



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

13600 39826

98INPL032 N

H. 13600 39826

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

**ECOLE DES MINES DE NANCY
LABORATOIRE DE SCIENCE ET GENIE DES SURFACES
(U.M.R. C.N.R.S. 7570)**

ETUDE DE LA CARBURATION PAR UN HYDROCARBURE

A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

D'ACIERS A 5% DE CHROME

THESE

présentée devant l'institut national polytechnique de lorraine
pour l'obtention du titre de

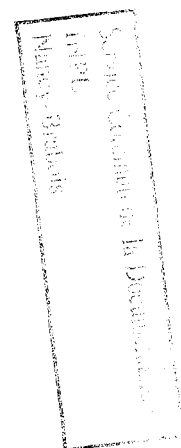
DOCTEUR I.N.P.L.

(Science et Ingénierie des Matériaux)

par

Valérie WOIMBEE

Soutenue publiquement le 19 mai 1998 devant la commission d'examen



JURY

Monsieur M.	GANTOIS	Président
Monsieur Y.	DESALOS	Rapporteur
Monsieur J.P.	MORNIROLI	Rapporteur
Monsieur P.	DUBOIS	Examineur
Monsieur G.	METAUER	Examineur
Monsieur J.	DULCY	Examineur

AVANT - PROPOS

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (U.M.R. C.N.R.S. 7570) de l'école des Mines de Nancy dirigé par Monsieur le Professeur Michel Gantois. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour le soutien et les compétences qu'il m'a apportés en dirigeant ce travail. Je suis sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur Desalos, Directeur de recherche chez Renault, Monsieur Mornioli, Professeur à l'université de Lille 1, trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur Dubois, Responsable Recherche et Développement chez Aubert et Duval, Monsieur le Professeur G. Métauer de l'E.E.I.G.M., pour l'intérêt qu'ils portent à cette étude et pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Dulcy, Ingénieur de Recherche C.N.R.S., pour sa gentillesse et pour l'aide constante qu'il m'a apportées. Je ne saurais trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude. Je suis particulièrement sensible à l'amitié sincère qu'il m'a toujours témoignée.

J'adresse mes plus vifs remerciements à la société SOLO TMA qui a soutenu financièrement ce travail sous la forme d'un contrat C.I.F.R.E.. Mes remerciements vont également à Messieurs Moreaux et Casey du service de spectrométrie à décharge lumineuse de l'I.R.S.I.D. de Saint-Germain en Laye, ainsi qu'à Messieurs Peyre et Pavy du CETIM de Senlis pour avoir permis de réaliser les essais de résistance à l'usure par abrasion.

Ma reconnaissance est grande envers mes anciens collègues Chercheurs et Techniciens notamment Messieurs P. Bilger, H. Michel, C. Leroy, J.P. Haussler, J. Poirson, C. Davoine, M.T. Duchanoy, A. Billard, T. Belmonte, Y. Diegez, T.

Czerwiek, L. Torchane, ainsi que tous ceux dont l'aide, la présence et la sympathie ont contribué à rendre agréable la préparation de cette thèse.

Je tiens à remercier Madame M.C. Lehman pour sa gentillesse et pour l'aide amicale et multiple qu'elle m'a apportée.

J'exprime ma grande reconnaissance à Mademoiselle S. Colinet, qui a été une correspondante très précieuse.

Je n'oublie pas le personnel de l'atelier Fer, de la bibliothèque et des différents services de l'école.

Enfin, j'adresse mes plus affectueux remerciements à l'ensemble de mes proches qui m'ont donné le goût d'apprendre, plus particulièrement à mes parents.

SOMMAIRE

S O M M A I R E

<u>AVANT - PROPOS</u>	2
<u>INTRODUCTION</u>	9

C H A P I T R E I

MISE EN PLACE D'UNE GAMME DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET THERMOCHIMIQUES DE L'ACIER Z38CDV5.3

<u>Introduction</u>	13
<u>I Propriétés mécaniques de l'acier Z38CDV5.3 - Traitements thermiques</u>	
I.1 <i>Composition chimique des aciers de type "Z38CDV5" - Propriétés</i>	14
I.2 <i>Description de la gamme de traitements thermiques</i>	
I.2.1 <i>Chauffage contrôlé</i>	15
I.2.2 <i>Traitement d'austénitisation</i>	15
I.2.3 <i>Traitement de trempe</i>	15
I.2.4 <i>Traitement de revenu</i>	19
<u>II Modes d'endommagement de l'outillage de mise en forme à chaud - Modes de renforcement</u>	
II.1 <i>Définition du contexte économique et scientifique</i>	21
II.2 <i>Résistance à l'usure</i>	21
II.3 <i>Résistance à la fatigue</i>	23
II.4 <i>Renforcement des propriétés de l'acier Z38CDV5.3</i>	24
<u>III Renforcement des surfaces : traitements thermo-chimiques de carburation et de nitruration</u>	
III.1 <i>Traitement de carburation par un hydrocarbure à la pression atmosphérique</i>	24
III.2 <i>Traitement de nitruration par l'ammoniac à la pression atmosphérique</i>	26
<u>IV Moyens de l'étude expérimentale</u>	
IV.1 <i>Dispositif de traitement</i>	27
IV.2 <i>Mise en oeuvre du traitement</i>	27
IV.3 <i>Techniques d'investigation</i>	29
<u>Conclusion</u>	30

C H A P I T R E II

ETUDE DU TRAITEMENT DE CARBURATION DE L'ACIER Z38CDV5.3

<u>Introduction</u>	32
----------------------------------	----

<u>I Etude de la microstructure des zones non carburées</u>	
I.1	<i>Evolution de la microstructure en fonction de la température d'austénitisation.....</i> 34
I.2	<i>Evolution de la dureté après traitement de revenu en fonction de la température d'austénitisation.....</i> 38
I.3	<i>Identification par diffraction des rayons X des phases présentes après trempe</i> 40
I.4	<i>Nature de la précipitation.....</i> 40
<u>II Evolution de la microstructure pendant la période d'enrichissement en carbone</u>	
II.1 <i>Relation entre la précipitation des carbures et la cinétique d'enrichissement en carbone</i>	
II.1.1	<i>Décomposition de la cinétique d'enrichissement en carbone en différents stades d'enrichissement.....</i> 43
II.1.2	<i>Evolution du flux de carbone en fonction de la nature des phases précipitées à la surface</i> 44
II.2 <i>Evolution de la microstructure dans la profondeur carburée</i>	
II.2.1	<i>Précipitation de M₇C₃ (dans le stade I).....</i> 52
II.2.2	<i>Précipitation de M₃C+M₇C₃ (dans le stade intermédiaire).....</i> 56
II.2.3	<i>Précipitation de M₃C (dans le stade II).....</i> 57
a)	<i>Proportions relatives d'austénite et martensite, évolution de la dureté.....</i> 57
b)	<i>Répartition de la précipitation des carbures.....</i> 61
II.3 <i>Relation entre le phénomène de précipitation des carbures et le diagramme d'équilibre Fer-Carbone-Chrome proposé par différents auteurs</i>	
II.3.1	<i>Confrontation de la nature et de la composition des carbures formés.....</i> 64
II.3.2	<i>Confrontation des limites de solubilité mesurées à celles proposées par différents auteurs.....</i> 67
II.3.3	<i>Caractéristiques des différents domaines de précipitation.....</i> 69
<u>III Evolution de la microstructure pendant la période de diffusion</u>	
III.1	<i>Objectif de la période de diffusion.....</i> 73
III.2	<i>Evolution des domaines de précipitation pendant la période de diffusion.....</i> 74
<u>Conclusion</u> 82	

CHAPITRE III

MISE EN OEUVRE DE LA GAMME DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET THERMOCHIMIQUES DE L'ACIER Z38CDV5.3

Introduction.....	86
-------------------	----

I Influence des paramètres opératoires sur le traitement de carburation

I.1 Influence de la température	
I.1.1 Influence de la température sur la microstructure	88
a) Influence de la température d'enrichissement en carbone	88
b) Influence d'un maintien en température avant l'enrichissement en carbone	92
c) Influence de la température de diffusion	94
I.1.2 Influence de la température sur la vitesse de précipitation	96
a) Influence de la température dans le stade $M7C_3$	96
b) Influence de la température dans les stades $M7C_3 + M_3C$ et M_3C	98
I.2 Influence de la durée d'enrichissement	98
I.3 Influence de la composition du mélange gazeux	
I.3.1 Influence du débit du gaz support	104
I.3.2 Influence du débit de propane	104

II Définition du cycle de carburation

II.1 Phénomène de diffusion du carbone	109
II.1.1 Présentation du modèle de diffusion dans le système binaire Fer-Carbone	109
II.1.2 Résultats	112
II.1.3 Influence des éléments d'alliage	112
a) Etude bibliographique	112
b) Interprétation des résultats expérimentaux	115
b.1) Précision du moyen de mesure	115
b.2) Influence d'un gradient de concentration en chrome	115
b.3) Vérification par le calcul	117
II.1.4 Intérêt du modèle en système binaire	119
II.2 Phénomène de précipitation	
II.2.1 Exemples de cinétiques de précipitation à 950°C	121
II.2.2 Exploitation des résultats expérimentaux	123
II.2.3 Etude bibliographique de modélisation de la précipitation	126

III Essai industriel de traitement de carburation 127**IV Traitements postérieurs**

IV.1 Traitement de revenu	129
IV.2 Traitement de nitruration en phase gazeuse par l'ammoniac	133

Conclusion 135**CONCLUSION GENERALE** 137**ANNEXES** 142

ANNEXE I	:	Réactifs d'attaque métallographique	143
ANNEXE II	:	Méthode de résolution par différences finies	145
ANNEXE III	:	Traitement de nitruration	148
ANNEXE IV	:	Propriétés de résistance à l'usure par abrasion	157

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 161

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les aciers à 5 % de chrome, de type "Z38CDV5", ont connu une diffusion rapide dans l'industrie en raison de l'intérêt porté à leur caractère polyvalent alliant propriétés de résilience, de résistance au fluage et de résistance à la fatigue. Ces propriétés sont obtenues par une gamme de traitements thermiques contrôlés (austénitisation, trempe et revenu).

L'industrie mécanique actuelle exige des performances toujours plus élevées des outillages, notamment au niveau de **la résistance à l'usure et à la fatigue**. Dans ce but, *nous proposons d'intégrer à la gamme de traitements thermiques de l'acier Z38CDV5.3, les traitements thermochimiques de carburation et de nitruration.*

Le **traitement de carburation** a pour objectif de produire une grande quantité de carbures par enrichissement superficiel en carbone de l'acier allié contenant des éléments carburigènes (chrome, molybdène, vanadium). Cette augmentation de la quantité de carbures dans une matrice austénitique durcie ultérieurement par le traitement de trempe, est susceptible d'améliorer la résistance à l'usure de l'acier. Après un traitement de revenu, un ultime traitement de nitruration vise principalement à accroître la résistance à la fatigue.

Les nouveaux procédés de carburation et de nitruration en phase gazeuse peuvent être mis en oeuvre dans un même réacteur à la pression atmosphérique. Ainsi, l'étude entreprise au laboratoire doit conduire :

- à la mise au point d'un procédé de technologie simple, facilement transposable en milieu industriel,
- à l'obtention d'une microstructure superficielle qui permet d'améliorer les propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue, par un contrôle précis de l'enrichissement en carbone ou en azote.

L'originalité de notre démarche réside dans l'introduction d'une plurifonctionnalité de propriétés par l'intégration de deux types de traitement thermochimique, au cours du process de traitements thermiques. **Précisons que l'objectif essentiel est de démontrer les potentialités du traitement de carburation d'aciers alliés à 5 % de chrome, pour le développement de microstructures particulièrement adaptées à la résistance à l'usure.**

Dans le **premier chapitre**, *une gamme de traitements thermiques et thermochimiques est définie* pour adapter la microstructure de l'acier Z38CDV5.3 aux sollicitations en service. Les procédés des traitements de carburation et de nitruration, ainsi que leurs objectifs, sont précisés.

Dans le **deuxième chapitre**, *nous étudions le mécanisme de précipitation des carbures* lors du traitement de carburation de l'acier Z38CDV5.3. Nous établissons, au moyen de la thermogravimétrie instrumentée, une relation liant la cinétique d'enrichissement en carbone, à la microstructure (dureté, précipitation des carbures, proportions relatives de martensite et d'austénite). Nous montrons à partir de cette description, que le contrôle de la microstructure métallurgique superficielle nécessite de réaliser le traitement de carburation en deux étapes :

- une première étape qui correspond à l'enrichissement en carbone en phase austénitique,
- une seconde étape qui correspond à la diffusion du carbone en phase austénitique (pendant cette étape, l'enrichissement en carbone est nul). La microstructure superficielle peut être ajustée pour un objectif précis.

L'évolution des différents domaines de précipitation est corrélée à celle des concentrations en carbone et en éléments d'alliage. Les limites d'existence de ces domaines de précipitation sont comparées aux limites de solubilité des diagrammes d'équilibre.

Dans le **troisième chapitre**, *les limites de réalisation et de contrôle de la gamme de traitements thermiques et thermochimiques*, sont établies. La modélisation de l'enrichissement en carbone doit permettre de prévoir les conditions de mise en oeuvre du traitement de carburation pour faciliter son intégration dans un contexte industriel. La réalisation d'une gamme industrielle va permettre de caractériser ce point précis.

La mise en évidence des aptitudes différentes du coeur de l'acier comparativement à la surface enrichie en carbone vis à vis du traitement de revenu, conduit à améliorer le compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité.

L'établissement d'un état de contraintes résiduelles de compression est subordonné à la détermination des limites du traitement de nitruration. Le comportement de l'acier lors du traitement de nitruration peut être influencé par la précipitation superficielle des carbures.

Des essais de résistance à l'usure vont permettre de déterminer le type de microstructure ayant les meilleures propriétés et de conclure à l'intérêt d'une telle gamme de traitements.

CHAPITRE I

MISE EN PLACE D'UNE GAMME DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET THERMOCHIMIQUES DE L'ACIER Z38CDV5.3

CHAPITRE I

MISE EN PLACE D'UNE GAMME DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET THERMOCHIMIQUES DE L'ACIER Z38CDV5.3

INTRODUCTION

La mise en place d'une gamme de traitements thermiques et thermochimiques de l'acier allié Z38CDV5.3, nécessite de définir au préalable les propriétés mécaniques visées et l'influence des éléments d'alliage sur ces propriétés.

Le traitement thermique influe beaucoup sur la durée de vie de l'outil et constitue le plus souvent l'opération délicate d'une gamme de fabrication : de petites variations dans les paramètres opératoires de traitement peuvent se traduire par des écarts importants au niveau du comportement en service. Le but essentiel des traitements thermiques est de conférer au métal des propriétés spécifiques destinées à modifier son comportement face aux "agressions" que celui-ci peut rencontrer, soit au cours de sa mise en oeuvre (lors de l'usinage, par exemple), soit au cours de son utilisation (exigeant un bon compromis entre propriétés de dureté et de résilience, par exemple). Les paramètres opératoires des traitements thermiques doivent être déterminés en fonction de la nuance de l'acier et de ses conditions d'utilisation.

Les traitements thermochimiques de carburation et de nitruration sont susceptibles d'accroître la **résistance à l'usure et à la fatigue** de l'acier Z38CDV5.3. Les procédés de carburation et de nitruration en phase gazeuse à la pression atmosphérique, respectivement par le propane et par l'ammoniac, en s'intégrant à la gamme de traitements thermiques, peuvent permettre de proposer un procédé de technologie simple réalisé dans le même réacteur de traitement.

Dans ce chapitre, nous présentons la gamme de traitements thermiques de l'acier Z38CDV5.3, le rôle des éléments d'alliage, l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés mécaniques et les potentialités des procédés de carburation et de nitruration pour l'amélioration de la durée de vie des pièces mécaniques en acier Z38CDV5.3.

I PROPRIETES MECANQUES DE L'ACIER Z38CDV5.3 - TRAITEMENTS THERMIQUES

I.1 COMPOSITION CHIMIQUE DES ACIERS DE TYPE "Z38CDV5" - PROPRIETES

La composition chimique apparaît comme un élément essentiel pour définir les potentialités d'un acier, du point de vue de ses propriétés.

L'appellation "Z38CDV5" regroupe un certain nombre de nuances qui diffèrent par leur légère différence de composition chimique. Ces variations de composition chimique (**Tableau I.1**) ont pour but de conférer à chaque alliage des caractéristiques propres, pour un domaine d'utilisation spécifique.

	%C	% Si	% Mn	% Cr	% Mo	% V
Z38CDV5	0,38	1	0,40	5,3	1,3	0,40
Z40CDV5.1	0,40	1	0,40	5,3	1,4	1
Z38CDV5.3	0,38	0,40	0,45	5	3	0,60

Tableau I.1 : Composition chimique pondérale des aciers de type "Z38CDV5"

La concentration en carbone de l'ordre de 0,4 % retenue pour les aciers de type "Z38CDV5" offre un bon compromis entre les propriétés de ténacité et de dureté^[1].

Les teneurs en **chrome**, molybdène et vanadium confèrent de bonnes propriétés de **trempeabilité, résistance à l'usure, ténacité, et de dureté à des températures élevées**^[2].

L'alliage Z38CDV5.3 est supérieur à tous les autres en ce qui concerne la "dureté à température élevée", la résistance à l'adoucissement en service (sous l'effet d'une augmentation de la température), la résistance à la fatigue d'origine thermique et mécanique mais il présente des propriétés de résilience inférieures.

La nuance Z38CDV5.3 est apparue plus récemment (en 1970) que les autres Z38CDV5 et Z40CDV5.1^[3,4].

Dans ce mémoire, nous nous limitons à la présentation des traitements thermiques et thermochimiques pour l'acier Z38CDV5.3.

I.2 DESCRIPTION DE LA GAMME DE TRAITEMENTS THERMIQUES

Toute opération de traitement thermique Figure I.1 visant à modifier la répartition des éléments d'alliage entre la solution solide et les carbures, se traduit par une évolution des propriétés mécaniques.

I.2.1 CHAUFFAGE CONTROLE

Il est nécessaire pour **limiter les contraintes thermiques et de transformation**, de monter lentement en température à une vitesse qui n'excède pas 150°C / heure, notamment au passage des points de transformation de phase (transformation de la ferrite en austénite)^[5], et de réaliser éventuellement des paliers d'homogénéisation thermique (selon les épaisseurs des pièces).

I.2.2 TRAITEMENT D'AUSTENITISATION

Le traitement d'austénitisation a pour but **d'obtenir un bon compromis entre une structure austénitique homogène et un grain suffisamment fin**, conduisant à un durcissement structural par une trempe ultérieure. Cette condition impose d'établir une bonne répartition du carbone et des éléments d'alliage (chrome, molybdène, vanadium) entre la solution solide et les carbures^[6-9]. Les conditions opératoires (température et temps) déterminent la fraction de carbures précipités **Figure I.2**.

Lorsque la température augmente, la dureté passe par un maximum **Figures I.3 et I.4** et la taille de grain s'accroît fortement.

I.2.3 TRAITEMENT DE TREMPÉ

L'objectif est d'obtenir une structure martensitique homogène dans toute la masse.

Les **diagrammes TRC** (Transformation en Refroidissement Continu) et **TTT** (Transformation Temps Température), respectivement **Figures I.5 et I.6^[6]**, permettent de préciser les vitesses de refroidissement nécessaires :

- l'acier Z38CDV5.3 présente de bonnes propriétés de trempabilité par la présence des éléments d'alliage chrome, molybdène et vanadium en solution solide dans l'austénite. Les

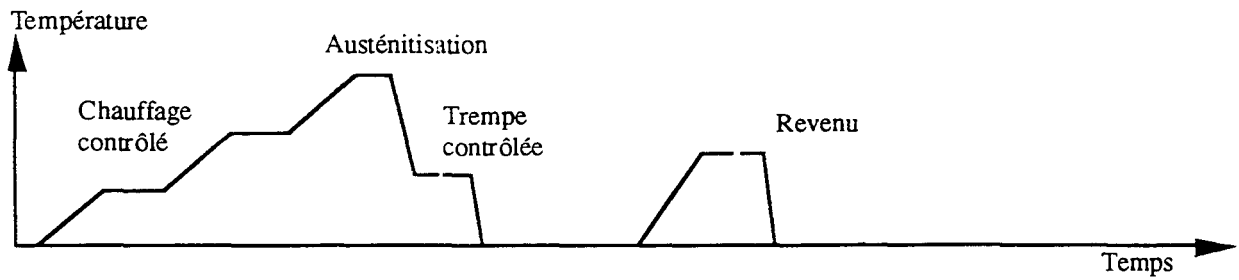


Figure I.1 : Représentation schématique de la gamme de traitements thermiques de l'acier Z38CDV5.3

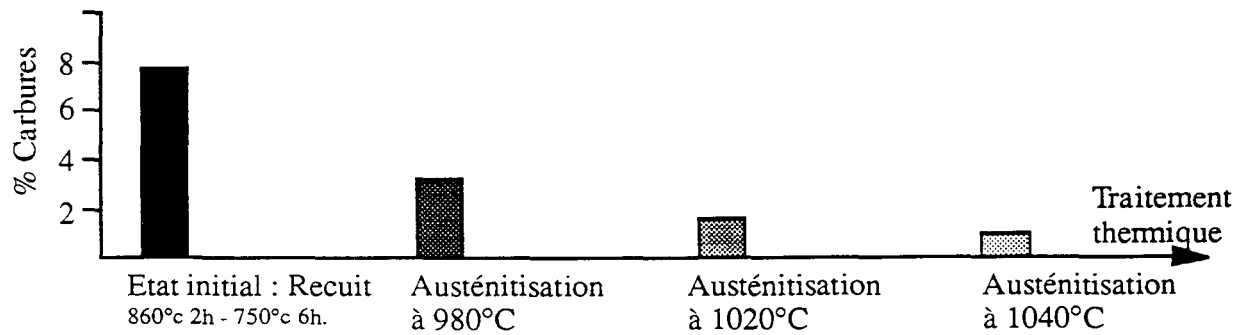
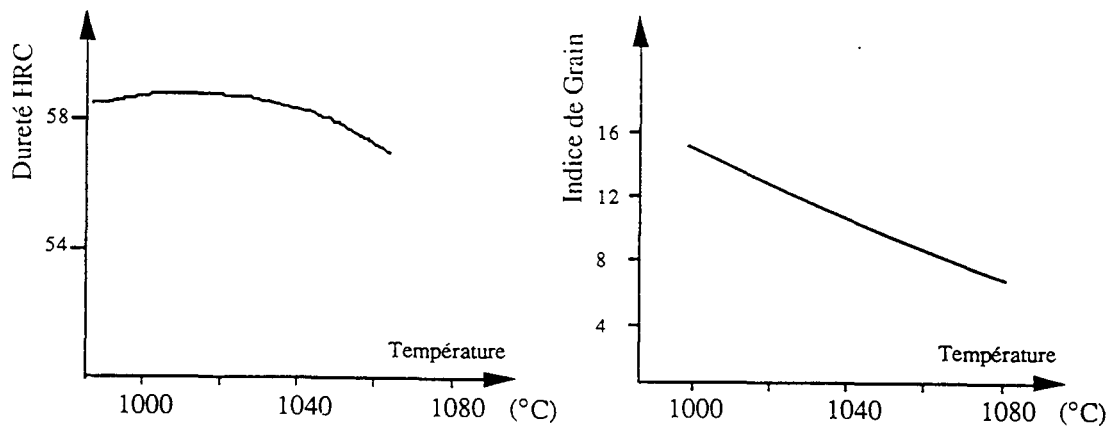
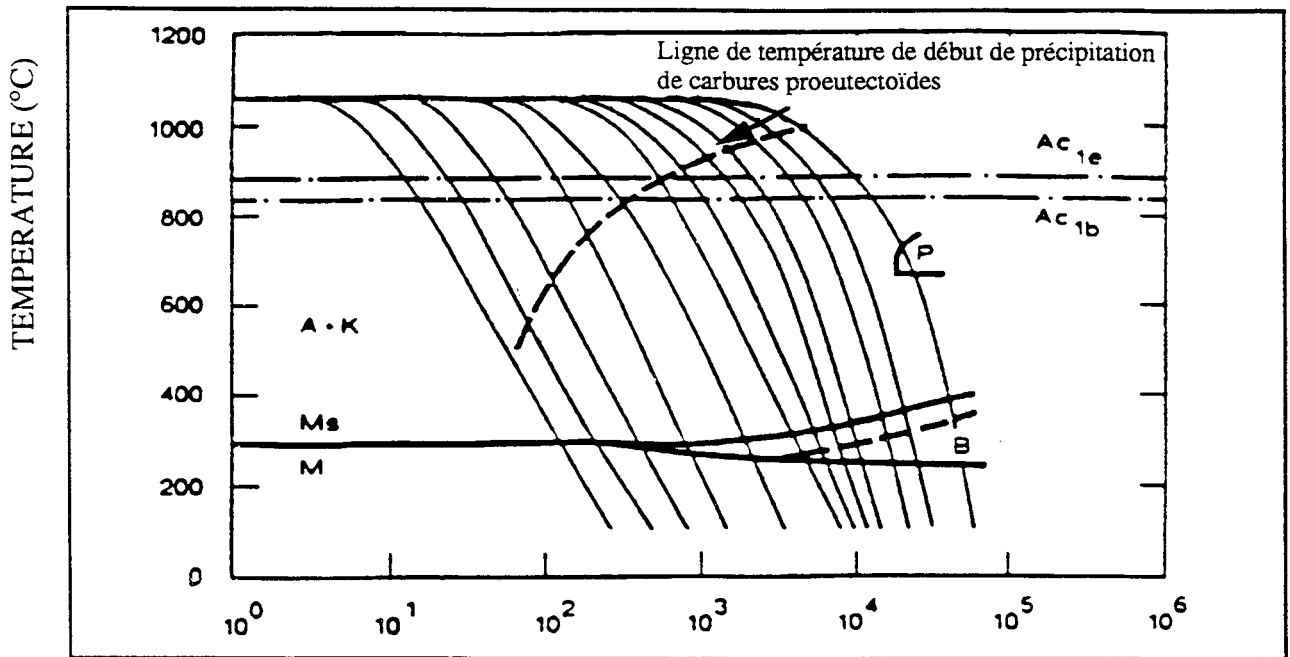


Figure I.2 : Evolution du pourcentage de carbures en fonction du traitement thermique de l'acier Z38CDV5.3 : état initial de recuit, puis austénitisation à la température de 980, 1020 et 1040°C pour une durée d'austénitisation de 15 minutes et une trempe à l'eau [6]

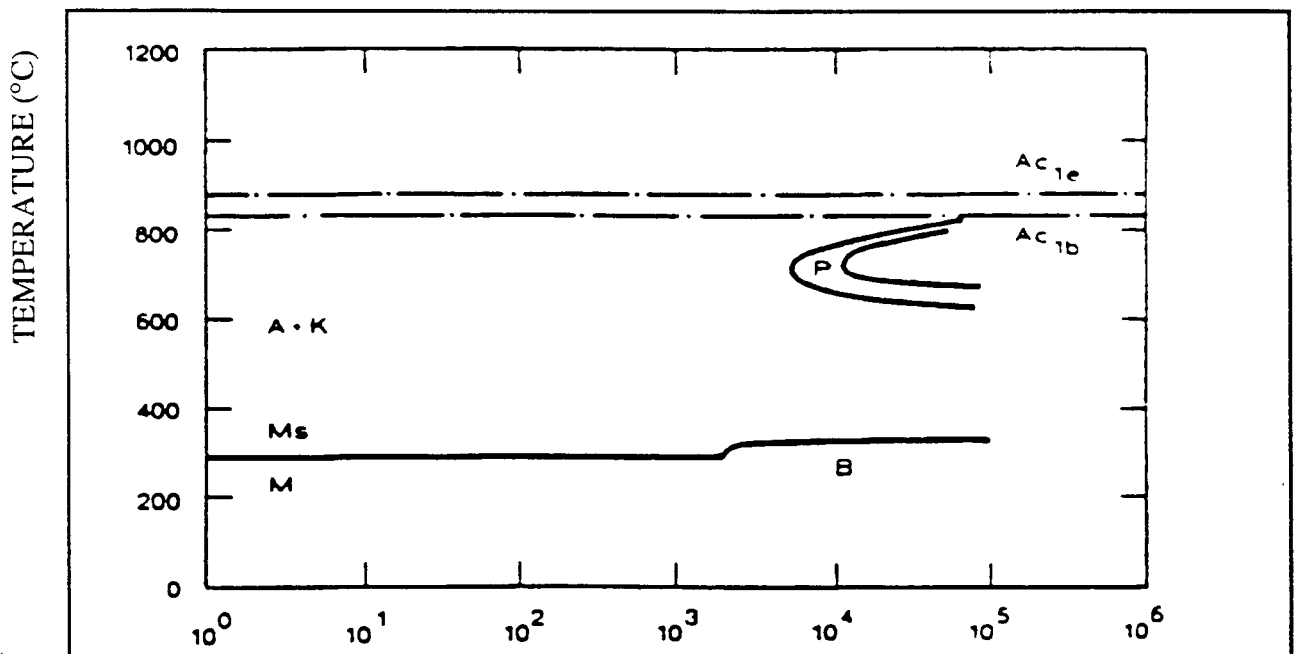


Figures I.3 et I.4 : Evolution respectivement de la dureté et de la taille de grain en fonction de la température d'austénitisation de l'acier Z38CDV5.3 pour une durée d'austénitisation de 15 minutes et une trempe en bains de sels [6]



TEMPS S : SECONDES

Figure I.5 : Diagramme TRC de l'acier Z38CDV5.3 pour une température d'austénitisation de 1050 °C et une durée d'austénitisation de 15 minutes (TRC : transformation au cours du refroidissement continu)[6]



TEMPS S : SECONDES

Figure I.6 : Diagramme TTT de l'acier Z38CDV5.3 pour une température d'austénitisation de 1050 °C et une durée d'austénitisation de 15 minutes (TTT : Transformation Température Temps) [6]

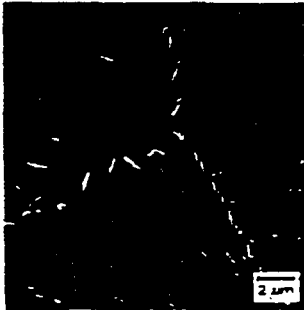


Figure I.7 a

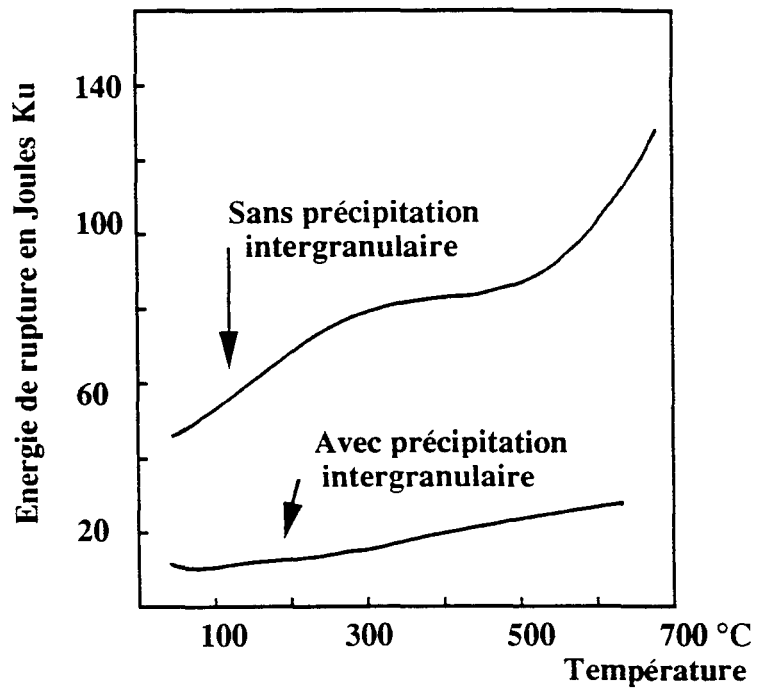


Figure I.7 b

Figure I.7a : Aspect de la microprécipitation intergranulaire engendrée par un maintien de 30 secondes à la température de 900°C au cours du cycle de refroidissement pour l'acier Z40CDV5.1 (austénitisation à 1250°C puis refroidissement à 900°C, maintien 30 secondes puis trempe à l'eau) (image de microscopie électronique)

Figure I.7b : Evolution de l'énergie de rupture en fonction de la température d'essai et de la répartition de la précipitation lors du test Charpy (acier Z40CDV5.1 trempé et revenu pour 1400 N/mm² de charge de rupture, dimension : 7 mm X 10 mm X 50 mm^[12-14])

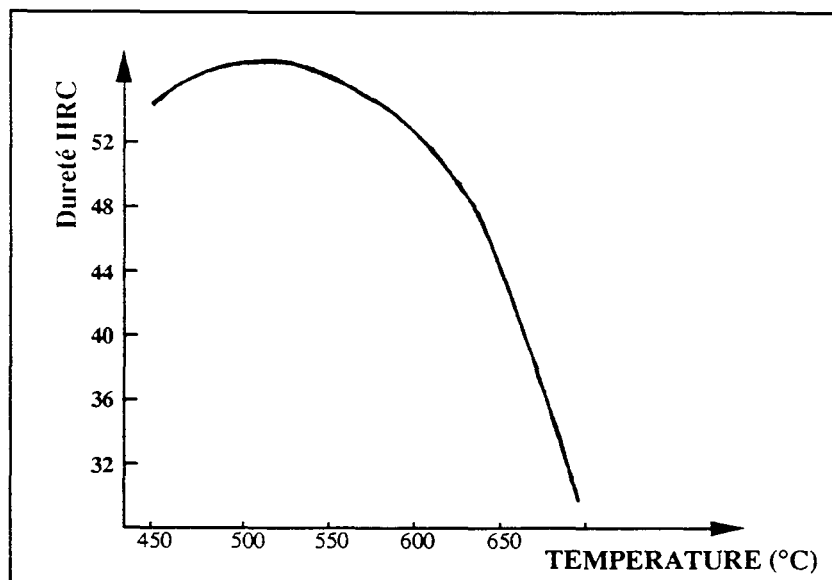


Figure I.8 : Evolution de la dureté en fonction de la température de revenu de l'acier Z38CDV5.3 pour une température d'austénitisation de 1040°C pendant 15 minutes, une trempe à l'air, une durée de revenu de 120 minutes^[6]

temps d'incubation nécessaires à l'apparition des structures bainitique et perlitique sont longs. Un temps de refroidissement inférieur à 10 minutes permet d'éviter la formation de ces structures.

- des carbures proeutectoides sont susceptibles de précipiter dans les joints de grain même pour des vitesses de refroidissement relativement rapides (de l'ordre de 5°C/S) (Cf ligne de précipitation de ces carbures, diagramme TRC **Figure I.5**). Cette précipitation est présente de manière sensible dans le domaine de température de 1000 à 800°C sous la forme d'une précipitation intergranulaire comme le montre la **Figure I.7a**^[10-12] après un maintien isotherme de 30 secondes à la température de 900°C au cours du cycle de refroidissement. Cette microstructure de précipitation engendre de faibles propriétés de résistance aux chocs **Figure I.7b**.

Afin d'éviter la précipitation de carbures aux anciens joints de grain austénitiques^[13,14], il est impératif d'avoir une vitesse de refroidissement rapide, notamment dans le domaine de température de 1000 à 800°C. Notons qu'en raison des propriétés de trempabilité, la transformation martensitique se produit avec une vitesse de refroidissement relativement faible.

Précisons que la nature du milieu de trempe dépend de la massivité de la pièce et du profil de dureté visé. Généralement, l'acier Z38CDV5.3 est trempé par circulation d'un gaz sous pression (ou dans un bac d'huile dans le cas de matrices de forge).

I.2.4 TRAITEMENT DE REVENU

Par sa formation, la structure martensitique est fragile et soumise à de fortes contraintes internes. En conséquence, la martensite subit toujours un traitement de revenu pour améliorer les propriétés de ténacité. Les aciers fortement alliés comme l'acier Z38CDV5.3 présentent au cours du traitement de revenu un phénomène de **durcissement secondaire**, mis en évidence par une augmentation de la dureté **Figure I.8**.

Le **durcissement secondaire** se produisant entre la température de 450 et 550°C peut être attribué à deux phénomènes^[15] :

- **d'une part, à la précipitation de très fins carbures cohérents** entraînant un blocage des dislocations, dans le cas de l'acier Z38CDV5.3 : la précipitation des carbures de type MC est à l'origine d'un durcissement maximal^[16,17].

- **d'autre part, à la déstabilisation de l'austénite résiduelle** résultant de la précipitation de carbures ayant pour conséquence d'augmenter la température de début de transformation martensitique (Ms). L'austénite résiduelle peut alors se transformer en martensite secondaire à l'issue du refroidissement ultérieur.

Ce deuxième phénomène apparaît comme la résultante du premier : la précipitation des carbures est à l'origine du durcissement secondaire.

La structure associée au pic de durcissement secondaire se caractérise par une *dureté élevée* mais aussi par une *extrême fragilité*.

Pour des températures de revenu inférieures à la température du pic de durcissement secondaire, la structure est instable et fragile.

Pour des températures supérieures à 600°C (à droite du pic de durcissement secondaire), dans le domaine de température associé au phénomène de coalescence des précipités, *la dureté et la résistance mécanique diminuent*, mais *la ténacité et la ductilité augmentent*. Ce domaine correspond à une phase d'adoucissement et d'évolution vers la structure d'équilibre.

Les conditions de revenu dépendent du compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité à réaliser^[18-20].

II. MODES D'ENDOMMAGEMENT DE L'OUTILLAGE DE MISE EN FORME A CHAUD - MODES DE RENFORCEMENT

II.1 DEFINITION DU CONTEXTE ECONOMIQUE ET SCIENTIFIQUE

Nous constatons **Figure I.9** que les différentes contraintes thermiques, chimiques, mécaniques et tribologiques rencontrées lors du travail d'une matrice de forge à chaud en acier Z38CDV5.3, conduisent à la mise hors service de l'outillage *par usure abrasive et par fatigue d'origine thermique et mécanique* dans les proportions respectives de 70 et 28 % **Figure I.10**[21-23]. Bien que l'identification des phénomènes d'endommagement soit complexe et exige de tenir compte de la combinaison de plusieurs facteurs (les pourcentages annoncés ne peuvent être que très approximatifs), ces pourcentages mettent en évidence l'importance d'une résistance à la fatigue et à l'usure élevée pour améliorer la durée de vie de l'outillage.

Notons que le coût de l'outillage (représentant de 10 à 15 % du prix unitaire d'une pièce forgée) a fortement diminué depuis l'application d'un traitement superficiel visant à renforcer la surface de l'outil. La durée de vie des matrices de forge en acier Z38CDV5.3 a été multipliée par deux par un traitement de nitruration^[3] **Figure I.11**. Des revêtements de carbures durs (carbures de titane et de chrome) sont aussi mis en oeuvre^[24,25].

Afin de poursuivre cette optimisation, nous allons successivement analyser les différents facteurs structuraux qui conduisent à un accroissement de la résistance à l'usure et à la fatigue.

II.2 RESISTANCE A L'USURE

Le mécanisme d'usure de l'outillage de mise en forme à chaud concerne essentiellement les phénomènes d'abrasion résultant de l'entraînement de particules très dures comme la calamine qui viennent labourer la surface de l'outil par le mouvement du métal à mettre en forme. La répétition de ce phénomène conduit à une perte de matière et à la mise hors service de l'outil^[26,27].

Une **dureté élevée de la surface**^[28] dans les conditions de travail (la température pouvant atteindre 600°C) est un paramètre essentiel d'amélioration de la résistance à l'usure. En effet, Thore^[23] montre dans le cas d'une matrice de forge à chaud non traitée

THERMOGRAVIMETRIE INSTRUMENTEE

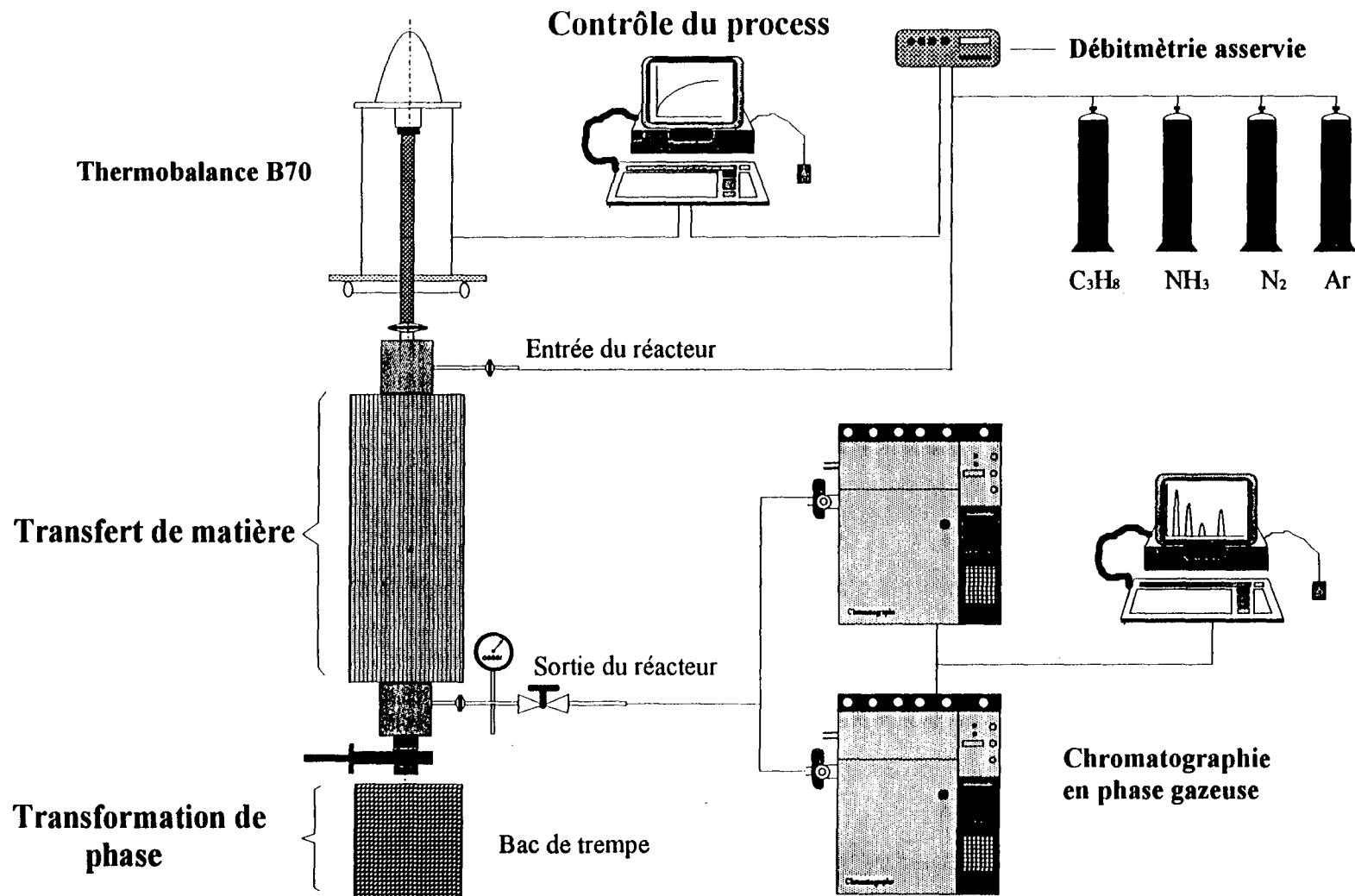


Figure L12 : Représentation schématique du dispositif expérimental

superficiellement et de dureté inférieure à 600 HV, que le volume de matière enlevé par l'abrasif est environ inversement proportionnel au carré de la dureté de l'outil dans les conditions de service. Ce résultat s'appuie sur l'hypothèse "classique" selon laquelle le mécanisme d'usure dominant, s'avère l'abrasion induite par les calamines du lopin.

La **présence de carbures** de très haute dureté (de 1000 à 3000 HV) améliore la résistance à l'usure (les carbures suivants sont donnés par ordre décroissant de leur influence : MC, M₇C₃, M₆C, M₂₃C₆)[29-31]. La microstructure de l'acier, principalement la taille et la répartition des carbures modifient le processus d'usure. Muscara^[31] montre qu'il existe une dimension critique des carbures au dessus de laquelle la résistance à l'usure par abrasion diminue. Des particules de carbures, sphériques, uniformément réparties, de taille inférieure à 3 µm conduisent à des propriétés optimales^[32-34].

Notons que les carbures dont le coefficient de dilatation est très inférieur à celui du fer α (d'environ 40 %), doivent être répartis de la manière la plus homogène possible : les alignements sont le siège d'amorces privilégiées de fissures. La présence des carbures tend à diminuer les propriétés de ductilité.

II.3 RESISTANCE A LA FATIGUE

Au cours du forgeage, la peau de la matrice subit des contraintes mécaniques et thermiques alternées induisant des phénomènes de fatigue.

Ces contraintes peuvent conduire à un endommagement sous déformation plastique en compression et en traction^[35-38] par dépassement des caractéristiques mécaniques à chaud.

Par l'introduction de contraintes résiduelles de compression, le traitement de nitruration peut retarder le processus d'amorçage des fissures et améliorer la résistance à la fatigue d'origine thermique et mécanique.

Levêque et Saint-Ignan^[36] préconisent une couche de diffusion en azote d'épaisseur réduite. Ils ont noté que le traitement de nitruration qui introduit des contraintes de compression, améliore la tenue à la fatigue de l'acier Z40CDV5 à condition que la profondeur de la couche nitrurée ne soit pas supérieure à 150 microns.

II.4 RENFORCEMENT DES PROPRIETES DE L'ACIER Z38CDV5.3

Afin d'adapter les propriétés de l'outillage de mise en forme à chaud aux sollicitations de service, nous proposons d'intégrer à la gamme de traitements thermiques :

- un **traitement de carburation**. Le traitement d'austénitisation est suivi du traitement de carburation pour précipiter des carbures dans une matrice austénitique subissant une trempe ultérieurement. La microstructure constituée d'une matrice martensitique de dureté élevée doit permettre un gain substantiel de la **résistance à l'usure**. Quelques précisions sur la nature des carbures, leur taille, leur répartition seront données à l'issue d'une série d'essais de résistance à l'usure.
- un **traitement de nitruration** réalisé après le traitement de revenu pour élaborer un état de contraintes de compression superficielles. Ce traitement de nitruration a démontré son intérêt pour l'amélioration de la durée de vie de pièces travaillant en **fatigue**.

L'originalité de notre démarche réside dans l'introduction d'une **plurifonctionnalité** de propriétés par l'intégration de deux types de traitement thermochimique, au cours du process de traitements thermiques : usure et fatigue.

L'objectif essentiel étant de démontrer toutes les potentialités d'un traitement de carburation appliqué à un acier allié à 5 % de chrome, pour former des microstructures particulièrement adaptées à la résistance à l'usure.

Notons que dans le cas de structures soumises à des cycles de contraintes relativement sévères, les propriétés de *ténacité* doivent assurer un bon compromis entre l'absence de fragilité et une tenue mécanique suffisante. Ce critère montre la nécessité de réaliser un traitement thermique adéquat^[36].

III RENFORCEMENT DES SURFACES : TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES DE CARBURATION ET DE NITRURATION

III.1 TRAITEMENT DE CARBURATION PAR UN HYDROCARBURE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

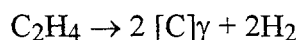
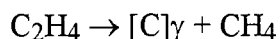
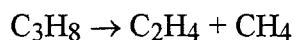
Les procédés de cémentation en phase gazeuse^[39] mettent en jeu le plus souvent la décomposition à la surface du matériau des molécules d'oxyde de carbone pour le transfert du

carbone dans la phase solide (cémentation conventionnelle). Les réactions gaz / solide sont mises en oeuvre à la pression atmosphérique. La vitesse de transfert du carbone à l'interface gaz / solide est limitée par l'existence d'une résistance à la diffusion du carbone provoquée par l'oxygène adsorbé résultant de la décomposition des molécules de CO.

Le nouveau procédé mis en place au laboratoire par Dulcy et Gantois depuis 1989^[40,41] pour le traitement de cémentation *d'aciers faiblement alliés*, par un hydrocarbure à la pression atmosphérique, **met en jeu une atmosphère gazeuse exempte d'oxygène et permet :**

- *d'augmenter fortement la vitesse de transfert du carbone à l'interface gaz / solide,*
- *d'éviter l'oxydation superficielle.*

L'atmosphère réactive est constituée par le craquage thermique des molécules d'hydrocarbures à la pression atmosphérique. Le processus global provient de la décomposition d'hydrocarbures, comme le propane, selon le schéma de réaction suivant^[42] :



Par rapport à un procédé conventionnel utilisant une atmosphère gazeuse azote-méthanol optimisée et pilotée par ordinateur, ce procédé a permis de réaliser en production industrielle un gain de productivité de 41 %^[41]. Le traitement de cémentation à la pression atmosphérique par une atmosphère d'hydrocarbures est de très haute productivité et conduit à :

- une qualité de surface exempte de toute oxydation,
- une diminution considérable de la pollution de l'atmosphère par le dioxyde de carbone.

Nous pouvons signaler les avantages indirects suivants :

- une mise en oeuvre dans des installations intégrables dans un atelier de mécanique,
- une possibilité d'associer le traitement effectué à la pression atmosphérique, avec une trempe au gaz sous pression. Les paramètres de refroidissement minimisant les déformations peuvent être contrôlés.

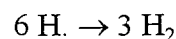
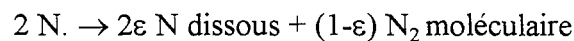
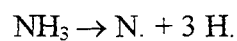
Ce procédé de carburation en phase gazeuse à la pression atmosphérique présente des caractéristiques de vitesse d'enrichissement, d'atmosphère gazeuse et de mise en oeuvre qui sont compatibles avec les exigences de carburation d'aciers alliés. Dans les prochains

chapitres, nous allons étudier cette faisabilité pour l'acier allié Z38CDV5.3 à 5 % de chrome.

Il faut aussi noter l'existence des procédés de cémentation sous pression réduite et de cémentation ionique^[43-45]. En France, Pourprix et Chignard^[46,47] ainsi que Jacquot, Buvron et Souchard^[48-50] ont montré la possibilité de réaliser le traitement de carburation d'aciers alliés au chrome au moyen du procédé de cémentation ionique.

III.2 TRAITEMENT DE NITRURATION PAR L'AMMONIAC A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

Le processus de nitruration ne peut se produire qu'à partir d'azote à l'état atomique. Or l'azote à l'état libre est une molécule gazeuse (N₂) extrêmement stable, la nitruration à partir de molécules de N₂ en phase gazeuse (en l'absence de plasma) est impossible. Le traitement de nitruration en phase gazeuse fait alors intervenir les molécules d'ammoniac (NH₃) qui sous l'effet de la température (comprise entre 450 et 600°C) se décomposent et libèrent de l'azote atomique. La réaction catalytique se produisant à la surface de l'acier à nitrurer peut être schématisée de la façon suivante^[51] :



En présence d'éléments d'alliage ayant une forte affinité pour l'azote, tels que le chrome, le molybdène et le vanadium, de fins précipités de nitrures sont formés; corrélativement la dureté des couches superficielles augmente de façon très importante.

La surface nitrurée des aciers alliés peut atteindre des duretés très élevées de l'ordre de 850 à 1300 HV^[52] alors que la dureté après trempe des aciers les plus durs est de l'ordre de 950 HV.

Cette précipitation de nitrures conduit à la mise en compression de la surface améliorant la résistance à la fatigue.

Le traitement de nitruration peut aussi conduire à la formation de couches superficielles de nitrures de fer ε ou γ' ayant peu d'influence sur la résistance à la fatigue^[53]. Aussi, le traitement de nitruration va être contrôlé afin de limiter l'enrichissement en azote à l'obtention d'une couche de diffusion en azote.

IV MOYENS DE L'ETUDE EXPERIMENTALE

IV.1 DISPOSITIF DE TRAITEMENT

La gamme de traitements thermochimiques de carburation et de nitruration est réalisée dans le même réacteur instrumenté. L'appareillage expérimental (dit de thermogravimétrie) se compose essentiellement **Figure L.12** :

- d'une **thermobalance** équipée d'un réacteur cylindrique vertical en alumine pourvu d'un dispositif permettant la trempe à l'huile ou à l'eau de l'échantillon. L'étude des écoulements montre que ce réacteur est un réacteur piston.
- d'un **ensemble de débitmètres massiques** qui permettent d'ajuster le débit de chaque constituant en fonction de l'enrichissement en carbone ou en azote.
- d'un **système d'acquisition informatique** qui enregistre et affiche en temps réel la courbe thermogravimétrique (ou *courbe de prise de masse en fonction du temps*) des traitements thermochimiques de carburation et de nitruration.
- de **chromatographes** permettant l'étude des espèces chimiques dans la phase gazeuse.

IV.2 MISE EN OEUVRE DU TRAITEMENT

L'échantillon (parallélépipède de section carrée de 13 par 13 mm et de longueur 50 mm pour une surface totale de 2938 mm²) est introduit dans le réacteur déjà réglé pour la température de traitement.

Durant le *chauffage* d'une demi - heure, l'enceinte est balayée par un mélange gazeux d'azote hydrogéné (6% d'hydrogène), ayant une vocation d'atmosphère protectrice, neutre du point de vue de l'enrichissement en carbone ou en azote. Pendant cette période de chauffage, l'équilibrage et l'étalonnage de la balance sont effectués avec l'échantillon suspendu par un fil de platine au fléau de la balance.

Le traitement de carburation ou de nitruration commence au moment où nous mélangeons respectivement du propane ou de l'ammoniac au gaz support d'azote hydrogéné qui balaye déjà l'enceinte .

Le traitement est immédiatement suivi d'une trempe par la chute de l'échantillon dans le bac d'eau à la sortie du réacteur.

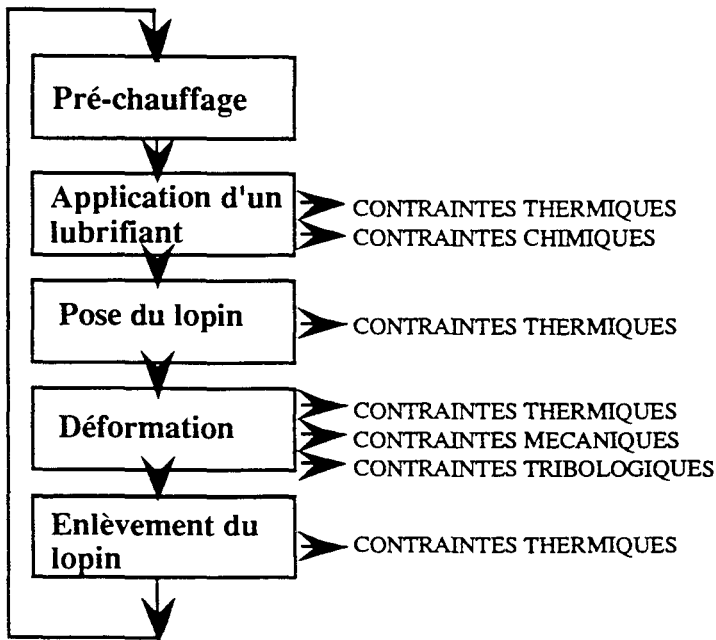


Figure I.9

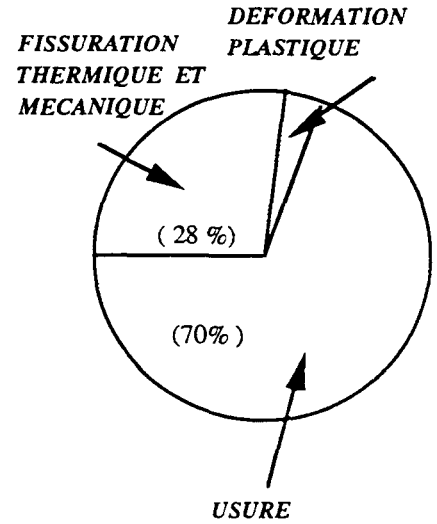


Figure I.10

Figure I.9 et I.10 : Séquences de travail d'une matrice de forge à chaud, contraintes associées et répartition des principales causes de mise hors service [21-23]

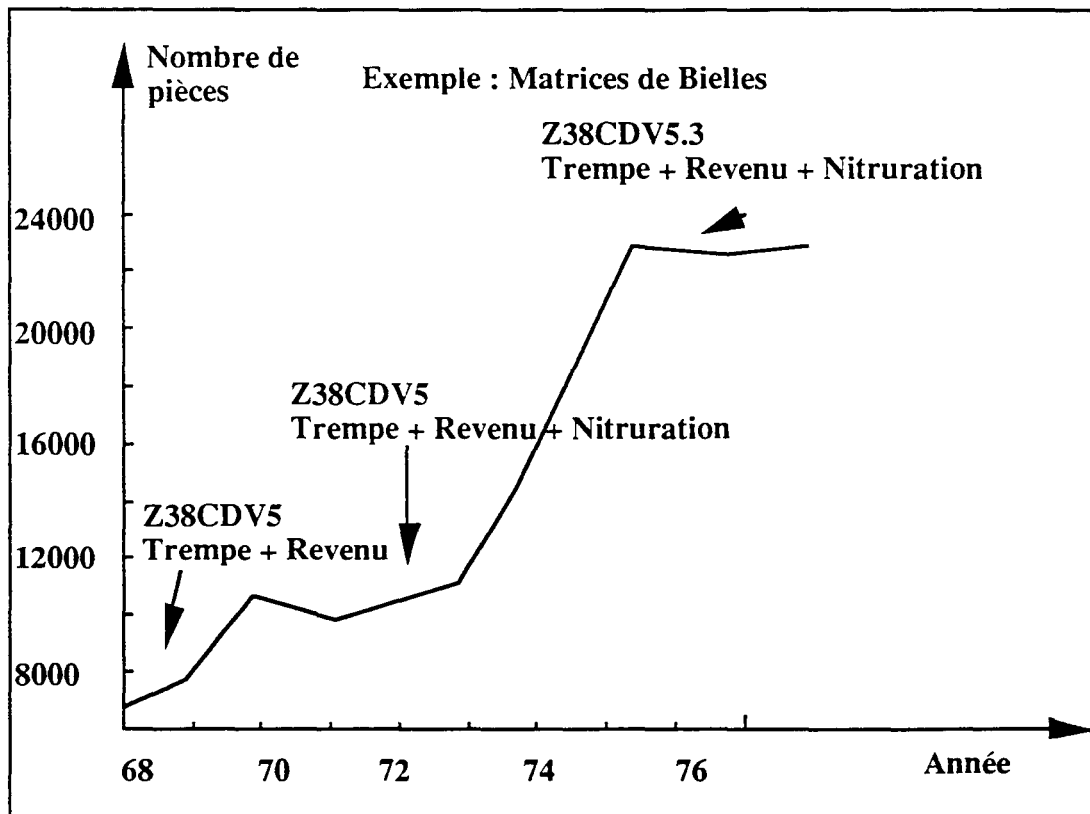


Figure I.11 : Evolution de la durée de vie des outils d'estampage sur presse à forger à chaud (nombre de pièces forgées)^[3]

Notons que dans le contexte d'une étude réalisée au laboratoire, nous ne nous soucions pas de l'optimisation des contraintes thermiques générées durant le chauffage ou le refroidissement de l'échantillon. En revanche, en milieu industriel, il est nécessaire d'appliquer un cycle de chauffage et de refroidissement adéquat, d'adapter le milieu de trempe et de mettre en place éventuellement des paliers d'homogénéisation thermique fonction de la massivité des pièces.

IV.3 TECHNIQUES D'INVESTIGATION

Après la trempe, les moyens d'analyse suivants permettent d'examiner la microstructure :

- la **diffractométrie des rayons X** permet l'identification des différentes phases présentes (austénite, martensite, carbures),
- la **métallographie optique** permet de mettre en évidence les différentes phases par une attaque chimique sélective choisie en fonction de la nuance de l'acier et des phases à observer (les différentes attaques chimiques utilisées sont répertoriées en **Annexe I**),
- la **microscopie électronique** permet de déterminer précisément la nature des différentes phases par leur structure cristallographique,
- la **spectroscopie de rayons X en dispersion d'énergie** mise en oeuvre sur le microscope électronique par transmission, conduit à la mesure de la composition des carbures.

Pour la mesure des profils de concentration, nous avons utilisé deux techniques différentes :

- la **spectrométrie à décharge lumineuse** permet d'obtenir les profils de concentration totale en élément (mesures moyennes de l'élément combiné dans les carbures et dans la solution solide austénitique, pour une surface de quelques dizaines de mm² et une profondeur donnée),
- la **microsonde électronique de Castaing** mesure :
 - la concentration de l'élément dans la solution solide austénitique, au moyen d'un faisceau d'analyse ponctuel.
 - la concentration totale de l'élément, au moyen d'un balayage du faisceau d'analyse sur une surface de quelques microns carrés. La mesure est moins précise que celle obtenue par spectrométrie à décharge lumineuse car elle est donnée sur un intervalle de profondeur de 25 microns et la surface mise en jeu est plus faible.

Dans ce mémoire, les concentrations en éléments sont toujours exprimées en pourcentage massique.

CONCLUSION

La réalisation d'une gamme de traitements thermiques et thermochimiques permet l'obtention de meilleures propriétés mécaniques, *par une adaptation de la microstructure de l'acier aux sollicitations*.

La recherche d'une microstructure optimale du point de vue **des propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue de l'acier Z38CDV5.3**, conduit à définir une gamme de traitements thermiques intégrant les traitements thermochimiques superficiels de carburation et de nitruration. Cette *plurifonctionnalité* de propriétés passe alors par :

- **un traitement d'austénitisation** assurant une répartition du carbone et des éléments d'alliage entre la solution solide austénitique et les carbures, pour obtenir un grain suffisamment fin et un compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité.
- **un traitement de carburation superficielle** conduisant à une précipitation de carbures fins et dispersés pouvant être de type MC, M₇C₃ et M₆C à la surface. Notons que les paramètres opératoires de température et de temps de cette période d'enrichissement superficiel, vont aussi déterminer le niveau de propriétés au coeur de l'acier.
- **un traitement de trempe** visant à produire le durcissement par transformation de l'austénite en martensite.
- **un traitement de revenu** pour diminuer la fragilité de la structure martensitique soumise à de fortes contraintes internes. La précipitation de carbures fins et cohérents produit un durcissement secondaire.
- **un traitement de nitruration final** pour former une couche de diffusion. La combinaison de l'azote avec les éléments nitrogènes (chrome, molybdène, vanadium) doit conduire à la précipitation de nitrures et à l'établissement d'un état de contraintes résiduelles de compression superficielles permettant d'accroître la résistance à la fatigue et la dureté.

Les éléments d'alliage : chrome, molybdène, vanadium vont exercer une influence majeure sur les propriétés, du fait de leur interaction avec le carbone et l'azote, à toutes les étapes de la gamme de traitements.

Dans les chapitres suivants, nous allons étudier la faisabilité d'une telle procédure de traitement de l'acier Z38CDV5.3, devant conduire à une amélioration des propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue. L'objectif essentiel est de démontrer les potentialités du traitement de carburation d'aciers à 5 % de chrome pour le développement de microstructures particulièrement adaptées à la résistance à l'usure.

CHAPITRE II

**ETUDE DU TRAITEMENT
DE CARBURATION
DE L'ACIER Z38CDV5.3**

CHAPITRE II

ETUDE DU TRAITEMENT DE CARBURATION DE L'ACIER Z38CDV5.3

INTRODUCTION

La maîtrise du traitement de carburation ne peut s'opérer qu'à partir de la connaissance du mécanisme de formation des carbures et de sa corrélation avec la vitesse de transfert du carbone à l'interface gaz / solide. A travers l'étude de ces différents phénomènes, l'objectif est de proposer un contrôle précis de la microstructure superficielle.

Dans une première partie, nous examinons l'influence du traitement thermique sur la microstructure. Ces investigations vont permettre de préciser l'état structural au coeur de l'acier Z38CDV5.3 non affecté par le traitement de carburation, en accord avec les propriétés recherchées.

Dans une seconde partie, la microstructure de la zone carburée est déterminée par les différentes techniques qui suivent : diffraction des rayons X, microscopies optique et électronique, microsonde électronique de Castaing, spectrométrie à décharge lumineuse et spectroscopie en dispersion d'énergie. La nature, la répartition, la composition des différentes phases formées, les profils de concentration en carbone et en éléments d'alliage associés, constituent les principales caractéristiques analysées.

Ces résultats sont couplés à la cinétique d'enrichissement en carbone grâce à la technique de thermogravimétrie. L'objectif est d'établir une corrélation entre la microstructure superficielle et la cinétique d'enrichissement en carbone.

Pour caractériser le phénomène de précipitation, l'évolution des concentrations en carbone et en éléments d'alliage est comparée à celle des domaines de précipitation,

parallèlement aux diagrammes d'équilibre associés. Cette confrontation doit permettre de définir les limites de solubilité des différents domaines de précipitation et ainsi de prévoir leurs conditions d'existence en fonction du traitement imposé.

Dans le but de mettre en place une procédure de traitement applicable industriellement, nous allons montrer, *dans une troisième partie*, que le contrôle de l'état métallurgique superficiel nécessite de réaliser le traitement de carburation en deux étapes :

- **une première étape** qui correspond à l'**enrichissement** en carbone en phase austénitique,
- **une seconde étape** qui correspond à la **diffusion** du carbone en phase austénitique et qui permet d'ajuster le profil de concentration en carbone et les microstructures associées.

L'évolution de la durée de diffusion permet d'obtenir différents types de microstructures qui sont définies par la nature de la précipitation, la fraction de carbures précipités, les concentrations en carbone et en éléments d'alliage.

ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DES ZONES NON CARBUREES

Durant l'enrichissement en carbone de la surface, le coeur de l'acier subit un maintien en température. Il est nécessaire de connaître l'effet de ce maintien sur la microstructure, pour déterminer les limites opératoires du traitement de carburation en surface.

Après chaque étape de la gamme de traitements thermiques (austénitisation, trempe, revenu), nous allons mettre en évidence l'évolution de la microstructure en fonction des paramètres opératoires. L'objectif est :

- de préciser un état de référence permettant d'évaluer les effets du traitement thermochimique superficiel,
- d'obtenir une microstructure à coeur en accord avec les propriétés mécaniques recherchées.

Le traitement thermique doit conférer au coeur de l'acier trois qualités essentielles :

- une limite d'élasticité élevée pour éviter une déformation de l'outil,
- une résistance aux chocs élevée,
- une résistance importante à la propagation des fissures.

I.1 EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'AUSTENITISATION

Nous avons fixé la durée du traitement d'austénitisation à 120 minutes, correspondant à la durée totale de maintien à haute température au cours des cycles d'austénitisation et de carburation de la surface (Cf Chapitre III).

Lorsque la *température d'austénitisation augmente*, **la dureté après trempe passe par un maximum Figure II.1** qui résulte de deux effets antagonistes :

- *une mise en solution de plus en plus complète des carbures* conduisant à une augmentation de la concentration en carbone en solution, ce qui donne après trempe une martensite de plus en plus dure. L'examen des métallographies optiques **Figure II.2** permet de mettre en

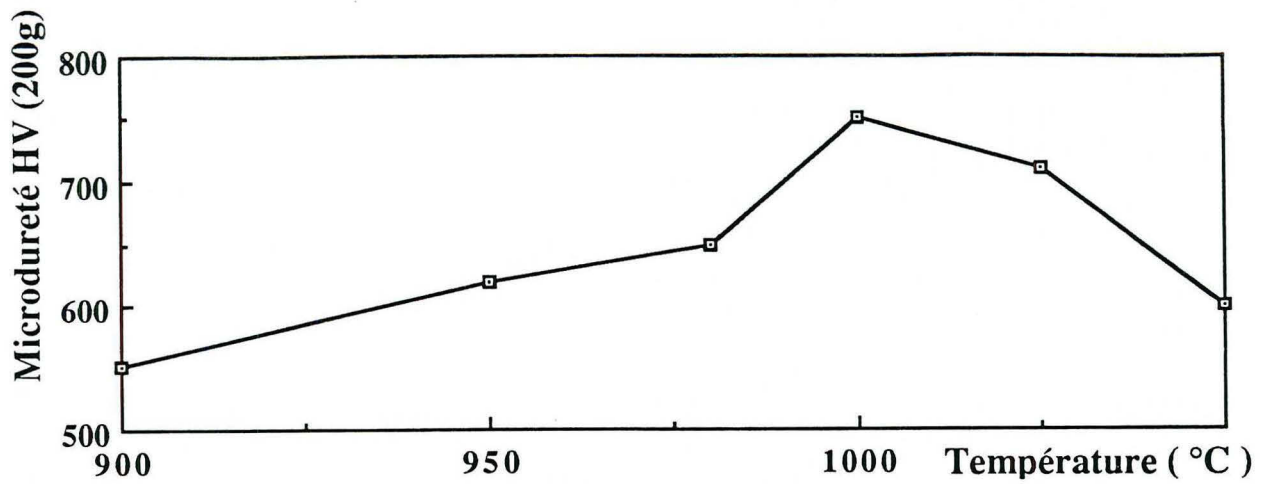


Figure II.1 : Evolution de la microdureté en fonction de la température d'austénitisation pour une durée d'austénitisation de 120 minutes

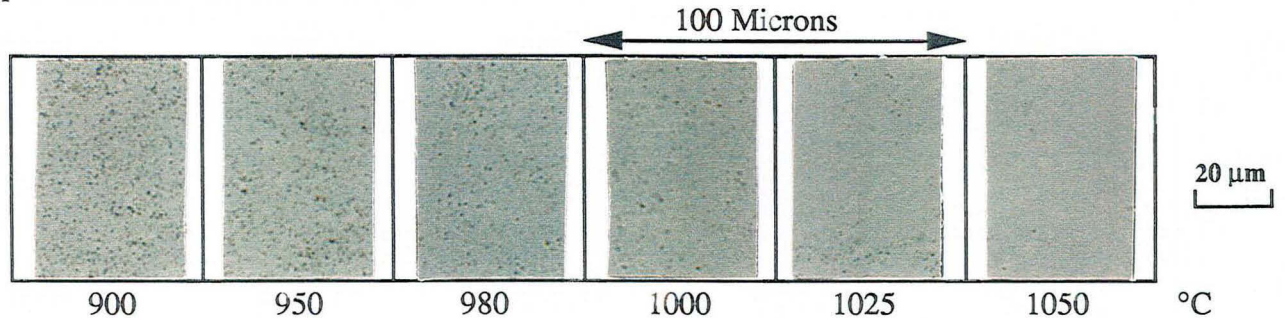


Figure II.2 : Evolution de la microstructure de précipitation en fonction de la température d'austénitisation pour une durée d'austénitisation de 120 minutes (métallographies optiques après attaque chimique Murakami cf annexe I)

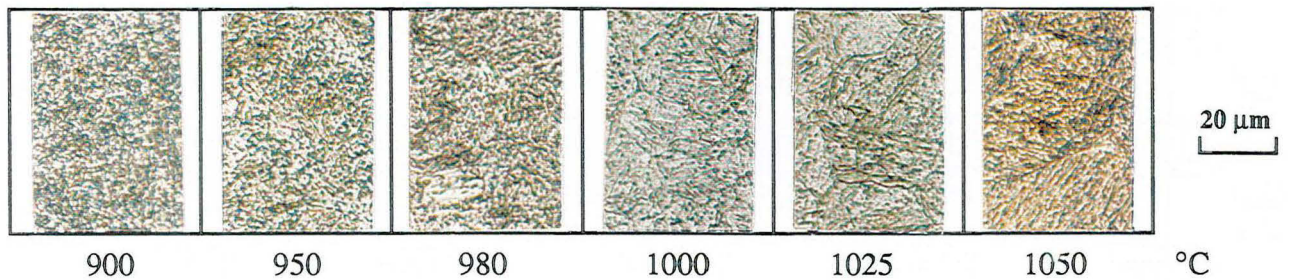
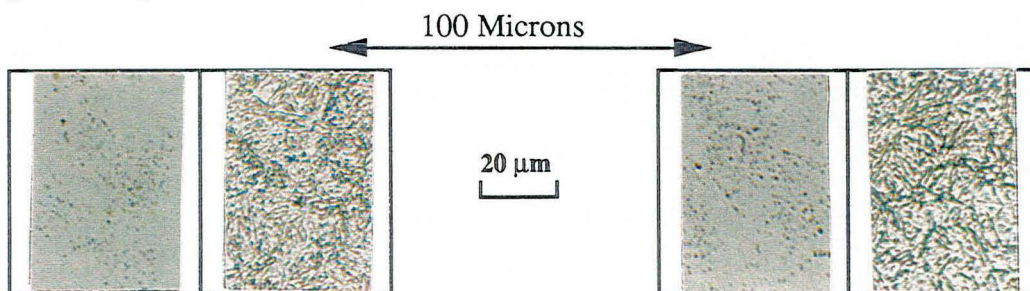


Figure II.3 : Evolution de la microstructure de la martensite en fonction de la température d'austénitisation pour une durée d'austénitisation de 120 minutes (métallographies optiques après attaque chimique Villela cf annexe I)



Cycle de traitements thermiques :

- | | |
|--|--|
| - austénitisation de 120 minutes à 1025°C | - austénitisation de 120 minutes à 1025°C |
| - refroidissement lent (150 °C/heure dans le four) | - refroidissement lent (150 °C/heure dans le four) |
| - maintien de 15 minutes à 950 °C | - maintien de 120 minutes à 900 °C |
| - trempe à l'eau | - trempe à l'eau |

Figure II.4 : Evolution de la microstructure de précipitation et de la martensite en fonction de la durée et de la température de maintien pendant le cycle de refroidissement (métallographies optiques)

évidence une mise en solution majeure des carbures pour la température d'austénitisation de 1000°C associée à la dureté la plus élevée après trempe.

- *une augmentation sensible du taux d'austénite résiduelle* ce qui entraîne une diminution de la dureté pour des températures d'austénitisation supérieures à 1000°C. La température de transformation martensitique M_s diminue en fonction de l'augmentation des concentrations en carbone et en éléments d'alliage mises en solution dans l'austénite.

Le maximum de dureté correspond à une température d'austénitisation de 1000°C au delà de laquelle l'influence du taux d'austénite résiduelle devient prépondérante par rapport à la dureté de la martensite.

Il faut noter que pour les faibles températures d'austénitisation (de 900 à 950°C), la microstructure après trempe (**Figure II.3**) est bainitique, la microdureté est inférieure à 600 HV(200g). Cette microstructure résulte d'une faible quantité de carbone et d'éléments d'alliage en solution solide austénitique, ces éléments précipitent sous la forme de carbures, la trempabilité de l'acier dans ce domaine de température est très inférieure à celle correspondant à des températures supérieures à 1000°C. La vitesse critique de trempe martensitique correspond à une valeur trop élevée, qu'une trempe à l'eau ne permet pas d'atteindre.

L'examen de la microstructure en fonction de la température **Figure II.3** permet de montrer une évolution vers une structure martensitique lorsque la température d'austénitisation augmente. La dureté s'accroît jusqu'à une valeur de 750 HV(200g) (température d'austénitisation de 1000°C).

Il est nécessaire de porter la température d'austénitisation à une valeur de l'ordre de 1000°C conduisant à une répartition équilibrée du carbone et des éléments d'alliage entre la solution solide et les carbures, pour obtenir une structure homogène martensitique après trempe.

L'augmentation de la température d'austénitisation se traduisant par une diminution de la fraction de carbures précipités, entraîne une évolution de leur répartition et une croissance de la taille de grain. En effet, pour des températures d'austénitisation supérieures à 1025°C, les carbures se répartissent de façon hétérogène, principalement dans les joints de grain (Cf **Figure II.2**) et la taille de grain est importante (inférieure à 6 en norme ASTM). L'augmentation de la température d'austénitisation se caractérise par une mise en solution des carbures précipités dans le grain, et corrélativement par un déplacement facilité des joints de grain. Cette

microstructure à gros grains et de carbures précipités dans les joints, diminue les propriétés de ténacité.

Il est donc impératif pour la tenue mécanique de l'acier de limiter strictement la température d'austénitisation à une valeur de 1025°C.

La vitesse du refroidissement après le traitement d'austénitisation influence la microstructure. En effet, un refroidissement lent effectué dans le domaine de stabilité de l'austénite se traduit par une précipitation de carbures préférentiellement dans les joints de grain comme en témoigne la **Figure II.4** pour une vitesse de refroidissement de 150°C/heure de la température de 1025°C à la température de 950°C et de 1025°C à 900°C.

Afin d'éviter une trop forte précipitation des carbures dans les joints de grain, défavorable aux propriétés de ténacité, il est nécessaire d'effectuer un refroidissement rapide entre la température d'austénitisation et la température ambiante.

En fonction de l'importance des contraintes thermiques susceptibles d'être générées pendant le refroidissement, il est possible de réaliser un palier à la température de 500°C. En effet, cette température correspond à une faible vitesse de précipitation des carbures et d'apparition de la structure bainitique, permettant d'homogénéiser la température de la pièce sans qu'il ne se produise de précipitation ou de transformation de phase (Cf diagramme TTT Chapitre I). Un abaissement de la température en dessous de la température Ms (température de début de transformation martensitique), produit la transformation martensitique, à l'issue de ce palier.

Cette étude permet de déterminer **l'intervalle de température** à laquelle doit être porté l'acier Z38CDV5.3 pour obtenir une homogénéisation de la microstructure (mise en solution des carbures) et un bon compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité (taille de grain supérieure à 8 en norme ASTM) : la température doit être comprise entre **1000 et 1025°C**.

Notons que des températures supérieures à 1000°C conduisent à la stabilisation d'austénite après la trempe.

I.2 EVOLUTION DE LA DURETE APRES TRAITEMENT DE REVENU EN FONCTION DE LA TEMPERATURE D'AUSTENITISATION

La durée du traitement de revenu est fixée à 120 minutes, celle-ci est à adapter à l'épaisseur des pièces. La **Figure II.5** illustre la dépendance entre la microdureté après traitement de revenu et la température d'austénitisation. Quelle que soit la température d'austénitisation, les courbes représentatives de l'évolution de la dureté en fonction de la température de revenu ont des allures semblables : *la dureté diminue faiblement jusqu'à une température de revenu à partir de laquelle la dureté chute.*

En effet, durant le traitement de revenu, les éléments carbone, chrome, vanadium et molybdène conduisent à la précipitation de carbures fins et cohérents ayant un effet durcissant : *jusqu'à un revenu à 580°C, la dureté diminue très faiblement malgré la relaxation des contraintes internes.*

Pour des températures de revenu supérieures à 630°C, la coalescence de ces précipités se traduit par une nette diminution de la dureté. Pour une température d'austénitisation comprise entre 1000 et 1025°C, la dureté passe de 700 HV(200g) après trempe, à 500 HV(200g) après revenu à 630°C.

L'optimisation de la température de revenu permet d'améliorer le compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité au coeur de l'acier à outils Z38CDV5.3^[54]. Cette température est comprise entre la température du pic de durcissement secondaire et celle du début du phénomène de coalescence (Cf chapitre I), dans l'intervalle de 580 à 630°C. Le choix exact dépend de la dureté finale désirée.

Il faut noter l'absence d'un réel pic de durcissement secondaire sur la courbe d'évolution de la dureté dans la gamme de températures d'austénitisation de 900 à 1025°C, contrairement à celle présentée Chapitre I^[6].

La précipitation de carbures entraîne une augmentation de la température de transformation martensitique. Un traitement de revenu à une température supérieure ou égale à 550°C conduit à la transformation de l'austénite résiduelle en martensite secondaire à l'issue du refroidissement ultérieur.

Après trempe, la dureté relative à une température d'austénitisation de 1025°C est inférieure à celle relative à une température d'austénitisation de 1000°C, en raison de la présence importante d'austénite résiduelle. La transformation de celle-ci en martensite

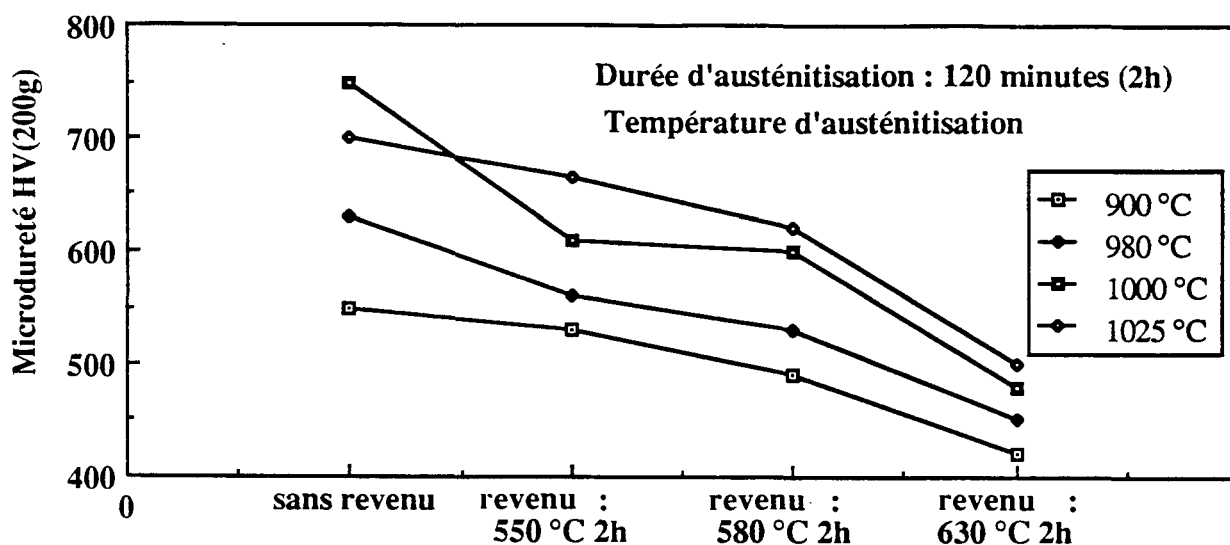


Figure II.5 : Evolution de la microdureté en fonction de la température du traitement de revenu et de la température d'austénitisation, pour une durée d'austénitisation de 120 minutes (zones non carburées)

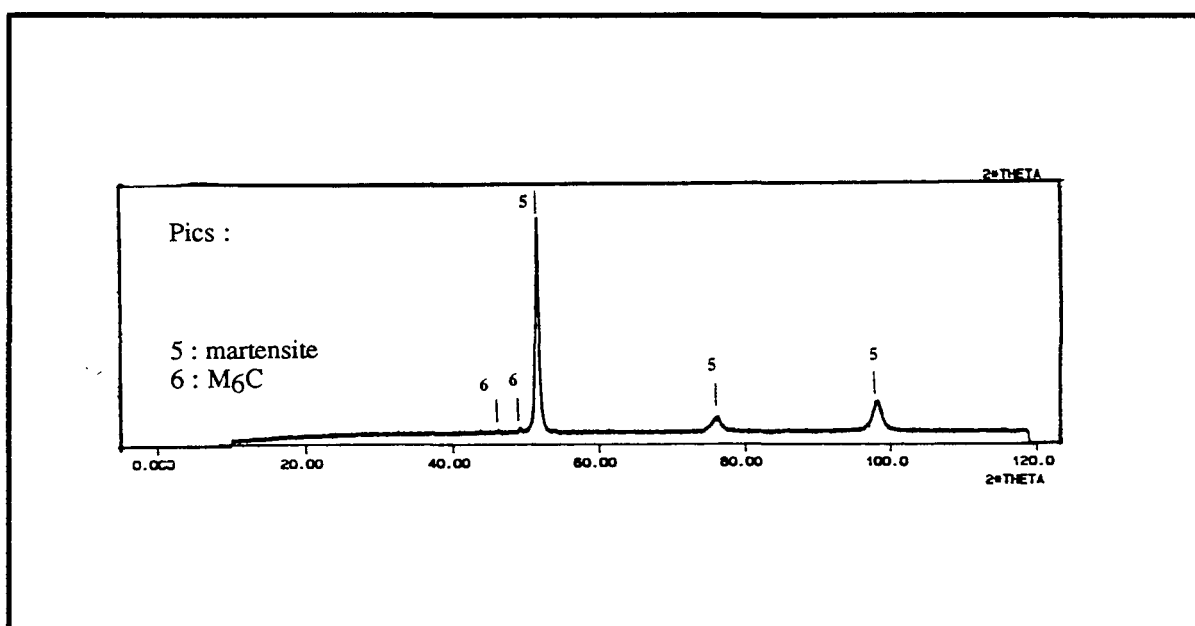


Figure II.6 : Diffractogramme par rayons X obtenu pour une température d'austénitisation de 1000°C et une durée d'austénitisation de 15 minutes (zones non carburées)

secondaire après un revenu à 550°C, conduit alors à une dureté plus élevée pour la température d'austénitisation de 1025°C.

L3 IDENTIFICATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DES PHASES PRESENTES APRES TREMPE

Le diffractogramme des rayons X effectué à la surface d'un échantillon non carburé sous une incidence de 10° permet d'identifier les phases présentes pour une température de 1000°C **Figure II.6** : la **martensite** et de faibles pics de diffraction des carbures de type M_6C sont détectés, mais pas ceux de l'austénite résiduelle. *Ces diagrammes servent de référence pour l'identification des composés formés au cours du traitement de carburation.*

L4 NATURE DE LA PRECIPITATION

L'objectif est de déterminer les carbures présents avant le traitement de carburation et ceux susceptibles de se former pendant l'enrichissement.

Les carbures présents après traitements d'austénitisation et de trempe sont de type $(Fe,X)_mC_n$ où X représente un ou plusieurs éléments carburigènes.

Schruff^[6] note la présence des carbures de type MC (à base de vanadium) et M_6C (à base de molybdène) dans l'acier Z38CDV5.3 austénitisé puis trempé pour la température de 1000°C.

Par microscopie électronique en transmission, nous avons identifié uniquement la présence des carbures de type M_6C après maintien à des températures supérieures ou égales à 1000°C.

Au cours de l'enrichissement en carbone de la surface, les éléments d'alliage (chrome, molybdène, vanadium) sont susceptibles de précipiter et de former des carbures de type différent. Les coupes isothermes à 1000°C des diagrammes ternaires d'équilibre Fer-Carbone-Vanadium, Fer-Carbone-molybdène et Fer-Carbone-Chrome **Figures II.7, II.8 et II.9** indiquent la possibilité de précipiter des carbures de type VC_{1-x} (ou MC, à base de vanadium), M_6C et M_2C (à base de molybdène), M_3C et M_7C_3 (à base de chrome, pour une teneur de 5% en chrome : ligne AB **Figure II.9**).

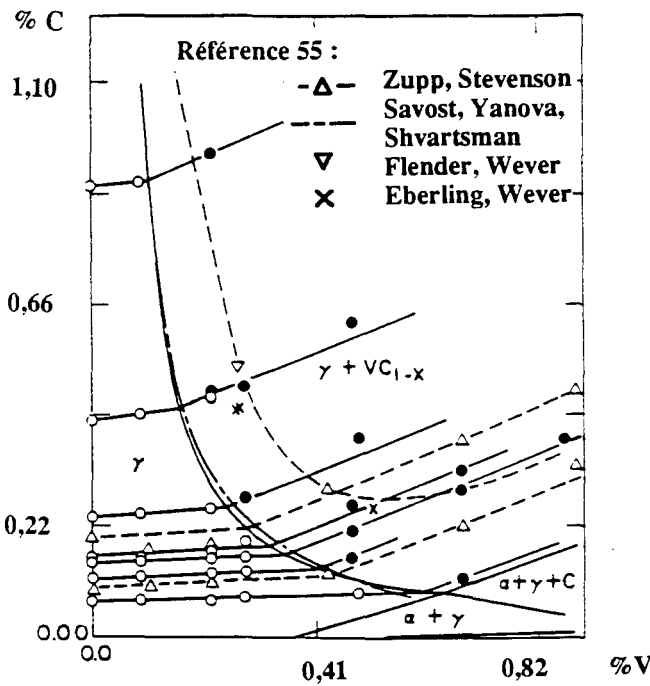


Figure II.7 : Projection du diagramme d'équilibre Fer - Carbone - Vanadium

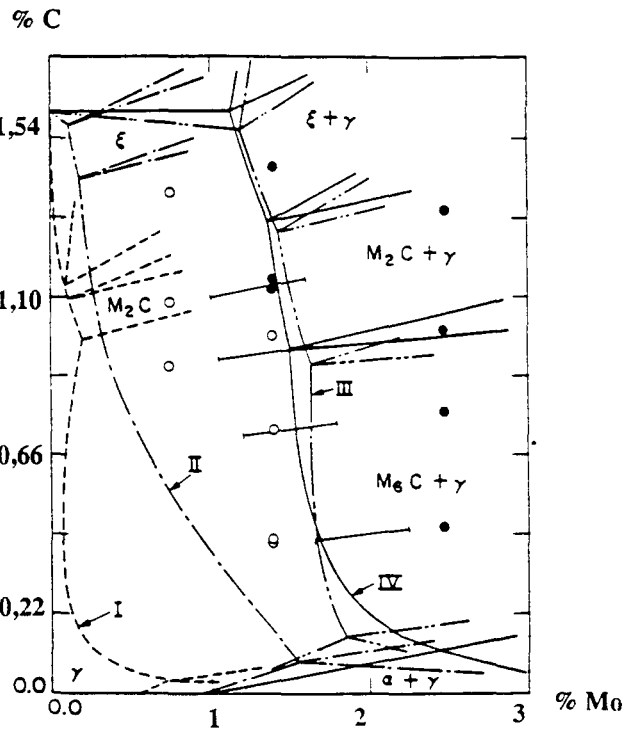


Figure II.8 : Projection du diagramme d'équilibre Fer - Carbone - Molybdène

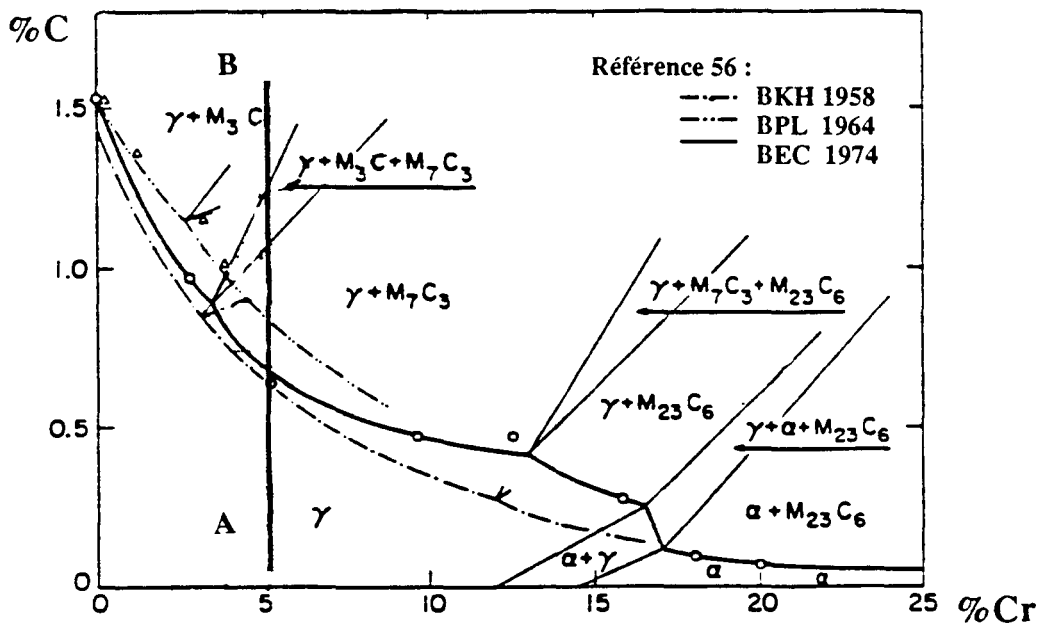


Figure II.9 : Projection du diagramme d'équilibre Fer - Carbone - Chrome

Température : 1000 °C

CONCLUSION

Cette étude a permis de préciser un état de référence de la microstructure de l'acier Z38CDV5.3 après les traitements thermiques d'austénitisation, de trempe et de revenu, pour évaluer ultérieurement l'influence du traitement de carburation.

La microstructure est constituée de martensite et des carbures de type M_6C . Les carbures de type MC (à base de vanadium), M_6C et M_2C (à base de molybdène), M_3C et M_7C_3 (à base de chrome) sont susceptibles de précipiter au cours du traitement de carburation.

Il est nécessaire de porter l'acier à une température de l'ordre de 1000°C conduisant à une répartition équilibrée du carbone et des éléments d'alliage entre la solution solide austénitique et les carbures, pour obtenir une structure homogène martensitique après trempe. Des températures supérieures à 1025°C se traduisent par l'obtention d'une microstructure constituée de gros grains et d'une répartition hétérogène des carbures, défavorable aux propriétés de ténacité.

Un traitement de revenu permet de diminuer la fragilité de la structure martensitique soumise à de fortes contraintes internes et d'améliorer le compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité. En effet, au cours du traitement de revenu à des températures inférieures à 630°C , le carbone et les éléments d'alliage précipitent sous la forme de carbures fins et cohérents avec la matrice. Ces carbures sont à l'origine du phénomène de durcissement secondaire, propriété qui permet de maintenir la rigidité.

Pour des températures de revenu supérieures à 630°C , ces précipités deviennent incohérents et coalescent, par conséquent la dureté diminue fortement.

La température dépend du compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité à réaliser, elle est comprise dans le domaine de température de 580 à 630°C .

II EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE PENDANT LA PERIODE D'ENRICHISSEMENT EN CARBONE

L'étude entreprise a pour but de caractériser le phénomène de carburation tant du point de vue métallurgique que cinétique.

Afin d'établir une corrélation entre la cinétique d'enrichissement en carbone et le mécanisme de formation des carbures, nous allons étudier simultanément :

- l'évolution des courbes de prise de masse en fonction du temps (courbes thermogravimétriques),
- les résultats des analyses de la microstructure obtenus par diffraction des rayons X, microscopies optique et électronique à transmission, microsonde de Castaing, spectrométrie à décharge lumineuse et spectroscopie en dispersion d'énergie.

Ces différents moyens d'analyse ont pour objectif de mettre en évidence les principales caractéristiques métallurgiques de la zone carburée (dureté, précipitation des carbures, proportions relatives d'austénite et de martensite). Les concentrations en carbone et en éléments d'alliage sont mesurées et définies en fonction des différents domaines de précipitation observés.

II.1 RELATION ENTRE LA PRECIPITATION DES CARBURES ET LA CINETIQUE D'ENRICHISSEMENT EN CARBONE

II.1.1 DECOMPOSITION DE LA CINETIQUE D'ENRICHISSEMENT EN CARBONE EN DIFFERENTS STADES D'ENRICHISSEMENT

Pour étudier la vitesse d'enrichissement en carbone, nous avons choisi de traiter différents échantillons correspondant à des traitements de carburation interrompus à des instants précis (par une trempe à l'eau).

Les courbes thermogravimétriques **Figure II.10** relatives à ces traitements, montrent que nous pouvons définir arbitrairement l'enrichissement comme la succession de différents stades qui sont :

- un premier stade où le flux de carbone est constant (**stade I**),
- un stade intermédiaire où le flux diminue fortement,
- un deuxième stade où le flux décroît faiblement (**stade II**).

On passe d'un premier régime où l'accroissement de prise de masse est linéaire, à un second où la croissance est de type parabolique.

Il faut rappeler que le flux de carbone transféré dans l'échantillon est donné par la pente de la courbe de prise de masse en fonction du temps, rapportée à la surface de l'échantillon.

II.1.2 EVOLUTION DU FLUX DE CARBONE EN FONCTION DE LA NATURE DES PHASES PRECIPITEES A LA SURFACE

Au cours du stade I, il se produit un enrichissement en carbone de la solution solide austénitique. Après la trempe, la microstructure se constitue de martensite, d'austénite résiduelle **Figure II.12** et des carbures de type M_6C (ces carbures sont présents avant l'enrichissement en carbone) **Figure II.14**. La présence d'austénite résiduelle est liée à la diminution de la température de transformation martensitique résultant de l'augmentation de la concentration en carbone en solution.

L'enrichissement de la solution solide austénitique ne dépend que de l'apport de carbone par la réaction chimique, il n'est limité que par les paramètres de cette réaction : débit de gaz carburant (propane), de gaz porteur (azote), température : si ces paramètres sont maintenus constants, **le flux de carbone transféré est constant**.

La saturation de la solution solide austénitique entraîne **une fine précipitation de carbures de type M_7C_3 (entre le milieu et la fin du stade I)**, conformément au diagramme d'équilibre Fer-5%Chrome. Cette précipitation est mise en évidence par microscopie électronique **Figure II.14**, mais elle est trop faible pour être détectée par un autre moyen d'analyse (balayage du faisceau d'analyse de microsonde, diffraction des rayons X, microscopie optique) **Figures II.11 à II.13**.

Au cours du stade intermédiaire, la croissance de la fraction de carbures est corrélée à une diminution du flux de carbone transféré. L'observation simultanée de la courbe de prise

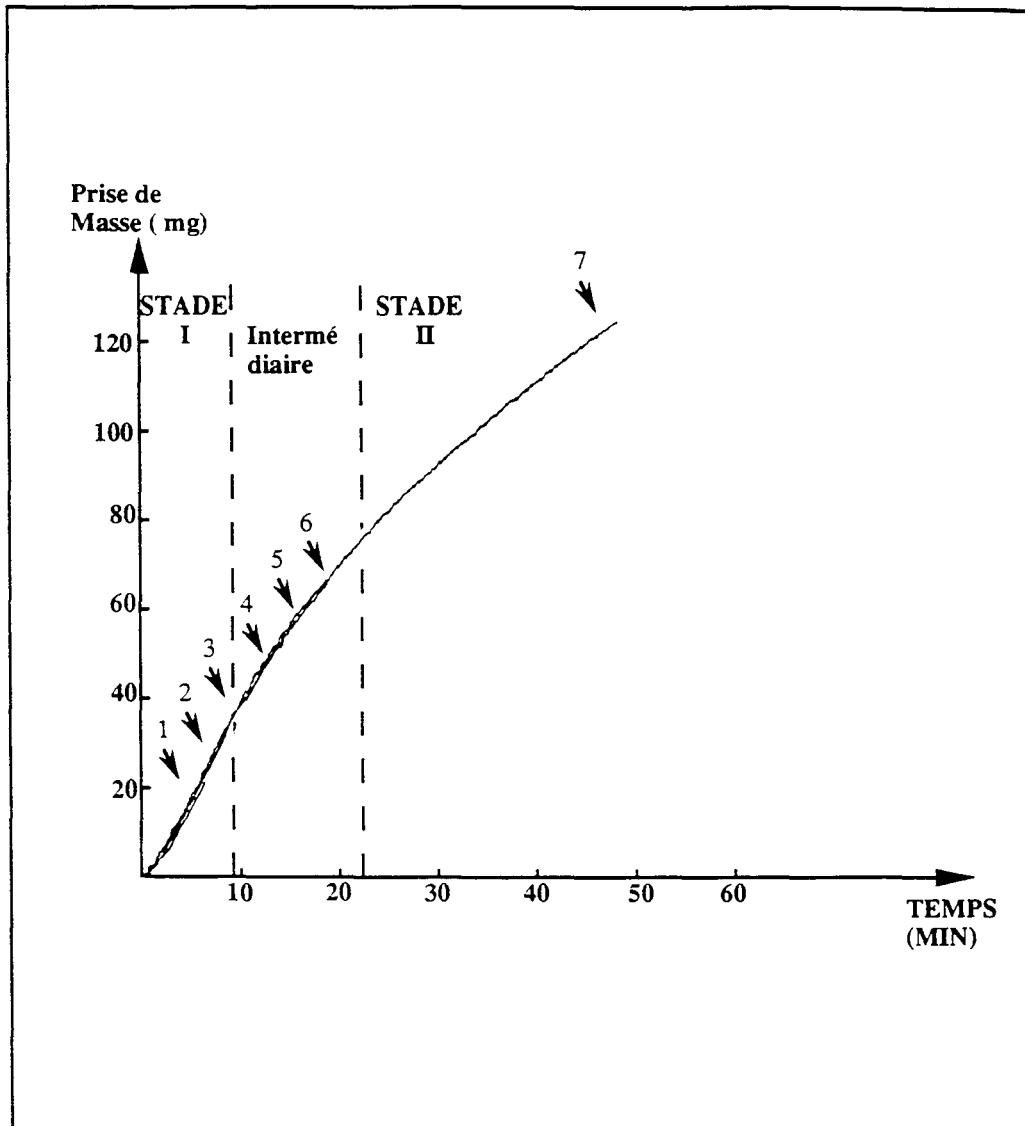


Figure II.10 : Décomposition de la vitesse d'enrichissement en carbone en stades d'enrichissement I, Intermédiaire et II, les courbes thermogravimétriques sont obtenues à la température de 1000°C, pour un débit de propane de 10 CC/Minute et un débit d'azote hydrogéné de 200 CC/Minute

Notons que les échantillons dont le traitement est interrompu à la fin du stade I et au début du stade intermédiaire subissent un enrichissement en carbone à la température de 1025°C afin de définir plus précisément le stade intermédiaire.

STADE	I			Intermédiaire			II
N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7
Température (°C) d'enrichissement	1000	1000	1025	1025	1025	1000	1000

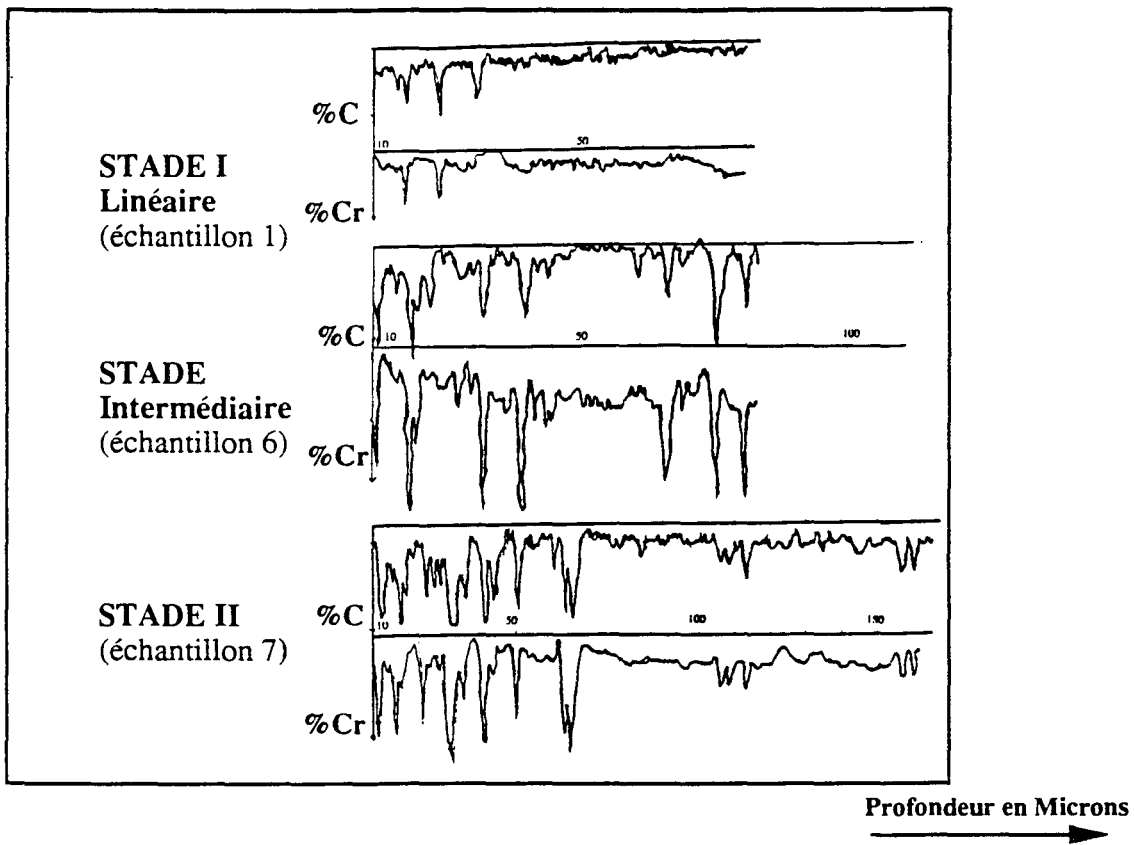


Figure II.11 : Diagramme d'évolution des concentrations en carbone et en chrome effectué par balayage continu du faisceau d'analyse de microsonde sur la profondeur carburée en fonction des stades d'enrichissement I, Intermédiaire et II (vitesse de balayage : 13 Microns / Minute)

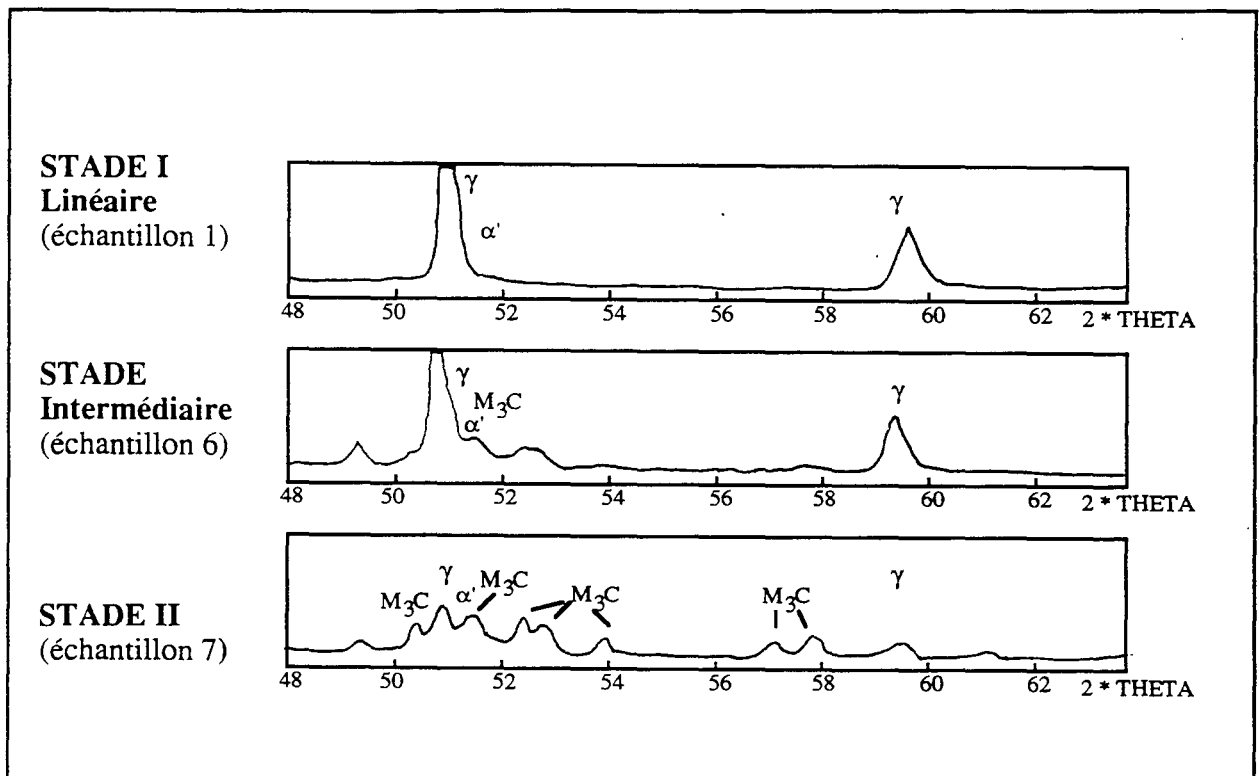


Figure II.12 : Evolution du diffractogramme de rayons X à la surface en fonction des stades d'enrichissement I, Intermédiaire et II

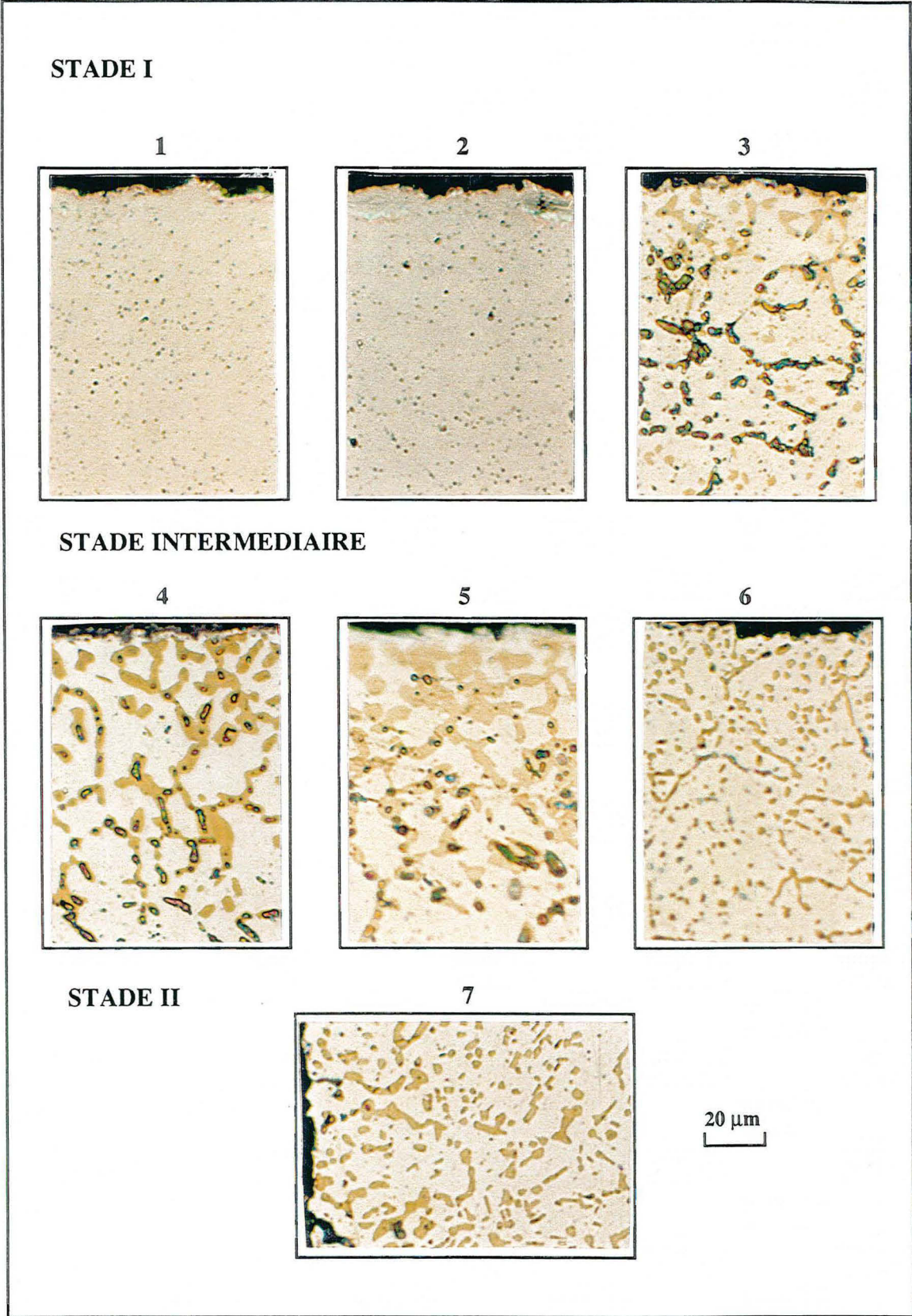
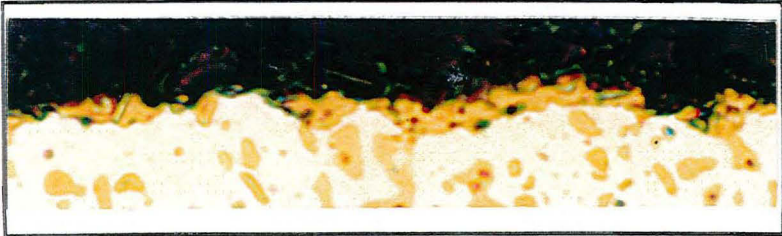


Figure II.13 : Evolution de la microstructure de précipitation en fonction des stades d'enrichissement I, Intermédiaire et II (métallographies optiques d'une zone carburée après attaque chimique Murakami cf annexe I)



10 μm

6

Film de cémentite alliée M₃C

STADE I

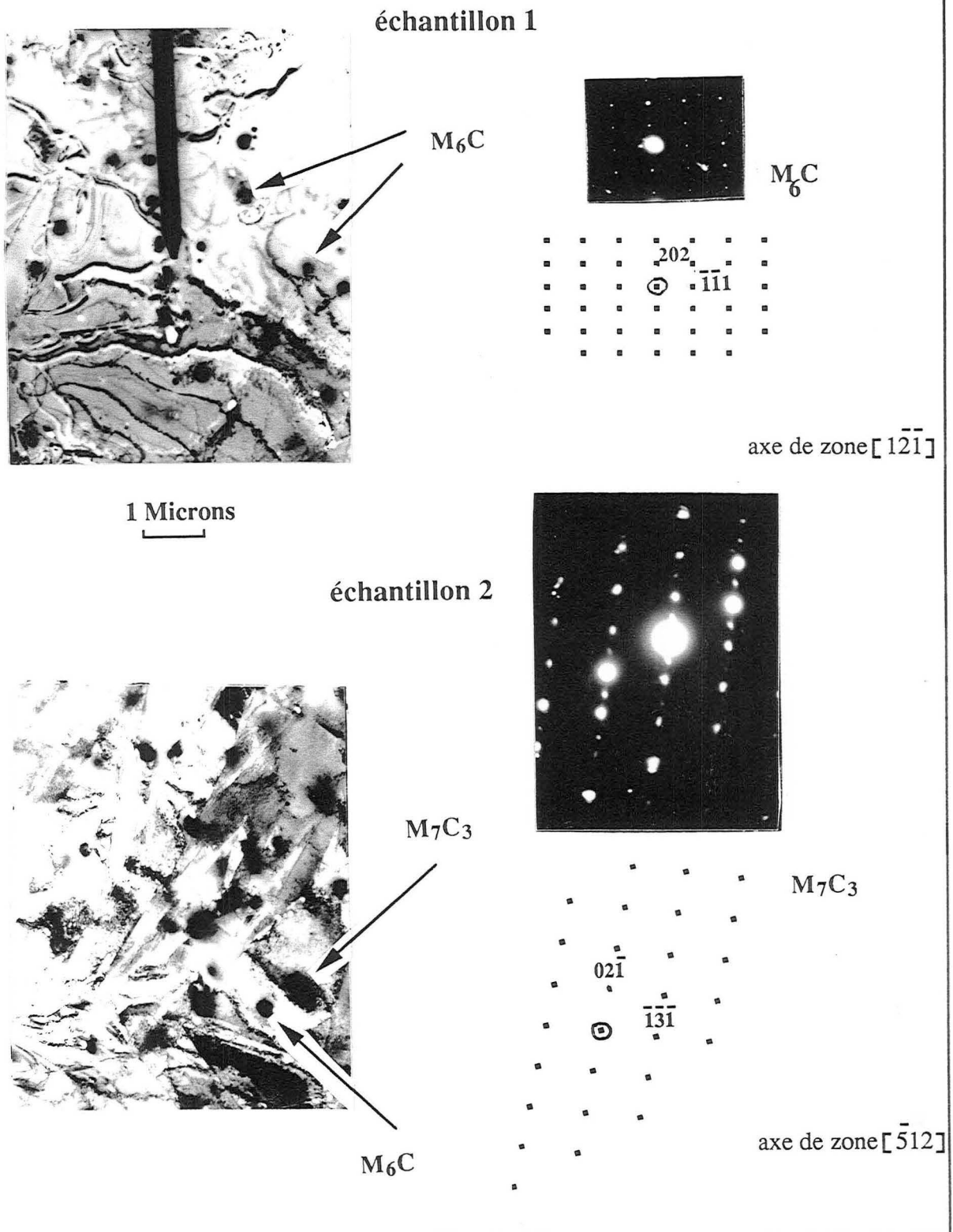
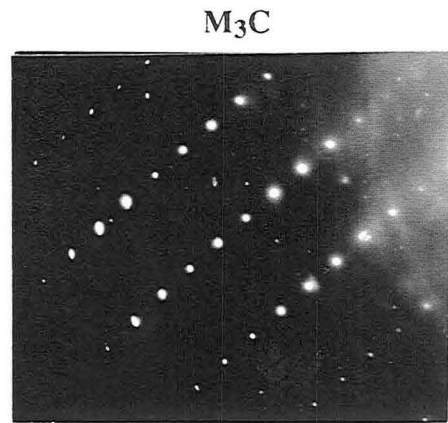
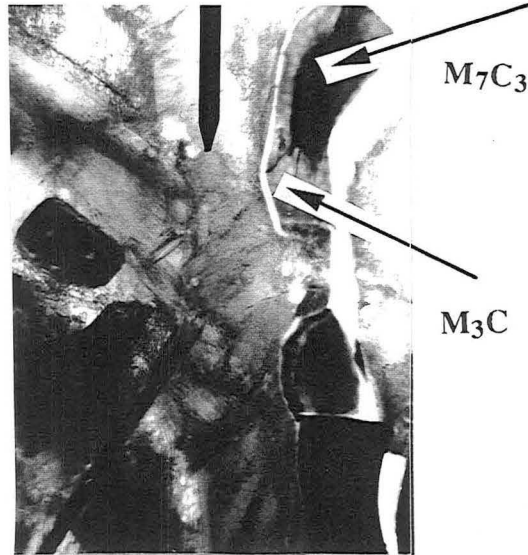


Figure II.14 : La technique de diffraction des électrons permet de montrer :
 - échantillon 1 : au milieu du stade I, la précipitation unique des carbures M_6C ,
 - échantillon 2 : entre le milieu et la fin du stade I, la précipitation des carbures M_7C_3 .

STADE INTERMEDIAIRE

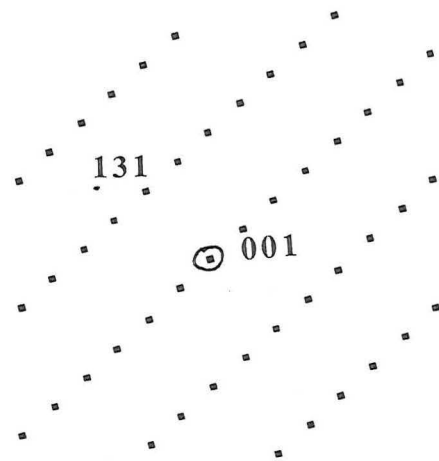
échantillon 4



1 Microns



M_7C_3 M_3C



axe de zone $[3\bar{1}0]$

Figure II.15 : La technique de diffraction des électrons permet de montrer que dans le stade intermédiaire, les carbures M_7C_3 sont substitués par les carbures M_3C .

de masse **Figure II.10** et des métallographies correspondantes **Figure II.13** permet de montrer que *le flux de carbone transféré diminue en fonction de l'état d'avancement de la précipitation à la surface.*

L'enrichissement en carbone est alors limité par :

- *la vitesse de précipitation des carbures, elle même dépendante de la vitesse de diffusion des éléments constituant les carbures (carbone et éléments d'alliage),*
- *la vitesse de diffusion du carbone dans la solution solide austénitique.*

Les deux types de carbure M_3C et M_7C_3 précipitent simultanément, **mais la densité de précipitation augmente de façon importante essentiellement par la précipitation des carbures de type M_3C Figure II.12.**

La technique de microscopie électronique en transmission montre que *les carbures de type M_3C croissent à la périphérie des carbures de type M_7C_3 et se substituent progressivement à ceux-ci Figure II.15.* L'observation par microscopie optique après attaque chimique sélective (Cf Annexe I), permet de différencier les carbures de type M_3C , de ceux de type M_7C_3 : les carbures de type M_3C apparaissent en orange tandis que ceux de type M_7C_3 apparaissent dans une teinte variant du brun au bleu.

Notons que la quantité d'austénite résiduelle résultant de la trempe d'un échantillon dans ce stade d'enrichissement, est plus importante que dans les autres stades. L'évolution de la quantité d'austénite résiduelle fait l'objet d'une étude détaillée dans le prochain paragraphe.

Au cours du stade II, seuls les carbures de type M_3C précipitent à la surface jusqu'à conduire à la formation **d'un film superficiel de cémentite alliée de type M_3C** plus ou moins uniforme **Figure II.13**. Le flux de carbone ne **décroit plus que faiblement mais il a fortement diminué comparativement à celui transféré au cours du stade I** : la forte précipitation des carbures de type M_3C se traduit par une diminution importante du flux de carbone (diminution de près de 50% pour la température de 1000°C).

La prise de masse est contrôlée par les vitesses de croissance de cette précipitation et de diffusion du carbone dans la solution solide austénitique. L'étude du transfert du carbone fait l'objet d'une analyse approfondie dans le chapitre III.

La cinétique d'enrichissement comporte un premier régime d'enrichissement où l'accroissement de prise de masse est linéaire, le flux de carbone transféré ne dépend que de l'apport par la réaction chimique carburante à l'interface gaz / solide. Dans un second régime,

la saturation de la solution solide austénitique et la précipitation des carbures conduisent à une allure de la prise de masse de type parabolique.

Ces principaux résultats sont récapitulés dans le **Tableau II.1**.

Stade d'enrichissement : Flux de carbone :	I Flux constant			intermédiaire Flux fortement décroissant			II Flux faiblement décroissant
	1	2	3	4	5	6	7
Phases N° ech							
carbures M_6C	x	x					
M_7C_3		x	x	x	x		
M_3C				x	x	x	x
austénite	x	x	x	x	x	x	x
martensite	x	x	x	x	x	x	x

Tableau II.1 : Tableau récapitulatif des composés détectés par microscopie électronique en transmission dans les sept échantillons de la Figure II.10, en fonction des stades d'enrichissement.

Conformément au diagramme d'équilibre Fer - Carbone - Chrome, l'enrichissement en carbone d'un alliage fer à 5 % de chrome se traduit par la précipitation de carbures de type M_7C_3 , puis par celle des carbures de type M_7C_3 et M_3C et finalement par celle des carbures de type M_3C pour des concentrations plus élevées en carbone **Figure II.14 à II.15**. Les carbures de type M_6C présents avant l'enrichissement en carbone ne sont plus identifiés à ce dernier stade.

II.2 EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE DANS LA PROFONDEUR CARBUREE

Nous allons étudier les principales caractéristiques de la profondeur carburée (dureté, concentration, fraction de carbures précipités) afin de déterminer les paramètres qui influent sur les propriétés de la zone affectée par le traitement de carburation. La microstructure est examinée à chaque stade d'enrichissement **Figure II.16**.

En ce qui concerne la concentration, il est nécessaire de différencier la concentration totale de celle en solution solide :

- la concentration en carbone et en éléments d'alliage dans la solution solide est obtenue par une analyse en faisceau ponctuel,
- la concentration totale en carbone prend en compte la quantité de carbone combinée dans les carbures et celle en solution solide, elle est mesurée sur une surface donnée.

Ces concentrations sont exprimées en pourcentage de masse.

II.2.1 PRECIPITATION DE M_7C_3 (DANS LE STADE I)

L'examen de la microstructure d'échantillons dont le traitement est interrompu successivement dans le stade d'enrichissement I, montre respectivement **Figure II.17a** (échantillon I.1), **Figure II.17b** (échantillon I.2) :

- pour les concentrations en carbone inférieures à 0,6 %, la structure est martensitique et la dureté associée est proportionnelle à la concentration en carbone : le profil de dureté évolue comme le profil de concentration en carbone formé à partir de la surface.
- pour les concentrations en carbone supérieures à 0,6 %, la température de fin de transformation martensitique devient inférieure à la température ambiante : de l'austénite est stabilisée après la trempe. La dureté diminue corrélativement, elle passe de 900 HV(200g) pour la concentration en carbone de 0,6 %, à 800 HV(200g) pour la concentration de 0,8 %.

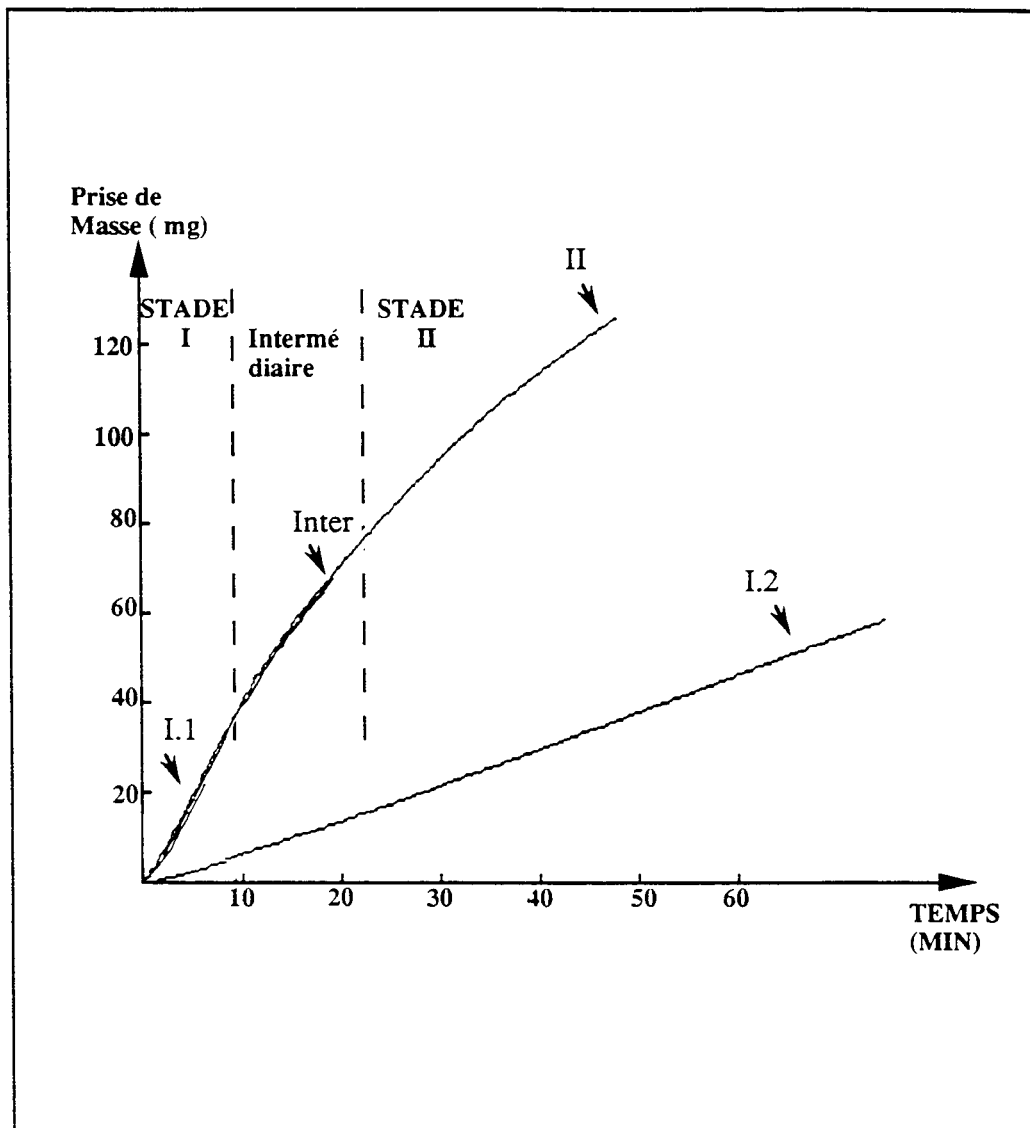


Figure II.16 : Décomposition de la vitesse d'enrichissement en carbone en stades d'enrichissement I, Intermédiaire et II, courbes thermogravimétriques obtenues à la température de 1000°C

Stade	I	I	Intermédiaire	II
N° Echantillon	I.1	I.2	Inter	II
Débit Propane CC/Min	10	2,5	10	10
Temps (MIN)	6	75	20	45
Prise de Masse (mg)	22	50	65	125

STADE DE PRECIPITATION DES CARBURES M_7C_3 (stade I)

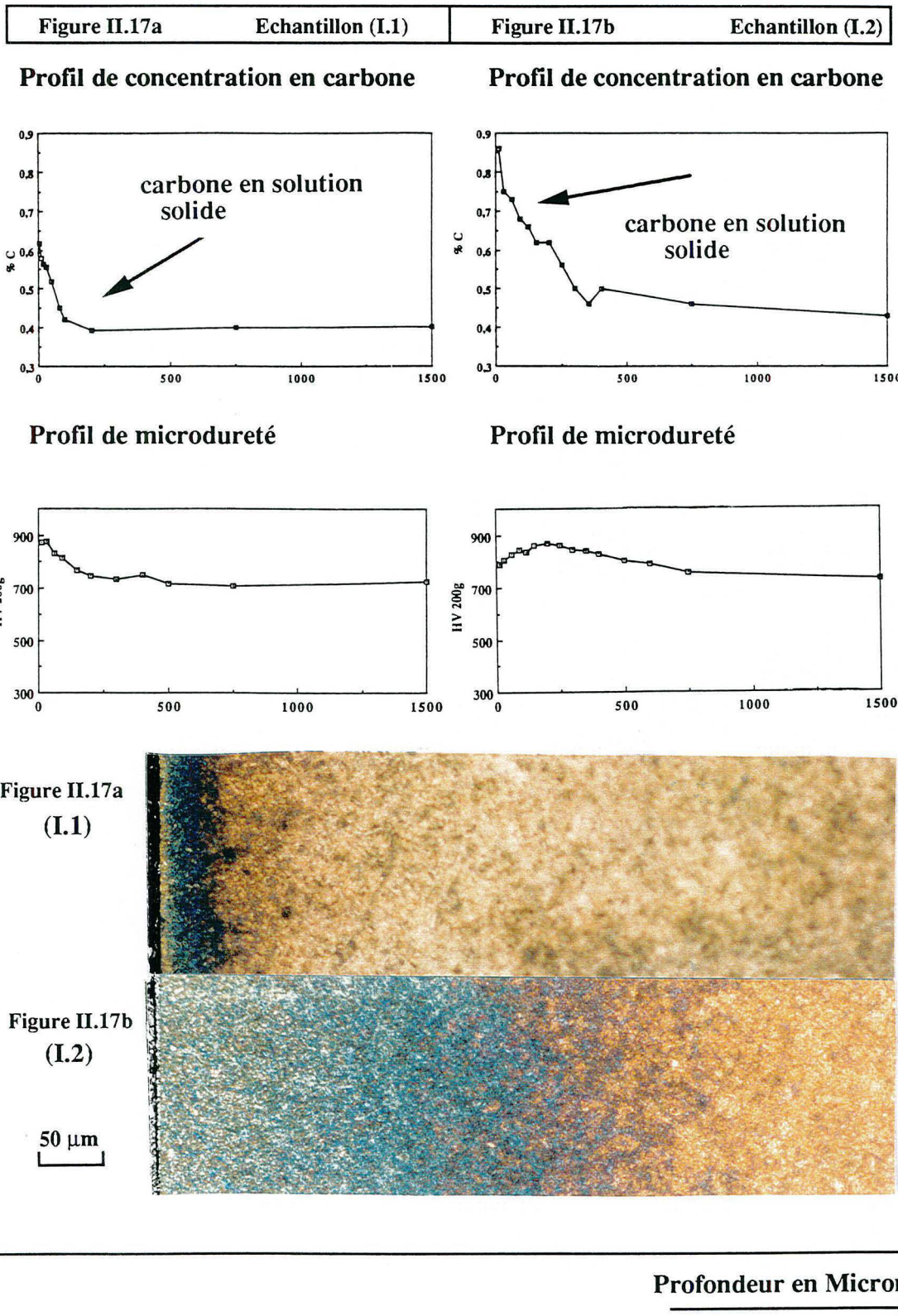


Figure II.17 : Evolution du profil de concentration en carbone, du profil de microdureté et de la métallographie optique d'une zone carburée dans le stade de précipitation des carbures M_7C_3 (dans le stade I)

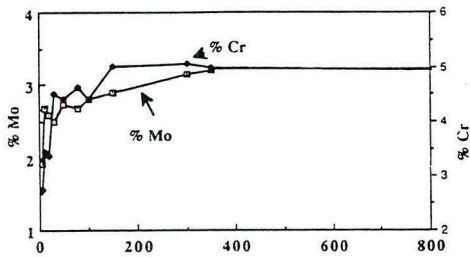
STADE DE PRECIPITATION DE $M_7C_3 + M_3C$ (stade intermédiaire)

STADE DE PRECIPITATION DE M_3C (stade II)

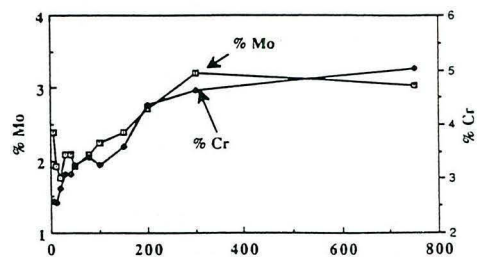
Figure II.18a Echantillon (Inter)

Figure II.18b Echantillon (II)

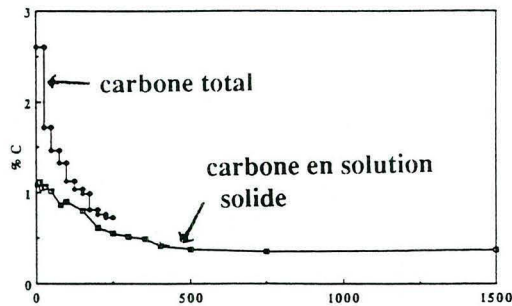
Profils de concentration Mo, Cr



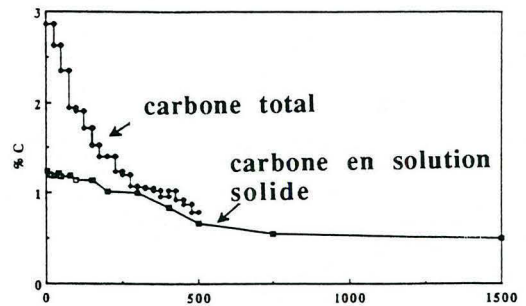
Profils de concentration Mo, Cr



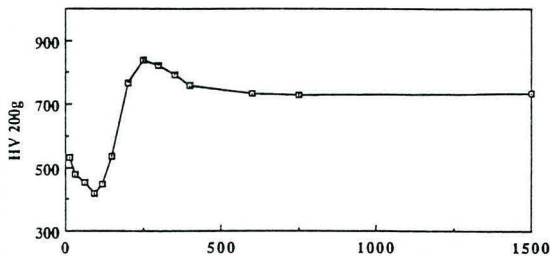
Profils de concentration en carbone



Profils de concentration en carbone



Profil de microdureté



Profil de microdureté

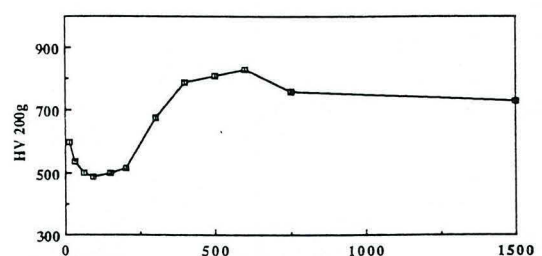
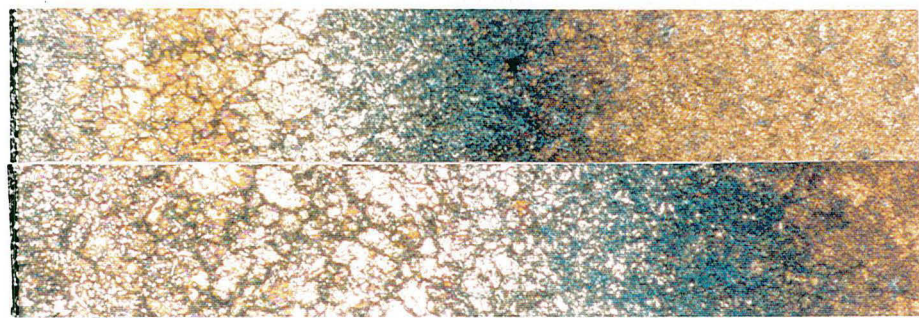


Figure II.18a (Inter)

Figure II.18b (II)

50 μ m



Profondeur en Microns



Figure II.18 : Profils de concentration en chrome et molybdène en solution austénitique, profils de concentration en carbone, profils de microdureté et métallographies optiques d'une zone carburée dans les stades de précipitation $M_7C_3 + M_3C$ et M_3C (respectivement stades Intermédiaire et II)

L'examen du profil de microdureté montre une diminution de la microdureté en surface où la concentration en carbone est la plus élevée (concentration en carbone comprise entre 0,8% et 0,6%), puis celle-ci s'accroît en sous-couche (la dureté est maximale pour 0,6 % de concentration en carbone) et enfin diminue en fonction de la concentration en carbone jusqu'à atteindre la dureté à coeur (750 HV(200g) pour 0,38 % de concentration en carbone).

Notons que la technique de microscopie électronique permet de détecter la précipitation d'une faible quantité de carbures de type M_7C_3 , pour les concentrations en carbone supérieures à 0,8 %. La mesure des concentrations en chrome et en molybdène montre des valeurs égales à la surface et à coeur, la précipitation de ces carbures est trop faible pour être mise en évidence par ce moyen.

II.2.2 PRECIPITATION DE $M_3C+M_7C_3$ (DANS LE STADE INTERMEDIAIRE)

La poursuite de l'enrichissement entraîne une diminution des concentrations en chrome et en molybdène en solution solide à la surface, ces éléments précipitent sous la forme de carbures (diminution de plus d'un tiers des concentrations). Il s'établit un profil de concentration en chrome et en molybdène **Figure II.18a**, de la surface vers le coeur.

De plus, la concentration totale en carbone (mesure sur une surface moyenne) est très supérieure à celle en solution (mesure par faisceau ponctuel), permettant de montrer la précipitation importante des carbures dans la zone proche de la surface. Rappelons que ces carbures de type M_3C et M_7C_3 ont été identifiés par microscopie électronique, et qu'ils peuvent aussi être mis en évidence l'un et l'autre par microscopie optique. La zone de précipitation des carbures de type $M_3C+M_7C_3$ à la surface précède la zone de précipitation des carbures de type M_7C_3 en sous-couche.

La microdureté évolue en fonction de la profondeur :

- elle est égale à environ 500 HV (200g) à la surface,
- elle prend une valeur minimale en sous-couche : de 400 à 450 HV(200g), où correspond près de 80% d'austénite résiduelle. L'examen de la microstructure par microscopie optique permet d'identifier de larges "plages" d'austénite résiduelle **Figure II.18a**.
- elle s'établit à 750 HV(200g) à coeur.

La teneur en austénite résiduelle après trempe est fonction de la température de début de transformation martensitique : plus celle-ci diminue et plus la quantité d'austénite s'accroît.

- L'évolution de la température de début de transformation martensitique dépend :
- de la diminution des concentrations en chrome et en molybdène en solution solide par précipitation,
 - de l'augmentation de la concentration en carbone en solution par enrichissement de la solution solide.

Ces évolutions ont des influences contraires sur la température de début de transformation martensitique, la résultante de ces influences est déterminée dans le paragraphe suivant.

II.2.3 PRECIPITATION DE M_3C (DANS LE STADE II)

a) Proportions relatives d'austénite et de martensite, évolution de la dureté

Le profil de microdureté d'un échantillon dont le traitement est interrompu dans le stade d'enrichissement II, est successivement de la surface vers le coeur Figure II.18b :

- *décroissant, prenant une valeur minimale en sous-couche,*
- *croissant, prenant une valeur maximale en extrémité de la zone de précipitation,*
- *décroissant jusqu'à atteindre la microdureté à coeur.*

Corrélativement la quantité d'austénite résiduelle augmente en sous-couche relativement à celle à la surface, puis diminue pour les profondeurs croissantes, comme en témoigne l'évolution du pic de diffractométrie des rayons X de l'austénite en fonction de la profondeur Figure II.19.

Pour une vitesse de trempe donnée dans la zone carburée proche de la surface, la quantité d'austénite retenue après la trempe n'est fonction que des concentrations en carbone et en éléments d'alliage en solution solide austénitique. Ces concentrations influent sur la température de début de transformation martensitique (M_s) qui peut être simulée par la **formule d'Andrews**^[57], $M_s(^{\circ}C)$ est égale à $512 - 453 (\%C) - 16,9 (\%Ni) - 9,5 (\%Mo) + 217 (\%C)^2 - 71,5 (\%C) (\%Mn) + 15 (\%Cr) - 67,6 (\%C) (\%Cr) + 10 (\%Co) - 7,5 (\%Si)$. La validité de cette formule est démontrée par Kung et Rayment^[58] pour les aciers où les concentrations en molybdène, chrome et carbone sont respectivement inférieures à 4,2%, 12,1% et 0,55%. La validité de cette formule peut être remise en question pour des concentrations en carbone supérieures à 0,6%.

Profondeur, microdureté
(μm , HV(200g))

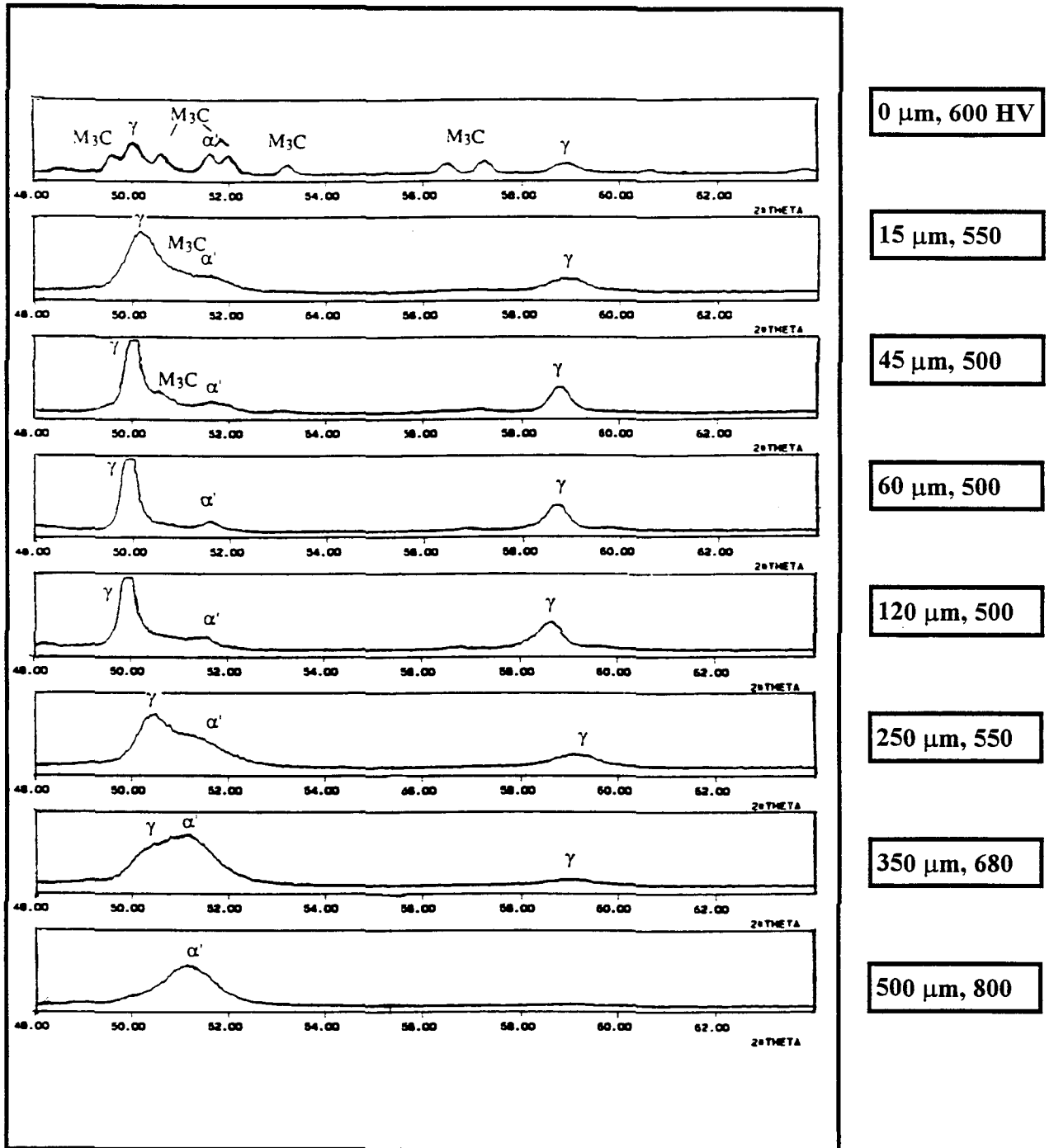


Figure II.19 : Evolution du diffractogramme des rayons X en fonction de la profondeur d'un échantillon enrichi dans le stade de précipitation des carbures M_3C , pour une température d'enrichissement de 1000°C , pour une durée d'enrichissement de 45 minutes, pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

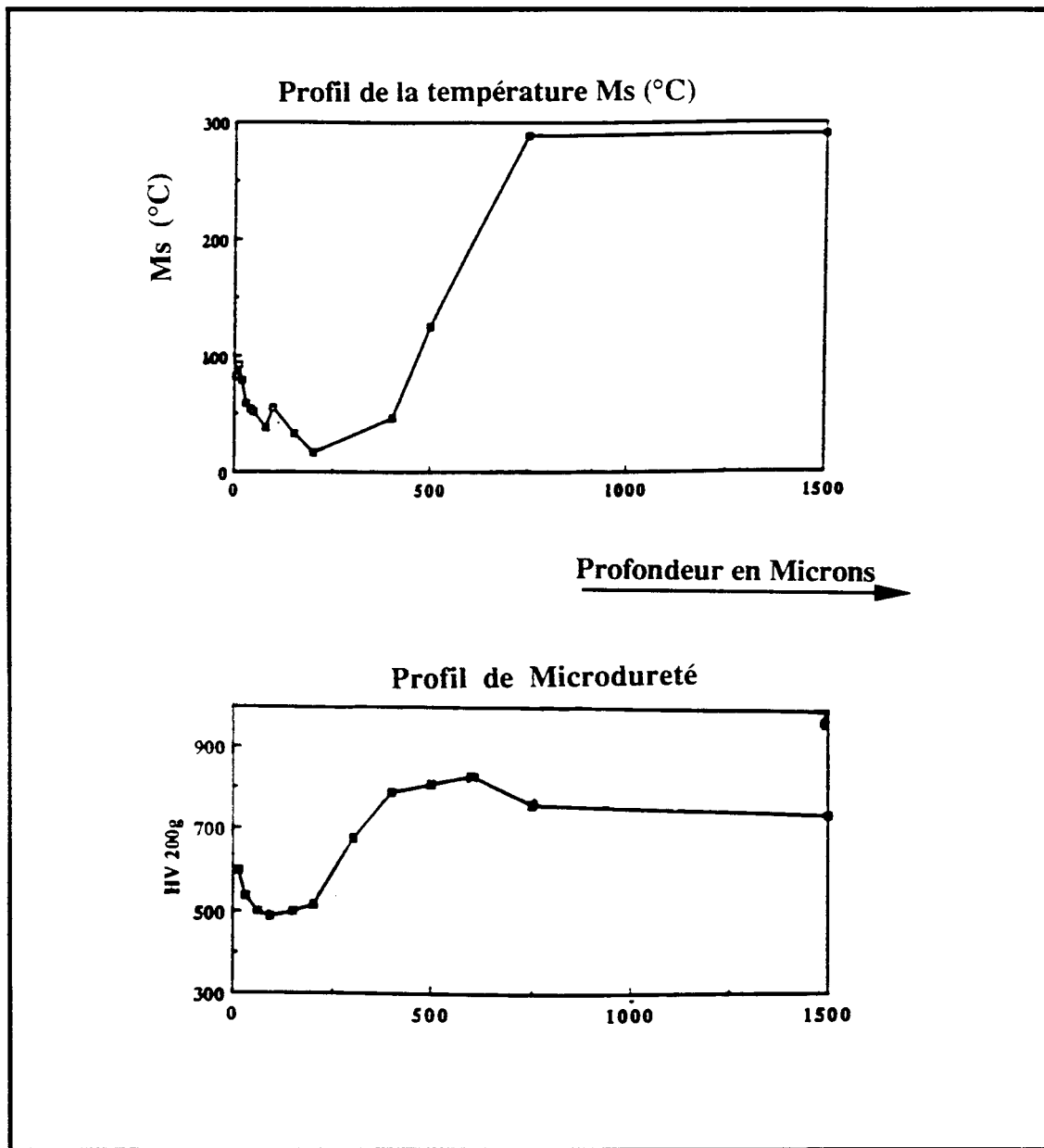


Figure II.20 : Comparaison de l'évolution du profil de température de début de transformation de l'austénite en martensite (Ms) simulé à partir de la formule d'Andrews, à l'évolution du profil de microdureté d'un échantillon enrichi dans le stade de précipitation des carbures de type M_3C , pour une température d'enrichissement de $1000^{\circ}C$, pour une durée d'enrichissement de 45 minutes, pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

En appliquant cette formule aux concentrations que nous avons mesurées, nous avons tracé l'évolution du profil de la température de début de transformation martensitique (M_s) en fonction de la profondeur et comparé celui-ci à l'évolution du profil de microdureté **Figure II.20** : ce profil de température évolue comme celui de microdureté et permet de montrer :

- **qu'à la surface l'augmentation de la dureté par rapport à la dureté en sous-couche** est due à l'augmentation de la température M_s , signifiant une diminution de la quantité d'austénite résiduelle, par diminution des concentrations en chrome et molybdène en solution résultant de la précipitation importante des carbures (respectivement de l'ordre de 2,5% et 2%). La concentration en carbone en solution solide est comparable à celle en sous-couche (de l'ordre de 1,2%).

- **dans la zone comprise entre 60 et 200 microns de profondeur, la dureté est faible (500 HV(200g))**, la présence d'une forte quantité d'austénite résiduelle (de l'ordre de 70%) est associée à une concentration en carbone en solution élevée (de 1,1 à 1,2%), et des concentrations en chrome et en molybdène (respectivement de 3 à 4 % pour le chrome et de 2,2 à 2,5% pour le molybdène), supérieures à celles en surface mais inférieures à leurs valeurs initiales.

Dans la zone non affectée par le traitement, les teneurs en chrome et en molybdène en solution sont égales à leurs concentrations initiales, cette situation correspond à une structure martensitique après trempe. *Par conséquent, c'est la variation de la concentration en carbone qui exerce une influence prépondérante sur la quantité d'austénite résiduelle par rapport aux variations des concentrations en chrome et en molybdène.*

- **pour les profondeurs comprises entre 200 et 500 microns, la dureté s'accroît**, la quantité d'austénite résiduelle décroît sous l'effet de la diminution de la concentration en carbone en solution. Les concentrations en chrome et molybdène augmentent par baisse de la fraction de carbures précipités, mais globalement la température M_s augmente car le carbone exerce une influence majeure. *Pour la profondeur de 500 microns, l'observation par microscopie optique met en évidence une structure martensitique sans présence d'austénite résiduelle. La dureté est maximale relativement à celle aux autres profondeurs.*

- **pour des profondeurs supérieures à 500 microns**, la température M_s est élevée, (supérieure à 200°C), la structure est alors martensitique, **sa dureté décroît proportionnellement à la diminution de la concentration en carbone en solution.**

*La formule de calcul d'Andrews en attribuant des coefficients d'influence à chaque élément sur la température de début de transformation martensitique, permet d'interpréter l'allure du profil de microdureté : le profil de température M_s évolue comme le profil de microdureté **Figure II.20**. Cette formule ne permet pas de calculer précisément la teneur en austénite résiduelle : pour une profondeur de 250 microns, la dureté est égale à 500 HV(200g) correspond à près de 70 % d'austénite résiduelle, mais le calcul de la température M_s par la formule d'Andrews donne un résultat égal à la température ambiante, ce qui correspond à 100 % d'austénite retenue. Les divergences de la formule d'Andrews avec l'expérience peuvent s'interpréter par l'existence de gradients de concentration induisant des gradients de contraintes qui vont favoriser la transformation martensitique.*

Notons que les extremums du profil de microdureté, peuvent être définis à partir des concentrations en carbone et en éléments d'alliage :

- le minimum de microdureté (500 HV(200g)) correspond à une concentration en carbone en solution solide d'environ 1% et des concentrations en chrome et en molybdène en solution solide respectivement d'environ 4 et 2,5 % (près de 70% d'austénite résiduelle),
- le maximum de microdureté (850 HV(200g)) correspond à une concentration en carbone d'environ 0,6 % (structure intégralement martensitique).

b) Répartition de la précipitation des carbures

L'analyse de la microstructure de la zone carburée d'un échantillon enrichi dans le stade II permet de montrer la présence de trois types de microstructure **Figure II.21** :

- dans la zone comprise entre 0 et 80 microns de profondeur, l'enrichissement dans le **stade II** se traduit par une augmentation importante de la concentration totale en carbone dans la zone proche de la surface, témoignant d'une *forte progression de la fraction de carbures précipités lors du passage du stade d'enrichissement intermédiaire au stade d'enrichissement II* (près de 40 % de carbures de type **M₃C** précipités sur les 20 premiers microns de profondeur).

- en sous - couche de 80 à 200 microns de profondeur, la présence du domaine de précipitation des carbures **M₃C + M₇C₃** est relatif à l'enrichissement dans le **stade intermédiaire qui marque le passage continu du stade I au stade II**. Les carbures de type M₇C₃ ont une taille plus faible et sont plus uniformément répartis que les carbures de type M₃C. L'examen des micrographies optiques **Figure II.21** après attaque chimique sélective de Murakami permet

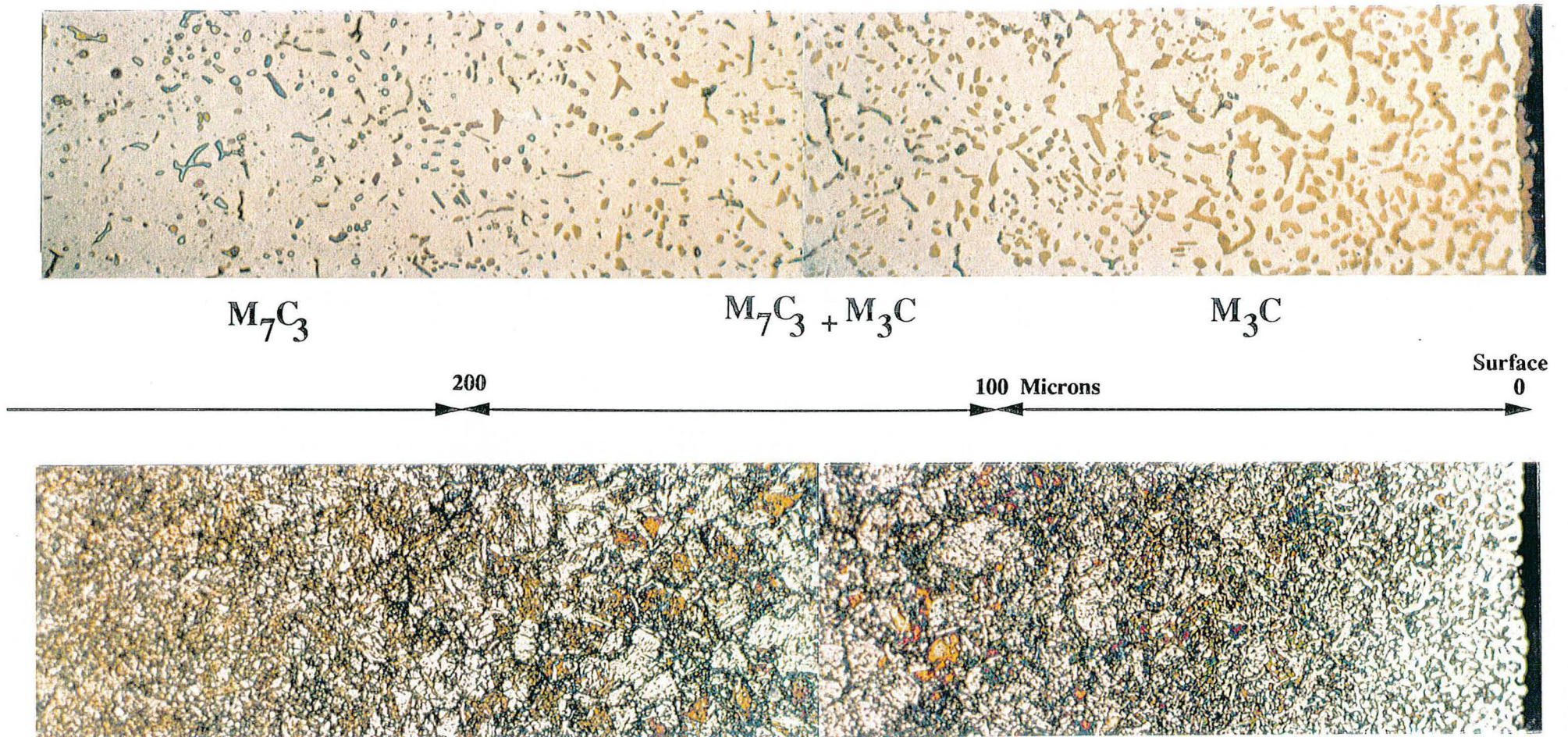


Figure II.21 : Métallographies optiques représentant une zone carburée dans le stade de précipitation des carbures M_3C (stade d'enrichissement II), pour une température d'enrichissement de 1000 °C, pour une durée d'enrichissement de 45 minutes, pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min. Les attaques chimiques employées sont respectivement Murakami et Villela cf annexe I.

de distinguer les carbures de type M_7C_3 des carbures de type M_3C (les carbures de type M_3C apparaissent en orange, tandis que les carbures de type M_7C_3 apparaissent en brun).

Le chrome ayant une faible vitesse de diffusion relativement à celle du carbone, les carbures de type M_7C_3 plus riches en chrome que les carbures de type M_3C ont une vitesse de croissance inférieure à celle des carbures de type M_3C .

- pour les profondeurs supérieures à 200 microns, l'évolution de la microstructure est similaire à celle obtenue à la surface dans le stade d'enrichissement I. L'analyse effectuée par microscopie électronique en transmission permet d'identifier la précipitation des carbures de type M_7C_3 relatifs à l'enrichissement dans le stade I.

Le passage par les trois stades d'enrichissement conduit à une répartition de la zone carburée en trois domaines de précipitation, respectivement à partir de la surface :

- M_3C , domaine caractérisé par une forte densité de précipitation,
- $M_3C + M_7C_3$, où les carbures de type M_7C_3 sont nettement plus fins que les carbures de type M_3C ,
- M_7C_3 , domaine caractérisé par une précipitation de carbures fins et uniformément répartis.

La mesure des concentrations en carbone et en éléments d'alliage par microsonde électronique permet d'associer les différents domaines de précipitation aux concentrations en carbone et en éléments d'alliage **Tableau II.2**. La concentration en carbone en solution solide austénitique n'évolue pas de façon importante dans les trois domaines de précipitation, variant de 1,2 à 1 % sur les 200 premiers microns de profondeur.

La mesure de la concentration en chrome en solution, couplée à la mesure de la concentration totale en carbone, permet de définir plus précisément les limites des domaines de précipitation. Ces résultats vont faire l'objet d'une étude détaillée.

Domaine de Précipitation	Profondeur	%C	%Cr
M_3C	0 μm	1,2	2,5
	80 μm	1,2	3,4
$M_3C + M_7C_3$	100 μm	1,1	3,5
	200 μm	1,1	4,3
M_7C_3	220 μm	1	4,3
	300 μm	0,8	5

Tableau II.2 : Délimitation des zones de précipitation M_3C , $M_3C+M_7C_3$ et M_7C_3 dans la zone carburée en fonction des concentrations en carbone et en chrome dans la solution solide austénitique (enrichissement dans le stade de précipitation des carbures M_3C (stade II), à 1000°C pour une durée d'enrichissement de 45 minutes, ces concentrations sont exprimées en pourcentage massique)

II.3 RELATION ENTRE LE PHENOMENE DE PRECIPITATION DES CARBURES ET LE DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER-CARBONE-CHROME PROPOSE PAR DIFFERENTS AUTEURS

II.3.1 CONFRONTATION DE LA NATURE ET DE LA COMPOSITION DES CARBURES FORMES

Le traitement de carburation de l'acier Z38CDV5.3 se traduit par la formation de trois domaines de précipitation M_7C_3 , $M_7C_3+M_3C$ et M_3C . Ces zones de précipitation correspondent à celles prévues par le diagramme d'équilibre Fer-Carbone-Chrome (pour une teneur en chrome de 5% : ligne AB, Cf Figure II.22), malgré la présence de 3% de molybdène dans l'acier.

Nous avons mesuré la composition moyenne des carbures de type M_3C et M_7C_3 sur une série d'échantillons à différentes profondeurs Tableau II.3, puis comparé ces résultats à ceux annoncés par Benz, Elliot et Chipman^[56] pour des alliages Fer-Carbone-Chrome Tableau II.4.

	M_3C	M_7C_3
% Chrome	8 à 13	20 à 30
% molybdène	5	5
% vanadium	0,7	0,2

Tableau II.3 : Composition moyenne des carbures de type M_3C et M_7C_3 dans l'intervalle de température de 980 à 1050°C mesurée par spectroscopie à dispersion d'énergie dans les zones de précipitation où la concentration en chrome en solution solide est comprise entre 2 et 4,5 % (pourcentage massique)

	M_3C		M_7C_3	
% de chrome dans le carbure	16	8	33	43
% de Chrome dans l'austénite	3,3	1,8	3,3	5,1
Rapport % Cr carbure / % Cr _y	5	4,3	10	8,4

Tableau II.4 : Composition en chrome des carbures de type M_3C et M_7C_3 en fonction des teneurs en chrome dans l'austénite, rapport entre la concentration en chrome dans les carbures relativement à celle dans l'austénite d'après Benz, Elliot et Chipman^[56] à la température de 1000°C (pourcentage massique)

La teneur en chrome dans les carbures évolue en fonction de la concentration en chrome en solution dans l'austénite^[56] : les atomes de fer qui précipitent dans ces carbures sont partiellement substitués par les atomes de chrome, le taux de substitution dépend de la teneur en chrome dans la solution.

En effet, la teneur en chrome dans les *carbures de type M₃C* passe de 16% pour une concentration en chrome de 3,3% en solution dans l'austénite, à 8% pour une concentration en chrome de 1,80% en solution dans l'austénite d'après Benz, Elliot et Chipman^[56] pour les alliages Fer-Carbone-Chrome.

Il n'a pas été possible de corrélérer précisément la concentration en chrome en solution dans l'austénite avec la teneur en chrome dans les carbures. Les teneurs en chrome dans les carbures de type M₃C que nous avons mesurées, sont comprises entre 8 et 13%, pour des concentrations en chrome comprises entre 2,5 et 3,4% dans la solution solide austénitique. *Nos mesures sont donc sensiblement équivalentes à celles annoncées par ces auteurs.*

En ce qui concerne les *carbures de type M₇C₃*, nous avons mesuré une teneur en chrome moyenne dans les carbures comprise entre 20 et 30% pour une concentration en chrome comprise entre 3,5 et 4,5% dans la solution austénitique, contre respectivement 33% et 43% d'après Benz, Elliot et Chipman^[56] pour les alliages Fer - Carbone - Chrome.

Nos mesures sont sensiblement inférieures aux résultats de ces auteurs^[56], la substitution d'une partie du chrome par le molybdène permet d'interpréter partiellement cet écart. En effet, la teneur en molybdène combinée dans les carbures (5%) s'avère au moins deux fois supérieure à celle présente dans la matrice austénitique, comprise entre 2 et 3%.

De plus, les carbures de type M₇C₃ sont fortement alliés en chrome, comme la vitesse de diffusion de cet élément est faible, *l'équilibre thermodynamique entre la composition en chrome de ce carbure et la concentration en chrome en solution dans la matrice austénitique est long à obtenir. Les carbures de type M₇C₃ que nous avons formés, ont donc une teneur en chrome inférieure à celle obtenue dans des conditions d'équilibre^[56].*

Notons que dans le domaine de température de 950 à 1000°C, la concentration en chrome dans les carbures est peu dépendante de la température.

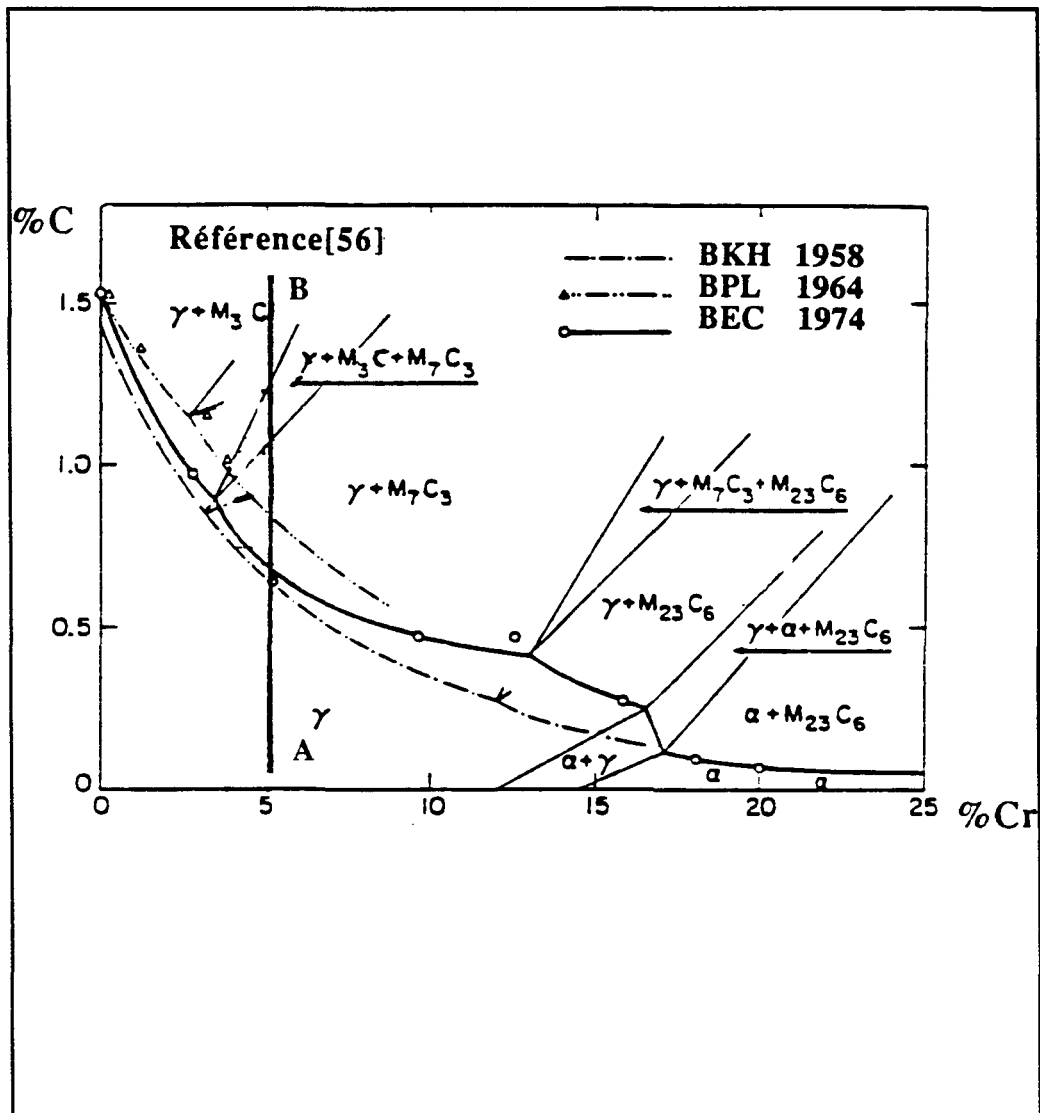


Figure II.22 : Projection du diagramme ternaire d'équilibre Fer-Carbone-Chrome à 1000°C

II.3.2 CONFRONTATION DES LIMITES DE SOLUBILITE MESUREES A CELLES PROPOSEES PAR DIFFERENTS AUTEURS

Nous allons examiner les limites de concentration qui définissent les domaines de précipitation.

En comparant nos limites de solubilité expérimentales, à celles mesurées par différents auteurs^[56] dans un alliage Fer-Carbone-Chrome **Tableau II.5**, nous **montrons une bonne corrélation entre nos mesures de concentration en carbone et en chrome dans chaque domaine de précipitation, et les données publiées par Bungardt, Preisendaz et Lehnert.**

L'enrichissement en carbone d'un acier Fer-5%Chrome conduit à des mesures de limites de solubilité sensiblement équivalentes à celles obtenues après enrichissement de l'acier Z38CDV5.3. L'écart semble contenu dans la marge d'incertitude de nos mesures, mettant en évidence une faible influence du molybdène sur les limites de solubilité, pour une concentration en molybdène de 3%, initialement.

Les limites de solubilité du carbone augmentent d'environ 10% lorsque la température d'enrichissement passe de 950 à 1000°C.

LITTERATURE

Précipitation de M_3C		
% Cr	2,5	3,5
B.P.L. % C	1,2	1,2
B.K.H.	0,9	0,9
B.E.C.	1	0,9

Précipitation de $M_3C+M_7C_3$		
% Cr	3,5	4,3
B.P.L. % C	1,1	1,1
B.K.H.	0,9	0,9
B.E.C.		1

Précipitation de M_7C_3		
%Cr	4,5	5
B.P.L. % C	0,9	0,8
B.K.H.	0,8	0,7
B.E.C.	0,7	0,7

EXPERIENCE

Précipitation de M_3C		
% Cr	2,5	3,4
% C	1,2	1,2

Précipitation de $M_3C+M_7C_3$		
% Cr	3,5	4,3
% C	1,1	1,1

Précipitation de M_7C_3		
% Cr	4,5	5
% C	1	0,8

Tableau II.5 : Confrontation des limites de solubilité que nous avons mesurées à celles publiées dans la littérature^[56] pour une température de 1000°C :

- la première et la deuxième ligne de chaque tableau présentent respectivement la nature de la précipitation et les concentrations en chrome correspondantes

- les trois autres lignes annoncent :

- tableau de gauche : les limites de solubilité du carbone données par trois groupes d'auteurs pour chaque concentration en chrome :

- Bungardt, Preisendaz et Lehnert : B.P.L.,

- Bungardt, Kunze et Horn : B.K.H.,

- Benz, Elliot et Chipman : B.E.C.

- tableau de droite : les limites de solubilité du carbone que nous avons mesurées pour chaque concentration en chrome

Ces concentrations sont exprimées en pourcentage massique

II.3.3 CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS DOMAINES DE PRECIPITATION - PROPRIETES

Le profil de concentration en carbone en solution est formé par la diffusion du carbone dans la solution solide austénitique. Lorsque la concentration en carbone atteint la limite de solubilité, l'enrichissement produit la précipitation des carbures. La concentration totale en carbone se compose alors de la fraction de carbone en solution solide et de celle précipitée.

La répartition de la zone carburée en fonction de la concentration totale en carbone et de celle en solution solide, est reportée **Figure II.23a**, en fonction de la concentration en chrome **Figure II.23b**. Le profil de concentration en carbone en solution solide détermine les limites de solubilité des différents domaines de précipitation, en relation avec le profil de concentration en chrome en solution solide. Ce profil de concentration en chrome en solution solide est formé uniquement par la précipitation des carbures, sa vitesse de diffusion est négligeable dans ce domaine de température.

Pour les domaines de précipitation M_3C et $M_3C + M_7C_3$, les concentrations en carbone en solution sont peu différentes, respectivement égales à 1,2 et 1,1%. Ces teneurs conduisent à une forte proportion d'austénite résiduelle. Les propriétés de résilience d'une martensite peuvent être notablement réduites.

En revanche, pour le domaine de précipitation M_7C_3 , les limites de solubilité varient sur une plus large plage de 0,8 à 1,1%.

Les domaines de précipitation se caractérisent par une fraction de carbures précipités qui varie. Ses variations sont mises en évidence par les observations suivantes :

- les carbures de type M_3C sont deux fois moins riches en chrome que ceux de type M_7C_3 , pour une teneur en chrome précipité, la fraction de carbures correspondante sera beaucoup plus importante dans le domaine de précipitation des carbures de type M_3C que dans celui de type M_7C_3 . Ces deux types de carbure ayant une structure cristallographique proche.
- la partie la plus importante du chrome initial est précipitée dans le domaine de précipitation des carbures de type M_3C .
- les carbures de type M_3C sont légèrement moins riches en carbone que ceux de type M_7C_3 , pour une teneur en carbone précipité, la fraction de carbures correspondante sera légèrement supérieure dans le domaine de précipitation des carbures de type M_3C que dans celui de type M_7C_3 . D'ailleurs la concentration totale en carbone y est largement supérieure, pouvant atteindre une valeur six fois plus élevée.

Le domaine de précipitation des carbures de type M_3C correspond à une forte fraction de carbures précipités. En revanche, pour les autres domaines de précipitation, la fraction de

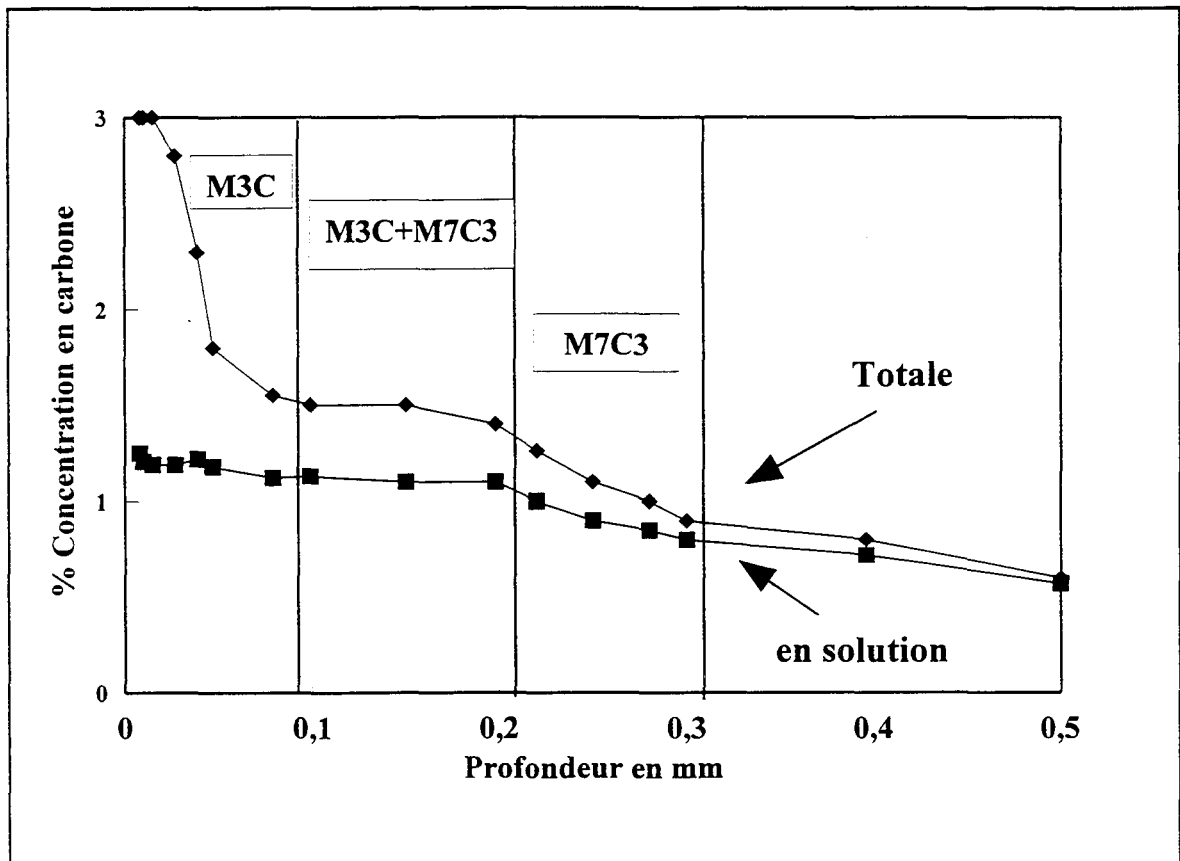


Figure II.23a : Evolution du profil de concentration totale en carbone et de celui en solution solide en fonction des trois domaines de précipitation

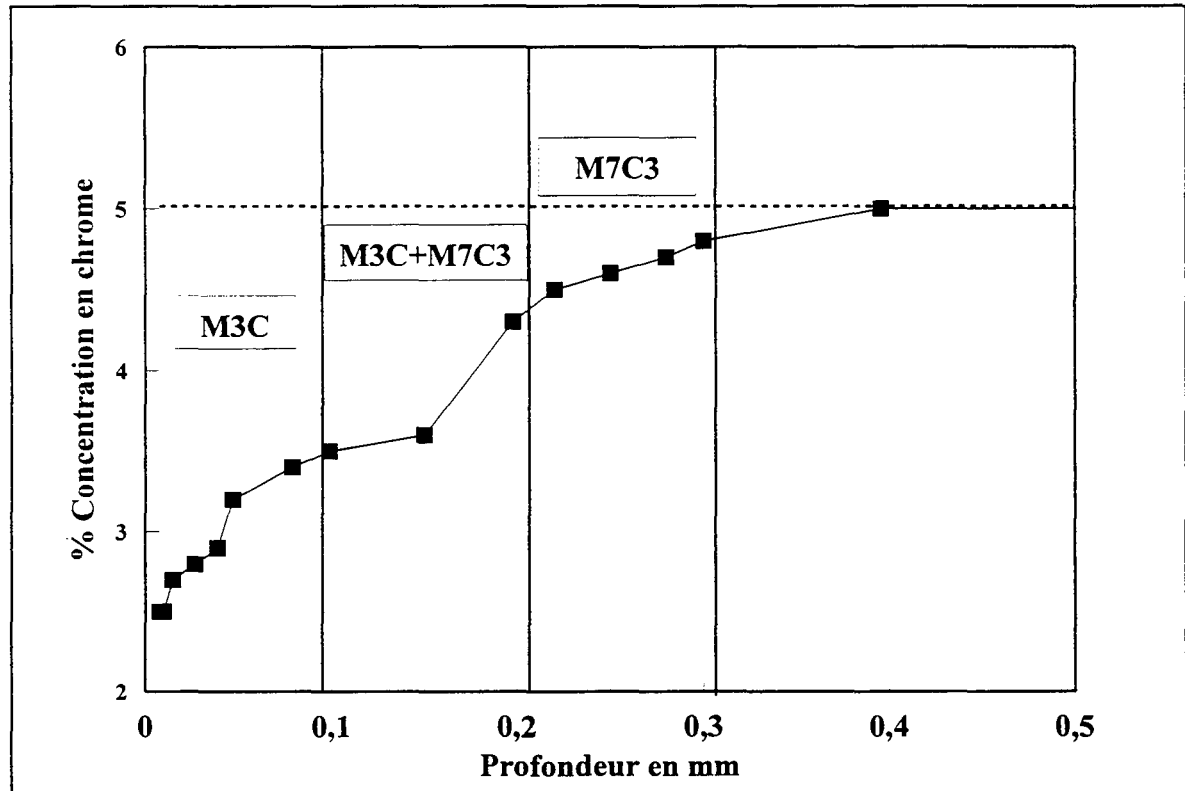


Figure II.23b : Evolution du profil de concentration en chrome en solution en fonction des trois domaines de précipitation (Enrichissement en carbone : 40 minutes à la température de 1000°C, débit de propane : 10 CC/Min, d'azote hydrogéné : 200 CC/Min)

carbures précipités est nettement inférieure. Les carbures M_7C_3 sont très fins et ont un aspect plus dispersé. Cela est dû à la faible vitesse de diffusion du chrome présent en quantité environ deux fois plus importante dans les carbures de type M_7C_3 que dans ceux de type M_3C . Ces derniers ont une taille plus grossière. Les propriétés de résistance à la fatigue^[59-61] sont en relation directe avec les aspects morphologiques, la répartition, la taille, la nature des carbures. En effet, les interfaces entre les carbures et la matrice sont des sources de décohésion pouvant propager des réseaux de fissures. La densité de ce réseau, sa vitesse de propagation dépendent en partie des caractéristiques de précipitation.

Dans ces trois domaines de précipitation, la résistance à la fatigue peut alors varier dans une large mesure. De plus, le film superficiel de carbures de type M_3C peut par son caractère fragile, présenter une susceptibilité à l'écaillage. *Nous ne savons rien de la résistance à la fatigue de ces trois types de microstructure.*

En ce qui concerne les propriétés de dureté, les carbures de type M_7C_3 ont une dureté double de celle des carbures de type M_3C , pour une fraction de carbures donnée, les propriétés de résistance à l'usure devraient s'avérer plus favorables à la présence des carbures de type M_7C_3 . Il faut cependant nuancer la relation entre la résistance à l'usure et les propriétés de dureté car la structure peut influencer fortement cette propriété, par exemple, par l'intermédiaire de la concentration en carbone en solution associée dans la matrice.

Ces différentes remarques ont pour objectif de montrer la difficulté d'appréhender les propriétés des différents domaines de précipitation ainsi que de conclure sur le type de microstructure qui serait le plus favorable en terme de résistance à l'usure et à la fatigue. La nécessité de mettre en oeuvre des essais d'évaluation des propriétés, s'impose donc. Ces essais devront simuler au mieux les sollicitations en service. Nous avons par l'intermédiaire du CETIM qualifié la résistance à l'usure par abrasion des domaines de précipitation en ANNEXE IV.

CONCLUSION

L'enrichissement en carbone de l'acier Z38CDV5.3 majoritairement allié au chrome se traduit par la formation d'un gradient de concentration en carbone, compte tenu de la diffusion du carbone de la surface vers le coeur.

Nous rendons compte au cours du chapitre III de la corrélation entre le profil de concentration en carbone en solution mesuré, les lois de diffusion du carbone et les limites de solubilité. Rappelons que la vitesse de diffusion du chrome est négligeable par rapport à celle du carbone. Le gradient de concentration en chrome en solution de la surface vers le coeur, n'est fonction que de la précipitation des carbures.

Conformément aux domaines de stabilité des différentes phases donnés par le diagramme d'équilibre Fer - Carbone - Chrome, il se produit la formation de trois domaines de précipitation dont les limites de solubilité sont sensiblement équivalentes à celles données dans la littérature par Bungardt, Preisendaz et Lehnert^[56].

Les propriétés des trois domaines de précipitation de la zone carburée peuvent varier dans une large mesure compte tenu de toutes les caractéristiques microstructurales qui les différencient : taille, nature, fraction, répartition des carbures et concentration en carbone et en éléments d'alliage associées. Seuls des essais mécaniques simulant au mieux les sollicitations en service pourront apporter des éléments de comparaison entre les propriétés des différents domaines de précipitation.

III EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE PENDANT LA PERIODE DE DIFFUSION

Durant la période de diffusion, l'atmosphère gazeuse est neutre du point de vue de l'enrichissement en carbone (l'enrichissement en carbone est nul), le carbone diffuse en solution solide austénitique.

III.1 OBJECTIF DE LA PERIODE DE DIFFUSION

Après la période d'enrichissement en carbone, la zone carburée se répartit en trois domaines de précipitation : M_3C , $M_3C + M_7C_3$, M_7C_3 . *L'acier carburé est constitué d'une succession de domaines de précipitation* avec des propriétés distinctes.

Ce profil de propriétés va s'avérer plus ou moins adapté aux sollicitations de service. Selon les critères d'emploi, il sera nécessaire de définir précisément la microstructure visée. L'objectif de la période de diffusion est de contrôler le gradient de propriétés afin d'atteindre la microstructure visée, en accord avec les propriétés recherchées : résistance à l'usure et à la fatigue.

La maîtrise de la microstructure métallurgique superficielle nécessite de réaliser le traitement de carburation en deux étapes :

- **une première étape d'enrichissement en carbone** en phase austénitique, qui conduit à la répartition de la zone carburée, en trois domaines de précipitation à partir de la surface, respectivement : M_3C , $M_3C+M_7C_3$ et M_7C_3 ,
- **une seconde étape de diffusion** du carbone en phase austénitique, qui permet d'ajuster la concentration en carbone, la profondeur carburée, la nature, la fraction de carbures précipités, à l'objectif visé.

Nous allons déterminer l'évolution des différents domaines de précipitation pour permettre un contrôle précis de la microstructure superficielle.

III.2 EVOLUTION DES DOMAINES DE PRECIPITATION PENDANT LA PERIODE DE DIFFUSION

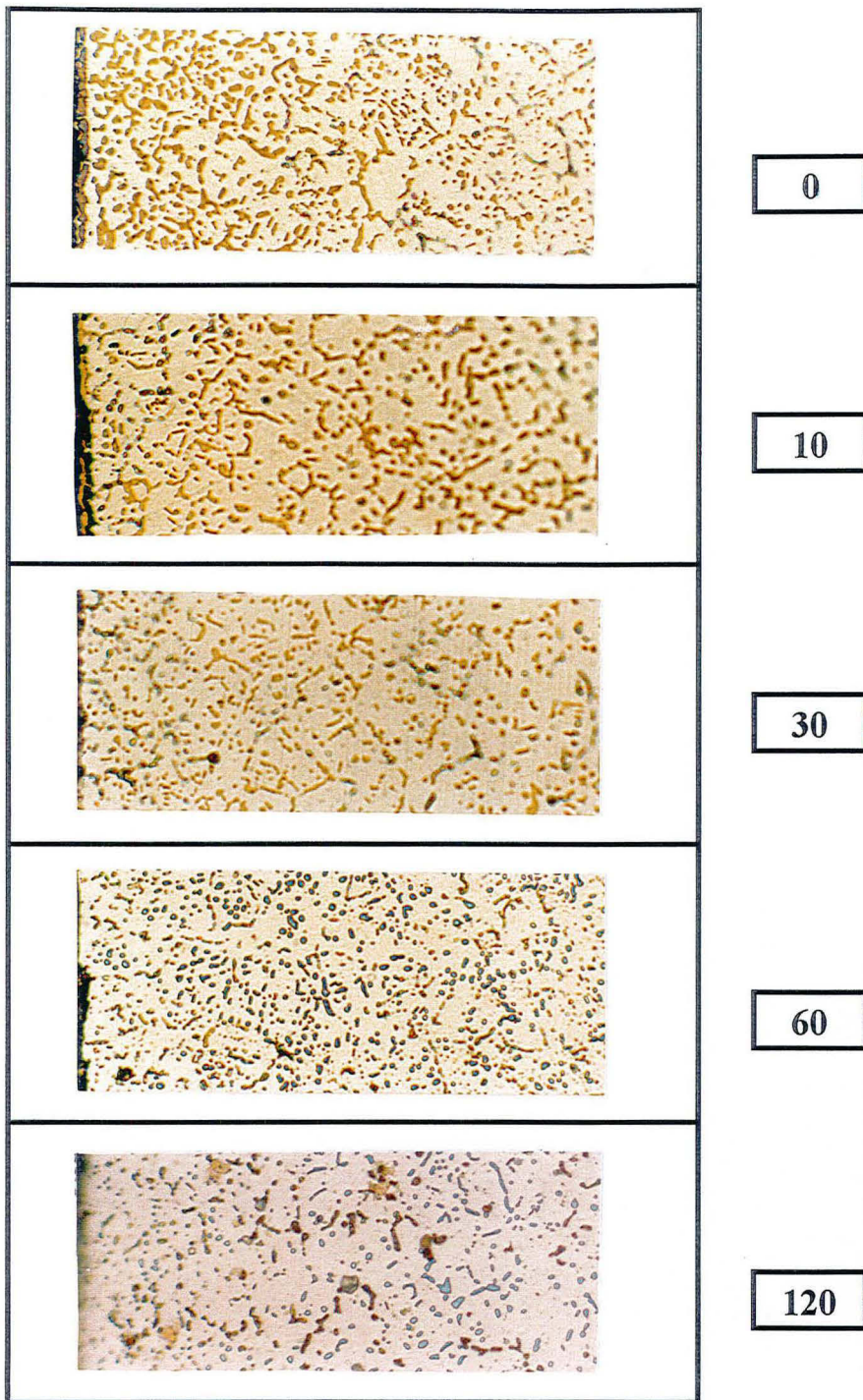
Les observations de microscopie optique (**Figure II.24** récapitulées dans le **Tableau II.6**) permettent de suivre l'évolution de la nature de la précipitation en fonction de la durée de diffusion du carbone. L'attaque chimique sélective de Murakami permet de distinguer les carbures de type M_7C_3 des carbures de type M_3C (**Figure II.24** : les carbures de type M_3C apparaissent en orange, tandis que les carbures de type M_7C_3 apparaissent en brun).

Durée de diffusion (Min)	Epaisseur domaine M_3C (μm)	Epaisseur domaine $M_3C+M_7C_3$ (μm)	Epaisseur domaine M_7C_3 (μm)	Epaisseur totale de précipitation (μm)
0	80	120	100	300
10	0	135	165	300
30	0	150	200	350
60	0	0	494	494
120	0	0	650	650

Tableau II.6 : Evolution des épaisseurs de chaque zone de précipitation en fonction de la durée de la période de diffusion, les épaisseurs sont exprimées en microns, la température d'enrichissement comme celle de diffusion est égale à $1000^\circ C$, la durée d'enrichissement est de 45 minutes, pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min, les concentrations sont exprimées en pourcentage massique

La nature du domaine de précipitation à la surface évolue de la précipitation des carbures M_3C (0 minute de durée de diffusion), à l'apparition du domaine de précipitation des carbures $M_3C + M_7C_3$ (10 et 30 minutes de durée de diffusion) et au domaine de précipitation des carbures M_7C_3 (durée de diffusion supérieure ou égale à 60 minutes) **Figure II.24** et **tableau II.6**.

Par sa taille, l'atome de chrome est en substitution dans le réseau formé par les atomes de fer, sa vitesse de diffusion est négligeable par rapport à l'atome de carbone, de faible diamètre et en position interstitielle. L'évolution de la concentration en chrome n'est associée qu'à la mise en solution des carbures de type M_3C ou à la précipitation des carbures de type M_7C_3 , le chrome va influencer la vitesse de mise en solution ou de précipitation des carbures.



0

10

30

60

120

**Temps de diffusion
(Minutes)**

Les carbures de type M_3C apparaissent en orange
les carbures de type M_7C_3 apparaissent en bleu et brun

Figure II.24 : Evolution de la microstructure de précipitation de la zone carburée en fonction de la durée de la période de diffusion, la température d'enrichissement comme celle de diffusion est égale à $1000^{\circ}C$, la durée d'enrichissement est de 45 minutes pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min (métallographies optiques)

La diffusion du carbone sous l'effet du gradient de concentration chimique de la surface par rapport au coeur, conduit à une diminution du gradient de concentration en carbone en solution dans la zone carburée. La concentration en carbone varie, il en résulte une modification de l'équilibre thermodynamique entre les différentes phases. La répartition et la composition de ces phases vont tendre vers celles prévues par le diagramme d'équilibre.

D'après Zi Kui Liu et Agren^[62,63], le passage des carbures de type M_3C aux carbures de type M_7C_3 peut s'effectuer selon deux mécanismes :

- un premier mécanisme où la périphérie des carbures de type M_3C s'enrichit en chrome et devient de type M_7C_3 , il s'agit d'un phénomène de substitution,
- un second mécanisme où les carbures de type M_3C sont mis en solution, leur taille décroît progressivement et il se produit une précipitation de la nouvelle phase des carbures de type M_7C_3 . Ce second mécanisme est minoritaire.

Rappelons que de façon réciproque, nous avons observé par microscopie électronique la croissance des carbures de type M_3C à la périphérie des carbures de type M_7C_3 au cours de l'enrichissement dans le stade intermédiaire (Cf II.1.2 Figure II.15), confirmant un mécanisme par substitution.

Durant le passage du domaine de précipitation M_3C au domaine de précipitation $M_3C+M_7C_3$, il se produit une mise en solution importante des carbures de type M_3C , la concentration totale en carbone (combinant le carbone en solution et celui précipité dans les carbures) diminue de 2,8 à 1,3%. (Cf Tableau II.7). La concentration en carbone en solution évolue conformément aux limites de solubilité du diagramme d'équilibre Fer-Carbone-Chrome données par Bungardt, Preisendaz et Lehnert^[56].

La concentration en chrome en solution augmente de 2,5 à 3,5%. Cette évolution de la concentration en chrome en solution est due à une forte diminution de la fraction de carbures précipités, prépondérante par rapport à l'apparition de la précipitation des carbures de type M_7C_3 pourtant plus riches en chrome que les carbures de type M_3C mis en solution.

Durée (Min)	% C total	% C solution	% Cr solution	Correspondance domaine de précipitation
0	2,8	1,2	2,5	M ₃ C
30	1,3	1,1	3,5	M ₃ C+M ₇ C ₃
60	1	0,7 à 0,8	3,7	M ₇ C ₃
120	0,9	0,7	3,8	M ₇ C ₃

Tableau II.7 : Evolution de la concentration totale en carbone et des concentrations en carbone et en chrome en solution solide austénitique à la surface, en fonction de la durée de la période de diffusion : 0, 30, 60 et 120 minutes, nous notons la nature du domaine de précipitation correspondant à ces concentrations (mesurée par spectrométrie à décharge lumineuse pour la concentration totale en carbone, mesurées par microsonde électronique de Castaing pour les concentrations en carbone et en chrome en solution), ces concentrations sont exprimées en pourcentage de masse

Durant le passage du domaine de précipitation M₃C+M₇C₃ au domaine de précipitation M₇C₃, les carbures de type M₇C₃ sont plus fins et apparaissent donc plus dispersés que les carbures de type M₃C.

La concentration en chrome en solution est sensiblement constante (3,7%) : *le chrome libéré par la mise en solution des carbures de type M₃C, est intégralement transféré dans les carbures de type M₇C₃. Cette observation confirme un phénomène de substitution des carbures de type M₃C par les carbures de type M₇C₃.* De plus, comme les carbures de type M₇C₃ sont au moins deux fois plus riches en chrome que ceux de type M₃C, le phénomène de substitution s'accompagne d'une réduction de la taille des carbures de type M₇C₃. Ces deux types de carbure ayant une structure cristallographique proche.

La concentration en carbone en solution diminue de 1,1 à 0,7%.

Ces limites de solubilité en carbone et en chrome (respectivement 0,7 et 3,7%) ne sont plus conformes à celles données dans la littérature par Bungardt, Preisendaz et Lehnert^[56] pour les alliages Fer-Carbone-Chrome, contrairement à toutes les mesures effectuées précédemment. **Les concentrations en carbone et en chrome en solution solide deviennent inférieures aux limites de solubilité du diagramme d'équilibre Fer-Carbone-Chrome pour la précipitation des carbures de type M₇C₃.**

En effet, d'après le diagramme d'équilibre pour une concentration en carbone de 0,7%, l'ensemble du carbone est en solution solide austénitique et il n'y a pas de précipitation. Pour cette concentration en carbone en solution de 0,7%, nous observons la présence de nombreux carbures de type M₇C₃.

La vitesse de diffusion du carbone est plus rapide que l'établissement des équilibres thermodynamiques conduisant à la mise en solution des carbures de type M₇C₃. Les

équilibres sont longs à s'établir car ils nécessitent la mise en solution des carbures de type M_7C_3 et donc la diffusion du chrome. Le coefficient de diffusion du chrome est environ 10^5 fois inférieur à celui du carbone. Les carbures de type M_7C_3 riches en chrome semblent stables, même pour des durées de diffusion croissantes. Parallèlement, la concentration en chrome en solution reste sensiblement constante, confirmant l'absence de mise en solution des carbures de type M_7C_3 .

En revanche, la concentration en carbone en solution dans la zone superficielle continue à diminuer par diffusion sous l'effet du gradient de concentration chimique de la surface vers le coeur **Figure II.25**, l'écart entre les limites de solubilité du diagramme d'équilibre Fer-Carbone-Chrome dans la phase austénitique et nos mesures s'accroît.

Ceci permet d'associer une concentration en carbone en solution inférieure à la limite de solubilité pour la précipitation des carbures de type M_7C_3 et ainsi d'améliorer le compromis entre les propriétés de résistance à l'usure et de ténacité.

La concentration totale en carbone est de l'ordre de 1%, équivalente à celle de l'acier Z100CDV5 (durée de diffusion supérieure à 60 minutes). Pour le type de précipitation des carbures de type M_7C_3 , il est possible de faire varier la concentration en carbone en solution dans une large mesure.

Notons que la diminution de la concentration en carbone en solution et la stabilisation de la concentration en chrome en solution, conduisent à une augmentation de la température de début de transformation martensitique. Les profils de microdureté en fonction de la durée de diffusion **Figure II.26** témoignent d'une nette diminution de la quantité d'austénite résiduelle. Pour une durée de diffusion supérieure à 60 minutes (domaine M_7C_3), la structure est intégralement martensitique et la microdureté est égale à 900 HV(200g).

Dans le domaine de précipitation M_7C_3 formé pendant la période d'enrichissement en carbone (en sous-couche), la période de diffusion se traduit par une croissance des carbures de type M_7C_3 entraînant une diminution de la concentration en chrome en solution de 4,5 à 3,7% comme le montrent les profils de concentration en chrome que nous avons mesurés en fonction de la durée de la période de diffusion **Figure II.27**. En sous-couche, la diffusion du carbone de la surface vers le coeur crée un enrichissement, dont résulte la précipitation des carbures.

Dans la phase austénitique enrichie en carbone pendant la période d'enrichissement, (enrichissement sans précipitation des carbures), la période de diffusion conduit à une précipitation des carbures de type M_7C_3 sous l'effet de la diffusion du carbone. Dans cette zone, la concentration en chrome varie alors de 3,8 à 5% **Figure II.26**.

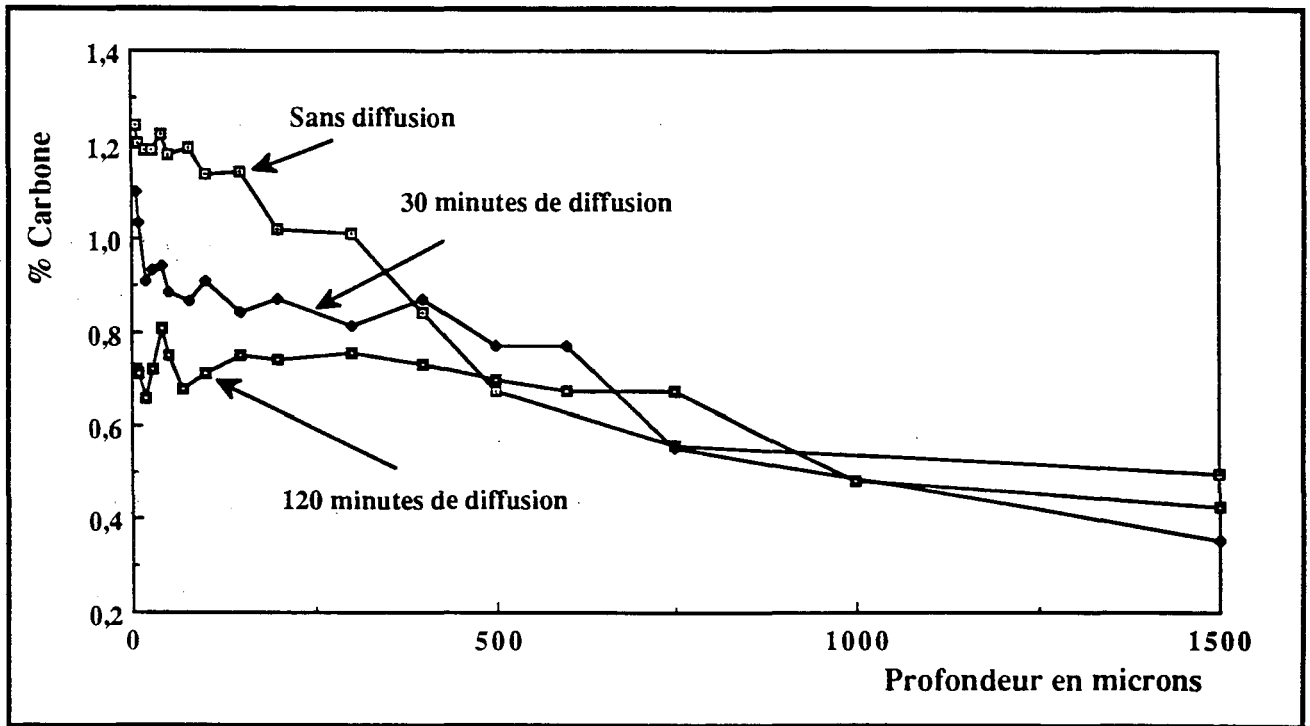


Figure II.25 : Evolution du profil de concentration en carbone en solution solide austénitique en fonction de la durée de la période de diffusion, la température d'enrichissement comme celle de diffusion est égale à 1000°C, la durée d'enrichissement est de 45 minutes pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

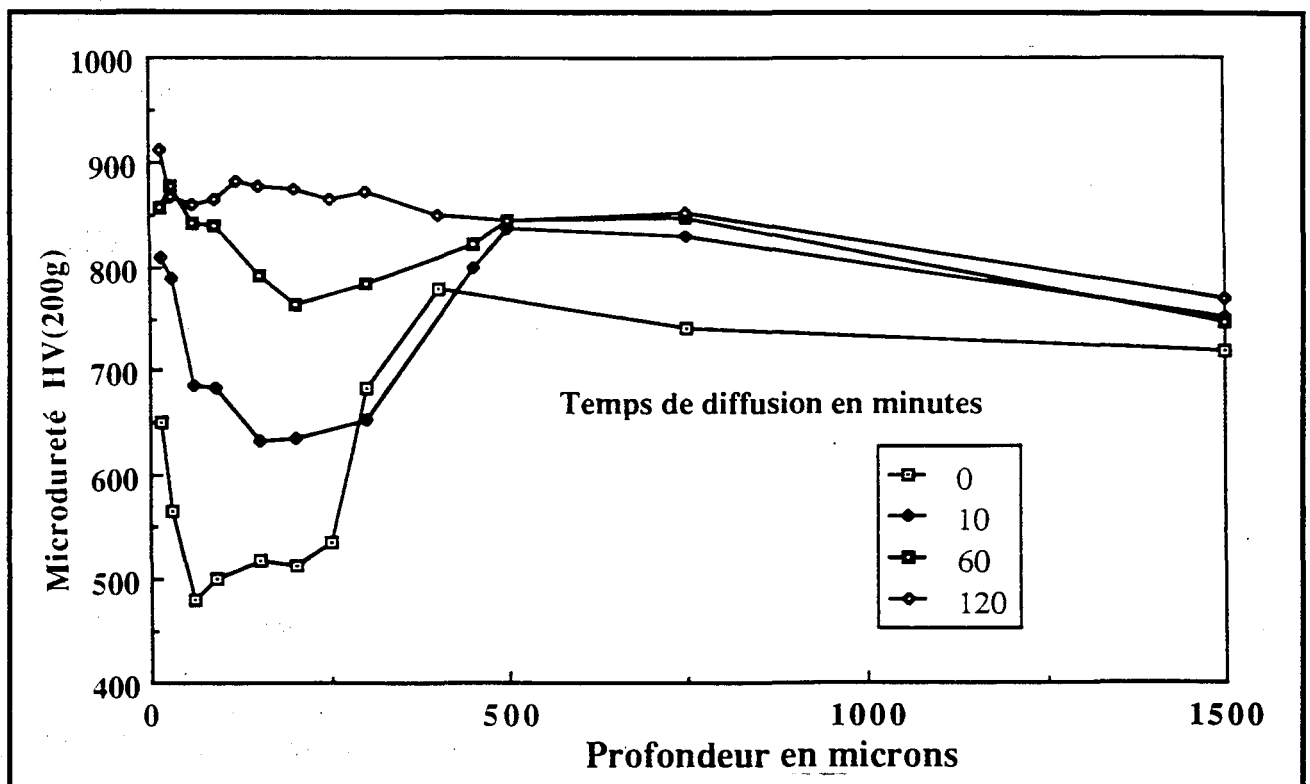


Figure II.26 : Evolution du profil de microdureté en fonction de la durée de la période de diffusion, la température d'enrichissement comme celle de diffusion est égale à 1000°C, la durée d'enrichissement est de 45 minutes pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

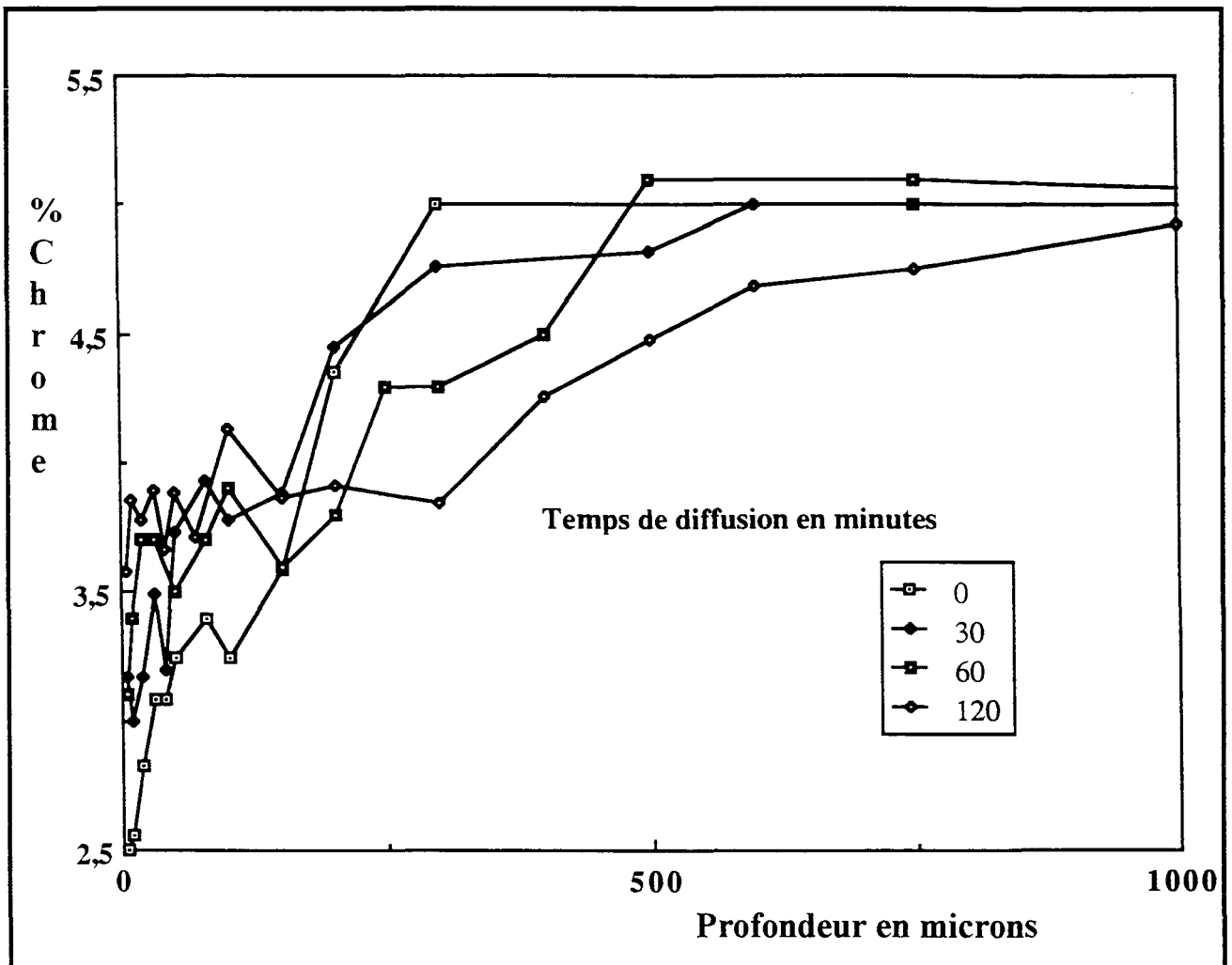


Figure II.27 : Evolution du profil de concentration en chrome en solution solide austénitique en fonction de la durée de diffusion, la température d'enrichissement comme celle de diffusion est égale à 1000°C, la durée d'enrichissement est de 45 minutes, pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

CONCLUSION

La période de diffusion permet d'ajuster la microstructure superficielle aux caractéristiques de la zone carburée visées : profil de concentration en carbone, nature, taille, fraction et répartition des carbures, profondeur carburée ... Les propriétés de cette zone sont en interaction directe avec ces caractéristiques.

Le carbone diffuse sous l'effet de son gradient de concentration de la surface vers le coeur et fait évoluer la nature du domaine de précipitation.

Prenons pour exemple, une période de diffusion de 60 minutes après la période d'enrichissement en carbone qui conduit à la répartition de la zone carburée en un seul domaine de précipitation des carbures de type M_7C_3 , fins et répartis de façon homogène. La surface possède une concentration équivalente à celle de l'acier Z100CDV5 qui peut s'avérer optimale du point de vue des propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue.

La concentration en chrome dans la solution est constante et les carbures de type M_7C_3 sont stables.

Les concentrations en carbone et en chrome mesurées deviennent inférieures aux limites de solubilité du diagramme d'équilibre Fer-Carbone-Chrome, et il est possible de contrôler la concentration en carbone par la durée du maintien en température. On peut ainsi diminuer la proportion d'austénite résiduelle et accroître la dureté, par conséquent rechercher l'optimum entre la résistance à l'usure et la résistance à la fatigue.

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence une corrélation entre la microstructure superficielle et la cinétique d'enrichissement en carbone de l'acier Z38CDV5.3 qui se décompose en différents stades d'enrichissement :

- **un stade I** où le flux de carbone transféré est constant et ne dépend que de l'apport de carbone par la réaction chimique carburante à l'interface gaz / solide. Il n'y a pas d'interaction entre la vitesse de transfert et la microstructure. Cet enrichissement correspond à l'apport de carbone en solution solide austénitique.

Dès que la solution solide austénitique est saturée en carbone (fin du stade d'enrichissement I à flux constant), il se produit une fine précipitation de carbures de type M_7C_3 .

La poursuite de l'enrichissement conduit à la formation du domaine de précipitation des carbures de type M_3C et M_7C_3 , par une croissance relativement importante de la précipitation des carbures de type M_3C . Le flux de carbone transféré diminue alors fortement en fonction de l'état d'avancement de la précipitation (**stade intermédiaire**). Le flux de carbone transféré devient dépendant de la vitesse de diffusion du carbone dans la solution solide et de la vitesse de précipitation des carbures, elle-même liée à la vitesse de diffusion des éléments constituant les carbures. La fin de ce stade correspond à une précipitation importante de carbures de type M_3C à la surface.

- **un stade d'enrichissement II** où le flux de carbone transféré diminue plus lentement, car les carbures tendent à former un film superficiel. Il est très inférieur au flux transféré au cours du stade I.

La cinétique d'enrichissement comporte un premier régime où l'accroissement de la prise de masse est linéaire, le flux de carbone transféré ne dépend que de l'apport par la réaction chimique carburante à l'interface gaz / solide. Dans un second régime, la saturation de la solution solide austénitique et la précipitation des carbures se traduisent par une allure de la prise de masse de type parabolique.

Le passage par ces stades d'enrichissement détermine une répartition de la zone carburée en trois domaines de précipitation, respectivement à partir de la surface :

- **M_3C ,**

- $M_3C + M_7C_3$,
- M_7C_3 .

dont les limites des domaines, sont conformes à celles publiées dans la littérature par B.P.L.[56] pour les alliages Fer - Carbone - Chrome.

La zone carburée présente un gradient de concentration en carbone résultant de la diffusion du carbone de la surface vers le coeur, et de concentration en éléments d'alliage par précipitation des carbures. Ces gradients de concentration permettent d'interpréter un profil de microdureté présentant de faibles valeurs en sous-couche dues à la présence importante d'austénite résiduelle.

Après la période d'enrichissement l'acier Z38CDV5.3 est constitué d'une succession de domaines de précipitation avec des propriétés distinctes. La réalisation du traitement de carburation en deux étapes successives, l'une d'enrichissement et l'autre de diffusion du carbone, a pour objectif ***d'ajuster la microstructure superficielle aux sollicitations en service.***

Pendant la période de diffusion, le profil de concentration en carbone, la nature, la taille, la fraction et la répartition des carbures, la profondeur carburée évoluent. Une période de diffusion de 60 minutes après la période d'enrichissement en carbone conduit à la répartition de la zone carburée en un seul domaine de précipitation des carbures de type M_7C_3 , fins et répartis de façon homogène, de composition sensiblement équivalente à celle de l'acier Z100CDV5.

La concentration en chrome dans la solution est constante et les carbures de type M_7C_3 sont stables. Le carbone diffuse sous l'effet de son gradient de concentration de la surface vers le coeur.

Les concentrations en carbone et en chrome deviennent alors inférieures aux limites de solubilité du diagramme d'équilibre Fer - Carbone - Chrome. *La vitesse de diffusion du carbone est plus rapide que l'établissement des équilibres thermodynamiques conduisant à la mise en solution des carbures de type M_7C_3 .* La durée de la période de diffusion permet d'ajuster la concentration en carbone en solution à la valeur désirée. *Il est possible d'associer une concentration en carbone en solution inférieure à la limite de solubilité pour la précipitation des carbures de type M_7C_3 et ainsi de rechercher l'optimum entre la résistance à l'usure et la résistance à la fatigue.*

Le **Tableau II.8** résume la relation entre le mécanisme d'enrichissement en carbone à l'interface gaz / solide et l'état de précipitation dans le matériau. La répartition des domaines de précipitation des carbures en fonction de la profondeur après la période d'enrichissement, est récapitulée **Tableau II.9**.

Traitement de carburation à 1000°C

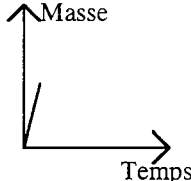
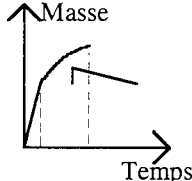
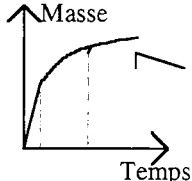
	Stade I	Intermédiaire	Stade II
Aspects cinétiques : 2 stades			
Aspects métallurgiques de la surface	1 Enrichissement de la solution d'austénite 2 début de la précipitation de M_7C_3	Précipitation de $M_3C + M_7C_3$	Précipitation de (importante) M_3C
Concentration en carbone en solution solide austénitique	de 0,4 à 1%	1,1%	1,2%
Concentration totale en carbone	de 0,4 à 1,1%	de 1,2 à 1,3%	de 1,3 à 6,6 *%
Microdureté de surface HV(200g)	de 800 à 900 HV élevée (si %C<0,7)	de 400 à 500 HV faible	de 550 à 650 HV intermédiaire

Tableau II.8 : Corrélation entre l'enrichissement en carbone à la surface et l'état de précipitation dans le matériau

(*) La précipitation des carbures à la surface peut aller jusqu'à la formation d'un film de cémentite alliée M_3C (6,67% de concentration en carbone)

Profondeur (Microns)	0 à 80	80 à 200	200 à 300
Description zone carburée	M_3C	$M_7C_3 + M_3C$	M_7C_3
% Carbone en solution austénitique	1,2%	1,1%	0,9%
% Chrome en solution austénitique	< 3,5%	3,5 à 4%	5 à 4%

Tableau II.9 : Répartition des domaines de précipitation en fonction de la profondeur carburée pour un traitement de carburation réalisé à la température de 1000°C pendant 45 minutes et pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

CHAPITRE III

MISE EN OEUVRE DE LA GAMME DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET THERMOCHIMIQUES DE L'ACIER Z38CDV5.3

CHAPITRE III

MISE EN OEUVRE DE LA GAMME DE TRAITEMENTS THERMIQUES ET THERMOCHIMIQUES DE L'ACIER Z38CDV5.3

INTRODUCTION

Après avoir défini une gamme de traitements thermiques et thermochimiques (Chapitre I), mis en évidence le processus de formation et de contrôle de la précipitation des carbures (Chapitre II), nous allons établir avec précision les limites de réalisation d'une gamme "optimisée" de traitements thermiques et thermochimiques de l'acier Z38CDV5.3.

Ces limites sont déterminées par des études comparatives menées conjointement sur la microstructure et la cinétique, et par la modélisation du traitement de carburation.

Compte tenu de la dépendance entre d'une part, la microstructure et, d'autre part, les propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue, nous allons en premier lieu déterminer les paramètres du traitement de carburation qui conduisent à une précipitation des carbures la plus fine et la plus homogène possible.

Afin d'obtenir une vitesse maximale de transfert du carbone dans l'état solide, l'influence de la composition de l'atmosphère gazeuse est mise en évidence par l'examen des courbes thermogravimétriques, de l'évolution du flux de transfert à l'interface gaz / solide et de la vitesse de précipitation.

Afin de prévoir les effets du traitement de carburation, nous allons examiner les moyens de mettre en place la **modélisation** des phénomènes de diffusion et de précipitation. Les **essais industriels** devront permettre de juger de la **faisabilité du traitement de carburation** de l'acier Z38CDV5.3, par le propane à la pression atmosphérique.

L'amélioration du compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité nécessite la réalisation d'un traitement de revenu. Les conditions de mise en oeuvre doivent prendre en compte les différences de microstructure entre le coeur et la surface enrichie en carbone. Ces éléments font l'objet d'une étude comparative.

L'objectif du traitement de nitruration est d'améliorer la résistance à la fatigue. L'établissement d'un état de contraintes résiduelles de compression est subordonné à la détermination des limites de l'enrichissement en azote. Le comportement de l'acier vis à vis du traitement de nitruration peut être influencé par la précipitation superficielle des carbures

Annexe III.

Des essais de résistance à l'usure réalisés par le CETIM de Senlis (Messieurs Peyre et Pavy), présentés en **Annexe IV**, permettent de qualifier la résistance à l'usure par abrasion.

I INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LE TRAITEMENT DE CARBURATION

I.1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

I.1.1 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA MICROSTRUCTURE

a) Influence de la température d'enrichissement en carbone

La température du traitement d'enrichissement en carbone exerce une influence importante sur la microstructure de précipitation en modifiant **Figure III.1** :

- le nombre de carbures précipités et leur répartition :

- pour une température de l'ordre de 950°C, les carbures sont nombreux et uniformément répartis,

- pour une température supérieure à 1025°C, les carbures précipitent uniquement dans les joints de grain, leur dispersion est très hétérogène. L'augmentation de la température correspond à une disparition des sites de précipitation dans le grain.

- la taille des carbures, l'augmentation de la température se traduit par un accroissement de la taille des carbures, qui prennent une forme plus allongée de type lamellaire.

Le phénomène de précipitation est basé sur un processus de germination et croissance^[64] : la formation d'un précipité passe par la création d'un germe ayant atteint une taille critique qui lui permet de se stabiliser et de croître sous la forme d'un carbure. Une augmentation de la température conduit à une augmentation de la taille critique du germe, le nombre de germes diminue alors. Au voisinage des imperfections de structure, l'énergie nécessaire à la formation d'un germe de taille critique est plus faible, ce qui permet d'interpréter un phénomène de précipitation plus hétérogène, plus particulièrement localisé aux joints de grains pour les températures supérieures ou égales à 1025°C.

La croissance des carbures alliés de type M_3C , M_7C_3 et $M_{23}C_6$ est contrôlée par la vitesse de diffusion du chrome^[65]. La diffusion étant un phénomène thermiquement activé, la taille de ces carbures augmente avec la température.

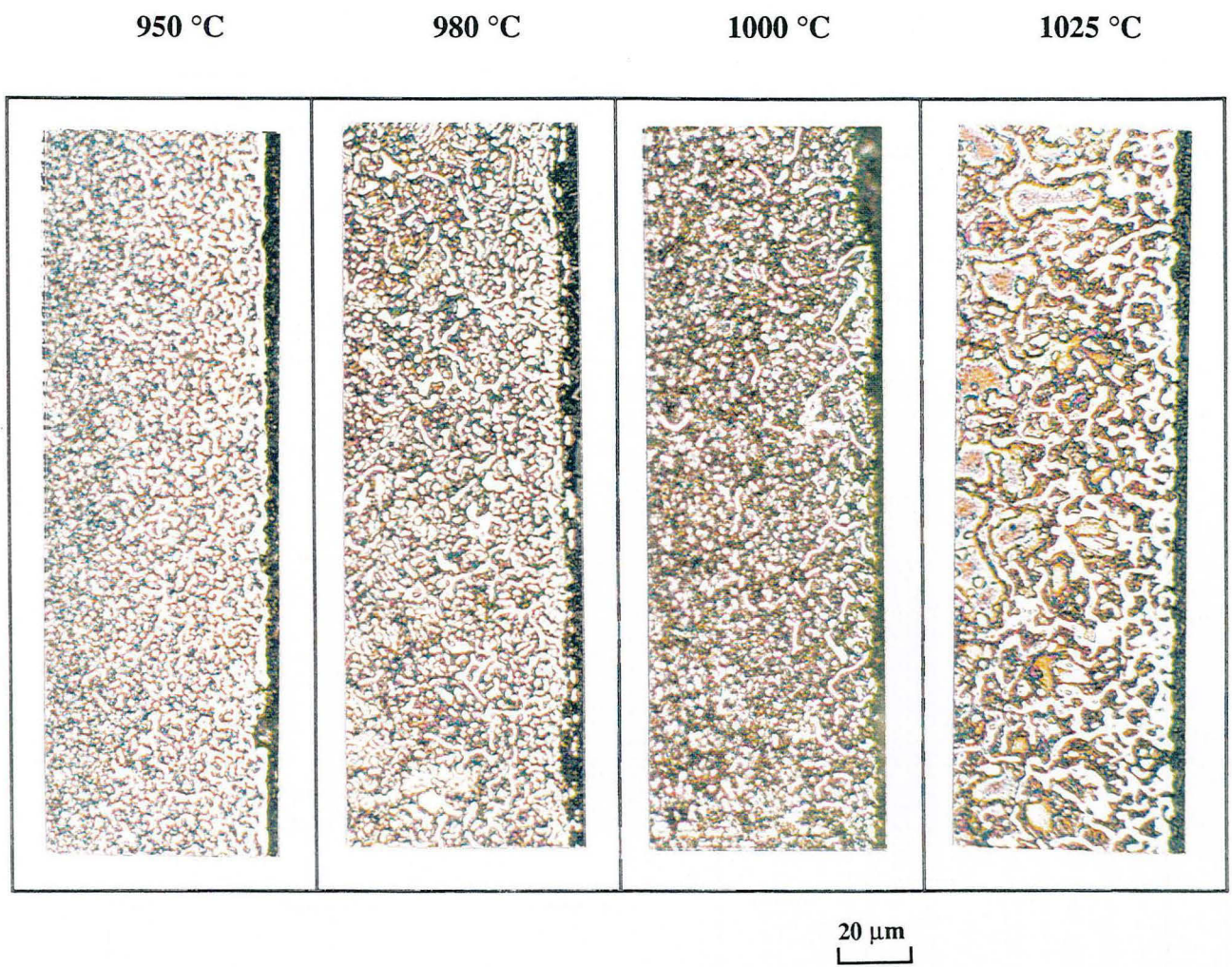


Figure III.1 : Evolution de la microstructure de précipitation de la zone carburée en fonction de la température d'enrichissement, la durée d'enrichissement dépend de la température, elle est choisie pour une profondeur de précipitation constante de 300 Microns :

Température de traitement :	Durée de traitement :
950	85
980	50
1000	45
1025 (°C)	32 Minutes

le débit de propane est de 10 CC/Min, le débit d'azote hydrogéné est de 200 CC/Min

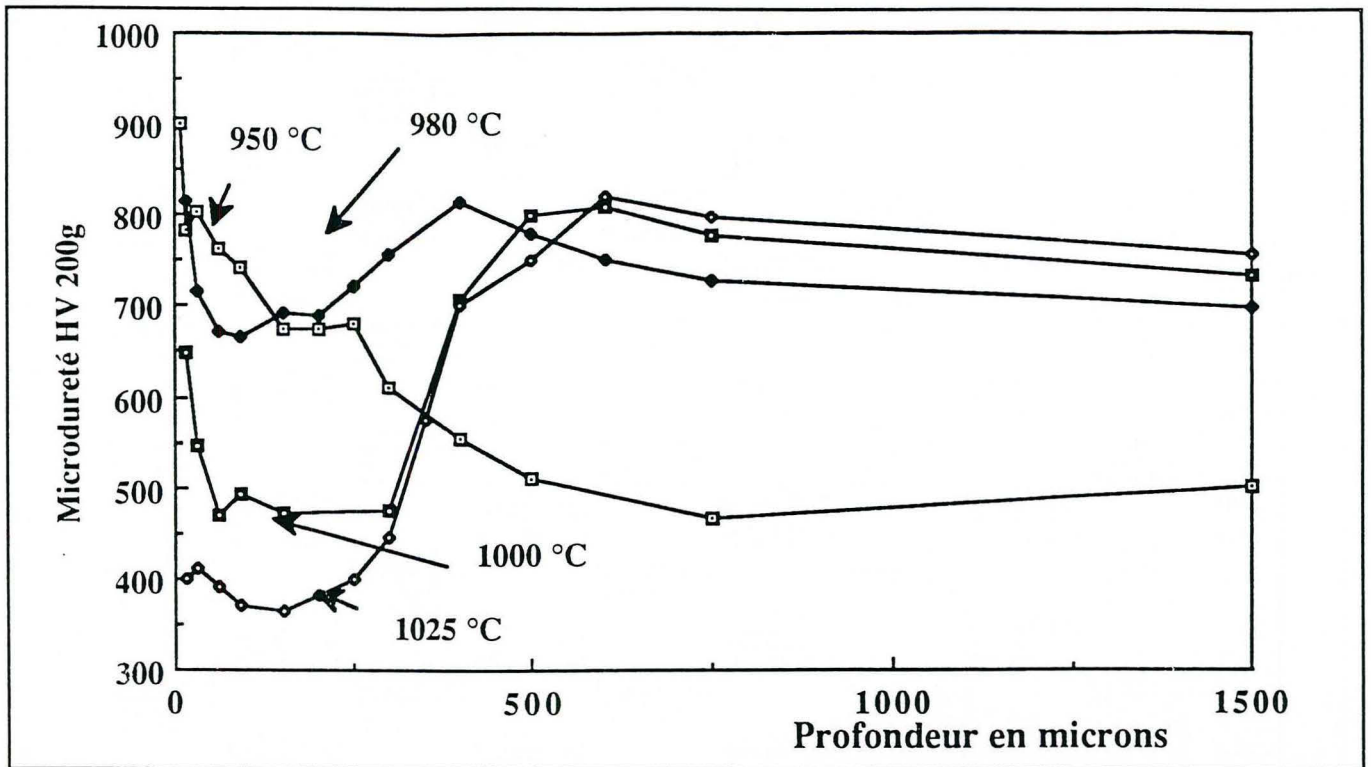


Figure III.2 : Evolution des profils de microdureté en fonction de la température d'enrichissement

Température	: 950	980	1000	1025 (°C)
Durée de traitement	: 85	50	45	32 (Minutes)

Le débit de propane est de 10 CC/Min, le débit d'azote hydrogéné est de 200 CC/Min

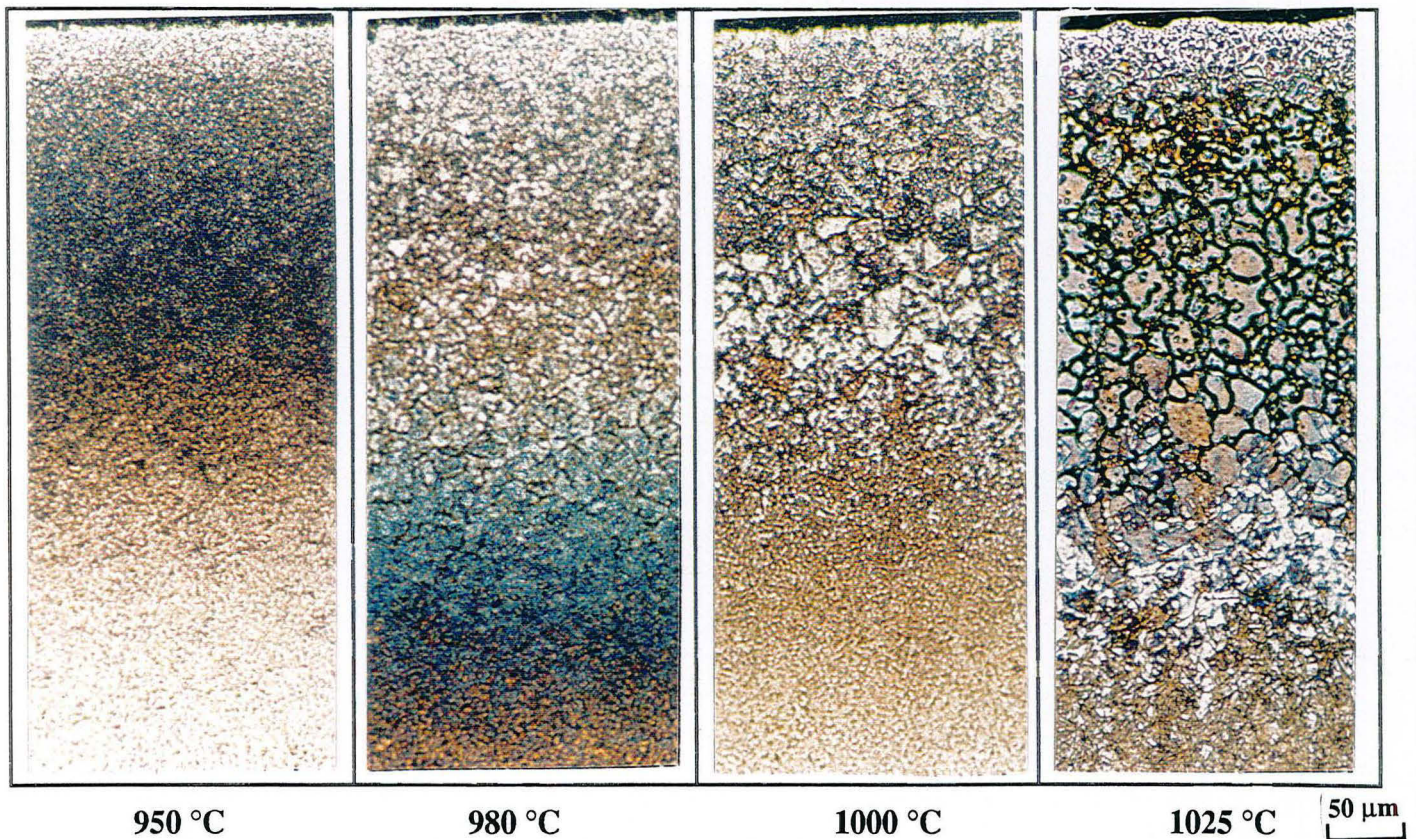


Figure III.3 : Evolution de la microstructure en fonction de la température d'enrichissement (métallographies optiques d'une zone carburée)

Métallographies optiques :
attaque chimique
de Murakami

attaque chimique
de Villela (cf annexe I)

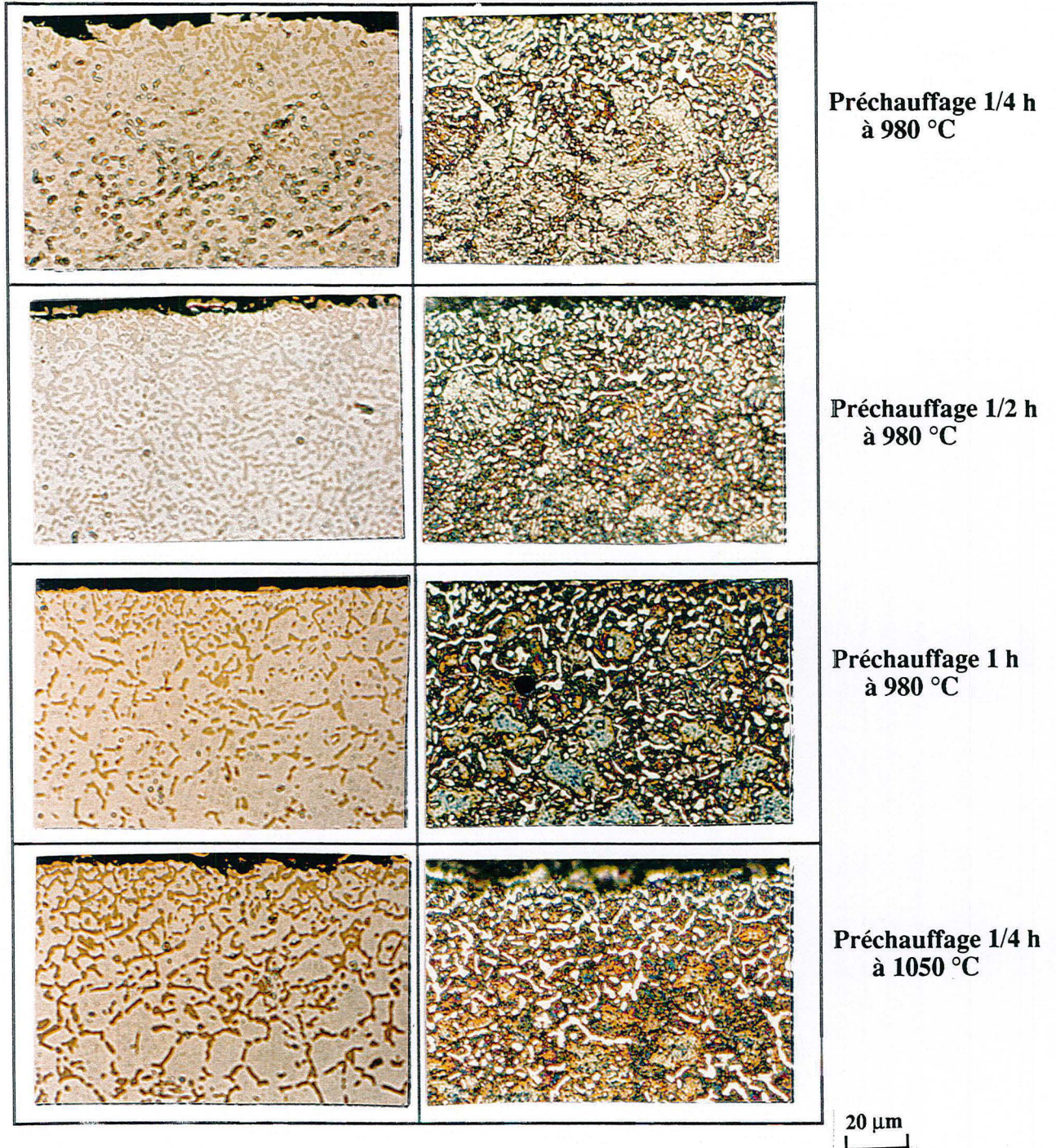


Figure III.4 : Evolution de la microstructure de précipitation en fonction de la nature du préchauffage, pour une température d'enrichissement de 980°C, pour une durée d'enrichissement de 50 minutes, pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

L'évolution du profil de microdureté en fonction de la température **Figure III.2**, met en évidence une diminution de la microdureté dans la zone carburée, fonction de la température d'enrichissement : elle passe de 800 à 400 HV(200g), lorsque la température varie de 950 à 1025°C. L'observation des métallographies optiques permet de montrer que la zone de faible microdureté correspond à la présence de larges "plages" d'austénite résiduelle **Figure III.3**.

La solubilité du carbone dans la solution solide austénitique s'accroît avec la température : la limite de solubilité du carbone pour la précipitation des carbures de type M_3C passe de 1 % à 950°C, à 1,3 % à 1025°C. Il en résulte une diminution de la fraction de carbures précipités. L'accroissement des concentrations en carbone et en éléments d'alliage dans la solution solide conduit à une diminution de la température de transformation martensitique et par conséquent à un accroissement de la quantité d'austénite résiduelle.

b) Influence d'un maintien en température avant l'enrichissement en carbone

Pour une température d'enrichissement en carbone donnée, le passage à des températures plus élevées ou à des durées de maintien trop longues avant d'effectuer le traitement d'enrichissement en carbone, se traduit par :

- la disparition d'un nombre important de sites de précipitation et une baisse de la fraction de carbures précipités **Figure III.4**,
- une diminution de la dureté résultant de l'accroissement de la quantité d'austénite résiduelle.

Ces effets sont équivalents à une augmentation de la température d'enrichissement, l'évolution du profil de microdureté est similaire **Figure III.5**.

Ce résultat permet de montrer que le nombre de carbures susceptibles de croître, c'est à dire le nombre de germes de taille critique formés pendant la période d'enrichissement en carbone, dépend de "l'histoire thermique" subie avant le traitement de carburation, pouvant correspondre à une disparition de certains germes (particulièrement de ceux dispersés dans les grains).

Une augmentation de la température puis une diminution de celle-ci avant le traitement d'enrichissement exerce une influence sur la microstructure de précipitation qui dépend de la température maximale atteinte.

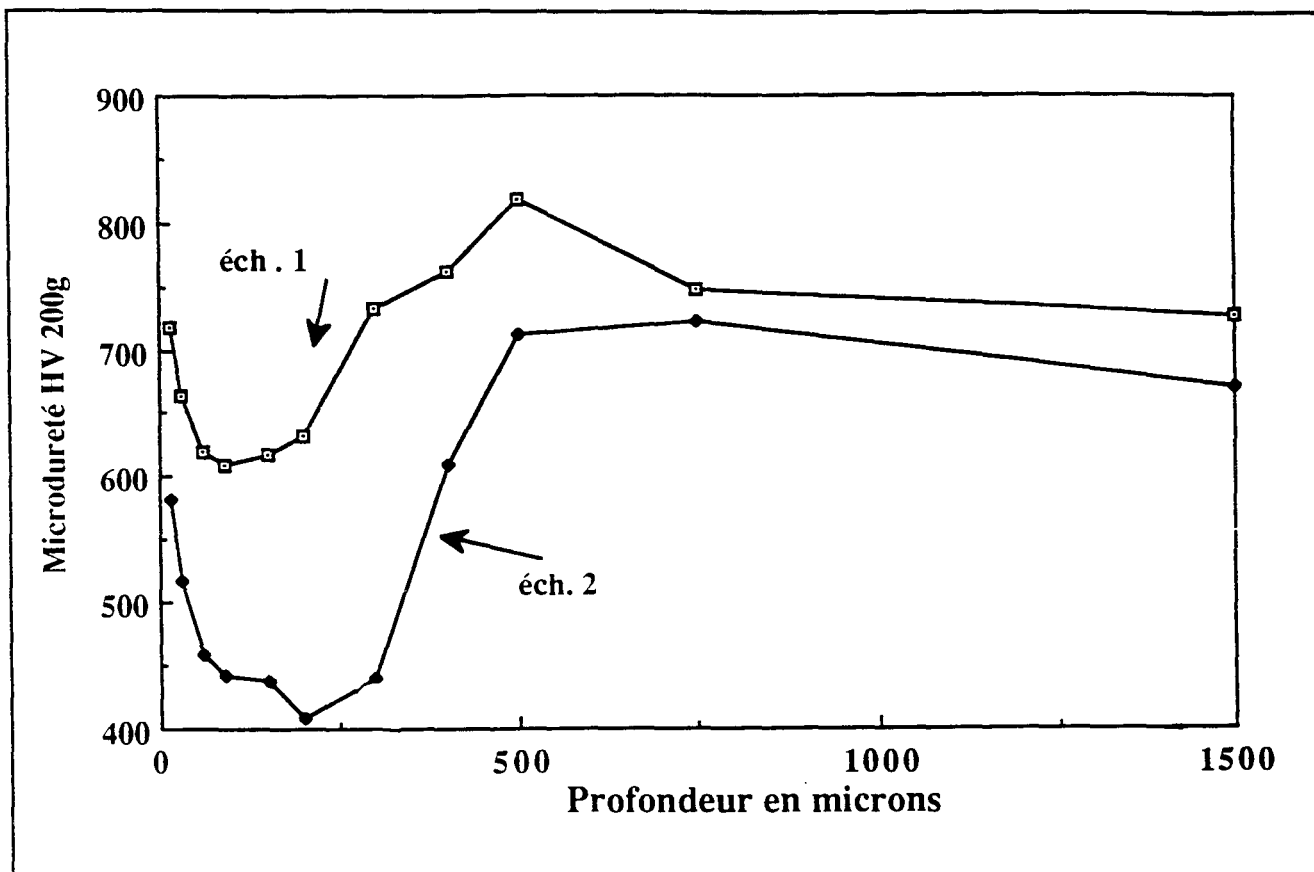


Figure III.5 : Evolution du profil de microdureté en fonction de la nature du préchauffage :

- éch 1 : 1/4 heure à 1000°C,

- éch 2 : 1/4 heure à 1050°C

La température d'enrichissement est de 980°C, pour une durée d'enrichissement de 50 minutes pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

c) Influence de la température de diffusion

Rappelons que la période de diffusion a pour but de faire évoluer la nature de la précipitation et ses caractéristiques. A partir d'une certaine durée de diffusion, les carbures de type M_3C précipités pendant la période d'enrichissement en carbone, se transforment pour former un seul domaine de précipitation des carbures de type M_7C_3 .

L'augmentation de la température après la période d'enrichissement (qui passe de 950 à 1000°C), pour la période de diffusion, conduit à une répartition des carbures équivalente à celle obtenue sans augmentation de la température pendant la période de diffusion **Figure III.6**. Ce résultat s'interprète par le fait que la transformation des carbures de type M_3C en carbures de type M_7C_3 s'avère un phénomène de substitution. Les carbures substitués présentent donc les mêmes caractéristiques de répartition que les carbures dont ils sont issus.

Notons que les carbures de type M_7C_3 sont sensiblement stables. L'augmentation de la durée de diffusion conduit certains carbures, les plus fins, à se rassembler selon un mécanisme de coalescence.

La durée de diffusion comme la température n'exerce pas une influence majeure sur la microstructure de précipitation des carbures de type M_7C_3 .

CONCLUSION

Ces résultats mettent en évidence l'influence des conditions opératoires sur la microstructure de précipitation.

Le nombre de germes susceptibles de développer des carbures s'avère d'autant plus important qu'on limite la température avant et pendant la période d'enrichissement en carbone. Après la période de diffusion, l'obtention de la précipitation des carbures de type M_7C_3 la plus fine et la plus homogène, est conditionnée à un contrôle des paramètres opératoires avant et pendant la période d'enrichissement : la durée de préchauffage est courte (inférieure à 30 minutes) et la température d'enrichissement est choisie égale à 950°C.

La température de diffusion n'exerce pas une influence notable sur la répartition des carbures, elle ne permet donc pas de modifier une mauvaise répartition des carbures. Dans le but de réduire la durée globale du traitement, la température de diffusion peut être fixée à la valeur maximale de la température de trempe des zones non carburées. Cette température est déterminée pour un bon compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité (Cf Chapitre II), établie entre 1000 et 1025°C.

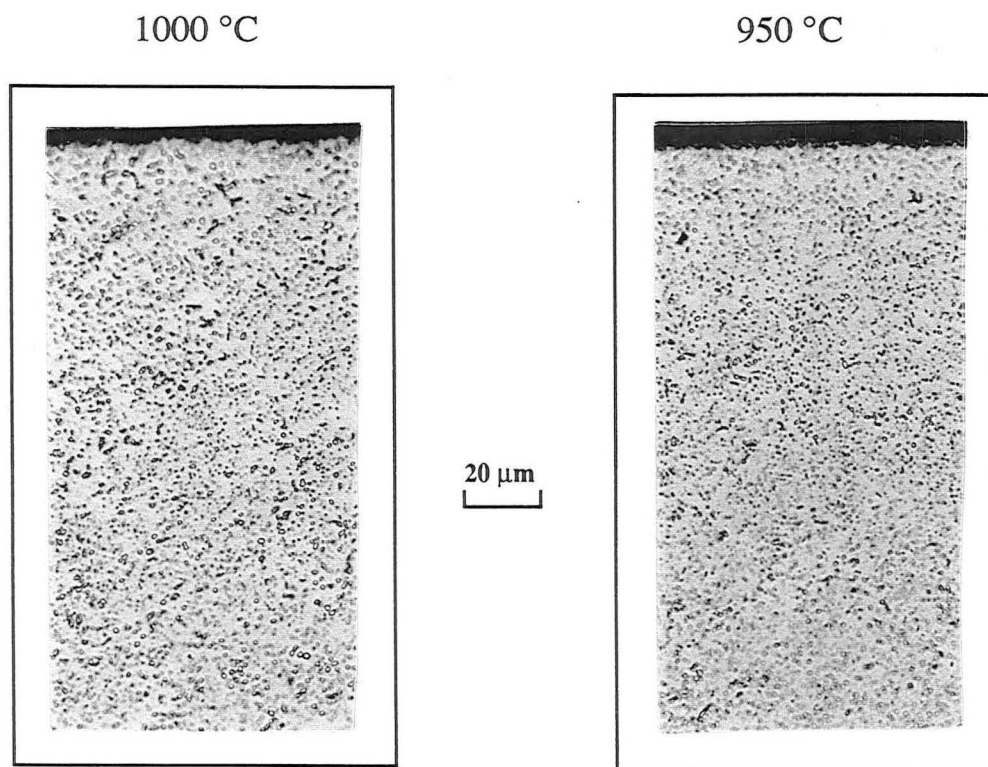


Figure III.6 : Evolution de la microstructure de précipitation des carbures M_7C_3 de la zone carburée en fonction de la température de diffusion, pour une température d'enrichissement de 950°C, pour un débit de propane de 150 CC/Min et un débit d'azote hydrogéné de 500 CC/Min

Température d'enrichissement	950 °C	950 °C
Température de diffusion	1000 °C	950°C
Durée d'enrichissement (Minutes)	10	10
Durée de diffusion (Minutes)	60 *	60
Profondeur carburée (mm)	1,1	0,85
Concentration superficielle en carbone %	0,6	0,6

(*) dont 20 minutes de transition de la température de 950 à 1000°C

I.1.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VITESSE DE PRECIPITATION

Nous avons montré que la cinétique de précipitation se divise en différents stades corrélés à la microstructure de précipitation superficielle (Cf **Chapitre II**) :

- un stade I où le flux de carbone transféré est constant et correspond à un enrichissement de la solution solide austénitique jusqu'à la saturation de celle-ci, une fine précipitation de carbures de type M_7C_3 apparaît ensuite. *L'enrichissement ne dépend que de l'apport de carbone par la réaction chimique carburante.*
- un stade intermédiaire où le flux de carbone transféré décroît en fonction du degré de précipitation des carbures de type $M_7C_3 + M_3C$,
- un dernier stade où le flux diminue au cours de la croissance des carbures de type M_3C déjà fortement précipités. *La diffusion du carbone limite l'enrichissement.*

Les courbes de prise de masse du carbone en fonction du temps **Figure III.7**, représentent l'évolution de ces stades d'enrichissement en fonction de la température.

a) Influence de la température dans le stade M_7C_3

La partie linéaire de la courbe de prise de masse (**stade I**), est sensiblement **indépendante de la température**. La variation de la température entre 950 et 1025°C, n'exerce pas d'influence sur le flux de carbone transféré **Tableau III.1**.

En effet, **l'enrichissement en carbone dans ce stade n'est fonction que de la quantité de carbone apportée par la réaction chimique carburante à l'interface gaz / solide** : les analyses par chromatographie de l'atmosphère du réacteur montrent que pour un débit de propane donné, la composition en réactifs carburants est sensiblement équivalente quelle que soit la température (comprise entre 950 et 1025°C). Les flux transférés sont par conséquent égaux.

Température (°C) d'enrichissement en carbone	Flux (x 10 ⁻⁹ g/mm ² .s)
950	19
980	22
1000	21
1025	20

Tableau III.1 : Evolution du flux de carbone en fonction de la température dans le stade de précipitation des carbures M_7C_3 (stade I), les débits de propane et d'azote hydrogéné sont constants et respectivement égaux à 10 et 200 CC/Min

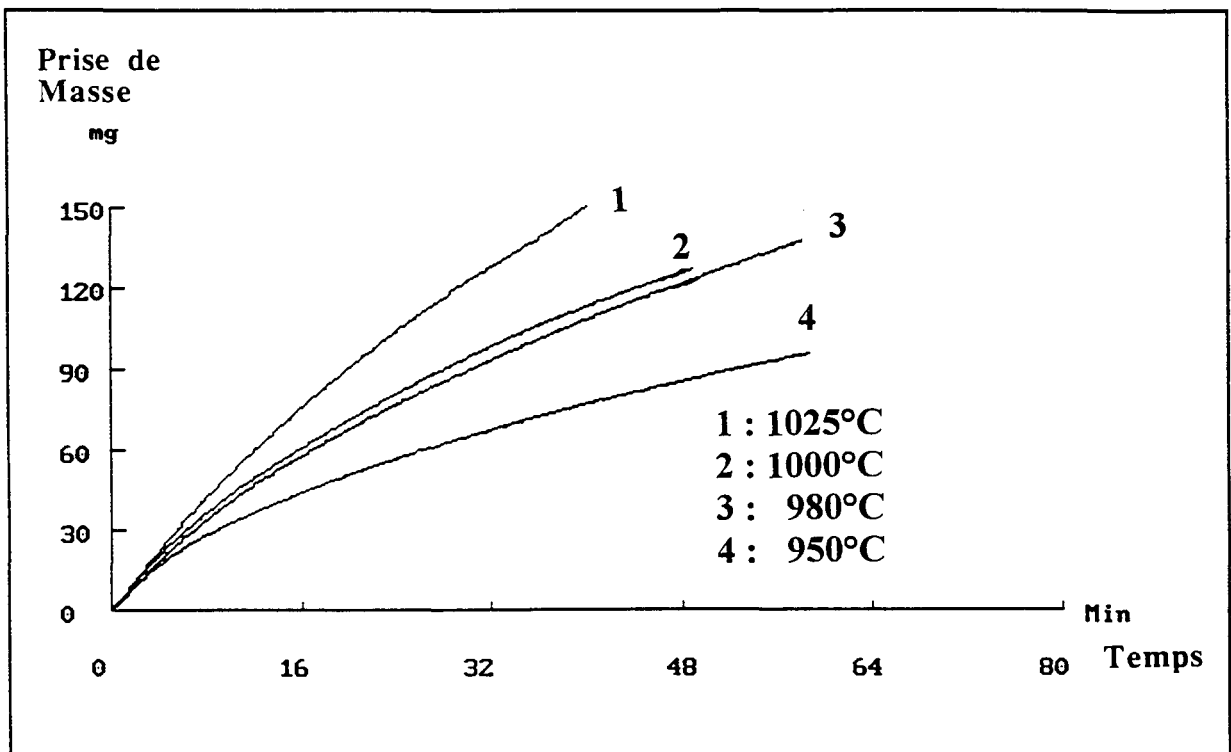


Figure III.7 : Evolution de la cinétique de prise de masse en fonction de la température d'enrichissement pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 500 CC/Min

La durée de ce stade d'enrichissement à flux constant est liée à la vitesse de saturation de la solution solide austénitique. L'augmentation de la température conduit à une durée plus longue car :

- la solubilité du carbone s'accroît et il est nécessaire d'enrichir davantage pour saturer la solution solide,
- la vitesse de diffusion dans le solide s'accélère, s'opposant ainsi à l'augmentation de la concentration en carbone à la surface et donc à la saturation de la solution solide.

b) Influence de la température dans les stades $M_7C_3 + M_3C$ et M_3C

La poursuite de l'enrichissement (stades de précipitation $M_7C_3 + M_3C$ et M_3C) correspond à une influence importante de la température sur la cinétique de transfert du carbone, le flux de carbone transféré s'accroît avec la température, de même la durée du stade $M_7C_3 + M_3C$.

Nous avons établi que le flux de carbone transféré diminue en fonction de l'état d'avancement de la précipitation, le flux de carbone devient dépendant des vitesses de précipitation des carbures et de diffusion du carbone dans la solution solide. L'augmentation de la température conduisant à un accroissement de la vitesse de diffusion dans le solide se traduit par un accroissement du flux de transfert du carbone.

Une température d'enrichissement en carbone de 950°C conduit à une optimisation de la microstructure de précipitation, mais pas de la cinétique de transfert du carbone, plus faible qu'à 1025°C. La vitesse de diffusion dans le solide limite la vitesse de transfert du carbone.

L2 INFLUENCE DE LA DUREE D'ENRICHISSEMENT

Dans le stade d'enrichissement II correspondant à la précipitation des carbures de type M_3C **Figure III.8**, nous avons fait varier la durée d'enrichissement en carbone pour examiner l'évolution de la microstructure et déterminer la durée d'enrichissement optimale.

L'examen de la microstructure de précipitation **Figure III.9**, permet de montrer une évolution structurale semblable au phénomène de coalescence de précipités : **le nombre de carbures décroît tandis que la taille moyenne des particules augmente**, les plus petites particules dans le grain disparaissent au profit de la croissance de celles dans les joints de grain.

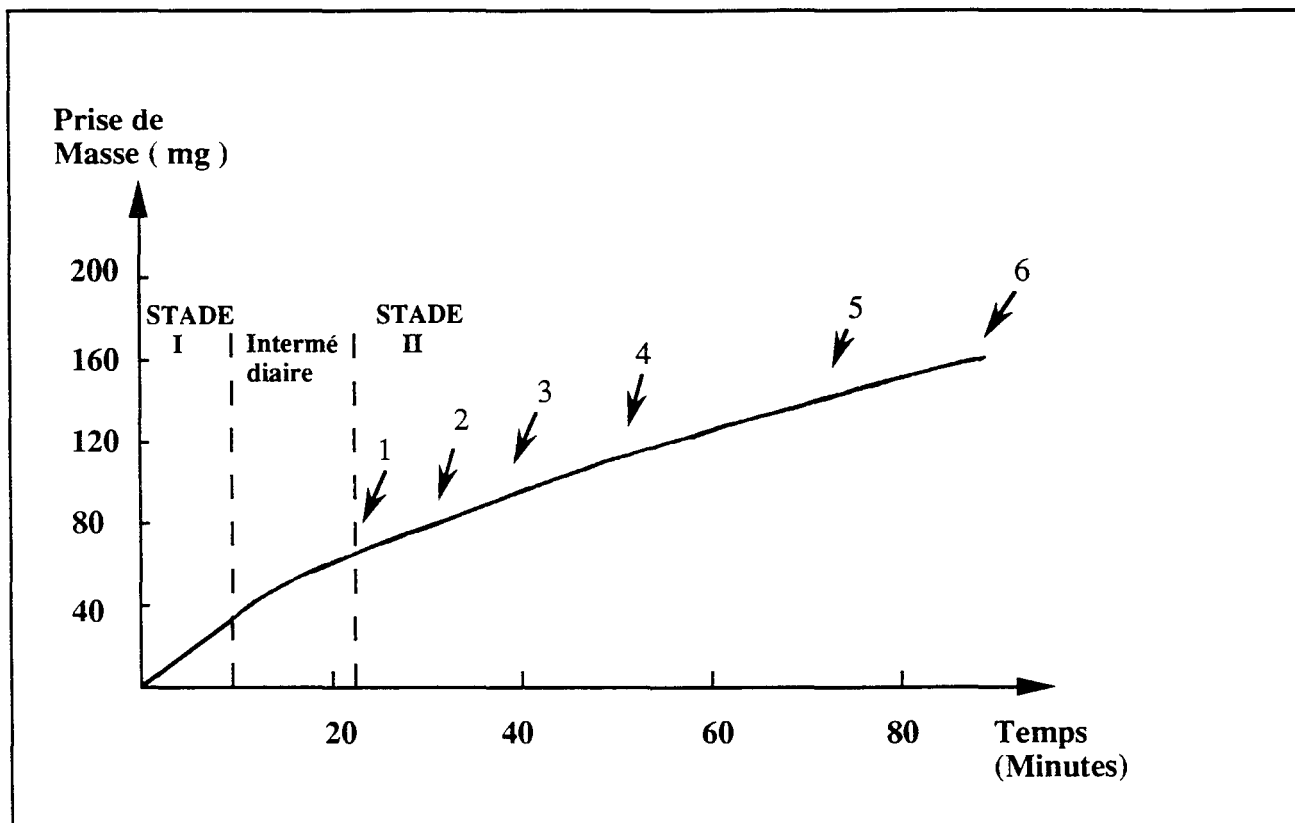


Figure III.8 : Courbe thermogravimétrique à la température de 1000°C

Les interruptions des traitements sont notées par une flèche 1, 2, 3, 4, 5 et 6 pour des durées de traitement de 20, 35, 40, 55, 75 et 90 minutes et pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

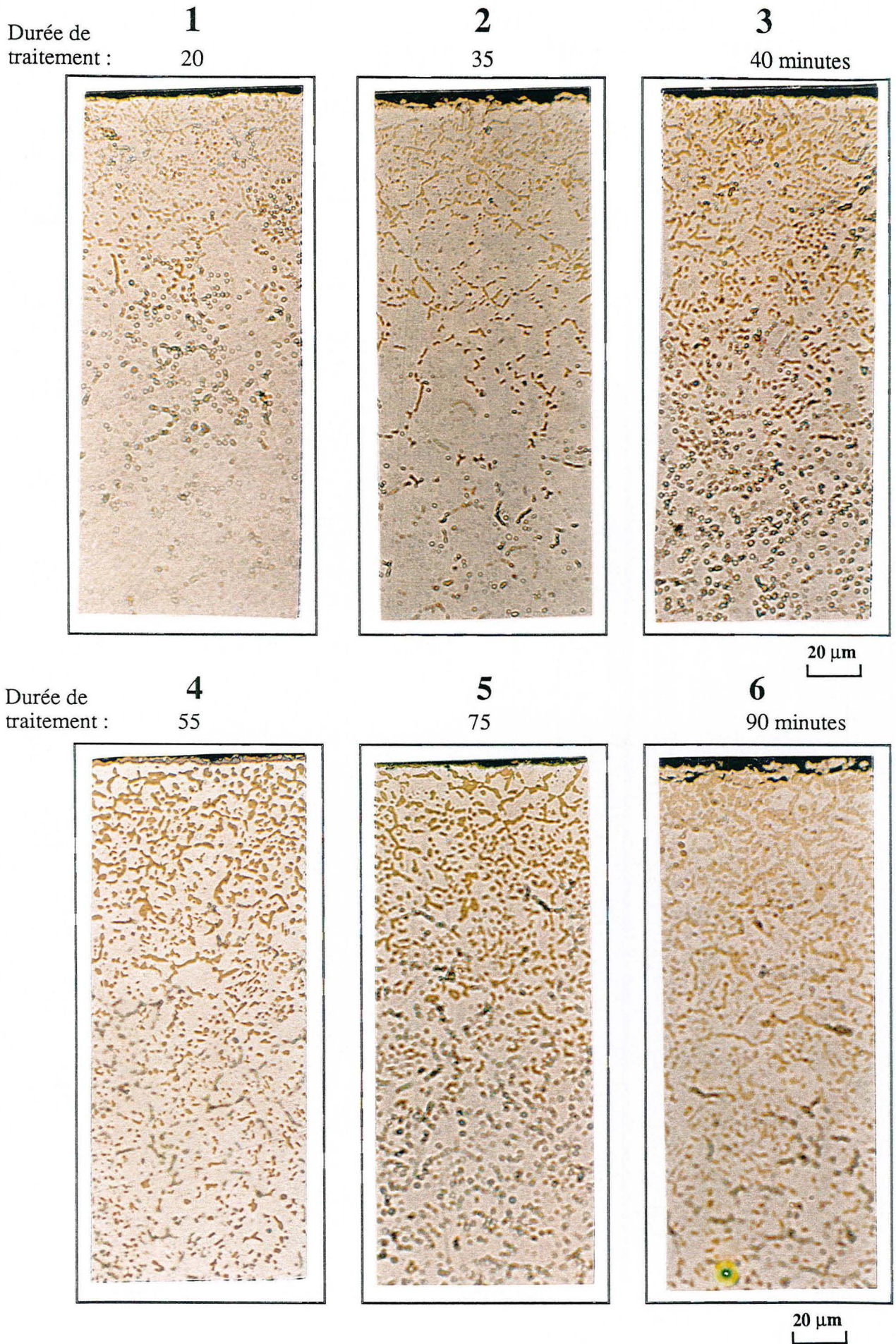


Figure III.9 : Evolution de la microstructure de précipitation des carbures M_3C dans la zone carburée en fonction de la durée d'enrichissement des traitements 1, 2, 3, 4, 5 et 6 : 20, 35, 40, 55, 75 et 90 minutes (métallographies optiques)

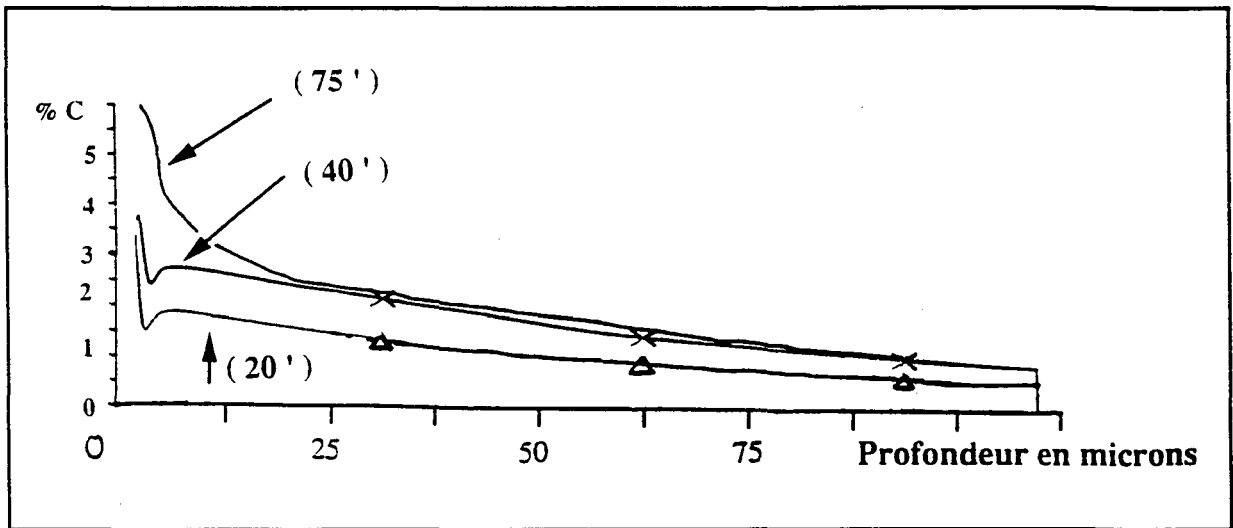


Figure III.10 : Evolution des profils de concentration totale en carbone mesurés par spectrométrie à décharge lumineuse en fonction de la durée d'enrichissement des traitements : 20, 40 et 75 minutes (traitements 1, 3 et 5), pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

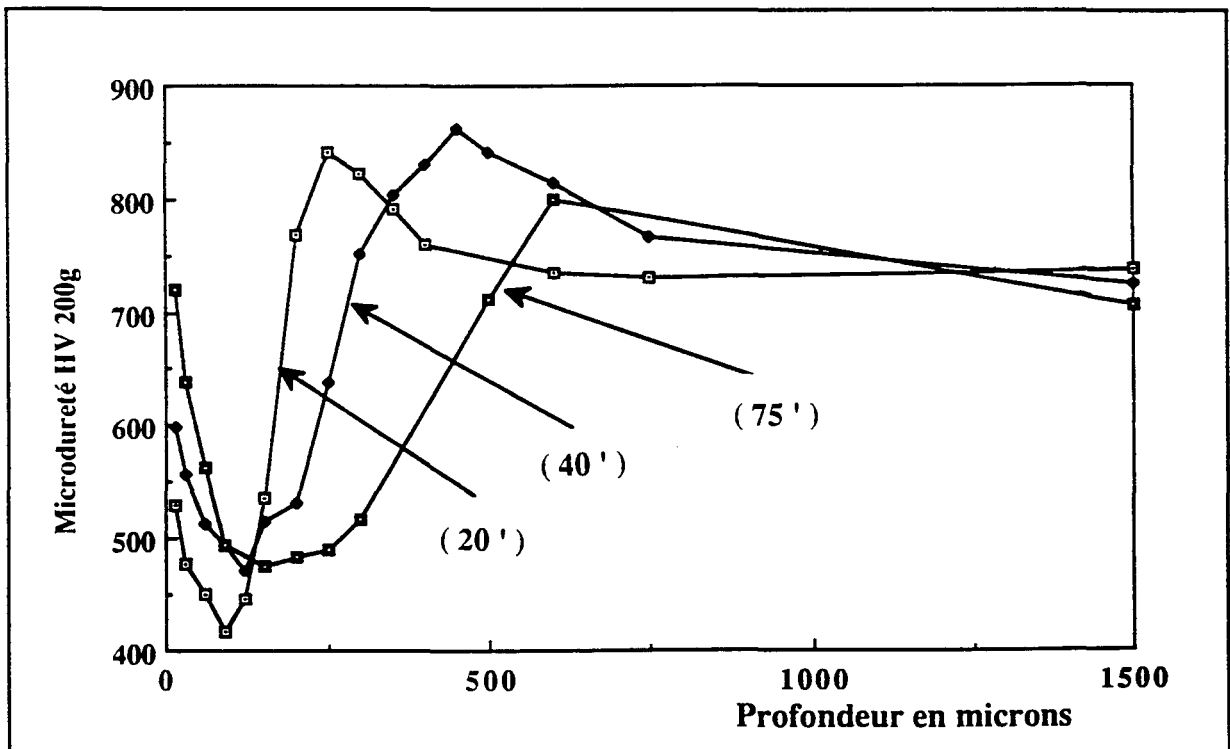


Figure III.11 : Evolution des profils de microdureté en fonction de la durée d'enrichissement des traitements : 20, 40 et 75 minutes (traitements 1, 3 et 5), pour un débit de propane de 10 CC/Min et d'azote hydrogéné de 200 CC/Min

La force motrice de la transformation est la tendance du système à réduire son énergie libre en diminuant la surface totale des carbures^[66].

Les profils de concentration totale en carbone mesurés par spectrométrie à décharge lumineuse **Figure III.10**, témoignent d'une croissance de la fraction de carbures précipités lorsque la durée d'enrichissement augmente, à la différence d'un véritable phénomène de coalescence. Ces profils montrent que pour des durées d'enrichissement supérieures à 40 minutes, la croissance de la fraction de carbures précipités se concentre sur les 25 premiers microns de profondeur. Il en résulte un accroissement de la dureté superficielle **Figure III.11** (de 530 à 730 HV(200g) à 15 microns de profondeur) car :

- l'appauvrissement de la matrice en éléments d'alliage conduit à une augmentation de la température de transformation martensitique (M_s) et donc à une réduction de la quantité d'austénite résiduelle,
- ces carbures ont une dureté élevée (de l'ordre de 1000 HV).

L'augmentation de la précipitation des carbures de type M_3C se traduit par un appauvrissement conséquent de la solution solide d'austénite en éléments d'alliage. Les carbures qui précipitent alors, deviennent moins riches en éléments d'alliage. La cémentite de type M_3C alliée en chrome et en molybdène tend vers une cémentite de type Fe_3C . Comme le chrome et le molybdène sont des éléments de faible vitesse de diffusion relativement au carbone, ils limitent la vitesse de croissance des carbures. La vitesse de croissance des carbures est alors plus rapide dans les zones où les teneurs en éléments d'alliage sont les plus faibles, notamment à la surface. Le profil de concentration totale en carbone **Figure III.10** témoigne d'une forte croissance de la précipitation des carbures à la surface pour des durées d'enrichissement supérieures à 40 minutes.

L'enrichissement en carbone favorise alors la précipitation des carbures à la surface où leur vitesse de précipitation est plus rapide.

Notons que la concentration totale en carbone à la surface atteint une valeur de l'ordre de 6,6%, égale à celle contenue dans la cémentite. La surface présente un film superficiel de cémentite M_3C de l'ordre de 5 à 10 microns d'épaisseur, pour des durées d'enrichissement supérieures à 75 minutes. Le flux de transfert du carbone à l'interface gaz / solide continue à décroître faiblement.

Il est impératif de limiter la durée d'enrichissement pour éviter une croissance de la taille moyenne des particules qui s'effectue au détriment du nombre total de carbures.

La répartition de la précipitation des carbures de type M_7C_3 formés pendant la période de diffusion est liée à la durée du traitement d'enrichissement Figure III.12 : les carbures sont plus fins et plus nombreux après la période de diffusion lorsque la durée d'enrichissement est plus courte.

Ce résultat confirme l'analyse faite précédemment : la microstructure de précipitation finale des carbures de type M_7C_3 , dépend des paramètres opératoires de la période d'enrichissement, c'est à dire de la période de formation des carbures de type M_3C . La période de diffusion correspond à la substitution des carbures de type M_3C par les carbures de type M_7C_3 , ils présentent donc les mêmes caractéristiques.

Rappelons que les carbures de type M_7C_3 sont sensiblement stables.

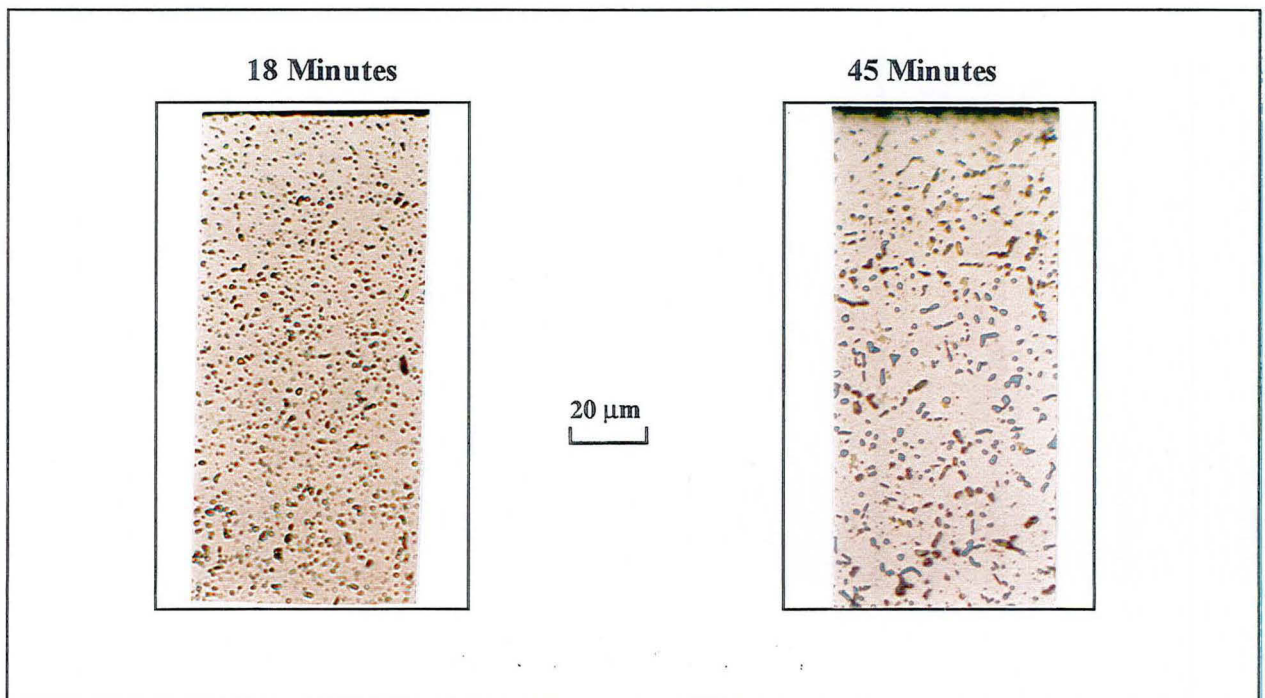


Figure III.12 : Evolution de la microstructure de précipitation des carbures de type M_7C_3 dans la zone carburée après la période de diffusion en fonction de la durée d'enrichissement, pour une température d'enrichissement et de diffusion de 1000°C et une durée de diffusion de 120 minutes (métallographies optiques)

I.3 INFLUENCE DE LA COMPOSITION DU MELANGE GAZEUX

Le mélange gazeux circulant dans le réacteur se compose :

- du gaz carburant : le **propane**,
- du gaz support : l'**azote hydrogéné** (contenant 6% d'hydrogène). Le gaz support permet de modifier la concentration du gaz carburant et le taux de renouvellement de l'atmosphère gazeuse dans le réacteur. Ce gaz ne participe pas à la réaction chimique carburante.

L'évolution de la prise de masse en fonction du temps permet de mettre en évidence l'influence de la composition du mélange gazeux à l'entrée du réacteur sur le flux de transfert de carbone à la surface de l'échantillon.

I.3.1 INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ SUPPORT

Les courbes thermogravimétriques **Figure III.13** montrent un faible accroissement de la vitesse de transfert du carbone lorsque le débit d'azote augmente, le débit de propane étant constant. L'augmentation du débit de gaz support a pour effet de produire un renouvellement plus fréquent des molécules à l'interface gaz / solide. Dans ces conditions, le transfert de matière dans le solide n'est pas limité par le transport de matière en phase gazeuse mais par la réaction chimique à l'interface gaz / solide.

I.3.2 INFLUENCE DU DEBIT DE PROPANE

Le débit de propane exerce une influence prépondérante sur la cinétique de transfert du carbone. Nous allons interpréter cette influence en fonction des stades d'enrichissement, caractérisant la courbe de prise de masse en fonction du temps **Figure III.14**.

Au cours du premier stade d'enrichissement caractérisé par un accroissement linéaire de la prise de masse en fonction du temps (courbes 5 et 6 **Figure III.14**), correspondant à un enrichissement de la solution solide austénitique, puis à la fine précipitation des carbures de type M_7C_3 , le flux de carbone transféré ne dépend que de la quantité de carbone apportée par la réaction chimique carburante à l'interface gaz / solide. *Une augmentation du débit de propane, c'est à dire du nombre d'espèces susceptibles de participer à la réaction carburante à l'interface gaz / solide, conduit à une augmentation du flux de carbone transféré.* Le flux de

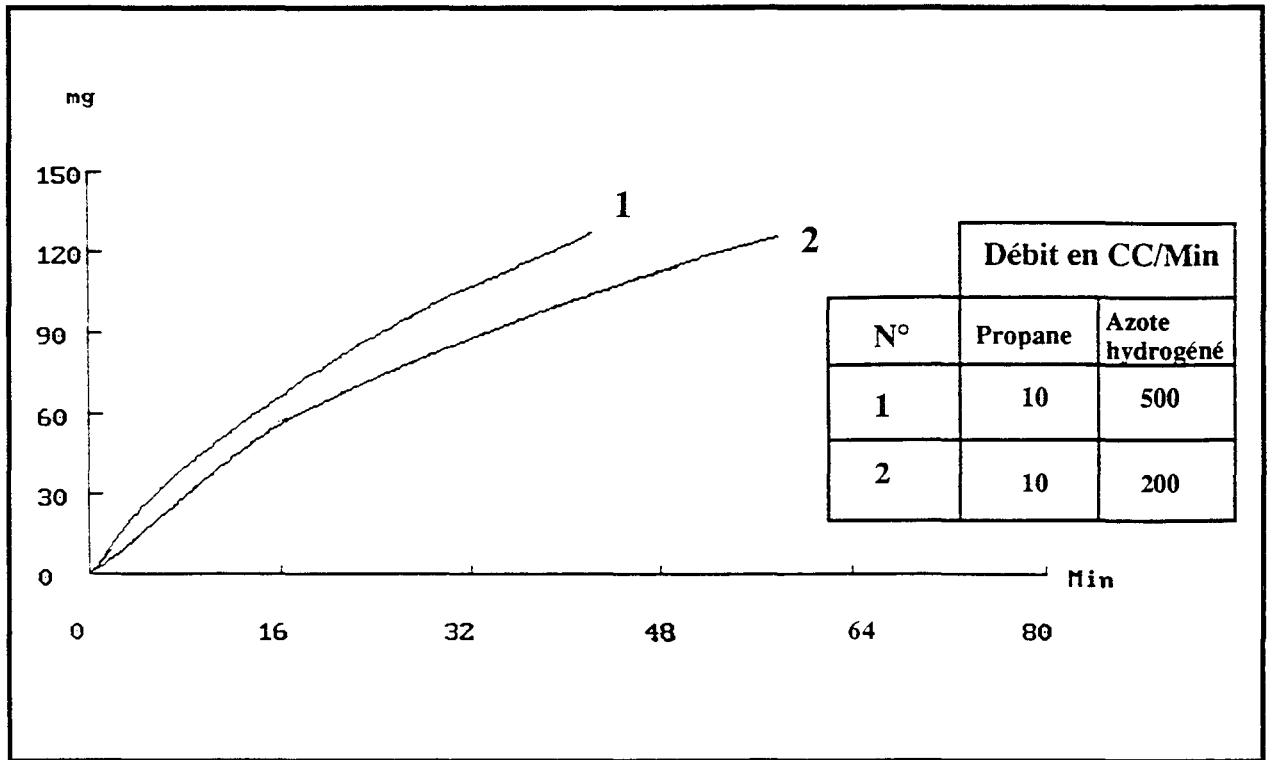


Figure III.13 : Evolution de la cinétique de prise de masse en fonction du temps pour différents débits de gaz support (azote hydrogéné), pour une température d'enrichissement de 1000°C

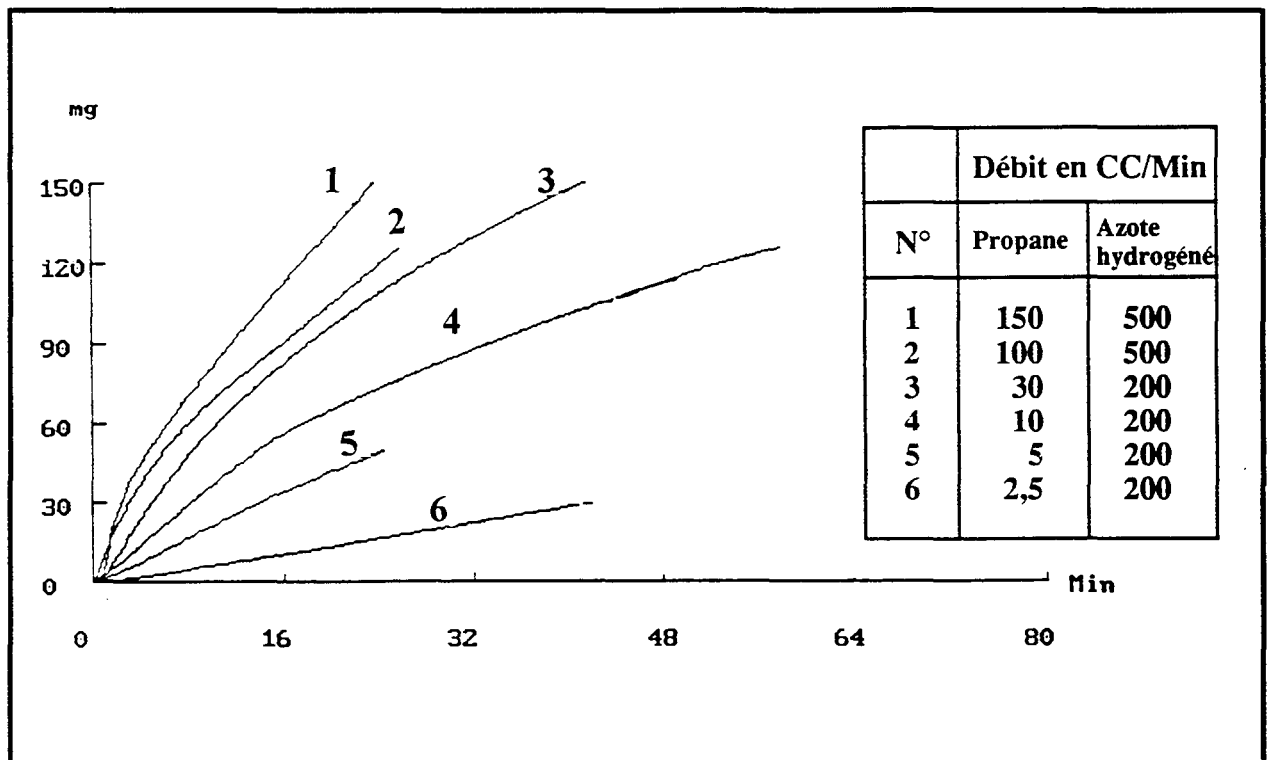


Figure III.14 : Evolution de la cinétique de prise de masse en fonction du temps pour différents débits de propane, pour une température d'enrichissement de 1000°C

transfert du carbone, c'est à dire la pente à la courbe de prise de masse rapportée à la surface de l'échantillon, augmente proportionnellement au débit de propane.

La durée de ce stade étant liée à la vitesse de saturation de la solution solide austénitique en carbone, un débit de propane croissant se traduit par une saturation plus rapide, mise en évidence par une forte réduction de la durée de ce stade. *Elle est réduite à une minute avec un débit élevé en propane* (de l'ordre de 100 CC/Minute, au lieu de 10 minutes pour un débit de 10 CC/Minute) (respectivement courbes 2 et 4 **Figure III.14**).

Au cours des autres stades d'enrichissement (précipitation de $M_7C_3 + M_3C$ et M_3C), l'accroissement du débit de propane conduit à une augmentation du flux de carbone transféré (courbes 1, 2, 3 et 4 **Figure III.14**).

Le flux de carbone s'accroît jusqu'à une certaine limite, pour un débit de propane au delà duquel les courbes de prise de masse sont presque équivalentes (débit de propane supérieur ou égal à 30 CC/Minute courbes 1, 2 et 3 **Figure III.14**).

*L'existence d'un débit de propane à partir duquel la vitesse de transfert n'est plus améliorée, montre qu'alors, seules les vitesses de précipitation des carbures et de diffusion du carbone dans la solution solide limitent le transfert du carbone (courbe 1 **Figure III.14**). L'accroissement de prise de masse prend une allure parabolique. Le transfert du carbone à l'interface gaz / solide s'effectue avec une vitesse maximale. La réaction chimique à l'interface gaz / solide n'est plus l'étape limitante.*

Un débit élevé en propane à l'entrée du réacteur permet d'obtenir une vitesse maximale de transfert du carbone à l'interface gaz / solide et ainsi de réduire la durée d'enrichissement (à une durée de l'ordre de 10 minutes). Nous nous plaçons dans les conditions où seule la diffusion dans le solide limite l'enrichissement en carbone. Il n'y a plus de résistance de transfert due à la réaction chimique. Le gain économique est incontestable, de plus ces conditions conduisent à une microstructure de précipitation optimale, en évitant une évolution de la microstructure de précipitation semblable au phénomène de coalescence.

Notons que corrélativement, l'évolution du profil de concentration totale en carbone témoigne d'une forte croissance de la fraction de carbures précipités à la surface (profils 1 et 2 **Figure III.15**). Une augmentation du débit de propane permet d'obtenir une importante fraction de carbures précipités dans un temps réduit, et d'éviter la diminution du nombre de carbures au profit de la coalescence de ceux dispersés dans les joints de grain.

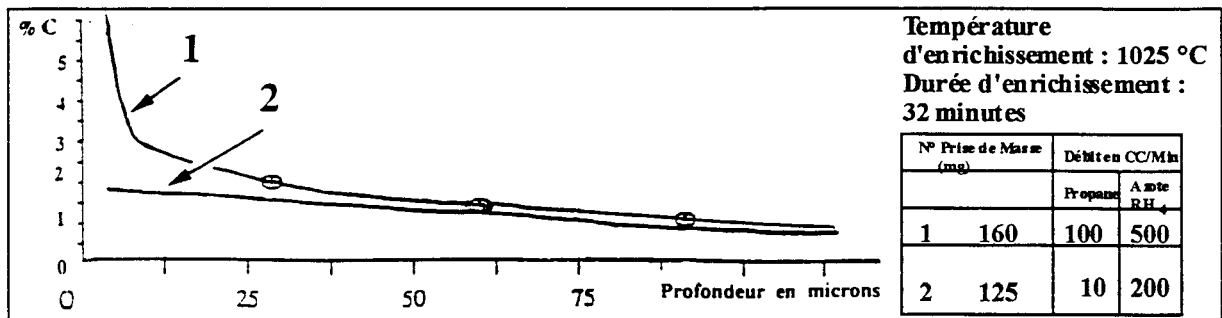


Figure III.15 : Evolution du profil de concentration totale en carbone mesuré par spectrométrie à décharge lumineuse en fonction de la composition du mélange gazeux à l'entrée du réacteur

II DEFINITION DU CYCLE DE CARBURATION

Le cycle de carburation est effectué en deux étapes, une période d'enrichissement suivie d'une période de diffusion.

La période d'enrichissement est réalisée dans les conditions optimales de transfert du carbone, telles que la réaction chimique n'est pas l'étape limitante (Cf paragraphe précédent I.3.2). Les carbures précipitent dès le début du traitement, la concentration superficielle en carbone en solution est égale à la limite de solubilité. A l'issue de la période d'enrichissement, la zone carburée présente un gradient de précipitation et de concentration en chrome.

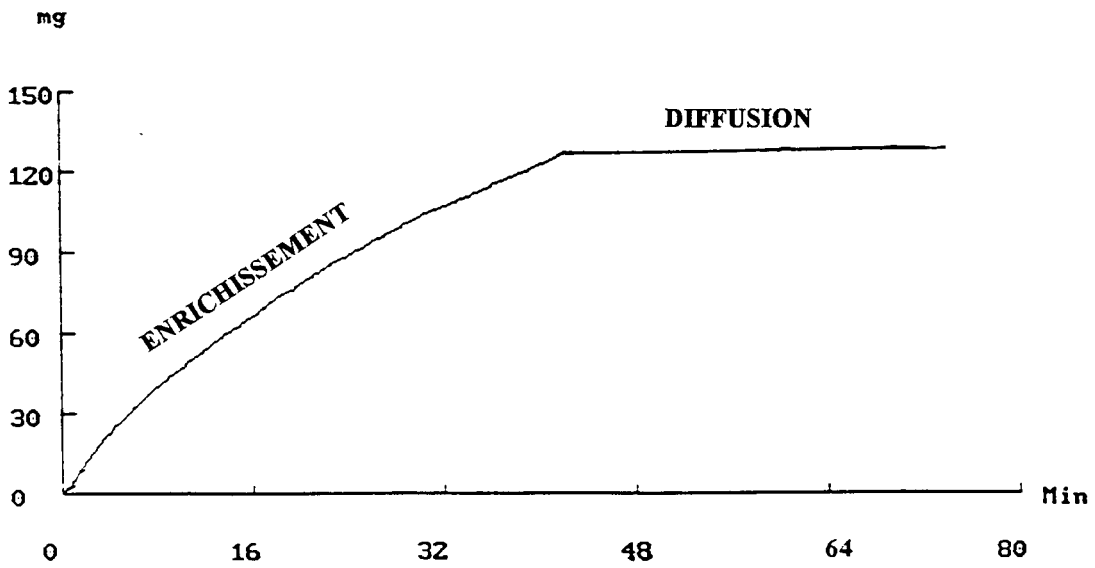
La période de diffusion correspond à un flux de transfert du carbone à la surface égal à zéro. Cette période vise à ajuster la microstructure superficielle à l'objectif fixé :

- profil de concentration en carbone,
- nature de la précipitation et fraction volumique de cette précipitation caractérisée par la concentration totale en carbone et la concentration en chrome en solution,
- profondeur carburée.

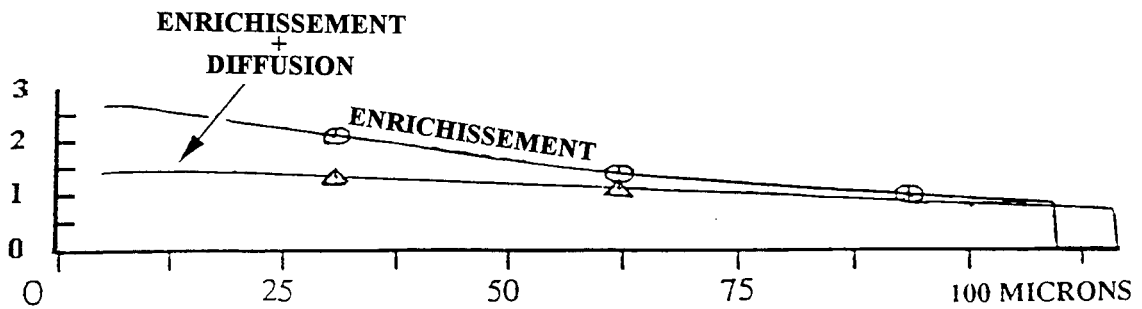
L'objet de cette partie est de mettre au point des méthodes de calcul permettant de prévoir le cycle de carburation.

L'étude se scinde en deux parties, une première partie traite du phénomène de diffusion du carbone, tandis que la seconde examine le phénomène de précipitation. Précisons que la modélisation du phénomène de précipitation n'est pas notre propos car ce sujet fait l'objet d'une thèse en cours de réalisation^[67].

EVOLUTION DE LA PRISE DE MASSE EN FONCTION DU TEMPS

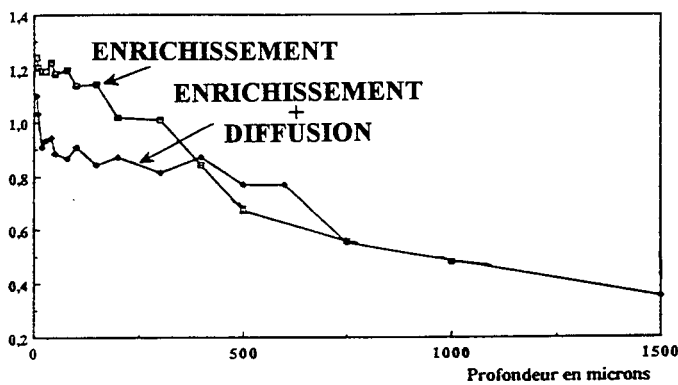


EVOLUTION DU PROFIL DE CONCENTRATION TOTALE EN CARBONE



EVOLUTION DU PROFIL DE CONCENTRATION EN SOLUTION

POUR LE CARBONE :



POUR LE CHROME :

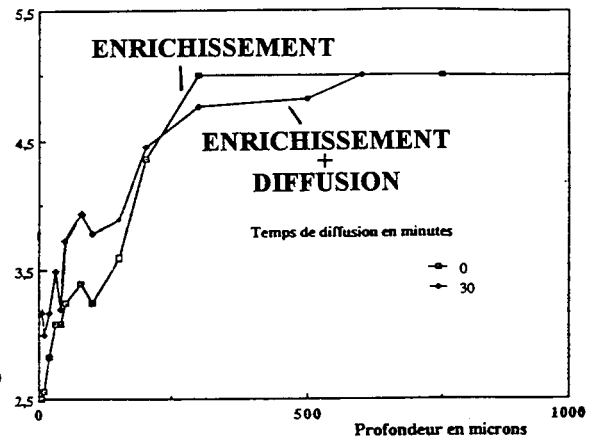


Figure III.16 : Evolution de la prise de masse, du profil de concentration totale en carbone, des profils de concentration en carbone et en chrome en solution après la période de diffusion (température : 1000°C) (Prise de masse en mg, concentrations en pourcentage de masse)

La **Figure III.16** montre l'évolution des différents paramètres après les périodes d'enrichissement et de diffusion :

- phénomène de diffusion : concentration en carbone en solution,
- phénomène de précipitation : concentration en chrome en solution, concentration totale en carbone.

II.1 PHENOMENE DE DIFFUSION DU CARBONE

L'optimisation de la composition du mélange gazeux permet de réduire la durée de la période correspondant à l'enrichissement de la solution solide austénitique puis à la fine précipitation des carbures de type M_7C_3 (stade I), à environ 1 minute. Ce stade est alors négligé et la précipitation des carbures de type M_3C est considérée apparaître dès le début du traitement.

Dans ces conditions, la diffusion du carbone s'effectue dans des conditions optimales : il n'y a plus de résistance de transfert due à la réaction chimique : **la seule résistance est le transfert du carbone dans la pièce.** Nous avons donc appliqué des modèles de diffusion du carbone en solution solide austénitique pour prévoir le profil de concentration en carbone en solution solide.

II.1.1 PRESENTATION DU MODELE DE DIFFUSION DANS LE SYSTEME BINAIRE FER-CARBONE

Le calcul des profils de concentration en carbone en solution solide austénitique est établi sur la base de la résolution des équations de diffusion dans le **système binaire Fer-Carbone**^[39-41].

Les équations de Fick^[68] pour lesquelles $C(X,t)$ représente la concentration en carbone à une profondeur X au temps t , J_c le flux de diffusion du carbone et D_{cc} le coefficient de diffusion du carbone donné par Wells et Mehl^[69], conduisent aux expressions suivantes :

$$\text{Première loi de Fick : } J_c = - D_{cc} \frac{\delta C}{\delta X}$$

$$\text{Seconde loi de Fick : } \frac{\delta C}{\delta t} = \frac{\delta(D_{cc} \frac{\delta C}{\delta X})}{\delta X}$$

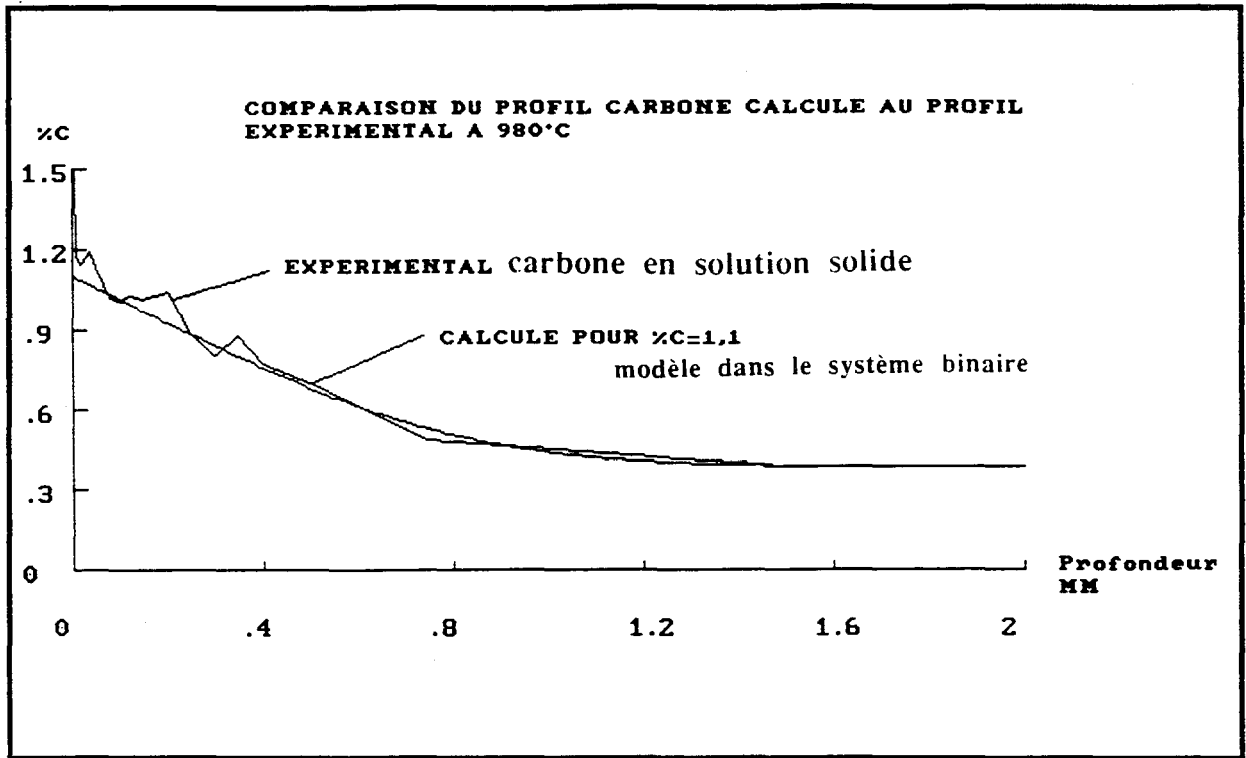


Figure III.17 : Comparaison du profil de concentration en carbone en solution solide austénitique mesuré, à celui calculé par le modèle de diffusion dans le système binaire Fer - Carbone pour une température d'enrichissement de 980°C et une durée d'enrichissement de 50 minutes

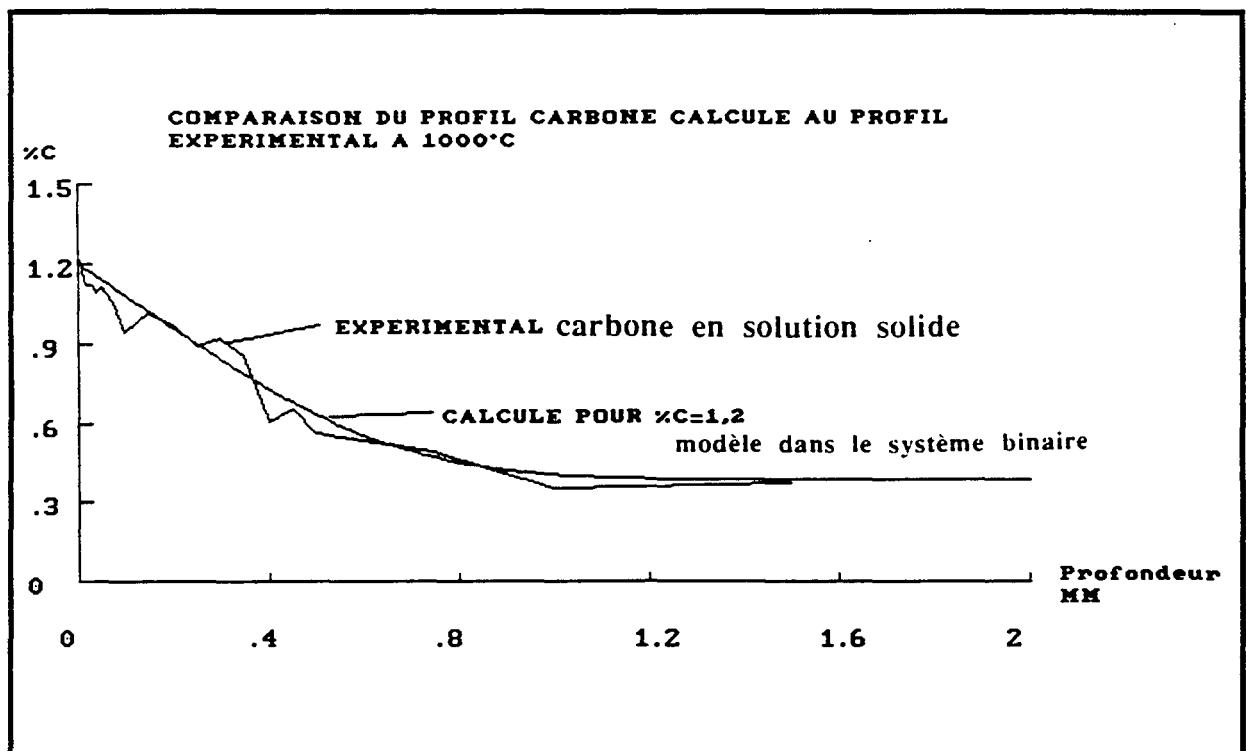


Figure III.18 : Comparaison du profil de concentration en carbone en solution solide austénitique mesuré, à celui calculé par le modèle de diffusion dans le système binaire Fer - Carbone pour une température d'enrichissement de 1000°C et une durée d'enrichissement de 45 minutes

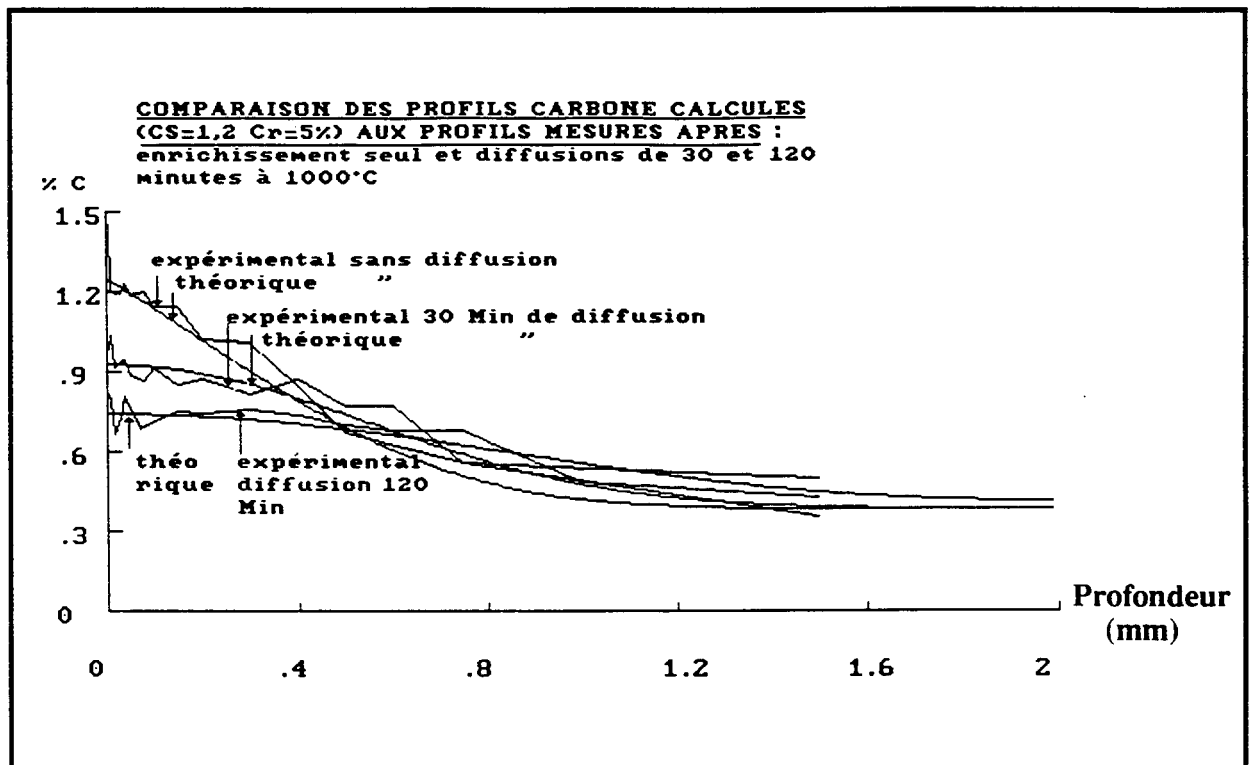


Figure III.19 : Comparaison des profils de concentration en carbone en solution solide austénitique mesurés, à ceux calculés par le modèle de diffusion dans le système binaire Fer - Carbone avant et après la période de diffusion, la température d'enrichissement comme celle de diffusion est égale à 1000°C, pour une durée d'enrichissement de 45 minutes et des durées de diffusion de 30 et 120 minutes

où $D_{cc} = [0,07 + 0,06 \%C] \exp\left(\frac{-32000}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$ ($R = 1,98 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ne dépend que de la température et de la concentration en carbone. La résolution est obtenue par la méthode des différences finies (Cf **Annexe II**).

II.1.2 RESULTATS

Les profils de concentration en carbone en solution solide que nous avons mesurés, sont comparés à ceux calculés par ce modèle. Cette confrontation permet de montrer une **bonne corrélation de l'expérience avec ce modèle de diffusion du carbone en système binaire Fer - Carbone**. Cette corrélation est validée pour la période d'enrichissement en carbone ainsi que pour la période de diffusion **Figures III.17, III.18 et III.19**.

Nous pouvons prévoir le profil de concentration en carbone en solution en fonction des durées d'enrichissement et de diffusion et, par conséquent, ajuster les durées d'enrichissement et de diffusion pour l'obtention d'une microstructure optimale.

Notons que le modèle de diffusion ne permet pas de mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage tel que le chrome puisqu'il n'y a pas de différence notable entre le profil réel et le profil simulé dans le système binaire Fer-Carbone.

II.1.3 INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE

a) Etude bibliographique

La diffusion du carbone est liée à l'amplitude des vibrations des atomes qui vont favoriser le passage du carbone sur les différents sites interstitiels. Les paramètres qui influent sur l'amplitude de ces vibrations sont de deux ordres :

- la température qui exerce une influence majeure,
- la nature du métal et des atomes en substitution dans ce réseau métallique,

En effet, les atomes en substitution :

- modifient les forces de liaisons interatomiques ainsi que leur portée,
- occupent un volume différent des atomes de fer, de nature à faire évoluer les vibrations nécessaires au saut du carbone sur un site voisin.

Pour les **éléments carburigènes** tels que le chrome, le molybdène ou le vanadium ayant une forte affinité avec l'atome de carbone, l'énergie de liaison est plus importante.

L'énergie d'activation nécessaire au saut du carbone augmente, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de diffusion du carbone.

Il faut aussi tenir compte du volume occupé par ces atomes en substitution (chrome, molybdène, vanadium) plus faible que celui de l'atome de fer, créant des distorsions du réseau métallique de nature à favoriser le saut sur les sites interstitiels. La fréquence de vibration augmente.

La résultante de ces effets antagonistes est une diminution de la vitesse de diffusion du carbone. Parmi les éléments carburigènes, le chrome est l'élément qui réduit le plus la vitesse de diffusion du carbone car il crée peu de distorsions du réseau métallique^[70-72].

Blanter^[72] a évalué les valeurs des coefficients de diffusion du carbone en fonction de la concentration en éléments d'alliage pour différentes concentrations en carbone **Tableau III.2**.

$D\gamma \times 10^7$ (cm ² /s)	0 % élément d'alliage ^[69]	1 % Cr	2,5 % Cr	7 % Cr	1,5 % Mo
0,2 % C	2,45	1,39	0,41	0,26	1,85
0,4 % C	2,88	1,9	0,64	0,39	2,47
0,7 % C	3,43	2,26	0,82	0,55	3,24

Tableau III.2 : Evolution du coefficient de diffusion du carbone en fonction des concentrations en chrome et molybdène d'après Blanter^[72] à la température de 1000°C

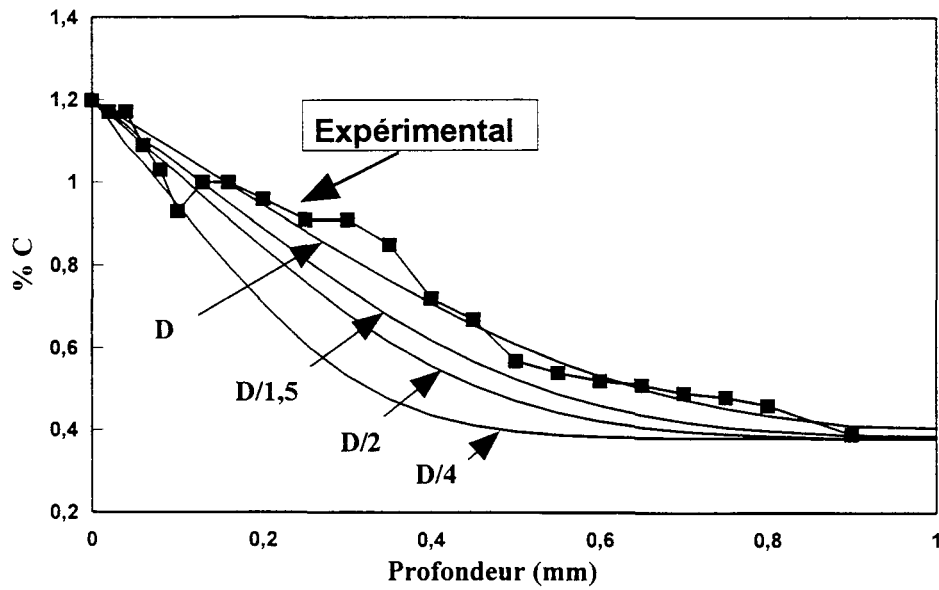
Il note une division du coefficient de diffusion du carbone selon un facteur qui varie de 1,5 à 6.

Nous avons reporté **Figure III.20** le profil de concentration en carbone que nous avons mesuré et des simulations de ce profil calculées par le modèle en système binaire Fer-Carbone :

- exploitant le coefficient de diffusion du carbone D selon Wells et Mehl^[69], c'est à dire sans tenir compte de l'influence des éléments d'alliage,
- exploitant le coefficient de diffusion du carbone $D/1,5$ $D/2$ et $D/4$ pour évaluer l'importance d'une réduction de la vitesse de diffusion du carbone sur le profil de concentration en carbone.

Ces différentes simulations montrent que la valeur du coefficient de diffusion D de Wells et Mehl^[69] permet la meilleure corrélation avec le profil de concentration en carbone. **Le profil de concentration en carbone est en corrélation ou semble légèrement supérieur à la simulation réalisée avec le coefficient de diffusion du carbone de Wells et Mehl,**

Evolution du profil de concentration en carbone en solution en fonction de la profondeur (période d'enrichissement de 45 minutes à la température de 1000°C)



Evolution du profil de concentration en carbone en solution en fonction de la profondeur (période d'enrichissement de 45 minutes et période de diffusion de 120 minutes à la température de 1000°C)

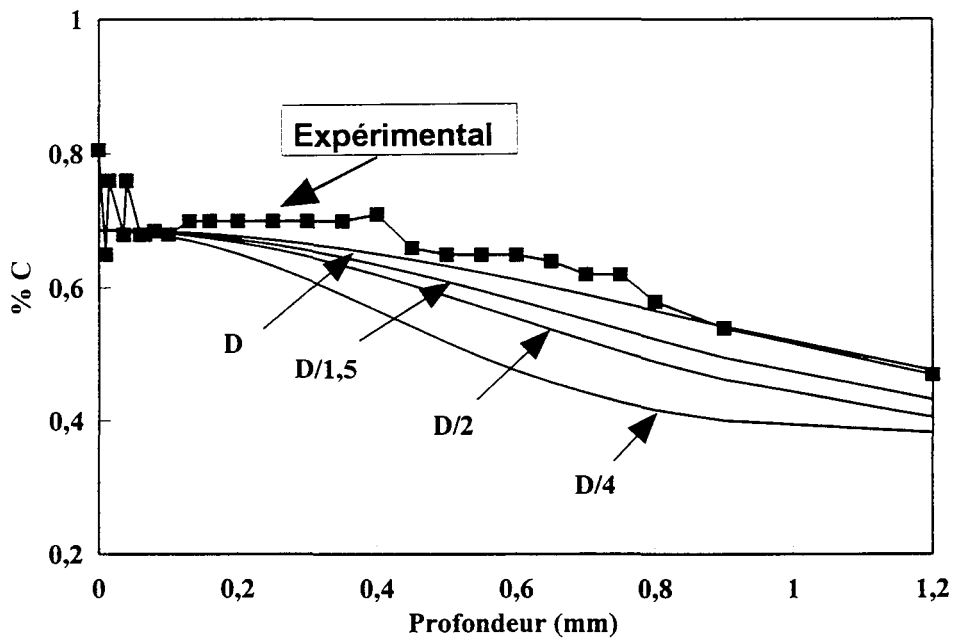


Figure III.20 : Comparaison du profil de concentration en carbone en solution aux profils calculés par le modèle en système binaire Fer - Carbone comportant respectivement le coefficient de diffusion D donné par Wells et Mehl^[69], $D/1,5$, $D/2$ et $D/4$

l'effet est plus marqué après la période de diffusion. Compte tenu de la précision du moyen de mesure (microsonde électronique), évaluée à 10%, cet écart ne peut être quantifié exactement.

Dans ces conditions de traitement de carburation de l'acier Z38CDV5.3, la vitesse de diffusion du carbone n'est pas réduite par la présence des éléments d'alliage.

b) Interprétation des résultats expérimentaux

L'absence de quantification de l'influence des éléments d'alliage par l'examen des profils de concentration en carbone en solution solide en corrélation avec le modèle de diffusion en système binaire Fer-Carbone, ne signifie pas implicitement une absence d'influence des éléments d'alliage sur la vitesse de diffusion du carbone. En effet, plusieurs hypothèses peuvent être émises.

b.1) Précision du moyen de mesure

La première hypothèse concerne la limitation de l'étude par le manque de précision du moyen de mesure, de microsonde électronique. Les valeurs mesurées sont précises à 10%, elles permettent de montrer que l'écart avec le modèle en système binaire doit être faible. L'influence des éléments d'alliage peut être contenue dans cet intervalle de précision.

b.2) Influence du gradient de concentration en chrome

La seconde hypothèse est majeure puisque les valeurs données dans la littérature ne font pas état de l'influence du gradient de concentration en éléments d'alliage. Les éléments carburigènes augmentent l'énergie de liaison avec l'atome de carbone ce qui se traduit par une baisse de l'activité thermodynamique du carbone lorsqu'il est entouré par des éléments carburigènes. Le déplacement de l'atome de carbone va être favorisé vers les zones où son activité thermodynamique diminue. ***Dans le cas d'un gradient de concentration en chrome formé par la précipitation des carbures, le déplacement des atomes de carbone est favorisé vers les zones les plus riches en chrome et donc vers le coeur de l'échantillon.***

Nous détaillons cette interprétation par la représentation schématique des profils de concentration en carbone en solution obtenus lors d'un traitement de carburation **Figure III.21**.

Le premier profil représente un traitement de carburation dans un acier Fer-Carbone non allié, à 0% de chrome.

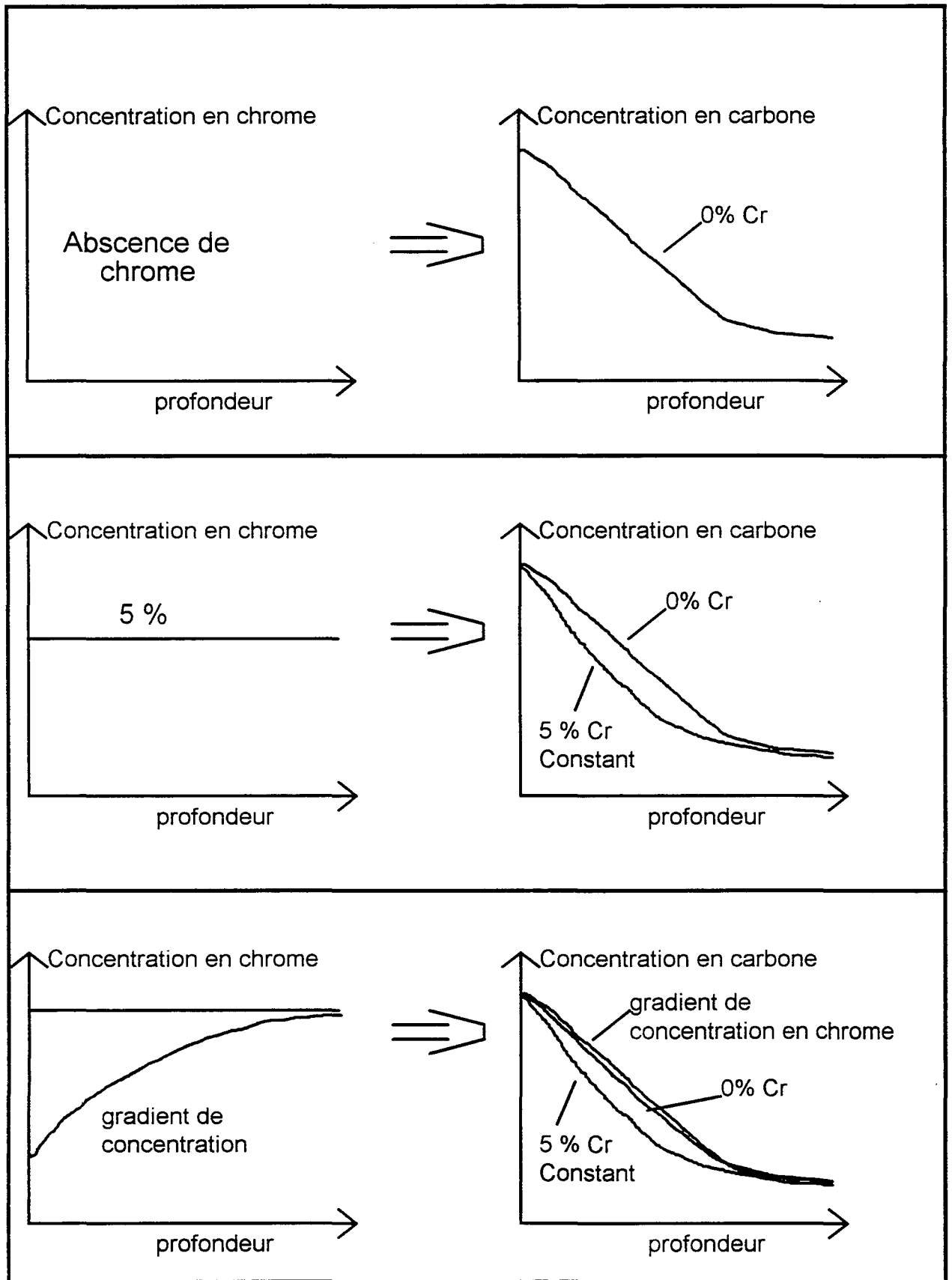


Figure III.21 : Représentation schématique de l'influence du chrome et d'un gradient de concentration en chrome dans la zone carburée sur le profil de concentration en carbone en solution formé par le traitement de carburation

Le second profil est en retrait par rapport au premier, il rend compte d'un traitement de carburation d'un acier contenant une concentration en chrome constante dans la profondeur carburée. La présence du chrome diminue la vitesse de diffusion du carbone car il crée des liaisons fortes avec le carbone.

Le troisième profil est légèrement supérieur à tous les autres, il est obtenu par la présence d'un gradient de concentration en chrome. En effet, si l'enrichissement en carbone se traduit par la précipitation des carbures, il se produit l'établissement d'un profil de concentration en chrome en solution, croissant de la surface vers le coeur. Le carbone présentant une forte affinité avec le chrome, sa diffusion est favorisée vers les zones les plus riches en chrome, c'est à dire vers le coeur. La diffusion du carbone sous l'effet de son propre gradient crée par le traitement de carburation, bénéficie de "l'effet d'accélération" dû à son attraction pour le chrome en plus grande quantité vers le coeur.

Cet effet permet d'interpréter les résultats expérimentaux : le profil de concentration en carbone est en corrélation ou légèrement supérieur au profil de concentration en carbone calculé par le modèle en système binaire Fer-Carbone.

Remarquons que la description de la diffusion du carbone par les équations de diffusion de Fick est incomplète, car on ne considère que le gradient de concentration. La description la plus générale s'effectue au moyen du gradient d'énergie libre, elle même dépendante de l'activité thermodynamique. La célèbre expérience de Darken illustre ces notions, il a montré que la diffusion du carbone peut se produire dans un sens opposé à son gradient de concentration par l'influence du gradient d'activité.

b.3) Vérification par le calcul de l'influence d'un gradient de concentration en chrome

Pour vérifier les hypothèses précédentes et rendre compte de l'ordre de grandeur des variations du profil de concentration, nous avons effectué des simulations par calcul numérique. Le calcul est basé sur la résolution des équations de Fick dans un système ternaire Fer-Carbone-Chrome où par rapport au modèle binaire Fer-Carbone, l'interaction entre le chrome et le carbone est prise en compte par l'existence d'un coefficient de diffusion croisé^[73-76]. La résolution numérique est réalisée par Dulcy.

En imposant un gradient de concentration en chrome **Figure III.22b**, le calcul permet de mettre en évidence la progression du profil de concentration en carbone en solution par comparaison au profil dans le système binaire Fer-Carbone **Figure III.22a**.

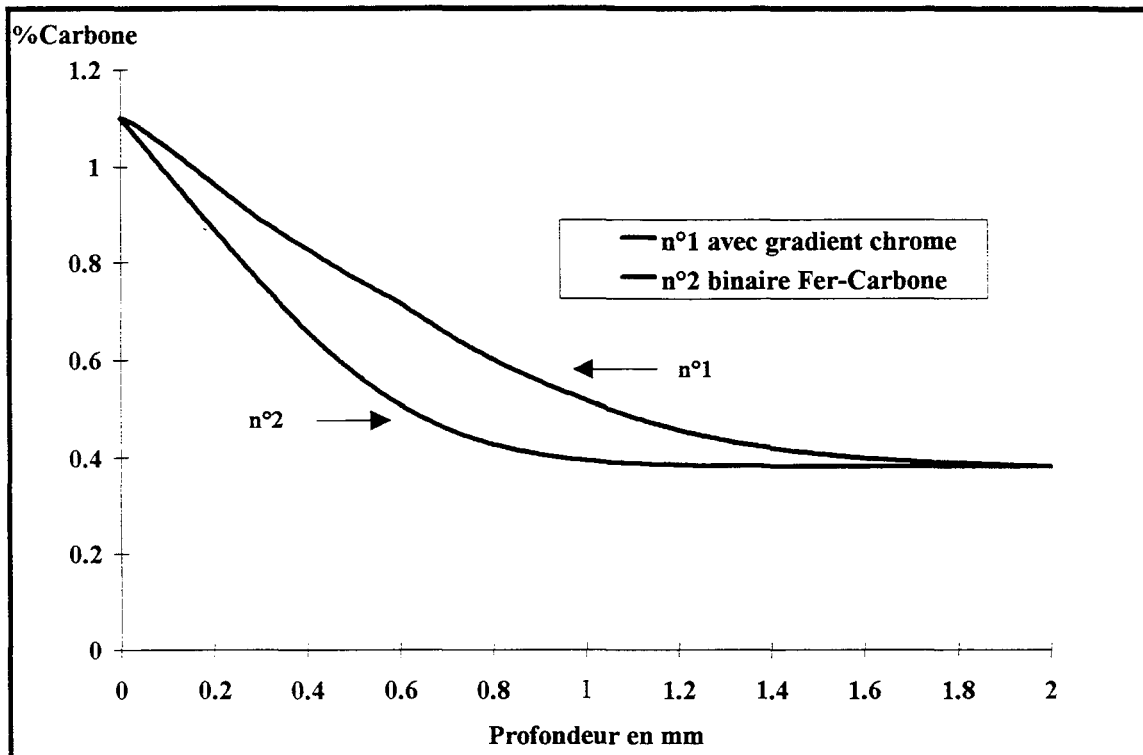


Figure III.22a : Comparaison entre le profil de concentration en carbone en solution calculé dans un gradient de concentration en chrome et celui calculé dans le système binaire Fer- Carbone (Température 1000°C, durée d'enrichissement 45 minutes)

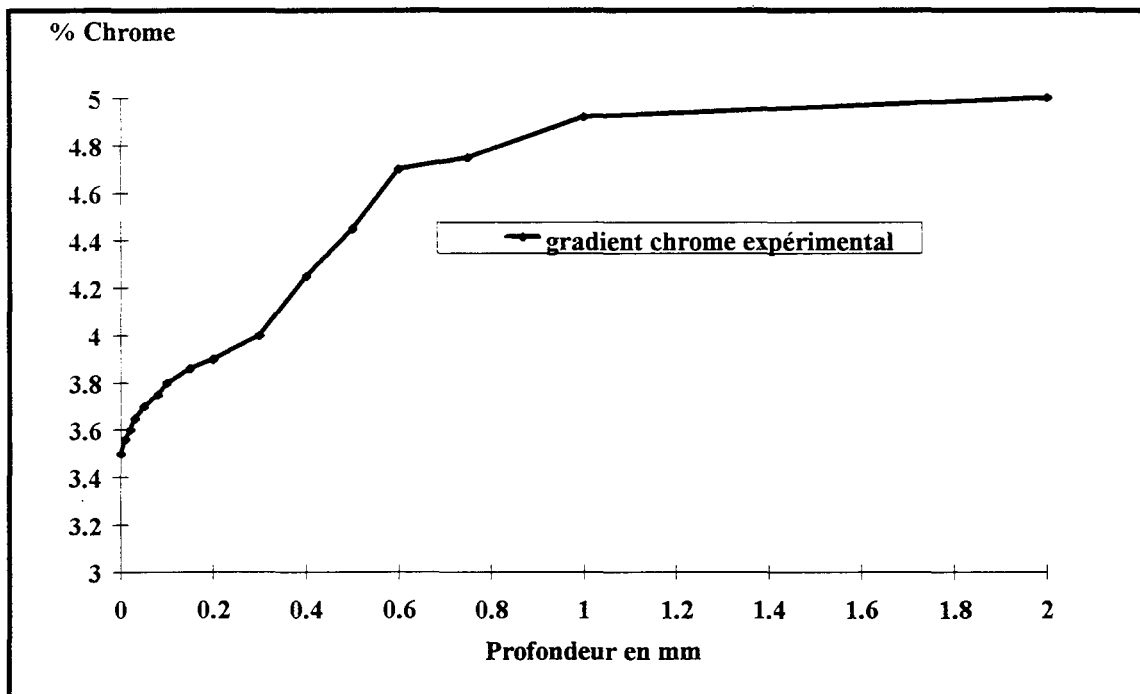


Figure III.22b : Profil de concentration en chrome expérimental imposé pour le calcul du profil carbone dans le système ternaire Fer - Carbone - Chrome (Température 1000°C, durée d'enrichissement 45 minutes)

Le calcul permet donc de vérifier l'hypothèse précédente : *le profil de concentration en carbone est en corrélation ou légèrement supérieur au profil de concentration en carbone dans le système binaire Fer-Carbone.*

Notons que le calcul amplifie la différence avec le profil dans le binaire Fer-Carbone car le gradient de concentration en chrome est imposé au début du traitement alors que du point de vue expérimental le gradient est évolutif, il se forme par précipitation des carbures, il n'est égal à ce gradient qu'en fin de traitement.

Etant donné qu'en réalité, il existe un faible écart entre le profil calculé en système binaire et celui en système ternaire, la modélisation en système binaire Fer-Carbone est suffisante pour prévoir les profils de concentration en carbone en solution solide.

II.1.4 INTERET DU MODELE EN SYSTEME BINAIRE

L'intérêt du modèle de diffusion du carbone en système binaire Fer-Carbone est de prévoir le profil de concentration en carbone en solution solide austénitique après les périodes d'enrichissement et de diffusion.

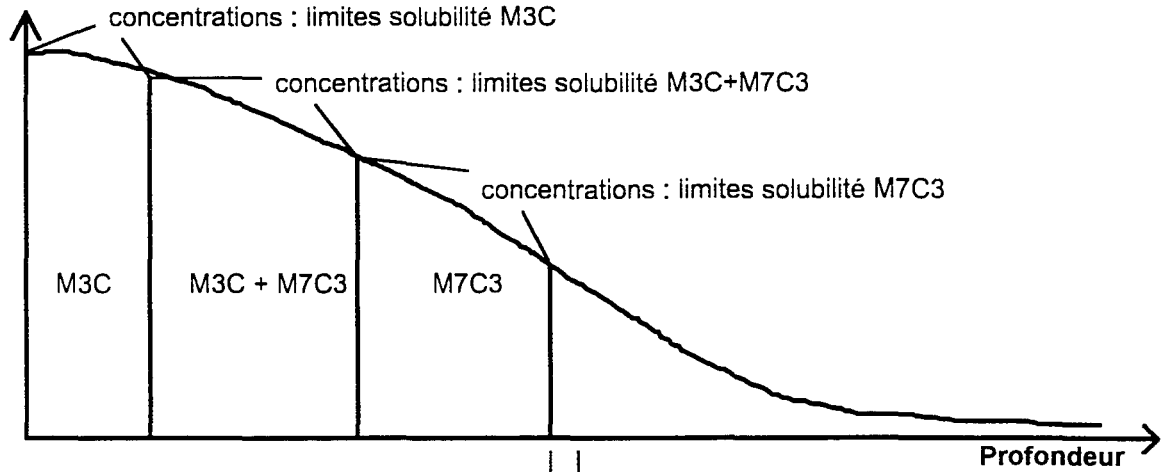
Ayant déterminé au cours du chapitre II, les limites de solubilité du carbone pour les trois domaines de précipitation des carbures, il est possible de déduire du profil de concentration, la répartition des carbures. *La répartition des domaines de précipitation, la profondeur carburée, l'évolution de la concentration en carbone sont les principales caractéristiques de la zone carburée pouvant être interprétées à partir du profil de concentration.*

En fonction de l'objectif fixé : nature du domaine de précipitation, profondeur carburée, concentration en carbone; *les paramètres de la période d'enrichissement et de diffusion sont déterminés.* Par exemple, si l'on souhaite privilégier la précipitation des carbures de type M_7C_3 , il suffit de viser une concentration superficielle en carbone en solution inférieure à la limite de solubilité pour la précipitation de ces carbures. Ces carbures s'avèrent relativement stables.

Ces différents éléments sont représentés schématiquement **Figure III.23**. La réalisation d'essais industriels à partir du modèle de diffusion du carbone en système binaire Fer-Carbone, fait l'objet de la troisième partie de ce chapitre et permet de montrer les potentialités du modèle.

PROFIL DE CONCENTRATION EN CARBONE APRES PERIODE D'ENRICHISSEMENT

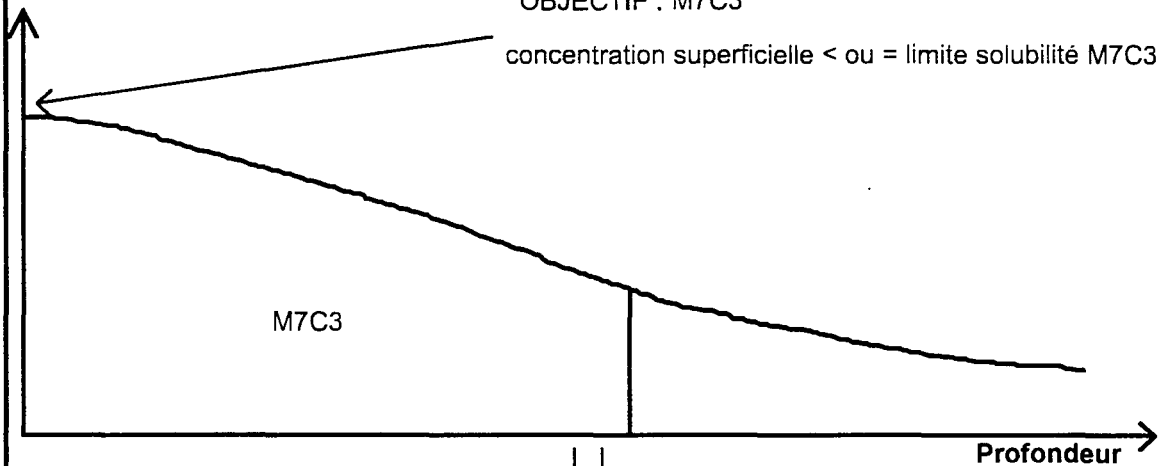
Concentration en carbone



DETERMINATION DE LA REPARTITION DE LA ZONE CARBUREE

PROFIL DE CONCENTRATION EN CARBONE APRES PERIODE DIFFUSION

Concentration en carbone



DETERMINATION DES PARAMETRES DES PERIODES D'ENRICHISSEMENT ET DE DIFFUSION

EN FONCTION DE L'OBJECTIF :

- NATURE PRECIPITATION
- PROFONDEUR CARBUREE
- CONCENTRATION EN CARBONE

Figure III.23 : Représentation de l'intérêt du modèle de diffusion du carbone en système binaire Fer-Carbone pour prévoir les caractéristiques du traitement de carburation

II.2 PHENOMENE DE PRECIPITATION

II.2.1 EXEMPLES DE CINETIQUE DE PRECIPITATION A 950°C

Lors du traitement de carburation, la prise de masse totale en carbone est constituée par la quantité de carbone qui se trouve combinée dans les carbures (M_3C et M_7C_3) et par celle dissoute en phase austénitique, cette dernière est calculée par le modèle de diffusion en système binaire.

$$m_{\text{totale}}(t) = m_{\text{précipitée}}(t) + m_{\text{austénite}}(t)$$

La courbe de prise de masse du carbone précipité est égale à la courbe de prise de masse expérimentale à laquelle on soustrait la courbe de prise de masse correspondant au carbone en phase austénitique calculée pour une concentration superficielle égale à la limite de solubilité pour précipiter M_3C .

La **Figure III.24a** présente deux courbes de thermogravimétrie expérimentale réalisées à 950°C dans des conditions cinétiques d'enrichissement telles que la durée pour atteindre la limite de solubilité pour précipiter M_3C est négligeable. Ainsi, les expériences n°1 et n°2 sont relatives à deux conditions opératoires différentes. Pour l'essai n°1 la fraction molaire initiale en propane est d'environ 40% contre 28% pour l'essai n°2 : ces conditions opératoires sont choisies arbitrairement (mélange propane - azote - débit volumique 700 CC/Min). Ainsi, à partir de chaque courbe de prise de masse totale (n°1 et n°2), nous avons calculé la courbe de prise de masse précipitée respective (précipitée 1 et précipitée 2).

Discussion

Pour ces deux conditions opératoires, la réaction chimique à l'interface gaz / solide influence la cinétique de précipitation, en effet les courbes sont distinctes. La **Figure III.24b** donne l'évolution de la masse précipitée en fonction de la racine carrée du temps pour ces deux conditions cinétiques.

- masse précipitée (mg) = $13.79 \times \sqrt{\text{temps}(\text{mn})} - 7.53$ (n°1)
- masse précipitée (mg) = $7.26 \times \sqrt{\text{temps}(\text{mn})}$ (n°2)

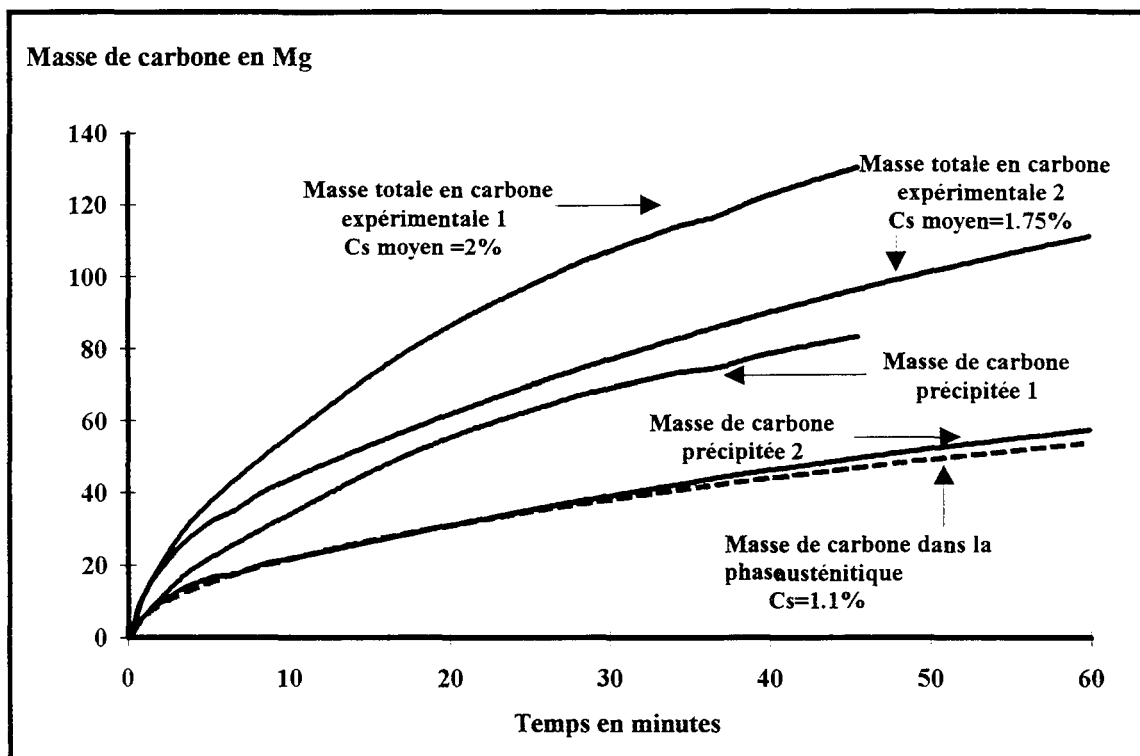


Figure III.24a : Calcul de la masse précipitée pour deux conditions cinétiques telles que la limite solubilité en carbone pour précipiter M_3C soit atteinte très rapidement $C_{sat}=1.1\%$ à $950^\circ C$ (expérience n° 1 : fraction molaire initiale en propane 40%, expérience n°2 : fraction molaire initiale en propane 28%).

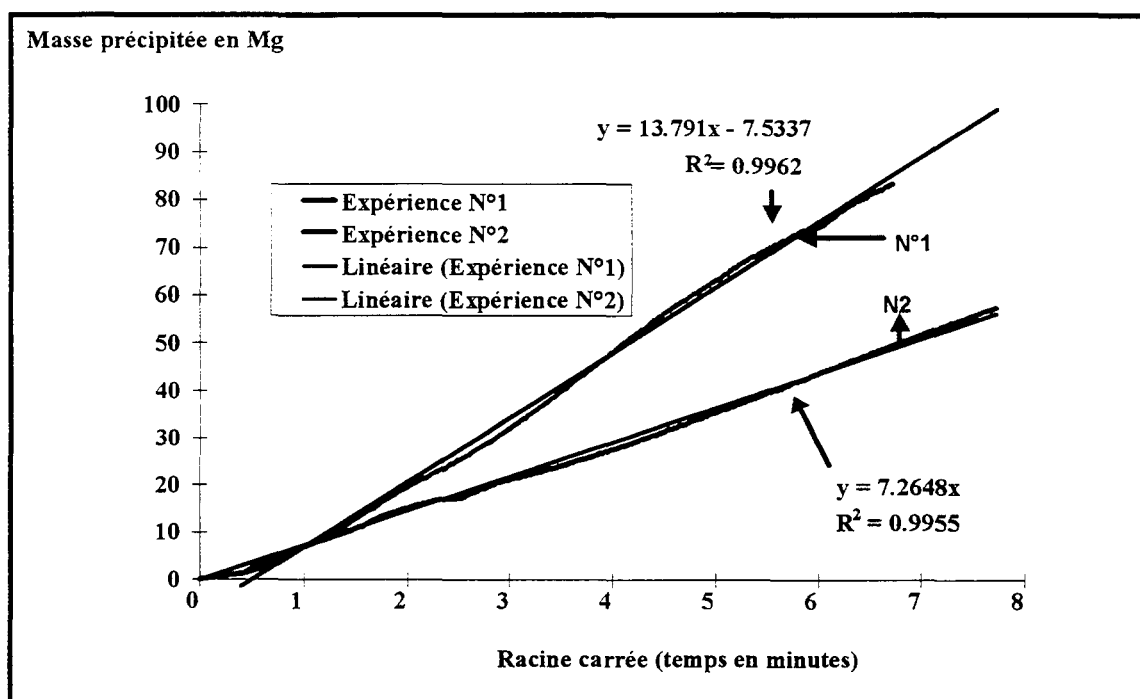


Figure III.24b : Evolution de la prise de masse précipitée en fonction de la racine carrée du temps (Température $950^\circ C$)

Il est à noter que dans l'expérience (n°1), la concentration superficielle totale en carbone est supérieure à celle de l'expérience n°2 ($C_s=2\%$ n°1 et $C_s=1.75\%$ n°2, ces valeurs sont estimées dans le système binaire Fer - Carbone).

La cinétique de précipitation dépend de la fraction molaire initiale de propane utilisée : la valeur de la pente de la droite (n°1) est supérieure à celle de l'essai (n°2).

Dans le cas de l'expérience (n°1), les conditions cinétiques ne sont pas optimales (fraction molaire initiale en propane un peu trop faible) pour obtenir dès l'instant initial une précipitation à concentration superficielle totale en carbone constante. En effet, il faut environ 30 secondes pour obtenir le début de la précipitation à concentration superficielle totale en carbone constante, d'où la valeur non nulle de l'ordonnée à l'origine (n°1).

Dans le cas de l'expérience (n°2), les conditions cinétiques sont optimales pour obtenir dès l'instant initial une précipitation à concentration superficielle totale en carbone constante. Dans ce cas, l'ordonnée à l'origine est nulle. La cinétique de germination n'est pas l'étape limitative. La cinétique de précipitation est limitée par la diffusion du carbone en phase austénitique.

Par la technique de thermogravimétrie, pour ces conditions opératoires où la période d'enrichissement correspondant à la saturation de la phase austénitique est très brève, on ne peut pas faire de distinction entre la cinétique de précipitation des carbures M_3C et M_7C_3 ; nous avons une information globale sur la cinétique de précipitation des carbures $M_3C + M_7C_3$:

Ainsi, ces deux expériences choisies arbitrairement montrent que la quantité de masse précipitée évolue linéairement en fonction de la racine carrée du temps : cette évolution parabolique confirme que c'est la diffusion du carbone en phase austénitique qui contrôle la précipitation des carbures.

II.2.2 EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

La description que nous venons d'effectuer, est globale puisque la masse de carbone précipitée représente l'ensemble du carbone précipité qui se répartit sur la profondeur carburée.

$$m(t) \text{ précipitation} = \int_0^e m(x, t) \text{ précipitation } dx \quad \text{avec } e: \text{ profondeur carburée}$$

Pour déduire une répartition de la précipitation en fonction de la profondeur, nous allons exploiter la mesure du profil de concentration en chrome formé par la précipitation des carbures. Le calcul est basé sur l'hypothèse réductrice que seuls les carbures de type M_3C précipitent.

A partir de la connaissance du coefficient de partage K du chrome entre les carbures et la solution solide austénitique trouvé dans la littérature^[56],

$$K = \frac{(Cr)_{M_3C}}{(Cr)_\gamma}$$

(exemple **Figure III.25**, $K = 8$ à $1025^\circ C$)

la concentration en chrome dans les carbures peut s'exprimer en fonction du coefficient K supposé connu ainsi que de la concentration en chrome dans la solution solide, supposée elle aussi connue.

cette expression est alors intégrée dans l'expression du bilan en chrome :

$(Cr)_{totale} = (Cr)_\gamma \times (1 - \Phi_{M_3C}) + (Cr)_{M_3C} \times \Phi_{M_3C} = 5 \%$ (concentration initiale, la diffusion du chrome est négligeable)

$$\text{on calcule alors la fraction de carbures } \Phi_{M_3C} = \left(\frac{(Cr)_{totale}}{(Cr)_\gamma} - 1 \right) \times \frac{1}{K-1}$$

Avec $(Cr)_{totale}$: concentration totale en chrome

$(Cr)_\gamma$: concentration en chrome en solution solide dans l'austénite

$(Cr)_{M_3C}$: concentration en chrome dans les carbures de type M_3C

Φ_{M_3C} : fraction de carbures M_3C

et $(C)_{totale}$: concentration totale en carbone

$(C)_\gamma$: concentration en carbone en solution solide dans l'austénite calculée par

le modèle en système binaire

$(C)_{M_3C}$: concentration en carbone dans les carbures M_3C : constante

Cette expression de la fraction de carbures précipités est alors intégrée dans l'expression du bilan carbone (étant la somme du carbone précipité et de celui en solution solide calculé par le modèle binaire)

$$(C)_{totale} = (C)_\gamma \times (1 - \Phi_{M_3C}) + (C)_{M_3C} \times \Phi_{M_3C}$$

La concentration totale en carbone ainsi calculée pour chaque profondeur est représentée **Figure III.25** en bonne corrélation avec la mesure expérimentale.

Ce calcul simplifié a exigé la connaissance du profil de concentration en chrome, mettant ainsi en évidence ses limites. Pour aller plus loin, il faudrait réaliser des études empiriques sur les vitesses de croissance de la précipitation, nécessitant la mise en place de

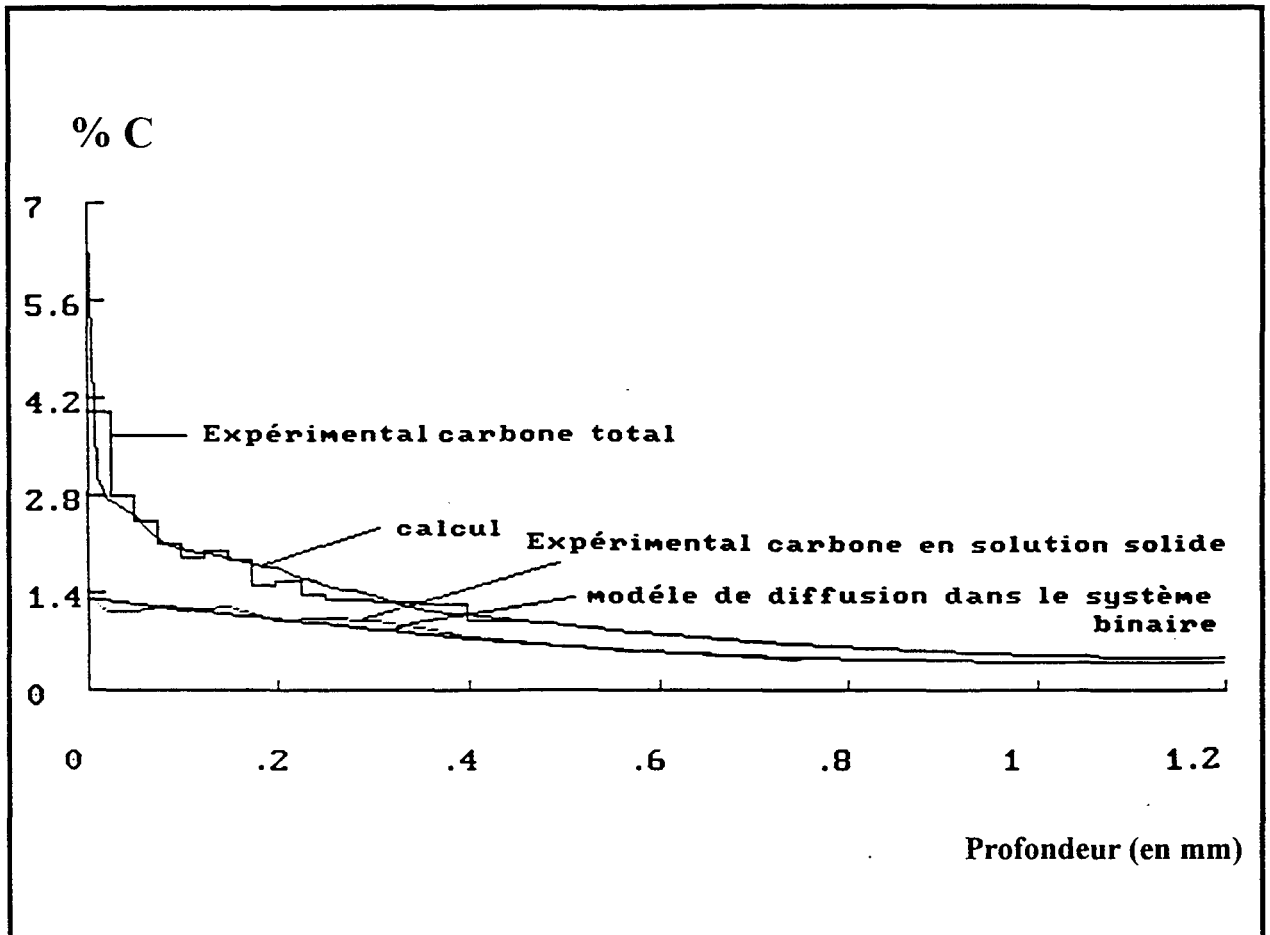


Figure III.25 : Comparaison des profils de concentration en carbone (carbone total et carbone en solution solide) expérimentaux à ceux calculés, (la température d'enrichissement est de 1025°C pour une durée d'enrichissement de 32 minutes)

techniques particulières telle que la technique de l'analyse d'image, par exemple. En raison des limites de temps, l'approche finale de modélisation du phénomène de précipitation se restreint à une étude bibliographique.

II.2.3 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE MODELISATION DE LA PRECIPITATION

Précisons que la modélisation du phénomène de précipitation n'est pas l'objectif de notre travail car ce sujet fait l'objet d'une thèse en cours de réalisation^[67].

Un premier type de modèle concerne la résolution des équations de diffusion de Fick en système ternaire Fer - Carbone - Chrome pour lequel la vitesse de diffusion du carbone dépend de l'influence du chrome. Ces modèles de Goldstein et Moren^[73] et Col^[74-76] montrent une très forte augmentation de la concentration en carbone, qui ne représente pas la réalité du phénomène de précipitation. *Les équilibres thermodynamiques, la précipitation des carbures ne sont pas pris en compte*, la modélisation est très imparfaite.

Des modèles plus élaborés sont proposés^[77,78] la référence particulière concerne la modélisation effectuée par Agren^[79] et Col qui ont développé un modèle général de diffusion d'éléments en système polyphasé. *Ce modèle permet de coupler les phénomènes de diffusion des éléments, aux équilibres thermodynamiques qui régissent la formation des différentes phases*. Les calculs sont déterminés selon la méthode de minimisation de l'énergie de Gibbs sur l'outil thermocalc. La composition des carbures est intégrée dans le calcul. Aucun paramètre n'est ajustable.

Chaque pas de calcul se divise en deux étapes :

- une première étape de diffusion,
- une seconde étape de mise en place de l'équilibre.

Durant l'étape de diffusion, la présence des précipités conduit à la réalisation de perturbations du chemin de diffusion. Les équations de diffusion sont résolues par des méthodes numériques de calcul des équations de diffusion couplées, développées par Agren. Les données cinétiques sont issues des travaux antérieurs sur la diffusion "multiéléments".

Après l'étape de diffusion, l'équilibre correspondant à la nouvelle composition totale est calculé en chaque point de la grille de simulation. Le calcul de l'équilibre est obtenu grâce à thermocalc. Après le calcul de l'équilibre, les fractions de tous les éléments dans la matrice sont mises à jour et l'étape de diffusion est répétée.

Ce modèle est général et a montré ses possibilités pour résoudre un grand nombre de problèmes en partant du principe que les données thermodynamiques concernées sont connues.

III ESSAI INDUSTRIEL DE TRAITEMENT DE CARBURATION

Nous avons utilisé le modèle de diffusion du carbone en phase austénitique dans le système binaire Fer-Carbone, pour calculer les durées d'enrichissement et de diffusion conduisant à notre objectif : *la précipitation des carbures de type M_7C_3 sur une profondeur de près de 150 microns, avec une concentration en carbone en solution de l'ordre de 0,7%*.

A une température de 1000°C, l'acier Z38CDV5.3 subit un traitement d'austénitisation d'une durée de 10 minutes, puis un traitement de carburation qui comprend :

- une période d'enrichissement de 11 minutes pendant laquelle 6 injections de propane d'une durée d'une minute sont effectuées chaque minute avec un débit de propane de 40 litres / Minute, pour un débit d'azote de 20 litres / Minute,
- une période de diffusion d'une durée de 35 minutes à l'issue de laquelle l'acier est trempé par circulation d'un gaz sous pression.

Cette gamme est représentée schématiquement **Figure III.26**.

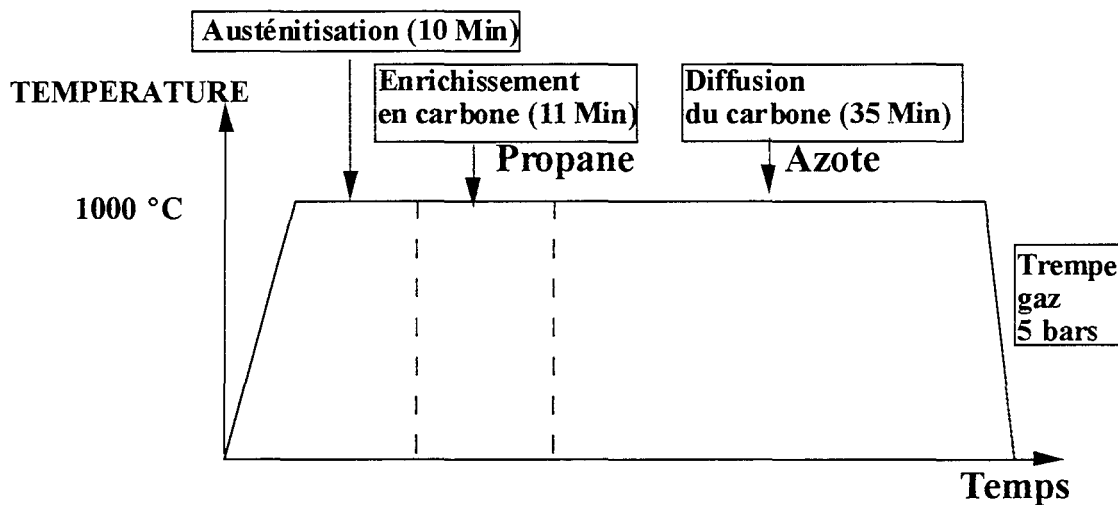


Figure III.26 : Représentation schématique du cycle thermochimique imposé à l'acier Z38CDV5.3

Après le traitement, l'examen de la microstructure de la zone carburée permet de montrer que notre objectif est atteint : la précipitation des carbures de type M_7C_3 s'étend sur près de 150 microns, comme l'avait prédit le modèle **Figure III.27**. La structure est martensitique.

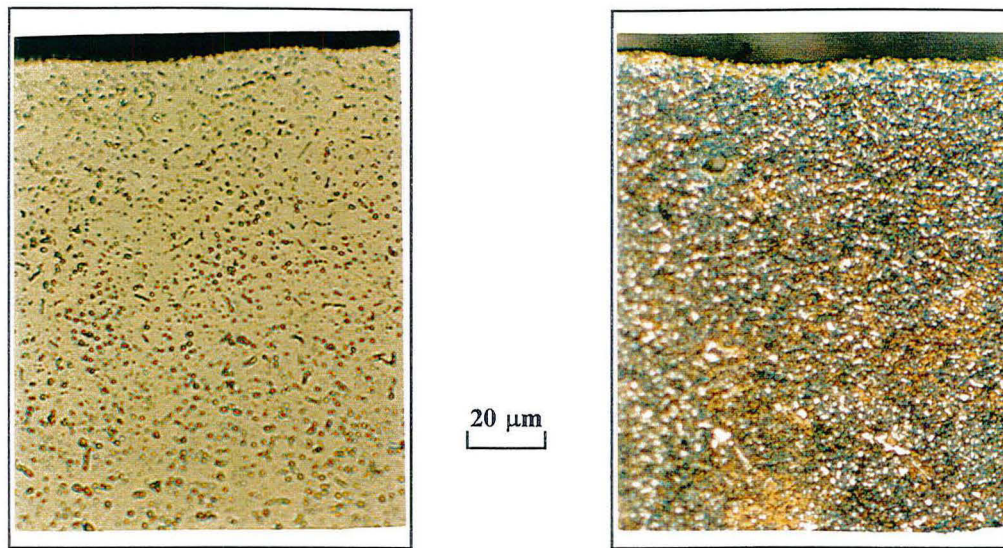


Figure III.27 : Micrographies optiques représentant la précipitation des carbures et la structure martensitique lors du traitement de carburation industriel de l'acier Z38CDV5.3, pour une température de 1000°C, une période d'enrichissement de 11 minutes, une période de diffusion de 35 minutes

Cet essai industriel permet de juger de la faisabilité du traitement de carburation de l'acier Z38CDV5.3, par le propane, à la pression atmosphérique. L'intégration de ce traitement à la gamme de traitements thermiques implique des durées de traitement courtes et, est de ce fait susceptible d'engendrer de faibles coûts de production par rapport à la réalisation d'une gamme de traitements thermiques "classique" de l'acier Z38CDV5.3. Le modèle de diffusion du carbone en système binaire Fer - Carbone par son caractère prédictif est de nature à faciliter la mise en place industrielle.

IV TRAITEMENTS POSTERIEURS

Pour étudier l'influence des traitements de revenu et de nitruration, l'acier a subi au préalable un traitement de carburation qui comprend :

- une période d'enrichissement de 10 minutes à la température de 950°C,
- une période de diffusion de 60 minutes pendant laquelle :
 - la température passe de 950 à 1000°C, soit 20 minutes de transition,
 - 40 minutes de maintien à 1000°C,
- une trempe à l'eau à partir de la température de 1000°C.

Après ce cycle thermochimique, la surface de l'acier a une composition chimique sensiblement équivalente à celle de l'acier Z100CDV5 : la concentration totale en carbone à la surface est de 1%, la concentration en carbone en solution solide austénitique est égale à 0,7% sur près de 200 microns de profondeur. La microstructure est constituée de martensite et de carbures de type M_7C_3 fins et uniformément répartis.

IV.1 TRAITEMENT DE REVENU

La structure martensitique est fragile et également soumise à de fortes contraintes internes. En conséquence, elle subit toujours un traitement de revenu. L'acier Z38CDV5.3 présente un phénomène de durcissement secondaire par précipitation de carbures fins et cohérents; un traitement de revenu dans un domaine compris entre le pic de durcissement secondaire et le phénomène de coalescence des précipités doit conduire à un bon compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité (Cf **Chapitre I**).

Notons que la durée de revenu est égale à 120 minutes mais celle-ci est à adapter à l'épaisseur des pièces à traiter.

Nous allons déterminer l'influence du revenu sur la dureté afin de mettre en évidence les conditions de sa mise en oeuvre et les phénomènes pouvant y être associés.

Pour les zones non carburées au coeur de l'acier, nous avons montré que la température de revenu doit être comprise dans l'intervalle de 580 à 630 °C (Cf **Chapitre II**).

L'évolution du profil de microdureté en fonction de la température de revenu, pour l'acier ayant subi au préalable le traitement de carburation **Figure III.28**, permet de montrer :

- pour la zone carburée, la microdureté passe par un maximum pour la température de revenu de 550°C : la microdureté dans la zone carburée après revenu à 550°C est supérieure à celle après revenu à 500°C et 580°C et pour des températures de revenu supérieures,
- pour le coeur de l'acier, la microdureté diminue continûment en fonction de l'augmentation de la température de revenu.

Au coeur de l'acier, il ne se produit pas de phénomène de durcissement secondaire notable, nous avons constaté **Chapitre II** que la dureté diminue faiblement en fonction de l'augmentation de la température de revenu jusqu'à 630°C, puis pour des températures de revenu supérieures la dureté chute fortement. Nous pouvons noter une limitation de la baisse de dureté en fonction de l'augmentation de la température de revenu mais pas de réel phénomène de durcissement secondaire.

Dans la zone carburée, un phénomène de durcissement secondaire se produit pour la température de 550°C. La précipitation de fins carbures cohérents avec la matrice est à l'origine de l'effet de durcissement secondaire observé au cours du traitement de revenu, cet effet s'établit dans un domaine précis de température, et son intensité est maximale au niveau du pic de durcissement secondaire que nous avons déterminé égal à 550°C. Pour des températures de revenu supérieures, ces précipités coalescent et deviennent incohérents ce qui annule l'effet de durcissement dû aux fins précipités.

La surface contrairement au coeur présente un phénomène de durcissement secondaire, du fait de la possibilité de former de fins carbures en grand nombre au cours du revenu. Une concentration superficielle en carbone notablement plus élevée qu'au coeur favorise la formation de ces précipités.

*Il faut noter comparativement que la température de durcissement secondaire de l'acier Z100CDV5 **Figure III.29**^[80] est de l'ordre de grandeur de celle de la surface de l'acier Z38CDV5.3 ayant subi le traitement de carburation, ce qui montre l'équivalence de concentration que nous avons fait remarquée après la période de diffusion. La température et l'intensité du phénomène de durcissement secondaire de l'acier Z100CDV5 dépendent pour une faible part de la température d'austénitisation, c'est à dire de la quantité de carbone et d'éléments d'alliage dans la solution solide.*

De la même façon, la différence de comportement entre la surface enrichie et le coeur, est imputable à la quantité de carbone disponible à la surface.

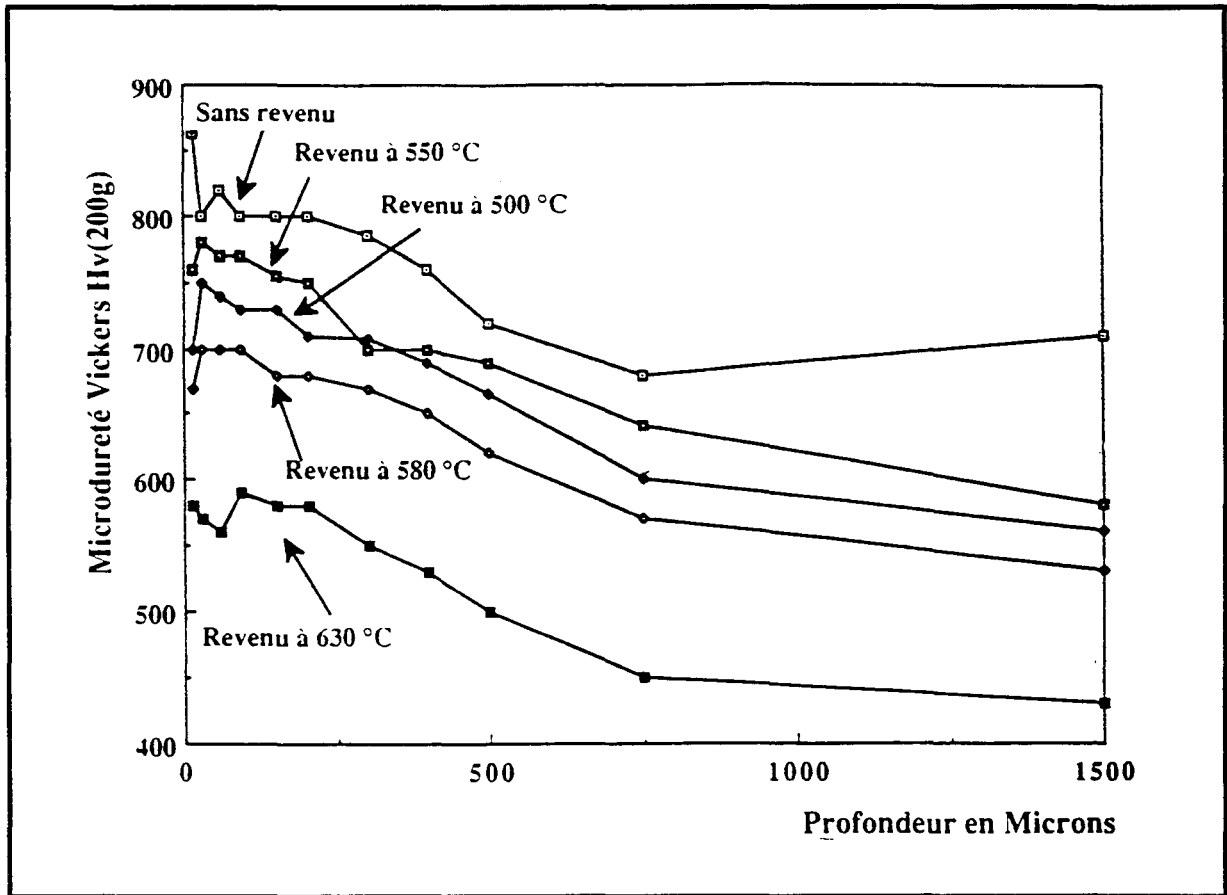


Figure III.28 : Evolution du profil de microdureté en fonction de la température de revenu : 500, 550, 580 et 630°C, la durée du revenu est fixée à 120 minutes

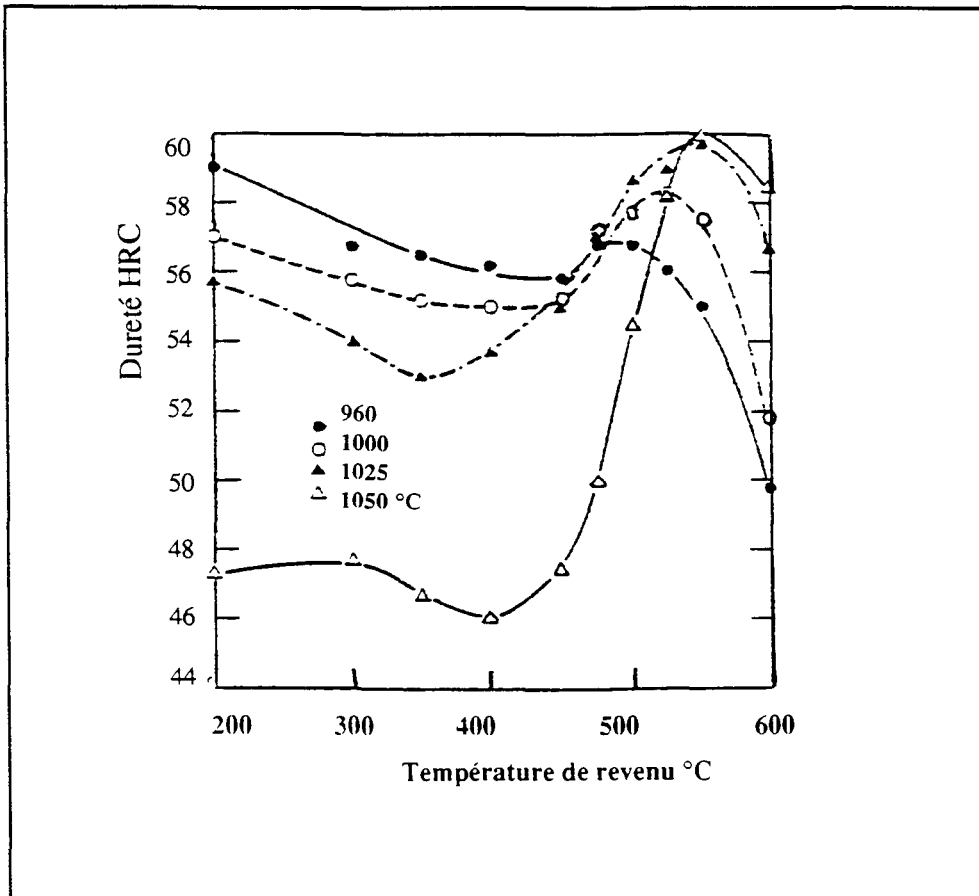


Figure III.29 : Evolution de la dureté de l'acier Z100CDV5 après traitement de revenu en fonction de la température d'austénitisation et de la température de revenu (la durée d'austénitisation est de 15 minutes, celle de revenu de 60 minutes pour une trempe à l'eau^[76])

Afin d'améliorer la résilience de la surface durcie ultérieurement par le traitement de nitruration^[81], la température de revenu doit être choisie supérieure à celle associée au pic de durcissement secondaire, dans un domaine compris entre 580 et 630°C pour lequel la microdureté varie :

- de 700 à 600 HV(200g) pour la surface,
- de 550 à 400 HV(200g) pour le coeur.

La température est à fixer en fonction des applications visées.

Notons que si l'austénite résiduelle est présente, un second revenu est nécessaire pour diminuer la fragilité de la martensite secondaire issue de la transformation de l'austénite résiduelle, après le premier revenu. Le traitement ultime de nitruration faisant office de second revenu pour les zones non affectées par l'enrichissement en azote, ce deuxième revenu ne doit pas être appliqué.

IV.2 TRAITEMENT DE NITRURATION EN PHASE GAZEUSE PAR L'AMMONIAC

L'objectif ultime de ce traitement est d'accroître la résistance à la fatigue.

Il faut rappeler que selon le procédé de nitruration, les conditions de traitement et la composition de l'acier, nous pouvons réaliser les configurations de couches suivantes :

- une couche de combinaison superficielle de faible épaisseur (γ' , ϵ),
- une couche de diffusion sous-jacente à une couche de combinaison biphasée $\gamma'+\epsilon$ ou monophasée γ' ou ϵ ,
- une couche de diffusion seule.

L'analyse des sollicitations en service permet de définir la configuration superficielle la plus adaptée. *Notre objectif est d'établir un état de contraintes résiduelles de compression superficielles visant à accroître la résistance à la fatigue.*

Nous avons choisi de limiter l'enrichissement en azote à la **formation d'une couche de diffusion** dans le but de privilégier l'accroissement de la résistance à la fatigue.

Les conditions de mise en oeuvre du traitement d'enrichissement en azote et les phénomènes associés sont étudiés ANNEXE III.

La présence des carbures rend plus complexe la nitruration de l'acier. La cinétique de nitruration de la matrice, moins riche en carbone et en chrome que les carbures, est

*totale*ment dissociée de celle des carbures. Le processus de transformation des carbures s'avère beaucoup plus lent que celui correspondant à la précipitation des nitrures de chrome cohérents à partir des atomes de chrome dissous dans la matrice.

Cette étude a permis de définir les limites pour lesquelles il est possible d'obtenir une couche de diffusion de haute dureté, sans modification des caractéristiques de l'acier.

Nous pouvons conclure à la faisabilité d'une procédure de traitements de l'acier Z38CDV5.3, intégrant les traitements de carburation et de nitruration au cours du process de traitements thermiques, dans un même réacteur.

L'acier Z38CDV5.3 ayant subi cette gamme de traitements présente une résistance à l'usure par abrasion (Pin-test) supérieure à celle de l'acier rapide 6 - 5 - 2 (Cf Annexe IV).

CONCLUSION

L'étude de l'influence des paramètres opératoires, température, temps et atmosphère gazeuse, a permis de définir les **conditions du traitement de carburation** qui conduisent à une microstructure de précipitation optimale (carbures fins, nombreux et uniformément répartis).

Pendant la période d'enrichissement, l'augmentation de la température et de la durée d'enrichissement produit un accroissement de la taille et une évolution de la répartition des carbures qui vont se concentrer dans les joints de grain.

En revanche, pendant la période de diffusion correspondant à la substitution des carbures de type M_3C par ceux de type M_7C_3 , ces paramètres n'exercent plus d'influence notable sur ces caractéristiques.

L'optimisation des conditions du traitement de carburation se traduit par la réalisation d'une période d'enrichissement à la température la plus faible possible pour améliorer la microstructure (950°C), puis par l'augmentation de la température pendant la période de diffusion pour réduire la durée globale du traitement. Cette température de diffusion correspond à la température de trempe définie dans les zones non carburées pour obtenir les propriétés dans la masse recherchées (comprise entre 1000 et 1025°C).

L'ajustement des débits de gaz carburant permet de réduire considérablement la durée des stades de précipitation M_7C_3 et $M_3C+M_7C_3$. La durée de saturation de la solution solide devient équivalente à une durée de l'ordre de la minute. Dans ces conditions, seules les vitesses de diffusion du carbone dans le solide et de précipitation des carbures limitent l'enrichissement. Au delà d'un certain apport de carbone par l'atmosphère du réacteur, la fraction de carbures précipités et le flux de transfert du carbone tendent vers un maximum, correspondant à une vitesse limite de transfert du carbone qui devient totalement indépendante de la réaction chimique à l'interface gaz / solide.

Pour compléter l'étude du traitement de carburation et prévoir les durées d'enrichissement et de diffusion, nous avons établi une corrélation satisfaisante entre les profils de concentration en carbone en solution solide austénitique et ceux calculés par un **modèle mathématique** établi sur la base de la résolution des équations de diffusion. Les durées d'enrichissement et de diffusion sont définies en fonction de la concentration en carbone superficielle, de la profondeur carburée, de la nature de la précipitation visées. L'influence d'un gradient de concentration en chrome sur la vitesse de diffusion du carbone a été évaluée.

Lors d'une pratique industrielle, ce modèle a montré sa validité pour prévoir la durée des périodes d'enrichissement et de diffusion conduisant à un profil de concentration en carbone visé, associé à une microstructure correspondant à la précipitation des carbures de type M_7C_3 fins et répartis de façon homogène (10 minutes de durée d'enrichissement et 35 minutes de durée de diffusion).

L'intégration d'un traitement de carburation à la gamme de traitements thermiques, implique des durées de traitement courtes et, est de ce fait susceptible d'engendrer de faibles coûts de production par rapport à la réalisation d'une gamme de traitements thermiques "classique" de l'acier Z38CDV5.3.

Afin d'améliorer le compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité, le traitement de carburation est suivi du traitement de **revenu**. La surface contrairement au coeur présente un phénomène de durcissement secondaire notable, du fait de la possibilité de former de fins carbures en grand nombre au cours du revenu. Une concentration superficielle en carbone plus élevée qu'au coeur favorise la formation de ces précipités.

Le **traitement de nitruration** comme étape finale de la gamme de traitements vise à établir un état de contraintes de compression superficielles pour l'amélioration de la résistance à la fatigue. Les limites de temps et de pression partielle d'ammoniac pour lesquelles il est possible d'obtenir une couche de diffusion de haute dureté, sans modification des caractéristiques de la microstructure de base de l'acier Z38CDV5.3 carburé, sont définies (**Cf Annexe III**).

Une gamme de traitements de l'acier Z38CDV5.3, réalisable dans le même réacteur et facilement transposable en milieu industriel, se traduit par l'établissement d'une microstructure superficielle qui devrait conduire à un optimum de propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue.

L'acier Z38CDV5.3 ayant subi cette gamme de traitements, conduisant à une concentration superficielle équivalente à celle de l'acier Z100CDV5 nitruré, présente une résistance à l'usure par abrasion (Pin-test) supérieure à celle de l'acier rapide 6 - 5 - 2 (Cf Annexe IV).

**CONCLUSION
GENERALE**

CONCLUSION

L'industrie mécanique actuelle exige des performances toujours plus élevées des outillages ou des pièces mécaniques. Ceci implique dans la pratique, une parfaite adéquation entre la nuance de l'acier, le type de traitement thermique réalisé dans la masse et le choix du traitement de surface le plus performant.

Dans le domaine de l'outillage de mise en forme à chaud, les aciers de type "Z38CDV5" subissent des endommagements par usure et par fatigue. **Dans ce contexte, nous avons mis au point une gamme de traitements thermiques et thermochimiques de l'acier Z38CDV5.3, intégrant les traitements de carburation et de nitruration pour adapter la microstructure superficielle aux sollicitations de service.**

Après un traitement d'austénitisation, l'acier subit un traitement de carburation afin de précipiter une grande quantité de carbures fins et uniformément répartis dans une matrice durcie ultérieurement par une trempe. Le contrôle des paramètres de traitement permet d'obtenir une microstructure superficielle garantissant un accroissement substantiel de la résistance à l'**usure**.

La trempe est suivie d'un traitement de revenu, puis d'un ultime traitement de nitruration conduisant à la précipitation de fins nitrures de chrome. Cette très fine précipitation doit se traduire par une mise en compression de la surface permettant d'accroître la résistance à la **fatigue**.

L'originalité de notre démarche est d'introduire une plurifonctionnalité de propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue en intégrant au cours du process de traitements thermiques et dans le même réacteur, les traitements de carburation et de nitruration en phase gazeuse à la pression atmosphérique, respectivement par le propane et par l'ammoniac. L'objectif essentiel est de démontrer les potentialités du traitement de carburation d'aciers à 5% de chrome pour le développement de microstructures particulièrement adaptées à la résistance à l'usure.

Pour maîtriser le procédé de carburation et permettre un contrôle précis de la microstructure métallurgique superficielle, une étude thermogravimétrique est corrélée à l'analyse de la zone carburée par diffractométrie des rayons X, microscopies optique et électronique, microsonde de Castaing, spectrométrie à décharge lumineuse et spectroscopie en dispersion d'énergie. **La cinétique d'enrichissement en carbone se décompose en stades**

d'enrichissement qui sont couplés à l'évolution de la précipitation des carbures à la surface.

Au cours d'un **premier stade d'enrichissement**, la solution solide d'austénite s'enrichit en fonction de l'apport de carbone produit par la réaction chimique carburante à l'interface gaz / solide. A la fin de ce stade, la saturation de la solution solide entraîne une fine précipitation de carbures de type M_7C_3 .

La poursuite du traitement de carburation conduit à la formation du domaine de précipitation des carbures de type M_7C_3 et M_3C à la surface. La croissance relativement importante des carbures de type M_3C se traduit par une forte diminution du flux de carbone transféré, fonction de l'état d'avancement de la précipitation (**stade intermédiaire d'enrichissement**). La vitesse de transfert du carbone devient dépendante des vitesses de précipitation des carbures et de diffusion du carbone dans l'austénite.

Au cours du **stade d'enrichissement II**, la microstructure superficielle est constituée d'une forte précipitation de carbures de type M_3C , tendant vers la formation d'un film. La vitesse de transfert du carbone diminue continûment en fonction de la croissance de cette précipitation.

La cinétique d'enrichissement comporte un premier régime d'accroissement linéaire de la prise de masse, fonction de l'apport de carbone par la réaction chimique à l'interface gaz / solide. Dans un second régime, la limitation du transfert du carbone par la vitesse de diffusion dans le solide se traduit par une allure parabolique de la prise de masse du carbone.

Le passage par ces stades d'enrichissement détermine une répartition de la zone carburée en trois domaines de précipitation, respectivement à partir de la surface :

- M_3C ,
- $M_3C + M_7C_3$,
- M_7C_3 .

Les concentrations en carbone et en chrome associées à ces domaines, sont équivalentes à celles publiées dans la littérature par Bungardt, Preisendaz et Lehnert^[56], pour les alliages Fer - Carbone - Chrome.

Après la période d'enrichissement, l'acier Z38CDV5.3 carburé est constitué d'une succession de domaines de précipitation avec des propriétés distinctes.

L'objectif d'**ajuster la microstructure superficielle pour l'obtention d'un optimum de résistance à l'usure et à la fatigue**, nous a conduit à réaliser le traitement de carburation en deux étapes :

- **une première étape d'enrichissement en carbone** en phase austénitique. L'optimisation du mélange gazeux carburant permet la formation rapide des trois domaines de précipitation M_3C , $M_3C + M_7C_3$ et M_7C_3 avec une durée d'enrichissement réduite à 10 minutes. Le transfert du carbone s'effectue avec une vitesse maximale, ne dépendant que des vitesses de précipitation des carbures et de diffusion du carbone.
- **une seconde étape de diffusion du carbone** en phase austénitique, qui permet d'ajuster la microstructure superficielle aux objectifs visés : nature de la précipitation, profondeur carburée, concentration en carbone, fraction des carbures précipités Ces caractéristiques doivent être définies en fonction des critères d'emploi.

A partir d'une certaine durée, l'étape de diffusion détermine une répartition de la zone carburée en un seul domaine de précipitation des carbures de type M_7C_3 fins et répartis de façon homogène, les concentrations sont sensiblement équivalentes à celle de l'acier Z100CDV5.

Le **modèle** de diffusion du carbone permet de prévoir les effets du traitement de carburation et ainsi de faciliter la mise en place industrielle. Nous avons montré sa validité dans un contexte industriel pour prévoir les profils de concentration en carbone, la nature de la précipitation, la profondeur carburée.

L'influence d'un gradient de concentration en chrome sur la vitesse de diffusion du carbone a été évaluée.

Les carbures de type M_7C_3 sont relativement stables. Pendant la période de diffusion, les concentrations en carbone et en chrome deviennent inférieures aux limites de solubilité du diagramme d'équilibre Fer - Carbone - Chrome. La vitesse de diffusion du carbone est plus rapide que l'établissement des équilibres thermodynamiques du système Fer - Carbone - Chrome conduisant à la mise en solution des carbures. Le modèle permet d'ajuster la durée de la période de diffusion à la concentration en carbone en solution désirée. Il est possible *d'associer une concentration carbone en solution inférieure à la limite de solubilité pour la précipitation des carbures de type M_7C_3 et ainsi de rechercher l'optimum entre la résistance à l'usure et la résistance à la fatigue.*

Afin d'améliorer le compromis entre les propriétés de dureté et de ténacité, le

traitement de carburation est suivi du traitement de **revenu**. La surface contrairement au coeur présente un phénomène de durcissement secondaire notable, du fait de la possibilité de former de fins carbures en grand nombre au cours du revenu. Une concentration superficielle en carbone plus élevée qu'au coeur favorise la formation de ces précipités.

Le **traitement de nitruration** comme étape finale de la gamme de traitements vise à établir un état de contraintes de compression superficielles pour l'amélioration de la résistance à la fatigue. Les limites de temps et de pression partielle d'ammoniac pour lesquelles il est possible d'obtenir une couche de diffusion de haute dureté, sans modification des caractéristiques de la microstructure de base de l'acier Z38CDV5.3 carburé, sont définies.

La présence des carbures rend plus complexe la nitruration de l'acier. La cinétique de nitruration de la matrice, moins riche en carbone et en chrome que les carbures, est totalement dissociée de celle des carbures. Le processus de transformation des carbures s'avère beaucoup plus lent que celui correspondant à la précipitation des nitrures de chrome cohérents à partir des atomes de chrome dissous dans la matrice.

Cette gamme de traitements plurifonctionnelle réalisable dans un même réacteur, avec des cycles optimisés d'enrichissement et de diffusion du carbone ou de l'azote, se traduit par un intérêt économique évident, relativement à la mise en oeuvre d'une gamme "classique" de traitements thermiques. Les procédés de carburation et de nitruration en phase gazeuse à la pression atmosphérique montrent dans cette application, une simplicité et une bonne adaptabilité de leur technologie pour une mise en oeuvre industrielle.

Dans le cas d'une concentration superficielle équivalente à celle de l'acier Z100CDV5 nitruré, **la résistance à l'usure par abrasion (Pin - Test) est supérieure à celle de l'acier rapide 6 - 5 - 2** et devrait conduire à un optimum de propriétés de résistance à l'usure et à la fatigue.

Les applications développées pourront concerner les outillages de mise en forme à chaud (matrices, poinçons), les outillages de filage ou d'extrusion, les pièces mécaniques soumises à une usure très sévère.

Une grande variété d'aciers à outils est susceptible de subir cette gamme de traitements et donc de remplacer certains aciers rapides plus coûteux. Le traitement de carburation d'aciers alliés laisse présager un large potentiel de développement.

ANNEXES

- ANNEXE I : Réactifs d'attaque métallographique
- ANNEXE II : Méthode de résolution par différences finies
- ANNEXE III : Traitement de nitruration
- ANNEXE IV : Propriétés de résistance à l'usure par abrasion

A N N E X E I : REACTIFS D'ATTAQUE

Les formules des divers réactifs sont décrites ci-dessous : Nital, Villela, Murakami, Groesbek, Picrate de soude et attaque anodique à l'acide chromique.

I NITAL

Acide nitrique 4 ml

Acide éthylique 96 ml

Les structures de revenu de l'austénite et de la martensite sont noircies. Les carbures sont colorés en blanc, sans être différenciés.

II VILLELA

Acide chlorhydrique 5 ml

Acide picrique 1 g

Alcool éthylique 100 ml

Les structures austénitiques, martensitiques, ou faiblement revenues sont nuancées. Les carbures sont mis en évidence mais ne sont pas colorés.

III MURAKAMI

Ferricyanure de potassium 10 g

Hydroxyde de potassium 10 g

Eau 100 ml

Température 70°C

Durée d'attaque 3 à 5 minutes

Les carbures de type M_7C_3 comme ceux de type M_6C , sont attaqués et

apparaissent en couleur brun foncé ou noir à bleu. Par contre, la cémentite au chrome est colorée en jaune, orange clair.

IV GROESBEK

Permanganate de potassium	4 g
Hydroxyde de sodium	4 g
Eau distillée	100 ml

Cette attaque est mise en oeuvre avec la préparation à l'état d'ébullition pendant une durée de 1 à 10 minutes

Les effets produits sont équivalents à ceux de l'attaque de Murakami.

V PICRATE DE SOUDE

Acide picrique	2 g
Soude	25 g
H ₂ O	100 ml

Cette préparation peut être utilisée bouillante pendant 5 à 10 minutes ou alors préférentiellement par électrolyse à la température ambiante. L'échantillon est en anode, la cathode est en platine ou en acier inox.

Cette attaque permet de colorer la cémentite en brun.

VI ACIDE CHROMIQUE

Cr ₂ O ₃	5 g
H ₂ O	1 l
Anode	2 A/ cm ²
durée	5 à 7 secondes

Cette attaque met en évidence les carbures de type M₇C₃ sans les colorer. Par contre le carbure de type MC est très rapidement dissous et apparaît donc en noir.

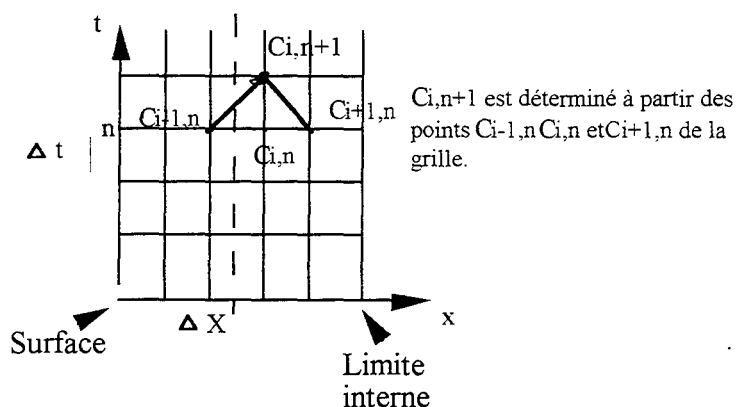
ANNEXE II :

METHODES DE RESOLUTION PAR DIFFERENCES FINIES

Ces méthodes sont indispensables si l'on veut résoudre des équations qui n'ont pas de solution analytique. On distingue une méthode explicite et une méthode implicite. Nous avons utilisé ces méthodes pour calculer numériquement les équations du modèle de diffusion.

I METHODE EXPLICITE

Si on représente les variables par une grille d'espace (X,t), les noeuds de la grille sont les points où est effectuée la résolution.



$C_{i+1,n}$, $C_{i-1,n}$ et $C_{i,n+1}$ sont exprimés par un développement limité autour de $C_{i,n}$:

$$\begin{aligned}
 * C_{i+1,n} &= C_{i,n} + \Delta X \frac{\delta C}{\delta X} + \frac{\Delta X^2}{2!} \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} + \dots \\
 * C_{i-1,n} &= C_{i,n} - \Delta X \frac{\delta C}{\delta X} + \frac{\Delta X^2}{2!} \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} + \dots \\
 * C_{i,n+1} &= C_{i,n} + \Delta t \frac{\delta C}{\delta t} + \frac{\Delta t^2}{2!} \frac{\delta^2 C}{\delta t^2} + \dots
 \end{aligned}$$

d'où en nous limitant aux premiers ordres

$$\frac{\delta C}{\delta X} = \frac{C_{i+1,n} - C_{i,n}}{\Delta X} = \frac{C_{i,n} - C_{i-1,n}}{\Delta X} = \frac{1}{2} \frac{C_{i+1,n} - C_{i-1,n}}{\Delta X}$$

$$\frac{\delta^2 C}{\delta X^2} = \frac{C_{i-1,n} - 2C_{i,n} + C_{i+1,n}}{\Delta X^2}$$

Comme $\frac{\delta C}{\delta t} = D_{cc} \frac{\delta^2 C}{\delta X^2} + D_{ccr} \frac{\delta^2 C_r}{\delta X^2}$

et $\frac{\delta C_r}{\delta t} = D_{crr} \frac{\delta^2 C_r}{\delta X^2} + D_{crc} \frac{\delta^2 C}{\delta X^2}$

on tire,

$$\frac{C_{i,n+1} - C_{i,n}}{\Delta t} = D_{cc} \frac{C_{i-1,n} - 2C_{i,n} + C_{i+1,n}}{\Delta X^2} + D_{ccr} \frac{C_{r,i-1,n} - 2C_{r,i,n} + C_{r,i+1,n}}{\Delta X^2}$$

d'où

$$C_{i,n+1} = C_{i,n} + L_{11} (C_{i-1,n} - 2C_{i,n} + C_{i+1,n}) + L_{12} (C_{r,i-1,n} - 2C_{r,i,n} + C_{r,i+1,n})$$

$$C_{r,i,n+1} = C_{r,i,n} + L_{22} (C_{r,i-1,n} - 2C_{r,i,n} + C_{r,i+1,n}) + L_{21} (C_{i-1,n} - 2C_{i,n} + C_{i+1,n})$$

$$\text{avec } L_{ij} = D_{ij} \frac{\Delta t}{\Delta X^2}$$

La résolution est effectuée pas à pas à partir des conditions initiales et limites.

Les conditions de convergence exigent :

$$0 < L_{11} = D_{cc} \frac{\Delta t}{\Delta X^2} < 0,5$$

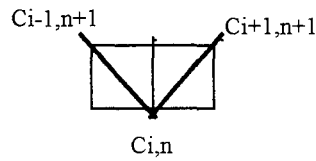
$$0 < l_{ij} = D_{ij} \frac{\Delta t}{\Delta X^2} < 0,5 \quad \text{et } i,j \text{ appartenant à } [1,2]$$

et 1: C (carbone) 2: Cr (chrome)

II METHODE IMPLICITE

La grille du principe général est identique à celle de la méthode explicite.

La différence réside dans la procédure de détermination du point $C_{i,n}$ à partir des points au temps $n+1$.



La substitution des développements en séries de Taylor permet d'écrire :

$$\frac{C_{i,n+1} - C_{i,n}}{\Delta t} = D_{cc} \frac{C_{i-1,n+1} - 2 C_{i,n+1} + C_{i+1,n+1}}{\Delta X^2} + D_{ccr} \frac{C_{i-1,n+1} - 2 C_{i,n+1} + C_{i+1,n+1}}{\Delta X^2}$$

d'où

$$C_{i,n} = a C_{i-1,n+1} + b C_{i,n+1} + c C_{i,n+1} + d C_{i+1,n+1} + e C_{i+1,n+1} + f C_{i+1,n+1}$$

$$C_{i,n} = a' C_{i-1,n+1} + b' C_{i-1,n+1} + c' C_{i,n+1} + d' C_{i,n+1} + e' C_{i+1,n+1} + f' C_{i+1,n+1}$$

$$a = e = -L11 \quad a' = e' = -L22$$

$$b = f = -L12 \quad b' = f' = -L21$$

$$c = 1+2 L11 \quad c' = 1+2 L22$$

$$d = 2 L12 \quad d' = 2 L21$$

La méthode implicite présente l'avantage de ne pas nécessiter de critère de convergence, on définit $C_{i,n}$ à partir des ordres $n+1$.

ANNEXE III :

TRAITEMENT DE NITRURATION EN PHASE GAZEUSE PAR L'AMMONIAC

I OBJECTIFS

L'objectif ultime de ce traitement est d'accroître la résistance à la fatigue.

Il faut rappeler que selon le procédé de nitruration, les conditions de traitement et la composition de l'acier, nous pouvons réaliser les configurations de couches suivantes :

- une couche de combinaison superficielle de faible épaisseur (γ' , ϵ),
- une couche de diffusion sous-jacente à une couche de combinaison biphasée $\gamma'+\epsilon$ ou monophasée γ' ou ϵ ,
- une couche de diffusion seule.

L'analyse des sollicitations en service permet de définir la configuration superficielle la plus adaptée. *Notre objectif est d'établir un état de contraintes résiduelles de compression superficielles visant à accroître la résistance à la fatigue.*

Nous avons choisi de limiter l'enrichissement en azote à la **formation d'une couche de diffusion** dans le but de privilégier l'accroissement de la résistance à la fatigue.

*Cette zone de diffusion de l'azote va comporter une fine précipitation de nitrures de chrome formés par interaction de l'azote avec le chrome, dont résulte une mise en compression de la surface et l'accroissement de la dureté superficielle. **Nous allons contrôler l'avancement de l'enrichissement en azote par l'évolution de la dureté superficielle et par celle de la microstructure.***

Nous allons définir les conditions de mise en oeuvre du traitement d'enrichissement en azote et mettre en évidence les phénomènes associés, afin de conclure à la faisabilité d'une procédure de traitements de l'acier Z38CDV5.3 intégrant les traitements thermo-chimiques de carburation et de nitruration, au cours du process de traitements thermiques et dans un même réacteur.

II PRINCIPE DU TRAITEMENT DE NITRURATION

L'enrichissement en azote est obtenu par la décomposition catalytique des molécules d'ammoniac à la surface de l'acier, à la pression atmosphérique dans un mélange ammoniac-argon. Les traitements de nitruration sont réalisés dans le four de la thermobalance : réacteur en alumine dans lequel a eu lieu le traitement de carburation par le propane. Une étude récente réalisée sur ce réacteur à la pression atmosphérique par Chaer^[82], montre que la décomposition catalytique de la molécule d'ammoniac sur la paroi en alumine et la décomposition thermique en phase gazeuse, sont très faibles (au total inférieures à 10%). Par conséquent, la dissociation de l'ammoniac résulte presque totalement de la réaction catalytique à la surface de l'acier.

III PARAMETRES DU TRAITEMENT

Torchane^[83] montre dans les conditions de nitruration gazeuse du fer pur que la pression partielle d'ammoniac joue un rôle déterminant sur l'état d'équilibre final, la formation de l'une ou l'autre configuration de couches nécessite un ajustement adéquat des débits de gaz à l'entrée du réacteur. *La pression partielle d'ammoniac est donc le paramètre choisi pour caractériser l'atmosphère.*

Un ensemble d'études réalisées au laboratoire, notamment Gantois^[84] montre que pour ce type d'acier allié, il convient d'obtenir une *couche de diffusion de l'ordre de 150 microns de profondeur* pour obtenir un optimum de résistance à la fatigue.

La température d'enrichissement dépend de la composition de l'acier, elle est d'autant plus faible que la concentration en chrome dans la solution est élevée. En effet, l'intensité du phénomène de coalescence des nitrures de chrome dépend de cette teneur en chrome et elle a pour effet de diminuer le durcissement de la matrice^[85,86]. Rappelons que l'acier Z38CDV5.3 à l'issue du traitement de carburation possède une concentration superficielle équivalente à celle de l'acier Z100CDV5.3. La température d'enrichissement en azote pour l'acier Z100CDV5 est de l'ordre de 520°C^[87].

IV RESULTATS

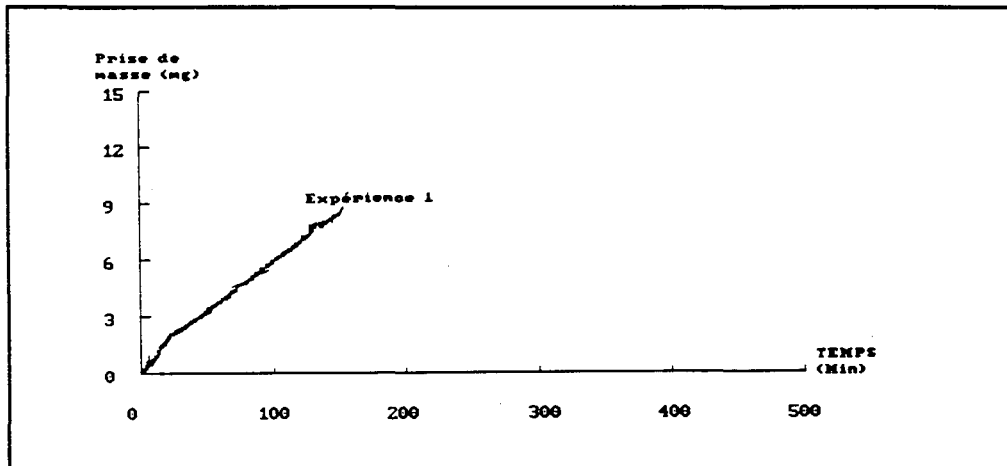
Pour caractériser le comportement à la nitruration de l'acier Z38CDV5.3, nous allons montrer trois types de traitement à une température de 500°C sur trois échantillons ayant subis au préalable le même traitement de carburation.

Pour une température de 500°C, nous avons fait varier la pression partielle d'ammoniac (échantillons 1 à 2), la durée d'enrichissement (échantillons 2 à 3) pour une pression partielle d'ammoniac constante. Ces résultats sont rassemblés dans le **Tableau I**.

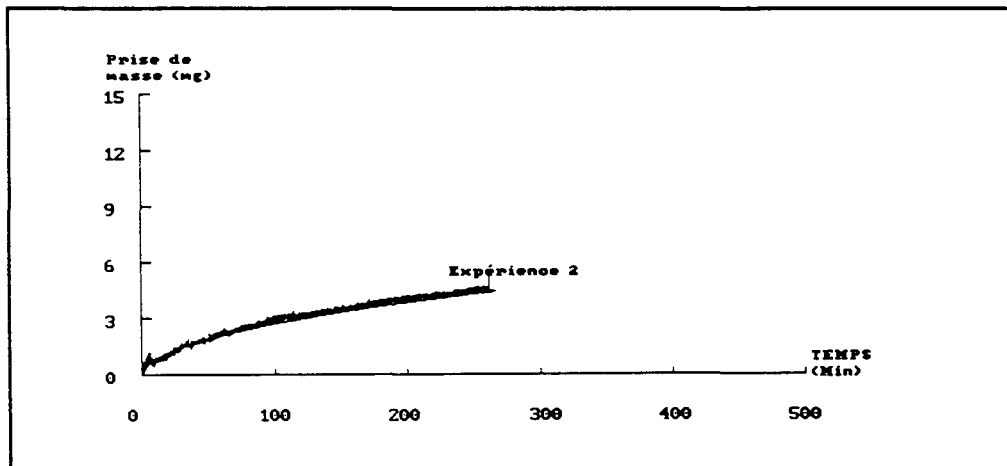
N°	Durée de nitruration (minutes)	Prise de masse (mg)	Aspects métallurgiques	Dureté superficielle HV(200g)	Pression partielle d'ammoniac
1	150	9	<u>couche de diffusion</u> précipités de type CrN γ' et carbonitrures ϵ	800	0,625 atm
2	270	4,5	<u>couche de diffusion</u> précipités de type CrN	1150	0,028 atm après 12 minutes
3	460	6	<u>couche de diffusion</u> précipités de type CrN plus couche de combinaison ϵ γ' (faible part) Déstabilisation des carbures M_7C_3 Réseau de carbonitrures dans la couche de diffusion	850	0,028 atm après 12 minutes

Tableau I : Evolution de la microstructure en fonction de la durée du traitement de nitruration et de la pression partielle d'ammoniac (échantillons 1, 2 et 3) (Figures I à III)

EXPERIENCE 1



EXPERIENCE 2



EXPERIENCE 3

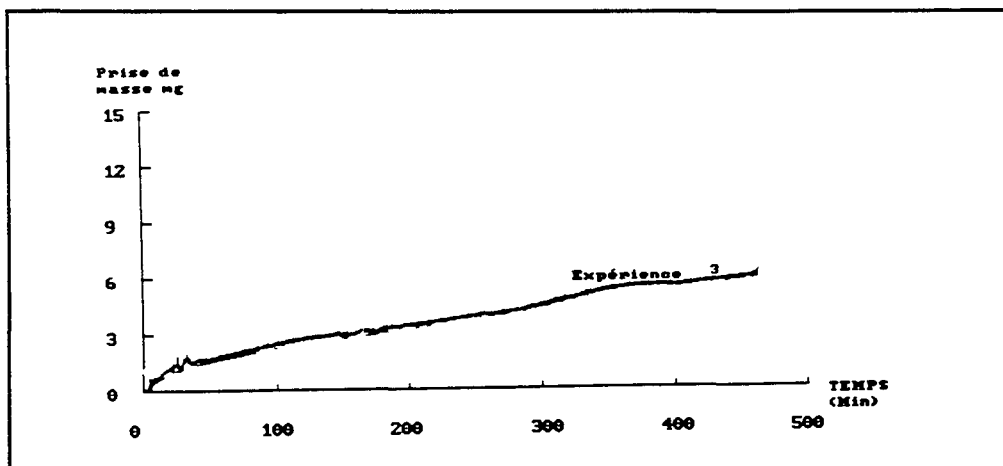


Figure I : Evolution des courbes de prise de masse en azote en fonction de la pression partielle d'ammoniac : expériences 1, 2 et 3 du Tableau I

Rappelons que l'acier a subi au préalable les traitements suivants :

- une période d'enrichissement de 10 minutes à la température de 950°C,
- une période de diffusion de 60 minutes, comprenant 20 minutes de transition de la température de 950 à 1000°C, puis une trempe à l'eau
- un traitement de revenu de 120 minutes à 580°C

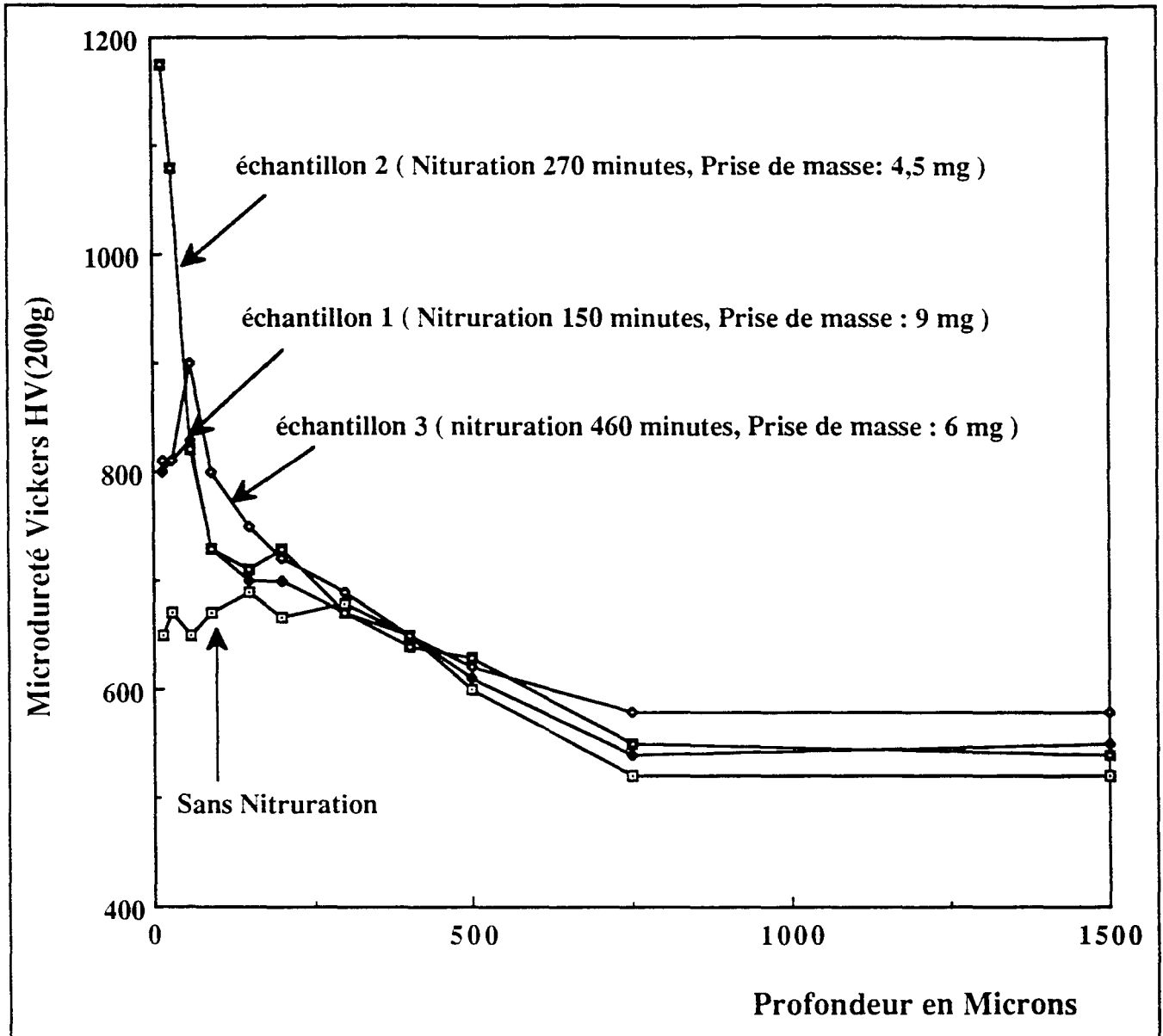
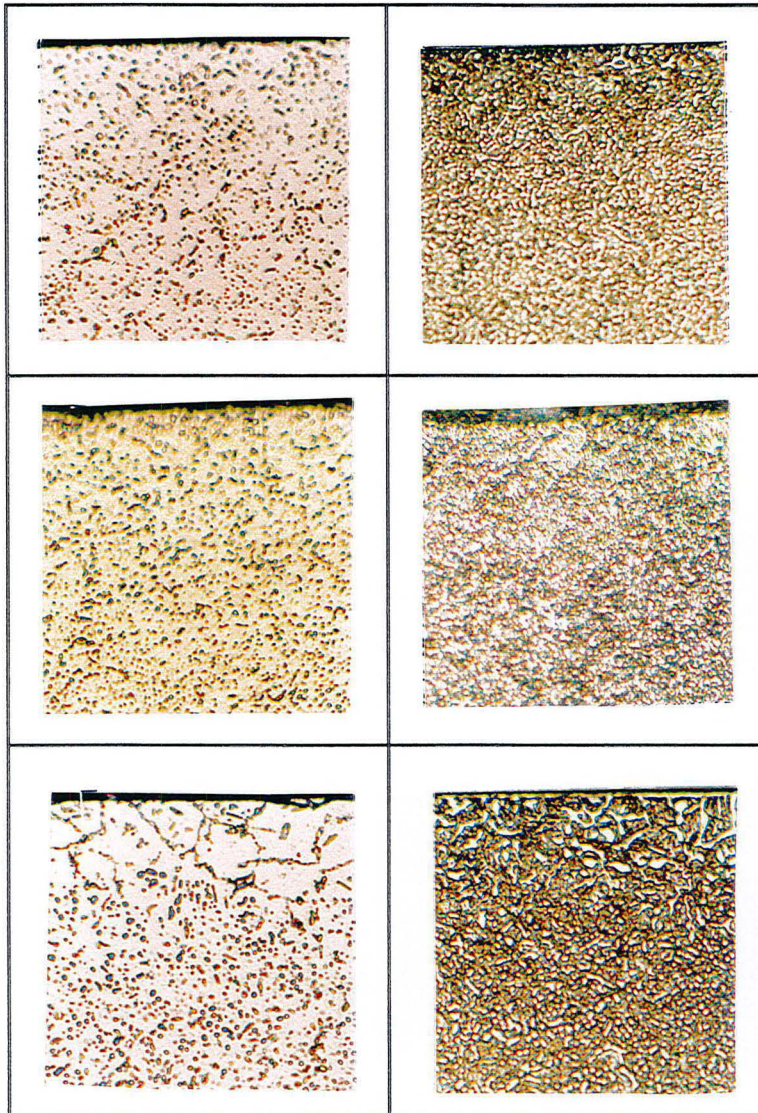


Figure II : Evolution du profil de microdureté en fonction du traitement de nitruration : expériences 1, 2 et 3 du Tableau I

Métallographies optiques :
attaque chimique
de Murakami

attaque chimique
de Villela (cf annexe I)



échantillon 1
(Nitruration de 150 minutes,
Prise de masse : 9 mg)

échantillon 2
(Nitruration de 270 minutes,
Prise de masse : 4,5 mg)

échantillon 3
(Nitruration de 460 minutes,
Prise de masse : 6 mg)

20 µm

Figure III : Evolution de la microstructure en fonction du traitement de nituration : expériences 1, 2 et 3 du Tableau I

Un pression partielle d'ammoniac élevée (échantillon 1 : 0,625 atm) conduit à une augmentation rapide de la prise de masse **Figure I** comparativement aux échantillons 2 et 3 relatifs à une pression partielle d'ammoniac plus faible. Cet enrichissement ne conduit qu'à un faible accroissement de la dureté superficielle **Figure II**, égale à 800 HV(200g). Nous constatons la présence de carbonitrides de taille grossière dans la couche de diffusion **Figure III**. La durée d'enrichissement étant faible, la couche de combinaison comme le réseau de carbonitrides est très peu développé.

Afin de limiter la précipitation de carbonitrides dans la couche de diffusion défavorables aux propriétés de résistance à la fatigue, il est nécessaire d'ajuster la pression partielle d'ammoniac en diminuant le débit d'ammoniac dans les premières minutes du traitement (échantillon 2), cette variation est reportée dans le **tableau II**.

Durée (Min)	0	5	10	> 12
pression partielle NH ₃ (atm)	0,417	0,278	0,089	0,028

Tableau II : Evolution de la pression partielle d'ammoniac au cours de l'enrichissement en azote des échantillons 2 et 3

Nous avons remarqué qu'il est nécessaire d'introduire une forte pression partielle d'ammoniac au début du traitement pour initier la décomposition de l'ammoniac sur la surface de l'échantillon et amorcer l'enrichissement en azote. *Dans ces conditions, une durée d'enrichissement de l'ordre de 300 minutes conduit à la formation d'une couche de diffusion d'environ 120 microns contenant une fine précipitation de nitrures de chrome (échantillon 2). La dureté superficielle s'élève à 1150 HV(200g), elle correspond en fait à la valeur maximale obtenue après traitement de nitruration de l'acier Z100CDV5 par Leroyl^[87]. Ces conditions correspondent aux objectifs fixés.*

Une durée d'enrichissement supérieure à 300 minutes (échantillon 3) pour une même pression partielle d'ammoniac conduit à la formation d'une couche de combinaison de carbonitrides ϵ et de γ' . L'examen de la microstructure révèle la déstabilisation des carbures de type M_7C_3 issus du traitement de carburation, au niveau du front de la zone de diffusion **Figure II**. Le carbone ainsi libéré participe à l'élaboration d'un réseau de carbonitrides dans cette même zone. L'attaque chimique de Murakami permet de mettre en évidence ce réseau : elle conduit à la coloration uniquement des carbonitrides et des carbures **Figure III**. L'attaque

chimique de Villela permet de révéler en plus les nitrures de chrome (toutes ces phases apparaissent en blanc sur fond contrasté).

La comparaison des micrographies obtenues par ces deux types de réactif met en évidence la forte présence des nitrures de chrome. Les carbures de type M_7C_3 ne sont plus identifiés dans la zone superficielle, ils ont été transformés en nitrures de chrome de taille grossière. La dureté superficielle diminue à 800 HV(200g), car les nitrures de chrome par leur taille ne participent pas au durcissement.

Il faut noter qu'une très faible quantité de cémentite précipite en arrière du front de précipitation des réseaux de carbonitrures, là où vraisemblablement la quantité de carbone disponible en solution est la plus importante.

Ces conditions correspondent à la disparition de la microstructure formée pendant le traitement de carburation sans accroître la dureté superficielle, il est donc impératif de contrôler les paramètres de traitement.

Ces résultats permettent de définir les limites de temps et de pression partielle d'ammoniac pour lesquelles il est possible d'obtenir une couche de diffusion de haute dureté, sans modification des caractéristiques de la microstructure de base de l'acier Z38CDV5.3 carburé.

V INTERPRETATION

Ces phénomènes affectant la microstructure de base lors du traitement de nitruration, ont déjà été observés.

En effet, Torchanel^[83] constate lors du traitement de nitruration que le carbone de l'acier peut presque totalement participer à la formation de la couche de combinaison ϵ par une mise en solution de la cémentite de la perlite. La formation de carbonitrures en réseau est due à une teneur en carbone et en azote trop importante dans la couche de diffusion sous-jacente à la couche de combinaison, se traduisant par un gradient de concentration en ces éléments qui favorise la formation de ces carbonitrures^[88,89]. Le diagramme d'équilibre Fer - Carbone - Azote montre que le carbone accroît le domaine de stabilité du carbonitrure ϵ ^[90].

Leroy^[87] montre lors de la nitruration d'alliages Fer - Carbone - Chrome, que les conditions de formation de la couche de combinaison ϵ s'accompagnent de la déstabilisation des carbures de type M_7C_3 . Une analyse détaillée prouve qu'il y a transformation complète "in situ" et sans évolution morphologique apparente des carbures de chrome en nitrures de chrome substitués de type CrN. La teneur en carbone dans les carbures transformés est nulle, ce qui

confirme que tout le carbone est rejeté dans la matrice où il peut précipiter sous forme de cémentite dès que la limite de solubilité est atteinte.

VI CONCLUSION

La présence des carbures rend plus complexe la nitruration de l'acier. La cinétique de nitruration de la matrice, moins riche en carbone et en chrome que les carbures, est totalement dissociée de celle des carbures. Le processus de transformation des carbures s'avère beaucoup plus lent que celui correspondant à la précipitation des nitrures de chrome cohérents à partir des atomes de chrome dissous dans la matrice.

Cette étude a permis de définir les limites pour lesquelles il est possible d'obtenir une couche de diffusion de haute dureté, sans modification des caractéristiques de l'acier.

Nous pouvons conclure à la faisabilité d'une procédure de traitements de l'acier Z38CDV5.3, intégrant les traitements de carburation et de nitruration au cours du process de traitements thermiques, dans un même réacteur.

Il faut noter que pour obtenir une couche de combinaison monophasée ϵ , il faut introduire dans l'atmosphère un élément susceptible de libérer du carbone (le propane par exemple). La configuration couche de diffusion sous-jacente à une couche de combinaison monophasée correspond à la pratique industrielle des aciers de type Z38CDV5 et Z100CDV5. Dans ce cas, un traitement séquencé est une solution envisageable qui comprend :

- une première étape où la pression partielle d'ammoniac est ajustée de façon à obtenir une couche de diffusion d'épaisseur désirée,*
- une seconde étape où l'on a la possibilité d'effectuer une couche de combinaison monophasée en modifiant l'atmosphère réactive pendant un temps très court.*

La durée limitée de cette dernière partie de traitement permet d'éviter la formation de réseaux de carbonitrures.

Précisons que Dulcy, Gantois et Torchane^[83,91,92] ont réalisé au laboratoire une importante étude concernant la modélisation du traitement de nitruration gazeuse et le contrôle du process industriel avec des mélanges ammoniac - argon, ammoniac - hydrogène - azote et ammoniac - argon - propane.

ANNEXE IV :

PROPRIETES DE RESISTANCE A L'USURE PAR ABRASION

Le but est d'évaluer les propriétés de résistance à l'usure par abrasion de l'acier Z38CDV5.3 traité.

L'usure par abrasion d'un corps provient du glissement à sa surface, d'un autre corps. Sous l'effet d'une force normale appliquée, l'agent abrasif pénètre le corps et extrait des particules de métal.

Nous avons choisi d'utiliser le procédé Pin - Test (modèle deux corps) bien qu'il ne représente qu'imparfaitement les mécanismes d'usure de l'outillage de forgeage à chaud car les particules ont des origines diverses : débris de calamine, fragments d'usure de l'outil, particules aux propriétés évolutives résultant de forgeages précédents.

Néanmoins, ce procédé permet de comparer les propriétés de résistance à l'usure de l'acier Z38CDV5.3 enrichi en carbone, diffusé, revenu, nitruré avec celles d'aciers rapides comme le 6 - 5 - 2.

Selon la nature de l'agent abrasif, nous distinguons habituellement deux cas limites^[93] :

- un modèle d'usure à deux corps : à la surface du corps antagoniste, l'abrasif est constitué de particules dures se déplaçant contre la surface du corps sans rouler.
- un modèle d'usure à trois corps : l'abrasif est constitué de particules dures et indépendantes situées entre les deux surfaces en mouvement relatif : ces particules pénètrent les deux antagonistes avec un mouvement de rotation et de translation.

Malgré cette différence de cinématique des agents d'abrasion, l'influence de chaque paramètre sur la vitesse d'abrasion est identique^[94].

I PRINCIPE DE L'ESSAI

Le procédé Pin - Test consiste à appliquer une charge normale à une éprouvette cylindrique, traitée sur sa base, en rotation et en translation sur un support abrasif comme le montre la **figure V.18**.

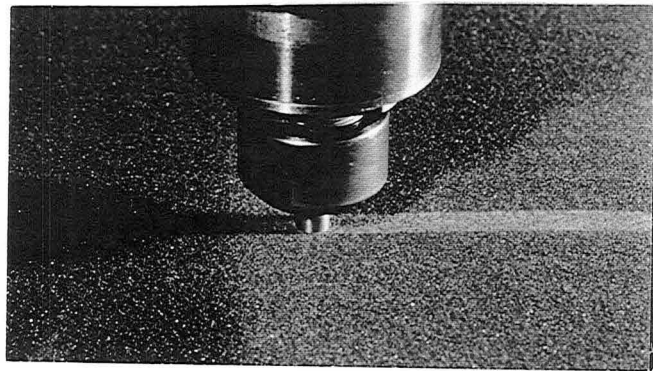
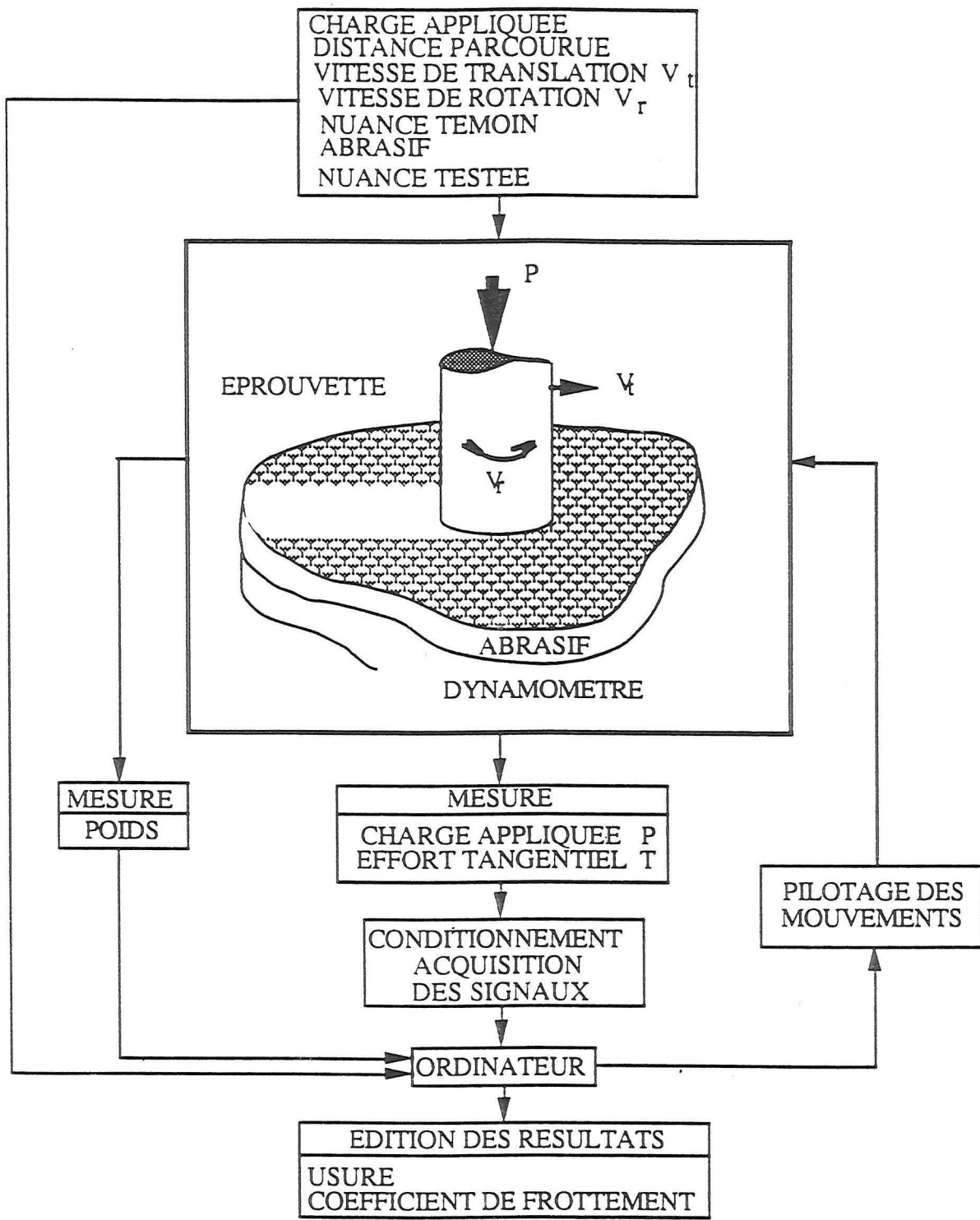


Figure V.18 : Principe de l'essai d'usure par abrasion Pin - Test

La toile abrasive est appliquée sur une table dynamométrique qui permet de relever en continu la charge appliquée P et l'effort tangentiel T . Les deux grandeurs caractéristiques déterminées sont :

- **le coefficient de frottement relatif f** : coefficient de frottement absolu $f = T/P$ enregistré pour chaque trace et rapporté à l'éprouvette de référence (XC65),
- **l'usure relative U** : usure absolue ou perte de masse pour un nombre de traces donné de l'échantillon rapporté à l'éprouvette de référence (XC65).

Les conditions d'essai sont :

- charge appliquée : 66,7N
- vitesse de rotation : 20 tr/Min
- vitesse de translation : 42,3 mm/Min
- distance parcourue par trace : 533,3 mm
- toile abrasive à grains d'alumine de diamètre 80 μm
- éprouvette de référence en XC65 de dureté HV = 600, trempée à l'eau à 850°C et revenu à 180°C.

II RESULTATS

L'influence de différents paramètres est évaluée après la période d'enrichissement en carbone, la période de diffusion et le traitement de revenu.

L'évolution de la résistance à l'usure par abrasion est estimée en fonction :

- de deux températures d'enrichissement (950 et 1000°C) ,
- de deux températures de trempe (950 et 1000°C),
- de deux types de précipitation de carbures (M_7C_3 et $M_3C+M_7C_3$),
- d'un traitement complet comprenant la réalisation du traitement de nitruration.

Les échantillons ont tous subi un traitement de revenu à une température de 580°C (120 minutes) puis à la température de 550°C (120 minutes).

Le **tableau I** rapporte les caractéristiques des différents traitements (températures d'enrichissement et de diffusion, nature de la précipitation, coefficients de frottement relatif f et d'usure relative U mesurés pour la première trace, microdureté et concentration en carbone à la surface).

N°	T (°C) d'enri- chissement	T (°C) de trempe	Nature de la précipi- tation	Paramètres d'usure		Microdureté HV(200g)	% C
				U	f		
1	950	1000	M ₇ C ₃	0,79	0,95	700	0,7
2	1000	1000	M ₇ C ₃	0,80	0,92	700	0,7
3	1000	950	M ₃ C+M ₇ C ₃	0,85	0,96	700	1
4	1000	950	M ₇ C ₃	0,84	0,97	700	0,7
5	échantillon 2 nitruré			0,75	0,78	1200	0,7
	acier rapide 6 - 5 - 2			0,80	0,94		0,85

Tableau III : Tableau récapitulatif des caractéristiques des cinq échantillons testés, la composition de l'acier rapide 6-5-2 est : 0,85 %C, 4 %Cr, 5 %Mo, 0,4 %Mn, 2 %V, 0,4 %Si et 6 %W

Les essais d'usure sont réalisés à la température ambiante. Ils montrent que l'acier allié Z38CDV5.3 ayant subi une période d'enrichissement en carbone, une période de diffusion à une température de 1000°C et un double revenu (échantillon 2) présente une résistance équivalente à celle de l'acier rapide 6 - 5 - 2. Le traitement de nitruration en fin de gamme de traitements thermochimiques permet d'obtenir une résistance à l'usure par abrasion supérieure à celle de l'acier rapide 6-5-2.

Les traitements dont la température de diffusion est de 1000°C permettent d'obtenir une meilleure résistance que ceux dont la température de diffusion est de 950°C. La précipitation intergranulaire engendrée par l'abaissement de la température de 1000 à 950°C est de nature vraisemblablement à augmenter le taux d'usure, par augmentation de la fragilité locale.

Une précipitation mixte à base de carbures M₇C₃+M₃C (échantillon 3), permet d'obtenir une résistance équivalente à celle de la précipitation unique M₇C₃ (échantillon 4).

Ces essais mettent en évidence une **résistance à l'usure par abrasion** de l'acier Z38CDV5.3 traité, **supérieure à celle de l'acier rapide 6 - 5 - 2**. La meilleure résistance est obtenue pour un traitement d'enrichissement en carbone effectué à une température de 950°C suivi d'une période de diffusion à une température de 1000°C, d'un double revenu et d'un traitement de nitruration.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Charbonnier et Dietrez**, "Etude de l'acier moulé à 5% de chrome", revue de métallurgie, juin 1971, page 423.
- [2] **Bain et Paxton**, "Les éléments d'addition dans l'acier", Dunod, Paris, traduction Leymonie.
- [3] **Besançon, Kieffer et Rémi**, "Exigences métallurgiques pour la mise en oeuvre des aciers d'outillage pour travail à chaud, Z38CDV05, 30CDV12-128, Z38CDV05-03", colloque international sur les aciers d'outillage à chaud, Saint-Etienne, 1977, page 9.
- [4] **Jacura, Toussaint**, "Démarche de choix des facteurs métallurgiques d'un outil en fonction des besoins", colloque : la nitruration des outillages de forge à chaud, ATT, CETIM, OTUA, Paris 7 février 1991.
- [5] **Colombier** "Les aciers à outils et leur traitement thermique" PYC édition.
- [6] **Schruff**, "Comparison of properties and characteristics of hot work tool steels X38CrMoV5.1, X40CrMoV5.1, X38CrMoV3.3, X38CrMoV5.3" Thyssen Edelst. Ber. 1990, special issue may 1990, page 32.
- [7] **Payson**, "The metallurgy of tool steels", Wiley édition.
- [8] **Roberts et Cary**, "Tools steels", 4 th edition, American Society for Metals.
- [9] **Walter, Jackson, Sims**, "Alloying" A.S.M. international, Metals Park, Ohio 44 073.
- [10] **Siaut**, "Traitement thermique des aciers Z38CDV5 pour moules sous pression d'alliages légers et optimisation des propriétés d'emploi", Traitement thermique 217, 1988, page 21.
- [11] **Berns et Wendl**, "Einfluß von bainitanteilen auf einige eigenschaften des warmarbeitsstahles X40CrMoV5.1", Thyssen Edelst. Techn. Ber. 13 band 1987, Heft 2, page 122.
- [12] **Fuchs, Haberling et Rasche**, "Microstructure and technological properties of hot work tool steels for pressure casting dies", Thyssen Edelst Techn. Ber 1990, special issue may 1990, page 16.
- [13] **Dittrich, Haberling, Rasche et Schruff**, "Alloy optimization of hot work tool steel X40CrMoV5.1 for large tool subject to high toughness load", Thyssen edelst. Techn. Ber. 1990, special issue may 1990, page 25.
- [14] **Berns, Haberling et Wendl**, "Influence of the annealed microstructure on the toughness of hot work tool steels", Thyssen Edelst. Techn. Ber. 1990, special issue may 1990, page 45.

- [15] **Gümpel, Hellmonds et Hoock**, "Carbidausscheidungen in der Warmarbeitsstahl X38CrMoV5.1" Thyssen Edelst Techn. Ber. 11, hand 1985, page 143.
- [16] **Gümpel et Hoock**, "Carbidausscheidungen in warmarbeitsstählen", 776I, Arch. Eisenhüttenwess, 55, N°10, oktober, 1984.
- [17] **Smith et Nutting**, "The tempering of low alloy creep resistant steels containing chromium, molybdenum and Vanadium", J.I.S.I., page 314, 1957.
- [18] **Levêque**, "Le durcissement secondaire des aciers à outils", 16° colloque de métallurgie, CEA Saclay 1973.
- [19] **Narasimha, Miller et Thomas**, "Heat treatment microstructure and mechanical properties of experimental high strength Fe-4Cr-0,4C", Heat treatment 1976, page 75.
- [20] **Seal et Honeycombe**, "Carbide precipitation in several steels containing chromium and vanadium", Journal of the iron and steel institute, January 1958, page 9.
- [21] **Bobke et Luig**, "Causes de défaillance des outils d'estampage", I.F.U.M., Université de Hannovre, Février 1989.
- [22] **Felder**, "Mode d'usure et d'endommagement des cylindres de laminage à chaud - relation avec les caractéristiques thermomécaniques des calamines", Revue de métallurgie, décembre 1984, page 931.
- [23] **Thore**, "Etudes théorique et expérimentale du frottement et de l'usure par abrasion des matrices en forgeage à chaud - influence d'une nitruration", thèse ENSMP 1984, Paris.
- [24] **Bournicon et Peyre**, "Comportement en service d'outillages de forge avec revêtement dur", Traitement thermique 231, 1989, page 53.
- [25] **Dingremont**, "Analyse de la compatibilité des traitements de nitruration par voie ionique avec les dépôts à plaquage ionique - Application à l'acier de construction 35NCD16 et à l'acier d'outillage pour travail à chaud Z38CDV5", thèse de doctorat I.N.P.L. 1996, Nancy.
- [26] **Coutu**, "Echauffement et usure des matrices en forgeage à chaud de l'acier", Thèse, diplôme de docteur ingénieur, Université de Paris VI (1978).
- [27] **Bournicon**, "Sollicitations et modes d'endommagement des outillages de forge à chaud", colloque : la nitruration des outillages de forge à chaud, ATT, CETIM, Paris 7 février 1991.
- [28] **Bourik et Scholtz**, "Gouging abrasion test for materials used in ore and rock crushing, part II effect of metallurgical variables on gouging wear", Journal of materials, N°31 1971, page 590.
- [29] **Maratray**, "Evolution des idées concernant l'abrasion", colloque abrasion, 26-27 avril 1972, industrie minérale 15-11-1972.

- [30] **Hurricks**, "Some metallurgical factors controlling the adhesive and abrasive wear resistance of steels", *a review wear*, 26, page 285, 1973.
- [31] **Muscara**, "A metallurgical study of high stress abrasion, Thèse university of Michigan, 1971.
- [32] **Hoyle**, "High speed steels", ISBN0-408-11032-5.
- [33] **Béguinot, Brisson, Blondeau et Junker**, "Nouvelle conception métallurgique des aciers résistant à l'abrasion", *Revue de métallurgie*, Août-Septembre 1988, page 719.
- [34] **Levêque**, "Les aciers à outils", *Techniques de l'ingénieur M333*.
- [35] **Felder et Coutu**, "Aspects thermomécaniques de l'usure des matrices en forgeage à chaud", colloque international sur les aciers à outils pour travail à chaud, 2 décembre 1977, Saint-Etienne, page 153.
- [36] **Levêque et Saint Ignan**, " La fatigue thermique de l'acier Z40CDV5, influence d'un traitement de surface", *Traitement thermique* 217, 1988, page 45.
- [37] **Levêque**, "Principaux modes de dégradations des outillages à chaud pouvant conduire à la rupture", *Traitement thermique* 231, 1989.
- [38] **Rousseau, Riegert, Seraphin et Tricot**, "Fatigue thermique des aciers à outils pour travail à chaud", colloque international sur les aciers à outils pour travail à chaud, 2 décembre 1977, Saint-Etienne.
- [39] **Dulcy**, "Cémentation en phase gazeuse", communication personnelle.
- [40] **Dulcy et Gantois**, contrat R.N.U Renault, octobre 1989.
- [41] **Dulcy, et Gantois**, "La cémentation accélérée", Journées A.T.T.T 1991, Internationaux de France du traitement thermique, Toulouse, 26-28 juin 1991.
- [42] **Pourprix, et Naudot**, "Cémentation sous pression réduite" *Traitement thermique*, 197, 1985, conférence prononcée aux journées nationales d'Aix-en-Provence.
- [43] **Luiten, Limque et Bless**, "Carburizing in vacuum furnaces", *Heat treatment of metals*, page 69, 1979.
- [44] **Child**, "Vacuum carburizing", *Heat treatment of metals*, volume 3, N°3, page 60, 1976.
- [45] **Casper**, "Vacuum carburizing", *Heat treatment of metals*, volume 4, N°1, page 7, 1977.
- [46] **Pourprix et Chignard**, " Over-carburization of chromium steels with glow discharge ", *International seminar on plasma heat treatment science and technology*, 21-23 september 1987, CETIM Senlis France, Pyc edition, page 1.

- [47] **Pourprix et Chignard**, "Surcarburation des aciers au chrome par bombardement ionique", traitement thermique, volume 219, page 45, 1988.
- [48] **Souchard, Jacquot et Buvron**, "Plasma over-carburizing of chromium steels for hot working and wear applications", Materials science and engineering, volume A 140, page 454 à 460, 1991.
- [49] **Jacquot**, "Surcarburation et nitruration ionique", La nitruration des outillages de forge à chaud, Paris 7 février 1991, A.T.T.T., CETIM.
- [50] **Souchard, Jacquot et Buvron**, "Plasma overcarburizing of chromium steels for hot working and wear applications", Materials science Forum, ASM Heat Treatment and Engineering 1, volume 102-104, page 155 à 168, 1992.
- [51] **Slycke et Ericsson**, "A study of reactions occurring during the carbonitriding process", J. Heat treating, volume 2, N°1-3, 1981, page 2.
- [52] **Henry, Charbonnier et Constant**, "Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimiques des aciers", Pyc édition, Evry sur Seine.
- [53] **Leroux**, "Les procédés de nitruration appliqués aux outillages de forge à chaud", La nitruration des outillages de forge à chaud, Paris 7 février 1991, A.T.T.T., CETIM et Traitement thermique 247, 1991, page 35.
- [54] **Convert, Lecroisey et Pailleux**, "Guide des aciers à outils pour travail à froid sur presse", CETIM 1978, ISBN 2-85400-012-9.
- [55] **Wada (T), Wada (H), Elliot et Chipman**, "Activity of carbon and solubility of carbides in the FCC Fe-Mo-C, Fe-Cr-C and Fe-V-C alloys", Metallurgical transactions, volume 3, Novembre 1972, page 2865.
- [56] **Benz, Elliot et Chipman**, "Thermodynamics of the carbides in the system Fe-Cr-C", Metallurgical transactions, volume 5, octobre 1974, page 2235.
- [57] **Andrews**, "Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures", Journal of The Iron and Steel Institute, July 1965, page 721.
- [58] **Kung et Rayment**, "An examination of the validity of existing empirical formulae for the calculation of Ms temperature", Metallurgical transactions A, ASM, volume 13A, february 1982, page 31.
- [59] **Monma, Maruta, Yamamoto et Wahikado**, Japan institute Metals Journal, volume 32, 1968, page 1198.
- [60] **Cummings, Stulen et Schulte**, "Relation of inclusions to the fatigue properties of SAE 4340 steel", Transactions of the ASM, volume 49, 1957.

- [61] **Farrar et Al**, "Metallurgical aspects of lamellar tearing", The mechanism of phase transformations in crystalline solids, International Symposium held by the institute of metals in Manchester 1968, N°33.
- [62] **Zi - Kui Liu, Höglund, Jönsson et Agren**, "An experimental study of cementite dissolution in a Fe - Cr - C alloy", Metallurgical transactions A, vol 22A, August 1991, page 1745.
- [63] **Zi - Kui Liu et Agren**, "Morphology of cementite decomposition in a Fe - Cr -C alloy", Metallurgical transactions A, vol 22A, August 1991, page 1753.
- [64] **Adda, Dupouy, Philibert et Querey**, "Eléments de métallurgie physique", Tome IV, édition CEA.
- [65] **Greenwood**, "Particles coarsening" session III, The mechanism of phase transformations in crystalline solids, International Symposium held by the institute of metals in Manchester 1968, N°33.
- [66] **Davies, Nash et Stevens**, "The effect of volume fraction of precipitates on Ostwald ripening", acta metall. 28, page 1521, 1980.
- [67] **Royer**, Thèse de doctorat INPL à paraître.
- [68] **Adda et Philibert**, "La diffusion dans les solides", tomes I et II, P.U.F..
- [69] **Wells et Mehl**, Trans aime, 1940, vol 140, page 279.
- [70] **Krishtal**, "Diffusion processes in iron alloys", Israel program for scientific translation from russian, Jerusalem 1970.
- [71] **Ham**, "The rate of diffusion of molybdenum in austenite and in ferrite", transactions of the ASM, vol 35, 1945, page 331.
- [72] **Blanter**, "Diffusion in austenite and hardenability of alloy steels", Author 's summary of thesis MIS 1949.
- [73] **Goldstein et Moren**, "Diffusion modeling of the carburization process", Metallurgical transactions A, volume 9A, november 1978, page 1515.
- [74] **Brigham et Kirkaldy**, "The interaction parameter for solutions of carbon and chromium in austenite at 1000°C", Trans TMS of aime, vol 227, 1963, page 538.
- [75] **Wada**, "Diffusion modeling of the carburization process", Metallurgical transactions A, volume 11A, June 1980, page 1076.
- [76] **Brown et Kirkaldy**, "Carbon diffusion in dilute ternary austenite", Trans TMS of aime, vol 227, 1963, page 538.

- [77] **Bongartz, Lupton et Schuster**, "A model to predict carburization profiles in high temperature alloys", Metallurgical transactions A, vol 11A, november 1980, page 1883.
- [78] **Socket et Christ**, "Penetration of foreign elements connected with internal precipitation, A : computer based description and first experimental verification", Materials Science and engineering 87, 1987, page 119.
- [79] **Engström, Höglund et Agren**, "Computer simulation of diffusion in multiphase systems", Trita - Mac - 0515, mars 1993.
- [80] **Haberling et Wengeler**, "Sekundhärtung des kaltarbeitstahles X100CrMo5.1", Thyssen edelst. Techn. Ber. 13, 1987, page 137.
- [81] **Pourprix**, "Fragilité des aciers 32CDV13 nitrurés", Traitement thermique, 220, 1988, page 81.
- [82] **Chaer**, "Etude de la réactivité des mélanges gazeux NH₃-N₂-H₂ lors de la nitruration d'un acier dans le réacteur de thermobalance" Thèse de doctorat INPL 1995, Nancy.
- [83] **Torchane**, "Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen de mélanges NH₃-N₂-H₂, NH₃-Ar et NH₃-Ar-C₃H₈", Thèse de doctorat INPL 1994.
- [84] **Gantois**, "Nitruration, cémentation et carbonituration ionique - Les traitements superficiels de diffusion, influence sur les performances mécaniques" Journées de printemps du GAMI, ECAM Lyon 12-13 Juin 1975.
- [85] **Mittemeyer**, "Nitriding response of chromium-alloyed steels", Journals of metals, September 1985, page 16.
- [86] **Van Wiggen, Rozendaal et Mittemeyer**, "The nitriding behaviour of iron chromium-carbon alloys", Journal of material science, 20, 1985, page 4561.
- [87] **Leroy**, "Etude des transformations de phase associées à la nitruration des aciers alliés au chrome", thèse de doctorat INPL, Nancy, 1983.
- [88] **Confente**, "Etude physico-chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés", thèse université de Nancy I, 1976.
- [89] **Dos Santos, Behar et Baumvol**, "Surface modifications and the mechanical properties of carbon steels implanted with nitrogen", J. Phys D. Appl. Phys., 17, 1984, page 551.
- [90] **Slycke, Sproge et Agren**, "Nitrocarburizing and the ternary Fe - N - C phase diagram", Scandinavian journal of metallurgy, vol 17, 1988, page 122.
- [91] **Gantois**, "Mechanisms and modeling of mass transfer during gas-solid thermochemical surface treatment - New process and new process control for carburizing and nitriding",

Proceeding of the second ASM heat treatment and surface engineering conference and exhibition in Europe 1-2-3 June 1993, Dortmund, Vols 163-165, 1994, page 137.

[92] **Torchane, Bilger, Dulcy, Gantois**, "Application of a mathematical model of iron nitride layer growth during gas nitriding", proceedings of the second ASM heat treatment and surface engineering conference and exhibition in Europe 1-2-3 June 1993, Dortmund, vols 163-165, 1994, page 707.

[93] **Misra et Finnie**, "Some observations on two-body abrasive wear", wear 68 (1981), page 41.

[94] **Misra et Finnie**, "Correlations between two-body and three body abrasion and erosion of metals". wear 68, 1981, page 33.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur DESALOS Yves, Directeur de Recherches, RENAULT Boulogne Billancourt,
Monsieur MORNIROLI Jean-Paul, Professeur, Université de Lille I.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle WOIMBEE Valérie

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude de la carburation par un hydrocarbure à la pression
atmosphérique d'aciers à 5% de chrome".**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité: "SCIENCES & INGÉNIÈRIE DES MATÉRIAUX"

Fait à Vandoeuvre le, **5 Mai 1998**

Le Président de l'I.N.P.L.,




NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX



RESUME

Afin d'améliorer les propriétés de résistance à l'usure par abrasion et à la fatigue des aciers à 5 % de chrome, nous intégrons à la gamme de traitements thermiques de l'acier à outils Z38CDV5.3, les traitements thermochimiques de carburation et de nitruration. Les traitements thermochimiques de carburation et de nitruration sont réalisés en phase gazeuse à la pression atmosphérique respectivement par le propane et par l'ammoniac.

Le traitement de carburation se décompose en deux étapes :

- une première étape qui correspond à l'enrichissement en carbone en phase austénitique. La cinétique d'enrichissement est corrélée aux stades de précipitation des carbures M_3C , $M_3C-M_7C_3$ et M_7C_3 .
- une seconde étape qui correspond à la diffusion du carbone en phase austénitique (enrichissement nul). La nature des carbures évolue et la durée de la période de diffusion dépend de l'état microstructural visé : concentrations en carbone équivalentes par exemple à l'acier Z100CDV5. La modélisation des phénomènes de diffusion du carbone en solution solide austénitique, permet de calculer les durées d'enrichissement et de diffusion en fonction de la concentration en carbone, la nature de la précipitation et de la profondeur carburée visées.

Les ultimes traitements de revenu et de nitruration, permettent de définir une gamme optimisée de traitements thermochimiques réalisable dans un même réacteur et facilement transposable en milieu industriel.

L'acier Z38CDV5.3 intégralement traité par cette procédure, présente une résistance à l'usure par abrasion supérieure à celle de l'acier rapide 6 - 5 - 2. Le traitement de carburation d'aciers alliés à 5 % de chrome montre ses potentialités pour développer des microstructures particulièrement adaptées à la résistance à l'usure.

Mots clefs : traitement de surface, acier à outils de type Z38CDV5, carburation, nitruration, revenu, carbures, M_7C_3 , M_3C , transfert de matière, diffusion du carbone, systèmes Fer-Carbone, Fer-Carbone-Chrome, usure par abrasion

ABSTRACT

« Study of carburizing by hydrocarbon at air pressure of 5% chromium steel »

In addition to heat-treatments, a dual surface treatment that combines carburizing and nitriding using an atmosphere containing respectively hydrocarbon and ammonia, is applied to Z38CDV5.3 steels in order to improve the mechanical properties (wear and fatigue resistance).

Carburizing treatment is achieved in a two step procedure :

- the first step is a carbon enrichment of the austenitic phase; the carbon transfer can be subdivided into three domains corresponding to carbide formation : M_3C , $M_3C-M_7C_3$ and M_7C_3 . The overcarburized zones are defined by their concentrations which are in agreement with previous results.
- the second step is a carbon diffusion within the austenitic phase. Carbide structures evolve, diffusion delay is connected with the objective : for instance, carbon concentration equivalent to its of Z100CDV5 steel. A mathematical model of carbon diffusion in the austenitic phase is developed in order to predict required treatment times of enrichment and of diffusion depending on carbon concentration, carbide type and carburized depth desired.

We also established the operator procedure of consecutive tempering and nitriding in order to achieve an optimized set of heat and surface treatments, easy to transpose to industry.

Abrasion wear resistance of Z38CDV5.3 tool steels treated by this procedure, is better than that of M2 high speed steel. Carburizing of 5 % concentration steel allows us to develop microstructure in accordance with wear resistance.

KeyWords : surface treatment, Z38CDV5 type tool steels, carburizing, nitriding, tempering, carbides, M_7C_3 , M_3C , mass transfer, carbon diffusion, Iron-Carbon and Iron-Carbon-Chromium systems, abrasive wear