C.*

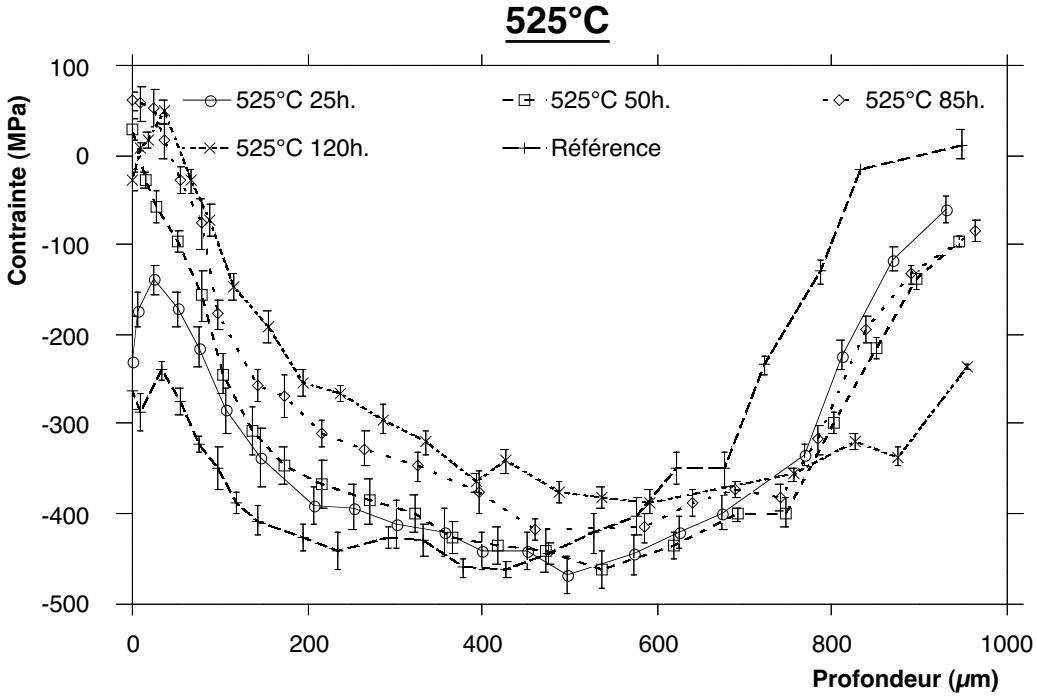


Figure A.17: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 525° C.*

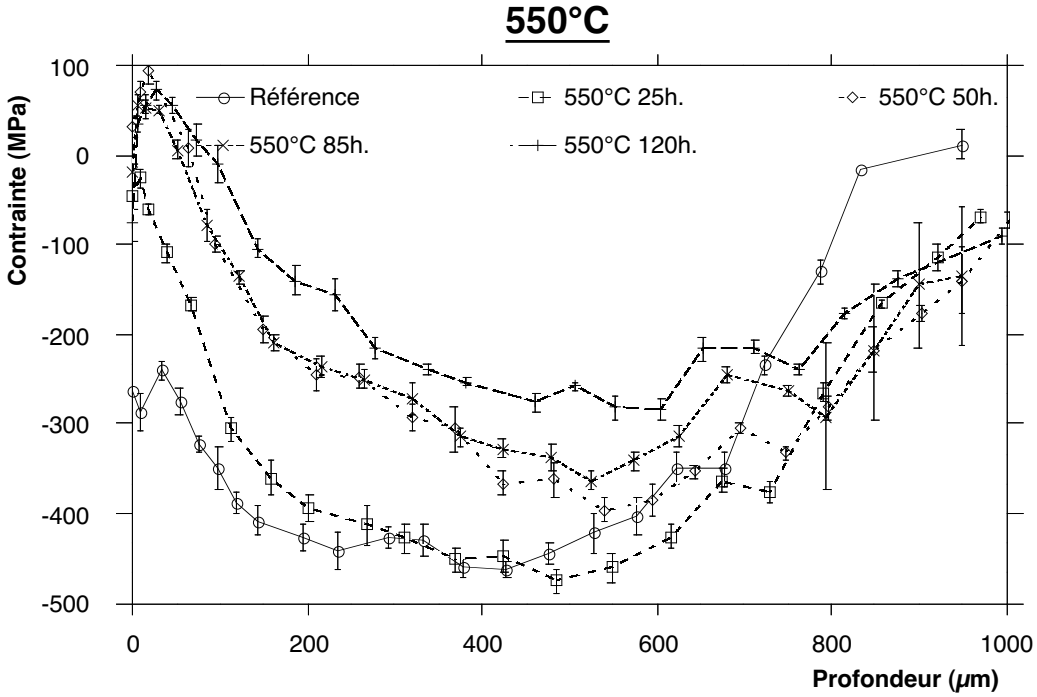


Figure A.18: *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 550° C.*

A.2.2 profils des largeurs intégrales

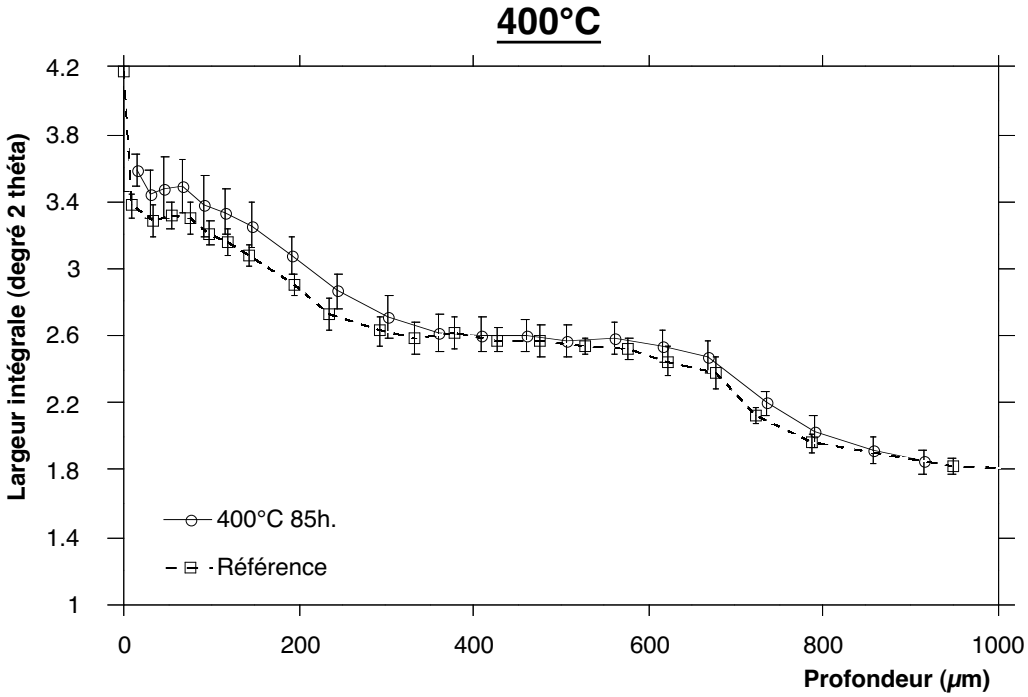


Figure A.19: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 400° C.*

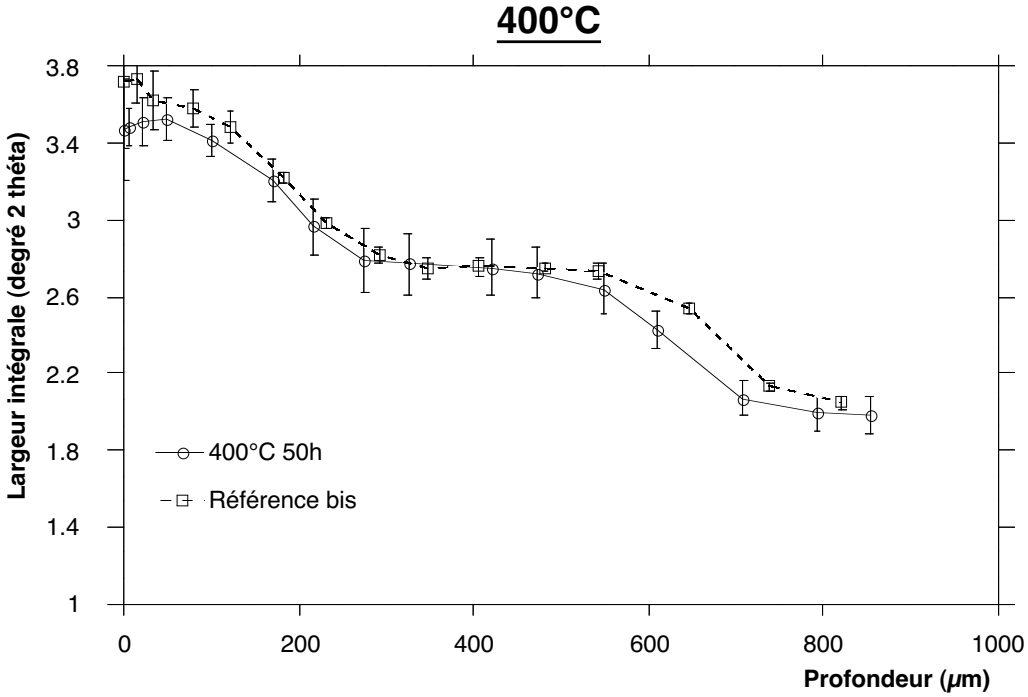


Figure A.20: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 400° C.*

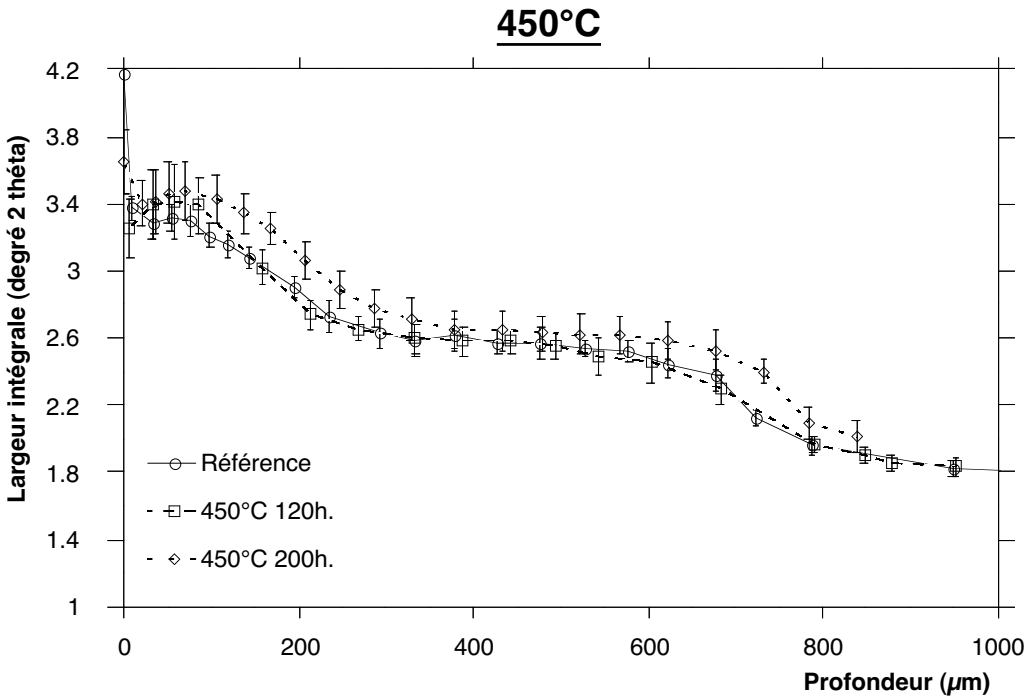


Figure A.21: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 450° C.*

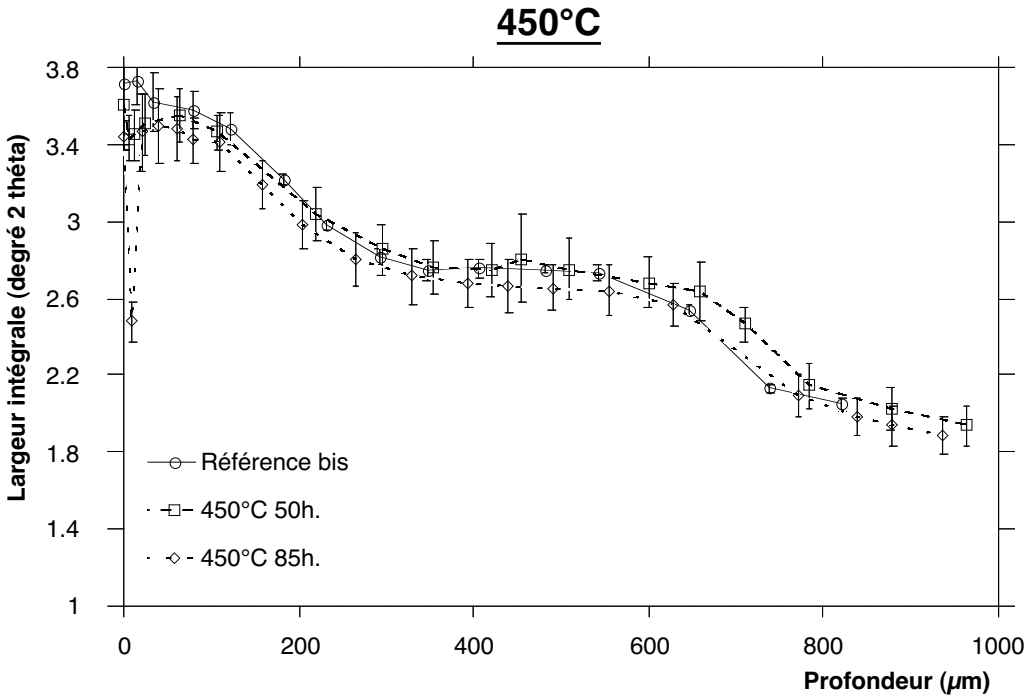


Figure A.22: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 450° C.*

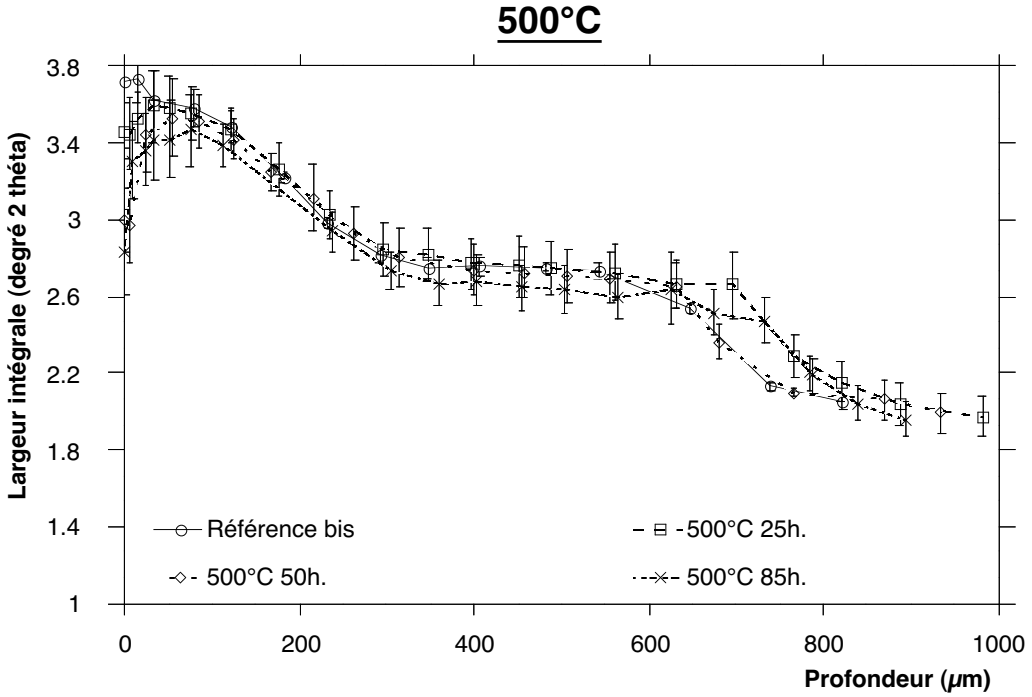


Figure A.23: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 500° C.*

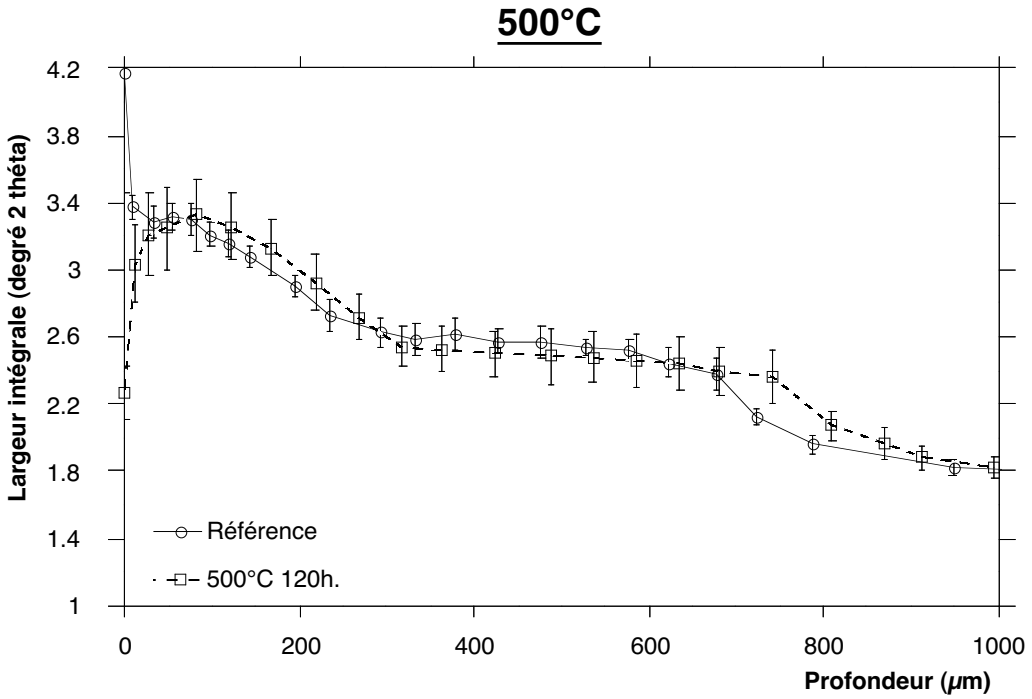


Figure A.24: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 500° C.*

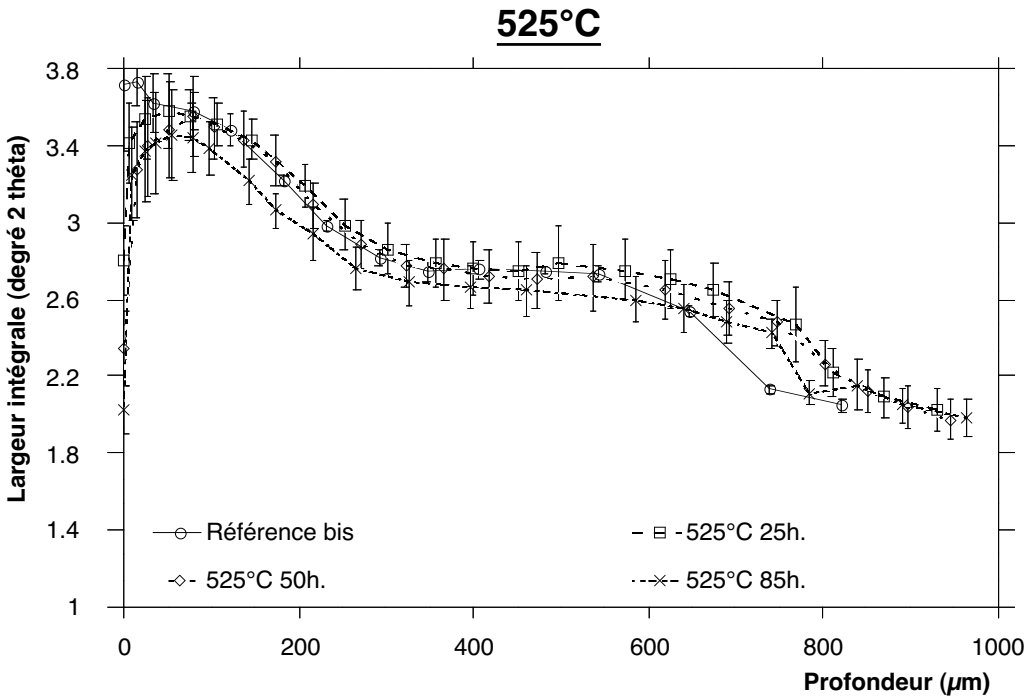


Figure A.25: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 525° C.*

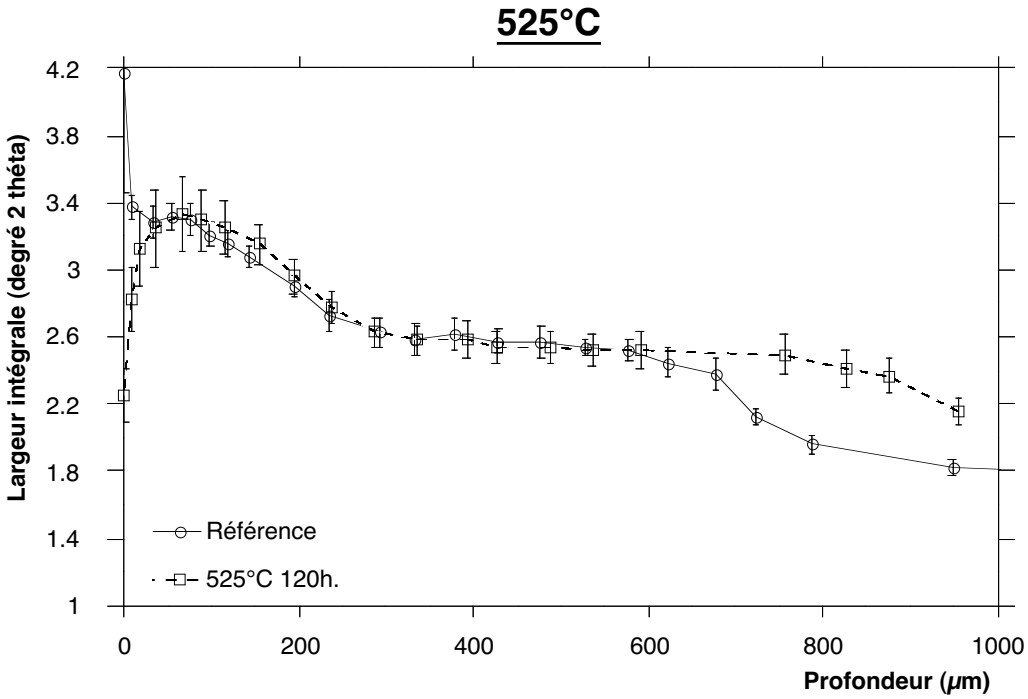


Figure A.26: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 525° C.*

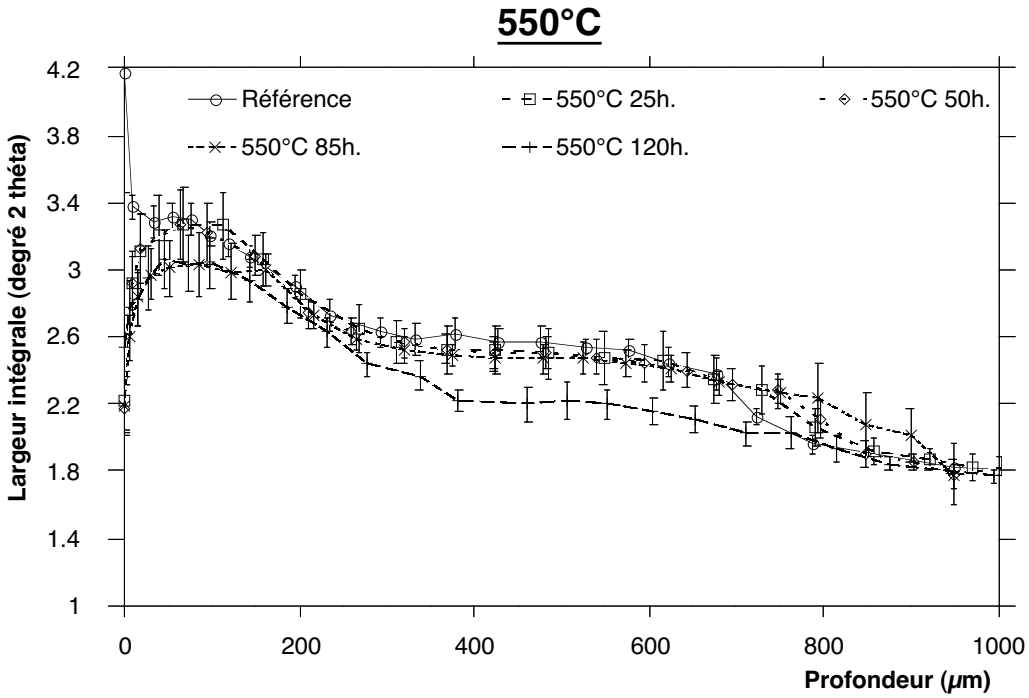


Figure A.27: *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 550° C.*

Liste des Figures

2.1 *Diagramme binaire fer-azote.* 18
2.2 *Diagramme ternaire fer-azote-carbone simplifié (T=565^o C).* 19
2.3 *Calcul de la frontière entre les domaines ϵ et $\epsilon+\gamma'$ dans le diagramme ternaire Fe-C-N à la température de 580°C (d'après Hong).* 20
2.4 *Evolution de la fraction massique de l'azote après nitruration du fer pur (d'après Hisler).* 21
2.5 *Diffusion de l'azote et du carbone dans un acier allié, comparaison des valeurs mesurées (d'après Mittemeijer) avec le calcul (loi de Fick).* 22
2.6 *Diffusion d'atomes en solution solide d'insertion ou en substitution dans le fer (d'après Darken).* 22
2.7 *Diffusion dans les aciers. Calculs et expérimentation. (Δ correspond à la différence de dureté ΔHV).* 23
2.8 *Précipités aux joints de grains (cémentite) – Acier à 3 m.% Cr attaqué au picrate de sodium bouillant(d'après Mridha).* 24
2.9 *Effet des éléments d'alliage sur le durcissement des couches nitrurées. Nitruration gazeuse 60 heures (d'après Calvel).* 27
2.10 *Profils des concentrations en carbone et en azote pour un acier de nuance Z38CDV05 nitruré 16 heures par voie gazeuse (d'après Michel).* 28
2.11 *Effet des éléments d'alliage sur le coefficient d'activité de l'azote à 500°C (d'après Jack).* 29
2.12 *Positions possibles des atomes dans une zone G.P. (d'après Jack).* 29
2.13 *Mécanismes de la nitruration gazeuse (d'après Klümper).* 30

3.1 *Schématisation de la génération des contraintes résiduelles d'un échantillon traité thermiquement, mécaniquement ou thermochimiquement.* 34
3.2 *Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur (d'après Mittemeijer).* 34
3.3 *Evolution du profil de contraintes résiduelles en fonction de quelques paramètres de nitruration (d'après Castex).* 35
3.4 *Allure des profils de contraintes déterminées par diffraction des rayons X.* . 35
3.5 *Distribution de la fraction massique d'azote dans un échantillon de fer pur nitruré (d'après Richmond).* 37
3.6 *Evolution des contraintes résiduelles dans le cas de la nitruration du fer pur durant 0,5 heure (d'après Richmond).* 37
3.7 *Evolution des contraintes résiduelles superficielles (σ_s), de la concentration superficielle en azote (c_s) et de la concentration moyenne en azote dans l'échantillon ($\hat{c}$) en fonction du temps de nitruration pour du fer pur (d'après Mittemeijer).* 38
3.8 *Cinétique de restauration du fer.* 40

3.9 *Schématisation du phénomène de coalescence, différentes étapes de la précipitation* 40
3.10 *Nitrures aux joints de grains. Photographie réalisée au microscope électronique à balayage (× 200). Acier à 3 m.%Cr nitruré 12 h à 520 °C, attaqué au nital à 2%.* 41

4.1 *Modèle autocohérent. Inclusion soumises à un champ de contraintes* 44
4.2 *Inclusion soumise à déformation libre de contrainte.* 44

5.1 *Schématisation possible du traitement de nitruration.* 47

6.1 *Géométrie des échantillons utilisés lors de la nitruration (dimensions en mm).* 53

7.1 *Principe d'un spectromètre d'ions secondaires (d'après Benard).* 58
7.2 *Géométrie des échantillons utilisés pour l'analyse chimique par spectrométrie d'ions secondaires.* 58
7.3 *Analyse chimique de la couche nitrurée effectuée par SIMS.* 59
7.4 *Méthode de calcul de la composition en azote et carbone par différence spectrale (analyse par microsonde).* 60
7.5 *Analyse chimique de la couche nitrurée par émission secondaire de rayons X.* 61
7.6 *Analyse chimique du carbone par voie directe.* 61
7.7 *Micrographie optique de la couche nitrurée (×500).* 63
7.8 *Micrographie au microscope électronique à balayage de la couche nitrurée. Nitrure aux joints de grain, précipités de très petites dimensions observables dans la matrice.* 64
7.9 *Schématisation de la méthode d'amincissement des lames minces.* 65
7.10 *Lame mince obtenue par amincissement ionique. Fortes irrégularités des bords.* 65
7.11 *Précipités proches de la surface mis en évidence par microscopie électronique à transmission (×220000).* 67
7.12 *Précipités proches de la surface mis en évidence par microscopie électronique à balayage.* 67
7.13 *Mise en évidence de zones riches en précipités de type CrN en utilisant la technique du fond noir (photographie de droite) (×220000).* 68
7.14 *Précipités de type CrN suivant l'orientation {100}de la ferrite (×280000).* 68
7.15 *Schématisation de la répartition des précipités dans la couche nitrurée en fonction de la classe de taille.* 70
7.16 *Evolution de la microdureté dans une couche nitrurée.* 70
7.17 *Montage pour l'analyse de phases* 71
7.18 *Répartition des phases cristallines dans la couche de combinaison d'un acier de nuance 32CDV13 nitruré par voie gazeuse (T = 100 h, t = 560 °C).* 73
7.19 *Conditions de diffraction.* 74
7.20 *Système d'axes des déformations et des contraintes.* 75
7.21 *Analyse de contraintes par la méthode de Sachs pour une nitruration de 24h – a) contrainte longitudinale, b) tangentielle, c) radiale.* 76
7.22 *Variation des contraintes résiduelles longitudinales en fonction du temps de nitruration – Analyse des contraintes par la méthode de Sachs.* 77

7.23 *Evolution des contraintes superficielles en fonction du temps de nitruration pour une nuance d'acier ayant subi deux traitements initiaux différents – Analyse des contraintes par diffractrométrie X.* 77
7.24 *Schématisation des domaines cohérents de diffraction.* 82
7.25 *Analyse de Fourier d'un échantillon de tungstène écroui (d'après Sprauel).* 83
7.26 *Principe de l'analyse des contraintes résiduelles par la méthode du trou incrémental.* 84
7.27 *Maillage utilisé pour le calcul des coefficient H_{ij}.* 86
7.28 *Profil des contraintes résiduelles de nitruration déterminées par la méthode du trou incrémental. Nitruration 100 heures à 560 °C* 87

8.1 *Evolution des profils des contraintes résiduelles en fonction de la durée de nitruration.* 90
8.2 *Allure du profil des contraintes résiduelles dans la ferrite à l'interface couche de combinaison et couche de diffusion pour deux durée de nitruration différents.* 90
8.3 *Evolution de la nature et de la fraction volumique des différentes phases cristallines constituant la couche de combinaison.* 91
8.4 *Profil de microdureté Vickers dans la couche nitrurée pour différentes durées de nitruration.* 92
8.5 *Evolution de la largeur intégrale des pics de diffraction dans la couche nitrurée pour différents temps de nitruration.* 93
8.6 *Parallèle entre les différentes mesures et analyses effectuées sur un échantillon nitruré. Nitruration à la température de 560° C durant 100 heures.* 94
8.7 *Etendue de la décarburation superficielle avant nitruration (×200).* 94
8.8 *Micrographie de la couche nitrurée ayant été au préalablement décarburée (×500).* 96
8.9 *Profils de microdureté d'une couche nitrurée décarburée et non décarburée avant traitement de nitruration.* 97
8.10 *Profils des contraintes résiduelles et des largeurs intégrales d'une couche nitrurée décarburée et non décarburée avant traitement de nitruration.* . . 97
8.11 *Echantillon employé lors des essais de relaxation.* 98
8.12 *Evolution de la température durant les cycles de relaxation.* 99
8.13 *Echantillons utilisés pour l'analyse des contraintes par diffraction des rayons X.* 99
8.14 *Schématisation de l'évolution des contraintes en fonction du couple temps-température.* 100
8.15 *Schématisation de l'évolution des largeurs intégrales en fonction du couple temps-température.* 101
8.16 *Schématisation de l'évolution des profils de dureté en fonction du couple temps-température.* 101
8.17 *Influence du temps de relaxation sur la profondeur efficace de nitruration.* . 103
8.18 *Influence de la température de relaxation sur le profil de microdureté.* . . . 103
8.19 *Loi phénoménologique liant temps-température décrivant l'évolution de la profondeur efficace de nitruration.* 104
8.20 *Influence de la température de relaxation sur la variation du minimum de contrainte de compression.* 105
8.21 *Influence du temps de relaxation sur A et n.* 105

8.22 *Loi phénoménologique liant temps-température décrivant l'évolution du maximum de contrainte.* . . . 106
8.23 *Evolution de la taille des domaines cohérents de diffraction dans la couche nitrurée.* . . . 107
8.24 *Comparaison entre la largeur des pics de diffraction convolués à partir des résultats de l'analyse de pics et celle mesurée.* . . . 108
8.25 *Comparaison entre l'inverse de la taille des domaines cohérents et la largeur des pics mesurée.* . . . 109

9.1 *Evolution de la fraction massique des éléments d'addition dans la couche nitrurée.* . . . 116
9.2 *Fraction molaire des différents types de phases présentes pour une fraction massique de 0,3% de carbone.* . . . 117
9.3 *Composition du nitrure de type* FCC_A1#2 *pour une fraction massique de 0,3% de carbone.* . . . 118
9.4 *Evolution de la fraction molaire des différentes phases cristallines formées dans la couche nitrurée.* . . . 119
9.5 *Spectre de diffraction dans la couche de diffusion, à la profondeur de 293 μm (rayonnement Cr Kα).* . . . 120

10.1 *Hypothèses du calcul de la variation de volume.* . . . 125
10.2 *Evolution de la variation de volume engendrée par la précipitation dans la couche nitrurée.* . . . 128
10.3 *Evolution de la fraction volumique totale des précipités dans la couche nitrurée.* . . . 129
10.4 *Repère de l'étude (massif semi-infini).* . . . 130
10.5 *Evolution des composantes du tenseur des contraintes résiduelles dans la couche nitrurée (rayonnement Cr K_α).* . . . 134

11.1 *Schématisation du calcul complet d'homogénéisation.* . . . 140
11.2 *Module d'Young et coefficient de Poisson moyenne calculés à la température de nitruration.* . . . 142
11.3 *Evolution des contraintes dans la ferrite, analysées par diffraction des rayons X en fonction des déformations plastiques correspondantes calculées en utilisant le modèle autocohérent. Les indications correspondent à la profondeur z en μm.* . . . 143
11.4 *Schématisation de la loi contraintes/déformations dans la ferrite déterminée en appliquant le modèle autocohérent.* . . . 144
11.5 *Variation des contraintes résiduelles moyennes et des contraintes résiduelles dans la ferrite durant le refroidissement depuis la température de nitruration jusqu'à la température ambiante.* . . . 145
11.6 *Comparaison entre les profils des contraintes résiduelles, analysées par diffraction des rayons X, avant et après la montée en température (560° C, 15 minutes).* . . . 145
11.7 *Déroulement du calcul de l'évolution des contraintes résiduelles dans un massif semi-infini. Comparaison avec l'expérimentation* . . . 147

12.1 *Géométrie et dimensions des plaques.* . . . 152
12.2 *Déflexion des plaques suivant l'épaisseur.* . . . 152

12.3 *Définition de la mesure de la flèche sur les plaques nitrurées.* 152
12.4 *Evolution du profil de microdureté en fonction de l'épaisseur des plaques.* . 153
12.5 *Evolution du profil des contraintes résiduelles dans la couche nitrurée suivant l'épaisseur des plaques.* 154
12.6 *Evolution des profils de largeur intégrale des pics de diffraction dans la couche nitrurée suivant l'épaisseur des plaques.* 155
12.7 *Evolution de la flèche mesurée sur les plaques en fonction du temps de nitruration.* 156
12.8 *Profil de contraintes dans la ferrite correspondant à un massif semi infini. Echantillon de 10 mm d'épaisseur* 157
12.9 *Principe du calcul itératif de la répartition des contraintes dans une plaque nitrurée.* 160
12.10 *Evolution des contraintes résiduelles moyennes et des contraintes résiduelles dans la ferrite dans une plaque d'épaisseur 4 mm. Comparaison avec des mesures effectuées par diffraction des rayons X et par la méthode du trou incrémental.* 162

A.1 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.* 175
A.2 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 50 heures.* 176
A.3 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 85 heures.* 176
A.4 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 120 heures.* 177
A.5 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction de la température pour un temps de maintien de 200 heures.* 177
A.6 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.* 178
A.7 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.* 178
A.8 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 50 heures.* 179
A.9 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 50 heures.* 179
A.10 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.* 180
A.11 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.* 180
A.12 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 120 heures.* 181
A.13 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la température pour un temps de maintien de 25 heures.* 181
A.14 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 400°C.* 182
A.15 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 450°C.* 183

A.16 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 500° C.* 183
A.17 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 525° C.* 184
A.18 *Relaxation des contraintes résiduelles en fonction du temps pour une température de 550° C.* 184
A.19 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 400° C.* 185
A.20 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 400° C.* 185
A.21 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 450° C.* 187
A.22 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 450° C.* 187
A.23 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 500° C.* 188
A.24 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 500° C.* 188
A.25 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 525° C.* 189
A.26 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 525° C.* 189
A.27 *Evolution des profils des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction du temps pour une température de 550° C.* 190

Liste des tableaux

2.1 *Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système fer-azote.* . . . 18
2.2 *Données thermodynamiques et cristallines de quelques nitrures (d'après Lemaitre et Goldsmith).* . . . 26
2.3 *Données thermodynamiques et cristallines de quelques carbures (d'après Lemaitre et Goldsmith).* . . . 26
2.4 *Paramètres de traitement et structures des couches nitrurées obtenues avec plusieurs procédés de nitruration.* . . . 31

6.1 *Fourchette de la composition chimique normalisée de l'acier de nuance 32CDV13.* . . . 54
6.2 *Gamme de fabrication des échantillons nitrurés.* . . . 54
6.3 *Paramètres des différentes nitrurations.* . . . 54

7.1 *Nature des différentes phases rencontrées lors des analyses par diffraction des rayons X.* . . . 72
7.2 *Facteurs de structure pour les plans de diffraction choisis.* . . . 73

8.1 *Evolution des paramètres des profils du champ des contraintes en fonction de la durée de nitruration.* . . . 89
8.2 *Profondeur conventionnelle de nitruration en fonction du temps de nitruration* . . . 92
8.3 *Différentes combinaisons temps-température pour les essais de relaxation.* . . . 98

9.1 *Fractions massiques des différents éléments d'addition lors du calcul thermodynamique.* . . . 115
9.2 *Coefficients de diffusion D des différents éléments d'alliage dans la ferrite.* 116
9.3 *Evolution de la composition des différents précipités en fonction de la fraction massique d'azote.* . . . 119

10.1 *Volume de la maille des différents systèmes cristallins.* . . . 123
10.2 *Nature et paramètres cristallins des différents nitrures utilisés lors du calcul.* 126
10.3 *Coefficient X, Y et $\Lambda_{X,Y}^{\phi_i}$ utilisés lors du calcul de la variation de volume.* . . . 127

12.1 *Epaisseurs et paramètres de nitruration de plaques.* . . . 153
12.2 *Comparaison entre les flèches calculées et mesurées.* . . . 156
12.3 *Evolution des flèches calculées en fonction du seuil de plasticité et du coefficient d'écrouissage cinématique linéaire.* . . . 162