



HAL
open science

Influence du traitement de nitruration ionique sur les propriétés fonctionnelles des aciers inoxydables martensitiques

Pierre Reilhac

► **To cite this version:**

Pierre Reilhac. Influence du traitement de nitruration ionique sur les propriétés fonctionnelles des aciers inoxydables martensitiques. Matériaux. Université de La Rochelle, 2019. Français. NNT : 2019LAROS005 . tel-02469368

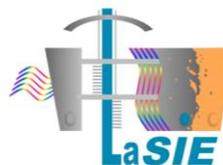
HAL Id: tel-02469368

<https://theses.hal.science/tel-02469368>

Submitted on 6 Feb 2020

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

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



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour
l'Environnement, UMR CNRS 7356

Université de La Rochelle
Ecole doctorale Euclide

THESE DE DOCTORAT

présentée par :

Pierre REILHAC

soutenue le **16 janvier 2019**
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle

Discipline : **Génie des matériaux**

**Influence du traitement de nitruration ionique sur les propriétés
fonctionnelles des aciers inoxydables martensitiques**

JURY :

Rapporteurs :

Christine BLANC
Marc MANTEL

Professeur, CIRIMAT–INP Toulouse
Professeur, SIMaP–INP Grenoble

Examineurs :

Thierry CZERWIEC
Grégory MICHEL
Simon FRAPPART
Denis FLECHE

Professeur, IJL–Université de Lorraine
Docteur, IRT M2P
Docteur, Naval Group
Ingénieur, SafranTech

Directeurs de thèse :

Juan CREUS
Xavier FEAUGAS

Professeur, LaSIE–Université de La Rochelle
Professeur, LaSIE–Université de La Rochelle

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre l'Institut de Recherche Technologique Matériaux Métallurgie, Procédés (IRT-M2P) de Metz et le Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) sous la direction des Professeurs X. Feugas, et J. Creus à qui j'exprime mes plus sincères remerciements pour leurs compétences et pour m'avoir guidé et conseillé tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier mes encadrants G. Michel (M2P), V. Branger et S. Frappart (Naval-Group) pour les nombreux conseils et la confiance accordée, ainsi que les différentes personnes impliquées dans cette étude dont je citerais notamment D. Fleche (SafranTech) et V. Lacaille (EIGSI).

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble des participants industriels de ce projet NITRU dont j'ai pu faire la connaissance lors des différentes plénières, ces dernières m'ayant également permis de voyager à travers des régions inconnues de la Savoie à la Bretagne en passant par le Béarn, la Provence et la Lorraine.

Je souhaite également associer les personnels techniques de l'IRT pour la gestion des essais de nitruration, et de Naval Group de Bouguenais pour m'avoir accueilli et permis d'effectuer mes différentes expérimentations.

Je remercie l'ensemble de la communauté du laboratoire LaSIE, des différents membres des teams (hydrogène, HT, rouille et peinture), du personnel technique, ainsi que G. Lotte et E. Conforto en charge de la section microscopie.

A l'ensemble des thésards de La Rochelle. Citer tous les doctorants, stagiaires, postdoc que j'ai pu croiser depuis novembre 2015 serait trop long. Je citerais donc notamment selon un ordre logique restant à ma discrétion : Prout, Lapuyd, Paps, Gui, Benben, Beroc', Torty, pour tous les moments passés ensemble (en passant par les préparations de chams ou au jeu des bouchons) ; tous ceux qui ont ou vont achever leur doctorats, et qui devront bien finir par trouver un surnom ; sans oublier les post-doc (et notamment Esaïe, PapyMalek, Marmule, Loïc) pour leur côté (*lourd!*) et souvent désabusé ; et aussi tout particulièrement à tous ceux que j'ai oublié ☺

Merci à mes parents, à ma famille, et ceux qui auraient aimé être là, dans ce moment qui met un point final à mes études.

Et pour finir, je ne pourrais jamais assez remercier Clara pour son soutien à tout épreuve, et qui finalement aura été là durant l'intégralité de ces trois années.

Sommaire

Introduction	9
--------------------	---

Chapitre 1 - Bibliographie

1 – Métallurgie des aciers inoxydables martensitiques – Généralités.....	14
1.1 – La transformation martensitique.....	14
1.2 – Structure de la martensite	16
1.3 – Le caractère inoxydable.....	23
Synthèse.....	29
2 – Nituration par voie ionique assistée par plasma et structure des couches	30
2.1 – Dispositif de nituration.....	30
2.2 – Structure des couches nitrurées	31
Synthèse.....	40
3 – Comportement mécanique.....	41
3.1 – Origine du durcissement.....	41
3.2 – Origine des contraintes résiduelles	41
3.3 – Tribologie	42
3.4 – Autres propriétés mécaniques.....	44
Synthèse.....	45
4 – Comportement électrochimique des aciers nitrurés.....	47
4.1 – Impact de la microstructure sur le comportement électrochimique.....	47
4.2 – Caractérisation du film passif.....	48
Synthèse.....	50
5 – Influence des paramètres procédés et structuraux sur les propriétés des aciers nitrurés	51
5.1 – Influence de la température et du temps	51
5.2 – Influence du pulse.....	54
5.3 – Influence de la composition de l’atmosphère	54
5.4 – Influence des éléments d’alliage	56
Synthèse.....	61
Références	63

Chapitre 2 - Techniques de caractérisation et nature des matériaux étudiés

A – Techniques de caractérisation et démarche expérimentale	74
1 – Analyse microstructurale	74
2 – Etude des propriétés	79
Synthèse des techniques de caractérisation	88
B – Nature et caractérisation des alliages	89
1 – Nature des matériaux étudiés	89
2 – Analyse structurale	92
Synthèse sur la caractérisation microstructurale	106
3 – Comportement mécanique	109
Synthèse sur le comportement mécanique	111
4 – Comportement électrochimique des substrats	112
Synthèse sur le comportement électrochimique	126
Synthèse générale	127
Références	128

Chapitre 3 - Impact des paramètres de nitruration ionique sur l'état métallurgique des aciers inoxydables martensitiques

1 – Approche ingénierie : Etude de faisabilité	132
1.1 – Dimension de la couche nitrurée	134
1.2 – Effets du traitement sur la composition chimique et la dureté	136
Synthèse	139
2 – Etude de l'influence de la température (cas du X17CrNi16-2)	140
2.1 – Effet de la température sur le substrat	140
2.2 – Effets sur la métallurgie	142
2.3 – Simulation COMSOL	147
2.4 – Caractérisation de la structure dans la couche nitrurée	155
Synthèse	169
3 – Comparaison entre les différentes nuances (X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5)	171
3.1 – Echelle mésoscopique	171
3.2 – Echelle microscopique	172
Synthèse	176
Synthèse générale	177

Références	179
------------------	-----

Chapitre 4 - Propriétés

1 – Propriétés électrochimiques (cas du X17CrNi16-2).....	184
1.1 – Effet de la température sur le comportement à la corrosion de l’acier	185
1.2 – Effet de la nitruration en surface	190
1.3 – Evolution du comportement en corrosion en fonction de la profondeur	197
Synthèse.....	203
2 – Propriétés tribologiques (cas du X17CrNi16-2)	205
2.1 – Durcissement du matériau lors de la nitruration.....	205
2.2 – Evolution de la tenue au frottement.....	206
Synthèse.....	210
3 – Comparaison entre les différentes nuances nitrurées (X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5).....	211
3.1 – Effets sur le comportement électrochimique	211
3.2 – Effets sur le comportement tribologique	215
Synthèse.....	218
Synthèse générale	219
Références	221
Conclusions et Perspectives	223
Annexes	228

Introduction

La nitruration des aciers est un procédé thermo-chimique relativement récent s'inscrivant dans les dernières innovations et découvertes métallurgiques des Temps Modernes. Le premier cas connu de nitruration remonte à 1906 où le métallurgiste américain Adolph Machlet, déposa une demande de brevet dans lequel, pour éviter le phénomène d'oxydation de pièces en acier, il suggéra le remplacement de l'air atmosphérique par de l'ammoniac lors du traitement thermique. Peu de temps après avoir envoyé la demande de brevet, il remarqua que ce traitement provoquait la formation de ce qu'il nomma « *coating, skin or shell* » autour d'une pièce dont la tenue à la corrosion fut augmentée et le ternissage rendu plus difficile. En parallèle, la même année, le métallurgiste allemand Adolph Fry dirigea un programme de recherche au cours duquel il réalisa les mêmes découvertes que Machlet. Il remarqua également que l'ajout d'éléments d'alliage (en l'occurrence d'aluminium) influait fortement les résultats. Les découvertes de Machlet furent finalement brevetées aux États-Unis en 1913 et 1914 [Machlet 13], le procédé de Fry le fut en Allemagne en 1924 [Fry 23]. Aujourd'hui la nitruration est très largement utilisée dans l'industrie. Elle permet notamment d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques superficielles des pièces traitées (usure, limite d'endurance, ...) pour la fabrication de pièces de type pignonnerie, engrenages, roulements ou autres composants nécessitant des traitements de renforcement de surface (Figure 1).

« L'inoxydabilité » des aciers est plus ancienne. Nous pouvons notamment citer l'exemple du Pilier de Delhi, une curiosité architecturale datant du IV^e siècle après J-C, qui a la particularité de développer à sa surface une couche d'hydrogénophosphates le protégeant de la corrosion. Ce comportement est rendu possible grâce à une concentration élevée en phosphore. L'industrialisation de l'acier inoxydable ne commença qu'à l'aube du XX^e siècle. A l'époque où les propriétés mécaniques seules importaient, les propriétés de tenue à la corrosion intéressaient peu les métallurgistes, et les recherches n'atteignaient jamais l'étape de l'industrialisation. Néanmoins en 1913, les recherches de l'anglais Harry Brearley sur les aciers résistants à l'érosion à haute température (ses recherches portant sur l'amélioration des armes à feu) l'amènèrent à observer une meilleure résistance à l'acide nitrique d'un alliage ferreux contenant 12,8 % de chrome. Brearley le baptisa *rustless steel* (« acier sans rouille »), puis *stainless steel* (« acier sans tache »), traduit en français par « inoxydable ».



Figure 1 : Illustration d'un réducteur mécanique nitruré (Naval Group).

Aujourd'hui l'augmentation des besoins de performances, les aspects économiques et environnementaux conduisent les industriels à développer des procédés différents de ceux habituellement employés. Ainsi ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche et d'innovation, projet NITRU porté par l'IRT-M2P, regroupant huit industriels (Naval Group, Safran, Airbus

Helicopter, Ratier-Figeac, NTN-SNR, Air Liquide, Sofiplast, et ALD) et quatre académiques (Université de La Rochelle, ENSAM Aix, INSA Lyon et DTU Copenhague) autour de la mise au point des procédés de nitruration. Ce projet est composé de 6 axes majeurs portant sur différents aspects de la nitruration des aciers.

De nombreuses applications industrielles requièrent de concilier haute résistance mécanique et résistance à la corrosion. Les aciers inoxydables martensitiques permettent de répondre en partie à ces critères. En outre certaines applications nécessitent au moins localement une dureté nettement plus élevée pour améliorer la résistance à l'usure, chose qui ne peut être atteinte sans un traitement superficiel ou de surface. Dans le cas des gammes classiques de nitruration, la précipitation de nitrures alliés appauvrit la matrice en chrome avec comme conséquence une perte plus ou moins marquée de la résistance à la corrosion. D'un autre côté les couches nitrurées réalisées sur certains aciers inox martensitiques (aciers à durcissement secondaire) s'avèrent instables d'un point de vue mécanique, ce qui se traduit par une fissuration à l'interface couche nitrurée/substrat.

Le but de cette thèse est ainsi de répondre à deux objectifs majeurs que sont la maîtrise des relations procédés-microstructures et la maîtrise des relations microstructures-propriétés (tenue à la corrosion et tenue mécanique), permettant d'atteindre un compromis entre les deux domaines. Pour atteindre cet objectif, le manuscrit a été structuré en quatre chapitres.

Le chapitre I est une revue bibliographique permettant d'établir un état d'avancement des recherches portant sur la nitruration des aciers inoxydables martensitiques, ainsi que la définition des éléments liés à cette thématique (la structure, le comportement inoxydable, les phases nitrurées, ...). Ceci nous permettra également d'étudier l'impact de certains paramètres liés au procédé sur ces éléments et de sélectionner les facteurs les plus influents. Le chapitre II est divisé en deux parties distinctes. Dans une première partie nous détaillerons la stratégie de l'étude en décrivant les moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'étude des échantillons nitrurés. Celle-ci portera principalement sur une analyse multi-échelle de la microstructure des aciers nitrurés et des mesures des propriétés fonctionnelles, tenue à la corrosion marine et propriétés tribologiques. Dans la seconde partie, nous présenterons les résultats des aciers à l'état brut, selon une approche multi-échelle, sur deux nuances inoxydables martensitiques afin de connaître les caractéristiques les différenciant. Dans le chapitre III, nous présenterons les travaux de caractérisation effectués sur les aciers nitrurés. Une étude, selon une approche ingénieure et avec des paramètres choisis de la littérature, nous permettra d'observer le comportement des couches nitrurées, et de vérifier la faisabilité du procédé. Par la suite, une caractérisation plus fine, en ayant au préalable optimisé les paramètres du procédé, nous amènera à décrire et à comprendre le phénomène de formation de la couche nitrurée. Enfin dans le chapitre IV, nous évaluerons l'influence de la nitruration sur la tenue à la corrosion et l'évolution des propriétés tribologiques, et établirons une comparaison sur l'impact de la nitruration sur les deux nuances. Dans ce cadre, nous proposerons des mécanismes d'endommagement en relation avec la microstructure et la composition chimique des alliages.

Nous pourrions à l'issue de ce travail présenter les résultats marquants et les caractéristiques les plus remarquables obtenus à travers une approche mêlant analyses structurales et études des propriétés. Il nous sera alors possible de répondre aux problématiques identifiées sur l'influence de la microstructure nitrurée sur les propriétés fonctionnelles.

Références

[Machlet 13] A. Machlet. Treatment of Steel, Iron, etc., U.S. Patent 1,065,379, 1913

[Fry 23] A. Fry. Stickstoff in Eisen, Stahl und Sonderstahl, Ein neues berflaechenhaertungsverfahren, Stahl Eisen, 43 (1923) 1271–1279

Chapitre 1 - Bibliographie

Table des matières

Chapitre 1 : Bibliographie	10
1 – Métallurgie des aciers inoxydables martensitiques – Généralités	14
1.1 - La transformation martensitique	14
1.2 - Structure de la martensite.....	16
1.3 - Le caractère inoxydable	23
Synthèse.....	29
2 – Nitruration par voie ionique assistée par plasma et structure des couches nitrurées.....	30
2.1 - Dispositif de nitruration	30
2.2 - Structure des couches nitrurées.....	31
Synthèse.....	40
3 – Comportement mécanique	41
3.1 - Origine du durcissement	41
3.2 - Origine des contraintes résiduelles.....	41
3.3 - Tribologie.....	42
3.4 - Autres propriétés mécaniques	44
Synthèse.....	45
4 – Comportement électrochimique des aciers nitrurés.....	47
4.1 - Impact de la microstructure sur le comportement électrochimique	47
4.2 - Caractérisation du film passif.....	48
Synthèse.....	50
5 – Influence des paramètres procédés et structuraux sur les propriétés des aciers nitrurés	51
5.1 - Influence de la température et du temps.....	51
5.2 - Influence du pulse	54
5.3 - Influence de la composition de l'atmosphère.....	54
5.4 - Influence des éléments d'alliage	56
Synthèse.....	61
Références	63

L'objectif principal de ce chapitre est de faire une synthèse de l'état de l'art sur l'influence des différentes caractéristiques des aciers inoxydables industriels sur le processus de nitruration.

Pour cela nous établirons un descriptif de la structure martensitique puis du caractère inoxydable, permettant de comprendre et d'établir quelles sont les caractéristiques structurales fondamentales de ce type particulier d'acier. Puis dans un second temps, le dispositif de nitruration en phase ionique est présenté sur la base d'une synthèse bibliographique des travaux relatifs à cette problématique. Il sera porté une attention importante aux relations microstructure/propriétés et en particulier celles liées à la résistance à la corrosion et aux propriétés tribologiques.

1 – Métallurgie des aciers inoxydables martensitiques – Généralités

1.1 – La transformation martensitique

Contrairement aux transformations thermoactivées par germination/croissance où les atomes diffusent sur de longues distances, les transformations martensitiques font intervenir des mouvements coordonnés d'atomes sur de très petites distances, de l'ordre de la distance interatomique [Bletton 90]. L'obtention d'une structure totalement martensitique (α') est ainsi possible par trempe à partir d'un domaine monophasé austénitique (γ) en figeant l'ancienne structure. Des « paquets », regroupant plusieurs lattes parallèles entre elles, prennent naissance au voisinage des ex-joints de grains austénitiques et progressent à l'intérieur du grain jusqu'à entrer en contact les uns avec les autres [Brooks 79].

La faible teneur en carbone favorise l'apparition de la martensite. Les divers autres éléments d'alliage permettent d'obtenir des caractéristiques mécaniques élevées.

La transformation est principalement activée par la température, où M_s est la température de début de transformation et dépend de la composition de l'alliage suivant la formule empirique décrite dans les travaux d'Andrews [Andrews 65]:

$$M_s = 539 - 423(C) - 30.4(Mn) - 17.7(Ni) - 12.1(Cr) - 7.5(Mo) \quad (I-1)$$

et M_F est la température de fin de transformation située à $M_s - 150^\circ\text{C}$. La vitesse de refroidissement est un paramètre important puisqu'elle influe sur les phases présentes en fin de transformation. Une trempe permet ainsi d'obtenir une structure martensitique dans la quasi-intégralité de la pièce selon la composition de l'alliage.

Lors du refroidissement (ou de la trempe), la structure austénitique cubique faces centrées (*cfc*) subit une transformation displacive : un faible déplacement des atomes conduit à la formation d'un réseau de type tétragonal, à mi-chemin entre la structure cubique *cfc* de l'austénite et celle de la ferrite cubique centrée (*cc*). Les atomes de carbone sont distribués sur les sites interstitiels octaédriques en position $(0, 0, \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$.

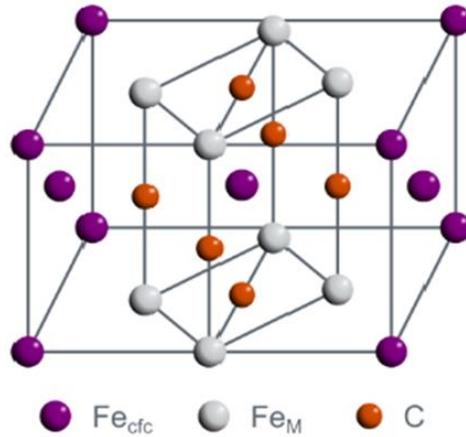


Figure 1.1 : Structure martensitique (M) se développant à partir de la structure austénitique (cfc) [Murry 98].

Il s'agit ainsi d'une solution solide sursaturée en carbone dans le réseau du fer α (cc). Cette sursaturation en carbone entraîne une distorsion du réseau d'autant plus marquée que la teneur en carbone est élevée. Les paramètres de maille de la martensite a et c dépendent des éléments d'insertion et plus particulièrement du carbone. Plusieurs études (Figure 1.2) mettent en évidence une relation linéaire existant entre ces paramètres (a et c) et la concentration atomique de carbone présent. Kurdjumov [Kurdjumov 60] propose les relations empiriques suivantes:

$$c \text{ (nm)} = a_0 + 0,118\%C ; a \text{ (nm)} = a_0 - 0,0115\%C \quad (1-2)$$

avec a_0 le paramètre de la maille cubique centrée du fer α ($a_0 = 0,286$ nm)

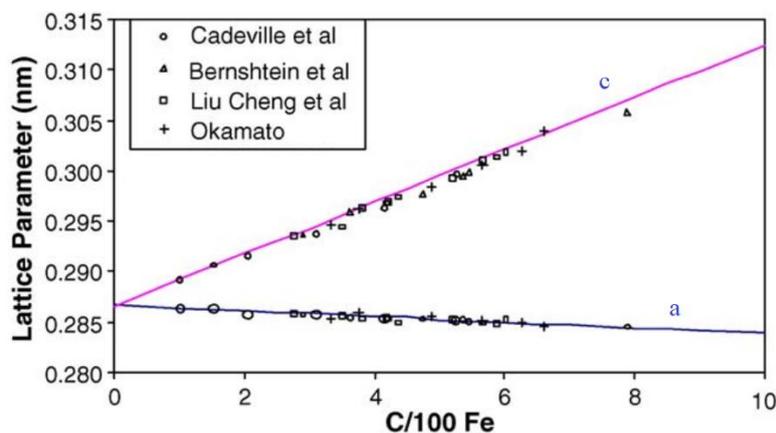


Figure 1.2 : Relation entre les paramètres de maille a et c et le taux de carbone [Kurdjumov 60].

La très haute dureté des aciers martensitiques induit la nécessité d'effectuer des traitements de revenus. Afin d'adoucir la structure et de pouvoir usiner ces pièces, l'acier subit des traitements thermiques de 30 min à 2h à des températures comprises entre 450° et 600°C [Murry 98]. La réorganisation des dislocations ainsi que la formation de précipités influent sur les caractéristiques mécaniques qui seront présentées en §3.3.

Une variante des aciers martensitiques sont les aciers à durcissement par précipitation. Ces derniers possèdent une teneur en éléments d'alliage suffisante pour permettre une précipitation de composés, pour certains alliages, de type Ni_3Cu ou Ni_3Al (cf. §1.2.3.1) au sein d'une matrice martensitique. Cette

précipitation permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques comme la résistance à la rupture (nous parlons également de durcissement structural).

1.2 – Structure de la martensite

1.2.1 - Martensite : généralités

La martensite est une phase complexe constituée d'un ensemble de lattes parallèles formant une structure appelée "paquet". Plusieurs paquets peuvent cohabiter dans le même ex-grain austénitique. Les lattes de martensite de même orientation subdivisent un paquet en plusieurs blocs. La Figure 1.3a [Frappart 10] montre la hiérarchisation de la structure martensitique. Les dimensions des paquets et des blocs dépendent de la taille des anciens grains austénitiques. L'épaisseur des lattes est globalement de l'ordre de 0,2 à 1µm.

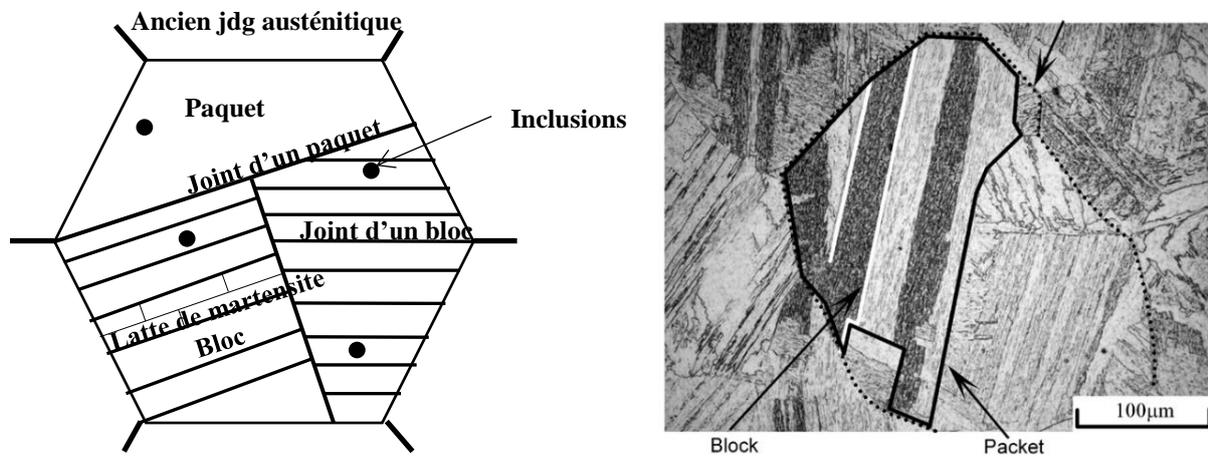


Figure 1.3 : Microstructure d'un acier martensitique : (a) présentée schématiquement [Kitahara06] et (b) micrographie optique d'après [Morito 06].

Di Schino *et al.* [Di Schino 02] ainsi que Cui *et al.* [Cui 16] établissent dans leurs études le lien entre la taille de grain et la structure austénitique. Dans ces études l'affinement du grain permet d'améliorer la dureté et la résistance des matériaux (en accord avec la loi de Hall-Petch). Il est vérifié une amélioration des caractéristiques mécaniques telles qu'une augmentation de la limite de l'élasticité ($R_p 0,2\%$) avec la diminution de la taille des grains (Figure 1.4).

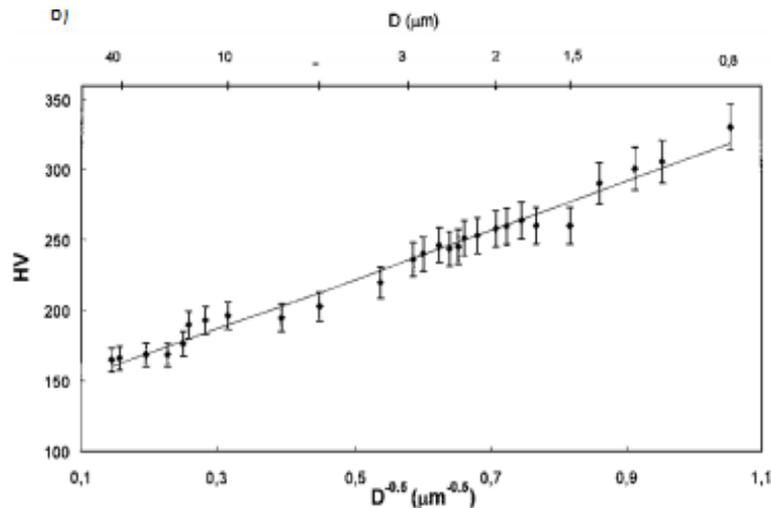


Figure 1.4 : Dépendance de la dureté en fonction de la taille des grains selon $d^{-1/2}$ dans le cas d'un acier inoxydable austénitique 304L [Di Schino 02].

Néanmoins, à la différence d'une austénitisation, la transformation martensitique entraîne par les différentes déformations opérant lors de la transformation, un changement de volume conduisant à l'apparition de contraintes internes bien plus importantes. Le cisaillement et la rotation du réseau dans ce qui est connu comme la transformation de Bain, génèrent une densité importante de dislocations résiduelles intra-lattes. Ces dislocations se localisent au niveau des interfaces inter-lattes et entre lattes et anciens joints de grains austénitiques. Les traitements de revenu permettent de diminuer la densité de ces dislocations mais favorisent la formation des précipités. A notre connaissance, l'état de l'art nous montre que les auteurs ne relient pas une possible implication de la densité de lattes à l'évolution des propriétés. En effet lors de traitements de vieillissement thermique, l'impact de la précipitation semble prévaloir face à l'effet de la structure.

1.2.2 – Diverses morphologies de martensite

La martensite apparaît sous différents « types » morphologiques et cristallographiques : sous forme de lattes ou de plaquettes. La martensite en lattes (appelée également martensite massive) se forme notamment dans les alliages Fe-C (%C<0.6) et Fe-Ni (%Ni<28) [Maki 90]. Elle se caractérise par un alignement parallèle d'aiguilles de 0,1 à 0,2 μm d'épaisseur (Figure 1.5a). La dimension des paquets de lattes est limitée par les joints des ex-grains ou par les autres paquets adjacents. Les nombreuses désorientations induites par la formation des lattes conduisent à une forte densité de dislocations [Brooks 79].

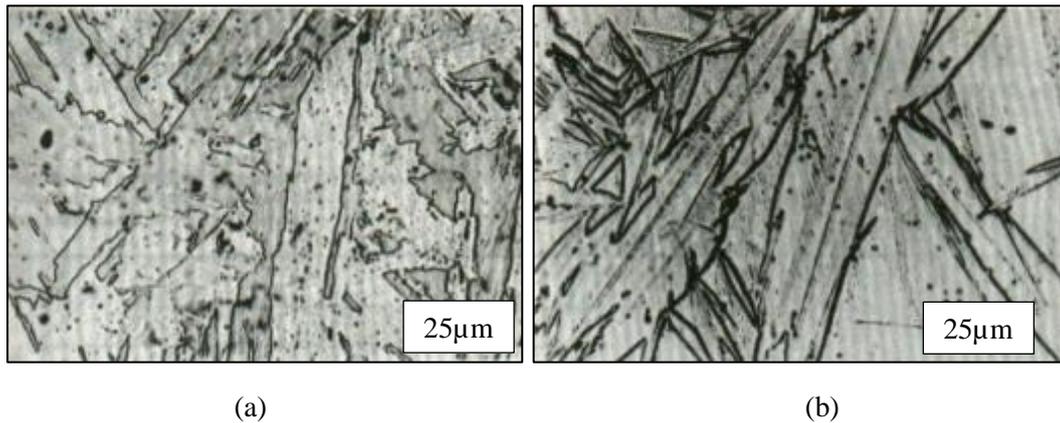


Figure 1.5 : (a) Martensite en lattes (b) martensite en plaquette [Adda 78].

La seconde morphologie est la martensite en plaquette (ou lenticulaire) [Adda 78]. Elle correspond à un enchevêtrement de lentilles ou plaquettes individualisées (Figure 1.5b) et sont orientées selon des angles définis au sein de chaque grain austénitique. Ce type de morphologie se développe lors de l'accommodation des contraintes développées au moment des transformations de phase et les premières plaquettes de martensite ont tendance à traverser tout le grain austénitique. Elles sont donc parallèles aux plans d'accolement, pour s'arrêter aux joints de grains. Les plaquettes suivantes sont ensuite confinées entre ces plaquettes et les joints de grains, ce qui conduit à une diminution progressive de la taille des nouvelles plaquettes [Adda 78].

Les études de Gungunes et de Maki [Gungunes 07, Maki 90] identifient également trois autres morphologies de structure tétragonale centrée (*bct*) : en « papillon », en fine plaquette (twin plate) et en plaquette (plan d'accolement (225)). Celles-ci sont plus rarement observées dans le cas des aciers alliés. Les facteurs influençant la formation de l'une ou l'autre de ces morphologies restent discutés. Cependant nous pouvons citer la température M_s , les taux relatifs d'austénite résiduelle et de martensite, l'énergie interfaciale au niveau des empilements ainsi que le temps d'austénitisation comme les facteurs privilégiant certaines morphologies [Maki 90].

Une autre martensite existe également, appelée martensite- ϵ . Possédant une structure hexagonale compacte, nous retrouvons ce type de martensite dans les alliages fortement alliés comme les Fe-Cr-C, les aciers inoxydables austénitiques et certains alliages Fe-Mn [Adda 78]. Du fait de la forte teneur en élément d'alliage, les aciers inoxydables austénitiques possèdent une température M_s trop basse pour former de la martensite. La transformation peut toutefois être initiée par des maintiens prolongés à très basses températures ou par déformation plastique [Durand 12]. Différente de la martensite lenticulaire, elle se forme à partir de défauts d'empilement ou des maclages répétés, au sein du réseau cubique à faces centrées de l'austénite.

1.2.3 - Etat de précipitation

1.2.3.1 - Précipités

L'utilisation d'éléments d'alliage a pour but d'optimiser certaines propriétés des aciers en agissant directement sur la microstructure. Les propriétés mécaniques ainsi que la résistance à la corrosion peuvent ainsi évoluer. Néanmoins, dans le cas d'un traitement d'austénitisation incomplet, la

combinaison de ces éléments avec le carbone présent dans la matrice, entraîne la précipitation de carbures. Différents travaux identifient plusieurs familles de précipités apparaissant dans le cas d'acier bas-carbone : Cr_xC_y , Fe_xC_y et Mo_xC_y dont la taille des mailles cristallines varie de 0,2 nm à 1,2 nm, identifiées par microscopie électronique à transmission (MET).

Song *et al.* [Song 07] s'intéressent à l'évolution de la microstructure martensitique d'un acier bas carbone avec 13% de Cr et 4% de Ni en fonction de divers traitements thermiques. Après une austénitisation à 1050°C durant 2h, Song étudie l'impact de différents traitements de revenus : un traitement à 680°C durant 4h ou deux traitements successifs à 680°C puis 600°C de 4h chacun. Par la suite, un traitement de revenu est appliqué. D'une simple structure entièrement martensitique sans précipités, les observations MET montrent l'apparition de précipités de type $M_{23}C_6$ (*cf* ; a (nm) = 1,0626) prévus par les diagrammes d'équilibre (Figure 1.6). Ces derniers ne sont toutefois pas visibles sur les spectres de diffraction des rayons X. Le deuxième revenu fait apparaître de l'austénite de réversion dans les régions interlattes de martensite [Shinozaki 17].

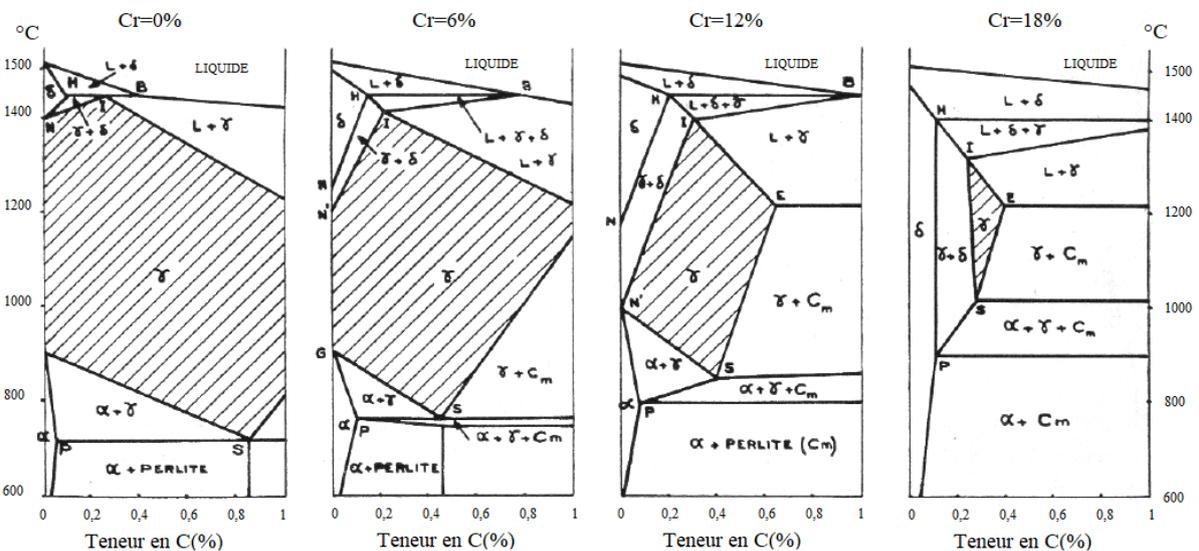


Figure 1.6 : Evolution du diagramme Fe-C en fonction de la teneur en chrome (0%, 6%, 12% et 17% mass) [Bletton 90].

L'observation MET en champ sombre montre que des carbures sont présents ainsi que de l'austénite. D'après Song, les phases austénitiques se forment autour de carbures (Figure 1.7), en l'occurrence dans cette étude, de $M_{23}C_6$. Garcia de Andrés [Garcia 97] identifie trois principaux paramètres permettant de contrôler la précipitation : la température d'austénitisation, la vitesse de mise en température d'austénitisation et la vitesse de refroidissement.

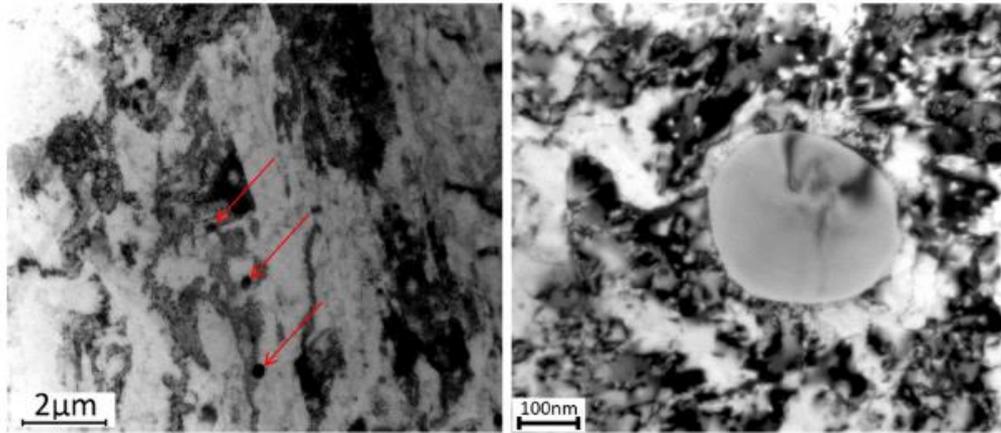


Figure 1.7 : Observations MET de précipités de NbC (sur un acier Fe-13%Cr-4%Ni-Mo) [Song 10].

Les aciers à durcissement secondaire font apparaître en revanche des précipités différents. Comme l'observe Couturier dans le cas du 15-5 PH [Couturier 16], les carbures de niobium sont les principaux précipités et possèdent une dimension de l'ordre de 300 nm. Ces derniers ne jouent aucun rôle dans le comportement mécanique. En revanche leur influence sur la corrosion n'est pas encore déterminée. Habibi Bajguirani [Habibi 02] étudie plus précisément ces carbures. L'analyse par DRX permet d'identifier la présence de carbures de niobium NbC (*cfc* ; a (nm) = $0,44 \pm 0,02$). Des précipités de Cr_7C_3 (hexagonal ; a (nm) = $1,459 \pm 0,02$, c (nm) = $0,439 \pm 0,01$) peuvent également apparaître mais uniquement dans le cadre des vieillissements à haute température (supérieur à 1000°C). Le Tableau 1-1 résume ainsi les principales phases de précipités retrouvées dans les aciers martensitiques.

Tableau 1-1 : Synthèse des précipités présents dans les aciers inoxydables martensitiques

Phase	Structure	Groupe d'espace	Paramètre de maille (nm)	Composition
Carbure				
M_{23}C_6	cfc	Fm3m	$a = 1,057-1,068$	$(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$ $(\text{Cr}_{16}\text{Fe}_5\text{Mo}_2)\text{C}_6$
MC	Ord cfc	Fm3m	$a = 0,413-0,470$	$(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{V})\text{C}$
M_6C	cfc	Fd3m	$a = 1,085-1,128$;	$(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Si})_6\text{C}$
M_7C_3	Pseudo hex	Pnma	$a = 1,398$; $c = 0,452$	$(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$
M_2C	orthohombique		$a = 0,470-0,473$; $b = 0,431-0,603$; $c = 0,283-0,520$	$(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{C}$
M_2C	hex		$a = 0,275-0,301$; $c = 0,435-0,474$	$(\text{Fe}, \text{Mo})_2\text{C}$
Niture				
MN	Ord cfc	Fm3m	$a = 0,409-0,458$	ZrN ; TiN ; NbN ; Vn ; CrN
M_2N	Hexagonal	P31m	$a = 0,478-0,480$; $c = 0,444-0,447$	$(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$
z-phase	Tetragonal	P4/nmm	$a = 0,3037$; $c = 0,7391$	NbCrN

L'autre phénomène important apparaissant dans les aciers à durcissement secondaire, est la précipitation de composés de cuivre. Habibi Bajguirani identifie deux étapes de durcissement, causées par l'apparition successive de deux types de précipités de cuivre. Le premier apparaît lors de vieillissement à des températures relativement faibles (inférieures à 200°C) : il apparaît des agglomérats de cuivre pur dont les tailles sont de l'ordre de 5 nm possédant une structure cubique centrée. Celles-ci restent néanmoins

évolutives : une analyse in-situ indique qu'après un traitement de 64h à 500°C, les précipités possèdent une structure *cfc* et une dimension maximale de 20 nm.

La seconde précipitation de cuivre, identifiable par une seconde étape de durcissement, se produit à une température de vieillissement plus élevée (650-700°C). Le cuivre précipite avec des formes sphériques et probablement cohérentes initialement, puis se transforme en composé semi-cohérent avec la matrice. Leur dimension est de l'ordre de 30 nm.

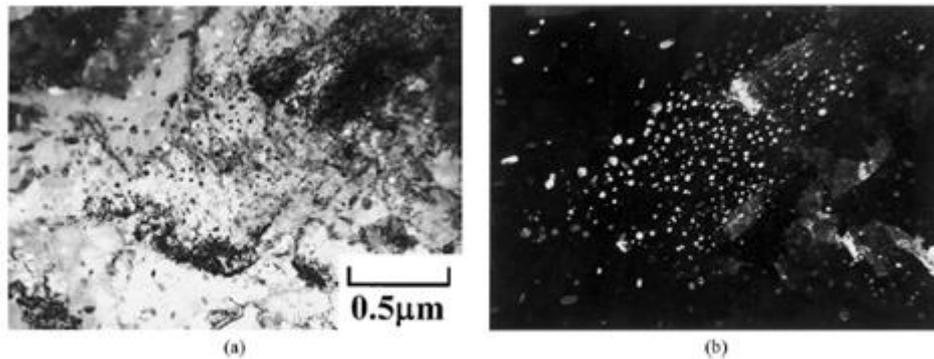


Figure 1.8 : Observations MET de précipités de cuivre dans un acier 17-4 PH (a) en champ clair et (b) en champ sombre [Hsiao 02].

Dans le cadre de l'étude de l'acier 17-4 PH par Hsiao *et al.* [Hsiao 02], un revenu à 480°C pendant 1 h conduit à une augmentation de la dureté de 300 à 450 HV que Hsiao attribue principalement à la réorganisation des dislocations. En effet, dans ces conditions, les précipités de cuivre sont cohérents et leur petite taille crée un champ de déformations dont les contraintes restent négligeables autour des précipités. Néanmoins Couturier (dans son étude sur le 15-5 PH, [Couturier 16]) avance l'hypothèse que la démixtion de la martensite, (notamment par décomposition spinodale en raison d'une meilleure stabilité thermodynamique) conduit d'une solution solide monophasée vers un alliage biphasé $\alpha + \alpha'$, avec α la phase riche en fer et α' celle riche en chrome. Les interfaces α/α' restent en revanche diffuses puisque la composition est continue dans la matrice. La différence des paramètres de maille engendrée par un enrichissement ou un appauvrissement en éléments Fe-Cr, est suffisante pour limiter le déplacement des dislocations et ainsi durcir l'alliage.

Un vieillissement à plus haute température et pour un temps plus long (à 620°C pendant 4 h) provoque l'apparition d'austénite de réversion. Celle-ci conduit à une diminution de la dureté (de 400 à 350 HV). Le cuivre précipite toujours avant la formation d'austénite lors du vieillissement à haute température. Cependant, il ne semble pas y avoir de correspondance entre la formation d'austénite de réversion et les particules de cuivre présentes.

1.2.3.2 - Inclusions

Au cours de l'élaboration et de la mise en forme de l'acier, des inclusions non-métalliques peuvent apparaître. Selon leur composition et la nature du milieu corrosif dans lequel se trouve l'échantillon, elles peuvent être considérées comme des sites privilégiés de la corrosion par piqûre. Les sulfures de Manganèse (MnS) notamment sont considérés comme nocifs [Prado 08] pour la tenue à la corrosion. Schmuki *et al.* [Schmuki 05] ont également étudié la zone appauvrie en chrome se formant autour des MnS (sans toutefois en expliquer l'origine). Selon eux, la seule présence de cette déplétion n'explique

pas l'initiation des piqûres autour des inclusions. Le mécanisme de formation des piqûres est présenté par la suite (Figure 1.9).

L'ajout de titane permet d'éviter la formation de MnS au profit de sulfure de titane (Ti_2S), plus stable. Mais cet ajout entraîne aussi le piégeage de l'azote sous forme de nitrure et de carbonitrure de titane (TiN et TiCN) [Cabalin 03]. Leur dureté élevée par rapport à la matrice métallique et leur présence en forme de réseau privilégient l'amorçage des fissures en fatigue. En outre, une corrosion localisée par couplage galvanique peut se développer en raison de la différence entre leur potentiel de corrosion et celui de la matrice. D'autres inclusions sous forme d'oxydes non solubles (MoO_2 ou MoO_3) peuvent avoir des effets bénéfiques sur la capacité à se passiver [Hashimoto 07]. Néanmoins leur influence sur la durée de vie en fatigue et fatigue-corrosion à cause de leur dureté très élevée par rapport à la matrice métallique reste controversée.

Pour les aciers inoxydables, la localisation des piqûres est en lien avec la densité en inclusion et les précipités. Ke et Alkire [Ke 95] s'intéressent à l'initiation des piqûres sur l'acier austénitique 304. En utilisant une combinaison de plusieurs techniques (MEB, EDS, Spectroscopie Auger), il a été possible de déterminer les types d'inclusions présentes en surface. L'initiation des piqûres lorsque le matériau est plongé dans une solution corrosive (NaCl) se produit significativement à partir des sulfures de manganèse MnS ou d'inclusions bi-phasées de type MnS/oxyde.

Le mécanisme d'amorçage de la corrosion selon la théorie de Ryan *et al.* [Ryan 02] à partir d'un sulfure est la suivante : comme le prouve le taux élevé de chrome présent dans la piqûre (analyse dispersive en énergie - EDS), l'inclusion s'enrichit en Cr formant ainsi une zone appauvrie en chrome tout autour (Figure 1.9). Cela entraîne une attaque plus prononcée autour de l'inclusion (par le creusement de la matrice métallique) accélérant la dissolution de l'inclusion. Sudech *et al.* [Sudesh 07] démontrent la théorie selon laquelle la dissolution des sulfures en milieu corrosif forme un milieu localement très agressif, entretenant la corrosion autour de l'ancien site de l'inclusion. Selon la même théorie, la dernière étape est la formation d'une croûte à partir des produits issus du soufre sur l'ex-inclusion fournissant un environnement confiné.

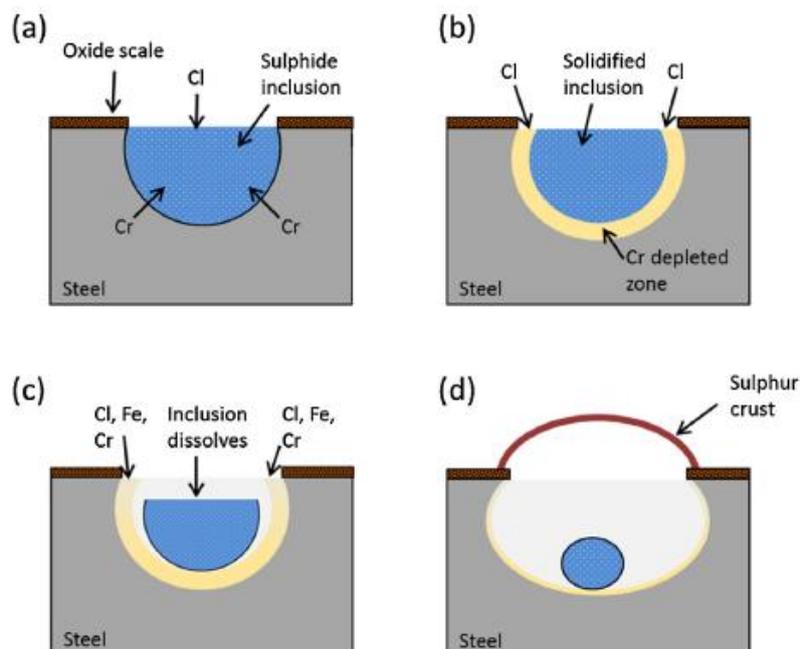


Figure 1.9 : Schéma du mécanisme de piqûration se déroulant à partir d'une inclusion [O'Hagana 16].

A l'inverse, les inclusions d'oxyde ne sont que rarement des sites d'amorçage de la corrosion et la croissance dans les rares cas reste limitée. La repassivation des sites de piqûres est observable par des essais électrochimiques spécifiques. Enfin d'autres éléments, comme le cuivre ou encore le molybdène, jouent un rôle bénéfique en limitant la croissance des piqûres [Hashimoto 07].

1.2.4 - Dislocations

L'observation des transformations martensitiques montre que celles-ci sont génératrices d'une forte densité de dislocations. Ce grand nombre de dislocations de type GND (*Geometrically necessary dislocations*) et IDB (*Incidental dislocation boundaries*), se forme principalement à cause du nombre important d'interfaces créées lors de la transformation displacive. Les densités de dislocation sont comprises entre $5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ et 10^{16} m^{-2} [Pesicka 03]. À titre de comparaison, cette densité est de l'ordre de 10^{13} à 10^{14} m^{-2} [Keh 63, Lan 92], dans le cas d'un acier inoxydable martensitique X17CrNi16-2. La Figure 1.10 permet d'observer les différents types de dislocations à travers une image MET. Néanmoins s'il est possible de déterminer la densité de dislocations IDB à partir de cette image, les densités de GND sont accessibles par d'autres techniques (diffraction d'électrons rétrodiffusés - *EBSD*) sur la base d'une mesure de désorientation.

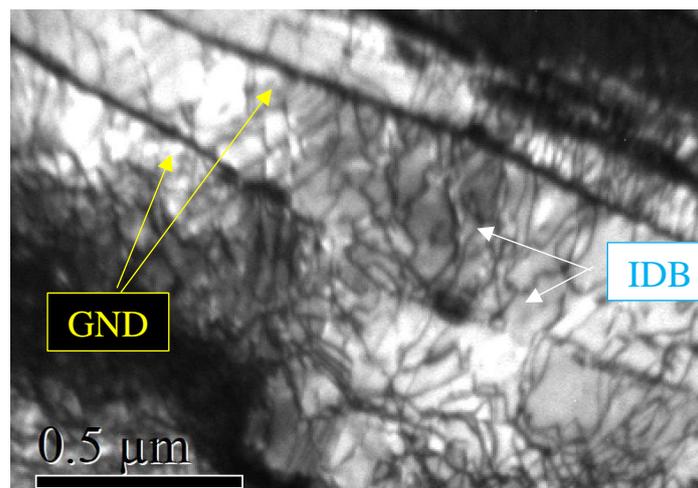


Figure 1.10 : Observation MET de dislocations GNB et IDB pour un acier X17CrNi16-2.

Les différentes études menées par Sahal *et al.* [Sahal 04, Sahal 06] ont montré que la densité et l'arrangement de dislocations pouvait influencer le comportement électrochimique en faisant évoluer la cinétique de dissolution. Ces travaux portent sur du nickel polycristallin qui présente une structuration des dislocations différente des aciers subissant des transformations martensitiques. A travers d'autres études, il n'a pas été établi l'influence de ces densités de dislocations IDB par rapport à une quelconque précipitation ou aux autres éléments structuraux (taille de grains, densités de GND, ...).

1.3 – Le caractère inoxydable

Les aciers ont en général une mauvaise résistance à la corrosion en milieu chloruré. Leur résistance à la corrosion est grandement améliorée grâce à une teneur en chrome d'au moins 11% en poids. Les

caractéristiques mécaniques ainsi que la résistance à la corrosion peuvent également être améliorées (§ 2.4) par l'addition d'autres éléments dits alphagènes (favorisant la structure ferritique de l'acier) tels que le chrome, le molybdène, ... ou d'autres dits gammagènes (favorisant la structure austénitique) tels que le nickel ou le manganèse.

Dans le cas des aciers inoxydables, une teneur suffisante en chrome présent en solution solide permet la formation d'une couche d'oxydes de chrome en surface, appelée film passif (d'une épaisseur pouvant varier de 1 à 20 nm). Ce film est composé d'une couche interne compacte de 1 à 2 nm puis d'une couche externe moins compacte composée d'oxyhydroxydes métalliques [Marcus 88] et constitue une barrière de diffusion qui réduit la valeur de la conductivité. Le film passif, très adhérent au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'alliage et les agents agressifs présents dans le milieu environnant.

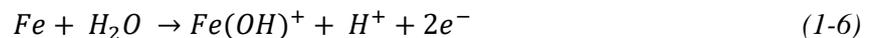
Le caractère inoxydable trouve son origine dans les réactions d'oxydo-réduction de la dissolution d'un métal dans un milieu. A la surface, une réaction anodique correspond à l'oxydation des atomes de fer :



Dans le même temps se produit la réaction cathodique en milieu acide ou basique :



D'où la réaction de dissolution globale :



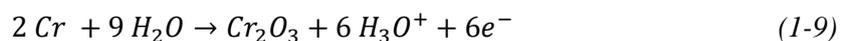
La formation du film passif est gouvernée par la cinétique de ces réactions interfaciales et plus particulièrement par l'intensité de la réaction anodique qui dépend à la fois de la différence de potentiel établie entre le métal et la solution et du pH.

Plusieurs théories dont celles d'Okamoto (Figure 1.11) proposent des modèles de formation et de structure du film passif [Okamoto 73]. Elles consistent en premier lieu en la formation d'un film de molécules d'eau adsorbées à la surface du matériau. Les cations du matériau issus de sa dissolution s'insèrent dans ce film alors que dans le même temps, l'eau adsorbée se déprotonise afin de conserver la neutralité électrique du film passif (Figure 1.11a). A l'issue de ces déprotonisations successives, selon les réactions :



Le film atteint sa composition finale, c'est-à-dire une couche interne de type Cr_2O_3 , proche du matériau, et une couche externe de type $Cr(OH)_3$ et Fe_2O_3 au voisinage de l'électrolyte [Hakiki 95].

A la surface de la zone passivée se déroule donc la réaction anodique correspondant à l'oxydation des atomes de chrome. Cette auto génération de la couche passivée limite l'oxydation du fer.



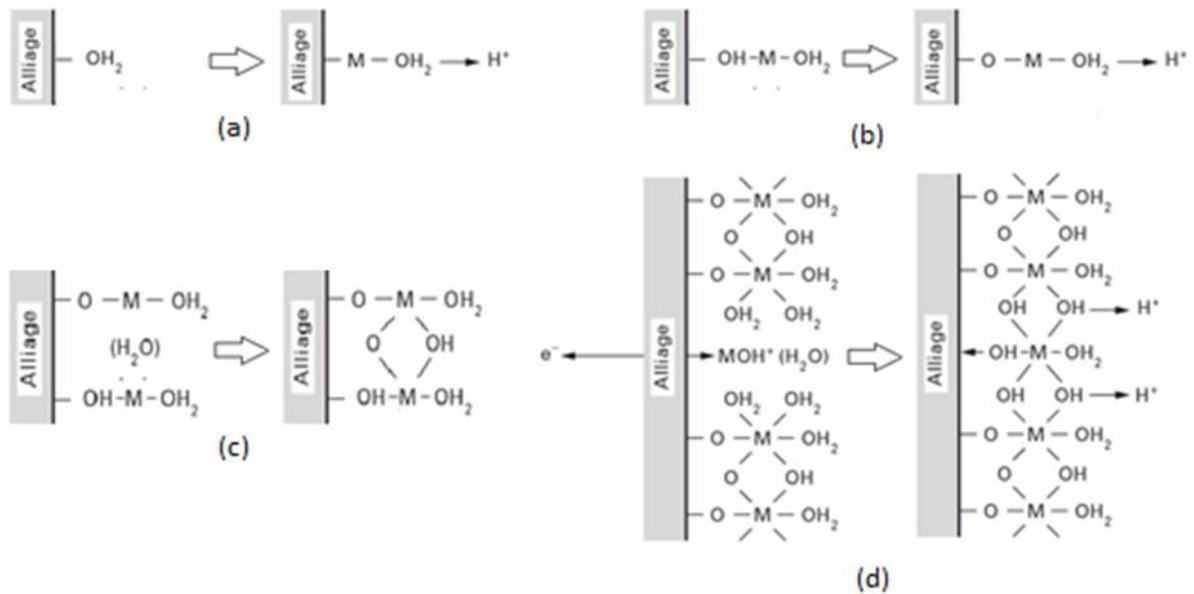


Figure 1.11 : Représentation schématique de la formation du film passif selon la théorie d'Okamoto (a) Dissolution d'un cation métallique ; (b) Répétition du processus ; (c) Pontages entre sites voisins ; (d) Film consolidé par déprotonation et formation d'un pont au point de dissolution facile conduisant à un film moins hydraté [Okamoto 73].

En première approche, une des expressions utilisées pour évaluer la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable est le *Pitting Resistance Equivalent number* (PREn) dont la relation empirique a été proposée par [ISSF 15] :

$$\text{PREn} = (\%Cr) + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times (\%N) \quad (1-10)$$

Ce nombre est relié au taux des trois principaux éléments capables d'améliorer la résistance à la corrosion localisée : le chrome, le molybdène et le nickel. Chaque élément est pondéré en fonction de son influence sur la formation des piqûres.

Nous pouvons néanmoins remarquer que les aciers inoxydables martensitiques sont globalement inférieurs en termes de performance, en comparaison des aciers austénitiques ou duplex comme le présente la Figure 1.12.

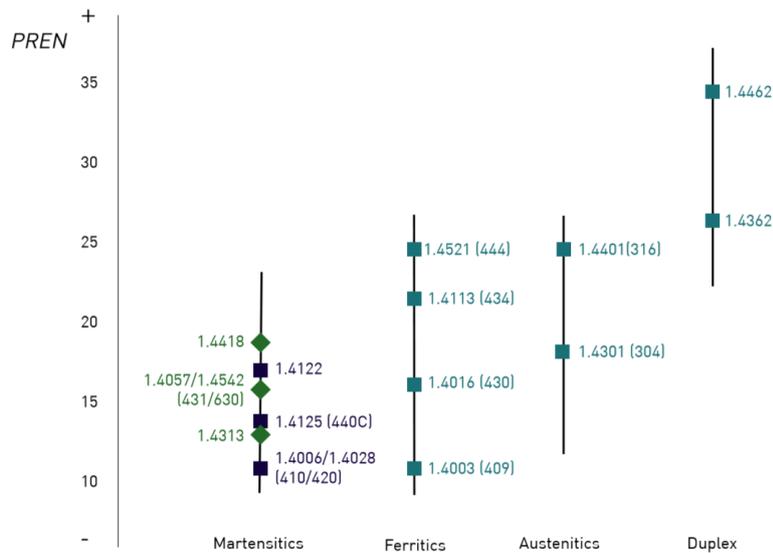


Figure 1.12 : Comparaison des indices PREn de diverses nuances d'aciers inoxydables (martensitique, ferritique, austénitique ou duplex) [ISSF 15].

Cette formule permet une première approximation de classification des différentes catégories d'aciers inoxydables, mais reste malgré tout empirique et ne repose que sur la composition moyenne des éléments présents. Elle néglige de nombreux paramètres : l'effet de la microstructure, l'état de surface, la température, la quantité d'inclusions et les précipités qui influencent certainement la résistance à la corrosion par piqûres. Les éléments d'alliages peuvent également avoir une influence sur la microstructure même de l'acier. Le cuivre a un rôle bénéfique en limitant la propagation de piqûres (§ 2.1). Il a également une influence lorsqu'il est utilisé en tant qu'élément permettant le durcissement secondaire par précipitation (§ 2.3).

Des études ont également déterminé le comportement électronique de ces films passifs. Il est aujourd'hui admis que les films passifs sont assimilés à des matériaux de type semi-conducteurs. Selon la théorie des bandes, celui-ci possède les caractéristiques d'un matériau isolant, mais la bande interdite séparant la bande de valence et de conduction (le *gap*) est suffisamment petite pour permettre un transfert de charge (lors d'un apport énergétique), et participer à la conduction électrique (Figure 1.13a). Le niveau de Fermi situé dans la bande interdite, est caractéristique de la non-conductivité du matériau. Les électrons et les trous sont nommés *porteurs de charge*. Dans le cas d'un semi-conducteur dopé *p*, des éléments (ou impuretés) sont introduits dans le cristal en substitution. Ces éléments sont dénommés de type accepteurs car ils possèdent une carence en électron, c'est-à-dire qu'il leur manque au moins un électron afin de rétablir l'intégralité des liaisons covalentes initiales, et sont susceptibles d'« accepter » un électron. Des trous sont ainsi créés, ceux-ci devenant les porteurs de charge majoritaire tandis que les électrons deviennent les porteurs minoritaires. Selon la théorie des bandes, un pseudo niveau d'énergie se forme au-dessus de la bande de valence (semi-conducteur de type-*p*, Figure 1.13b), diminuant le *gap*, et ainsi l'énergie nécessaire permettant le transfert de la bande de conduction à la bande de valence. Dans le cas contraire (semi-conducteur de type-*n*), les impuretés (donneurs) fournissent un électron en excès. Un pseudo niveau d'énergie se forme au-dessous de la bande de conduction (Figure 1.13c), permettant de diminuer le *gap*. Il est alors intéressant de mesurer les valeurs de densité de donneurs ou d'accepteurs, afin de déterminer le caractère plus ou moins conducteur/isolant du film passif. Nous pouvons toutefois rappeler qu'il ne s'agit dans le cas des films passifs, que de comportements se rapprochant des matériaux de type semi-conducteurs. En effet les densités de porteurs de charge mis en jeu sont plus importantes que dans le cas d'un semi-conducteur classique.

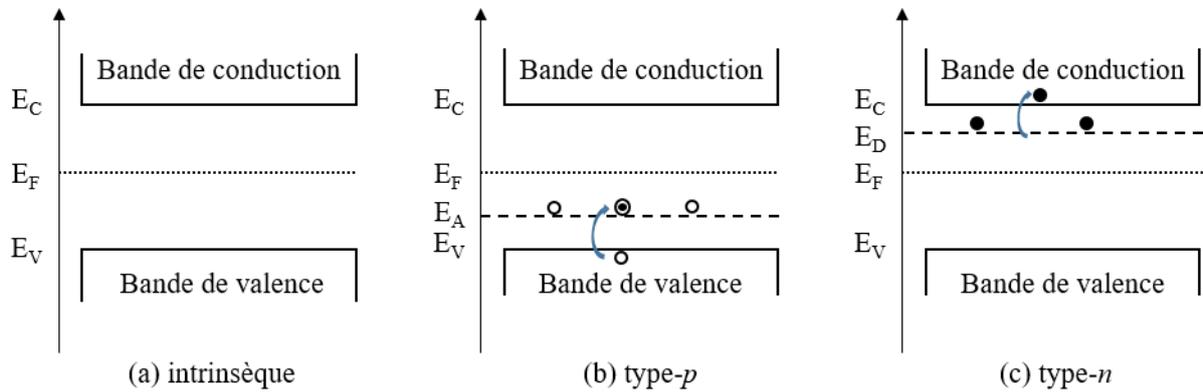


Figure 1.13 : Différents types de semi-conducteurs selon la théorie des bandes (a) neutres électriquement (b) dopés *p* (c) dopés *n*.

Les films passifs des aciers inoxydables restent malgré tout assimilés à des matériaux semi-conducteurs, mais ont la particularité de posséder un caractère duplex (formation d'une double couche). Les études de Hakiki *et al.* [Hakiki 95, Hakiki 98] montrent par spectroscopie Auger, dans le cas d'aciers inoxydables austénitiques AISI 304 et AISI 316, une accumulation préférentielle du fer dans la couche externe et de chrome dans la couche interne du film (Figure 1.14). L'épaisseur du film est dans ce cas d'environ 15 Å, correspondant à trois ou quatre structures atomiques (cf. théorie d'Okamoto ; Figure 1.11). Divers accepteurs issus d'oxydes (Cr_2O_3 , Cu_2O ou NiO) confèrent un caractère de type-*p* à la couche interne et tandis que les donneurs (Fe_2O_3 , ZnO , TiO_2 , V_2O_5 ou MoO_3) confèrent le caractère de type-*n* [Yazici 15]. En effet, selon les résultats obtenus par XPS dans plusieurs études [Marcus 88, Yang 94], le chrome est présent à l'état de valence III (Cr^{3+}) et le fer se présente à l'état de valence II (Fe^{2+}) et III (Fe^{3+}) au sein du film passif. En prenant le cas de l'élément chrome Cr^{3+} , celui-ci possède une configuration atomique $4s^0 3d^3$. Seules trois sous-couches étant à moitié remplies, le chrome est donc susceptible d'« accepter » deux électrons afin d'atteindre une configuration stable. A l'inverse, l'élément Fe^{2+} de configuration $4s^0 3d^6$ possède quatre sous-couches à moitié remplies et une remplie, et donc susceptible de « donner » un électron. D'autres éléments chimiques (impuretés) où la présence de lacunes peut également influencer le caractère électronique de la couche. La présence d'oxygène (sous la forme O^{2-} [$2s^2 2p^6$] donc « électroniquement stable ») en excès ou en lacune, tend à faire évoluer le ratio Cr/O et, en cas de non stœchiométrie des éléments liés à la formation de Cr_2O_3 , à augmenter naturellement des porteurs de charges accepteurs [Virtanen 95, Macdonald 92].

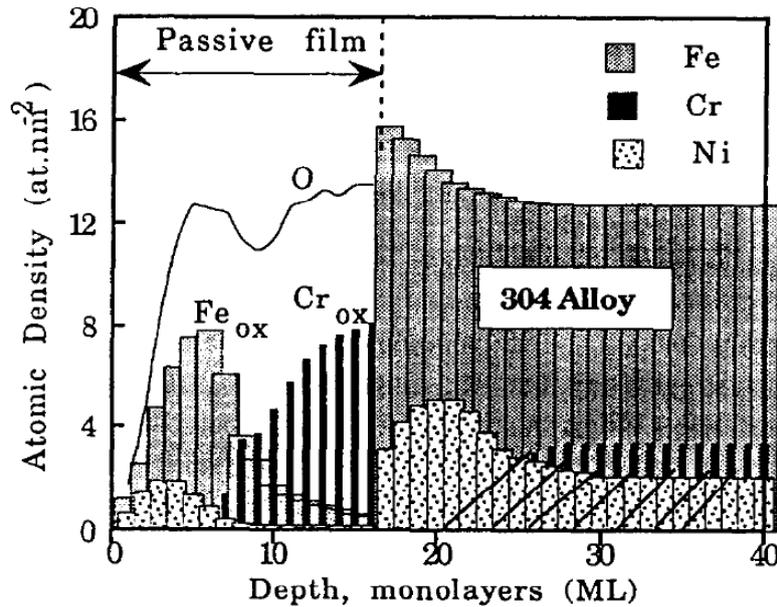


Figure 1.14 : Evolution de la concentration en éléments chimiques à la surface d'un acier inoxydable AISI 304, par spectroscopie Auger [Hakiki 95].

Les travaux de Hakiki *et al.* [Hakiki 95] mettent en relief les liens entre la concentration en chrome d'un acier et la formation de la couche interne du film passif composée d'oxydes de chrome Cr_2O_3 , à travers l'évolution de la densité de porteurs de charge. Il apparaît qu'une diminution de la densité de porteurs de charge est inhérente à la formation de la couche d'oxydes, induisant le caractère isolant du film. Ainsi au-delà d'une concentration 10% en chrome (suffisante pour apporter le caractère inoxydable pour certains aciers) la densité de porteurs de charge devient inférieure de $13 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Cette valeur pourra par la suite être utilisée comme référence lors de la quantification du caractère inoxydable de nos films passifs.

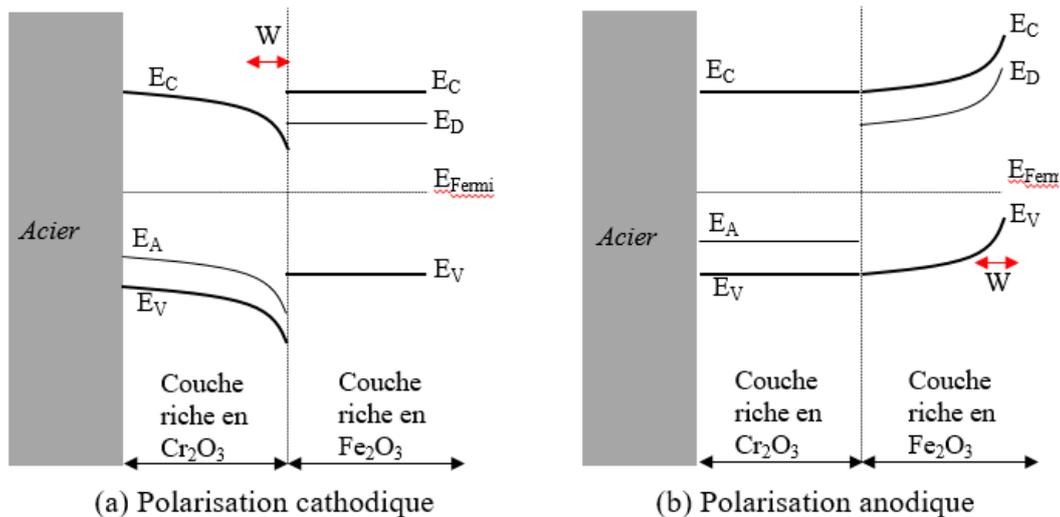


Figure 1.15 : Représentations du film passif selon la théorie des bandes (a) cas d'une polarisation cathodique (b) cas de la polarisation anodique.

L'essai Mott-Schottky permet en effectuant un balayage en potentiel d'observer les changements relatifs à l'évolution de la structure du film : l'évolution de la densité de porteurs de charge ainsi que l'évolution de la dimension de la densité de charge d'espace W . Dans le cas d'une polarisation cathodique, une accumulation d'électrons/trous s'opère à l'interface entre les deux couches du film ; la couche externe est en situation de bandes plates. Le film passif est alors décrit comme un contact semi-conducteur de type p/conducteur ohmique. Il est alors possible de mesurer la capacitance, puis d'en déduire la densité de porteurs de charge et de l'épaisseur de la charge d'espace (Figure 1.15a). A l'inverse dans le cas d'une polarisation anodique, une déplétion en électrons de la couche externe s'opère, formant une couche de charges d'espace à l'interface film/électrolyte (Figure 1.15b).

La présence de cette zone entraîne ainsi une inclinaison positive ou négative des bandes d'énergie, ce qui se traduit par une différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur de l'oxyde semi-conducteur. Du côté de l'électrolyte, la répartition des charges entraîne la formation supplémentaire d'une double couche d'Helmholtz (composée de la couche d'Helmholtz au niveau de l'interface et de la couche de Gouy-Chapman).

Synthèse

Cette partie nous aura permis de mettre en évidence les particularités des aciers inoxydables martensitiques. Il s'agit de matériaux hétérogènes dont une approche multi-échelle permet d'observer les diverses caractéristiques. Ces dernières vont de la dimension des ex-grains γ mésométriques à la précipitation nanométrique aux joints de lattes. Les densités de dislocation, ainsi que la précipitation de carbures de chrome apparaissent également comme des caractéristiques inhérentes aux aciers martensitiques.

Le caractère inoxydable a également été détaillé. Plusieurs indices, offrant une approche ingénieure, permettent de classer les aciers inoxydables en fonction de leur performance face à la corrosion. Dans la suite de notre étude, nous utiliserons l'indice PREn afin d'établir une classification du comportement de nos aciers.

2 – Nitruration par voie ionique assistée par plasma et structure des couches nitrurées

La nitruration consiste en la diffusion d'azote vers le cœur du matériau afin d'améliorer ses propriétés de surface. Dans le cadre d'applications industrielles, elle est de plus en plus utilisée notamment en remplacement d'un traitement de cémentation. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en bain de sel, la nitruration gazeuse et la nitruration ionique. Cette dernière technique est la plus récente et bien qu'elle nécessite un investissement en équipement élevé, elle présente par rapport aux autres techniques, certains avantages comme des durées ou des températures de traitements plus basses.

Le dispositif ainsi utilisé dans notre étude est un procédé par voie ionique assistée par plasma.

2.1 – Dispositif de nitruration

La méthode de nitruration ionique se déroule dans une atmosphère gazeuse ionisée à hautes températures. Elle utilise avant tout un mélange d'azote et d'hydrogène. Afin d'obtenir une plus grande amplitude de caractéristiques, il est possible d'ajouter du gaz carboné (nitrocarburation ionique) ou de l'argon. Le processus se déroule sous pression réduite, globalement de 100 Pa jusqu'à 600 Pa. Une différence de potentiel est appliquée entre les pièces et la paroi du four de façon continue entre 300 et 1300V. Une décharge lumineuse avec un niveau d'ionisation (plasma) élevé est générée autour des pièces. En nitruration classique, DCPN (*Direct Current Plasma Nitriding*), lorsque la différence de potentiel est appliquée entre l'échantillon à traiter (faisant office de cathode) et les parois de la cuve (faisant office d'anode) la décharge lumineuse provoque l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques du four. Lorsque ces électrons entrent en collision avec les molécules proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent et libèrent un ou plusieurs électrons de valence qui peuvent percuter d'autres molécules de gaz et libérer ainsi d'autres électrons. L'ensemble des particules ionisées constitue ainsi le plasma dans lequel les éléments rentrant dans la composition du gaz sont attirés par l'anode (polarité +, suivant la convention générateur) tandis que les électrons sont attirés par la cathode. C'est le cas des ions d'azote qui, positifs, sont attirés par la pièce à traiter. L'interaction entre les ions d'azote et la matière conduit alors par un processus d'absorption, à la diffusion d'azote vers le cœur du matériau. En raison de ce mécanisme, une protection est facilement réalisable en recouvrant les zones concernées d'un masque métallique.

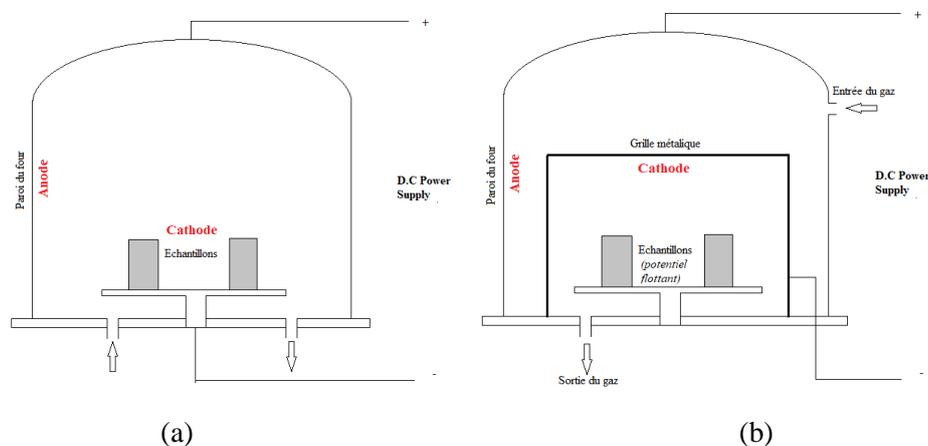


Figure 1.16 : Nitruration par mode (a) *Direct Current Plasma Nitriding* (DCPN) et (b) *Active Screen Plasma Nitriding* (ASPN) [Han 12].

Une technologie de nitruration alternative existe également : il s'agit de l'ASPN (*Active Screen Plasma Nitriding*). Dans ce mode, le potentiel cathodique est appliqué sur un écran métallique qui enveloppe toute la charge (Figure 14). Le plasma se forme sur l'écran et non à la surface du matériau. Lors du processus, l'écran est porté à une température élevée ($> 300^{\circ}\text{C}$) et transmet par rayonnement la chaleur nécessaire pour amener les pièces à la température requise du traitement. Lors du passage à travers l'écran, le plasma transforme les espèces présentes dans l'atmosphère (N_2 , H_2 , ...) en ions. Les pièces sont alors immergées dans un flux homogène d'espèces très réactives, provoquant la réaction de nitruration. L'écran actif remplit alors deux fonctions :

- il assure le chauffage par rayonnement de la charge d'une façon très homogène, comme dans un four sous vide ;
- il produit en très grandes quantités des espèces réactives qui vont rapidement saturer les surfaces à traiter.

Ce traitement permettrait ainsi une meilleure nitruration dans le cas de pièces de géométries complexes et d'accélérer le traitement [Han 12].

2.2 – Structure des couches nitrurées

Au cours de la nitruration et de la diffusion de l'azote dans le matériau, plusieurs structures peuvent apparaître. Le diagramme binaire Fer-Azote (Figure 1.17) présente les différentes phases pouvant se former lors d'une nitruration. Aux températures associées aux traitements de nitruration par voie ionique [$350\text{-}520^{\circ}\text{C}$], la phase ferritique α possède une limite de solubilité faible (inférieure à 0,1% mass). Au-delà une phase γ - Fe_4N se forme. Pour une concentration massique en azote supérieure à 6% la phase ϵ - Fe_{2-3}N apparaît.

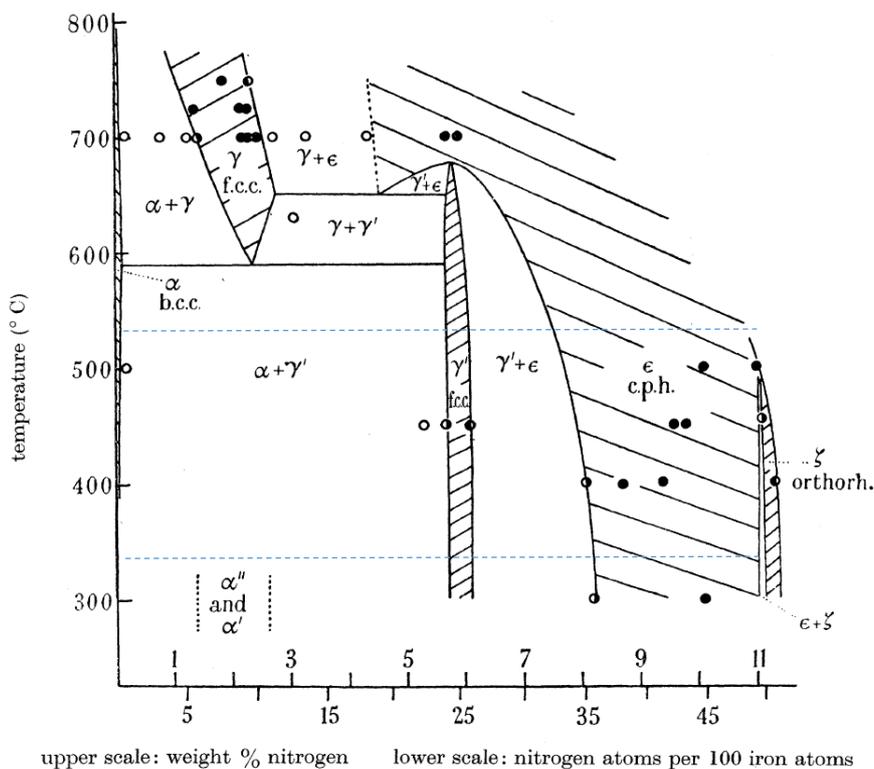


Figure 1.17 : Diagramme Fer-Azote [Jack 51].

L'ajout d'éléments d'alliage ainsi que les traitements thermiques peuvent modifier les domaines et conduire à la formation de phases hors équilibre non représentées dans ce diagramme. La présence de carbone peut en effet conduire à la formation de nitrures de chrome ou encore la trempe martensitique remplace la ferrite α par la martensite α' .

Lors de la nitruration d'un acier nous observons donc la formation d'une structure multicouche liée à l'évolution de la concentration en azote. Les attaques chimiques permettent de révéler cette structure, dont les interfaces se délimitent nettement (Figure 1.18). La formation d'une couche, appelée « couche de combinaison » ou « couche blanche », d'une épaisseur de 5 à 20 μm est observable en surface (Tableau 1-2). Le reste de la partie nitrurée du matériau est appelé « couche de diffusion ».

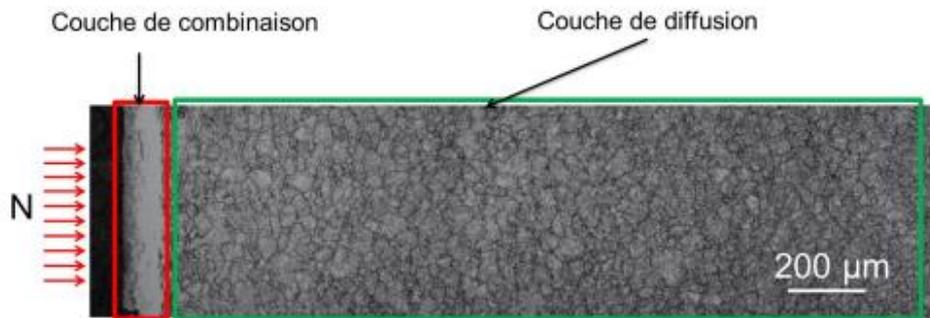


Figure 1.18 : Observation optique de l'acier 33CrMoV12-9 (martensitique) nitruré après attaque chimique [Fallot 15].

Nous pouvons noter dans le cas d'un acier martensitique nitruré, qu'il peut également apparaître des sous-couches ou des sous-structures observables à partir de l'évolution de la concentration en carbone.

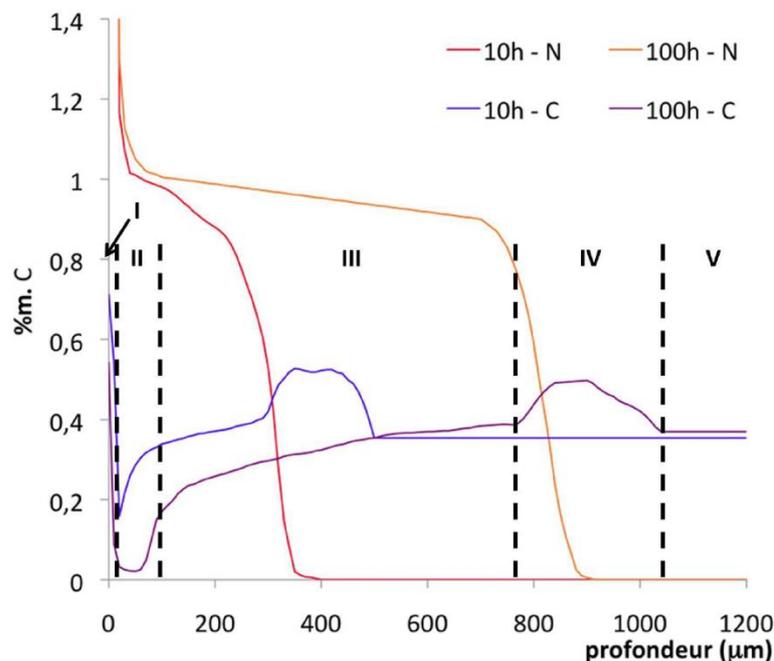


Figure 1.19 : Evolution du profil de composition en azote et en carbone pour un acier 32CrMoV13 nitruré [Fallot 15].

Dans le cas d'un acier martensitique de type 32CrMoV13 le profil de carbone peut être divisé en cinq zones (Figure 1.19) :

- zone I : une carburation et une sur-saturation d'azote en surface correspondant à la **couche de combinaison** ;
- zone II : une zone décarburée et un gradient décroissant en azote ;
- zone III : une zone où la quantité de carbone augmente légèrement de 0,2 %mass. à 0,4 %mass et où l'azote présente un palier constant jusqu'à l'interface avec la couche de diffusion ;
- zone IV : une surcarburation (rétrodiffusion) et une dénitruration au front de diffusion d'azote (**couche de diffusion**) ;
- zone V : le substrat (non nitruré).

Les aciers nitrurés apparaissent ainsi comme des matériaux multi-couches (couche de combinaison/blanche ; couche de diffusion) possédant chacune des caractéristiques et des propriétés propres. Entre ces couches apparaissent également des zones de transition, rendant complexe le comportement macroscopique du matériau [Fallot 15].

Tableau 1-2 : Données recueillies dans la littérature dans le cas des nitrurations ioniques sur des aciers inoxydables martensitiques (CB : couche blanche ; CD : couche de diffusion).

Nuance d'acier	Paramètres	Température (°C)	Temps (h)	Caractéristiques	Phases	Ref.
410	500 Pa N ₂ :H ₂ 1:3	240-500	20	47-135 μm CD : 77-186 μm	γ' + ε + CrN + α _N	Li 06
420	650 Pa N ₂ :H ₂ 1 :3	300	20	?	γ' + ε + CrN	Tuckart 07
420	300-400 Pa N ₂ :H ₂ 1:4	530	20	CD : 61 μm	γ' + ε + CrN	Alphonsa 02
4340	NH ₃	500-540	2-16	CB : 2,6-8,8μm CD : 280-510 μm	γ' + ε	Sirin 08
CA6NM	400 Pa N ₂ :H ₂ 1:2	500	1-5	2-6 μm	γ' + ε + CrN	Winck 13
H12	600 Pa N ₂ :H ₂ 1:4	500	1-6	CD : 38-85 μm	γ' + ε + α''-Fe ₁₆ N ₂	Miola 99
HNV3	N ₂ :H ₂	450-650	3-6	?	?	Sobiecki 04
HP13Cr	400 Pa N ₂ :H ₂ 1:2	350-450	6	CD : 16-61 μm	γ' + ε + CrN + α _N	Kurelo 15
S31254	400 Pa N ₂ :H ₂ 1:2	400-500	5	10 μm	γ _N + CrN + Cr ₂ N	Fernandes 10
410	600 Pa N ₂ :H ₂ 1:3	350-500	20-28	CD : 30 μm	γ' + ε + CrN + α _N	Corienga 05
420	600 Pa N ₂ :H ₂ 1:3	350-500	15	CD : 90-130 μm	γ' + ε + CrN + α _N	Xi 08
420	250 Pa N ₂ :H ₂ 3:1	480-560	4	CD : 80 μm	γ' + ε + CrN	Pinedo 04
430	300 Pa N ₂ :H ₂ :Ar	250-500	8-60	CD : 30 μm	γ _N + γ' + ε + CrN	Larisch 99
4140	500 Pa N ₂ :H ₂ 17:3	570-620	5	CD : 42 μm	γ' + ε	Fattah 10
4140	600 Pa N ₂ :H ₂ 1:3	500	2-28	CB : 3-7,5 μm CD : 220-660 μm	γ' + ε + CrN	Corengia 05
4340	173 Pa N ₂ :H ₂ 1:1	540	4	CB : 7,5-14,5 μm CD : <350 μm	γ'	Diaz Guillen 09
52100	500 Pa N ₂ :H ₂ 7:13	450-560	1-5	?	γ' + ε	Basu 2008
410	400 Pa N ₂ :H ₂ 7:2	300-500	4	CD : 50 μm	ε + CrN + α' _N	Ferreira 15
H13	400 Pa N ₂ :H ₂ 1:4	360-520	1-36	CD : 25-66 μm	γ' + ε + CrN	Basso 2010
17-4PH	500 Pa N ₂ :H ₂ 1:3	350-500	10	CD : 55 μm	γ' + CrN + α' _N	Esfandiari 2007

2.2.1 - Couche de combinaison

Le modèle généralement admis décrivant la formation de la couche de combinaison par nitruration plasma est le modèle de Kölbel (Figure 1.20). Dans un premier temps, différents phénomènes se déroulent à la surface de l'échantillon contribuant à augmenter la cinétique de nitruration par l'augmentation de l'énergie de surface spécifique et l'accélération de la chimisorption. L'élimination des oxydes, renforcée par la présence d'hydrogène inhibant l'éventuelle nucléation et croissance des oxydes ainsi que l'accroissement de la taille des défauts de surface sont les principaux vecteurs de l'amélioration de cette cinétique. Par la suite, les atomes de fer arrachés à la cathode par les ions d'azote forment dans le plasma le nitrure de fer FeN, qui est ensuite déposé en surface de l'échantillon. Thermiquement instable, ces nitrures se décomposent par la suite en nitrures ϵ -Fe₂₋₃N. Cette décomposition libère des atomes d'azote susceptibles de diffuser dans le matériau [Bartier 96].

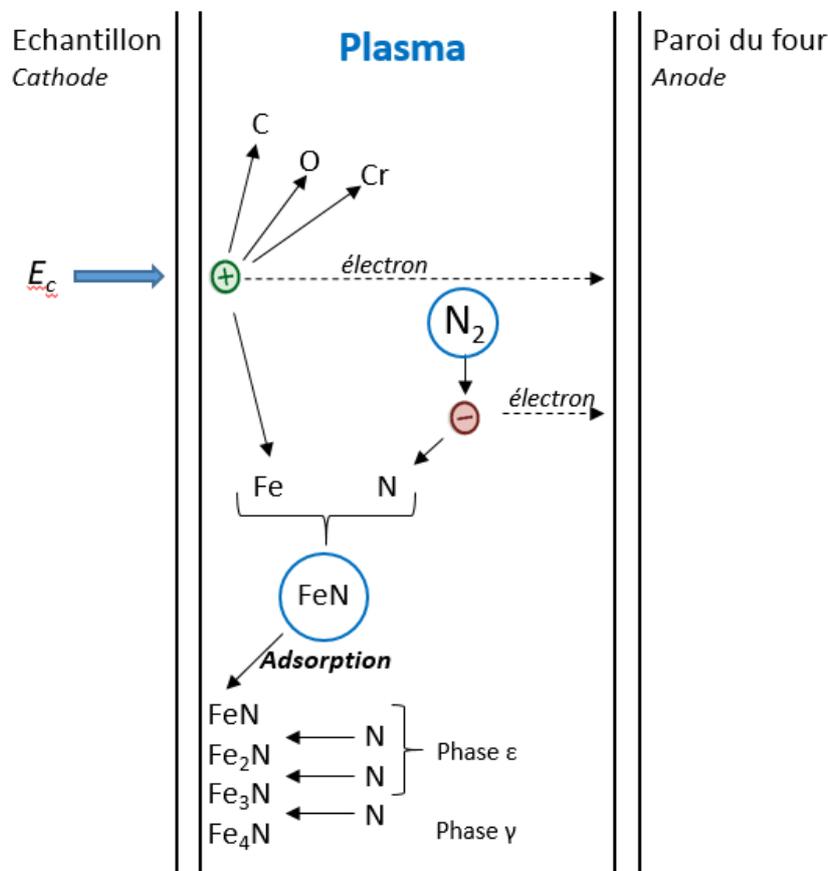


Figure 1.20 : Réactions conduisant à l'adsorption de l'azote (selon la théorie de Kölbel [Kölbel 66]).

Néanmoins, d'après Kölbel ce modèle n'est plus applicable lorsqu'une trop faible quantité d'atomes d'azote (<10 % atomique) est présente conduisant à une absence de couche de combinaison. L'état de l'art montre ainsi que certaines controverses existent sur le modèle de l'adsorption de l'azote au sein d'un plasma.

A partir des études de Somers *et al.* [Somers 94], Bartier [Bartier 96] propose un modèle de croissance de la couche de combinaison à partir non pas d'un surplus d'azote, mais d'une augmentation progressive de la quantité d'azote (Figure 1.21). L'augmentation de la concentration en azote conduit à la formation d'« îlots » de γ -Fe₄N, se transformant en surface en ϵ -Fe₂₋₃N qui s'agglomèrent, formant une couche de

composition mixte ϵ - γ' . Il est également noté que les couches formées possèdent ainsi une porosité relativement élevée, principalement au niveau de la jonction entre les blocs ϵ .

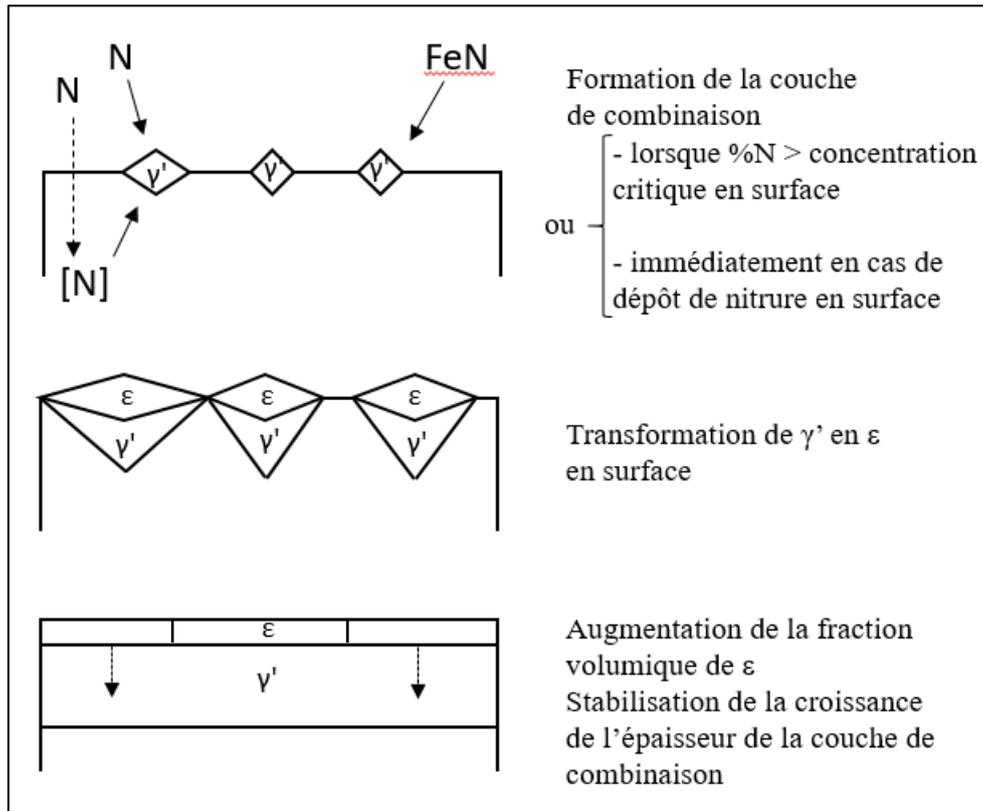


Figure 1.21 : Cinétique de formation de la couche de combinaison [Bartier 96].

La structure de la couche de combinaison est donc principalement constituée de deux phases de nitrures de fer γ' - Fe_4N et ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$. Le composé ζ - Fe_2N a également pu être observé mais uniquement dans le cas d'un fer pur, dont l'absence d'hétérogénéité permet une meilleure stabilité de la phase [Fallot 15]. Les deux phases γ' et ϵ peuvent apparaître simultanément ou alternativement.

- γ' - Fe_4N possède une structure de type pérovskite (*cfc*) et de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Il possède une très faible affinité pour le carbone, car seulement 0,2 % massique peuvent être dissout dans ce nitrure.

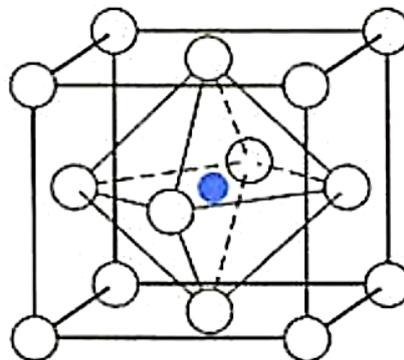


Figure 1.22 : Structure du nitrure de fer γ' - Fe_4N ; \circ , atome de fer ; \bullet atome d'azote [Ghiglione 96].

- ϵ -Fe_{2,3}N possède une structure hexagonale. Il possède une fraction massique en azote comprise entre 7,35 et 11%N à 570°C. L'affinité de la phase ϵ pour le carbone en insertion est importante, la teneur en carbone de ce nitrure peut atteindre des valeurs jusqu'à 3 % massique.

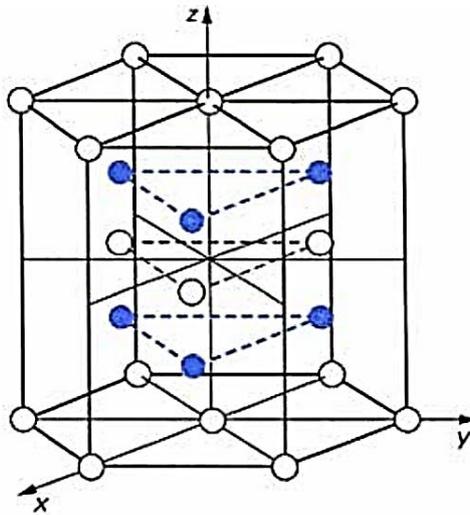


Figure 1.23 : Structure du nitrure de fer ϵ -Fe_{2,3}N ; \circ , atome de fer ; \bullet atome d'azote [Ghiglione 96].

Les trois configurations peuvent apparaître : ϵ , γ' ou $\epsilon+\gamma'$. La présence de carbone favorise la formation de la phase ϵ -Fe_{2,3}N, en raison de la différence de limite de solubilité en carbone [Ghiglione 96]. Les couches de combinaison « biphasées » présentent des risques de fissuration et d'écaillage plus importants [Torchane 94]. L'épaisseur de la couche blanche dépend fortement des paramètres de nitruration ainsi que de la composition et de la microstructure initiale de l'acier [Mahboudi 95], dont nous discuterons plus en détail par la suite (cf. §1.5)

L'état de l'art nous permet d'observer que la couche de combinaison dans le cas d'aciers martensitiques non inoxydables peut atteindre des dimensions de l'ordre de 50 μm . Une importante accumulation de contraintes internes de compression en surface se développe [Fallot 15]. Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, la littérature montre en revanche des dimensions plus réduites des couches nitrurées. Les couches de combinaison [Stinville 10] restent, dans la quasi-totalité des études, inférieures à 10 μm . Dans ce cas-là, la nitruration induit une modification de l'orientation cristallographique en proche surface et dans la profondeur des grains (formation d'un gradient d'orientation). Dans le cas des aciers inoxydables martensitiques, les résultats sont comparables aux cas des aciers inoxydables austénitiques, avec des dimensions maximales de couches de combinaison (Tableau 1-2) de l'ordre de 10 μm . Farghali *et al.* [Farghali 18] observent la formation simultanée des phases ϵ et γ' . Au sein de cette couche, les analyses EBSD montrent un phénomène d'affinement des ex-grains γ (de 10 μm à 0,2 μm) couplé à une transformation austénitique de la matrice martensitique (jusqu'à 34%), lié à la température de traitement. On peut également observer dans cette étude que les chiffres sont comparables quelle que soit la température à laquelle la couche de combinaison s'est formée. Une dilatation de la maille cristalline est également mesurée ($\approx 1,5\%$).

Par la suite nous étudierons l'impact des paramètres procédés sur les caractéristiques de la couche nitrurée et notamment sur la couche blanche.

2.2.2 - Couche de diffusion

Sous la couche de combinaison, les atomes d'azote provenant de la surface diffusent vers le cœur du matériau ainsi que le prévoient les lois de Fick [Marot 01]. Dans le cas où la diffusion est uniaxiale le modèle le plus communément admis est la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla \gamma_i C_i) = 0 \quad (1-11)$$

Où γ_i correspond à l'activité chimique de i , D_i le coefficient de diffusion exprimé en cm^2/s , C_i la concentration massique et t le temps en seconde. Ce coefficient de diffusion macroscopique D varie, en première approximation, avec la température suivant une loi de type Arrhenius [Marot 01] :

$$D = D_0 \exp \frac{-\Delta H}{RT} \quad (1-12)$$

ΔH est l'enthalpie de diffusion en joule, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, T la température en kelvin, D_0 est une constante.

Dans le cas d'une diffusion dans une matrice martensitique, les atomes d'azote peuvent s'insérer en solution solide en substitution du carbone, et former une phase métastable appelée martensite expansée (α'_N). L'insertion de l'azote a ainsi pour effet de dilater la maille cristalline en faisant évoluer le paramètre de maille c , dans un maximum théorique, de $0,287 \text{ nm}$ à $0,388 \text{ nm}$ (Figure 1.24). Cette insertion s'accompagne ainsi d'une dilatation de la maille générant un champ de contrainte au sein de la matrice (cf. 3.2).

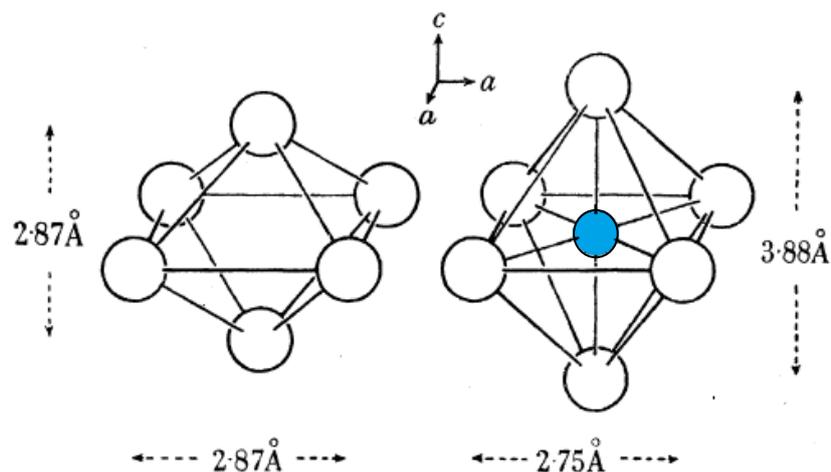


Figure 1.24 : Schéma de l'évolution de la maille martensite à une maille de martensite expansée : \circ , atome de fer ; \bullet atome d'azote [Jack 51].

Suivant les conditions de traitement, le mode de nitruration choisi ou la nature chimique de l'alliage, la profondeur de nitruration peut varier de quelques microns à des centaines de microns. Des études montrent que l'épaisseur de la couche de diffusion des aciers inoxydables martensitiques est proportionnelle à la racine carrée du temps de traitement [Metin 87, Robino 83]. Ceci indique que le processus de nitruration ionique par plasma est globalement gouverné par la diffusion volumique de l'azote [Bartier 96]. Dans le cas des aciers alliés, la cinétique de nitruration dépend outre des paramètres

de nitruration (température, composition du gaz nitrurant, ...) mais également de la structure de l'acier : la nature et de la quantité des éléments d'alliage, (et notamment de l'interaction entre ces éléments et l'azote), du pourcentage de carbone et de la présence des carbures.

D'après Robino *et al.* [Robino 83], pour une durée de nitruration donnée, l'ajout d'éléments d'alliage tend à diminuer la profondeur de nitruration. Selon cette quantité et le degré d'interaction entre les éléments d'alliage et l'azote, la constitution métallurgique de la couche nitrurée est différente. L'étude des profils de microdureté peut en être un indicateur.

Dans le cas d'une interaction forte et une nucléation aisée des nitrures, la transition entre le maximum de dureté observée dans la couche de diffusion et la dureté du substrat est abrupte car le phénomène de nitruration est gouverné par la formation des nitrures. Si l'interaction est faible, la transition entre le maximum de dureté dans la couche de diffusion et la dureté du substrat est progressive. Dans ce cas, la diffusion est contrôlée par la diffusion volumique de l'azote.

Ces modèles ne prennent pas en compte l'existence des joints de grains, qui constituent des sites particuliers de diffusion de l'azote et des dislocations qui représentent des courts circuits de diffusion [Christien 01, Cardoso 16]. De surcroît, lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte, il y a formation de précipités. Les lois de diffusion classiques ne tenant pas compte de la microstructure et notamment de la précipitation, une incertitude sera toujours formulée lors de l'utilisation de celles-ci.

2.2.3 - Précipitation

A des conditions thermodynamiques suffisantes les éléments d'addition présents initialement peuvent également former des nitrures, par exemple des nitrures de chrome CrN ou d'aluminium AlN car ces éléments ont une grande affinité avec l'azote. Le processus de précipitation des nitrures a été décrit par Jack [Jack 51]. Pendant la nitruration, une précipitation homogène intervient par la formation continue d'amas d'atomes en solution d'insertion et/ou de substitution.

2.2.3.1 Carbures

Les différents traitements thermiques effectués avant nitruration (austénitisation, trempe et revenu), s'accompagnent le plus souvent d'une précipitation de carbures, afin d'assurer à cœur de bonnes propriétés mécaniques. Néanmoins les traitements de nitruration se déroulant à des températures pouvant atteindre les 550°C, de nouveaux carbures peuvent apparaître. La composition chimique des carbures varie en fonction de la composition initiale de l'acier et des paramètres des traitements thermiques.

Les carbures de chrome montrent des variantes plus ou moins complexes. Ils se retrouvent sous diverses formes (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et Cr_3C_2). Le chrome peut être substitué par du manganèse, du molybdène et du fer à hauteur de 40 % at. [Jack 72]. Les carbures de manganèse précipitent sous forme de Mn_7C_3 , Mn_{23}C_6 ou Mn_3C . Ces structures sont à rapprocher, d'un point de vue structurale, des carbures de chrome : M_{23}C_6 , M_7C_3 , M_3C (M = Cr, Mn). Il reste donc difficile de les distinguer lorsque les aciers sont alliés au chrome et au manganèse.

Au cours de la nitruration, l'insertion de l'azote entraîne un remplacement des atomes de carbone et ainsi un rejet de ces derniers vers les régions libres de contraintes (vers la surface ou l'interface couche nitrurée/substrat) [Ginter 06]. Ce phénomène a pour conséquence la décarburation des couches nitrurées, la formation d'une zone riche en carbone en avant du front d'azote et la formation de phase (par exemple

: Fe₃C) dans les joints de grains orientés parallèlement à la surface [Mittemeijer 85] dès que la limite de solubilité est atteinte.

2.2.3.2 Nitrures

Les premiers nitrures qui germent proviennent des éléments d'addition en solution ayant une plus grande affinité pour l'azote que pour le fer (TiN *cfc*, AlN *hex* (hexagonal), VN *cfc*, CrN *cfc* et Mo₂N *cfc*). La plupart de ces nitrures présentent la même structure cristallographique (*cfc*) et des paramètres de maille très proches (CrN : 0,415 nm ; MoN : 0,416 nm ; VN : 0,414 nm ; AlN : 0,412 nm *cfc*). Nous pouvons considérer qu'ils sont isomorphes du nitrure de chrome CrN (*cfc*) [Marot 01].

Les nitrures de chrome sont connus pour être directement responsables du durcissement et de la mise en précontrainte du matériau observé après nitruration dans les alliages binaires Fe-Cr. Leur précipitation intervient lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice est atteinte (5,5 %mass). Le mode de germination commence par l'initiation de zones de Guinier-Preston (GP), que l'on peut considérer comme des précipités intermédiaires métastables, qui constituent le premier mécanisme participant au durcissement. La croissance de ces zones GP conduit à la formation de nitrures de chrome CrN [Marot 01].

Dans le cas d'une matrice ferritique, ces nitrures précipitent de façon semi-cohérente. Cette disposition résulte du fait que le paramètre de maille du nitrure CrN ($a = 0,4149\text{nm}$) - direction $[100]_{\text{CrN}}$ - est voisin de celui du fer multiplié par $\sqrt{2}$ ($a = 0,404\text{nm}$) - direction $[110]_{\alpha}$. De fait, dans un plan commun coïncidant avec une des faces du cube, les deux mailles sont tournées de 45° . La précipitation semi-cohérente freine la propagation des dislocations et se retrouve ainsi à la base du processus de durcissement, puisqu'elle génère des contraintes freinant la propagation des dislocations. Afin de minimiser l'énergie de surface, les précipités prennent la forme de disques plats d'un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et une épaisseur de quelques nanomètres.

Dans les aciers, nous retrouvons en plus de la précipitation semi-cohérente, une autre précipitation de CrN, globulaire et incohérente, n'engendrant qu'un faible effet durcissant [Sennour 04]. Cette précipitation semble provenir de la transformation *in situ* des carbures de revenu présents avant nitruration (Figure 1.25), en raison d'une plus grande affinité des éléments d'alliage (et notamment le chrome) avec l'azote plutôt qu'avec le carbone [Mittemeijer 85]. Les enthalpies de formation des nitrures sont généralement plus faibles que celles des carbures (-125 kJ/mol pour le CrN ; -68,5 kJ/mol pour le C₂₃C₆).

L'étude de ces précipités effectuée par Locquet montre qu'il s'agit de nitrures de chrome substitués par des atomes de carbone ou de molybdène [Locquet 98]. La taille des nitrures incohérents est dépendante de la profondeur à laquelle ils se situent ainsi qu'à la température de traitement. En effet par des phénomènes de coalescence, la taille de ces nitrures augmente avec la température. Locquet observe également que la taille de ces précipitations augmente avec la profondeur : il explique ce phénomène par la diminution du flux d'azote dans le cœur du matériau et ainsi une réduction du nombre de sites de germination des nitrures, favorisant le phénomène de croissance/coalescence « localisé ».

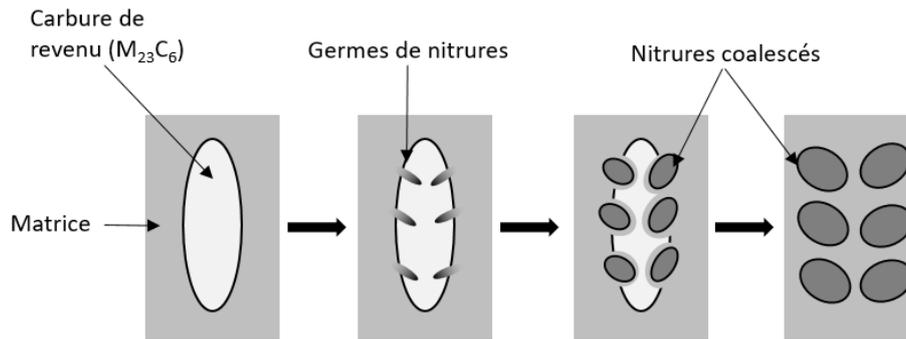


Figure 1.25 : Schématisation de la transformation des carbures de type $M_{23}C_6$ en nitrides de chrome [Locquet 98].

Les nitrides de chrome de type Cr_2N peuvent exceptionnellement se former à la suite des traitements de nitruration. Néanmoins, ils se forment généralement à des températures supérieures à $500^\circ C$ [Simmons 95]. Leurs précipitations se localisent généralement au niveau intergranulaire, mais également au niveau intragranulaire, se formant préférentiellement à partir des carbures de chrome $M_{23}C_6$ présents initialement.

Synthèse

De nombreuses études se sont ainsi attachées à caractériser les matériaux à l'issue des traitements de nitruration, ainsi qu'à corréler les paramètres de nitruration avec les phases apparaissant au sein des couches nitrurées. Les aciers présentent une couche de combinaison située en extrême surface (environ $20\mu m$ d'épaisseur) et une couche de diffusion pouvant aller jusqu'à $180\mu m$ d'épaisseur (Tableau 1-2). Les différentes études révèlent qu'il peut y avoir une présence simultanée du nitrure $\gamma'-Fe_4N$, du carbonitride $\epsilon-Fe_{2-3}(C,N)$ et d'une phase de martensite expansée (α'_N) ou de chacune des phases séparément. Les autres composés tels que les carbures de chrome ($Cr_{23}C_6$) ou des nitrides de chrome (CrN) possèdent une origine et une cinétique différentes et indépendantes mais apparaissant généralement dans la couche de diffusion.

Par la suite nous étudierons l'impact de la nitruration et de ces différentes phases sur les caractéristiques fonctionnelles. Les évolutions du comportement mécanique et de la tenue à la corrosion seront étudiées, ainsi que l'impact des différents paramètres du procédé.

3 – Comportement mécanique

Il est établi que la formation d'un gradient de concentration d'azote à l'intérieur du matériau nitruré génère des contraintes résiduelles de compression dans la couche de diffusion et de traction dans le cœur [Barrallier 14]. Cela modifie les caractéristiques mécaniques des matériaux nitrurés avec d'une part un durcissement et d'autre part une augmentation des microdéformations. Les propriétés tribologiques sont ainsi modifiées de même que les caractéristiques mécaniques telles que la limite d'élasticité ou la résistance à la traction.

3.1 – Origine du durcissement

Selon les travaux de Locquet [Locquet 98] sur la caractérisation de l'acier 33CrMoV12-9 nitruré, les principaux mécanismes de déformations plastiques sont dus aux déplacements des dislocations. Afin de durcir un matériau, l'introduction d'obstacles tels que d'autres dislocations, des atomes en substitution ou en insertion, des joints de grains ou des précipités de secondes phases peuvent gêner le déplacement des dislocations. Dans le cas de la nitruration, l'effet prépondérant du durcissement est attribué à la précipitation de nitrures. Dans le cas des précipités incohérents, le franchissement des précipités fait intervenir un mécanisme de contournement de type Orowan avec création de boucles de dislocations suivant un mécanisme de Frank-Read. Dans le cas des précipités semi-cohérents de type MN (CrN ou AlN) le franchissement des précipités fait intervenir un mécanisme de cisaillement des précipités. La taille des nitrures incohérents et semi-cohérents augmente avec la température. Ginter [Ginter 06] a mené une étude sur l'influence des paramètres procédés sur le durcissement des couches nitrurées, les résultats sont les suivants :

- l'augmentation du temps de traitement pour une température de 520 °C, entraîne une augmentation de la profondeur nitrurée et une diminution de la dureté en surface et à cœur due à la coalescence des nitrures et des carbures de revenu.
- l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la profondeur nitrurée et une perte de dureté en surface et à cœur due à la coalescence des nitrures globulaires et des carbures de revenu. La diminution de la dureté surfacique avec la température est due au fait que la taille des nitrures semi-cohérents augmente avec la température.

Il est ainsi établi une similitude avec le principe de durcissement secondaire de certaines nuances. Par la suite nous étudierons plus précisément l'impact de ce processus en lien avec la température (cf. 5.4).

3.2 – Origine des contraintes résiduelles

Lors d'une nitruration, différents processus peuvent entraîner l'apparition de contraintes résiduelles : des précipitations et/ou transformations de phases induites par la diffusion de l'azote (contraintes d'ordre II) et pouvant également engendrer un gradient de microstructure (contrainte d'ordre I). Les précipitations de nitrures, et la rétrodiffusion du carbone peut s'accompagner d'une variation de volume qui engendre des déformations. Les contraintes résiduelles sont donc le résultat d'incompatibilités de déformations volumiques en fonction de la profondeur sous la surface, sans toutefois préciser si elles restent localisées au voisinage des précipités ou affectent le reste de la matrice sur de longues distances [Fallot 15]. La variation de volume ayant lieu lors de la précipitation est due à [Mittemeijer 85] :

- des masses volumiques différentes entre les précipités et la matrice ;

- des coefficients de dilatation thermique différents (6.10^{-6} et $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en moyenne pour les précipités et la matrice ferritique respectivement) ;
- des paramètres de maille différents (expansion de la maille cristalline) conduisant à des désaccords cristallins à l'interface précipités/matrice.

La diffusion de l'azote engendre un gradient de microstructure qui implique un gradient de déformations volumiques selon la profondeur. La surface de la pièce aura tendance à se dilater suite à la précipitation engendrée par la diffusion de l'azote tandis que le cœur non traité s'y oppose. Ces déformations étant incompatibles, des déformations supplémentaires d'accommodation vont être créées entre les différentes profondeurs, ce qui, par un équilibrage, conduit à un état plan de contraintes résiduelles de compression en surface [Fallot 15].

Kreft *et al.* [Kreft 95] ont montré que le refroidissement appliqué à l'issue du traitement influence peu la formation de contrainte. Les déformations volumiques au sein de la couche de diffusion se développent au cours du traitement. Barrallier [Barrallier 14] a ainsi pu suivre l'évolution des contraintes à partir de l'évolution de la température (Figure 1.26). Au cours du temps, il observe une diminution de la contrainte résiduelle maximale de compression ainsi que de la contrainte surfacique. Selon ses travaux, la diminution de la fraction volumique des précipités de nitrures semi-cohérents en fonction du temps de traitement entraîne la diminution des contraintes résiduelles.

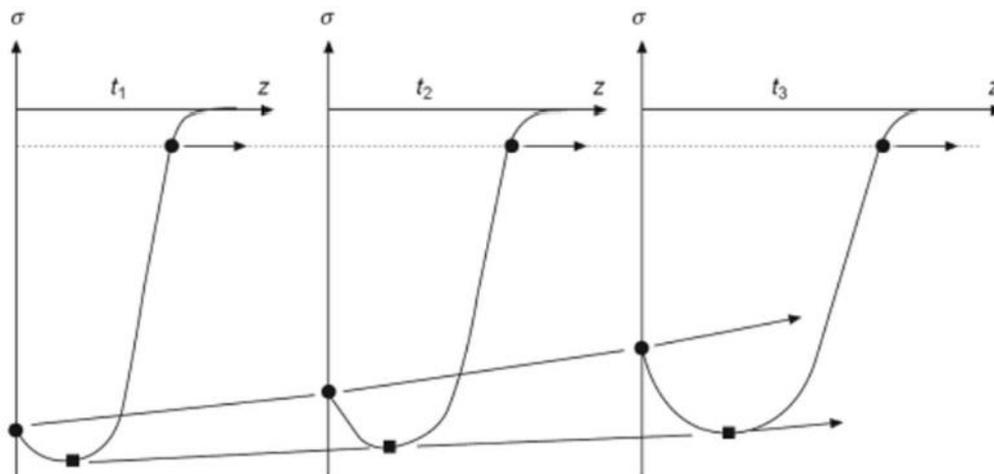


Figure 1.26 : Schéma de l'évolution des profils de contraintes résiduelles en fonction du temps de nitruration d'un acier faiblement allié $t_1 < t_2 < t_3$ [Barrallier 14, Fallot 15].

3.3 – Tribologie

De nombreuses études ont tenté de quantifier l'impact de la nitruration des aciers inoxydables martensitiques sur les propriétés tribologiques. Le comportement peut être étudié à travers l'analyse de l'usure en milieu sec ou humide. Ce dernier peut notamment s'effectuer dans un environnement chloruré, et permettre d'établir les corrélations pouvant exister entre résistance à l'usure et résistance à la corrosion. La tribologie ne se limite pas uniquement à la notion d'aire de contact, car de nombreux facteurs jouent un rôle sur le frottement. Cela concerne plus généralement les propriétés mécaniques, physiques et chimiques des matériaux, les caractéristiques géométriques, ou les paramètres « extérieurs » tels que les contraintes imposées, la température, et les éléments de lubrification.

La mesure de l'évolution en fonction du temps de l'usure de la surface (mesure du coefficient de frottement) peut également renseigner sur la présence d'une éventuelle superposition des couches, chacune possédant des caractéristiques particulières.

Sun [Sun 16] dans son étude sur le comportement d'un acier à durcissement structural (17-4 PH), analyse le comportement dans un test d'usure linéaire et circulaire et dans un milieu corrosif ou non corrosif. Il montre que la formation d'une couche nitrurée peut dans certaines conditions (traitements à 400°C et 420°C, 15h, N₂:60 H₂:40) améliorer significativement la tenue à l'endommagement (Figure 1.27a). Néanmoins en milieu chloruré, le même traitement ne semble pas modifier la tenue au frottement (Figure 1.27b). D'après Sun *et al.* [Sun 94], la diminution de la ténacité serait accentuée par l'accumulation des contraintes internes et le développement de micro-fissures/micro-vides dans la couche.

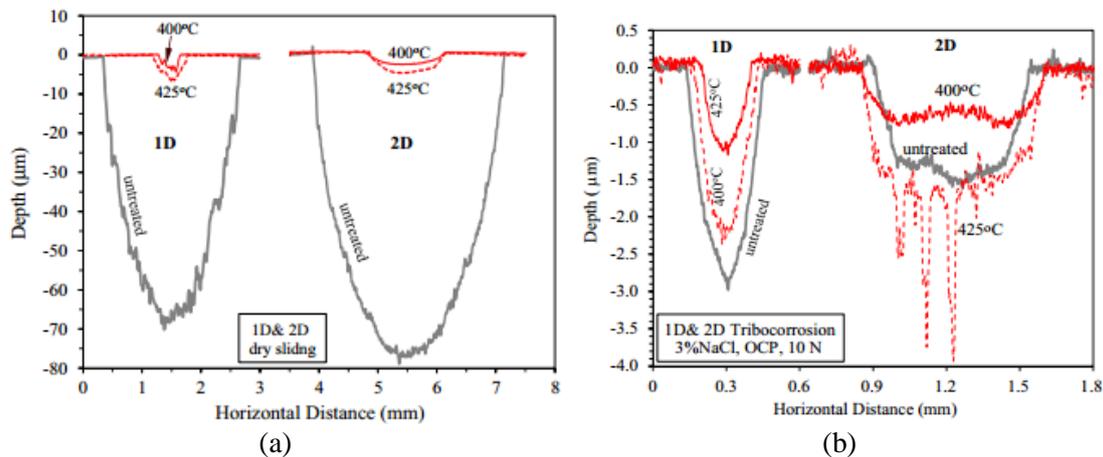


Figure 1.27 : Profil de la surface du matériau au niveau de l'empreinte d'usure dans (a) un milieu sec pour un frottement linéaire (1D) et circulaire (2D) et (b) en milieu NaCl 3,5%

Il est également possible d'étudier les caractéristiques tribologiques par la mesure de perte de masse (Figure 1.28). L'étude de Toro *et al.* [Toro 03] permet de mettre en évidence par cette technique et, à partir d'une caractérisation de la structure, identifie l'influence des précipités de CrN cubique (localisés dans les grains et les interfaces de lattes) et Cr₂N hexagonal (localisés préférentiellement dans les joints de lattes) pouvant se former à l'issue de traitement de nitruration à des températures supérieures à 400°C. Dans le cas d'un acier X3Cr13 (AISI 410S) (nitruré par voie gazeuse à 1000°C), nous observons une diminution de la perte de masse (Figure 1.28a) pour des traitements de revenu à plus hautes températures. L'apparition de la phase ϵ -Fe_{2,3}N ne semble pas influencer les propriétés de surface. Il apparaît que la tenue au frottement des échantillons nitrurés n'est pas impactée par le traitement de revenu (Figure 1.28b). En revanche, une sensible amélioration est observée dans le cas des échantillons non nitrurés, attribuée à la précipitation de carbures de chrome.

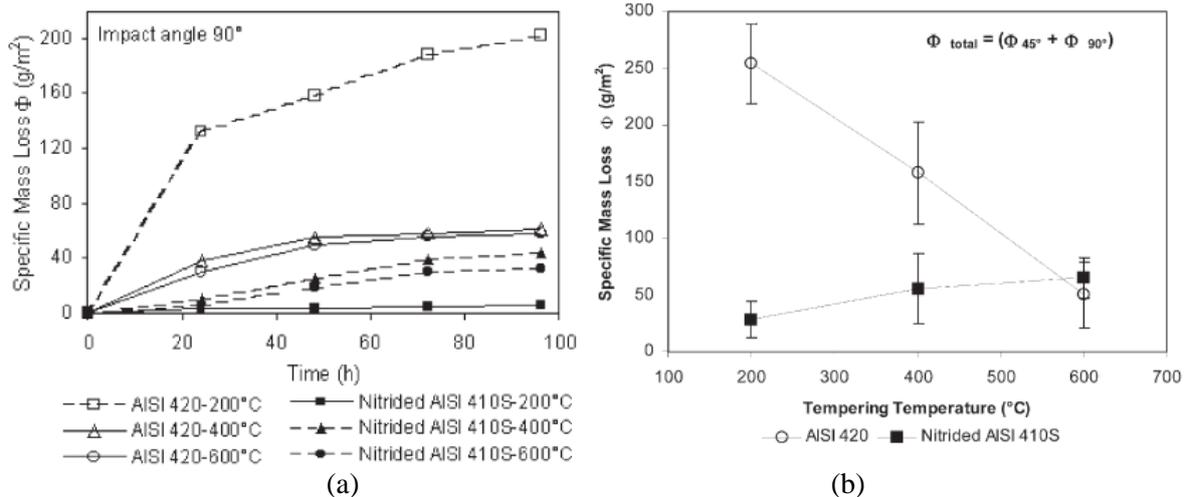


Figure 1.28 : (a) Pertes de masse des aciers AISI 420 non nitruré et AISI 410 nitruré, mesurées à l'issue d'un test d'érosion provoqué par des particules de quartz dans une solution d'eau de mer artificielle en fonction de la température de revenu et (b) évolution dans le cas des traitements de 96h [Toro 03].

Cette étude permet également de vérifier que la tenue à la corrosion/érosion est meilleure pour un acier nitruré de type X3Cr13 (AISI 410S) que X3Cr12 (AISI 420). La différence est attribuée à la large déplétion de Cr autour des précipités $M_{23}C_6$ se formant dans le cas du X3Cr12. Néanmoins à l'issue d'une nitruration à 600°C, les comportements sont similaires. Robino *et al.* [Robino 83] étudient également la résistance mécanique de ces alliages par un test de frottement. Dans le cas d'aciers nitrurés, ils observent une augmentation du coefficient de frottement après 1000 cycles (en moyenne de 0,3 à 0,7), ainsi qu'une diminution de l'empreinte d'usure pour quatre nuances martensitiques différentes. Ces derniers sont AISI 4140, AISI 6150, Nitalloy 135M (AMS 6470) et US Steel T1 type A (ASTM A514). Cela conduit à développer un « facteur d'amélioration » correspondant à la profondeur moyenne maximum d'usure pour le cas non nitruré, divisée par la profondeur moyenne maximum d'usure pour le cas des aciers nitrurés. Lors de cette étude, il est montré que l'acier 135M, possédant le plus d'éléments d'alliage (dont 1% d'aluminium) possède le facteur le plus élevé. Il présente donc l'amélioration la plus notable de la tenue au frottement.

3.4 – Autres propriétés mécaniques

D'autres propriétés mécaniques peuvent également évoluer à la suite de la nitruration. Néanmoins l'intérêt de ce procédé visant notamment à améliorer la dureté, des études visant spécifiquement l'amélioration de caractéristiques telles que la résilience ou l'élasticité sont peu ou pas développées. Ma *et al.* [Ma 12] s'intéressent à l'influence de l'azote sur la microstructure d'un acier inoxydable martensitique (16Cr5Ni1Mo) entraînant une modification du comportement mécanique. L'addition d'azote retarde la précipitation des carbures et peut se traduire par la disparition de carbures si la teneur en azote est suffisamment élevée.

L'apparition de ces carbures coïncide avec la diminution de la résistance mécanique (diminution de $R_{p0.2}$ et R_m ; augmentation de $A\%$ - Figure 1.29). Ma *et al.* identifient ces précipités, de dimension de 15 à 80 nm, comme ayant une structure hexagonale ($a = 0,480$ nm, $c = 0,447$ nm). L'azote montre enfin, un effet bénéfique sur la stabilité de la structure, en limitant l'apparition de phases ferriques pouvant se former au cours des traitements thermiques (ferrite- δ et austénite résiduelle).

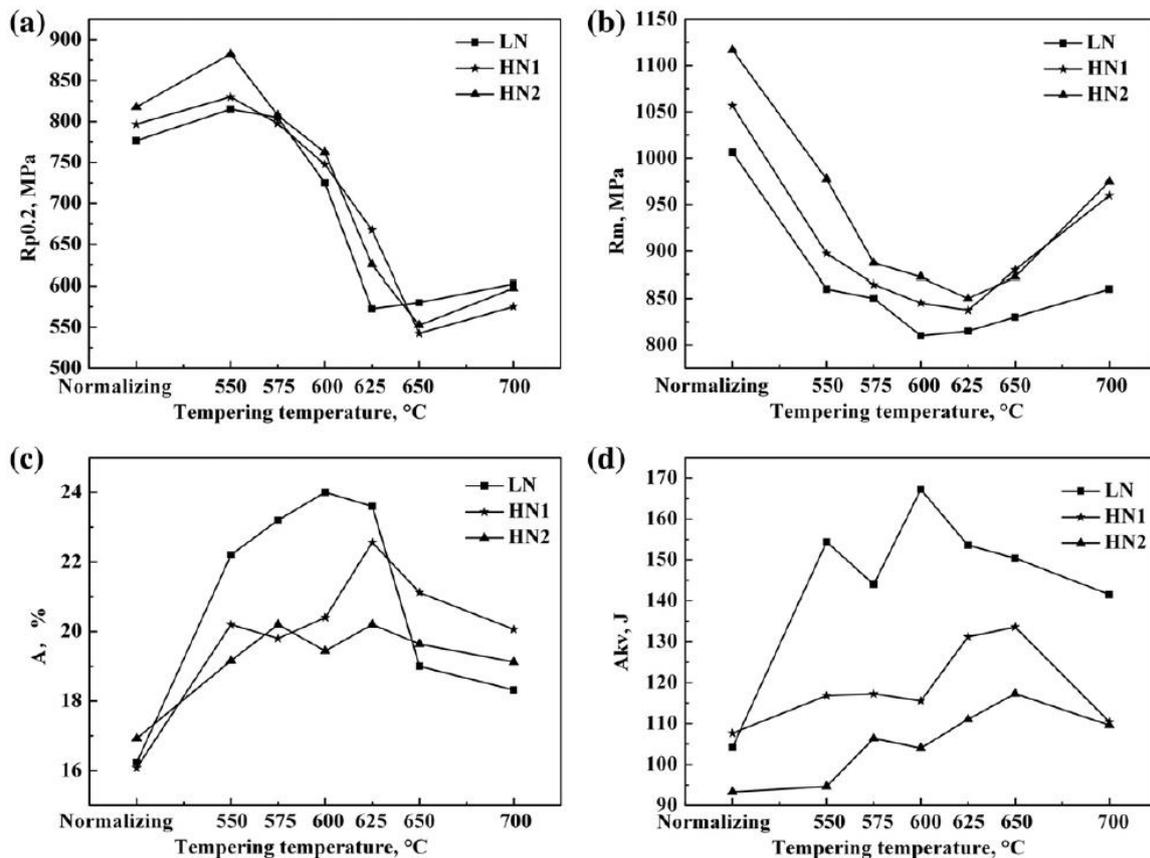


Figure 1.29 : Evolution des caractéristiques mécaniques (a) limite d'élasticité (b) résistance à la traction (c) allongement maximal (d) résilience par test Charpy ; avec Ln = 0,0079 N%mass, HN1=0,096 N%mass, HN2=0,12 N%mass [Ma 12]

Des travaux antérieurs sur l'évolution de la microstructure d'un acier inoxydable martensitique possédant 15%Cr et 0,16%N montre que si le revenu effectué après l'austénitisation se fait à une température inférieure à 550°C, les observations effectuées au MET ne montrent pas la présence de nitrures Cr₂N. Seuls les revenus supérieurs à 550°C sont susceptibles d'entraîner une précipitation de Cr₂N le long des lattes martensitiques et dans la matrice [Ma 11].

Bahrami *et al.* [Bahrami 95] montrent que l'insertion de l'azote en solution solide s'accompagne d'une dilatation de la maille martensitique. Un revenu à une température comprise entre 500°C et 550°C permet par la suite de provoquer un effet de durcissement secondaire. Les observations microstructurales montrent une précipitation cohérente ou semi-cohérente de nitrures ou de carbonitrures, entraînant un renforcement mécanique. Les précipités localisés aux joints de lattes présentent une morphologie sphérique et ellipsoïdale lorsqu'ils se trouvent à l'intérieur de la matrice (bâtonnets orientés). Les précipités dans la matrice sont distribués de manière homogène. Cette précipitation se traduit par une amélioration de la limite d'élasticité.

Synthèse

Il nous est ainsi permis d'observer grâce à la littérature, un impact de la nitruration sur les propriétés mécaniques. Une évolution des différentes caractéristiques est mesurable à partir de différentes techniques, nous permettant de relier ces mesures à une évolution structurale à l'échelle des dislocations

et des précipités, pouvant mener à une augmentation des contraintes résiduelles. L'origine de ce phénomène peut se retrouver dans l'augmentation de la précipitation plus ou moins présente selon la microstructure initiale et selon la quantité d'éléments d'alliage. L'expansion de la maille martensitique, peut également influencer l'accumulation de contraintes de compression.

Le phénomène le plus significatif observé à l'issue de la nitruration est l'augmentation du durcissement. Selon les différentes études présentées ci-dessus, la dureté moyenne peut croître jusqu'à 400% de sa valeur initiale. La nitruration possède bien ainsi un intérêt industriel dans le cas d'une augmentation de performance. Un autre facteur révélateur est une amélioration de la tenue au frottement.

Cette modification des propriétés tribologiques est également marquée par l'apparition des différentes phases nitrurées (ϵ , γ' et CrN). Toutefois, il existe assez peu de données dans la littérature nous permettant dès à présent d'établir les différents liens entre la microstructure (à différentes échelles) et les propriétés mécaniques mesurées.

4 – Comportement électrochimique des aciers nitrurés

L'état de l'art nous a ainsi permis de mettre en évidence une profonde évolution de la microstructure liée à la nitruration. Une redistribution des éléments chimiques et des phases présentes en surface peuvent alors influencer le caractère inoxydable des alliages. Ce dernier trouve en effet son équilibre dans une certaine homogénéité de la structure à la surface. Dans la partie suivante, nous nous efforcerons d'étudier l'impact du procédé de nitruration sur les différentes propriétés électrochimiques (potentiel de corrosion, densité de courant de corrosion, densité de porteurs de charges, ...). Il nous sera alors possible d'établir le lien entre la structure et les propriétés de résistance à la corrosion.

4.1 – Impact de la microstructure sur le comportement électrochimique

La couche de combinaison est principalement composée de phases intermétalliques γ' -Fe₄N ou ϵ -Fe_{2,3}N. Ces composés participent ainsi à la modification de la réactivité. L'état de l'art montre qu'il n'y a pas de règle générale sur le comportement [Li 04, Yazici 15]. Néanmoins il apparaît que dans le cas des traitements à « faible » température (<400°C) une amélioration de la résistance à la corrosion par piqûre post-nitruration est observable [Borges 11]. Cela se traduit notamment par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodiques. Au-delà d'une certaine température (\approx 450°C), plusieurs études soulignent une diminution de la résistance à la corrosion par piqûre [Brühl 10, Borges 11, Cajner 15] en milieu alcalin. A l'issue de la nitruration, la surface présente un caractère moins noble et la densité de courant de corrosion mesurée est alors plus élevée. Plusieurs analyses relient la précipitation de CrN (observation MEB et EDS) et par conséquent la diminution de la teneur en Cr en solution solide, à la diminution de la résistance à la corrosion.

Dans le cas d'une nitruration où il se forme une couche de diffusion composée de martensite expansée α'_N , une amélioration de la résistance à la corrosion peut être observée [Yazici 15] (Figure 1.30). Ces résultats indiquent ainsi une similarité avec les aciers inoxydables austénitiques où l'effet bénéfique de l'azote a été démontré [Baba 01]. Plusieurs hypothèses expliquent cette amélioration par l'insertion de l'azote. Ces différentes théories [Grabke 96] s'appuient principalement sur l'observation d'ions NH₃ et NH₄⁺ à proximité des zones corrodées, ainsi que d'un enrichissement en azote observé par analyse spectrométrique par électrons Auger (AES). En effet, lors du processus de dissolution, un enrichissement en azote du film passif est observable par des analyses XPS. Seule la partie supérieure du film passif (proche de l'électrolyte) est concernée. L'azote jouerait ainsi le rôle d'oxydant d'ion H⁺ (N³⁻ + H⁺ → NH₄⁺) et limiterait l'acidification se déroulant dans les piqûres lors du processus de dissolution. Néanmoins ce processus de « ségrégation anodique » (selon Grabke) avec des éléments tels que le Cr ou Mo au sein du film passif reste discuté et contesté.

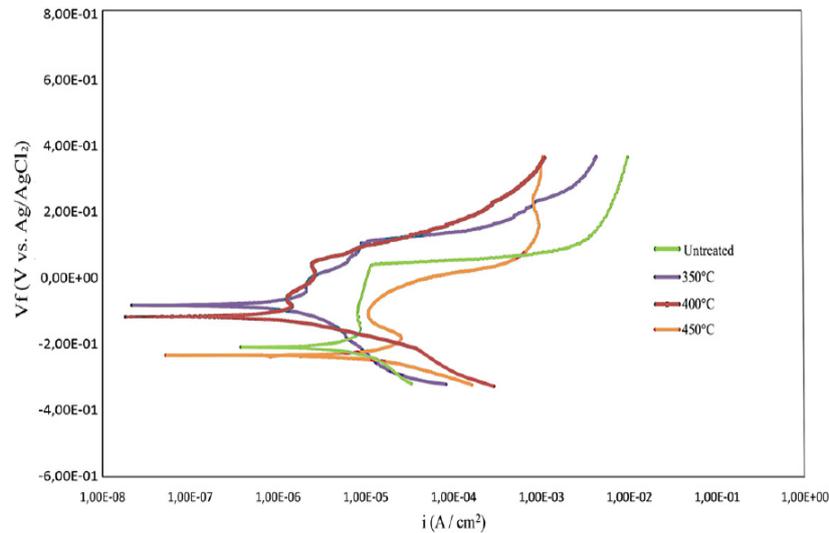


Figure 1.30 : Courbes de polarisation dans une solution SBF (*Simulated Body Fluid*) dans le cas d'un acier austénitique 316L [Yazici 15].

Une autre théorie présentée par Grabke *et al.* [Grabke 96] repose sur la présence d'azote par le phénomène de « chimisorption » sous la forme $N^{\delta-}$ au niveau de l'interface film/métal. Leur présence limiterait l'adsorption des ions Cl^- et ralentirait le développement de corrosion par piqûres. Une autre hypothèse suggère au contraire que la présence de ces charges négatives initie un phénomène de désorption des ions Cl^- à travers le film après leur pénétration, en ne supprimant donc pas l'initiation des piqûres. Les ions $N^{\delta-}$ favorisent plutôt la repassivation et limiteraient le développement des piqûres.

Dans le cas des analyses en solution d'acide acétique, Weber *et al.* [Weber 95] montrent que les nitrures de fer participent également à la diminution de la vitesse de corrosion. Lors de la formation de la phase $\epsilon-Fe_{2,3}N$, elle est diminuée par deux, et elle est réduite par trois lors de la formation de $\gamma'-Fe_4N$. Toutefois, aucune conclusion n'est apportée quant à la différence d'action vis-à-vis de la vitesse de corrosion.

Tous ces travaux proposent d'étudier la tenue à la corrosion des phases nitrurées. Néanmoins aucune étude ne porte sur les propriétés de ces nitrures pris individuellement ou à l'effet du gradient de concentration. En effet, lors de l'analyse par des tests de polarisation, il y a toujours la possibilité d'une influence électrochimique des couches localisées en-dessous de la couche nitrurée si celle-ci est fissurée ou poreuse (ou même au sein de la couche en cas d'hétérogénéités). Nous nous retrouvons en réalité dans le cas d'un matériau composite, donc l'étude du comportement électrochimique ne peut pas se limiter à une analyse de surface.

4.2 – Caractérisation du film passif

L'évolution des caractéristiques du film passif dans le cas des aciers nitrurés peut s'étudier à partir de ses propriétés semi-conductrices. Sudesh *et al.* [Sudesh 06] déterminent que les propriétés semi-conductrices des films passifs dépendent du potentiel imposé. Ils indiquent qu'une couche d'oxyde de fer Fe_2O_3 caractérisée par un comportement de type-*n* (donneur en excès) ou d'oxyde de chrome Cr_2O_3 de type-*p* (accepteurs en excès), domine à des potentiels plus positifs ou des potentiels plus négatifs, respectivement. Si diverses théories tentent encore d'expliquer le mécanisme électrochimique des films passifs, il apparaît que de nombreuses études s'accordent sur la formation d'un système en double

couche dans le cas des aciers inoxydables [Hakiki 95, Bletton 90]. La partie interne du film se caractérise par la présence de Cr(III) conférant un caractère type-*p*, tandis que la partie externe se caractérise par la présence de Fe(II), type-*n* (Figure 1.14).

Des études analysent le comportement des films passifs dans le cas d'alliages nitrurés. A partir d'analyses électrochimiques comme les essais Mott-Schottky, nous observons que la teneur en azote influence la nature semi-conductrice du film passif. Les mesures de la capacitance révèlent la formation de films passifs de type-*p* et de type-*n* comme dans le cas d'un acier inoxydable martensitique ou austénitique avant nitruration. En revanche les valeurs des densités N_D et N_A (respectivement densité de donneurs et densité d'accepteurs, cf. §1.3) diminuent globalement avec l'augmentation de la teneur en azote [Ningshen 07] dans le cas d'une teneur faible (<0,5 %mass). Cela indique que les couches d'oxyde du film passif sont modifiées par l'addition d'azote. Néanmoins certains résultats montrent une amélioration des propriétés électroniques du film passif lorsque celui-ci se forme à partir d'un substrat composé d'azote en solution solide (matrice expansée) [Yazici 15].

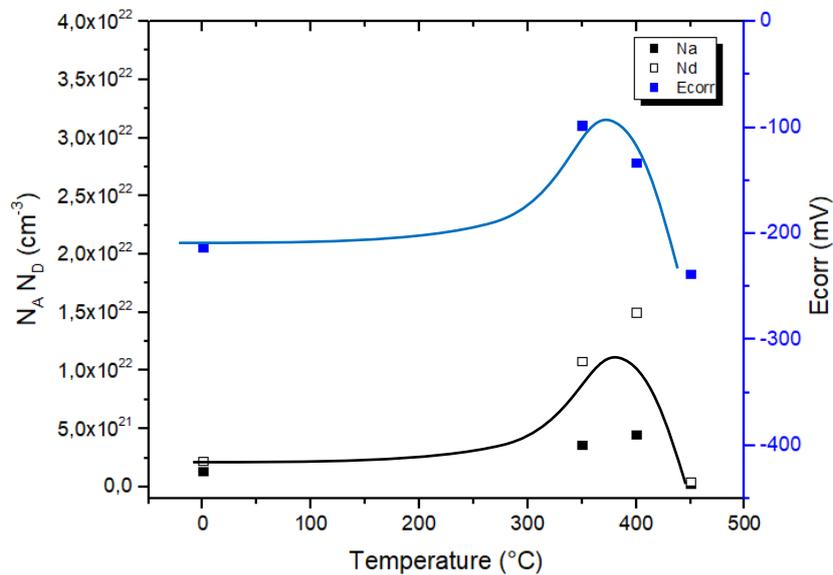


Figure 1.31 : Evolution des densités N_A et N_D pour le 316L nitruré en solution SBF mesurées par le test Mott-Schottky [Yazici 15].

La Figure 1.31 présente l'évolution des densités d'accepteurs et de donneurs d'un acier 316L nitruré à différentes températures selon Yazici *et al.* [Yazici 15]. Selon cette étude, la formation de phase de type γ' - Fe_4N ($T > 400^{\circ}\text{C}$) coïncide avec la diminution brutale des densités de charge. Or une diminution des densités, est globalement associée à une augmentation de la conductivité électronique, indiquant une diminution de la résistance à la corrosion [Lavigne 09]. Yazici observe d'ailleurs une diminution de la densité de courant de corrosion dans le cas du traitement à 350°C et 400°C . Cet exemple démontre l'existence de certaines incohérences présentes lors d'études exploitant le test Mott-Schottky. Dans ce cas précis, une confusion dans l'exploitation de la capacitance en série C_s ou en parallèle C_p (que nous détaillerons dans le Chapitre II et IV) peut expliquer ces incohérences de résultats.

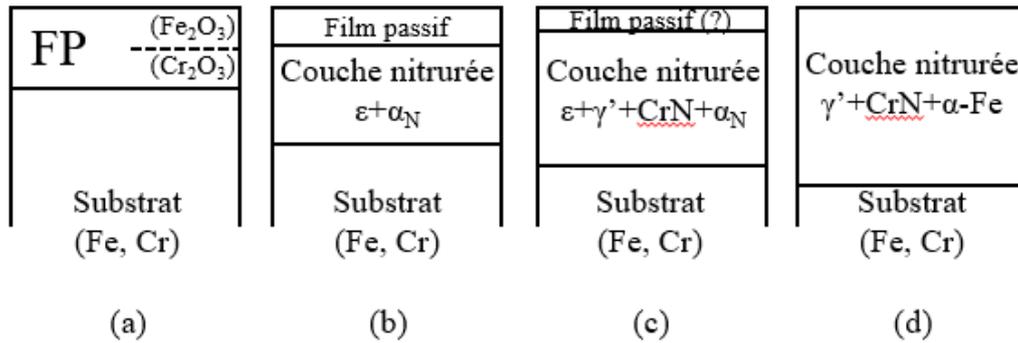


Figure 1.32 : Evolution de la composition d'un acier martensitique X10Cr13 nitruré par plasma ($t = 20\text{h}$; $\%N_2/H_2 = 25/75$) à l'issue de traitements à (b) 420°C (c) 460°C (d) 500°C [Li 06].

Des études [Li 06, Yazici 15] s'accordent néanmoins sur l'observation d'une amélioration de la tenue à la corrosion dans le cas des traitements à plus faible température ($<400^\circ\text{C}$) sur des nuances X10Cr13. Ces études s'appuient sur l'évolution des courbes de polarisation et montrent qu'au-delà de 450°C la cinétique de formation du film passif devient insuffisante (Figure 1.32). Cela coïncide notamment avec la formation des phases nitrurées γ' - Fe_4N et CrN . En effet, le remplacement de la matrice martensitique par ces phases nitrurées, couplé à un phénomène de précipitation de nitrures de chrome, ne permet plus une protection efficace.

Synthèse

Il nous a ainsi été possible d'observer les divers comportements de la résistance à la corrosion des couches nitrurées. La quasi-intégralité des auteurs indiquent que sous certaines conditions, notamment à basse température de traitement, une amélioration des caractéristiques peut s'observer (par exemple une diminution des densités de courant de corrosion, mais une progressive disparition du domaine de passivation s'observe). En revanche lors de traitement à haute température, une perte du caractère inoxydable s'observe, dont la cause est suggérée par la formation des phases nitrurées γ' - Fe_4N et $Fe_{2,3}N$ qui limitent la formation de la couche passive. Il existe donc un lien fort entre la structuration des couches nitrurées (phases, précipitation) et le comportement électrochimique. La conséquence la plus remarquable est l'évolution du film passif. Dans la suite de notre étude il conviendra d'étudier plus finement les caractéristiques de passivation des aciers avant et après nitruration.

5 – Influence des paramètres procédés et structuraux sur les propriétés des aciers nitrurés

A partir des différentes théories de nitruration précédemment vues ([Kölbel 66, Bartier 96]), il est possible d'extraire plusieurs étapes successives se déroulant lors d'une nitruration par plasma. Chacune d'entre elles peut être influencée par un ou plusieurs paramètres sélectionnés au préalable qu'ils soient inhérents à la nuance choisie (chimie, structure, ...) ou au procédé. L'état de l'art nous montre finalement qu'un nombre assez réduit de ces paramètres et leur impact, ont pu être étudiés (Tableau 1-2). De même des études sur leurs effets couplés sont encore plus réduites, alors que la possibilité de combinaison est infinie. Dans cette partie nous montrerons les éventuels impacts de plusieurs paramètres sélectionnés individuellement sur les propriétés et la structure d'aciers martensitiques inoxydables. L'objectif est alors d'optimiser le procédé afin de trouver un compromis entre la microstructure et les propriétés mécaniques et électrochimiques. Cette étude nous permettra par la suite de sélectionner les paramètres les plus pertinents pour définir les gammes de nitruration (cf. Chapitre III).

Comme nous l'avons vu précédemment (cf. §2.2.1), trois étapes se succèdent dans le procédé de nitruration. La première étape repose sur la dissociation en atome d'azote, préalable à la chimisorption. Plusieurs paramètres interviennent alors sur la « qualité » du plasma nécessaire (courant, tension, ...). Lors d'une deuxième étape, l'adsorption des atomes d'azote à la surface des matériaux s'effectue, et d'autres paramètres liés au procédé interviennent (composition du gaz, pression, voltage, pulse, ...). Enfin dans une dernière étape la diffusion de l'azote vers le cœur du matériau est pilotée par le temps, la température et la microstructure, et également indirectement par les paramètres précédemment sélectionnés.

Des études globales ne montrent pas l'intégralité de l'évolution des paramètres au cours d'une nitruration, dans cette partie nous ne discuterons de l'influence que de quelques paramètres procédés qui semblent fortement impacter la microstructure ou les propriétés des pièces traitées.

5.1 – Influence de la température et du temps

L'intégralité des études portant sur les procédés de nitruration, montre un impact de la température de traitement sur l'évolution de l'épaisseur de la couche nitrurée. Les observations de Ferreira *et al.* [Ferreira 15] illustrent cette augmentation de l'épaisseur avec la température (Figure 1.33). Les travaux de Bernardelli *et al.* [Bernardelli 10] effectués sur un acier 15-5 PH indiquent que la dureté maximale à cœur est favorisée par des traitements de longue durée (supérieure à 6h) et à faibles températures (inférieure à 490°C) alors que des traitements à des températures supérieures favorisent un processus de vieillissement. Ceci correspond à l'évolution de la structure de la matrice d'une structure 3R (système trigonal-pyramidal) à une microstructure cubique faces centrées. D'après cette étude, l'augmentation de l'épaisseur de la couche superficielle est favorisée par des traitements à de plus longues durées et à des températures plus élevées. La dureté maximale en surface (1779 HV) a été obtenue lors du traitement de plus longue durée à la température la plus élevée (6h ; 500°C).

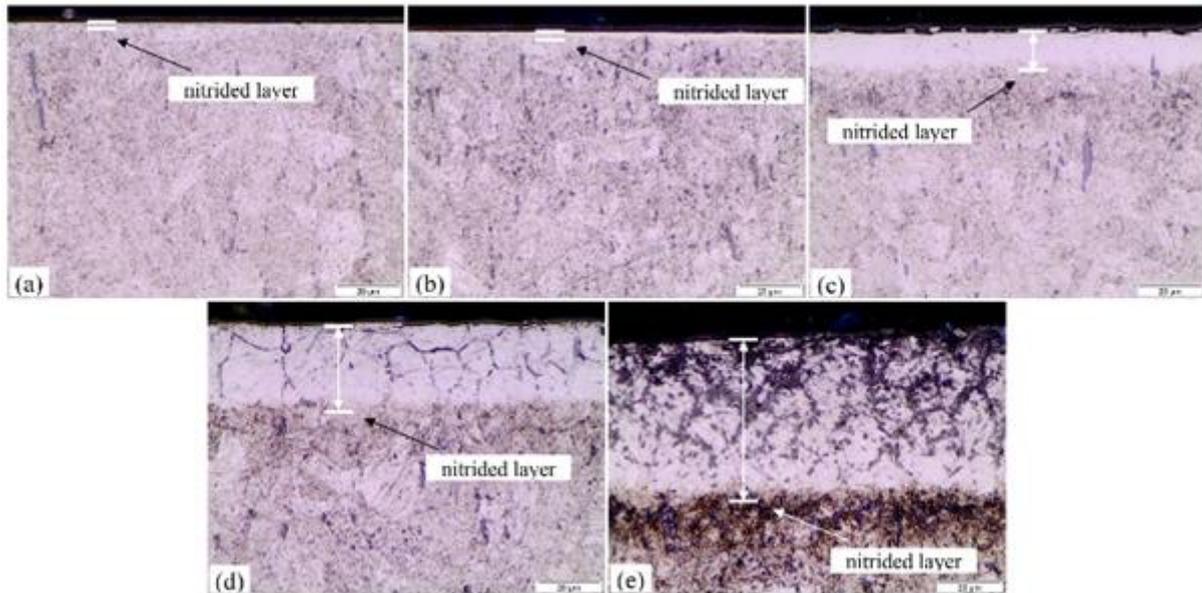


Figure 1.33 : Observations sur coupes transverses d'un acier AISI 416 nitruré durant 4h, à une pression de 3 Torr et dans une atmosphère de $N_2:70$, $H_2:20$, $Ar:10$ à des températures de (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C (e) 500°C [Ferreira 15].

Les travaux de Stinville [Stinville 10] montrent qu'il existe une relation directe entre les évolutions de l'épaisseur de la couche nitrurée et de la concentration d'azote en surface avec le temps de traitement. Dans ces travaux, des durées de traitement allant de 5 minutes à 33 heures ($T=450^\circ C$) sont appliquées. Il montre que ces deux caractéristiques sont linéairement liées à la racine carrée du temps de traitement (Figure 1.34). La concentration en azote en surface augmente de façon linéaire avec la racine carrée du temps jusqu'à 3 heures de traitement. Pour des temps plus longs, une légère diminution de la concentration d'azote est constatée. L'évolution de l'épaisseur de la couche nitrurée est quant à elle, proportionnelle avec la racine du temps de traitement (Figure 1.31b).

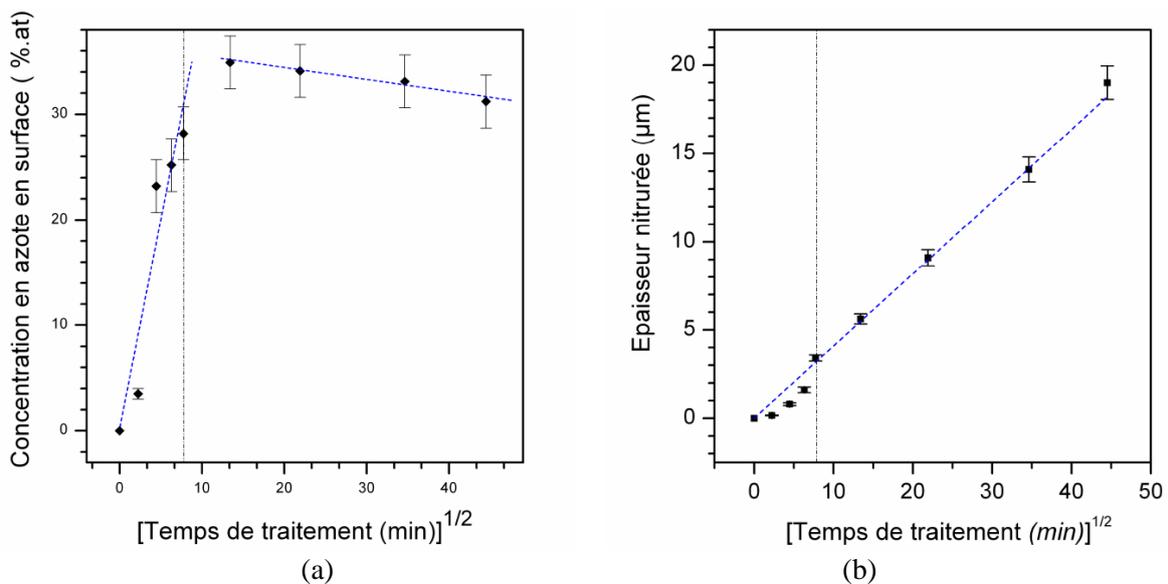


Figure 1.34 : (a) Epaisseur de la couche nitrurée et (b) concentration d'azote en surface pour des échantillons de 316L nitrurés, en fonction de la durée du traitement ($T=450^\circ C$) [Stinville 10].

Les résultats des essais de polarisation cyclique indiquent que l'augmentation du temps et de la température de nitruration induisent un décalage du potentiel de corrosion E_{corr} vers des valeurs plus négatives. La corrosion tend à passer d'une corrosion par piqûres à une corrosion généralisée (pente anodique de courbe $I(E)$ plus élevée). Ce phénomène peut être associé à la précipitation de CrN, sous forme lamellaire aux joints de grains et globulaire au sein des grains [Sennour 02] et donc à un appauvrissement en Cr en solution solide.

Une étude des profils de composition par des pointés en Analyse Dispersive en Energie (EDS) [Bernardelli 10] montre également la répartition en élément chimique dans une piqûre. Si des piqûres sont observables à partir des températures de traitement à 390°C, une corrosion généralisée est observée pour des températures supérieures à 440°C. Des piqûres plus larges et moins profondes (Figure 1.35) sont observables en coupe transverse, ainsi qu'un enrichissement en chrome autour de la piqûre. Bernardelli explique ce phénomène par la présence simultanée de nombreuses phases nitrurées. Il se formerait alors en surface, pour les traitements à basses températures, une couche multiphasée ($\alpha'_N + \gamma_N$) hétérogène en azote (Figure 1.35a et b) et plus noble que le substrat. A hautes températures, lors de traitements à 440 et 490°C (Figure 1.35c et d), les piqûres ne se développent pas en profondeur, la couche nitrurée devient moins noble. Ce phénomène serait associé à l'appauvrissement en chrome autour des précipités de CrN.

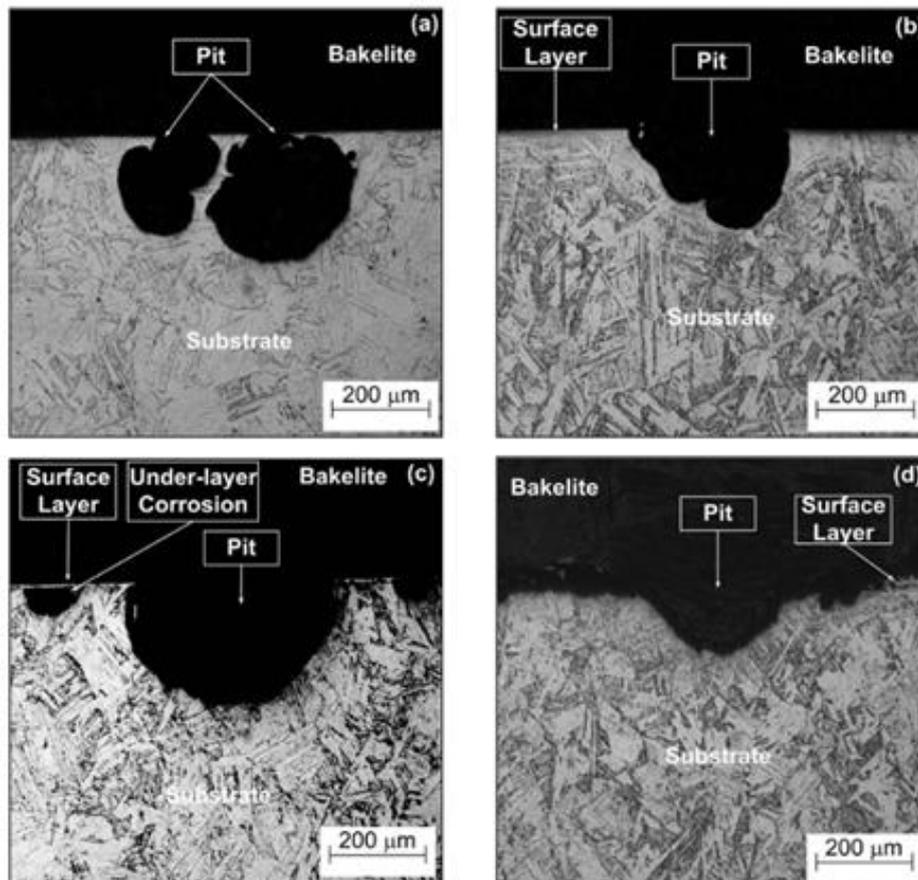


Figure 1.35 : Profil de piqûres observé pour un acier 15-5 PH à l'issue d'un test de polarisation cyclique en milieu NaCl à 0.5 mol/L pour (a) non nitruré (b) nitruré à 390°C, 2h (c) 390°C, 6h (d) 490°C, 6h [Bernadelli 10].

5.2 – Influence du pulse

Lors de la nitruration, le plasma est généré de manière alternative. L'échantillon est polarisé par des brèves impulsions négatives à très haute tension. Si les impulsions sont maintenues suffisamment longtemps, les ions sont accélérés sur la cible selon une tension appliquée par le générateur. La combinaison de la durée des impulsions et de la fréquence de répétition (le pulse) détermine l'implantation et de la diffusion thermo-chimique de l'azote [Marot 01].

Assez peu d'études se sont intéressées à l'influence du paramètre de pulse lors de la nitruration. Parmi celles-ci, l'étude de Köster *et al.* [Köster 13] porte sur l'impact de différents paramètres (dont le pulse) lors de la nitruration sur la résistance à la corrosion par voltammétrie cyclique d'un acier austénitique 304. Comme mentionné précédemment, l'augmentation de la température diminue les caractéristiques de passivation des aciers inoxydables (phénomène observable pour des aciers martensitiques ou austénitiques). Toutefois Köster montre que ce déclin peut être ralenti par une réduction du rapport cyclique (rapport de la durée de pulse sur la durée de pause). Une diminution de la durée de pulse ainsi qu'une augmentation du temps de pause conduit à une amélioration de la résistance à la corrosion à 400°C (le courant de corrosion dans le domaine passif passe de 10^{-3} à 10^{-4} A/cm²). A 450°C, seule l'augmentation de la durée de pause améliore la résistance à la corrosion. L'hypothèse proposée est la limitation des précipités de type FeN et CrN sans toutefois fournir davantage d'éléments. Lors de la variation de ces paramètres, la dureté de l'acier nitruré est inchangée. A une température de traitement de 400°C la diminution de la dureté est de l'ordre de 150 HV (de 1050 HV à 900 HV), et à 450°C elle passe de 1500 à 1300 HV en surface. La teneur en azote dans la matrice diminue naturellement avec la réduction de la durée de pulse.

5.3 – Influence de la composition de l'atmosphère

Plusieurs études [Toro 02, Xi 08, Basso 10] effectuent des nitrurations avec une composition de l'atmosphère à azote majoritaire (80% de N₂ pour 20% de H₂). Dans ces cas-là, la phase ϵ apparaît aux basses températures et l'azote s'accumule également en solution solide, modifiant la martensite en une phase appelée martensite expansée (α'_N). Corengia *et al.* en revanche utilisent dans leur étude une composition en gaz différente avec 25% de N₂ et 75% de H₂. Les analyses DRX des échantillons montrent l'apparition de la phase γ' -Fe₄N aux basses températures (inférieures à 450°C) et l'apparition de la phase ϵ à des températures supérieures à 450°C. La dilatation de la structure cristalline s'observe en DRX par le décalage des pics de la martensite. La phase γ' apparaît à plus haute température ainsi que la formation du CrN. Pour les échantillons dans lesquels les nitrures sont observés, la matrice possède un faible taux d'azote en solution solide, il n'y a donc pas la présence de la phase α'_N mais celle d'une phase martensitique simple comme indiqué en Figure 1.36b.

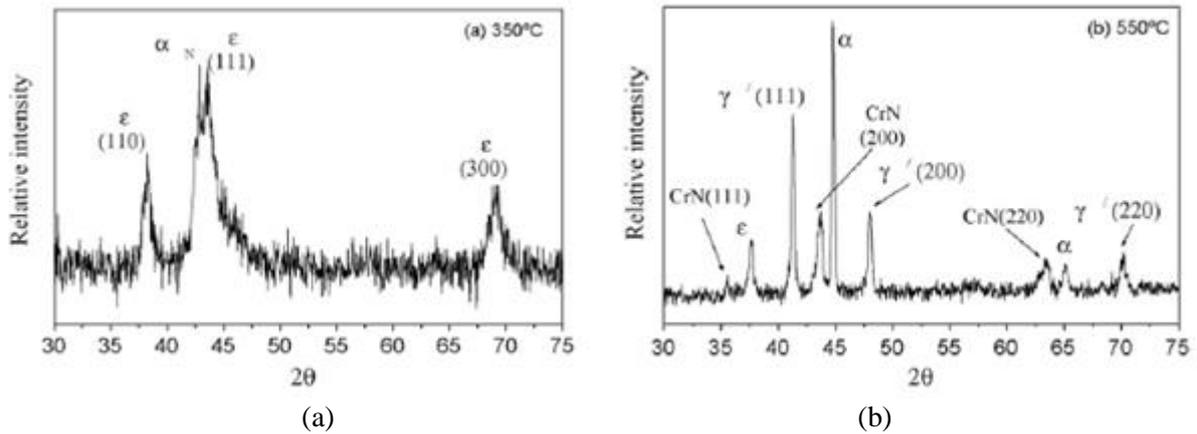


Figure 1.36 : Diffraction des rayons X effectuée sur un acier X20Cr12 traité durant 15h (a) à 350°C et (b) 550°C [Xi 08].

La composition de l'atmosphère jouant ainsi sur la microstructure des aciers nitrurés, plusieurs études [Grill 83, Kumar 00, Moskaliouviene 15] montrent un comportement particulier de l'impact du ratio H_2/N_2 sur les propriétés dans le cas d'aciers inoxydables austénitiques. Il est observé une augmentation de l'épaisseur de la couche nitrurée et de la dureté lorsque le pourcentage d'hydrogène est compris entre 20% et 60%. Les auteurs indiquent que l'efficacité du durcissement superficiel n'est pas directement liée à la formation des phases nitrurées (maximum de phases nitrurées dans le cas de l'atmosphère à N_2 pur), mais est affectée par les contraintes internes produites par la distorsion du réseau due à l'azote dissout et éventuellement par l'hydrogène. De même la solubilité de l'azote dans le métal serait favorisée par la présence de H_2 , et ainsi permet une augmentation des contraintes résiduelles et donc de la dureté. Malgré tout, seules quelques rares études ont observé spécifiquement le comportement d'une structure martensitique en modifiant le ratio H_2/N_2 . Ainsi l'état de l'art ne nous permet pas d'affirmer si le comportement entre les aciers inoxydables austénitiques et martensitiques sera similaire.

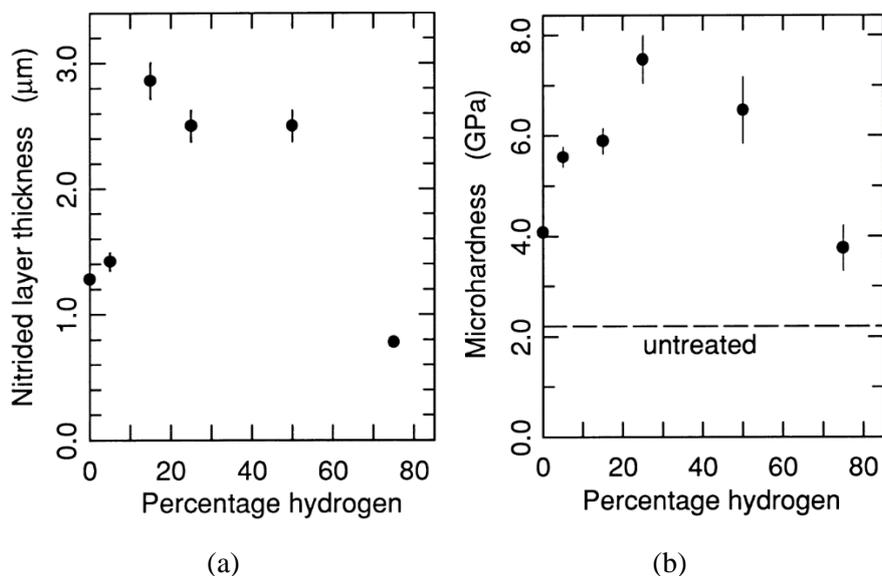


Figure 1.37 : Evolution de (a) l'épaisseur de la couche nitrurée et de (b) la dureté superficielle en fonction du pourcentage d'hydrogène dans l'atmosphère pour un acier inoxydable austénitique AISI 316 [Kumar 00].

Köster étudie également la résistance à la corrosion d'un acier inoxydable austénitique (AISI 304), en modifiant la composition de l'atmosphère : 80% de N₂, 10% de H₂ et 10% d'argon. Köster montre que l'ajout d'argon améliore légèrement les caractéristiques de passivation des aciers 304, notamment la qualité du film passif (pour un traitement à 400°C, lorsque le potentiel imposé se situe dans le domaine de passivation de l'acier nitruré, le courant de corrosion passe de $2 \cdot 10^{-4}$ à $7 \cdot 10^{-5}$ A/cm²). En revanche l'ajout d'argon n'influence pas la résistance à la corrosion par piqûres. Les valeurs limites du domaine de passivation ainsi que la densité de courant de corrosion ne varient pas. Toutefois aucune analyse (par XPS par exemple) n'a été effectuée permettant de déterminer la composition du film passif, ou de test Mott-Schottky permettant d'étudier le comportement semi-conducteur du film.

5.4 – Influence des éléments d'alliage

Ferreira *et al.* [Ferreira 15] ont analysé la dépendance du procédé de nitruration par rapport à la composition chimique des aciers martensitiques. Quatre aciers AISI 410, 410NiMo, 416 et 420 ont ainsi été sélectionnés, chacun possédant une caractéristique propre, permettant d'isoler l'influence d'un élément d'alliage. La démarche et les conclusions de Ferreira s'effectuent suivant les variations de la dureté à cœur et en surface ainsi que la mesure de la profondeur de nitruration pour des mêmes paramètres de procédé (Figure 1.38). Nous observons ainsi une plus grande sensibilité des nuances AISI 410 et 416 (Figure 1.38a et c) toutes deux possédant le moins d'éléments d'alliages. En revanche, aucune différenciation n'est visible pour les alliages AISI 410NiMo et 420 à partir des observations. Il est également possible d'évaluer la profondeur de nitruration selon une loi d'Arrhenius pour les quatre nuances (Figure 1.39). A haute température (>400°C), les alliages présentent approximativement la même énergie d'activation (proportionnelle à la pente d'Arrhénius) que Kim *et al.* [Kim 03] estiment à 33,43 kJ/mol. Pour les basses températures (<400°C), les aciers AISI 410, 416 et 420 ont tendance à avoir une énergie d'activation plus faible que celle observée à haute température. Dans ce cas, les chemins à forte diffusivité pourraient être considérés comme un facteur important pour expliquer la plus faible croissance de la couche à faible température. En revanche, l'acier AISI 410NiMo ne présente pas de variation de pente, ce qui montre que l'énergie d'activation du procédé reste approximativement la même pour toute la gamme de température. En comparant les microstructures initiales, Ferreira observe une structure relativement grossière dans le cas du AISI 410NiMo, ce qui réduirait le rôle des chemins à forte diffusivité sur la croissance de la couche nitrurée. Dans ce cas-là, l'effet des éléments d'alliages serait négligeable par rapport au rôle de la microstructure.

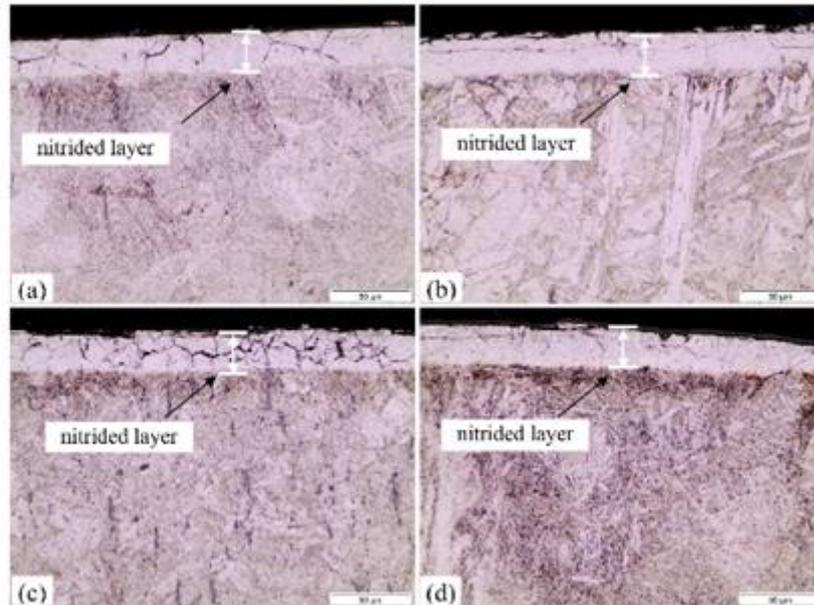


Figure 1.38 : Comparaison d'une nituration à $T = 450^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{h}$, $P = 3\text{ Torr}$, une atmosphère de $\text{N}_2:70$, $\text{H}_2:20$, $\text{Ar}:10$ pour des nuance (a) X11Cr12 (AISI 410) (b) X2Cr12 + Ni=4% (AISI 410NiMo) (c) X13Cr12 + S=0.18% (AISI 416) (d) X32Cr12 (AISI 420) [Ferreira 15].

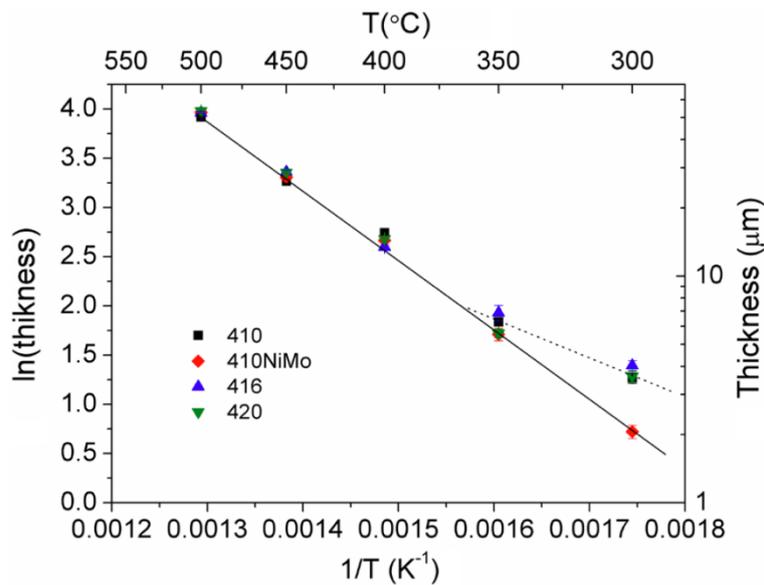


Figure 1.39 : Loi d'Arrhenius reliant la profondeur de nituration pour $t = 4\text{h}$, $P = 3\text{ Torr}$ et une atmosphère de $\text{N}_2:70$, $\text{H}_2:20$, $\text{Ar}:10$ [Ferreira 15].

Si les travaux de Ferreira ne mettent pas en avant un possible rôle du carbone, Bell *et al.* [Bell 83] montrent en revanche que le carbone peut influencer également le coefficient de diffusion de l'azote. L'azote diffusant en volume est limité par les atomes de carbone. Ceux-ci présents dans les sites interstitiels de la martensite limitent les sites disponibles pour l'azote. Bell observe que le nickel et le molybdène favorisent la dureté pour les traitements à plus hautes températures ($>450^{\circ}\text{C}$). Le soufre favorise la dureté en surface au profit de la dureté à cœur. Ferreira suggère également une implication

des éléments d'addition (cuivre ou molybdène) permettant une concentration plus importante d'azote, lorsque le point de sursaturation de la maille est atteint. Le mécanisme proposé est un effet d'expansion du réseau dû à ces éléments plus grands, déplaçant la limite de solubilité de l'azote dans la matrice.

Les travaux de Peng [Peng 15] sur le 15-5 PH ainsi que de Mirzadeh [Mirzadeh 09] sur le 17-4 PH ont mis en évidence que le temps et la température d'un traitement de vieillissement modifiaient la dureté du matériau (Figure 1.41). Dans un premier stade, une augmentation de la dureté coïncidait avec l'apparition de précipités cohérents de cuivre (5-6 nm), dispersés dans les lattes martensitiques lors de traitements à 450-520°C pendant 1 à 3h. Pour des traitements plus longs et à plus hautes températures (>550°C ; 8h) un second stade correspondant à une diminution de la dureté est attribué à une grande croissance des précipités de cuivre, qui en outre apparaissent comme semi-cohérents ou incohérents avec la matrice. L'apparition également en faible quantité d'austénite de réversion semble être un facteur influençant la dureté du matériau. Pinedo *et al.* [Pinedo 16] dans leur étude de la nitruration du 17-4 PH mettent en relation l'influence du cuivre, des conditions de vieillissement thermique avant nitruration (revenu) et l'impact sur certaines propriétés structurales à l'issue d'un traitement de nitruration. Par une simulation sur le logiciel ThermoCalc, Pinedo vérifie que la solubilité de l'azote diminue lorsque le taux de cuivre présent en solution solide dans la matrice martensitique augmente. Les profils de nitruration obtenus par WDS (Analyse Dispersive par Longueur d'onde) montrent un taux plus important d'azote présent dans la matrice martensitique lorsqu'un traitement de revenu est effectué avant la nitruration (Figure 1.40). Dans ces cas-là, le cuivre présent en solution solide impacte la solubilité de l'azote (le carbone étant présent en faible concentration ($[C] < 0,07$ %mass)). Dans le cas d'un acier 17-4 PH vieilli puis nitruré, le phénomène de précipitation de cuivre intervient lors du vieillissement et non pas lors de la nitruration, permettant une augmentation de la concentration en azote.

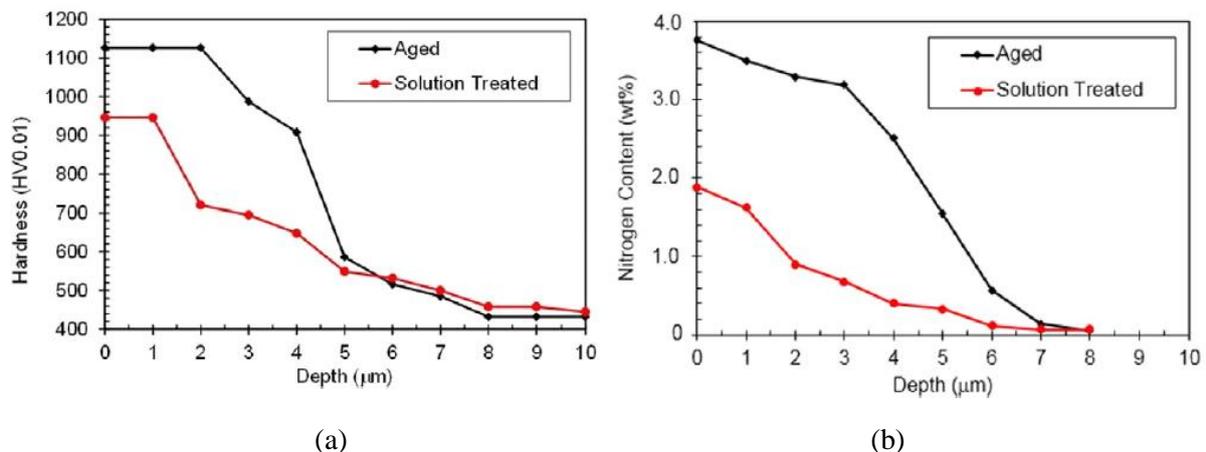


Figure 1.40 : Profil de (a) dureté et de (b) concentration en azote pour un acier 17-4 PH nitruré, initialement sans traitement de vieillissement et avec traitement de vieillissement à 552°C/4h [Pinedo 16].

Ainsi, l'influence des éléments d'alliage peut se développer au cours du traitement de nitruration. Le temps et la température de traitement ont une influence indirecte sur la formation de la structure nitrurée et peuvent modifier l'homogénéité des éléments d'alliage présents en solution solide. De même l'effet du traitement thermique imposé durant le processus de nitruration, modifie la structure du substrat parallèlement à la modification structurale due à l'insertion de l'azote.

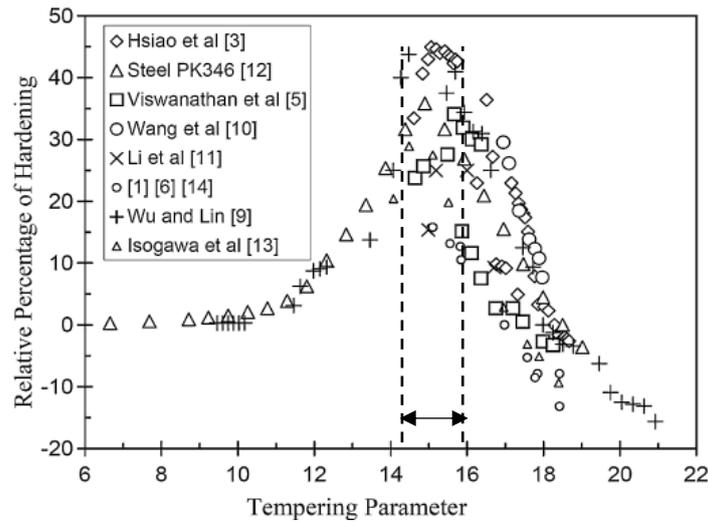


Figure 1.41 : Augmentation de la dureté en fonction du paramètre de Larson-Miller combinant l'influence du temps et de la température d'un traitement de vieillissement dans le cas d'aciers 17-4PH, 15-5PH et 13-8Mo [Mirzadeh 09].

Il est également possible de combiner ces deux paramètres (temps/température), afin d'établir le paramètre P de Larson-Miller (ou d'Hollomon-Jaffe) décrivant l'augmentation relative de la dureté [Mirzadeh 09]. Selon la relation :

$$P = T(C + \log t) \times 10^{-3} \quad (1-13)$$

où T la température en Kelvin, t le temps de traitement en heure et C une constante (entre 10 et 20) associée au matériau. Il nous est possible d'observer une augmentation relative de la dureté pour une gamme précise. Il est ainsi possible d'optimiser le traitement à partir d'un P de 15 (Figure 1.41), maximisant l'influence du cuivre sur la nitruration. Ainsi, dans le cas d'un traitement de 20 heures, en choisissant C = 20 (la valeur communément utilisée dans le cas des aciers [Mirzadeh 09]), une température de 430°C optimiserait le procédé (Figure 1.42).

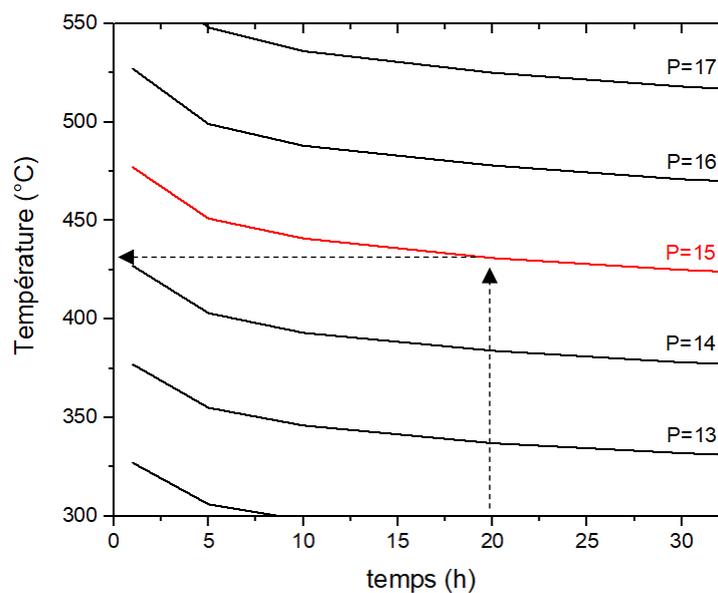


Figure 1.42 : Abaque de l'évolution du paramètre P en fonction du temps et de la température de traitement.

Enfin, la concentration initiale en chrome impacte également le comportement des alliages nitrurés. Cette concentration est en effet reliée à la densité de précipités de nitrures de chrome CrN ou Cr₂N formés. L'étude de Simmons *et al.* [Simmons 95] portant sur l'impact mécanique et sur la corrosion des Cr₂N, montre qu'ils peuvent directement influencer le comportement des alliages. Leurs précipitations augmentent notamment les champs de contraintes et participent à la fragilisation du matériau. Au niveau électrochimique, la déplétion en chrome diminue la résistance à la corrosion. Une augmentation du degré de sensibilité à la corrosion intergranulaire est observée ainsi qu'une augmentation des densités de courant de corrosion.

Synthèse générale du Chapitre 1

L'étude bibliographique a mis en évidence la complexité de la nitruration dans les aciers inoxydables martensitiques. Différents facteurs peuvent intervenir modifiant la réponse électrochimique et mécanique du matériau (Tableau 1-3).

La nitruration a pour effet de modifier à divers degrés la microstructure initiale, formant des phases nouvelles, une désorganisation de la structure de l'acier ainsi qu'une redistribution de la composition en éléments chimiques. La teneur en carbone notamment est macroscopiquement modifiée par une décarburation de la zone nitrurée, alors que d'autres éléments comme le chrome ou le cuivre se répartissent de façon inhomogène. Un autre effet inhérent à la nitruration par plasma, mais dans les études souvent négligé, est l'effet de la température sur la microstructure de l'acier. En effet la nitruration se déroulant à des températures comprises entre 350°C et 550°C, des modifications structurales peuvent affecter la diffusion *in situ* des atomes d'azote. La structure finale peut ainsi apparaître comme ayant subi des modifications, mais celles-ci n'interviennent pas directement, en raison de la température de vieillissement.

Ces différentes modifications structurales impactent également les propriétés mécaniques et électrochimiques. Ces dernières apparaissent en effet antagonistes dans la mesure où la nitruration est bénéfique sur les propriétés tribologiques, et globalement néfaste sur la tenue à la corrosion dans des températures de nitruration précises. Dans le Tableau 1-3, il est mis en parallèle différentes modifications structurales liées à la nitruration et leurs impacts sur les deux propriétés d'intérêt : la corrosion par piqûres et la dureté.

Tableau 1-3 : Récapitulatif des effets positifs/négatifs de l'évolution structurale des aciers martensitiques nitrurés sur la corrosion par piqûre et la dureté

	Corrosion par piqûre	Dureté
Phase (%N)		
Mart. exp. α'_N	+	+
γ' -Fe ₄ N	-	+
ϵ -Fe ₂₋₃ N	-	+
Précipitation		
CrN	-	-
Ni ₃ Cu	-	+
↗ taille ex-grain γ	-	-
↗ taille lattes	-	-
↗ densité dislocation	-	+

Afin de pouvoir réaliser la nitruration il s'agit donc de maîtriser les trois composantes que sont l'impact des paramètres procédés, la microstructure du substrat et la microstructure de la couche nitrurée (Figure 1.43). Des dépendances peuvent alors apparaître à partir de l'impact de la température de traitement sur la microstructure initiale, ou encore de l'impact des paramètres procédés sélectionnés sur la formation des phases nitrurées. Un dernier lien entre les microstructures substrat/couche nitrurée s'établit alors par l'épaisseur de la couche nitrurée et également au niveau de l'interface correspondant à la nature de la couche de diffusion. Des phénomènes couplés peuvent également apparaître entre les couches (couplage galvanique par exemple).

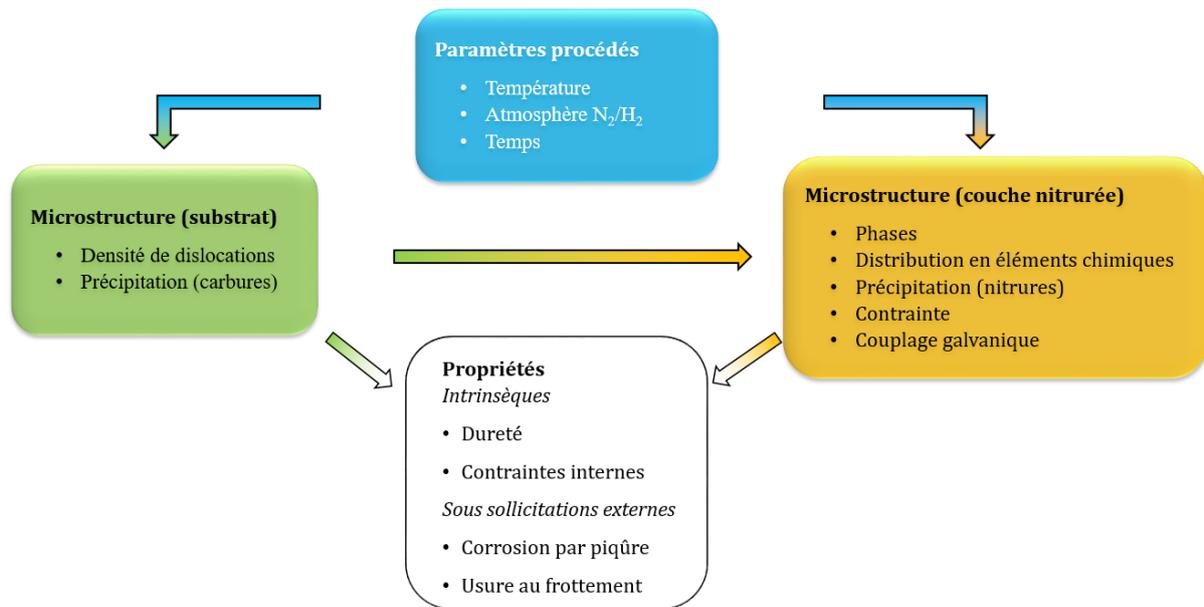


Figure 1.43 : Schématisation des principaux facteurs d'influence sur les propriétés des alliages lors de la nitruration.

Dans la suite, ces travaux de thèse porteront sur une étude expérimentale de la formation d'une couche nitrurée par voie ionique assistée par plasma. Cette étude est menée sur les nuances d'acier X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5. Ce travail a pour objectif dans un premier temps d'établir et/ou d'optimiser une gamme de nitruration permettant d'avoir une couche nitrurée d'épaisseur et de microstructure reproductible. Dans un deuxième temps, d'établir une relation entre les paramètres procédés sur les propriétés de surface en s'intéressant principalement à l'inoxidabilité des nuances et à l'évolution du comportement protecteur du film d'oxyde natif. Enfin, de proposer un mécanisme d'amorçage et de propagation de la corrosion localisée en relation avec les caractéristiques microstructurales.

Références

- [Adda 78] Y. Adda, J. Dupouy, J. Philibert. Y. Quere, *Elément de métallurgie physique*, Tome 4. Edition : La documentation française, 1978
- [Alphonsa 02] I. Alphonsa, A. Chainani, P.M. Raole, B. Ganguli, P.I John. A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding, *Surface and Coatings Technology*, 150 (2002) 263-268
- [Andrews 65] K. Andrews. Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 203 (1965) 721-727
- [Baba 01] H. Baba, T. Kodama, Y. Katada. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. *Corrosion Science* 44 (2002) 2393–2407
- [Bahrami 95] F. Bahrami, A. Hendry. Microstructure and mechanical behaviour of nitrogen alloyed martensitic stainless steel. *Materials Science and Technology*, 11 (1995) 488-497
- [Barrallier 14] L. Barrallier. *Thermochemical Surface Engineering of Steels: Improving Materials Performance*. Metals and Surface Engineering, 2014
- [Bartier 96] O. Bartier. Thèse : Effet d'une nitruration par plasma d'ions sur la fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance. Université de Lille, 1996
- [Basso 10] R. Basso, H. Pastore, V. Schmidt, I. Baumvol, S. Abarca, F. de Souza, A. Spinelli, C. Figueroa, C. Giacomelli. Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel. *Corrosion Science*, 52 (2010) 3133-3139
- [Basu 08] A. Basu, J. Majumdar, J. Alphonsa, S. Mukherjee, I. Manna. Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding, *Materials Letters*, 62 (2008) 3117-3120
- [Bell 83] T. Bell, W.L. Loh, A.M. Staines. Thermochemical treatment in a plasma. *Neue Hutte*, 28-10 (1983) 373-379
- [Berez 16] T. Berez, P. Jenei, A. Csóré, J. Lábár, J. Gubicza, P. J. Szabó. Determination of dislocation density by electron backscatter diffraction and X-ray line profile analysis in ferrous lath martensite. *Materials Characterization*, 113 (2016) 117–124
- [Berns 14] H. Berns, N. Krasokha., M. Seifert. Nitrogen and Ausforming to Improve Stainless Martensitic Steels. *Steel research int.*, 85-7 (2014)
- [Bernardelli 10] E. Bernardelli, P Borges, L Fontana, J Floriano. Role of plasma nitriding temperature and time in the corrosion behaviour and microstructure evolution of 15-5 PH stainless steel. *Kovove Materials*, 48 (2010) 105-115
- [Bletton 90] O. Bletton, P. Lacombe, B. Baroux, G. Béranger. *Les aciers inoxydables*, Chapitre 13. Les éditions de physique, 1990
- [Borges 11] P. Borges, L Rocha. Solution heat treatment of plasma nitrided 15-5PH stainless steel Part I. Improvement of the corrosion resistance. *Kovove Materials*, 49 (2011) 107-117
- [Brooks 79] J. Brooks, M. Loretto, R. Smallman. In situ observations of the formation of martensite in stainless steel. *Acta Metallurgica*, 27 (1979) 1829-1838

- [Brühl 10] S. Brühl, R. Charadia, S. Simison, D. Lamas, A. Cabo. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3280–3286
- [Cajner 15] F. Cajner, S. Kovacic, H. Rafael, A. Vugrincic, V. Šimunovic, B. Grzeta. Influence of nitriding on corrosion resistance of martensitic X17CrNi16-2 stainless steel. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, 46 (2015) 69-77
- [Cardoso 16] R. Cardoso, C. Scheuer, S. Brunatto. *Stainless Steel: Low-Temperature Nitriding Kinetics Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. Edition : Taylor et Francis Group (2016) 2153-2168
- [Christiansen 15] T Christiansen, M Somers. Durcissement superficiel des aciers inoxydables en milieu gazeux à basse température. *Traitement et matériaux*, 432 (2015) 15-19
- [Christien 01] F. Christien Thèse : Fragilité intergranulaire de l'acier 17-4 PH en cours de vieillissement. École Polytechnique de l'Université de Nantes, 2001
- [Corengia 03] [2] P Corengia, G Ybarra, C Moína, A Cabo, E Broitman. Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 187 (2003) 63-69
- [Corengia 05] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moína, A. Cabo, E. Broitman. Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 2391-2397
- [Couturier 16] L. Couturier, F. De Geuser, M. Descoins, A. Deschamps. Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment. *Materials and Design*, 107 (2016) 416–425
- [Cui 16] S. Cui, Y. Cui, J. Wan, Y. Rong, J. Zhang. Grain size dependence of the martensite morphology – A phase-fields study. *Computational Materials Science*, 121 (2016) 131–142
- [Díaz 09] J. Díaz-Guillén, A. Campa-Castilla, S. Pérez-Aguilar, E. Granda-Gutiérrez, A. Garza-Gómez, J. Candelas-Ramírez, R. Méndez-Méndez. Effect of duty cycle on surface properties of AISI 4340 using a pulsed plasma nitriding process, *Superficies y Vacío*, 22 (2009) 1-4
- [Di Schino 02] A. Di Schino, I. Salvatori, J. M. Kenny. Effects of martensite formation and austenite reversion on grain refining of AISI 304 stainless steel. *Journal of Materials Science*, 37 (2002) 4561-4565
- [Durand 12] M. Durand-Charre. *La microstructure des aciers et des fontes - Genèse et interprétation*. Collection : Sciences des matériaux - 2^e édition, 2012
- [Esfandiari 07] M. Esfandiari, H. Dong. Improving the surface properties of A286 precipitation-hardening stainless steel by low-temperature plasma nitriding. *Surf Coat Technol*, 201 (2007) 6189–6196
- [Espitia 15] L.A. Espitia, H. Dong, X. Li, C.E. Pinedo, A.P. Tschiptschin. Cavitation erosion resistance and wear mechanisms of active screen low temperature plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Wear*, 332-333 (2015) 1070-1079
- [Fallot 15] G. Fallot. Thèse : Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques. ENSAM Aix, 2015
- [Farghali 18] A. Farghali, T. Aizawa. Nitrogen Supersaturation Process in the AISI420 Martensitic Stainless Steels by Low Temperature Plasma Nitriding. *ISIJ International* (2018)

- [Fattah 10] M. Fattah, F. Mahboubi. Comparison of ferritic and austenitic plasma nitriding and nitrocarburizing behavior of AISI 4140 low alloy steel, *Materials and Design*, 31 (2010) 3915-3921
- [Ferreira 15] L. Ferreira, S. Brunatto, R. Cardoso. Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding: Dependence of Substrate Composition. *Materials Research*, 18-3 (2015) 622-627
- [Fernandes 10] F. Fernandes, S. Heck, R. Pereira, C. Picon, P. Nascente, L. Casteletti. Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: Wear and corrosion characterization, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 3087-3090
- [Frappart 10] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre, H. Marchebois. Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test. *Journal physics chemistry solids*, 7 (2010) 1467-1479.
- [Garcia de Andrés 97] C. Garcia de Andrés, G. Caruana, L.F. Alvarez. Control of M₂₃C₆ carbides in 0.45C–13Cr martensitic stainless steel by means of three representative heat treatment parameters. *Materials Science and Engineering*, A241 (1998) 211–215
- [Ghiglione 96] D. Ghiglione, C. Leroux, C. Tournier. Nitration, nitrocarburation et dérivés. *Techniques de l'ingénieur*, M1227, 1996.
- [Ginter 06] C. Ginter. Thèse : influence des éléments d'alliage sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés. INP Lorraine, 2006
- [Grabke 96] H. Grabke. The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels. *ISIJ International*, 36-7 (1996) 777-786
- [Grill 83] A. Grill, D. Itzhak. Nitriding of AISI M2 tool steel in an inductive FR Plasma. *Thin Solid Films*, 101 (1983) 219-222
- [Gungunes 07] H. Gungunes, E. Yasar, T. N. Durlu. The effect of austenitizing time on martensite morphologies and magnetic properties of martensite in Fe–24.5%Ni–4.5%Si alloy. *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 6102–6107
- [Habibi 02] H.R. Habibi Bajguirani. The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel. *Materials Science and Engineering*, A338 (2002) 142-159
- [Hakiki 95] N. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo. The electronic structure of passive films formed on stainless steel. *Corrosion Science*, 37-11 (1995) 1809-1822
- [Hakiki 98] N. Hakiki, M. Da Cunha Belo, A. Simoes, M. Ferreira. Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels. *Journal Electrochemistry Society*, 145-11 (1998) 3821-3829
- [Han 12] L. Han, J.T. Dai, X.R. Huang, C. Zhao. International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering 20th Congress, Pékin, Chine, 23-25 octobre 2012. *Physics Procedia* 50 (2013) 94-102
- [Hashimoto 07] K. Hashimoto, K. Asami, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama. The Role of Corrosion-Resistant Alloying Elements in Passivity. *Corrosion Science*, 49 (2007) 42-52
- [Hsiao 02] C.N. Hsiao, C.S. Chiou, J.R. Yang. Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel. *Materials Chemistry and Physics* 74 (2002) 134–142
- [Hughes 03] D.A. Hughes, N. Hansen, D.J. Bammann. Geometrically necessary boundaries, incidental dislocation boundaries and geometrically necessary dislocations. *Scripta Materialia* 48 (2003) 147–153

- [ISSF 15] International Stainless Steel Forum, Martensitic Stainless Steel. http://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Martensitic_Stainless_Steels.pdf, 2018 (dernier accès 20 janvier 2018).
- [Jack 51] K. Jack. The iron–nitrogen system: the preparation and crystal structures of nitrogen-austenite (γ) and Nitrogen-Martensite (α'). Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 208-1093 (1951) 200-215
- [Ke 95] R. Ke, R. Alkire. Initialisation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel. Journal Electrochemistry Society, 142-12 (1995)
- [Keh 63] A.S. Keh, S. Weissman. Deformation substructure in body-centred cubic metals. Electron microscopy and strength of crystals, Interscience Publishers, NY-London, (1963) 231–300
- [Kim 03] S.K. Kim, J.S. Yoo, J.M. Priest, M.P. Fewell. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. Surface and Coatings Technology, 163-164 (2003) 380–385
- [Kitahara 06] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino, Acta Materials, 54 (2006) 1279-1288
- [Kölbel 66] J. Kölbel. Tech. Ber. Inst. Ges. Forderung Glimmentladungs-forsch., (1966)
- [Köster 13] K. Köster, P. Kaestner, G. Bräuer, H. Hoche, T. Troßmann, M. Oechsner. Material condition tailored to plasma nitriding process for ensuring corrosion and wear resistance of austenitic stainless steel. Surface & Coatings Technology, 228 (2013) S615-S618
- [Kreft 95] U. Kreft, F. Hoffmann, T. Hirsch, P. Mayr. Formation of residual stresses in compound layer during gas nitriding measured by in situ technique. Surface Engineering, 11-1 (1995) 61-65
- [Kumar 00] S. Kumar, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, K.T. Short, G.A. Collins, J. Tendys. The effect of hydrogen on the growth of the nitrided layer in r.f.-plasma-nitrided austenitic stainless steel AISI 316. Surface and Coatings Technology, 123 (2000) 29-35
- [Kurdjumov 60] G.V. Kurdjumov. Journal Iron Steel Institute, 195 (1960) 26-26
- [Kurelo 15] B. Kurelo, G. de Souza, S. da Silva, F. Serbena, C. Foerster, C. Alves Jr. Plasma nitriding of HP13Cr supermartensitic stainless steel, Applied Surface Science, 349 (2015) 403-414
- [Lan 92] Y. Lan, H.J. Klaar et W. Dahl: Evolution of dislocation structures and deformation behavior of iron at different temperatures: Part II. dislocation density and theoretical analysis. Metallurgical and Materials Transactions A, 33 (1992) 537–544
- [Larisch 99] B. Larisch, Brusky, H. Spies. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, Surface and Coatings Technology, 116–119 (1999) 205–211
- [Lavigne 09] O. Lavigne. Thèse : Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs. INSA Lyon, 2009
- [Li 06] Li, Bell. Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions. Corrosion Science, 48 (2006) 2036-2049
- [Liu 07] K. Liu, Y. Shan, Z. Yang, J. liang, L. Lu, K. Yang. Effect of Aging on Microstructure and Mechanical Property of 1900 MPa Grade Maraging Stainless Steel. Journal of Materials Science Technology, 23 (2007)
- [Locquet 98] J. Locquet. Thèse : Caractérisations métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées, relation microstructure comportement. ENSAM Aix-en-Provence, 1998.

- [Ma 11] X.P. Ma, L.J. Wang, B. Qin, C.M. Liu, S.V. Subramanian. Microstructure evolution and precipitation behavior of a high nitrogen 15Cr martensitic stainless steel during tempering. *Advanced Materials Research*, 311-313 (2011) 910-915
- [Ma 12] X.P. Ma, L.J. Wang, B. Qin, C.M. Liu, S.V. Subramanian. Effect of N on microstructure and mechanical properties of 16Cr5Ni1Mo martensitic stainless steel. *Materials and Design*, 34 (2012) 74-81
- [Macdonald 92] D.D. Macdonald. The Point Defect Model for the Passive State. *J. Electrochem. Soc.*, 139-12 (1992) 3434-3449
- [Mahboudi 95] F. Mahboubi, M. Samandi, D. Dunne, A. Bloyce, T. Bell. Plasma nitriding of microalloyed steel. *Surface and Coatings Technology*, 71 (1995) 135-141
- [Maki 90] T. Maki. Microstructure and Mechanical Behaviour of Ferrous Martensite. *Materials Science*, 56-58 (1990) 157-168
- [Marcus 88] P. Marcus, I. Olefjord. A Round Robin on Combined Electrochemical and AES/ESCA Characterization of the Passive Films on Fe-Cr and Fe-Cr-Mo Alloys. *Corrosion Science*, 28 (6) (1988) 589-602
- [Marot 01] L. Marot. Thèse : Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration de matériaux métalliques et semi-conducteurs. Université de Poitiers, 2001
- [Mesquina 13] T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, R.P. Nogueira. A XPS study of the Mo effect on passivation behaviors for highly controlled stainless steels in neutral and alkaline conditions. *Applied Surface Science*, 270 (2013) 90– 97
- [Metin 87] E. Metin, O. Inal. Formation and growth of iron nitrides during ion-nitriding. *Journal of Materials Science*, 22 (1987) 2783-2788
- [Miola 99] E. Miola, S. de Souza, M. Olzon-Dionysio., D. Spinelli, C. dos Santos. Nitriding of H-12 tool steel by direct-current and pulsed plasmas, *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) 347-351
- [Mirzadeh 09] H. Mirzadeh, A. Najafzadeh. Aging kinetics of 17-4 PH stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 116 (2009) 119–124
- [Mittemeijer 85] E. Mittemeijer. Nitriding Response of Chromium-Alloyed Steels. *Journal of materials*. (1985)
- [Momeni 10] M. Momeni, M. Moayed, A. Davoodi. Tuning DOS measuring parameters based on double-loop EPR in H₂SO₄ containing KSCN by Taguchi method. *Corrosion Science*, 52 (2010) 2653-2660
- [Morito 77] S. Morito. The morphology and crystallography of lath martensite in alloy steels. *Acta Materialia*, 54-19 (2006) 5323-5331
- [Moskalioviene 15] T. Moskalioviene, A. Galdikas. The Effect of Hydrogen on Plasma Nitriding of Austenitic Stainless Steel: Kinetic Modeling *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46-12 (2015) 5588–5595
- [Murry 98] G. Murry. *Technique de l'ingénieur. Transformations dans les aciers. Réf. : M1115 V2* (1998)

- [Nasery 11] A. Nasery Isfahanya, H. Saghafiana, G. Borhanib. The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 3931-3936
- [O'Hagana 16] C.P. O'Hagana, B.J. O'Brienc, S.B. Leen, R.F.D. Monaghan. A microstructural investigation into the accelerated corrosion of P91 steel during biomass co-firing. *Corrosion Science*, 109 (2016) 101-114
- [Okamoto 73] G. Okamoto. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function. *Corrosion Science*, 13-6 (1973) 471-489
- [Peng 15] H. Peng. Thèse : Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur acier inoxydable austénitique : effet du molybdène. Université Paris-VI, 2015
- [Pesiscka 03] J. Pesicka, R. Kuzel, A. Dronhfer, G. Eggeler. The evolution of dislocation density during heat treatment and creep of tempered martensite ferritic steels. *Acta Materials*, 51 (2003) 4847- 4862,
- [Pinedo 16] C. Pinedo, S. Larrotta, A. Nishikawa, H. Dong, X. Li, R. Magnabosco, A. Tschiptschin. Low temperature active screen plasma nitriding of 17-4 PH stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 308 (2016) 189-194
- [Pinedo 04] C. Pinedo, W. Monteiro. On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420, *Surface and Coatings Technology*, 179 (2004) 119–123
- [Prado 08] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, E. Matykina. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*, 50 (2008) 1796-1806
- [Robino 83] C. Robino, O. Inal. Ion Nitriding Behavior of Several Low Alloy Steels. *Materials Science and Engineering*, 59 (1983) 79-90
- [Ryan 02] M.P. Ryan, D.E. Williams, R.J. Chater, B.M. Hutton, D.S. McPhail. Why stainless steel corrodes. *Nature*, 415 (2002) 770–774
- [Scheuer 12] C Scheuer, R Cardoso, F Zanetti, T. Amaral, S Brunatto. Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate. *Surface & Coatings Technology*, 206 (2012) 5085-5090
- [Schmuki 05] P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich, S. Virtanen. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. *Corrosion Science*, 47 (2005) 1239-1250
- [Sennour 02] M. Sennour. Thèse : Apport de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr. INSA Lyon, 2002
- [Sennour 04] M. Sennour, P. H. Journeau, C. Esnouf TEM and EBSD investigation of continuous and discontinuous precipitation of CrN in nitrided pure Fe-Cr alloys. *Journal of materials science*, 39 (2004) 4521-4531
- [Shinozaki 17] T. Shinozaki, Y. Tomota, T. Fukino, T. Suzuki. Microstructure Evolution during Reverse Transformation of Austenite from Tempered Martensite in Low Alloy Steel. *ISIJ International*, 57-3 (2017) 533-539
- [Simmons 95] J. W. Simmons, B. Covino Jr, J. Hawk, J. Dunning. Effect of Nitride (Cr₂N) Precipitation on the Mechanical, and Wear Properties of Austenitic Stainless Steel. *ISIJ International*, 36-7 (1996) 846-854

- [Sirin 08] S. Sirin, K. Sirin, E. Kaluc Effect of the ion nitriding surface hardening process on fatigue behavior of AISI 4340 steel, *Materials Characterization*, 59 (2008) 351-358
- [Sobiecki 04] J. Sobiecki, P. Mańkowski, A. Patejuk. Improving the performance properties of valve martensitic steel by glow discharge-assisted nitriding, *Vacuum*, 76 (2004) 57-61
- [Somers 94] A.J. Somers, E.J. Mittemeijner Formation de la Couche de Combinaison de Carbonitrides de Fer lors d'une Nitrocarburation Gazeuse ou en bain de Sel. *Traitement Thermique*, 270 (1994) 27-31
- [Song 10] Y.Y. Song, D.H. Ping, F.X. Yin, X.Y. Li, Y.Y. Li. Microstructural evolution and low temperature impact toughness of a Fe–13%Cr–4%Ni–Mo martensitic stainless steel *Materials Science and Engineering*, A527 (2010) 614-618
- [Stinville 10] J.C Stinville. Thèse : Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l'acier 316L. Répercussion sur sa durabilité en fatigue. ISAE-ENSMA, 2010
- [Sudesh 07] T.L. Sudesh L. Wijesinghe, D.J. Blackwood. Real time pit initiation studies on stainless steels: The effect of sulphide inclusions. *Corrosion Science*, 49 (2007) 1755-1764
- [Sun 94] Y. Sun, T. Bell, G. Wood. Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel. *Wear*, 178 (1994) 131-138
- [Sun 16] Y. Sun. Tribocorrosive behaviour of low temperature plasma-nitrided PH stainless steel sliding against alumina under linear reciprocation with and without transverse oscillations. *Wear*, 362-363 (2016) 105–113
- [Torchane 94] L Torchane. Thèse : Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches de nitrides et de carbonitrides de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$. INP Lorraine, 1994
- [Toro 03] A Toro. Correlations between microstructure and surface properties in a high nitrogen martensitic stainless steel *Acta Materialia*, 51 (2003) 3363-3374
- [Tuckart 07] W. Tuckart, E. Forlerer, L. Iurman. Delayed cracking in plasma nitriding of AISI 420 stainless steel, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007) 199–202
- [Virtanen 95] S. Virtanen, P. Schmuki, H. Böhni, P. Vuoristo, T. Mäntyläi. Artificial Cr- and Fe-Oxide Passive Layers Prepared by Sputter Deposition. *Journal of The Electrochemical. Society*, 142-9 (1995) 3067-3072
- [Weber 95] T. Weber, L. de Wit, F.W. Saris, A. Koniger, B. Rauschenbach, G.K. Wolf, S. Krauss. Hardness and corrosion resistance of single-phase nitride and carbide on iron. *Materials Science and Engineering*, A199 (1995) 205–210
- [Winck 03] L. Winck, J. Ferreira, J. Araujo, M. Manfrinato, C. da Silva. Surface nitriding influence on the fatigue life behavior of ASTM A743 steel type CA6NM, *Surface and Coatings Technology*, 232 (2013) 844-850
- [Xi 08] Y. Xi, D. Liu, D. Han. Improvement of erosion and erosion–corrosion resistance of AISI420 stainless steel by low temperature plasma nitriding. *Applied Surface Science*, 254 (2008) 5953–5958
- [Yang 94] W. P. Yang, D. Costa, P. Marcus. Chemical Composition, Chemical States, and Resistance to Localized Corrosion of Passive Films on an Fe-17%Cr Alloy. *Journal of The Electrochemical Society*, 141-1 (1994) 111-116
- [Yang 11] J. Yang, Y. Liu, Z. Ye, D. Yang, S He. Microstructural and tribological characterization of plasma- and gas-nitrided 2Cr13 steel in vacuum. *Materials and Design*, 32 (2011) 808–814

[Yazici 15] M. Yazici, O. Çomakli, T. Yetim, A.F. Yetim, A. Çelik. The effect of plasma nitriding temperature on the electrochemical and semiconducting properties of thin passive films formed on 316 L stainless steel implant material in SBF solution. *Surface & Coatings Technology*, 261 (2015) 181-188

Chapitre 2 - Techniques de caractérisation et nature des matériaux étudiés

Table des matières

Chapitre 2 : Techniques de caractérisation et nature des matériaux étudiés.....	72
A – Techniques de caractérisation et démarche expérimentale.....	74
1 - Analyse microstructurale	74
2 – Etude des propriétés	79
Synthèse des techniques de caractérisation	88
B - Nature et caractérisation des alliages.....	89
1 - Nature des matériaux étudiés	89
2 - Analyse structurale.....	92
Synthèse sur la caractérisation microstructurale	106
3 - Comportement mécanique	109
Synthèse sur le comportement mécanique.....	111
4 – Comportement électrochimique des substrats	112
Synthèse sur le comportement électrochimique	126
Synthèse générale	127
Références	128

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques et protocoles expérimentaux de caractérisation des aciers avant et après nitruration. Ceux-ci permettront dans un second temps d'établir une fiche complète de l'état initial des nuances d'acier présentées au niveau structural, tribologique et électrochimique. Dans la suite de notre étude, ces résultats permettront d'établir les relations pouvant exister entre propriétés/procédé de nitruration/structure.

A – Techniques de caractérisation et démarche expérimentale

1 – Analyse microstructurale

Les structures martensitiques présentent de nombreux degrés d'hétérogénéité qu'il convient de caractériser à différentes échelles (Figure 2.1) par diverses techniques qui sont décrites dans ce chapitre. Notre analyse de la microstructure est basée sur une description multi-échelle depuis des analyses macrostructurales jusqu'à des analyses à des échelles très fines. La figure 1 décrit la stratégie adoptée au cours de cette étude afin de caractériser le plus finement possible les aciers de référence puis les pièces nitrurées. Cette démarche a pour finalité de comprendre le rôle des paramètres métallurgiques sur la diffusion de l'azote dans les aciers inoxydables martensitiques.

Diverses techniques permettent de caractériser l'état initial d'un acier, puis l'influence des paramètres d'élaboration et de nitruration. La microstructure est systématiquement évaluée grâce à deux techniques : la Microscopie Optique (MO) et la Diffraction des Rayons X (DRX). Des observations complémentaires sont également effectuées en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et en Microscopie Electronique en Transmission (MET), ainsi que par Diffraction des Électrons Rétrodiffusés (EBSD). Dans ce chapitre le principe de chacune de ces techniques est exposé, et les paramètres d'utilisation sont définis.

1.1 - Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

La spectrométrie à décharge luminescente est une technique largement utilisée pour l'analyse directe d'échantillons solides, permettant de connaître leur composition en éléments chimiques. Le spectromètre est utilisé sur le site de l'IRT M2P de Metz. L'appareil est constituée d'une cathode (l'échantillon à analyser), d'une anode et d'un bloc isolant séparant les deux électrodes. Cette source est mise sous pression réduite d'argon (0,1 à 10 mbar soit 10 à 1 000 Pa) avant l'application d'une différence de potentiel de l'ordre de 1 kV entre les deux électrodes. L'application de ce champ électrique provoque l'excitation puis l'ionisation des atomes d'argon. Accélérés par le champ électrique vers la cathode, ces ions argon positifs vont provoquer la pulvérisation de l'échantillon qui se traduit par l'éjection d'atomes constitutifs du matériau [Chartier 08].

Ces derniers sont ensuite extraits vers le spectromètre de masse. Une tension est également appliquée pour apporter l'énergie nécessaire à l'extraction des ions. Les ions extraits sont ensuite focalisés sur la fente d'entrée du spectromètre de masse qui va séparer ces ions en fonction de leur rapport masse sur charge. Il est ainsi obtenu un spectre de masse de la matière arrachée.

1.2 - Microscopie optique (MO)

Les observations au microscope optique s'effectuent à l'aide de deux instruments. Le premier est un appareil Leica DM 6000M sur le site de La Rochelle (LaSIE) et présentant quatre objectifs (x10, x20, x50, x100) en champ clair et champ sombre pour les grossissements x20 et x50. Il est également possible à l'aide de cet appareil d'effectuer une analyse profilométrique de la surface, permettant notamment de mesurer la profondeur des défauts en surface. Une cartographie automatique donnant la distribution de la taille des grains est également gérée automatiquement, mais nécessite des états de surfaces de bonne qualité (Annexe I). L'autre appareil sur le site du Technocampus Ocean de Naval Group (Bouguenais) permet également d'obtenir des images d'un grossissement allant de x20 à x120. Ce microscope permet également de donner des images en champ sombre.

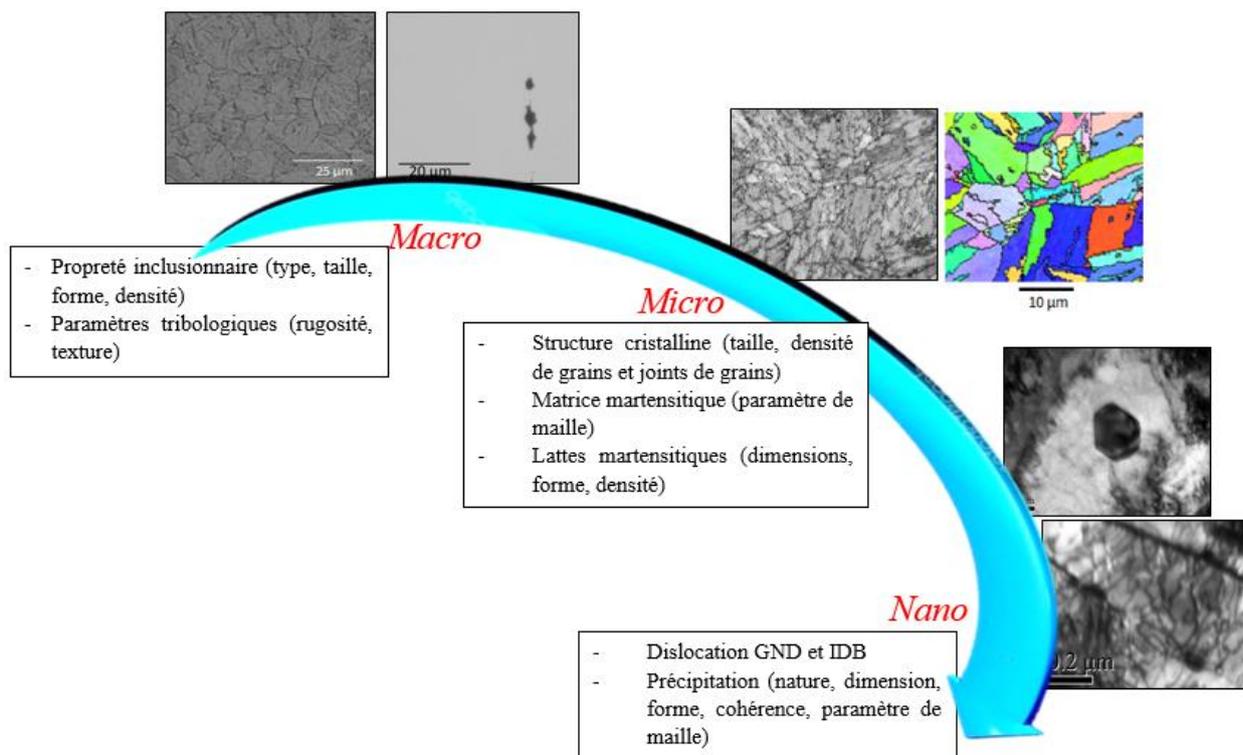


Figure 2.1 : Approche multi-échelle de l'analyse structurale des aciers inoxydables martensitiques.

L'état de l'art ayant montré que les couches nitrurées pouvaient posséder une structuration complexe avec l'apparition de nombreuses multicouches, il est intéressant de pouvoir observer ces sous-couches en coupe transverse ou depuis la surface. Pour ce dernier cas, un protocole expérimental est mis en place. Des empreintes sont faites à l'aide d'un duromètre Vickers (Figure 2.2), dont les profondeurs sont déterminées par profilométrie au MO en effectuant un balayage en z. Plusieurs polissages successifs (papier SiC ; grade 800) permettent ainsi de rectifier progressivement la surface, tout en effectuant un suivi de la profondeur retirée par la mesure de l'évolution de la profondeur d'empreinte.

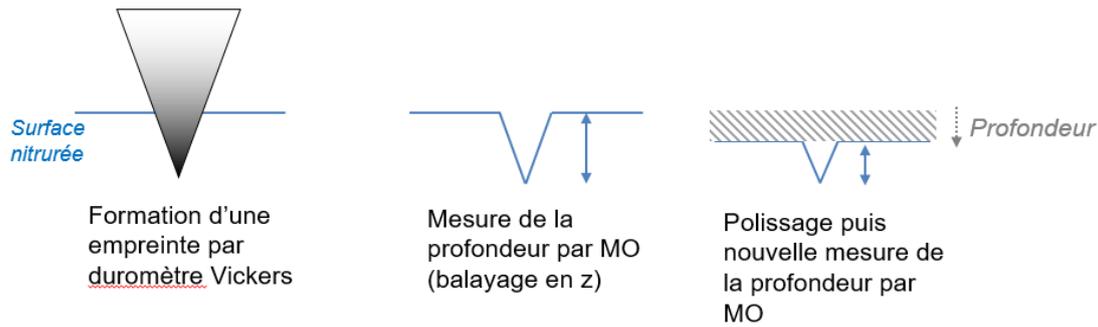


Figure 2.2 : Protocole expérimental d'étude en sous-couche.

1.3 - Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique a pour but d'obtenir des informations sur la topographie et la composition chimique de l'échantillon. L'appareil utilisé est un MEB FEI Philips FEG/ESEM Quanta 200. Les observations ont été principalement réalisées sous une tension d'accélération de 20kV en mode haut vide (vide total de 1×10^{-6} mBar) et présente une résolution de 3 nm (Annexe II). Les trois signaux principalement utilisés en microscopie sont les émissions d'électrons dits « secondaires », d'électrons rétrodiffusés et de rayons X. Les microphotographies de surface peuvent être réalisées selon deux méthodes : à partir des électrons secondaires (faible énergie) qui nous renseignent sur la topographie de surface ou à partir des électrons rétrodiffusés (réagissant avec la matière et réémis avec une énergie cinétique élevée dépendante de la nature des éléments chimiques). Des observations en coupe après polissage mécanique et attaque chimique (Annexe I) sur des matériaux avant et après nitruration ont été conduites en électrons secondaires et rétrodiffusés. L'analyse par EDS permet de donner une information sur la composition et sur la nature des précipités présents.

1.4 - Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet d'obtenir des informations sur la structure, la nature ainsi que les caractéristiques cristallographiques de la nuance étudiée. L'appareil utilisé pour notre étude est un Bruker D8 Advance AXS avec un faisceau de rayons X provenant de la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha Cu} = 0,154056$ nm). L'analyse est réalisée selon la méthode dite symétrique (analyse en $\theta/2\theta$ selon le montage de Bragg-Brentano) qui permet de détecter les plans parallèles à la surface de l'échantillon. Un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ généré par la source arrive sous une incidence égale à l'angle de Bragg θ . Ce faisceau se réfléchit sous le même angle θ sur une famille de plans réticulaires (hkl) de distance réticulaire d_{hkl} .

Sous ces conditions, la Loi de Bragg est vérifiée lorsque :

$$2 \times d_{hkl} \times \sin\theta = n \times \lambda \quad (2-1)$$

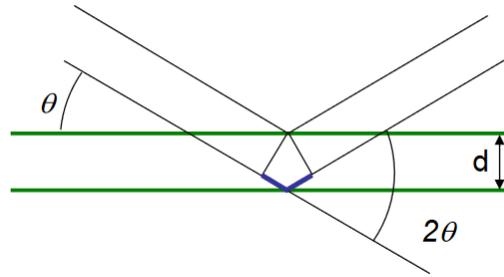


Figure 2.3 : Schéma représentant la diffraction liée à la loi de Bragg.

Le domaine d'angle balayé est de 35° à 85° (en 2θ) avec un pas de $0,02^\circ$ et une durée d'acquisition de 2s. L'identification des raies de diffraction est obtenue grâce à leur position et à leurs intensités relatives théoriques connues à partir des fiches JCPDS (Annexe VI).

Les méthodes de diffraction X permettent également l'étude des contraintes présentes dans le matériau à différents niveaux :

- Type I (σ_I) : contraintes résiduelles macroscopiques qui se développent sur une échelle plus grande que la taille de grain (déterminées généralement par la méthode des $\sin^2\Psi$).
- Type II (σ_{II}) : contraintes résiduelles à l'échelle mésoscopique qui varient à l'échelle du grain. A cause des désorientations cristallines entre les grains et du glissement plastique, la déformation plastique est incompatible de grain à grain et s'avère responsable de contraintes internes. Les contraintes résiduelles du second ordre sont alors considérées comme homogènes seulement sur des petits domaines du matériau, c'est-à-dire sur un grain ou une phase (quelques microns).
- Type III (σ_{III}) : contraintes résiduelles à l'échelle microscopique (micro contraintes) qui existent dans un grain. Il existe en effet des discontinuités microscopiques comme les bandes de glissement, les dislocations et d'autres défauts cristallins tels que les atomes de substitution, lacunes ou même des précipités. Celles-ci vont engendrer des champs de contraintes très variables localement (à l'échelle atomique).

Des méthodes basées sur le profil de diffraction permettent de mesurer les microdéformations associées aux contraintes de type II : Williansom-Hall, Halder-Wagner-Langford, Warren-Avenbach [Guedes 15]. Nous utiliserons ici la méthode de Williansom-Hall (décrite en Annexe III) utilisant la largeur à mi-hauteur des pics. Les spectres de diffraction ont été enregistrés de $\theta = 40^\circ$ à 135° avec un pas de $0,01^\circ$ et une durée d'acquisition par pas de 5 secondes afin de couvrir les diffractions des plans (110), (200), (211), (220), (310) et (222). Ces derniers sont ainsi préalablement et individuellement ajustés par une distribution de type Lorentzienne, afin d'obtenir une estimation correcte de la largeur à mi-hauteur (Annexe III). Après correction de l'élargissement expérimental mesurée en employant un échantillon standard polycristallin de LaB6, le calcul des microdéformations s'effectue à partir de la formule proposée par Reimann [Reimann 97]. Il est ainsi possible de mesurer les micro-contraintes au sein du matériau, en tenant compte également de l'anisotropie.

Afin d'étudier plus précisément les phases présentes dans les couches nitrurées (en extrême surface, des épaisseurs variables selon les paramètres de dépôts), les essais seront effectués selon la méthode dite

asymétrique. L'angle de sortie du faisceau est fixé à 10° . Le domaine d'angle balayé est de 35° à 115° avec un pas de $0,05^\circ$ et un temps d'acquisition de 2s. Les profondeurs analysées sont ainsi de l'ordre du micromètre (cf. Chapitre III ; Figure 3.25).

1.5 - Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD, Electron BackScatter Diffraction)

Cette technique a pour but d'étudier la microstructure des matériaux. Elle est utilisée avec un MEB FEI Philips FEG/ESEM Quanta 200. Il est possible de déterminer l'orientation ainsi que la taille des différents grains pour un matériau polycristallin. Par le calcul de la désorientation entre les phases, il est également possible de déterminer les dimensions des lattes. Ces dernières sont ainsi associées aux dislocations géométriquement nécessaires (GND) qui permettent l'accommodation des désorientations entre lattes (angles de désorientation inférieures à 5°). Les cartographies EBSD permettent de calculer la densité de dislocations GND (Annexe IV). L'échantillon est placé dans la chambre du microscope électronique puis est incliné en direction du détecteur à 70° par rapport à la lentille du microscope. La distance de travail utilisée est de 19 mm. Un faisceau d'électrons incidents est alors focalisé sur la surface. D'autres paramètres sont également fixés tels que l'astigmatisme du faisceau, taille de spot, tension d'accélération... Cette technique permet toutefois d'analyser des profondeurs relativement faibles sous la surface des échantillons (dizaine de nanomètre), la surface peut être soumise à des modifications dues au polissage par papier abrasif. L'état de surface devant être optimisé, un polissage électrolytique est effectué (Annexe IV).

Afin d'obtenir une bonne représentation de la surface les clichés EBSD sont pris à un grossissement de x800. Des cartographies d'une surface approximative de $0,01 \text{ mm}^2$ sont ensuite traitées à l'aide du logiciel TSL OIM® Analyses.

1.6 - Microscopie électronique en transmission (MET)

Cette technique a été utilisée afin de caractériser la microstructure à une échelle plus fine. L'appareil utilisé est un JEOL JEM 2011. Cette technique permet d'observer l'échantillon par transparence à l'aide d'un faisceau d'électrons. L'épaisseur des échantillons doit être de l'ordre de 100 nm. La préparation des lames minces suit un protocole allant du polissage abrasif jusqu'au perçage électrochimique. Des pavés d'environ $4 \times 4 \text{ mm}$ et de 1 mm d'épaisseur sont découpés. Ils sont ensuite arrondis et amincis à l'aide de papier abrasif (grade 180 puis 1200) jusqu'à un diamètre de 3 mm et une épaisseur de $80 \mu\text{m}$. Le dernier amincissement s'effectue par polissage électrochimique dans un Tenupol 5 : une différence de potentiel est appliquée entre l'échantillon et une électrode en platine dans un électrolyte (acide acétique + acide perchloridrique + éthanol) ceci afin d'amincir progressivement la lame jusqu'à percer l'échantillon. La zone périphérique autour du trou formé, correspond à la zone suffisamment amincie pour être observée au MET (Annexe V).

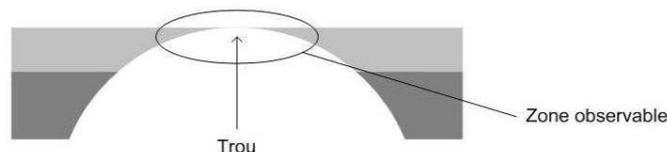


Figure 2.4 : Amincissement d'une lame mince pour l'observation MET.

Plusieurs modes d'imagerie sont obtenus : images en champ clair, images en champ sombre, images de diffraction. Les différents modes d'imagerie donneront des informations différentes sur le matériau avec une résolution de l'ordre de 10^{-10} m. Outre l'image observée, appelée Champ Clair, qui permet une analyse visuelle de la structure (grains, précipités, inclusions ou défauts cristallins) il est également possible d'analyser la cristallographie du matériau par un diagramme de diffraction. Celui-ci est obtenu par l'interaction entre les électrons du faisceau avec les plans atomiques cristallins de l'échantillon. La diffraction suit la loi de Bragg. Ce diagramme permet d'identifier les phases cristallographiques et de connaître l'orientation des grains d'une même phase. En sélectionnant une famille de plans particuliers il est possible d'observer l'image en transmission (Champ Sombre) permettant de localiser la présence de cette même famille, dans tout l'échantillon.

Conjuguée avec la technique de spectroscopie des rayons X (EDX) permettant d'identifier semi-quantitativement les éléments chimiques présents, le MET permet d'avoir accès à des informations cristallographiques et chimiques de l'échantillon à l'échelle nanométrique, voire proche atomique.

2 – Etude des propriétés

2.1 - Préparation de surface

Les échantillons utilisés pour les tests électrochimiques ont une surface utile entre 2 cm² et 5 cm². Chaque échantillon est poli par papier abrasif (SiC) du grade 320 à 4000. Un dernier polissage s'effectue avec une pâte diamantée, dont les suspensions possèdent une taille moyenne de 1 µm. Dans le cas d'une soustraction de matière avec une profondeur contrôlée, un impact par duromètre Vickers est effectué. Une mesure de la profondeur de l'empreinte est alors régulièrement mesurée par microscopie optique afin de déterminer la matière restant à soustraire. Un traitement de passivation est ensuite effectué : l'échantillon est plongé durant 30 min dans une solution aqueuse de HNO₃ (50 ± 5% en volume) à une température comprise entre 49 et 54°C (Annexe VII). Toutes les surfaces non utiles des échantillons (bords et faces non polies) sont recouvertes par un vernis *Lacomit* N 2567A.

2.2 - Techniques électrochimiques

Dans cette partie est mis en place un protocole de caractérisation des processus de corrosion de nos aciers en milieu chloruré. Dans un second temps seront étudiées les variations des caractéristiques par des essais de voltammétrie. Les mesures des valeurs caractéristiques (potentiel et densité de courant de corrosion, potentiel de passivation, ...) permettront d'identifier les différents comportements de chacune des nuances. Puis un test en milieu acide aura pour but de caractériser la sensibilité à la corrosion intergranulaire.

2.2.1 - Voltammétrie en eau de mer artificielle

La méthode et l'appareillage pour les tests électrochimiques suivent la norme ASTM G150. Les essais de voltammétrie en milieu chloruré s'effectuent dans une solution d'eau de mer artificielle simplifiée (pas d'éléments métalliques et organiques). La composition suit la norme ASTM D1141 (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Composition de l'eau de mer artificielle simplifiée (ASTM D1141).

Fournisseurs	Constituants (en pureté %) ou paramètres	Concentration et conditions
Honeywell	Chlorure de sodium NaCl	24,5448 g/L
Merck	Sulfate de sodium Na ₂ SO ₄	9,2794 g/L
Sigma-Aldrich	Chlorure de magnésium MgCl ₂ , 6H ₂ O	11,1007 g/L
Honeywell	Chlorure de calcium CaCl ₂ , 2H ₂ O	1,5437 g/L
Honeywell	Chlorure de potassium KCl	0,6948 g/L
Fluka	Bicarbonate de sodium NaHCO ₃	0,2345 g/L
-	Température	20°C
-	Agitation	Barreau aimanté
-	pH	8,20 (avec [NaOH]=0,5mol/L)

Le principe de ces essais est d'appliquer une variation linéaire du potentiel du matériau dans un électrolyte donné et de mesurer l'évolution de la densité de courant de corrosion. Ces mesures sont dites quasi stationnaires, car la vitesse de balayage reste lente (vitesse d'un balayage : 0,16 mV/s). L'outil principal des études électrochimiques est un potentiostat (Autolab PGP302). Sa fonction est d'imposer une différence de potentiel entre le métal et la solution. Le métal, plongé dans la solution est qualifié d'électrode de travail. Une électrode de référence (dans notre cas au calomel saturé, ECS ou SCE pour *Saturated Calomel Electrode*) possédant un potentiel constant $E_{SCE}=242 \text{ mV}/E_{ENH}$, permet de contrôler et d'imposer une tension donnée. Cette électrode se place au plus près de l'électrode de travail. Enfin, une troisième électrode, la contre-électrode ou électrode auxiliaire, le plus souvent formée d'un matériau inerte comme le platine permet la mesure du courant. L'ensemble des trois électrodes et la cellule contenant la solution est appelé « cellule électrochimique ». L'ensemble cellule + potentiostat est appelé « montage à trois électrodes » (Figure 2.5).

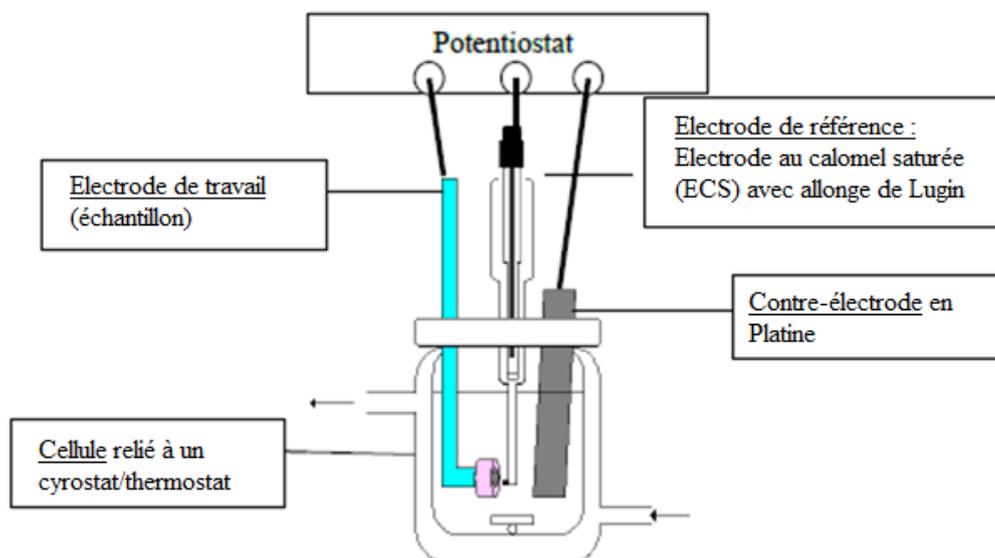


Figure 2.5 : Montage à trois électrodes relié à un potentiostat.

Deux types de polarisation sont réalisés dans cette cellule, des essais de polarisation simple et des essais de polarisation cyclique. Pour la première, le balayage s'effectue d'une valeur située à -0,15 V par rapport au potentiel d'abandon, jusqu'à 1 V par rapport à l'électrode de référence (SCE), avec une vitesse de balayage de 0,16 mV/s. Pour la polarisation cyclique, le balayage s'effectue du potentiel de corrosion jusqu'à 1 V/SCE ou si la densité de courant atteint 0,01 A/cm², avec la même vitesse de

balayage, puis le balayage retour s'effectue alors jusqu'à la valeur du potentiel initial. Les essais ont été reproduits au moins deux fois pour s'assurer d'une bonne répétabilité des résultats.

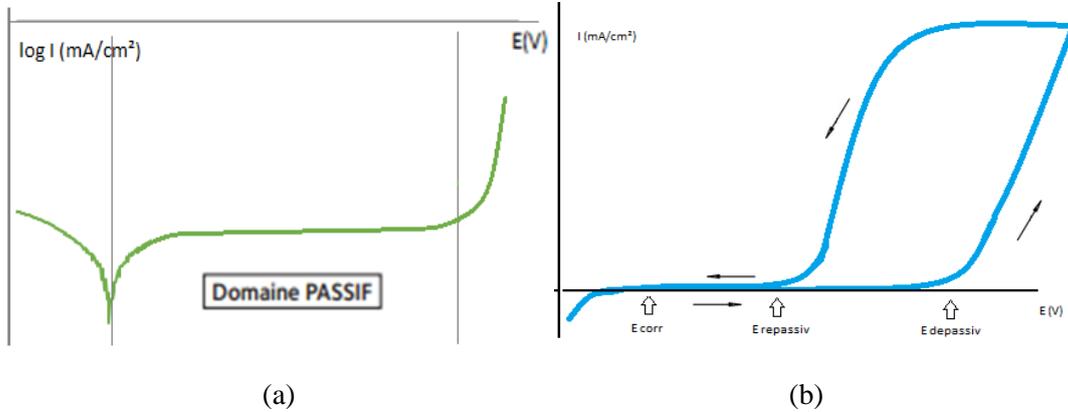


Figure 2.6 : Représentation schématique des courbes d'essai (a) de polarisation simple en représentation semi-logarithmique, (b) de polarisation cyclique en représentation linéaire.

Au voisinage du potentiel de corrosion la densité de courant dépend linéairement du potentiel imposé (Figure 2.7a). La courbe est ainsi assimilable à une droite de pente $1/R_p$ où R_p est la *Résistance de polarisation*. En représentation logarithmique (Figure 2.7b), il est possible de déterminer le courant de corrosion. Pour des valeurs suffisamment éloignées du potentiel de corrosion, les parties des courbes représentant d'un côté la dissolution anodique, d'un autre la réaction cathodique, sont assimilables à des droites de pentes b_a et b_k . Par la relation de Stern-Geary :

$$\frac{1}{R_p} = 2.3 i_{corr} \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_k} \right) \quad (2-2)$$

Où b_a et b_k sont les coefficients de Tafel et R_p la résistance de polarisation, il est possible de déterminer I_{corr} la densité de courant de corrosion [Baroux 14].

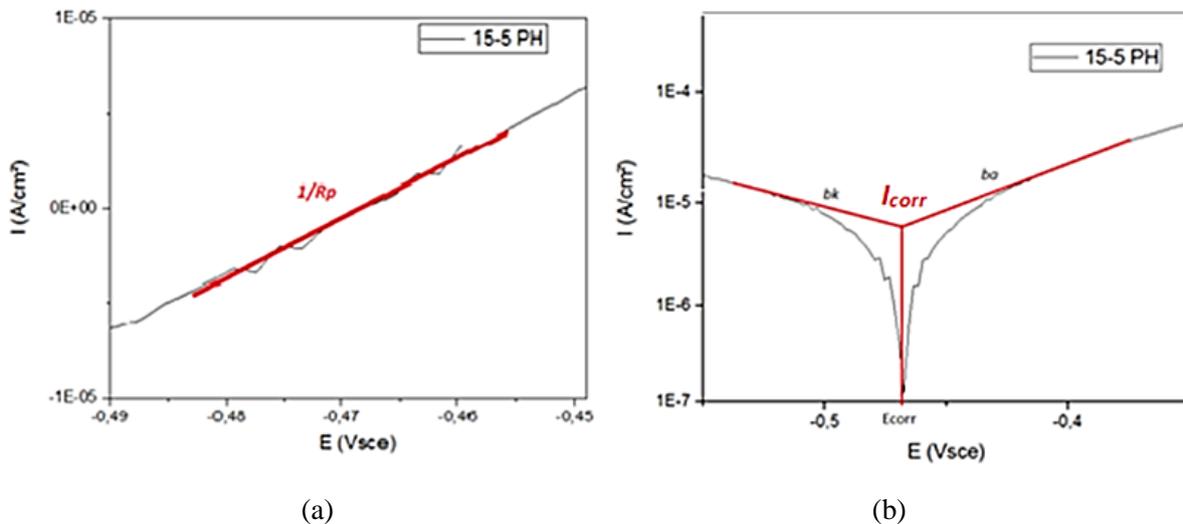


Figure 2.7 : Courbe de polarisation de l'acier X5CrNiCu15-5 (a) représentation linéaire près du potentiel de corrosion. (b) représentation logarithmique et construction d'Evans.

2.2.2 - Voltammétrie en milieu acide test EPR

Le test EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) permet de caractériser la sensibilité à la corrosion intergranulaire des matériaux. Selon la norme ASTM G108, la solution servant d'électrolyte est un mélange de H₂SO₄ à 1 mol/L et de KSCN à 0,05 mol/L.

Comme pour le test de voltammétrie cyclique, en partant d'une valeur située dans le domaine cathodique par rapport au potentiel de corrosion (à 0,15V de E_{corr}), nous effectuerons un balayage en potentiel à 0,16 mV/s.

Deux mesures permettent d'identifier la sensibilité [Khatak 02] :

- La charge normalisée de réactivation (Pa)

$$Pa = Q30/GBA \tag{2-3}$$

Q : charge de réactivation (Figure 2.8, aire en rouge) en Coulomb

Q30 : charge de réactivation normalisée par rapport à la température

$$Q30 = Q \exp\left[\frac{26,55(30-T)}{273+T}\right] \tag{2-4}$$

GBA : surface des grains $GBA = As [5,09544 \times 10^{-3} \exp(0,3469n)]$

n : nombre ASTM de la taille de grain

As : surface de l'échantillon

- Le degré de sensibilité (DOS)

$$DOS = Ir/Ia \tag{2-5}$$

Ir et Ia correspondent aux pics d'activation et de réactivation (Figure 2.8)

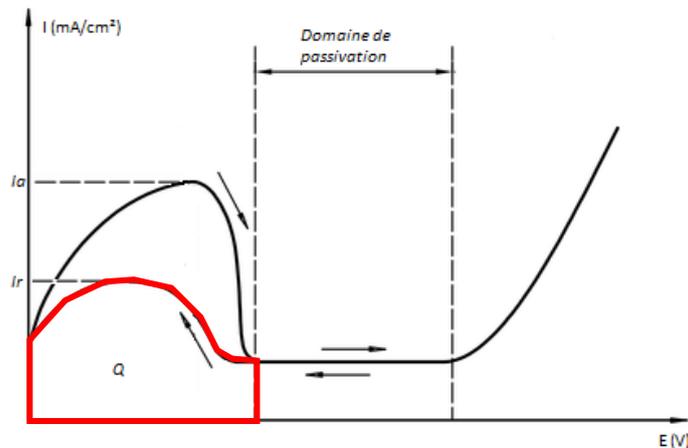


Figure 2.8 : Représentation schématique de la mesure à l'issue d'un test EPR.

2.2.3 - Essais Mott-Schottky

L'essai Mott-Schottky rentre dans la catégorie des caractérisations électrochimiques non stationnaires. Il s'obtient à partir d'essais d'impédance électrochimique (SIE). Dans notre étude, la mesure a été effectuée à un Potentiostat Gamry instruments 3000 et le logiciel d'exploitation EIS300 (Gamry Instruments). L'échantillon est plongé pendant une heure dans de l'eau de mer artificielle, permettant la stabilisation du potentiel de corrosion. Un balayage en potentiel s'effectue de -1 V/SCE à 1 V/SCE à une vitesse de 1,6 mV/sec avec l'application d'un signal sinusoïdal d'amplitude maximale de ± 10 mV et de fréquence de 1 kHz [Ahn 04]. L'évolution de l'inverse du carré de la capacitance d'une zone de charge d'espace ($1/C^2$), associé à l'épaisseur du film, est mesurée en fonction d'un potentiel E imposé. Les échantillons nitrurés ne subissent pas le traitement de passivation forcée (risque de dégradation de la surface liée à l'acide nitrique). En revanche, ils sont au préalable exposés à l'air au moins pendant une semaine (température ambiante) afin de permettre la formation d'un film passif natif.

Les résultats du test permettent de donner des paramètres liés au comportement semi-conducteur du film passif tels que la densité de dopage, le potentiel de bande plate et l'épaisseur du film passif en fonction du potentiel appliqué. La courbe présentée en Figure 2.9 illustre le résultat d'une mesure de l'essai de Mott-Schottky. La courbe présente deux régions où le comportement est linéaire autour du potentiel de bande plate ou potentiel de charge nulle (PZC). Ces deux régions de linéarité se situent entre -0,4 V/SCE et 0,1 V/SCE et entre 0,1 V/SCE et 0,6 V/SCE. D'après la théorie de la double couche de Helmholtz, la capacité de la couche passive de nature semi-conductrice suit la relation Mott-Schottky [Fattah 15] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{BP} - \frac{kT}{e} \right) \quad (2-6)$$

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} \left(E - E_{BP} + \frac{kT}{e} \right) \quad (2-7)$$

où E est le potentiel appliqué (V/SCE), E_{BP} est le potentiel de bande plate (V/SCE), ϵ_0 est la permittivité du vide ($F \cdot cm^{-1}$), N_D est la densité de donneurs (cm^{-3}), N_A est la densité d'accepteur (cm^{-3}), A est la surface de l'échantillon (cm^2), k est la constante de Boltzmann ($1,3 \cdot 10^{-23}$ J/K), T la température (K), e la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) et ϵ est la constante diélectrique du film passif dans le cas des aciers inoxydables de valeur 15,6 [Fattah 15]. De fortes valeurs de densité N_A ou N_D se traduisent par de nombreux porteurs de charge participant à la conduction du courant, et ainsi à une tenue à la corrosion faible.

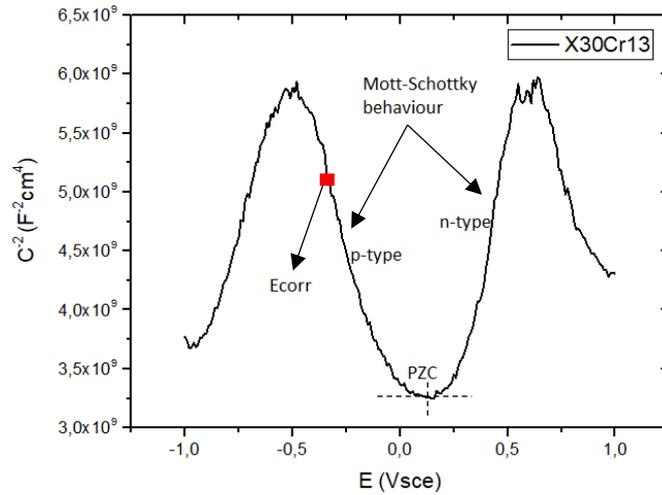


Figure 2.9 : Essai Mott-Schottky pour l'alliage X30Cr13 en eau de mer artificielle.

Il est également possible de déterminer à partir des densités des donneurs N_D précédemment calculées l'épaisseur de la couche de charge spatiale W , en relation avec le potentiel, par la relation [Zou 14]:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{qN_D}(V - E_{BP})} \quad (2-8)$$

Où N_D est la densité de donneurs (cm^{-3}), E_{BP} est le potentiel de bande plate (V/SCE), ε_0 est la permittivité du vide ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$), ε est la constante diélectrique du film passif dans le cas des aciers inoxydables de valeur 15,6 ($\text{F}\cdot\text{cm}^{-1}$) et q la charge de l'électron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C).

2.2.4 - Cartographie de l'activité électrochimique locale

Afin d'étudier l'activité électrochimique locale des couches nitrurées en coupe transverse et de localiser les différents couplages galvaniques susceptibles d'intervenir, la méthode par SECM (microscopie électrochimique à balayage) est utilisée. Le modèle choisi est M470 de la marque Biologic®, dans le mode « *feedback* positif ».

Pour cela une électrode (sonde ME en platine) de $10\mu\text{m}$ de rayon est placée à proximité de la surface analysée, l'ensemble étant immergé dans une solution électrolytique (dans notre cas, nous utilisons une solution $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 0,01$ mol/L et $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,1$ mol/L) jouant le rôle de médiateur redox. Le potentiel de 0,6V est imposé afin d'obtenir le courant limite d'oxydation des espèces sur la sonde, l'échantillon jouant le rôle d'électrode de travail. Une évolution du courant faradique est alors observée lorsque la sonde ME est placée proche de l'échantillon ; la surface nitrurée va alors se comporter comme une source de production de l'espèce réductrice (Figure 2.10). L'augmentation du courant traduit une amplification de la cinétique d'oxydo-réduction (équation 2-9) et donc suggère la présence d'une surface plus cathodique.



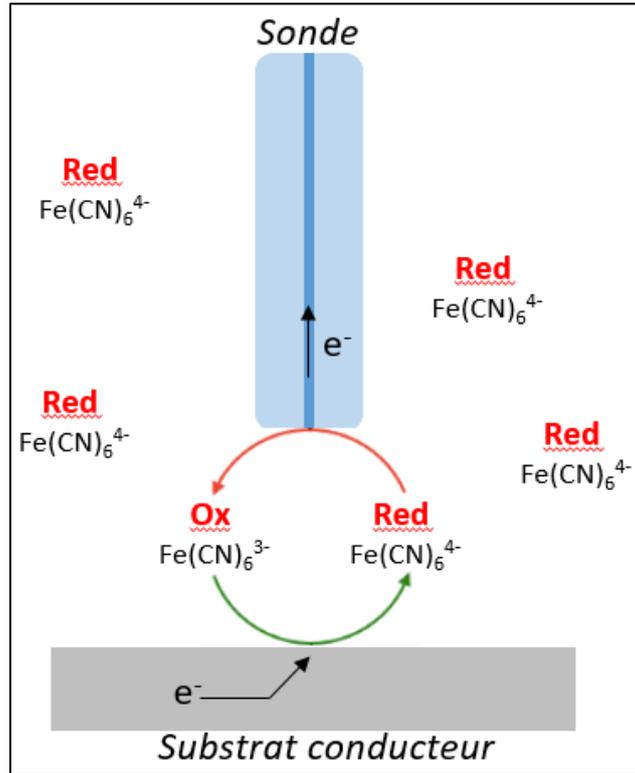


Figure 2.10 : Principe de fonctionnement du mode « positive feedback » de la SECM [Bedioui 09].

2.3 - Propriétés mécaniques

2.3.1 - Dureté

La microdureté Vickers est obtenue à l'aide d'un microindenteur sous une charge de 0,2 kg. Le pénétrateur est une pyramide de base carrée et d'angle au sommet de 148°. La microdureté Hv est alors obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$Hv = \frac{1}{g} \times \frac{2 \times F \times \sin 74}{d^2} \quad (2-10)$$

F : Force appliquée, g : Constante de gravitation, d : Moyenne des deux diagonales (m)

La valeur de microdureté pour chaque échantillon correspond à une moyenne réalisée sur cinq pointés. Des tests de microdureté effectués perpendiculairement à la couche superficielle (sens longitudinal, Figure 2.11) seront des indicateurs de la qualité ainsi que la profondeur de la couche nitrurée.

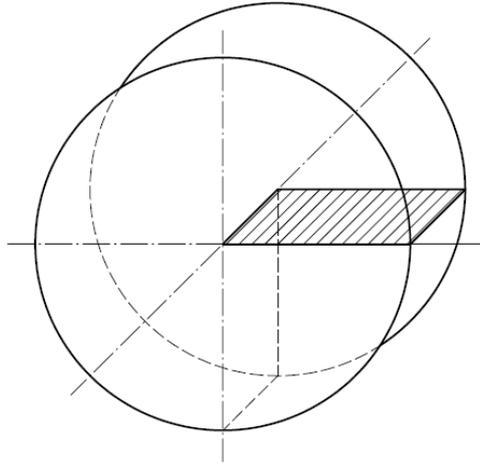


Figure 2.11 : Coupe des échantillons dans le sens longitudinal.

A l'issue des traitements de nitruration, les analyses de dureté nous permettront de nous renseigner sur une variation des propriétés mécaniques. Les analyses en coupe transverse permettront d'évaluer le gradient tandis qu'une analyse en surface permettra d'évaluer l'homogénéité du traitement. Afin d'éviter de relever des valeurs induites par la rugosité de surface (fissures, joints de grain...), les échantillons sont préalablement polis mécaniquement jusqu'à avoir une surface miroir (pâte diamantée 1 μm).

2.3.2 - Tribologie

Les essais de tribologie sont effectués sur un Tribomètre pion-disque (TRB) Anton Paar (Figure 2.12), disponible sur le site de Naval Group (Bouguenais).



Figure 2.12 : Tribomètre pion-disque (zoom sur la contact pion-disque en Figure 2.13).

Plusieurs techniques permettent de déterminer l'impact d'un essai d'usure ainsi que la capacité d'une surface ayant subi un traitement de nitruration. Parmi celles-ci, le test d'usure par abrasion endommageant la surface par la répétition du frottement entre l'échantillon et un autre matériau, est couramment utilisé. Il permet d'estimer rapidement la durée de vie ainsi qu'une partie des propriétés des surfaces. La variation de la profondeur de l'indentation, la forme et ainsi que l'apparition de

possibles microfissures provoquées par la déformation plastique, traduisent l'évolution de la structure du matériau avant et après nitruration.

Une charge de 3 Newton est imposée sur l'échantillon à travers une bille en acier 100C6 (dureté ≈ 200 HB) d'un diamètre de 6 mm. L'essai s'effectue à température ambiante, sans aucune lubrification, de façon linéaire (déplacement 5 mm, vitesse de 1,57 cm/s), sur une mesure de 30000 cycles. Au cours du test l'évolution du coefficient de frottement est mesurée (taux d'acquisition 50 Hz). Les échantillons non-nitrurés suivent le même protocole, permettant la définition d'un état initial reproductible. Les faces sont polies à l'aide d'une pâte diamantée jusqu'à $1 \mu\text{m}$, et le traitement de passivation forcée est effectué. A l'issue du test, les dimensions (longueur, largeur et profondeur) sont mesurées à l'aide du microscope optique Leica DMC 600M. La Figure 2.13 donne une représentation schématique de l'essai effectué en mode circulaire.

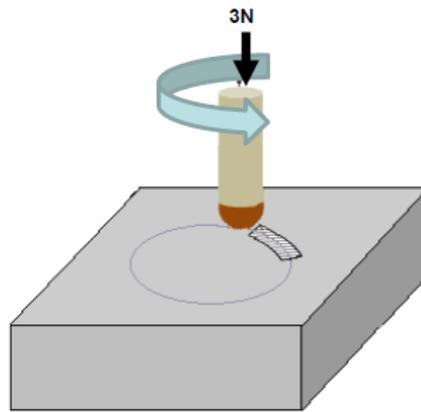


Figure 2.13 : Représentation schématique d'un essai de tribologie cyclique.

Au cours des essais, il est également intéressant d'étudier les profils de contraintes internes se développant en épaisseur. En effet ces contraintes s'avèrent prépondérantes par rapport à celles en surface (pressions). Dans notre étude (contact sphère/plan) la pression maximale se définit par la formule :

$$p_{max} = \frac{3}{2} \frac{N}{\pi a^2} \quad (2-11)$$

Où a correspond à la surface de contact :

$$a = \left(\frac{3\pi}{4} (k_1 + k_2) RN \right)^{1/3} \quad (2-12)$$

Avec

$$k_i = \frac{1 - \nu_i}{\pi E_i} \quad (2-13)$$

Où R est le rayon de la bille, N la force imposée (en N), ν le coefficient de Poisson ($\approx 0,3$ dans le cas des aciers), E le module d'Young (en MPa), i au matériau de la bille ou de la surface.

La pression maximale se situe à la profondeur :

$$h = 0,5 \times a \quad (2-14)$$

Synthèse des techniques de caractérisation

Cette première partie nous a ainsi permis d'effectuer un résumé des différents moyens techniques mis en œuvre dans notre étude. Ceux-ci se répartissent en deux domaines : des analyses permettant une caractérisation structurale, et des analyses permettant d'étudier l'évolution des propriétés fonctionnelles.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous pourrions nous intéresser à la caractérisation des aciers à l'état initial (à l'état de réception du fournisseur), synthétiser les résultats obtenus, et dans certains cas, pouvoir comparer les différentes techniques.

B – Nature et caractérisation des alliages

Dans cette partie nous décrivons la microstructure des aciers inoxydables martensitiques utilisés dans notre étude. A travers une approche multi-échelle permettant de caractériser la microstructure, nous décrivons les différentes hétérogénéités structurales. Les propriétés fonctionnelles de ces alliages seront abordées dans un second temps en étudiant le comportement mécanique à travers des essais tribologiques et de dureté, et enfin le comportement électrochimique en eau de mer artificielle.

Cette étude permettra par la suite de mieux identifier l'impact de la métallurgie initiale sur le comportement des alliages lors de la nitruration.

1 – Nature des matériaux étudiés

1.1 - Composition chimique

Deux nuances d'acier inoxydable martensitique ont été choisies en fonction de leur résistance à la corrosion (taux de chrome variant entre 15% et 17% en masse) ou de leurs propriétés mécaniques induites par certains éléments d'alliage (exemple d'un acier à durcissement structural 15-5 PH). Le X17CrNi16-2 est également connu sous la dénomination commerciale Aubert & Duval d'APX, et le X5CrNiCu15-5 est connu sous la dénomination 15-5 PH.

La composition des aciers, détaillée dans le certificat matière fourni par Aubert & Duval est présentée dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Composition chimique (%massique) des aciers.

	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Nb	V
X17CrNi16-2	0,17	0,32	0,50	<,0015	0,020	2,29	16,30	-	-	-	-
X5CrNiCu15-5 (15-5 PH)	0,03	0,31	0,75	<,0015	0,018	4,88	14,84	0,26	3,01	0,19	<,05

Les éléments chimiques différenciant nos alliages sont le carbone, le nickel et le chrome d'une part (présents dans tous les alliages) et d'autre part le cuivre, le molybdène et le niobium (présents uniquement dans le X5CrNiCu15-5). Nous notons une teneur en carbone beaucoup plus faible pour le X5CrNiCu15-5 (0,03%).

Pour terminer, nous sommes en mesure de déterminer les teneurs en chrome et nickel équivalents pour chacun des aciers (Tableau 2-3). Cette approche reste toutefois prédictive et ne permet pas de donner la répartition des phases présentes.

L'influence des divers éléments d'alliage est mesurable en calculant la teneur en « chrome équivalent » (alphagènes) ou la teneur en « nickel équivalent » (gammagènes) [Béranger 90, Murry 98] :

$$(\text{Cr})_{\text{eq}} = (\% \text{Cr}) + 1,5 * (\% \text{Si}) + (\% \text{Mo}) + 0,5 * (\% \text{Nb}) \quad (2-15)$$

$$(\text{Ni})_{\text{eq}} = (\% \text{Ni}) + 0,5 * (\% \text{Mn}) + 30 * (\% \text{C}) \quad (2-16)$$

Tableau 2-3 : Teneurs en nickel et chrome équivalents.

Teneur équivalente	X17CrNi16-2	X5CrNiCu15-5
(Cr) _{éq}	16,78%	15,66%
(Ni) _{éq}	7,64%	6,05%

Ces valeurs peuvent ainsi être placées dans le diagramme de Schaeffler (Figure 2.14), nous permettant d'identifier dans une première approche les phases potentiellement présentes dans nos alliages.

Selon le diagramme de Schaeffler, après trempe, la nuance X17CrNi16-2 se retrouve sous la forme triphasée austénite + ferrite (<20%) + martensite alors que la nuance X5CrNiCu15-5 se trouve sous la forme biphasée ferrite + martensite.

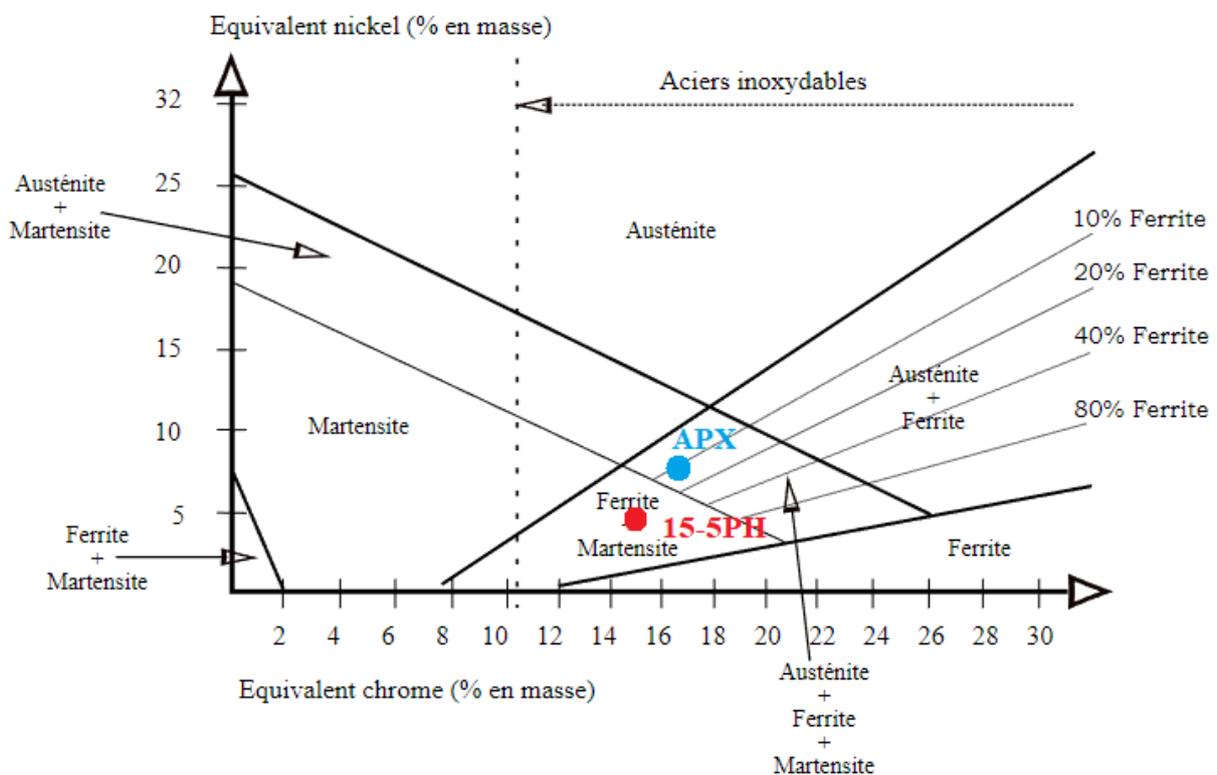


Figure 2.14 : Diagramme de Schaeffler [Souliac 07].

Les cinétiques de refroidissement ne sont toutefois pas prises en compte dans ces prédictions. L'apparition de précipités est directement influencée par la trempe et dans une moindre mesure par la composition chimique. Nous allons donc conduire une approche plus complète intégrant tous les éléments d'alliage à l'aide du logiciel ThermoCalc.

1.2 - Traitements thermiques et prédictions des phases

Les traitements thermiques d'austénitisation et de revenu sont présentés dans le Tableau 2-4. Les conséquences de l'étape d'austénitisation sur les différentes phases potentiellement présentes ont été

déterminées par l'intermédiaire du logiciel ThermoCalc en prenant en compte l'ensemble des éléments chimiques. Les diagrammes sont présentés en Annexe VIII pour les alliages.

Tableau 2-4 : Traitement d'austénitisation et de revenu des aciers.

	Austénitisation			Revenu		
	Temp (°C)	Temps (h/m)	Trempe	Temp (°C)	Temps (h/m)	Trempe
X17CrNi16-2 (APX)	1010	0h30	huile	605	2h	huile
X5CrNiCu15-5 (15-5 PH)	1038	2h19	air	552	4h31	air

Sur ces diagrammes sont portées toutes les phases susceptibles de se former à l'issue du traitement d'austénitisation (Annexe VIII) : la ferrite δ (BCC_A2#1) et la ferrite α (BCC_A2#2), l'austénite (FCC_A1), la cémentite ϵ (CEMENTITE), la phase liquide (LIQUID), la phase sigma (SIGMA) et différents carbures ($M_{23}C_6$, M_7C_3 et M_3C_2). Sur ces figures sont notées les températures d'austénitisation et dans le tableau 5 sont reportées les proportions des phases. Le Tableau 2-5 résume les phases pouvant apparaître dans les deux nuances d'acier étudiées.

Tableau 2-5 : Proportion des phases à l'issue du traitement d'austénitisation selon ThermoCalc.

	Température d'austénitisation	Phase	Fraction volumique
X17CrNi16-2 (APX)	1010°C	Austénite	100%
X5CrNiCu15-5 (15-5 PH)	1038°C	Austénite	99.9%
		NbC	0.1%

Pour l'acier X17CrNi16-2, les conditions d'austénitisation (1010°C) font apparaître uniquement la phase austénitique, qui après la trempe se retrouvera sous la forme martensitique. Toutefois, nous pouvons remarquer que la température d'austénitisation étant proche du domaine de formation de la phase de type $M_{23}C_6$, de très faibles hétérogénéités de composition au sein de la matrice austénitique peuvent entraîner la formation de ces précipités.

Pour l'acier X5CrNiCu15-5, la phase austénitique apparaît à l'issue du traitement d'austénitisation. Une seconde phase *cfc*, contenant principalement du carbone et du niobium, identifiée comme étant des carbures de niobium. Concernant les carbures de type $M_{23}C_6$ dans le cas du X5CrNiCu15-5 la modélisation par ThermoCalc n'indique pas la présence de ces carbures à la température d'austénitisation considérée. Ils apparaissent à des températures inférieures à 730°C (températures correspondant à des traitements de revenu). De même une autre phase *cfc* contenant principalement du nickel et du cuivre est présente à des températures inférieures à 900°C, et pourra donc être présente à la suite d'un traitement de revenu. Selon la littérature [Hsiao 02] il s'agirait des précipités de type Ni_3Cu .

Ces différents diagrammes permettent une prédiction des phases caractéristiques des matériaux lors de transformations proches des conditions d'équilibre, c'est-à-dire avec un temps de refroidissement infini ou des conditions de traitements isothermes. Dans le cas d'une transformation martensitique obtenue lors de traitements en refroidissement continu, les aciers sont présents à l'état trempé, c'est-à-dire dans une configuration métastable. L'austénite est ainsi remplacée par la martensite. Néanmoins dans le cas d'une transformation incomplète (température M_F de fin de transformation martensitique inférieure à la

température ambiante), de l'austénite résiduelle peut subsister, dans des proportions non fournies par ThermoCalc. La même limitation concerne également dans le cas de l'acier X17CrNi16-2 la présence de ferrite- δ , prédite par le diagramme de Schaeffler, mais pas dans le diagramme de phase du logiciel ThermoCalc.

Nous confronterons par la suite ces résultats avec nos observations de la microstructure réalisées à différentes échelles.

2 – Analyse structurale

Les structures martensitiques présentent de nombreux degrés d'hétérogénéités qu'il convient de caractériser à plusieurs échelles (Figure 2.15) par diverses techniques (Annexe II et III). A l'échelle macroscopique, nous nous attacherons à l'analyse de la propreté inclusionnaire, ainsi qu'à l'état de surface. Dans un second temps, l'échelle microscopique permettra l'analyse de la structure cristalline (dimensions des ex-grains austénitiques et dimensions des lattes de martensite). Enfin, à l'échelle nanoscopique sera étudiée la nanostructure de l'alliage c'est-à-dire les différentes caractéristiques de la précipitation et des phases en présence, ainsi que les densités de dislocations présentes à l'interface des lattes et entre les lattes.

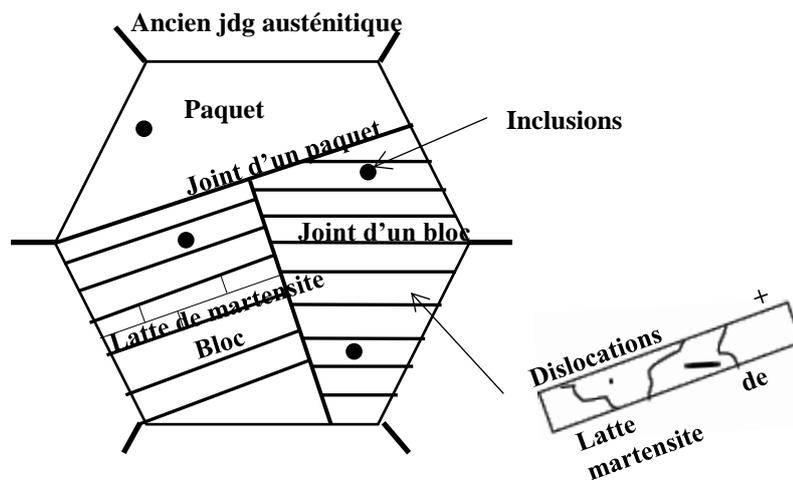


Figure 2.15 : Représentation schématique d'une microstructure martensitique [Kitahara06].

2.1 - Caractérisation structurale à l'échelle macroscopique

2.1.1 Propreté inclusionnaire

Divers facteurs peuvent conduire à la formation d'inclusions. Leur origine provient le plus souvent des multiples étapes du procédé thermomécanique. Leur nombre est ainsi l'un des indicateurs de la qualité de l'acier étudié. Pour chaque type d'inclusion (sulfures, alumines, silicates ou oxydes), correspond une méthodologie particulière permettant de les classer sous la forme d'un indice I (Annexe I). En effet dans le cas des oxydes, leur forme sphérique conduit à considérer comme paramètre le diamètre des inclusions. La forme plus allongée des sulfures et des silicates (élongation due à la déformation et au

laminage imposé à la barre dont sont issus les échantillons), impose de considérer la plus grande longueur de l'inclusion. L'apparence fragmentée des inclusions d'alumine conduit à mesurer les distances entre les fragments, ce qui permet de les considérer comme appartenant à une seule et même inclusion et ainsi mesurer la longueur totale de l'inclusion définie. Cet indice I nous permet d'observer (Tableau 2-6) que les inclusions d'alumines et d'oxydes sont plus présentes dans le cas de l'acier X17CrNi16-2 que dans l'acier X5CrNiCu15-5. Bien qu'il s'agisse d'une grandeur empirique, l'élévation de la valeur de l'indice jusqu'à 1,5 montre la formation d'inclusions macroscopiques. Dans les autres cas, l'indice 0,5 nous indique que ces inclusions restent dans la gamme des échelles nanoscopiques.

Tableau 2-6 : Propreté inclusionnaire selon l'indice I de la norme ISO 4967.

	Sulfure (A)		Alumines (B)		Silicate (C)		Oxyde (D)	
	Longueur (µm)	Indice I	Longueur (µm)	Indice I	Longueur (µm)	Indice I	Diamètre (µm)	Indice I
X17CrNi16-2	< 37	0.5	< 184	1.5	/	0	< 19	1
X5CrNiCu15-5	< 37	0.5	< 17	0.5	/	0	< 13	0.5

Le second indice II de type i_A , i_B , i_C , et i_D (selon la nature de l'inclusion) permet de donner une moyenne du taux de « présence » de chacun des types d'inclusions. Une évaluation au microscope optique est effectuée du bord vers le cœur du matériau. Le calcul se fait suivant le nombre et la caractéristique de chacun des types d'inclusions. En utilisant des coefficients de pondération en lien avec chaque indice, nous déterminons un facteur décrivant la présence de chaque inclusion, reliant leur forme et leur densité. Par exemple pour un alliage contenant des inclusions de type sulfure, et dont le balayage visuel détermine la présence d'un nombre x d'inclusions de catégorie 0.5, y de catégorie 1 et z de catégorie 2, le calcul est le suivant :

$$i_A = \frac{x \times 0.5 + y \times 1 + z \times 2}{N} \quad (2-17)$$

Avec N correspondant au nombre de champ observé.

Tableau 2-7 : Propreté inclusionnaire selon l'indice II.

	Sulfure (i_A)	Alumines (i_B)	Silicate (i_C)	Oxyde (i_D)
X17CrNi16-2	0,068	0,114	0	0,409
X5CrNiCu15-5	0,050	0,175	0	0,150

Un indice II supérieur à 0,3 signifie que lors de l'observation de la surface, nous trouvons des inclusions en moyenne tous les 700-800 µm, et possédant des dimensions maximales de l'ordre de 50 µm. Pour les aciers X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5 (Tableau 2-7), les propretés inclusionnaires sont équivalentes : présence en faible proportion de sulfures et d'alumines, et présence d'oxydes. Le taux d'oxydes du X17CrNi16-2 est légèrement plus élevé.

L'indice I semble le plus adapté à la visualisation des résultats et en particulier la différenciation des alliages. L'indice II donne une valeur moyenne de la distribution des inclusions mais les faibles valeurs mesurées ne permettent pas de mettre en évidence une tendance pertinente.

Comme nous l'avons indiqué dans le Chapitre I, les inclusions (et préférentiellement, les sulfures) induisent une déchromisation locale, facteur d'initiation et de croissance de piqûres dans un milieu chloruré [O'Hagana 16]. Ainsi selon les indices calculés précédemment, les deux alliages semblent prédisposés de façon identique à des vecteurs d'endommagement (mécanique, corrosion, ...) se développant à partir de ces inclusions.

2.1.2 Caractérisation des ex-grains γ

La dimension des ex-grains γ est un paramètre important de la microstructure car il influence plusieurs aspects de la métallurgie. Leur dimension peut donc influencer le comportement mécanique d'une pièce, par la présence de contraintes internes ou en présentant un profil favorable à l'amorçage et la propagation de fissures [Watanabe 94]. Par ailleurs, la précipitation de carbures entraîne un risque de déchromisation qui pourrait affecter la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en induisant des micro-couplages galvaniques susceptibles de favoriser des mécanismes de corrosion localisée. La taille des ex-grains γ est donc un facteur important rentrant dans le calcul de la sensibilité à la corrosion intergranulaire [Di Schino 02].

De nombreux réactifs chimiques permettant de révéler la microstructure sont préconisés dans la norme NFA 05 150 pour les alliages ferreux. Le Tableau 2-8 recense les réactifs testés pour les trois aciers dans le cadre du projet. Chacun des échantillons est poli jusqu'à la pâte diamantée de 1 μm avant l'attaque métallographique.

Tableau 2-8 : Synthèse des différents réactifs chimiques testés (composition en Annexe I). ✓ : valide, ✗ : non adapté.

	Réactif de Marble	Réactif de Villela	Nital	Murakami	Eau glycinée
X17CrNi16-2 (APX)	✗	✓ tps \approx 10sec	✗	-	✗
X5CrNiCu15-5 (15-5 PH)	✓ tps \approx 30sec	✓ tps \approx 10sec	✗	✗	✗

Chacun de ces réactifs est recommandé pour l'examen de structures spécifiques d'aciers inoxydables. Néanmoins la structure martensitique limite l'efficacité de certains des réactifs utilisés. Seul le réactif de Villela permet de révéler la microstructure pour les aciers après un traitement de 20 secondes. Ce traitement est effectué en appliquant le réactif à l'aide d'un coton imbibé de solution. Pour le X5CrNiCu15-5, la première structure révélée correspond aux joints des ex-grains austénitiques. Le réactif de Villela s'avère plus agressif pour le X17CrNi16-2. Le réactif de Marble peut également être utilisé pour la révélation de la microstructure de l'acier X5CrNiCu15-5. A la différence du réactif de Villela, la structure est mise en évidence par coloration des différents constituants (Figure 2.16a). Les lattes de martensite sont clairement visibles à l'issue du traitement. Le réactif de Marble est toutefois trop agressif pour l'acier X17CrNi16-2, après seulement 5 secondes de traitement.

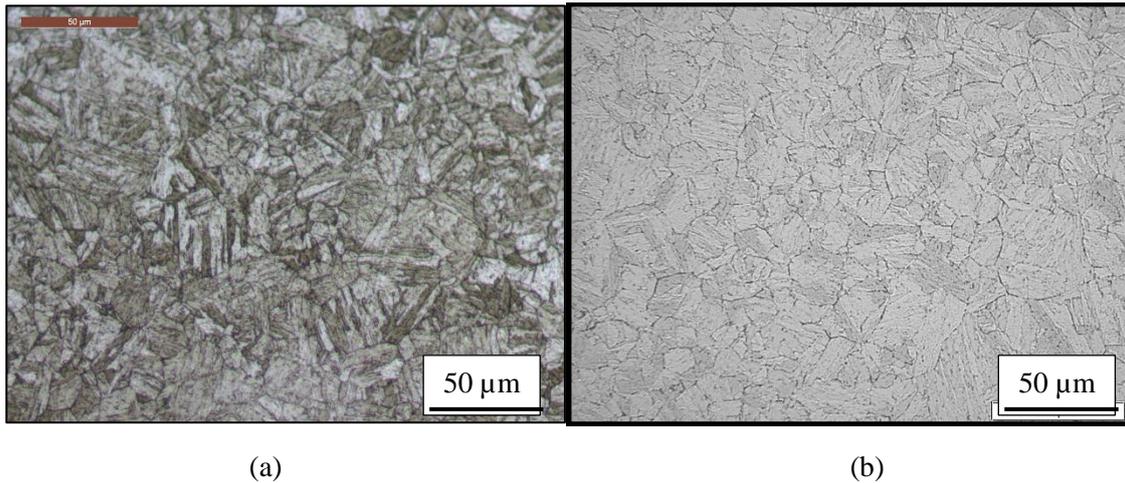


Figure 2.16 : Observations de la structure après attaque au (a) Marble et (b) Vilella pour l'acier martensitique X5CrNiCu15-5.

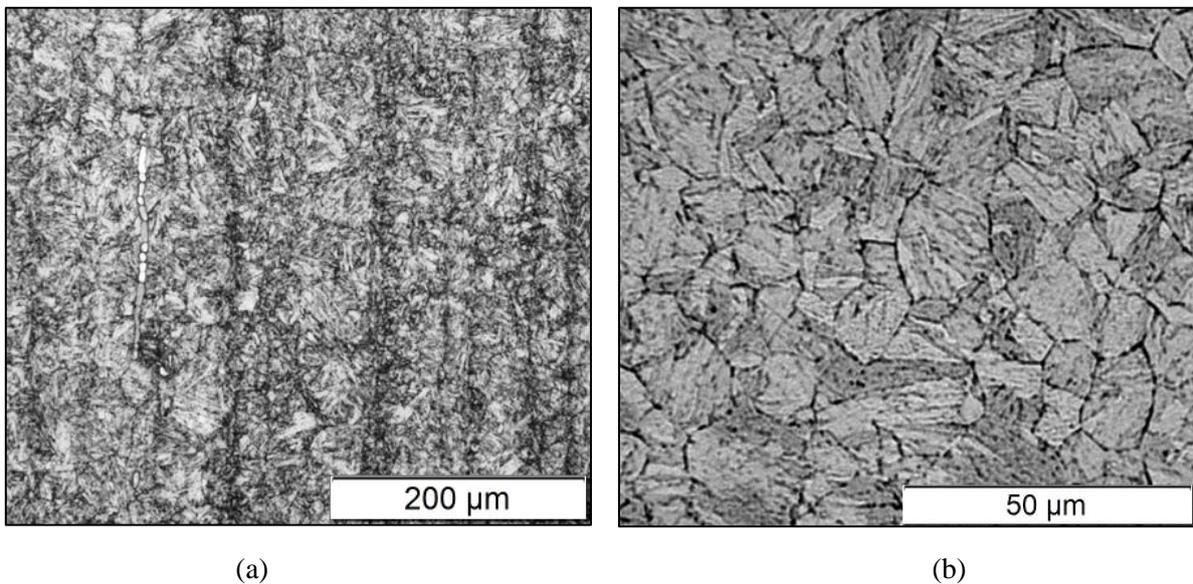


Figure 2.17 : Surfaces après attaque au réactif de Vilella pour l'acier (a) X17CrNi16-2 et (b) X5CrNiCu15-5.

Tableau 2-9 : Taille de grains pour les aciers.

	X17CrNi16-2	X5CrNiCu15-5
Indice de taille de grain (ISO 643)	8	9
Densité de grains (mm⁻²)	2057	5632
Taille de grains (µm)	22,0 ± 1,0	13,3 ± 1,0

L'application de la méthode planimétrique (Annexe I) sur les nuances considérées permet de déterminer une taille moyenne des ex-grains γ (Figure 2.17 ; Tableau 2-9). Ainsi pour le X17CrNi16-2 elle est d'environ 20 μm et légèrement plus faible pour le X5CrNiCu15-5 (13 μm).

2.2 - Caractérisation microstructurale (DRX, MEB-EBSD et MET)

Dans cette partie sont utilisées plusieurs techniques afin de caractériser les hétérogénéités microstructurales : les phases en présence, les contraintes internes, la morphologie des lattes et leur désorientation.

2.2.1 Détermination des contraintes internes

La diffraction des rayons X est utilisée afin d'obtenir des informations sur la microstructure. Elle permet notamment de révéler les phases présentes dans les échantillons, de mettre en évidence une texture cristallographique ou d'estimer les contraintes internes. La Figure 2.18 présente les spectres DRX des deux nuances étudiées.

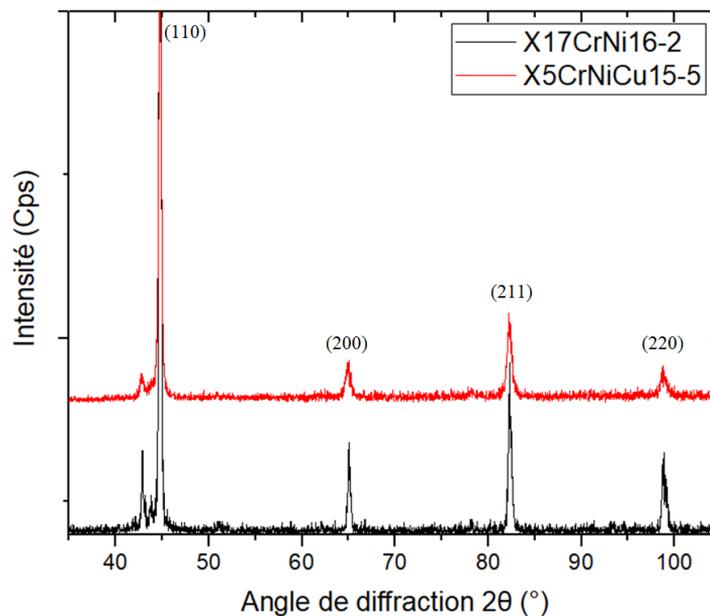


Figure 2.18 : Diagrammes de diffraction des rayons X pour les aciers présentant les pics associés à la martensite.

Nous notons d'après la Figure 2.18, l'absence de texture marquée. En effet, tous les plans diffractants sont présents sur les diagrammes. Les spectres DRX permettent également de tracer les diagrammes de Williamson-Hall (Figure 2.19) à partir de l'équation présentée en Annexe III. Cette méthode permet de déterminer les microdéformations au sein du matériau.

La pente des droites permet de faire une estimation des micro-contraintes présentes au sein du matériau (Annexe V). Les valeurs de micro-contraintes sont reportées dans le Tableau 2-10. Soulignons cependant que les coefficients de régression linéaire sont relativement faibles. Ainsi les valeurs proposées ne peuvent être utilisées qu'à titre indicatif.

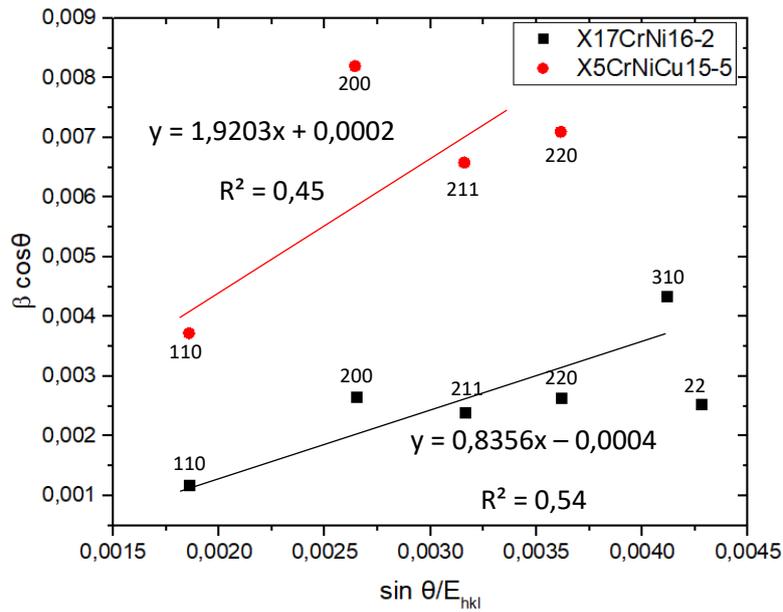


Figure 2.19 : Diagrammes Williamson-Hall obtenus pour les aciers inoxydables martensitiques.

Tableau 2-10 : Micro-contraintes calculées par la méthode de Williamson-Hall.

	X17CrNi16-2	X5CrNiCu15-5
Micro-contraintes (MPa)	166	383

La valeur de contrainte la plus élevée est observée pour le X5CrNiCu15-5. Cela peut s'expliquer par la nature de cette nuance. En effet selon la littérature une précipitation contenant du cuivre développe le caractère de durcissement secondaire lors de la trempe à l'issue du traitement de revenu, et forme des microdéformations (épinglage des dislocations) causant une augmentation des contraintes internes dans la matrice martensitique.

2.2.2 Analyse de phases par DRX

La phase ainsi que la structure cristallographique de la martensite sont identifiées grâce aux données fournies dans les fiches JCPDS (Annexe VI), par comparaison à la position des raies de diffraction.

D'autre part, les spectres obtenus en DRX permettent de révéler certaines phases selon les conditions d'analyse choisies.

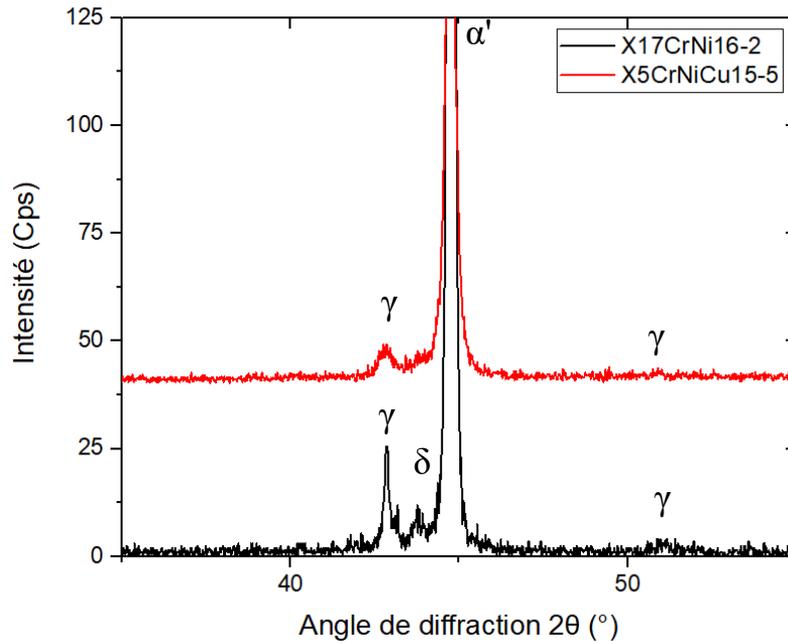


Figure 2.20 : Identification des phases présentes par DRX pour le X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5.

L'identification des phases par DRX peut être comparée à la modélisation numérique par ThermoCalc des microstructures susceptibles d'apparaître suite aux traitements thermiques des aciers. Il est ainsi possible d'observer la présence de carbures de type $M_{23}C_6$ pour l'acier X17CrNi16-2 [fiche JCPDS 00-035-0783], ce qui n'est pas prédit par les modélisations conduites sur ThermoCalc. Cependant il est important de souligner que les précipités $M_{23}C_6$ se distinguent difficilement des carbures de type M_7C_3 (structure et paramètres de maille très proches), ces derniers ayant été prédits par les calculs de ThermoCalc.

L'acier X17CrNi16-2 présente également des pics associés à la présence d'austénite résiduelle [fiche JCPDS 00-033-0397]. La présence de cette phase ainsi que l'absence de carbures sont en accord avec les simulations données par le logiciel ThermoCalc (Tableau 2-6).

L'acier X5CrNiCu15-5, en revanche, ne présente pas de pics associés aux NbC annoncés par le logiciel, en raison peut-être de la très faible dimension des précipités dans le volume de matière analysée. Des analyses plus fines sont alors nécessaires pour identifier la présence de ces précipités.

2.2.3 Structure de bloc et caractéristiques structurales des lattes de martensite

Les micrographies MET obtenues permettent d'étudier les phases présentes selon plusieurs modes : champ clair, champ sombre et diffraction. Alors que les deux premiers représentent la reconstitution d'une image associée à la diffraction des faisceaux, l'observation du diagramme de diffraction permet d'indiquer localement la présence d'une ou plusieurs phases. Par la loi de Bragg il est possible de retrouver la structure et les paramètres de maille des phases observables dans le diagramme de diffraction.

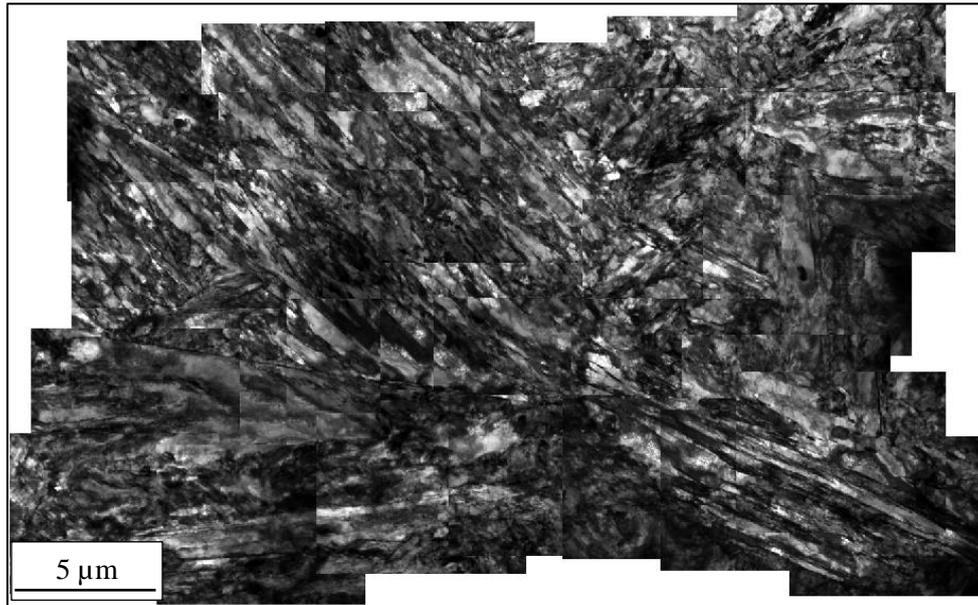


Figure 2.21 : Panorama par MET de la structure de l'acier X17CrNi16-2 (33 clichés).

Dans le cas de l'acier X17CrNi16-2 présenté en Figure 2.21, les lattes de martensite sont facilement observables. La taille des ex-grains austénitiques présents sur cette image est de l'ordre de 25 μm, en accord avec les observations par microscopies optiques.

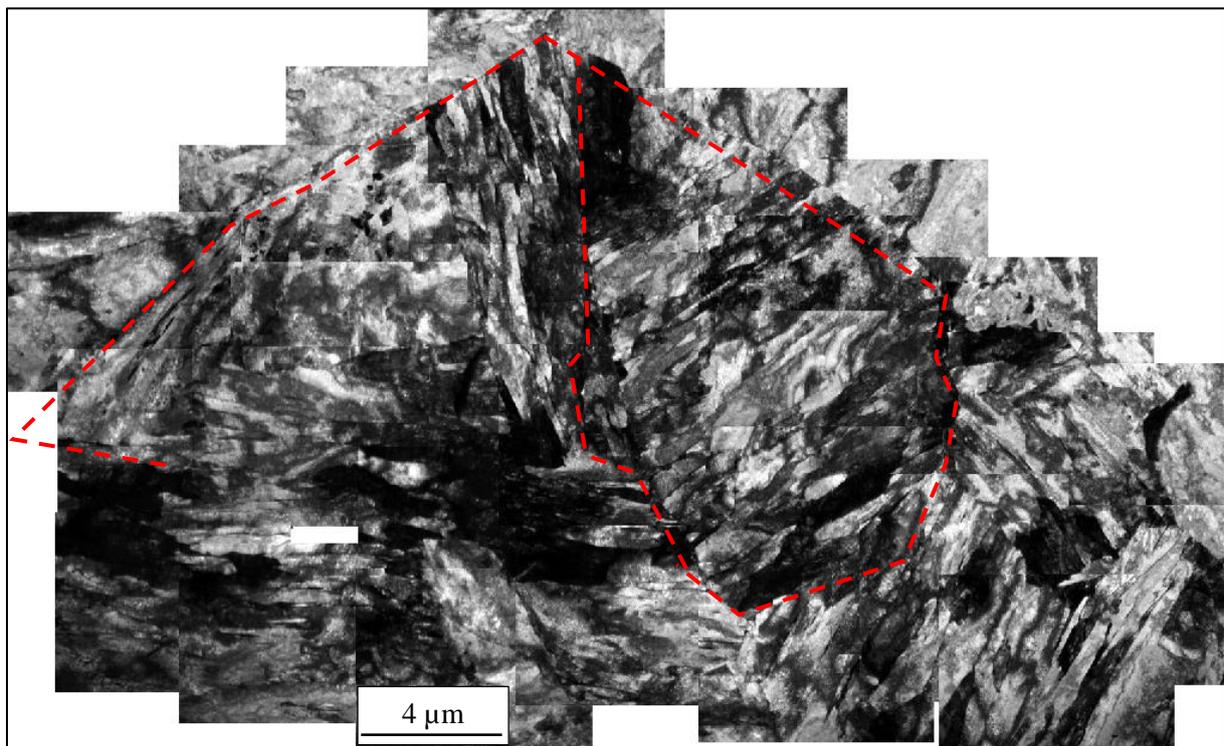


Figure 2.22 : Panorama par MET de la structure du X5CrNiCu15-5 (par MET, 31 clichés) avec en rouge des joints d'ex-grains γ visibles.

Pour l'acier X5CrNiCu15-5 les grains possèdent une dimension de l'ordre de 15 μm , en accord avec les observations optiques (Figure 2.22). Très peu de précipités sont observables et ils sont de petites dimensions (inférieures à 500 nm).

Les analyses MEB-EBSD (réalisées sur une surface équivalente de 20 000 μm^2 environ) permettent de tracer des graphiques de distribution de la taille des lattes, de leur désorientation, et des longueurs et largeurs moyennes des lattes (Figure 2.23). Sur la Figure 2.23 nous observons que 50% des lattes ont des dimensions inférieures à 0,5 μm . La largeur et la longueur moyenne des lattes sont rapportées dans le Tableau 2-11. Les analyses des cartographies EBSD confirment celles des clichés MET : pour les aciers X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5 nous retrouvons des lattes marquées et des grains dont les dimensions varient de 15 à 25 μm .

Ces analyses concordent avec les observations de Maki [Maki 90]. Ce dernier note qu'une augmentation du taux de carbone dans les aciers martensitiques influence la morphologie des lattes. Dans le cas d'un acier martensitique à bas taux de carbone (<0,2%C), des paquets sont clairement observables et s'arrangent de manière à remplir l'intégralité d'un ex-grain d'austénite. Avec l'augmentation du taux de carbone, le parallélisme des lattes n'est plus aussi visible, par conséquent les paquets et blocs deviennent difficilement identifiables.

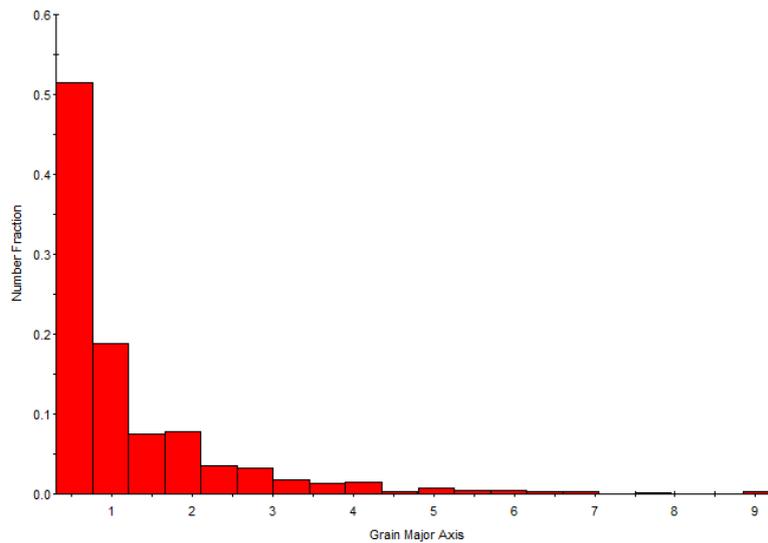


Figure 2.23 : Distribution de la longueur des lattes sur une cartographie de l'acier X17CrNi16-2. 50% des lattes ont une dimension inférieure à 0,5 μm et 20% entre 0,5 μm et 1 μm et donc 30% supérieure à 1 μm (soit une longueur moyenne de 1,21 μm).

Tableau 2-11 : Dimension des lattes en μm .

	X17CrNi16-2	X5CrNiCu15-5
Longueur des lattes (μm)	1,5	1,9
Largeur des lattes (μm)	0,5	0,7

Dans le cas de la martensite, les lattes se caractérisent par des angles de désorientation entre deux phases inférieures à 5% (Annexe IV). L'accommodation des désorientations entre lattes de martensite étant possible par la présence de dislocations, appelées Dislocations Géométriquement Nécessaires (GND), une densité moyenne de dislocations peut être déterminée connaissant les angles de désorientation

[Pešička03]. Le caractère nécessaire de cette population de dislocations peut être illustrée dans le cas d'un polycristal (Figure 2.24a). Si chaque grain se déforme indépendamment des autres, des vides et des chevauchements apparaissent (Figure 2.24b). L'introduction de dislocations géométriquement nécessaires assure la compatibilité de la déformation (Figure 2.24c et d). Dans notre cas, cet effet est néanmoins atténué par les déformations plastiques liées à la formation de la martensite.

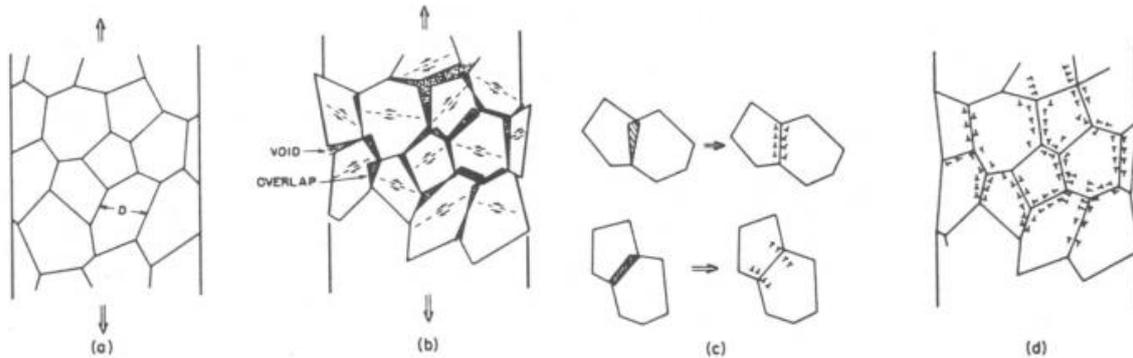


Figure 2.24 : Mécanisme d'accumulation de GND au niveau de joints de grains lors d'une déformation plastique [De Sansal 07].

Tableau 2-12 : Densité de dislocations GND par mètre carré.

	X17CrNi16-2	X5CrNiCu15-5
Densité (10^{14} m^{-2})	1,8	1,2

Les résultats obtenus à partir de l'imagerie EBSD et des clichés traités à l'aide du logiciel *TSL OIM® Analyses* permettent d'observer que les densités de dislocation de type GND sont du même ordre de grandeur pour les deux aciers (Tableau 2-12). Ces résultats sont en accord avec la littérature qui nous indique qu'à l'issue des transformations martensitiques ou bainitiques, les densités de dislocations varient entre $5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ et $1 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$.

2.3 - Caractérisation nanostructurale par MET

2.3.1 Densité de dislocations intra-lattes (IDB)

Par la suite nous nous intéresserons aux caractéristiques nano-structurales des alliages considérés. A partir des observations aux échelles les plus fines obtenues par MET (Figure 2.24) il est possible de déterminer les densités de dislocations IDB (par la méthode des grilles, Annexe IV). Les résultats présentés dans le Tableau 2-13 montrent une densité de dislocations équivalente pour les deux aciers.

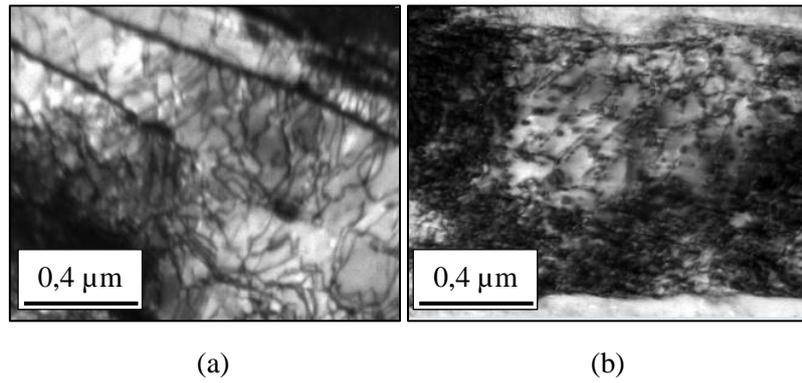


Figure 2.25 : Dislocations observées par MET pour l'acier (a) X17CrNi16-2 et (b) X5CrNiCu15-5.

Tableau 2-13 : Densité de dislocations IDB par mètre carré.

	X17CrNi16-2	X5CrNiCu15-5
Densité (10^{14} m^{-2})	4.5 ± 0.9	4.8 ± 0.6

Pour les deux aciers, la densité de dislocations IDB est plus élevée par rapport à la densité de dislocations GND, jusqu'à 4 fois supérieure dans le cas de l'acier X5CrNiCu15-5. Pour ce dernier, le nombre total de dislocations ainsi que les caractéristiques de la précipitation peuvent être reliés à la dimension des ex-grains mesurés. Le nombre plus élevé de dislocations, couplées avec une fine précipitation incohérente avec la matrice (voir ci-dessous, § 2.3.3), sont des facteurs limitant la croissance des grains au profit de la germination, et donc une dimension de grains plus faible.

2.3.2 Structure cristallographique de la martensite

La structure cristallographique de la martensite est quadratique centrée. Les paramètres de maille de la martensite a et c dépendent des éléments d'insertion et plus particulièrement du carbone [Kurdjumov 60]. Pour l'acier X17CrNi16-2, les clichés de diffraction issus des analyses MET (Figure 2.26a) nous permettent d'obtenir les paramètres de maille suivants : $a = 0,281 \text{ nm}$ et $c = 0,294 \text{ nm}$.

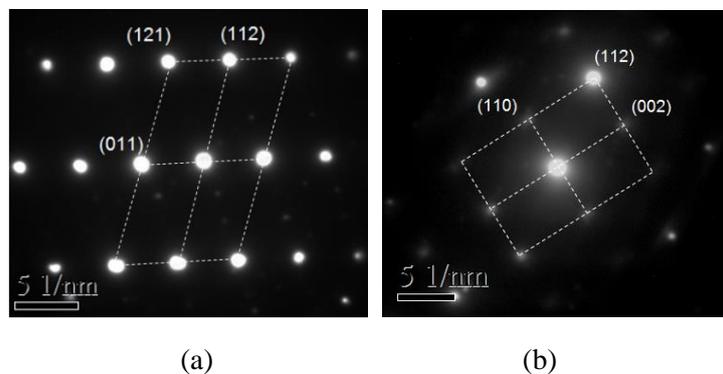


Figure 2.26 : Clichés de diffraction de la matrice martensitique de l'acier (a) X17CrNi16-2 et (b) X5CrNiCu15-5.

Les études de Kurdjumov ont montré l'existence d'une relation linéaire (Figure 2.27) entre ces paramètres et le taux de carbone présent dans l'alliage. L'acier X17CrNi16-2 possédant des teneurs en carbone élevées (0,17%), l'hypothèse est faite que la théorie de Kurdjumov s'applique en négligeant d'autres éléments, dont l'influence est très supérieure au carbone. Les paramètres de maille théorique sont $a = 0,285$ nm et $c = 0,289$ nm, soit une différence importante par rapport aux résultats expérimentaux issus d'un alliage contenant d'autres éléments d'addition.

Le taux de carbone étant faible pour le X5CrNiCu15-5 ($C\% = 0,027$), les modèles de Kurdjumov indiquent des paramètres de maille théoriques équivalents de $a = 0,285$ nm et $c = 0,286$ nm. Les résultats expérimentaux (Figure 2.26b) donnent $a = 0,285$ nm et $c = 0,288$ nm, proches des valeurs issues de la simulation de Kurdjumov.

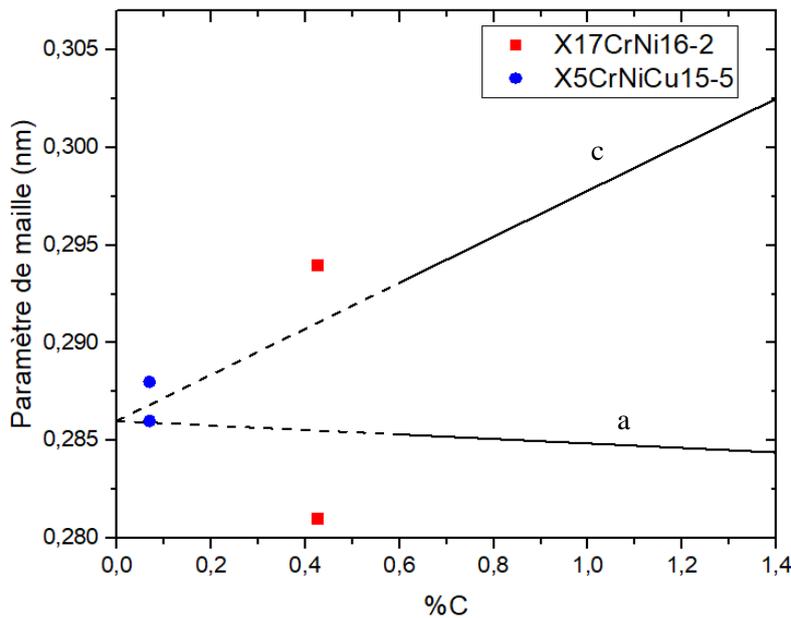


Figure 2.27 : Relation entre les paramètres de maille de la martensite a et c et le taux de carbone [Kurdjumov 60] et les résultats expérimentaux obtenus.

En portant les résultats expérimentaux sur la représentation de Kurdjumov (Figure 2.27), nous observons une corrélation approximative de nos données expérimentales avec le paramètre théorique a . En revanche, la différence avec le paramètre théorique c , est plus importante. La différence s'explique par la présence d'autres éléments d'alliage comme le Cr et Ni notamment qui ne sont pas considérés dans la théorie de relation linéaire des paramètres de maille de Kurdjumov.

La différence la plus importante observable entre la théorie de Kurdjumov et les essais expérimentaux, se situe au niveau de l'acier X17CrNi16-2. La présence importante de chrome en insertion dans la matrice (17% de chrome initialement) semble être la cause de la non-représentabilité de la théorie de Kurdjumov dans le cas de cet acier martensitique.

2.3.3 Etat de la précipitation

L'état de précipitation a été caractérisé d'une part à partir des clichés de diffraction et d'autre part, par une analyse chimique issue de mesures en EDS. Les analyses des clichés de diffraction pour l'acier X17CrNi16-2 permettent de confirmer la structure cfc des précipités de $Cr_{23}C_6$ en accord avec les

données de la littérature. La Figure 2.28 présente également la diffraction associée à la phase martensitique (α'). Notons que les réseaux cristallins du précipité et de la matrice se superposent dans les directions $\langle 111 \rangle_{\alpha'}$ et $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ indiquant que le précipité est cohérent avec la matrice. Ces clichés permettent également de préciser le paramètre de maille du carbure $a = 1,064 \pm 0,005$ nm.

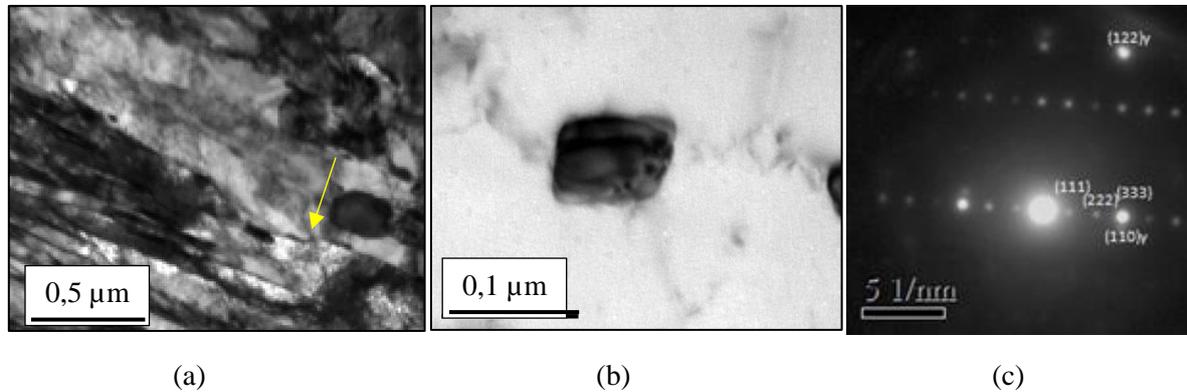


Figure 2.28 : (a) Précipités inter-lattes de Cr_{23}C_6 observés pour l'acier X17CrNi16-2 (b) Précipité cohérent de Cr_{23}C_6 observé pour l'acier X17CrNi16-2 et (c) cliché de diffraction des précipités.

La densité de la précipitation inter-latte est relativement faible, proche de 0,32 précipité par μm^2 . Les plus gros carbures ont une dimension maximale de 0,25 μm tandis que les précipités sont majoritairement sous une forme sphérique et d'une dimension moyenne de 100 nm.

Les différents clichés de diffraction indiquent que les carbures de dimension inférieure à 100 nm sont globalement cohérents ou semi-cohérents avec la matrice martensitique. Les carbures d'une taille supérieure à 150 nm sont le plus souvent incohérents (Tableau 2-16).

Une précipitation de ferrite- δ est également observable. Les précipités possèdent des dimensions importantes ($>6\mu\text{m}$, Figure 2.29), et sont incohérents avec la maille martensitique.

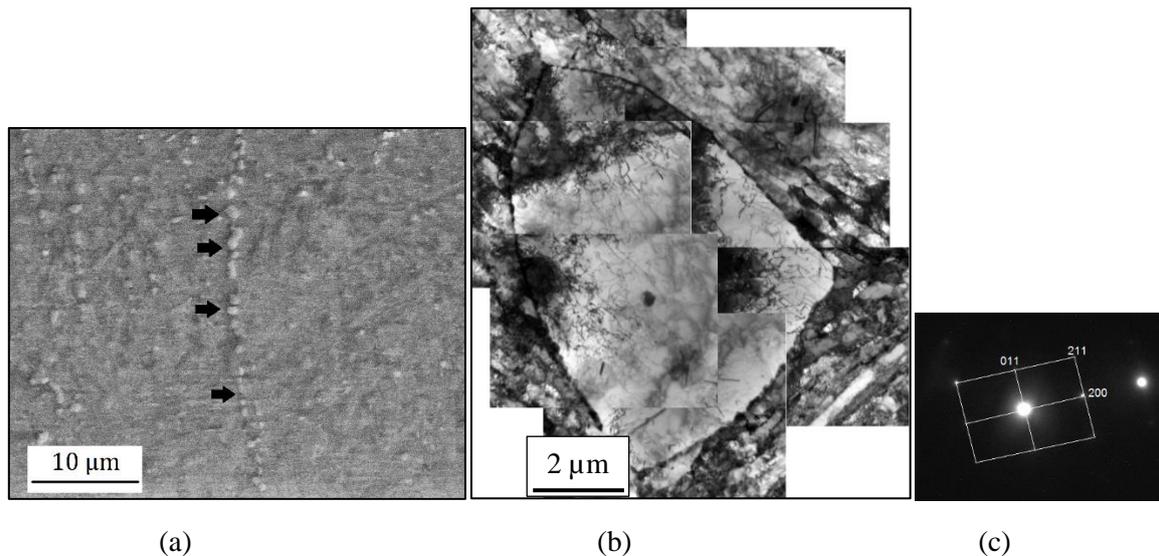


Figure 2.29 : Ferrite- δ observée pour l'acier X17CrNi16-2 (a) par MEB (b) par MET et (c) cliché de diffraction des précipités.

Dans le cas du X5CrNiCu15-5, les observations MET révèlent la présence de précipités de taille moyenne proche de 200nm et les analyses des clichés de diffraction (Figure 2.30) permettent de confirmer l'existence de précipités de NbC (*cfc*) prédits dans la littérature (généralement issus de l'élaboration) et de préciser leur paramètre de maille : $a = 0.437 \pm 0.02$ nm. La présence des précipités de NbC est confirmée par les analyses EDS effectuées au MET (Figure 2.31).

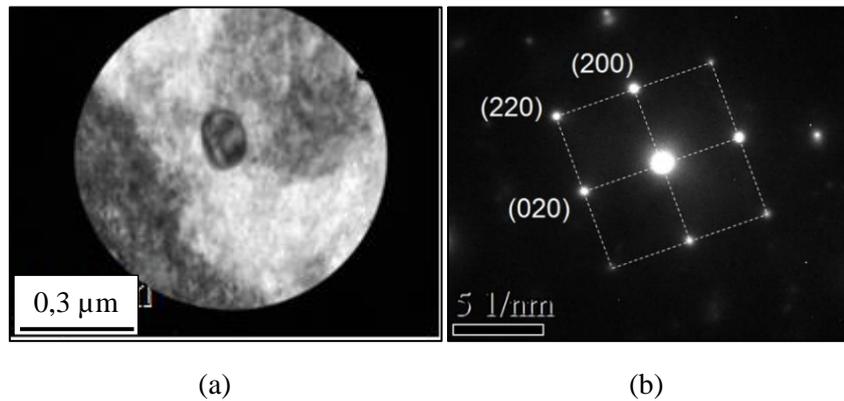


Figure 2.30 : (a) Précipité de NbC observé pour l'acier X5CrNiCu15-5 et (b) cliché de diffraction des précipités.

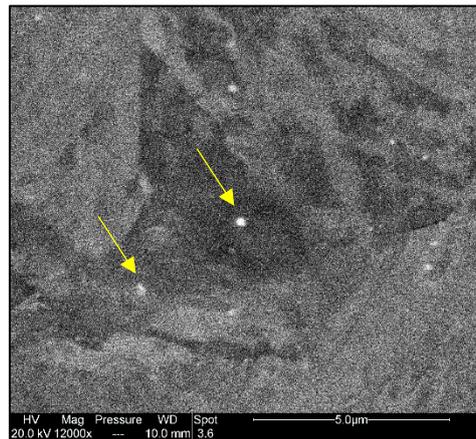


Figure 2.31 : Carbures de niobium (en blanc) observés au MEB.

Les images MEB nous permettent également d'établir une densité moyenne de 0,1 précipités/ μm^2 .

Tableau 2-14 : Répartition en masse des éléments observés par MEB-EDS sur le X5CrNiCu15-5 (Figure 2.31).

	C	Mn	Mg	Nb	Mo	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu
Précip.	3,69	0,38	2,25	52,08	2,69	1,92	6,59	23,41	1,43	1,06
Matrice	0,027	0,75	-	0,18	0,26	-	14,84	75,72	4,88	3,01

La littérature [Couturier 16] indique que dans nos conditions de traitement thermique (austénitisation à 950-1000°C) le précipité thermodynamiquement le plus stable est le carbure de niobium (NbC) en accord avec les calculs de ThermoCalc. Le titane, le niobium et le vanadium possèdent la caractéristique

de retarder la formation et la croissance des carbures $M_{23}C_6$ par la formation de précipités NbC finement dispersés dans la matrice.

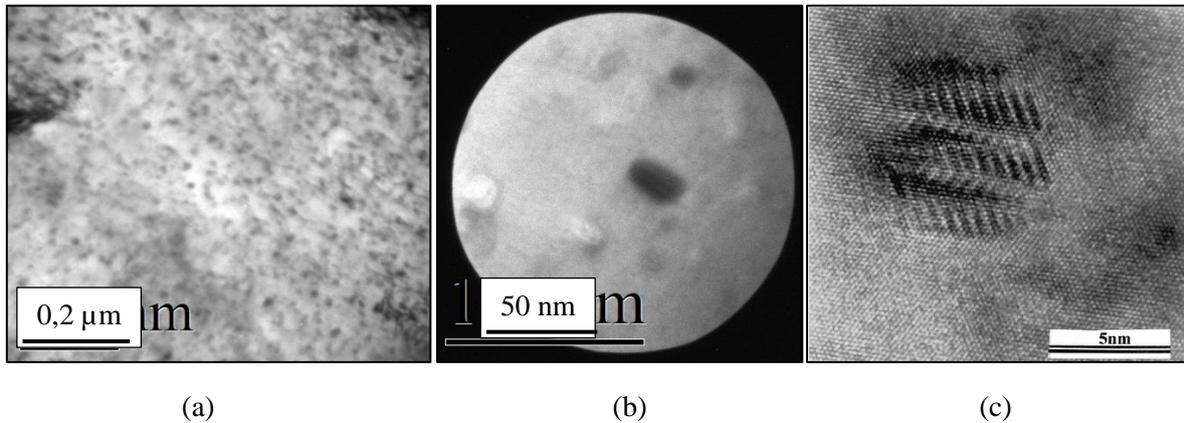


Figure 2.32 : (a) Localisation des précipités de cuivre au sein d'une latte martensitique et (b) précipité de cuivre pour le X5CrNiCu15-5. (c) Précipité de cuivre observé par MET haute résolution [Habibi 02].

Les observations MET permettent de mettre en évidence la présence d'une précipitation nanométrique (Figure 2.32). La résolution du microscope étant à sa limite, il n'est pas possible d'analyser plus précisément cette phase. Néanmoins la dimension (<20 nm) ainsi que la morphologie sont assez caractéristiques de la précipitation de cuivre (Ni_3Cu) observée dans différentes études portant sur les aciers à durcissement secondaire (17-4PH et 15-5PH) [Hsiao 02, Habibi 02].

Synthèse sur la caractérisation microstructurale

La caractérisation multi-échelle de l'état métallurgique des deux aciers nous a donc permis de quantifier les différences entre les deux aciers considérés. L'analyse de la composition chimique fait apparaître les principales différences entre les nuances. Celles-ci résident dans une teneur en carbone élevée pour le X17CrNi16-2 et au contraire, une faible teneur en carbone avec davantage d'éléments d'alliage pour l'acier X5CrNiCu15-5. Pour ce dernier, l'addition de Cu est responsable de son caractère à durcissement secondaire. Le X17CrNi16-2 enfin possède un taux inférieur en éléments d'alliage, à part le chrome qu'il possède en taux élevé. Ces différences, ajoutées entre autres à chacun des traitements d'austénitisation et de revenu effectués sur les aciers, entraîne la formation d'une microstructure particulière pour chaque acier.

Le logiciel ThermoCalc a permis de prédire, grâce à une base de données la nature des phases en présence. Dans un second temps, nous nous sommes efforcés de confronter les résultats issus des simulations avec une analyse des aciers selon une approche multi-échelle. La caractérisation a été rendue possible par diverses techniques (microscopie optique, MEB, MET, ...). Les Tableau 2-15 et Tableau 2-16 synthétisent les résultats obtenus à travers les différentes caractérisations. Les différences se retrouvent principalement au niveau de la morphologie des lattes martensitiques et de l'état de précipitation. Les lattes martensitiques sont de plus petites dimensions dans le cas du X17CrNi16-2 et une fine précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ intra-latte est présente. Dans le cas du X5CrNiCu15-5, la précipitation reste faible (principalement de NbC). Une fine précipitation de cuivre est également présente et se répartit de façon homogène dans les lattes martensitiques. Cette précipitation serait à l'origine du caractère de durcissement secondaire de cette nuance. Les autres paramètres métallurgiques

(densité de dislocation IDB, taux inclusionnaire, ...) ne montrent pas de distinctions notables entre les deux nuances étudiées.

Par la suite nous chercherons à caractériser le comportement des aciers par une approche mécanique et une approche électrochimique, dans le but d'identifier les relations microstructure-propriétés.

Tableau 2-15 : Synthèse des paramètres de maille des structures présentes.

	X17CrNi16-2		X5CrNiCu15-5	
Martensite	a = 0,281 nm / c = 0,294 nm		a = 0,286 nm / c = 0,287 nm	
Précipités	Cr ₂₃ C ₆ a = 1,064 ± 0.005 nm	Ferrite-δ a=0,286 nm	NbC a = 0,437 ± 0,020 nm	Ni ₃ Cu
Dimension	≈ 100-200 nm	>10 μm	≈ 100 nm	≈ 20 nm
Densité de précipités	0,32 μm ⁻²	-	0,08 μm ⁻²	-
Taux de cohérence	Inter latte : incohérent Latte et jdg : 0,02°	Incohérent	Incohérent	Semi-cohérent

Tableau 2-16 : Tableau synthétique des différents paramètres structuraux.

	Inclusions				Phase martensitique			Dislocation		
	Sulfure (A)	Alumines (B)	Silicate (C)	Oxyde (D)	Taille de grains	Lattes Longueur L Largeur l	Paramètre de maille	ρ_{GND}		ρ_{IDB}
	Longueur (μm)	Longueur (μm)	Longueur (μm)	Diamètre (μm)	Diamètre (μm)	Dimension (μm)	(nm)	(10^{14} m^{-2}) Par EBSD	(10^{14} m^{-2}) Par DRX	(10^{14} m^{-2}) Par MET
X17CrNi16-2	< 37	< 184	/	< 19	22,0	L=1,54 l=0,49	a = 0.281 c = 0.294	1,8 ± 0,05	0.42	4.5 ± 0.9
X5CrNiCu15-5 (15-5 PH)	< 37	< 17	/	< 13	13,3	L=1,97 l=0,69	a = 0.285 c = 0.289	1,2 ± 0,05	4.95	4.8 ± 0.6

	Contrainte	Précipitation				
		Localisation	Rayon	Taux de désaccord	Nature	Paramètre de maille
	(MPa)		(μm)			(nm)
X17CrNi16-2	166	Intra-latte	0,3 ± 0,05	0,02	M ₂₃ C ₆	a = 1,064 ± 0,005
		JDG/JDL	0,08 ± 0,05	<i>Incohé.</i>	Ferrite- δ	
		JDG/JDL			Austénite	a = 0,385
X5CrNiCu15-5 (15-5 PH)	383	Intra-latte	0,05 ± 0,02	<i>Incohé.</i>	NbC	a = 0,437 ± 0,02
			< 0,02	<i>Semi.cohé.</i>	Ni ₃ Cu	

3 – Comportement mécanique

Dans ce chapitre sont données les propriétés mécaniques élémentaires transmises par le fournisseur des aciers ou obtenues par microdureté, ainsi que les premiers résultats de la caractérisation tribologique.

3.1 - Propriétés mécaniques

Plusieurs paramètres permettent de mesurer l'aptitude à la résistance mécanique d'un matériau. Ceux-ci peuvent être obtenus par un essai de traction (norme NFEN ISO 6892-1). Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que :

- la résistance maximale (R_m) avant l'apparition du phénomène de striction ;
- la charge à la rupture correspondant à la contrainte avant rupture du matériau ;
- la limite d'élasticité conventionnelle ($R_{p0.2}$) : permet de déterminer la limite élastique en se plaçant à une déformation plastique de 0,2% ;
- l'allongement à rupture (A) déformation nominale (allongement divisé par la longueur initiale) exprimée en % ;
- le coefficient de striction (Z) qui traduit la réduction de section après rupture exprimée en %. Celui-ci s'obtient après examen des faciès de rupture.

Tableau 2-17 : Propriétés mécaniques des aciers étudiés (Certificat matière Aubert&Duval Annéexe IX).

	R_m (MPa)	R_{p0.2} (MPa)	A(%)	Z(%)
X17CrNi16-2	962	801	19,5	63
X5CrNiCu15-5	1143	1115	17	69

Les éprouvettes des essais de traction sont découpées selon le sens longitudinal. Selon le Tableau 2-17, nous observons une différence de comportement entre ces deux nuances d'acier. La résistance maximale, la charge à la rupture et le coefficient de striction sont plus élevés pour le X5CrNiCu15-5. Le caractère d'acier à durcissement secondaire de cet alliage s'observe à travers ces mesures.

3.2 - Dureté

Les résultats présentés dans le Tableau 2-18 permettent de comparer les duretés obtenues en laboratoire et celles fournies par Aubert&Duval. Une différence de 40 HB est observable entre les deux méthodes et ce, pour chaque nuance.

Tableau 2-18 : Dureté Brinell (norme NFEN ISO 6506-1) pour des échantillons d'acier.

	X17CrNi16-2	X5CrNiCu15-5
Dureté (HB)	311	380
Dureté Aubert & Duval (HB)	281-295	341-344

3.3 - Tribologie

La Figure 2.33 présente la variation du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour les deux aciers passivés naturellement durant plus d'une semaine. L'acier X17CrNi16-2 montre une stabilisation de sa valeur de friction autour de 0,45. La nuance X5CrNiCu15-5 montre une importante augmentation du coefficient de friction atteignant approximativement une valeur de 0,8 après 500 cycles puis une stabilisation autour de la valeur de 0,65.

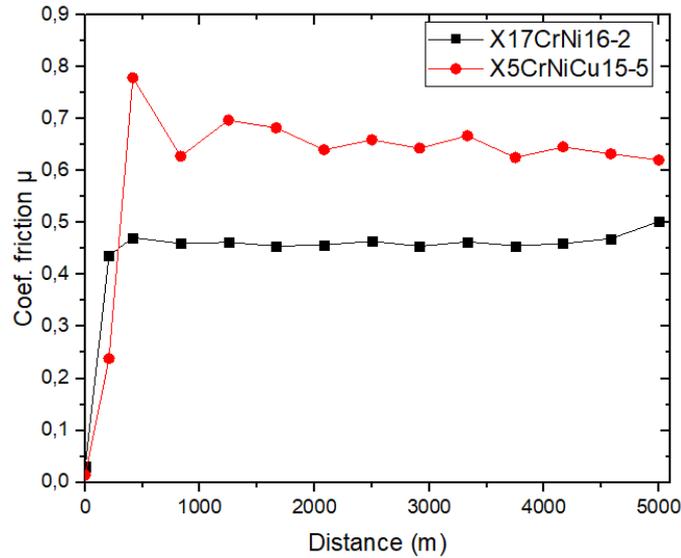


Figure 2.33 : Variation du coefficient de frottement pour un test d'usure.

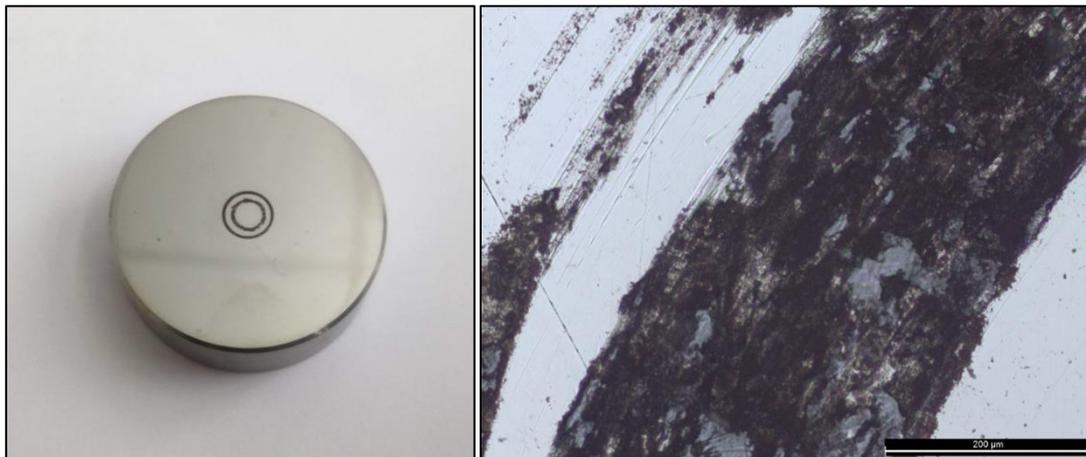


Figure 2.34 : Echantillon de X17CrNi16-2 et empreinte à l'issue du test tribologique.

La Figure 2.34 montre en effet un profil de l'empreinte à l'issue de l'essai, avec une variation de la profondeur entre 2 μm et 6 μm , avec une largeur d'empreinte supérieure à 200 μm . Cela suggère l'hypothèse d'un phénomène d'écrasement de la bille ayant pour conséquence de répartir les efforts de manière non-homogène et de déformer l'empreinte. Or le coefficient de frottement se définit comme le rapport entre la force tangentielle et la charge appliquée. Au cours de l'essai les conditions d'effort peuvent évoluer et ainsi influencer sur le coefficient de frottement. En raison d'un niveau de charge non

homogène la distribution des contraintes à la surface de contact peut évoluer d'un point à un autre : le coefficient de frottement représente ainsi seulement une moyenne des coefficients de frottement en ces points [Al Karaishi 91]. Afin de palier ce phénomène il pourrait être suggérer d'utiliser des billes possédant une dureté supérieure (ex : alumine).

Le coefficient de frottement moyen n'est pas une caractéristique intrinsèque du matériau [Godet 83]. Il n'existe pas de règle générale d'évolution du coefficient de frottement en fonction des paramètres de sollicitation dans le cas des aciers inoxydables. Cependant, les fluctuations de ce coefficient au cours d'un essai permettent de renseigner sur les éventuelles modifications du régime d'usure et permettent aussi de préciser les phénomènes mis en jeu.

Synthèse sur le comportement mécanique

Cette partie nous a permis de comparer les nuances d'aciers choisis vis-à-vis de leur comportement mécanique. Il est possible d'observer un comportement différent entre le X5CrNiCu15-5 et le X17CrNi16-2. Le caractère à durcissement secondaire (principalement causé par l'ajout de Cu dans l'alliage, en solution solide car non observé au MET), entraîne une augmentation des caractéristiques mécaniques telles que la charge à rupture et la dureté. Il a en effet été observé précédemment (cf. §A.3.2) une densité de dislocation supérieure pour cette nuance. Ces deux éléments semblent être les facteurs reliant la structure et les propriétés.

4 – Comportement électrochimique des substrats

Dans cette partie nous présenterons les résultats finalisant la caractérisation par le comportement électrochimique des substrats. Cette étude permettra une meilleure compréhension de l'impact de la métallurgie des aciers inoxydables martensitiques sur la tenue à la corrosion.

4.1 – Optimisation du traitement de passivation forcée (cas du X17CrNi16-2)

Afin de comparer le comportement électrochimique des nuances d'aciers inoxydables martensitiques, l'état de surface initial doit être identique et reproductible. Pour cela un traitement de passivation forcée en milieu acide (50% en volume HNO_3 + eau Milli-Q) est effectué. Dans cette partie il s'agit d'optimiser la durée de ce traitement afin d'aboutir à un état de référence répétable, qui se traduira par des courbes de polarisation d'allure similaire lors d'une exposition en milieu chloruré.

Les Figure 2.35a et b montrent les essais de voltammétrie linéaire en eau de mer artificielle simplifiée. La Figure 2.35a présente les courbes de polarisation obtenues en eau de mer artificielle après différentes durées de passivation forcée. Un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles est observé lorsque la durée du traitement de passivation forcée augmente. Jusqu'à 4h de traitement, les courbes de polarisation montrent une augmentation régulière de la densité de courant pour de faibles surtensions anodiques. Pour un traitement de 6h, la densité de courant de corrosion est très faible, inférieure à $1 \cdot 10^{-7}$ A/cm² et un domaine passif devient visible. Celui-ci se caractérise par une stabilisation de la densité de courant pour un intervalle en potentiel de -0,35 à -0,05 V/SCE. Une brutale augmentation de la densité de courant est observée pour les fortes surtensions anodiques traduisant le phénomène de corrosion localisée par piqûres (observé à partir de 0,25 V/SCE environ). Néanmoins le film passif apparaît instable, la courbe de polarisation montrant de nombreux décrochages associés à l'amorçage de piqûres métastables (sans toutefois pouvoir les distinguer des oscillations dues à la stabilité du potentiostat, pour des valeurs de densité de courant aussi faibles ($< 10^{-8}$ A/cm²)). A la suite d'un traitement de 8h, nous obtenons une meilleure stabilité, jusqu'au potentiel de piqûration situé vers 0,25 V/SCE.

Les essais ont également été répétés afin de vérifier la reproductibilité des courbes de polarisation suite à une pré-passivation de 8h (Figure 2.35b). La superposition des courbes montre une allure comparable suggérant que le traitement de passivation permet d'obtenir une surface initiale reproductible.

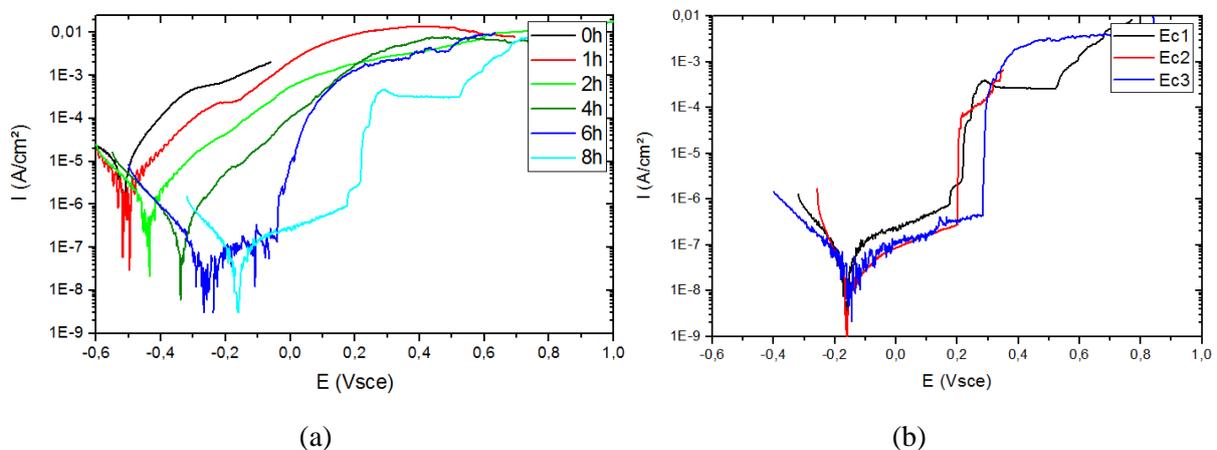
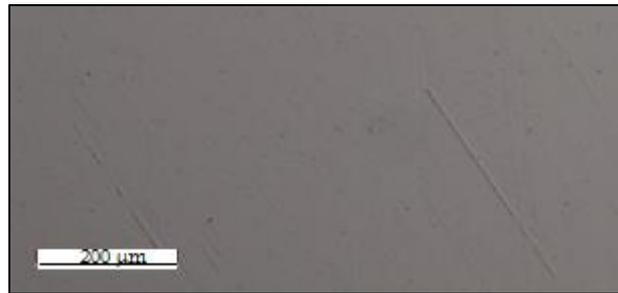


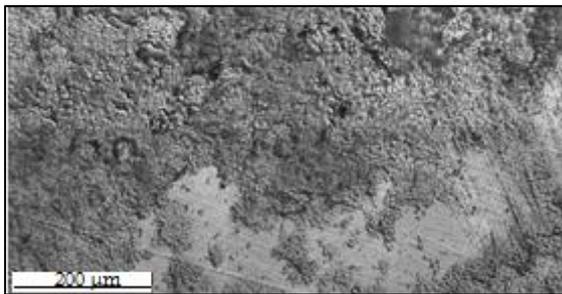
Figure 2.35 : Courbes de polarisation en eau de mer artificielle pour des échantillons ayant subi un traitement de passivation forcée de (a) différentes durées et (b) répétabilité du traitement de 8h.

Pour approfondir les mécanismes mis en jeu lors des essais de polarisation, la surface des échantillons est systématiquement observée au microscope optique après les tests de polarisation. Quelles que soient les durées de traitements de passivation sélectionnées, la surface ne présente pas de défauts (Figure 2.36a).

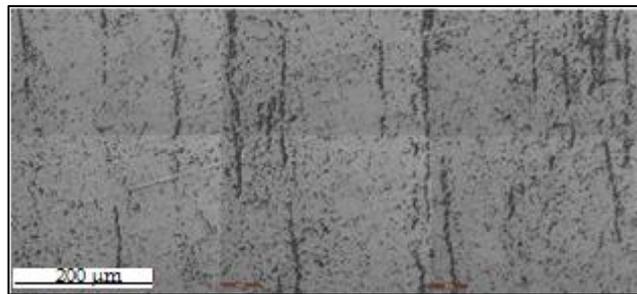
A l'issue des traitements de polarisation, la surface des échantillons passivés sur des durées courtes présente un faciès de dégradation qui se répartit de manière quasi uniforme sur toute la surface exposée au milieu corrosif comme le montre la Figure 2.36b (2 h). A la suite d'un traitement de passivation de 8h, la surface montre uniquement des signes de corrosion localisée révélatrice d'une corrosion par piqûres. Dans le cas d'un traitement de 8h (Figure 2.36c), des piqûres de dimension inférieure au micromètre s'accumulent en bande le long de la direction de laminage. La localisation des piqûres semble ainsi suggérer la présence d'hétérogénéités structurales. Cette localisation des piqûres semble suivre préférentiellement la ferrite- δ .



(a)



(b)



(c)

Figure 2.36 : Surface de l'échantillon X17CrNi16-2 (a) après une immersion de 8h en milieu HNO_3 (b) après un test de polarisation en eau de mer artificielle pour un traitement de passivation de 2h et (c) 8h.

Différents paramètres sont caractéristiques du comportement électrochimique (potentiel de corrosion, densité de courant de corrosion) et nous informent sur l'impact du traitement de passivation sur la formation du film passif.

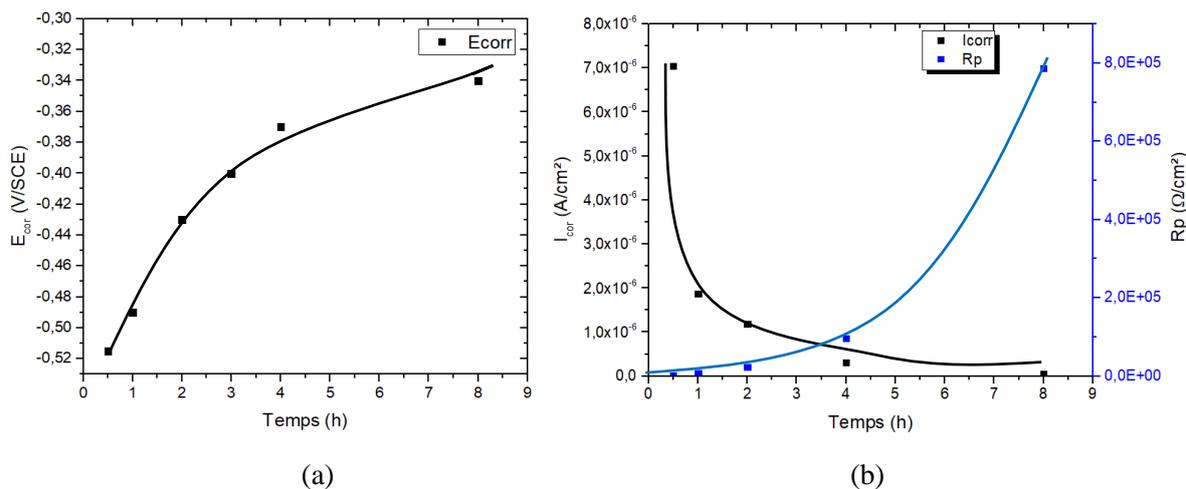


Figure 2.37 : Evolution du (a) potentiel de corrosion E_{corr} , (b) de la densité de courant de corrosion i_{corr} et résistance de polarisation R_p en fonction de la durée de traitement de passivation dans le cas du X17CrNi16-2.

Les Figure 2.37 a et b montrent les évolutions du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion en fonction du temps de passivation, déterminées à partir des courbes de polarisation. Nous notons un anoblissement rapide du potentiel de corrosion des échantillons ayant subi une passivation forcée à des durées plus longues, ceci s'accompagnant d'une diminution importante de la densité de courant de corrosion. Après quatre heures de passivation forcée, l'évolution du potentiel de corrosion en eau de mer devient plus lente et la densité de courant de corrosion tend vers une valeur constante. Ces différents éléments montrent l'existence d'un film passif « stable » formé pour les traitements de passivation forcée les plus longs (> 6 h).

L'étude de l'impact de la durée de passivation forcée sur le comportement électrochimique des aciers en milieu marin a permis de mettre en évidence l'existence d'un domaine de passivation pour des durées de traitement de passivation supérieures à 6h. Les observations au microscope optique montrent un mécanisme de corrosion localisée, visible par la disposition linéaire des sites de piqûration. Les analyses par MET (cf. §1.3) ont permis d'identifier les précipités de ferrite- δ comme les sites d'amorçage de la corrosion localisée. Nous concluons qu'un traitement de passivation forcée de 8h permet d'obtenir une passivation répétable et reproductible de la surface des aciers.

Nous avons également comparé l'impact sur le comportement électrochimique en milieu chloruré entre une passivation forcée et la formation d'un film passif natif. Dans ce dernier cas, le film passif se forme naturellement à l'air pendant une semaine. La Figure 2.38 montre la différence de comportement électrochimique en milieu marin entre un acier passivé durant 8h et un acier passivé naturellement au bout d'une semaine. Les potentiels de corrosion E_{corr} sont très proches, mais les densités de courant mesurées sont plus importantes dans le cas de l'acier passivé naturellement. On note que la branche anodique de l'acier passivé à l'air semble traduire une dégradation plus rapide et une instabilité du film passif. Cela suggère que la passivation de l'acier à l'air est très lente et qu'ainsi les caractéristiques du film sont insuffisantes pour assurer une protection efficace de l'acier. Le potentiel de piqûre est également différent : il est proche de 50 mV/SCE contre 225 mV/SCE après la passivation. Ceci va aussi dans le sens d'un film moins protecteur.

Le traitement de passivation de 8h en milieu HNO_3 semble ainsi approprié dans le cadre de l'étude du film passif pour des aciers avant nitruration. Une meilleure stabilité, ainsi qu'un potentiel de piqûration plus positif permettent de maximiser les performances de résistance à la corrosion de la nuance. Dans le

cas du X5CrNiCu15-5, un comportement similaire est observé indiquant la nécessité d'appliquer le traitement pour les deux nuances (Figure 2.39).

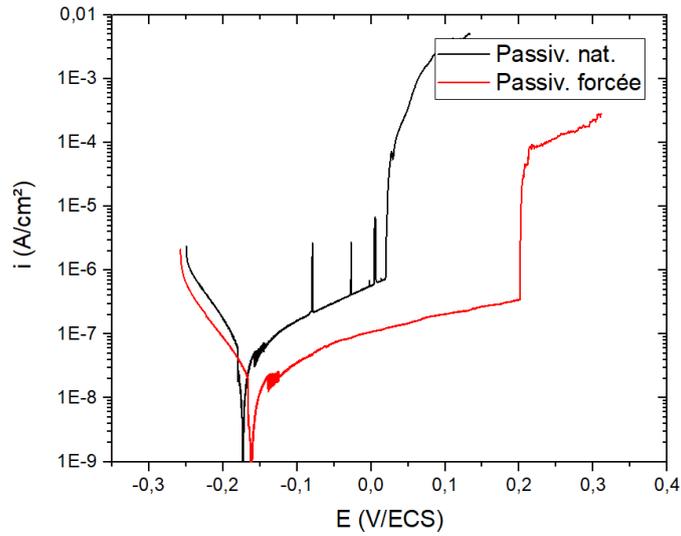


Figure 2.38 : Courbes de polarisation en eau de mer artificielle pour des échantillons de X17CrNi16-2 ayant subi un traitement de passivation forcée (8h) ou passivé naturellement (1 semaine).

Par la suite lors de nos analyses portant sur la caractérisation des aciers à l'état brut, tous les échantillons seront préalablement passivés pendant une durée de 8h en milieu HNO₃.

4.2 - Comparaison du comportement à la corrosion des aciers en milieu chloruré

La Figure 2.39 présente les courbes de polarisation des aciers inoxydables martensitiques. Elles sont relativement proches, ce qui indique que la réactivité des matériaux selon le protocole mis en œuvre est comparable.

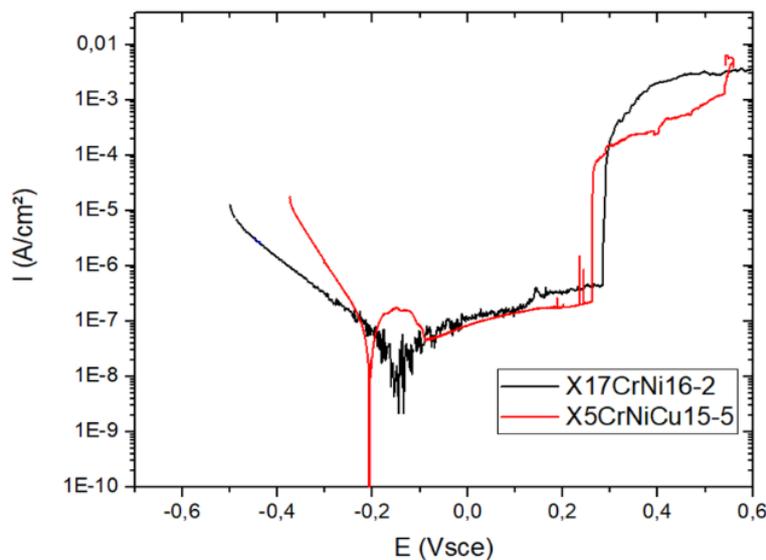


Figure 2.39 : Courbes de polarisation lors des tests en eau de mer artificielle, comparaison entre X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5 (passivation forcée).

Certaines différences apparaissent au vu de la Figure 2.39. Une pente différente dans le domaine cathodique suggère que les caractéristiques des films passifs sont différentes entre les deux nuances. Sur le X5CrNiCu15-5, on note également la présence d'un pic d'activité. Les valeurs de E_{corr} sont proches ($E_{\text{corr}_{\text{X17}}} \approx -0,2 \text{ V/SCE}$; $E_{\text{corr}_{\text{X5}}} \approx -0,15 \text{ V/SCE}$) ainsi que les valeurs des densités de courants de corrosion au niveau du domaine passif. Enfin les potentiels de piqûres sont également similaires. La comparaison des courbes de polarisation permet de conclure que la résistance à la corrosion par piqûre est équivalente pour les deux nuances, mais à partir de cinétiques de formation du film passif différentes.

L'état de surface des échantillons corrodés est présenté en Figure 2.40. Des piqûres microscopiques de l'ordre du micron se forment. Dans le cas du X17CrNi16-2 elles s'accroissent de façon linéaire, dans la direction de laminage. Dans le cas du X5CrNiCu15-5 elles sont réparties de façon homogène sur toute la surface.

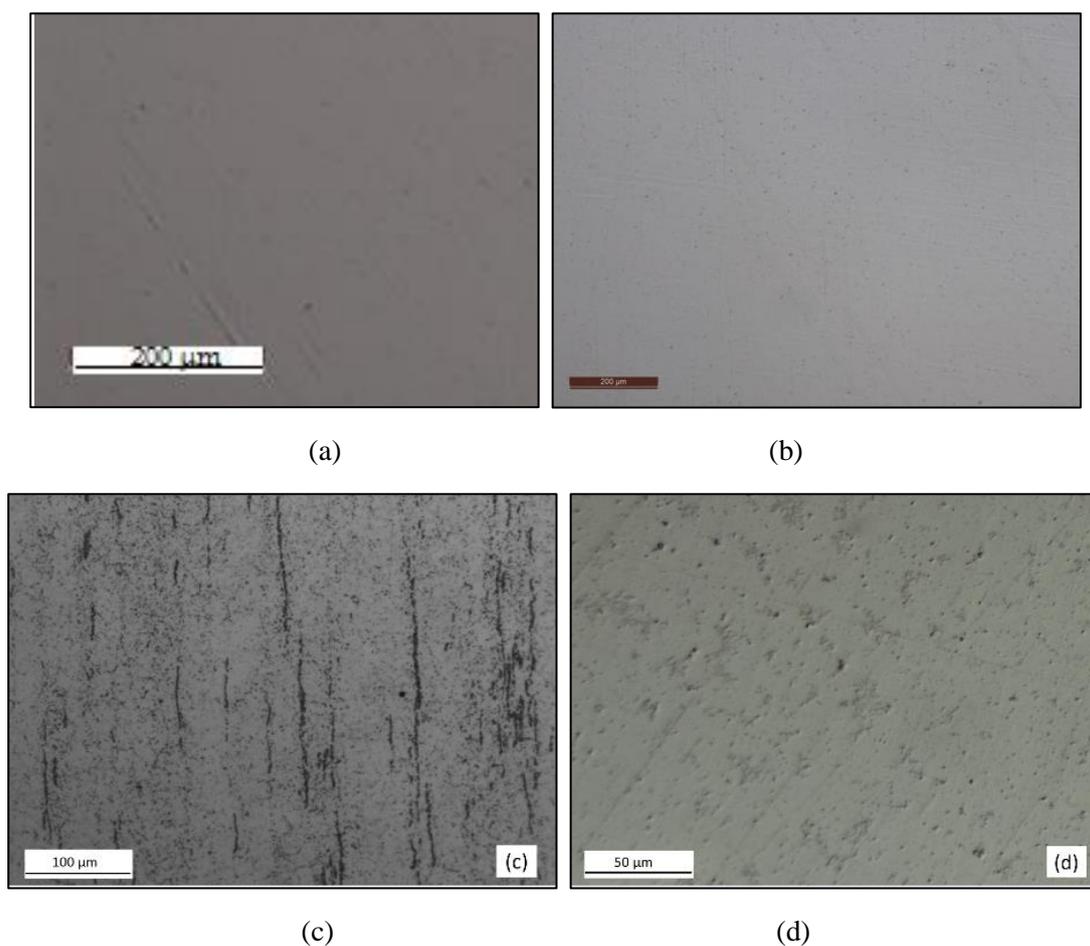


Figure 2.40 : Observations par microscopie optique (a) avant traitement de polarisation et (b) après une immersion de 8h en milieu HNO_3 (X17CrNi16-2) ; et piqûres observées après test de voltammétrie pour (c) X17CrNi16-2 (d) X5CrNiCu15-5.

Le comportement en corrosion peut être relié aux différentes hétérogénéités microstructurales (cf. §III.1). Une piqûration microscopique et linéaire est observée pour l'acier X17CrNi16-2 et peut être reliée à la présence de ferrite- δ . La corrosion se développe (de façon limitée) prioritairement sur ces sites, mais ces composés ne semblent pas diminuer la résistance à la corrosion sur la base de courbe de polarisation. Dans le cas du X5CrNiCu15-5, une précipitation microscopique et homogène a été

constatée. Cela traduit une répartition uniforme des sites privilégiés de piqûration sur la surface. Une densité plus importante semble apparaître nous conduisant à étudier la statistique de piqûration.

A l'issue des essais de polarisation, une observation au microscope optique est effectuée. Celle-ci permet de visualiser les phénomènes de dégradation localisée amorcée en surface et de mieux caractériser le phénomène décrit par les courbes $I=f(E)$. En se plaçant à un même grossissement ($\times 1000$) il est possible d'établir une comparaison sur l'effet de la corrosion entre les aciers. Une étude statistique de l'état de piqûration est alors possible. Les dimensions ainsi que la densité des piqûres donnent une densité de 1.10^3 mm^{-2} pour l'acier X17CrNi16-2.

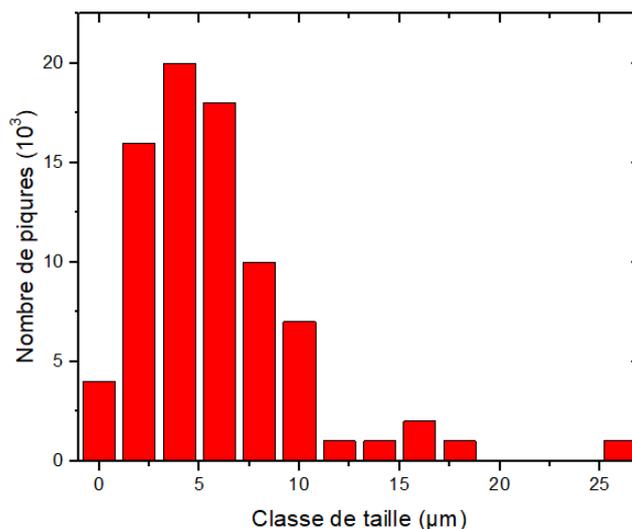


Figure 2.41 : Répartition en taille des piqûres pour une surface de 1 mm^2 pour l'acier X17CrNi16-2.

L'acier X5CrNiCu15-5 se caractérise par des piqûres de petites dimensions et également peu profondes. Ces deux facteurs rendent difficile l'utilisation du logiciel pour le traitement des images et notamment des mesures exactes des profondeurs. Les piqûres sont ainsi profondes de $0,2 \text{ µm}$ maximum.

Tableau 2-19 : Synthèse de l'état de piqûration à l'issue du test de voltammétrie en eau de mer artificielle.

	Densité (10^3 mm^{-2})	Taille moyenne (µm)	Profondeur moyenne (µm)	Classification (ASTM G46-94)
X17CrNi16-2	14	≈ 4	$\approx 0,35$	A2 B1 C1
X5CrNiCu15-5	15	≈ 2	$< 0,2$	

La dimension très réduite des piqûres montre que les conditions de polarisation appliquée se situent dans les premiers stades d'apparition des piqûres. Il s'agit dans notre cas d'un stade d'amorçage de la piqûration. La surface du X5CrNiCu15-5 apparaît ainsi plus corrodée, mais celle-ci se développe moins en profondeur que le X17CrNi16-2 traduisant une meilleure tenue à la corrosion localisée.

4.3 - Comportement à la corrosion lors d'immersion de « longue durée »

Des immersions de « longue durée » au potentiel libre ont été réalisées en eau de mer artificielle afin d'estimer l'évolution de la corrosion. Les échantillons sont immergés durant une semaine dans l'eau de

mer artificielle. Des mesures de pH sont effectuées une fois par jour. Si besoin, un ajustement du pH est réalisé à l'aide d'une solution de [NaOH] à 0,5 mol/L pour maintenir sa valeur proche de 8,20.

Le potentiel libre d'abandon est mesuré en continu et la résistance de polarisation (R_p) toutes les 24 h. Les Figure 2.42 a et b présentent respectivement les évolutions du potentiel d'abandon et de la résistance de polarisation des nuances d'acier en fonction de la durée d'immersion.

Les deux nuances d'acier présentent un anoblissement rapide du potentiel d'abandon lors des premières heures d'immersion. Le caractère protecteur du film « passif » est confirmé par les valeurs de résistance de polarisation comprises entre 10^6 et $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A partir de 30h d'immersion, des oscillations de potentiel d'abandon sont observées. Ces sauts de potentiel vers des valeurs plus négatives sont liés à l'amorçage de piqûres. L'acier X17CrNi16-2 présente des piqûres instables qui se repassivent très rapidement et aussi des piqûres stables qui provoquent une diminution des valeurs de résistance de polarisation après 40h d'immersion. Une évolution similaire est observée pour l'acier X5CrNiCu 15-5 sans pour autant montrer des oscillations de R_p aussi marquées. Après 120h d'immersion, le potentiel d'abandon et la résistance de polarisation chutent pour l'acier X17CrNi16-2, s'accompagnant d'une diminution importante de R_p . Cette évolution est typique d'une propagation de piqûres stables avec une perte d'efficacité du film « passif » protecteur. La nuance X5CrNiCu15-5 présente un saut de potentiel vers 45h d'immersion lié à l'amorçage de piqûres stables. Ces dernières se repassivent lentement ce qui explique l'anoblissement lent du potentiel d'abandon après 70h d'immersion.

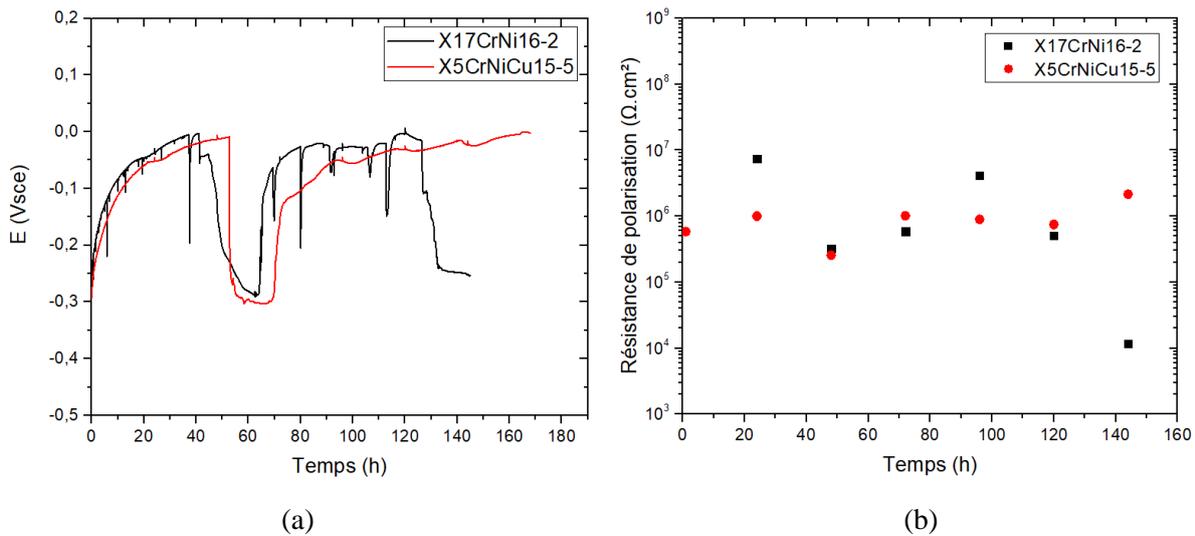


Figure 2.42 : Evolutions (a) du potentiel d'abandon et (b) de la résistance de polarisation lors d'immersion de longue durée en eau de mer artificielle.

Après 7 jours d'immersion, on note que les potentiels d'abandon et les résistances de polarisation du X5CrNiCu15-5 sont les plus élevés, ce qui confirme la bonne résistance à la corrosion marine de cet acier. La nuance X17CrNi16-2 présente plusieurs sauts de potentiels suggérant l'amorçage de piqûres instables et stables qui provoquent un abattement de la résistance à la corrosion à partir de 120 h d'immersion. En ce qui concerne le X5CrNiCu15-5, le potentiel et la résistance de polarisation apparaissent plus stables. La performance du film passif apparaît meilleure dans ce cas. Cela peut être attribué à la répartition hétérogène du chrome lié à la précipitation dans le cas du X17CrNi16-2 mais également à la présence de molybdène dans le cas X5CrNiCu15-5.

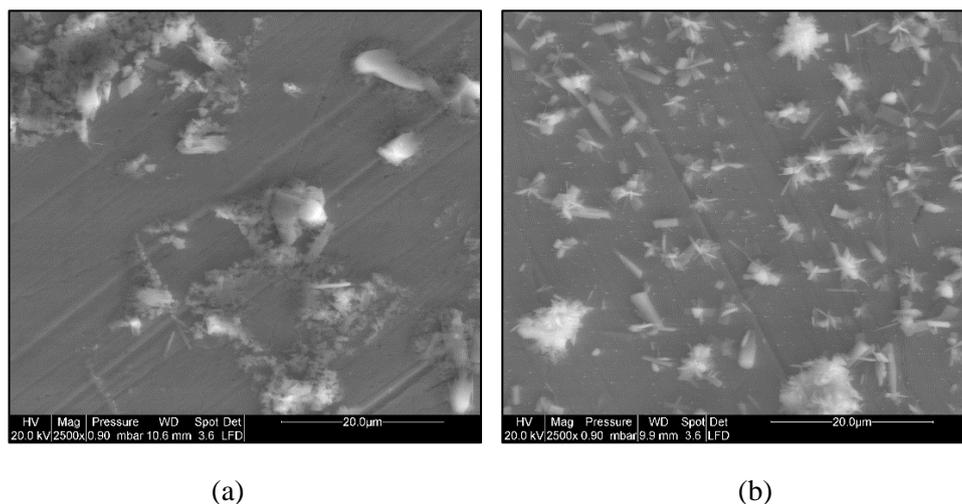


Figure 2.43 : Observations MEB de la surface après 7 jours d'immersion en eau de mer artificielle pour (a) X17CrNi16-2 (b) X5CrNiCu15-5.

Les observations MEB de la surface des échantillons à l'issue du test d'immersion de longue durée (Figure 2.43) ne montrent pas de piqûres apparentes. Ceci confirme le fait que les piqûres présentent une cinétique de propagation très faible, probablement en lien avec la distribution et la répartition des inclusions et précipités (nanométriques) dans la matrice martensitique. Il faut noter que pour la nuance X5CrNiCu15-5, les précipités sont majoritairement des précipités de NbC, alors que la précipitation majoritaire dans le cas du X17CrNi16-2 est composée de carbures de chrome, responsable de l'abaissement de la résistance à la corrosion. Des analyses complémentaires EDS montrent principalement que les dépôts visibles sur la Figure 2.43 sont des produits riches en chlore, calcium et oxygène (probablement aragonite ou calcite).

4.4 - Résistance à la corrosion intergranulaire (test EPR)

Des tests de voltammétrie, utilisant la solution $H_2SO_4 + KSCN$ détaillée dans la norme ASTM G108 ont par la suite permis de mettre en évidence la sensibilité à la corrosion intergranulaire. Deux types d'essais (en *simple-boucle* ou *double-boucle*, cf. §A.2.3) sont effectués. Les résultats (Figure 2.44) montrent une différence de sensibilité entre les deux nuances.

Les Figure 2.44a et b montrent pour les deux aciers l'apparition des pics d'activation et de réactivation traduisant une déstabilisation du film passif ainsi qu'une corrosion se développant préférentiellement aux joints des ex-grains γ . Les observations permettent de vérifier l'initiation et la propagation de la corrosion intergranulaire dans les aciers. Les attaques métallographiques présentées en Figure 2.16 et Tableau 2-8 préfigurent une différence de sensibilité des deux alliages, certains réactifs étant plus agressifs à la surface du X17CrNi16-2. La Figure 2.45 montre en effet, dans le cas d'un échantillon de X5CrNiCu15-5 une corrosion se développant au niveau des joints de grains.

Comparativement, l'acier X17CrNi16-2 présente une sensibilité accrue à la corrosion en milieu acide comme le montre l'amplitude plus importante du pic d'activation (Figure 2.44a) traduisant une plus grande sensibilité à la corrosion intergranulaire. Ce résultat est vérifié par le test en *double boucle* (Figure 2.44a) et une charge de réactivation plus importante (Tableau 2-20).

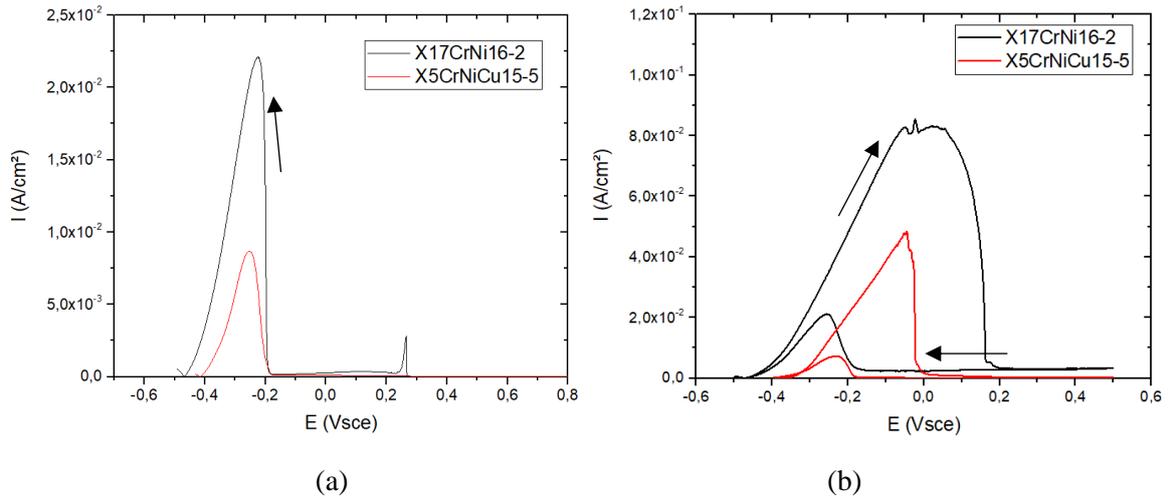


Figure 2.44 : Comparaison des résultats test EPR (a) *simple boucle* et (b) *double boucle*.

Le rapport I_r/I_a (DOS%) déterminé à l'aide du test *double boucle*, permet de confirmer cette observation. Le facteur DOS plus important pour l'acier X17CrNi16-2, indique une sensibilité accrue et une résistance moindre face à ce type de corrosion.

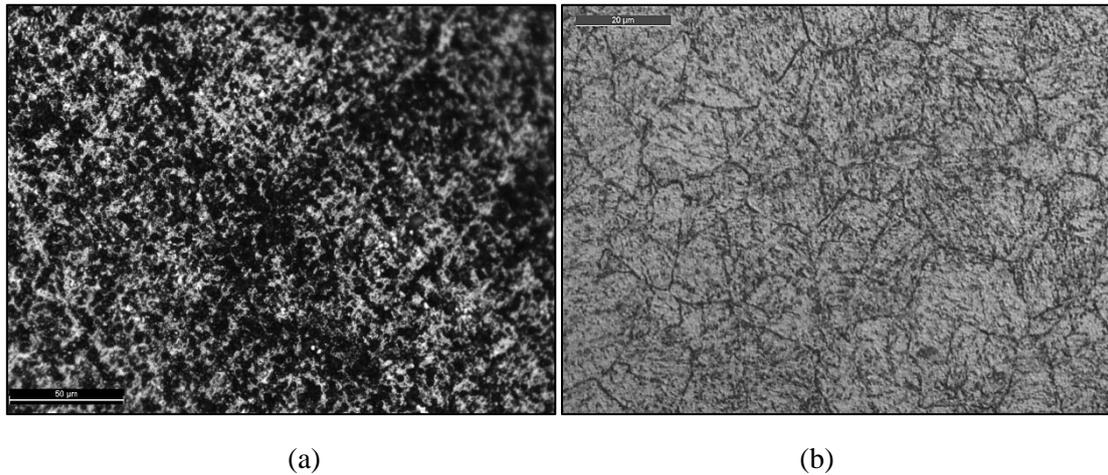


Figure 2.45 : Surface à l'issue du test EPR de l'acier (a) X17CrNi16-2 et (b) X5CrNiCu15-5.

Tableau 2-20 : Synthèse des indices Pa (charge de réactivation) et DOS (degré de sensibilité) mesurant la sensibilité intergranulaire lors du test EPR.

	Pa (C)	DOS (%)
X17CrNi16-2	$20,2 \cdot 10^{-4}$	25
X5CrNiCu15-5 (15-5 PH)	$9,68 \cdot 10^{-4}$	15

La plus faible sensibilité à la corrosion intergranulaire pour le X5CrNiCu15-5, peut être reliée aux observations structurales. Contrairement à l'acier X17CrNi16-2, il n'a pas été observé de déchromisation de la matrice à proximité des précipités de type carbure de chrome. Ces derniers se localisaient aussi bien entre les lattes qu'au niveau des joints de lattes.

Tableau 2-21 : Tableau synthétique des données obtenues sur nos tests de corrosion.

	Voltammétrie				Piqûration			EPR	
	E_{cor} (mV/SCE)	I_{cor} (A/cm ²)	E_{piq} (mV/SCE)	$(E_{cor}-E_{piq})$ (mV/SCE)	Densité (10 ³ mm ⁻²)	Taille (μ m)	Profondeur (μ m)	DOS (%)	Pa (C)
X17CrNi16-2	-180	$6.8 \cdot 10^{-6}$	290	470	14	1,15	0,35	25	$2.02 \cdot 10^{-3}$
X5CrNiCu15-5 (15-5 PH)	-210	$6.5 \cdot 10^{-6}$	260	480	>15	0,5	<0,2	15	$9.68 \cdot 10^{-4}$

4.5 - Propriétés du film passif lors de l'immersion en milieu marin

Le test Mott-Schottky permet d'analyser les caractéristiques du film passif se développant à la surface des échantillons. Il s'agit d'une mesure d'impédance particulière à fréquence fixe et à potentiel variable. Le but est de mesurer la réponse en capacitance du matériau passivé. Il est possible d'assimiler le comportement global du film passif à un circuit électrique théorique appelé circuit électrique équivalent. Celui-ci permet d'obtenir une représentation simplifiée et d'en ressortir les valeurs numériques des paramètres caractéristiques. Différents modèles existent simulant le cas de couches d'oxydes avec ou sans hydroxydes dans la partie supérieure du film. Le circuit mettant en parallèle la capacitance C_p et la résistance R_p (Figure 2.46a) est globalement le plus utilisé [Boissy 15]. Néanmoins différentes études [Lavigne 15] [Guo 08] semblent utiliser le modèle de la capacitance en série C_s (Figure 2.46b) quand d'autres auteurs utilisent C_p [Hakiki 95] [Sudesh 08]. Selon Broniatowski *et al.* [Broniatowski 82] les paramètres sont liés par les relations suivantes :

$$C_p = C_s / (1 + Q^2) \quad (2-18)$$

$$R_p = R_s / (1 + 1/Q^2) \quad (2-19)$$

Où $Q = R_s C_s \omega$ et $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence en Hertz. Ainsi à basse fréquence $C_p \approx C_s$.

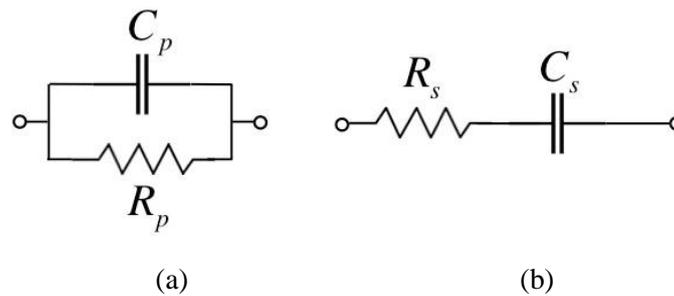


Figure 2.46 : Circuits équivalents (a) en parallèle et (b) en série.

Dans le cadre des tests Mott-Schottky il est nécessaire de se placer à des fréquences supérieures aux fréquences caractéristiques des réactions liées aux espèces redox présentes en solution [Lavigne 09] et ainsi négliger la résistance de transfert de charge. La Figure 2.47 présente le tracé de la capacité en fonction de la fréquence. Sur un domaine entre 100 et 10000 Hz, la capacité est quasi constante. La plupart des études relevées dans la littérature utilisant une valeur de 1 kHz, nous utiliserons alors cette valeur par la suite.

Les courbes présentant la capacitance en fonction du potentiel appliqué sont présentées en Figure 2.48a. A partir des formules (2-6) et (2-7) il est possible de connaître la concentration en donneurs N_D et en accepteurs N_A d'électrons. Il est également possible de déterminer le potentiel de bande plate (E_{BP}) correspondant au potentiel de transition entre un excès d'accepteurs et un excès de donneurs. Une brutale augmentation de la valeur de la capacitance (Figure 2.48a, diminution de C^{-2} à env. 0,3 V/SCE) indique la disparition des porteurs de charge (et le développement de courants de corrosion). Ce résultat est cohérent avec ceux issus des essais voltammétriques précédents indiquant une rupture du film passif au potentiel de piqûre pour un potentiel imposé similaire.

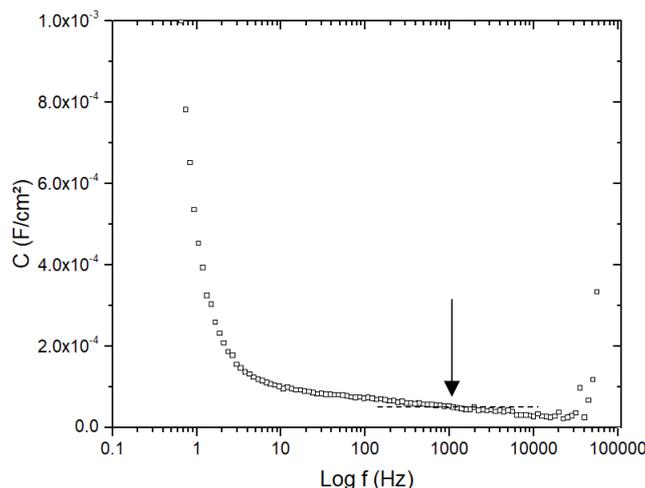


Figure 2.47 : Capacité en fonction de la fréquence pour l'acier X17CrNi16-2 en eau de mer artificielle et préalablement passivé naturellement durant une semaine.

La densité en accepteurs N_A d'électrons est relativement plus faible pour l'acier X17CrNi16-2 (Figure 2.48b) possédant la teneur en chrome plus importante. Nous pouvons toutefois observer que les densités de porteurs de charge N_A pour les deux nuances sont inférieures à la valeur obtenue dans les travaux de Hakiki *et al.* [Hakiki 95] ($2.10^{21} \text{ cm}^{-3}$; cf. Chapitre I §4.2). Ils avaient en effet montré l'influence du chrome dans des alliages Fe-Cr sur l'évolution de la capacitance associée au comportement de type-*p*, et donc de la densité N_A , justifiant d'un point de vue électronique le caractère inoxydable. Electrochimiquement, nos deux nuances se comportent comme il a été prédit grâce à la teneur en chrome supérieure à 11%.

Comme il a été vu précédemment (cf. Chapitre I §1.3), en deçà du potentiel de bande plate, la partie interne du film passif majoritairement composé de Cr_2O_3 est analysée. Les porteurs de charge sont dans ce cas des trous en excès résultant de l'insertion d'éléments accepteurs (par exemple Cr(III)) [Lavigne 09]. Néanmoins au niveau local, une variation de la quantité de ces impuretés (ou la formation de lacunes) dans le film tendrait à faire évoluer la densité de porteurs de charge. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les différents défauts structuraux observés, plus importants dans le cas du X17CrNi16-2, peuvent créer des hétérogénéités diminuant la teneur en chrome localement et pouvant conduire à l'accumulation d'ions Fe(II) au détriment du chrome nécessaire à la stabilisation du film passif ou à un surplus d'ions O^{2-} . La densité de porteurs de charge pourrait localement augmenter et être équivalente à l'alliage X5CrNiCu15-5 dont la teneur en chrome est inférieure. Ainsi ces résultats traduisent une capacité similaire du film passif à limiter les courants de corrosion et corrèle la bonne tenue à la corrosion par piqûres (cf. §B.4.2) dans les deux cas.

Il est également possible d'évaluer l'épaisseur de la bande de charge d'espace en fonction du potentiel imposé lors du test Mott-Schotky à partir de la relation (2-8). Pour $E < E_{BP}$ (Figure 2.49a ; partie cathodique) une ionisation progressive du niveau accepteur entraîne une accumulation de trous à l'interface entre la partie interne et externe du film passif et par conséquent le développement d'une région de charge d'espace d'épaisseur W [Hakiki 95]. Une épaisseur plus importante de W pour des potentiels proches du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} \approx -0,1 \text{ V/SCE}$; Figure 2.49b) dans le cas du X17CrNi16-2 traduit un risque moins élevé d'adsorption en ions chlorures. Le mécanisme inverse d'une adsorption accentuée des ions chlorures interviendrait dans le cas type-n.

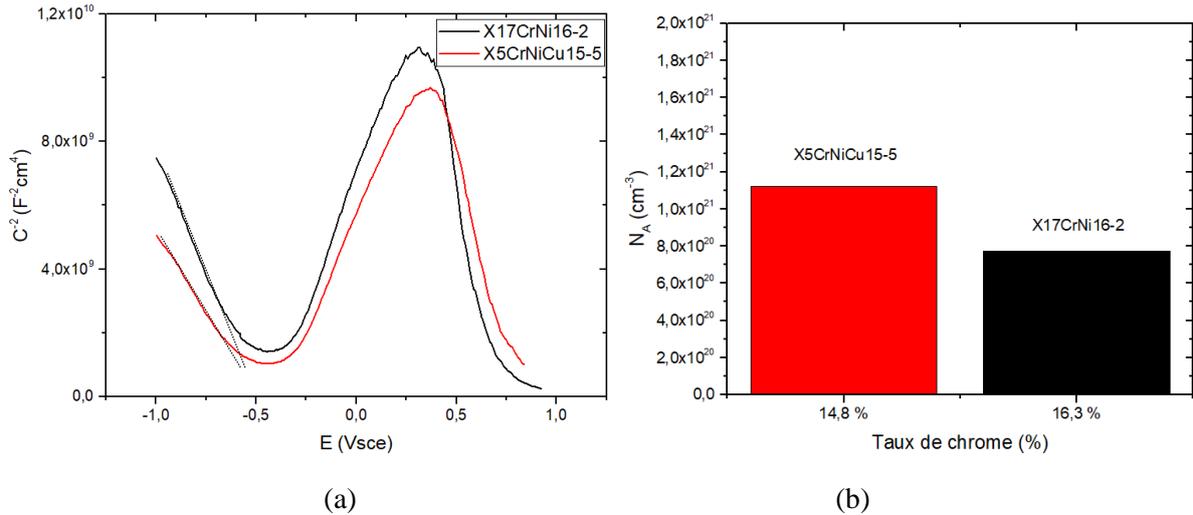


Figure 2.48 : (a) Evolution de $1/C^2$ en fonction du potentiel appliqué (courbe Mott-Schottky, après une passivation à l'air d'une semaine) et (b) les valeurs de densité de porteurs de charge N_A estimées à partir de l'équation (2-6).

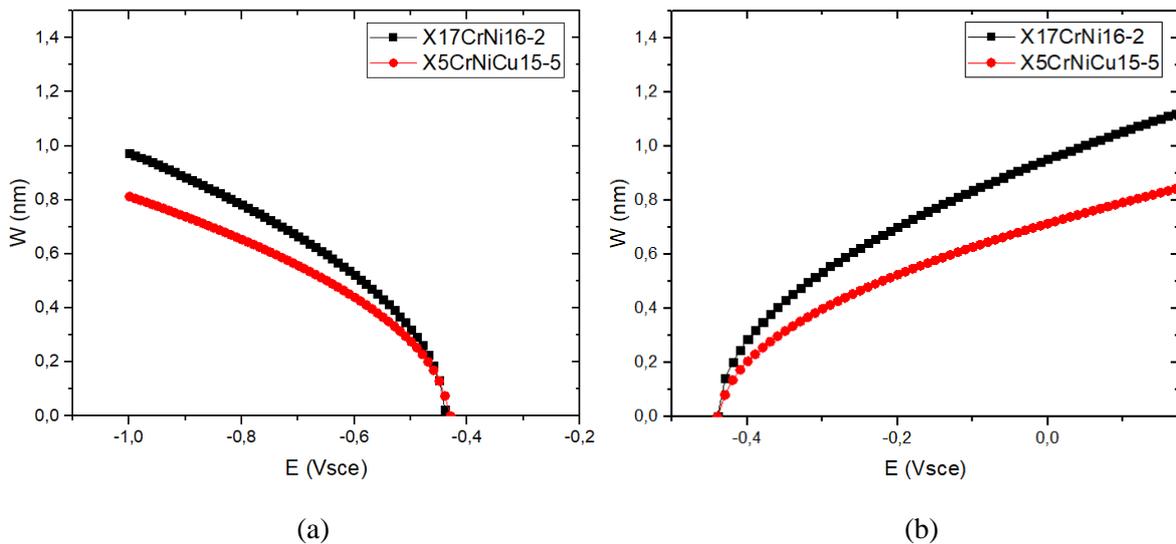


Figure 2.49 : Evolution de l'épaisseur de la couche de charge d'espace de (a) de type-p (dans le domaine cathodique) et (b) type-n (dans le domaine anodique).

Il est possible de mettre en parallèle l'analyse structurale (cf. § B.2.3), les essais voltammétriques (cf. §B.4.2) et les résultats du test Mott-Schottky. La corrosion se développe principalement pour le X17CrNi16-2 à partir des précipités de ferrite- δ . Celle-ci est néanmoins limitée par de meilleures capacités semi-conductrices du film passif. Dans le cas du X5CrNiCu15-5 la bonne tenue à la corrosion peut s'expliquer par la meilleure homogénéité des sites d'amorçage de piqûres (absence de précipités de carbures de chrome et donc une déchromisation locale moins importante de la matrice).

Les aciers X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5 possèdent ainsi une résistance différente à la corrosion dans les milieux considérés. Dans les deux cas le film possède des capacités similaires, mais le taux suffisamment élevé en éléments d'alliage contrebalance les effets de la piqûration locale liée à la précipitation. Le taux de chrome et d'éléments d'alliage semble ainsi suffisant pour permettre une

stabilité du film passif. Le X5CrNiCu15-5, malgré un indice PREn inférieur, se caractérise par sa meilleure homogénéité des éléments (précipitation moins importante) et donc des sites d'amorçage de piqûres en limitant leur formation.

Ces différentes caractérisations (multi-échelles et multidisciplinaires) nous ont permis d'évaluer l'influence de la composition chimique sur les propriétés mécaniques et électrochimiques des alliages. Par la suite les différents traitements de nitruration seront étudiés par ces mêmes méthodes, permettant de mesurer l'impact de la diffusion de l'azote dans les matériaux.

Synthèse sur le comportement électrochimique

Les résultats montrent que le caractère inoxydable n'apparaît pas clairement lors de test en eau de mer artificielle dans le cas d'un film passif natif. Afin d'obtenir un état de référence reproductible, un traitement de passivation forcée a été réalisé. Nous observons que la durée du traitement influe particulièrement sur le comportement à la corrosion localisée. Les divers éléments chlorurés présents dans l'électrolyte (Annexe VII) ou la valeur légèrement basique du pH peuvent en être des causes. Les essais en milieu acide ont permis de montrer une meilleure résistance à la corrosion intergranulaire de l'acier X5CrNiCu15-5. Ceci peut être directement relié à l'observation faite au MET (cf. § A.3.3) de l'absence de précipité de carbures de chrome, contrairement au X17CrNi16-2. En effet comme les essais EPR l'ont montré, l'acier X17CrNi16-2 présente une plus grande sensibilité à la fragilisation intergranulaire, vraisemblablement associée à la présence de carbures de chrome connus comme étant des points singuliers d'initiation et de propagation de la corrosion (phénomène de déchromisation de la matrice) [Cajner 15]. L'état de surface à l'issue des tests de corrosion permettent de différencier les aciers. Une piqûration hétérogène ainsi qu'une sensibilité à la corrosion intergranulaire caractérisent l'acier X17CrNi16-2. A l'inverse une corrosion plus uniforme et moins profonde se développe à la surface du X5CrNiCu15-5.

Synthèse générale du Chapitre 2

Les différentes techniques d'analyse des aciers martensitiques ont été présentées dans ce chapitre. En prenant comme échantillons de référence les deux nuances d'acier choisies dans le cadre de l'étude de nitruration, nous avons mis en évidence les différences de microstructure avant traitement de nitruration. Les techniques d'observation microscopique nous ont permis d'observer les particularités microstructurales (morphologie, taille de grains, état de précipitation) pour chacun des aciers analysés.

Les analyses mécaniques ont permis d'observer une nette différence entre les deux nuances. Le comportement à durcissement secondaire se traduit notamment par une amélioration des propriétés mécaniques (dureté, tenue au frottement...). Il nous a été possible d'établir le lien avec la microstructure caractérisée par une analyse multi-échelle. La précipitation de cuivre répartie de façon homogène dans la matrice, ainsi qu'une densité de GND plus importante, conduit à augmenter la quantité de microdéformations et ainsi des contraintes internes (méthode de Williamson-Hall).

En électrochimie, les méthodes voltammétriques ont montré l'influence du taux de carbone et du taux de chrome sur la résistance et le mode de corrosion, dont les teneurs plus importantes dans le cas du X17CrNi16-2, entraîne une précipitation de carbures de chrome. Mais la microstructure participe à la modification de ces propriétés. La résistance à la piqûre apparaît équivalente pour les deux aciers (Epiq et Ecorr équivalent). Une corrosion hétérogène, en lien avec la précipitation de la ferrite- δ et des carbures de chrome aux joints de lattes, apparaît dans le cas du X17CrNi16-2. A l'inverse, une corrosion non préférentielle se déroule dans le cas du X5CrNiCu15-5 ainsi qu'une meilleure stabilité du film passif lors des immersions de longue durée en eau de mer artificielle. Néanmoins l'influence d'une concentration en chrome plus élevée semble apparaître dans la meilleure capacité du film à se régénérer, par une plus grande épaisseur et ainsi une densité de porteurs de charges plus faible, limitant les courants de corrosion dans le cas du X17CrNi16-2. Ceci permet de contrebalancer les effets néfastes de la microstructure et d'obtenir un comportement vis-à-vis de la corrosion « macroscopiquement » équivalent entre les deux nuances.

Ces caractérisations nous ont permis d'évaluer l'influence de la composition chimique et de la microstructure sur les propriétés mécaniques et électrochimiques des alliages. Néanmoins d'autres éléments, non considérés dans notre étude, pourraient jouer un rôle sur ces propriétés (exemple des traitements trempe-revenu). Par la suite, l'influence des différentes gammes de nitruration sera étudiée par ces mêmes méthodes, permettant d'en mesurer l'impact sur la réactivité et le comportement en frottement des deux matériaux considérés.

Références

- [Al Karaishi 91] Thèse : Etude des mécanismes d'endommagement par frottement sec. Cas de l'acier Harfield et de l'acier 20NCD2 cémenté. Université de Lille, 1991
- [Baroux 14] B. Baroux. La corrosion des métaux, passivité et corrosion localisée. Dunod, 2014, 79-90
- [Bedioui 09] F. Bedioui, S. Griveau, A. Pailleret. Technique de l'ingénieur : Microscopie électrochimique (2009)
- [Béranger 90] G. Béranger. P. Lacombe, B. Baroux, *Les aciers inoxydables*, Chapitre 1. Les éditions de physique, 1990.
- [Boissy 15] C. Boissy, B. Ter-Ovanesian, N. Mary, B. Normand. Correlation between predictive and descriptive models to characterize the passive film – Study of pure chromium by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 174 (2015) 430–437
- [Broniatowski 82] A. Broniatowski, A. Blossé, P. C. Srivastava, J. C. Bourgoïn. Transient capacitance measurements on resistive samples. *Journal of Applied Physics*, 54-6 (1983) 2907-2910
- [Cajner 15] F. Cajner, S. Kovacic, H. Rafael, A. Vugrincic, V. Šimunovic, B. Grzeta. Influence of nitriding on corrosion resistance of martensitic X17CrNi16-2 stainless steel. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, 46 (2015) 69-77
- [Chartier 08] F. Chartier, M. Tabarant. La spectrométrie de masse à décharge lumineuse : intérêt et applications. *Spectra Analyse*, 261 (2008) 34-41
- [Couturier 16] Laurent Couturier, Frédéric De Geuser, Marion Descoins, Alexis Deschamps. Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment. *Materials and Design*, 107 (2016) 416–425
- [De Sansal 07] C. de Sansal. Thèse : Plasticité et effet de taille dans les polycristaux à grains micrométriques : simulations mésoscopiques et modélisation. École Centrale Paris, 2007
- [Feugas99] X. Feugas, « Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement des matériaux : un point de vue expérimental », mémoire d'HDR : Université de Technologie de Compiègne (1999) 128
- [Frappart 11] S. Frappart. Thèse : Des éléments de compréhension sur les mécanismes de transport et de ségrégation de l'hydrogène dans les aciers martensitiques trempés et revenus à haute limite d'élasticité. Université de La Rochelle, 2011
- [Godet 83] M. Godet, Y. Berthier. Forgotten parameters which govern wear. *International Colloq. on Wear resistant materials*, Saint-Etienne, Novembre 1983
- [Guerain 12] M. Guerain. Thèse : Contribution à l'étude des mécanismes de relaxation de contraintes dans les films de chromine formés sur Ni-30Cr et Fe-47Cr: approche multi-échelle par spectroscopie Raman et microdiffraction Synchrotron. Université de La Rochelle, 2012
- [Guedes 15] D. Guedes. Thèse : Etude des mécanismes d'endommagement d'aciers martensitiques associés au SSC (Sulphide Stress Cracking). Université de La Rochelle, 2012
- [Guinebrière 02] R. Guinebrière. Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Lavoisier: Hermes Science Publications, 2002

- [Guo 06] H.X. Guo, B.T. Lu, J.L. Luo Study on passivation and erosion-enhanced corrosion resistance by Mott-Schottky analysis *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1108–1116
- [Habibi 02] H.R. Habibi Bajguirani. The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel. *Materials Science and Engineering*, A338 (2002) 142-159
- [Hakiki 95] N. Hakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo. The electronic structure of passive films formed on stainless steel. *Corrosion Science*, 37-11 (1995) 1809-1822
- [Hsiao 02] C.N. Hsiao, C.S. Chiou, J.R. Yang. Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*, 74 (2002) 134–142
- [Khatak 02] H.S. Khatak, B. Raj. Corrosion of Austenitic Stainless Steel, Mechanism, Mitigation and Monitoring. Edition Narosa, Chapitre 5 (2002) 133-134
- [Kitahara 06] H. Kitahara, R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino. Crystallographic features of lath martensite in low-carbon steel. *Acta Materialia* 54 (2006) 1279-1288
- [Kurdjumov 60] G.V. Kurdjumov. *Journal of Iron Steel Institut*, 195-26 (1960) 26-48
- [Lavigne 09] O. Lavigne. Thèse : Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs. INSA Lyon, 2009
- [Maki 90] T. Maki. Microstructure and Mechanical Behaviour of Ferrous Martensite. *Materials Science* 56-58 (1990) 157-168
- [Neuhaus 89] R. Neuhaus, P. Buchhagen, C. Schwink, *Scripta Metall*, 23 (1989) 779-784
- [O'Hagana 16] C.P. O'Hagana, B.J. O'Brienc, S.B. Leen, R.F.D. Monaghan. A microstructural investigation into the accelerated corrosion of P91steel during biomass co-firing. *Corrosion Science*, 109 (2016) 101–114
- [Pesicka 04] J. Pešička, A. Dronhofer, G. Eggeler, *Material Science Engineering, A* 387-389 (2004) 176-180
- [Reimann 97] K. Reimann, R Wurschum. Distribution of internal strains in nanocrystalline Pd studied by x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 81-11 (1997) 7186-7192
- [Souliac 07] P. Souliac, B. Bonnefois, E. Soutif. *Chaudronnerie en aciers inoxydables. Techniques de l'ingénieur. RÉF : BM6570 V1* (2007)
- [Sudesh 08] T.L. Sudesh L. Wijesinghe, D. J. Blackwood. Photocurrent and capacitance investigations into the nature of the passive films on austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 50 (2008) 23–34
- [Watanabe 94] T. Watanabe. The impact of grain boundary character distribution on fracture in polycrystals. *Materials Science and Engineering*, A176 (1994) 39-49
- [Zou 14] D. Zou, R. Liu, J. Li, W. Zhang, D. Wang, Y. Han. Corrosion Resistance and Semiconducting Properties of Passive Films Formed on 00Cr13Ni5Mo2 Supermartensitic Stainless Steel in Cl– Environment. *Journal of iron and steel*, 21-6 (2014) 630-636

Chapitre 3 - Impact des paramètres de nitruration ionique sur l'état métallurgique des aciers inoxydables martensitiques

Table des matières

Chapitre 3 : Impact des paramètres de nitruration ionique sur l'état métallurgique
des aciers inoxydables martensitiques..... 130

1 – Approche ingénierie : Etude de faisabilité..... 132

 1.1 - Dimension de la couche nitrurée..... 134

 1.2 - Effets du traitement sur la composition chimique et la dureté..... 136

 Synthèse..... 139

2 – Etude de l'influence de la température (cas du X17CrNi16-2)..... 140

 2.1 - Effet de la température sur le substrat..... 140

 2.2 - Effets sur la métallurgie 142

 2.3 - Simulation COMSOL..... 147

 2.4 - Caractérisation de la structure dans la couche nitrurée 155

 Synthèse..... 169

3 – Comparaison entre les différentes nuances (X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5)..... 171

 3.1 - Echelle mésoscopique 171

 3.2 - Echelle microscopique 172

 Synthèse..... 176

Synthèse générale 177

Références 179

Ce chapitre traite de l'influence du traitement de nitruration sur la structure martensitique d'aciers inoxydables. Il considère plus particulièrement l'influence de la température de nitruration ionique sur la profondeur de nitruration, la morphologie de la martensite, la présence d'éventuelles phases précipitées ou de l'évolution des micro-déformations internes...

Une première partie sera consacrée à la définition des paramètres procédés. Une étude de faisabilité à travers une première gamme de nitruration, a permis d'étudier l'influence de ceux-ci sur les deux aciers sélectionnés (cf. Chapitre II). Ces paramètres sont choisis dans le cadre d'un plan d'expérience construit suite à une revue des données de la littérature (cf. Chapitre I). Les premières observations déterminent les caractéristiques de la couche (dimensions, présence de précipitations, ...). Par la suite il sera alors possible de sélectionner le ou les paramètres variables les plus pertinents pour l'élaboration et l'étude des propriétés des couches nitrurées.

Dans une deuxième partie, une seconde gamme de nitruration s'attachera à étudier l'impact des paramètres sélectionnés de façon plus précise. Cette analyse plus fine permettra de détailler la structure de la couche formée. Enfin, ces résultats seront mis en comparaison avec ceux des aciers avant nitruration.

1 – Approche « ingénieure » : Etude de faisabilité

Selon l'état de l'art, de nombreux paramètres peuvent influencer la cinétique de formation et la morphologie des couches de nitruration des couches nitrurées. Les études portent le plus souvent sur l'influence de la température, du temps de traitement et de la composition de l'atmosphère (cf. Chapitre I §5), et nous permettent d'avoir un plus grand retour d'expérience. Nous nous attacherons dans cette étude de faisabilité à considérer la température et la composition de l'atmosphère (plus exactement le ratio N_2/H_2). Les autres paramètres sont choisis comme étant fixes pour tous les traitements effectués. Dans notre cas, les deux modes de nitruration sont envisageables : DCPN et ASPN (cf. Chapitre II). Le mode DCPN est sélectionné comme étant le mode le plus utilisé dans les différentes études, et la géométrie particulièrement simple de nos échantillons, devrait nous permettre d'obtenir une homogénéité sur toute la surface.

Selon la littérature il est nécessaire de diviser les traitements de nitruration sur des aciers inoxydables en deux étapes successives. La première est un décapage de pré-nitruration (Figure 3.1b-1) visant à déstabiliser le film passif pouvant limiter l'adsorption de l'azote. Ce décapage se déroule dans une atmosphère Ar + H₂ (30% de H₂), à 320°C et sous une pression partielle de 1 mBar. La montée en température est progressive à une vitesse de 10°C par minute. La seconde étape est la nitruration au sens propre (Figure 3.1b-2). La montée en température s'effectue à la même vitesse que précédemment, jusqu'à atteindre la température de nitruration. Afin de nous soustraire d'une éventuelle fluctuation sur la diffusion de l'azote, liée à une « incertitude » technique, nous avons choisi un temps de traitement suffisamment long. Le temps de traitement (palier de nitruration) est fixé à 20h. Les autres paramètres sont également fixés comme la pression de 3 mBar, le pulse $t_{on}/t_{off} = 80/20 \mu s$ ou débit gazeux global égale à 80 nl.h⁻¹. La tension et l'intensité sont en revanche variables durant la nitruration et permettent une régulation en puissance et un maintien à la température choisie. Enfin le refroidissement est également contrôlé à une vitesse de 10°C par minute. La surface nitrurée correspond à la surface perpendiculaire au sens de laminage, afin de limiter la présence en surface des précipités de ferrite- δ dans le cas du X17rNi16-2 (cf. Chapitre II §B.2.3).

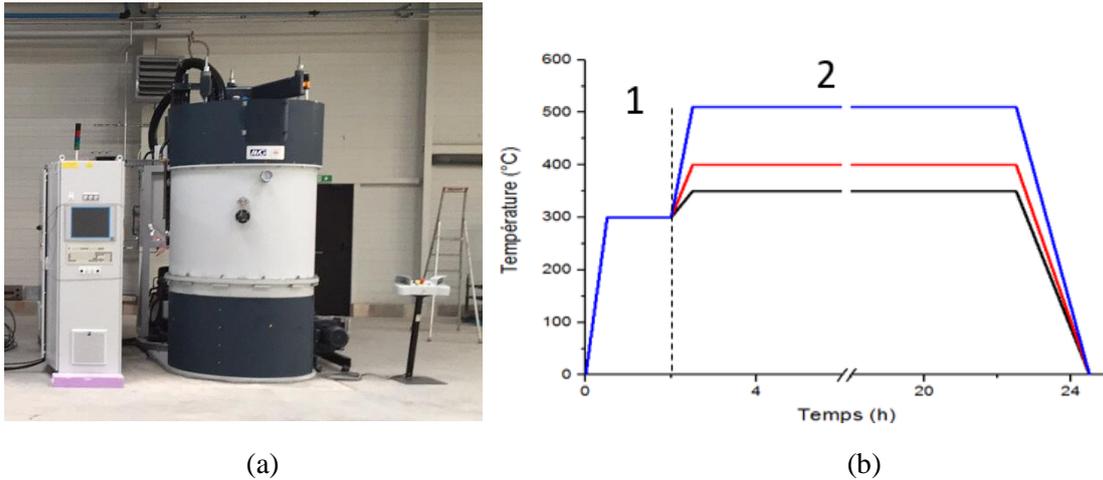


Figure 3.1 : (a) Four de nitruration ionique à l'IRT-M2P de Metz (b) évolution de la température au cours du traitement de nitruration : 1-Etape de décapage ; 2-Nitruration.

Une première gamme de traitement (Tableau 3-1) est effectuée (échantillons de n°1 à 6). Le but est d'étudier la formation, la composition et la structure de la couche nitrurée en fonction des paramètres de dépôts définis à partir de l'état de l'art décrit en Chapitre I. Les températures sélectionnées entre 350°C et 510°C nous permettent d'observer un large spectre de l'influence de la nitruration sur la microstructure. Ces températures sont sélectionnées afin d'obtenir un bon compromis entre l'épaisseur de traitement et la maîtrise de la formation de nitrure de chrome. Ces deux aspects sont essentiels pour garantir à la fois une augmentation de la dureté de surface tout en conservant le caractère inoxydable des alliages considérés. En effet, nous avons précédemment vu qu'une température particulière (autour de 420-440°C) relie deux domaines de températures dans lesquels un changement de structure et une évolution des propriétés sont détectés. L'atmosphère à azote majoritaire (%N₂/H₂ = 80/20) ou minoritaire (%N₂/H₂ = 20/80) nous permet également d'imposer une différence conséquente : dans le premier cas en restant dans le domaine où l'hydrogène influe positivement la nitruration (cf. Chapitre I §5.3), et dans le second où l'hydrogène limite la nitruration.

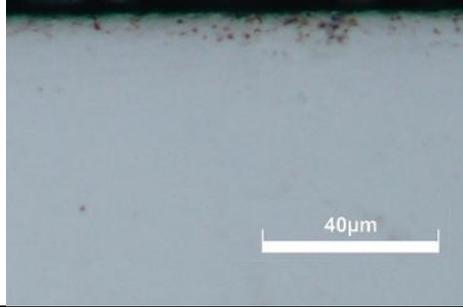
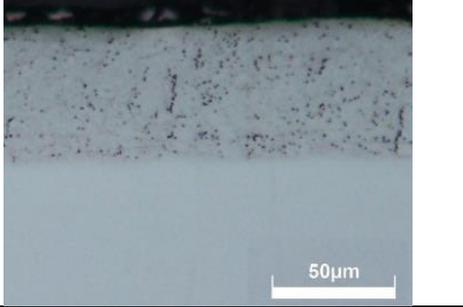
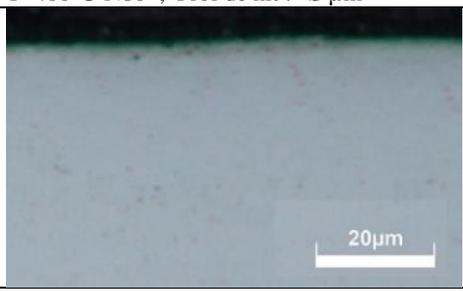
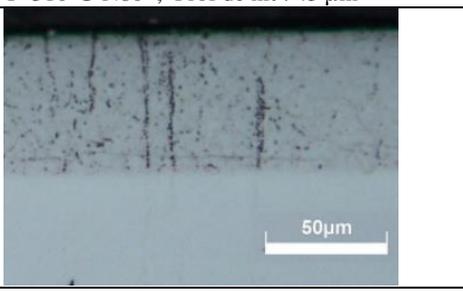
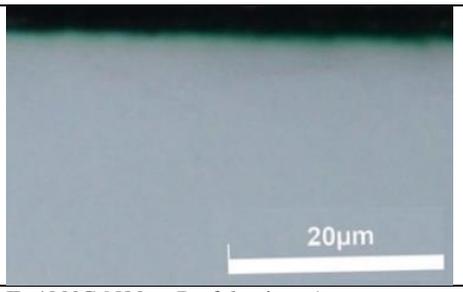
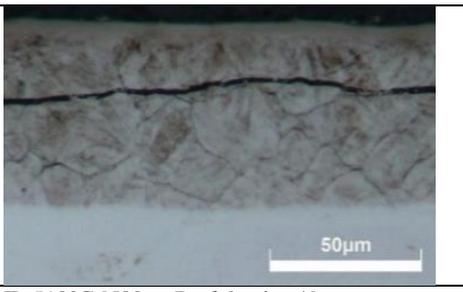
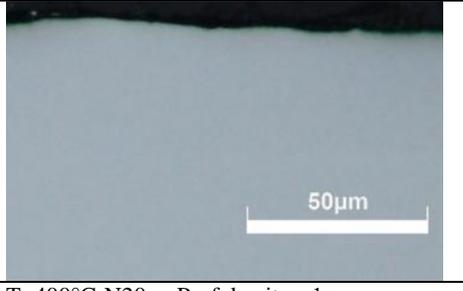
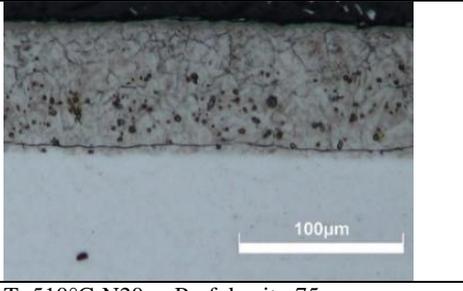
Tableau 3-1 : Gamme de traitement lors de l'approche ingénierie.

N°	Nomenclature	Température (°C)	Atmosphère (%N ₂ /H ₂)	
Première gamme	1	80/20	350	350
	2	80/20	400	400
	3	80/20	510	510
	4	20/80	350	350
	5	20/80	400	400
	6	20/80	510	510

1.1 – Dimension de la couche nitrurée

Les premières observations sont effectuées par microscopie optique sur des coupes transverses.

Tableau 3-2 : Observations par microscopie optique pour les aciers nitrurés à 400°C et 510°C et pour des atmosphères N₂/H₂ de 80/20 et 20/80 (attaque au Nital dans le cas du X5CrNiCu15-5 pour mieux faire apparaître la couche).

X17CrNi16-2	
	
T=400°C-N80 ; Prof de nit : <3 µm	T=510°C-N80 ; Prof de nit : 45 µm
	
T=400°C-N20 ; Prof de nit : <1 µm	T=510°C-N20 ; Prof de nit : 62 µm
X5CrNiCu15-5	
	
T=400°C-N80 ; Prof de nit : <1 µm	T=510°C-N80 ; Prof de nit : 49 µm
	
T=400°C-N20 ; Prof de nit : <1 µm	T=510°C-N20 ; Prof de nit : 75 µm

Dans le cas de l'acier X17CrNi16-2, pour une atmosphère N₂/H₂ de 80/20 et une température de 400°C, il est possible d'observer une fine couche nitrurée d'environ 2 µm de profondeur (Tableau 3-2). A 510°C, il apparaît clairement une couche nitrurée, dont la profondeur est d'environ 45 µm. Dans le cas d'une atmosphère où l'azote est minoritaire (%N₂/H₂ = 20/80) une faible précipitation à quelques micromètres de la surface est également observable. Une couche nitrurée apparaît clairement pour les échantillons nitrurés à 510°C. Ainsi pour une composition d'atmosphère différente nous observons un état de précipitation quasi similaire, mais une profondeur de la couche nitrurée plus importante (malgré la quantité plus faible de N₂ dans l'atmosphère du four).

Dans le cas de l'acier X5CrNiCu15-5, une simple observation optique après polissage ne permet pas de détecter la présence d'une couche de nitruration. Une attaque au Nital 2% permet de révéler la couche nitrurée (dans le cas des traitements à 510°C). Des fissures apparaissent parallèlement à la surface tout le long de la couche nitrurée. On remarque que le Nital semble attaquer différemment la zone la plus proche de la surface (sur une profondeur de ≈2 µm) suggérant la présence d'une phase différente du reste de la couche.

En résumé, la profondeur de la couche nitrurée à 510°C ne semble pas évoluer d'un acier à l'autre lorsque l'atmosphère nitrurante N₂/H₂ est de 80/20. Cette épaisseur est proche de 45 µm. Dans le cas d'une atmosphère N₂/H₂ : 20/80, la profondeur de la couche est plus importante dans le cas du X5CrNiCu15-5 (≈75 µm) que dans le X17CrNi16-2 (≈62 µm) et suggère donc une meilleure diffusion de l'azote dans cette nuance. L'évolution de la profondeur en fonction de la température est reportée sur la Figure 3.2 dans le cas du X17CrNi16-2. Différentes hypothèses peuvent être avancées au vu de l'étude de la structure des aciers (cf. Chapitre II §B). Une différence de morphologie de la structure en lattes, avec une densité de joints de lattes plus élevée dans le cas du X5CrNiCu15-5 pourrait permettre une accélération de la diffusion. La présence de « gros » précipités de carbures de chrome dans le cas du X17CrNi16-2, qui capturent l'azote entraînant la formation de nitrures de chrome, peut également diminuer la cinétique de diffusion. Enfin le rôle du carbone, présent en quantité supérieure dans le cas du X17CrNi16-2, peut également intervenir. En effet, l'étude bibliographique a montré une diffusion du carbone en amont de la diffusion de l'azote formant un front de carbone au niveau de l'interface couche/substrat. Le transport de l'azote serait ainsi, en réalité, piloté par la diffusion du carbone.

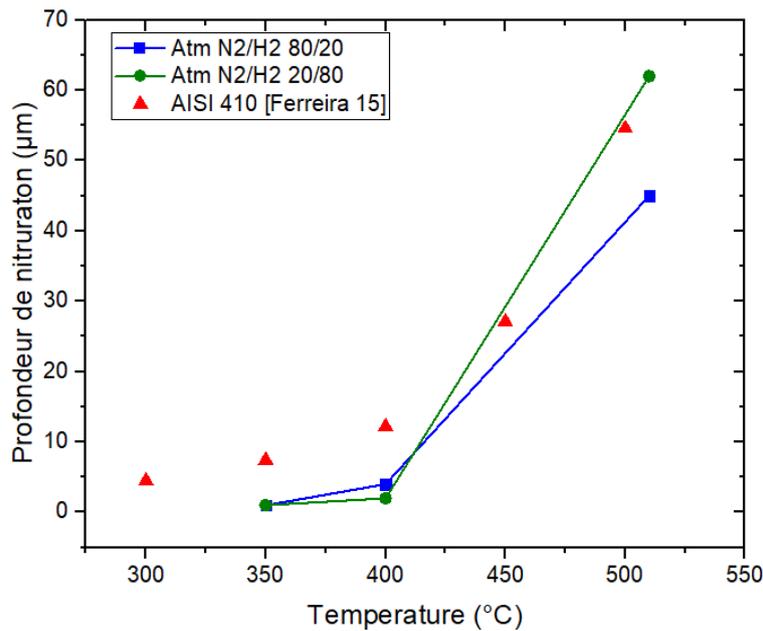


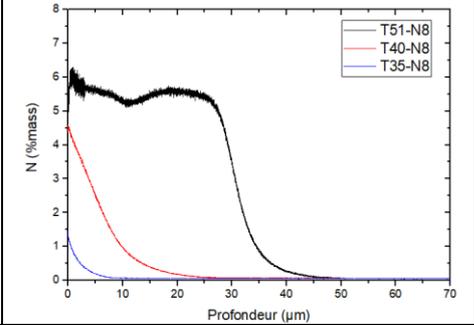
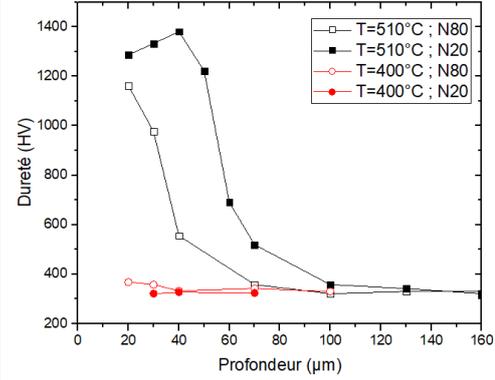
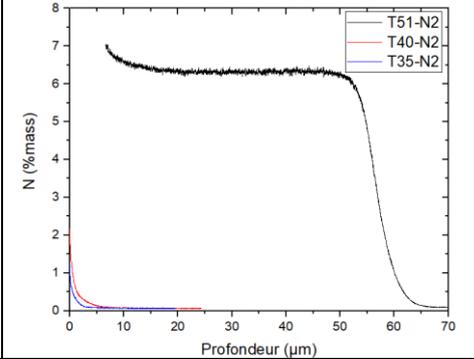
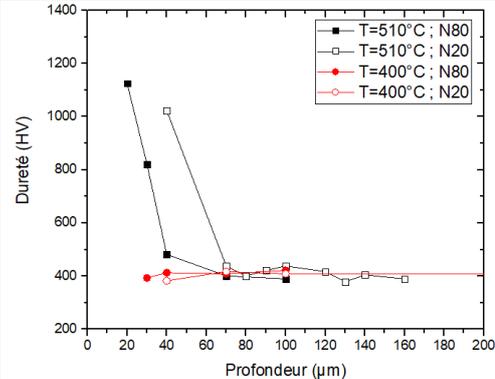
Figure 3.2 : Evolution de la profondeur de nitruration (par MO) pour le X17CrNi16-2 en fonction de la température et de l'atmosphère de traitement et comparaison avec l'acier AISI 410 [Ferreira 15] (Figure 1.39).

1.2 – Effets du traitement sur la composition chimique et la dureté

Les évolutions du profil de composition en azote et de dureté ont été étudiées. Les résultats de SDL montrent (Tableau 3-3) une augmentation progressive de la teneur en azote et de la profondeur de pénétration avec la température. Dans le cas des températures inférieures à 400°C et de l'atmosphère %N₂/H₂ = 80/20, un gradient décroissant de la teneur en azote est visible (couche de diffusion). A 350°C, la couche nitrurée atteint ainsi une profondeur de 8 µm environ et à 400°C une profondeur de 20 µm environ. A 510°C, un profil différent est visible, nous permettant de distinguer deux domaines. Un palier de saturation à 5,5 % mass est observable jusqu'à une profondeur de 30 µm (couche de combinaison), puis une brusque décroissance jusqu'à 45 µm de profondeur (couche de diffusion). Pour la seconde atmosphère %N₂/H₂ = 20/80, un comportement similaire est observé, à savoir une unique couche de diffusion à faibles températures et l'association d'une couche de combinaison et de diffusion à 510°C. Néanmoins une profondeur de pénétration plus faible est mesurée pour 350°C et 400°C (respectivement 5 et 8 µm), et une profondeur plus importante à 510°C (≈60 µm). Ces différentes tendances sont en accord avec les observations microscopiques (Tableau 3-2) : une couche nitrurée très fine pour T<400°C et une couche plus épaisse pour T=510°C. La limite du palier de saturation (≈45 µm pour %N₂/H₂ ; ≈60 µm pour %N₂/H₂) à 510°C coïncide avec la limite observée par microscopie optique.

Nous pouvons ainsi noter que pour T<400°C la profondeur de pénétration est plus importante dans le cas d'un traitement sous une atmosphère N₂/H₂ 80/20, alors qu'à 510°C le phénomène inverse est observé avec une profondeur de pénétration plus importante dans le cas d'un traitement sous une atmosphère N₂/H₂ 20/80. Cela montre un possible effet thermiquement activé dépendant de la quantité d'azote présent dans l'atmosphère ou un effet de la couche d'oxyde native (qui en théorie aurait dû être déstabilisée par le décapage ; cf. §1). Néanmoins par la suite cet essai est reproduit, nous y reviendrons par la suite (§2.2).

Tableau 3-3 : Evolution de la composition chimique et de la dureté en fonction de la profondeur pour les aciers nitrurés à 400°C et 510° pour une atmosphère N₂/H₂ de 80/20 et 20/80.

Composition chimique		Dureté
X17CrNi16-2		
Atm : %N ₂ /H ₂ 80/20		
Atm : %N ₂ /H ₂ 20/80		
X5CrNiCu15-5		
Atm : %N ₂ /H ₂ 80/20	<i>Pas de données</i>	
Atm : %N ₂ /H ₂ 20/80		

Dans le cas de l'évolution de la dureté (Tableau 3-3), les résultats ne montrent pas d'évolutions significatives dans le cas des aciers traités à T<400°C. Pour les traitements à 510°C une augmentation de dureté est visible, atteignant 1300 à 1400 HV jusqu'à des profondeurs de 40 µm. Au-delà, la dureté retrouve la valeur initiale du substrat. Il nous est possible de comparer l'évolution de la composition chimique et de la dureté dans le cas du traitement à T = 510°C et %N₂/H₂ = 80/20 (Figure 3.3). Nous pouvons observer une nette similitude des courbes lors de leur superposition. L'augmentation de la dureté correspond bien à la formation d'une couche sursaturée en azote. Le diagramme Fer-Azote (Figure 1.17) nous montre que la limite de solubilité est atteinte à 5,5 %mass et qu'au-delà l'apparition

de nitrures telles que γ' -Fe₄N et ϵ -Fe₂₋₃N apparaissent. La diminution de dureté coïncide quant à elle avec la présence de la couche de diffusion.

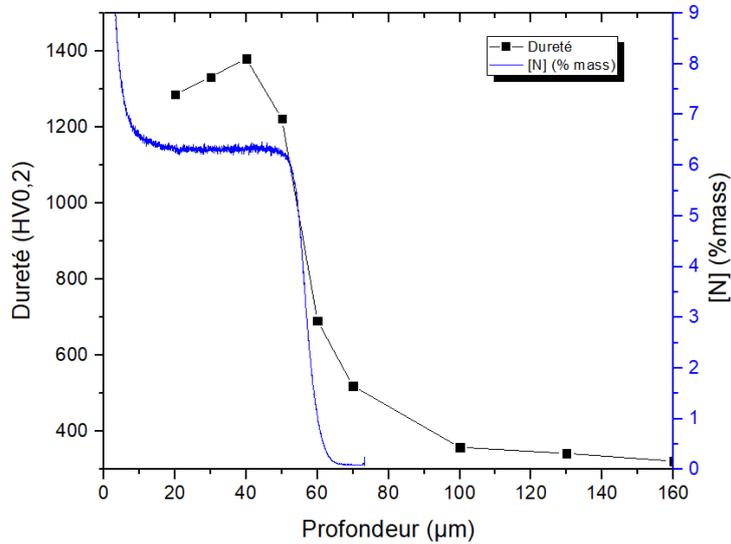


Figure 3.3 : Comparaison de l'évolution en profondeur de la dureté et du taux d'azote pour le traitement à 510°C, pour l'alliage X17CrNi16-2.

La température semble être le facteur le plus aisé à étudier pour vérifier l'impact des différentes couches de nitruration et leurs propriétés sur les propriétés fonctionnelles. Ainsi, nous proposons une seconde phase de nitruration ayant pour objectif de faire varier la température uniquement sur un seul matériau. Le matériau choisi est le X17CrNi16-2 en raison de ses caractéristiques plus communes : le caractère à durcissement secondaire de l'alliage X5CrNiCu15-5 est une particularité pouvant, à ce stade des connaissances de la nitruration des aciers inoxydables martensitiques, complexifier les analyses.

Notons que dans le cas de l'étude de l'influence de l'atmosphère du four, la diffusion moins importante lorsque l'azote majoritaire et à haute température, est contraire à la littérature (cf. Chapitre I §5.3). Lors des tests suivants nous nous intéresserons à cette particularité, en vérifiant la reproductibilité des traitements.

Synthèse

Cette étude de faisabilité a permis d'établir le choix des paramètres de traitement, initialement selon les données de la littérature. Dans cette approche, seuls deux paramètres ont été modifiés : atmosphère et température. Les différentes observations (microscopie en coupe transverse, profil SDL et dureté) nous montrent que la nitruration des aciers inoxydables martensitiques est possible selon ce procédé et ces paramètres. Cela nous conduit à une nouvelle sélection permettant d'optimiser le procédé. L'influence de la température de traitement sera par la suite évaluée de manière plus précise entre 420 et 480°C (Tableau 3-4). La répétabilité sera également analysée par un essai à 510°C.

Tableau 3-4 : Paramètres de traitements pour la seconde gamme d'essai de nitruration.

	N°	Nomenclature	Température (°C)	Atmosphère (%N ₂ /H ₂)
Seconde gamme	7	T42-N8	420	80/20
	8	T45-N8	450	80/20
	9	T48-N8	480	80/20
	10	T51-N8 (2)	510	80/20

2 – Etude de l'influence de la température (cas du X17CrNi16-2)

Grâce à l'étude de faisabilité précédemment présentée (cf. §1.1), nous avons sélectionné la température de nitruration comme le premier paramètre à prendre en compte. Dans cette partie nous analyserons l'influence de celle-ci sur les possibles modifications de la structure martensitique. Dans un premier temps nous nous intéresserons à l'impact de la température sur la microstructure de l'acier seul, c'est-à-dire en l'absence d'azote. Comme nous l'avons vu lors de l'état de l'art, les températures de nitruration généralement choisies dans le cas d'une nitruration par plasma sont élevées (jusqu'à 550°C). Ces températures restant largement inférieures au domaine austénitique, il n'est pas observé de modifications globales de la nature des aciers martensitiques mais plutôt un réarrangement de la structure. Ceci pourrait encore influencer la zone subissant la nitruration. Dans un second temps, suite à l'analyse des impacts de la température uniquement, nous analyserons les conséquences de la nitruration sur la microstructure, et son évolution en fonction de la température de traitement.

2.1 – Effet de la température sur le substrat

A partir des données de la littérature, de nombreux effets du vieillissement thermique sur la microstructure peuvent être suspectés : augmentation de la taille des ex-grains γ et des dimensions des lattes, précipitations, diminution de la densité de dislocations, etc. Or, ces modifications microstructurales peuvent impacter le processus de diffusion de l'azote. Dans la section suivante, nous vérifierons l'évolution de la microstructure des aciers martensitiques lorsque ceux-ci sont soumis à un traitement thermique, afin de déconvoluer l'influence de la température de celle de l'azote.

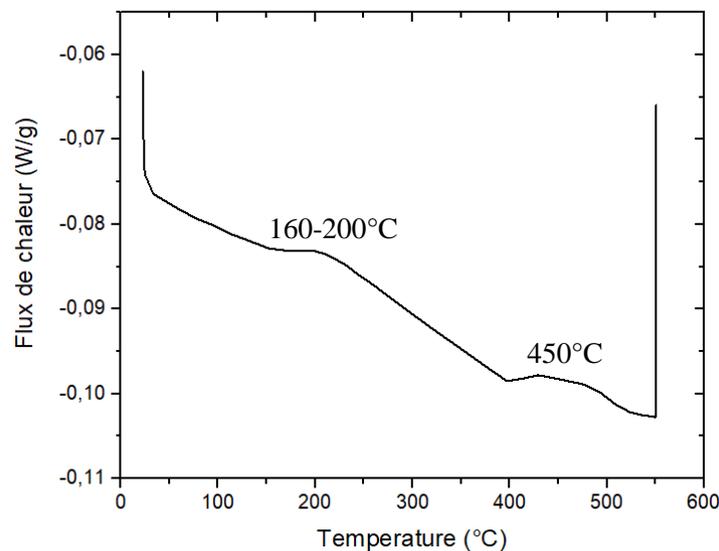


Figure 3.4 : Analyse DSC pour l'alliage X17CrNi16-2.

Les analyses DSC (Figure 3.4) permettent d'observer l'apparition de pics exothermiques vers 200°C ainsi que vers 450°C. D'après l'étude de Wasnik *et al.* [Wasnik 03] sur des aciers inoxydables austénitiques, une précipitation de carbures de chrome (également présents dans les aciers martensitiques) se produit dans une gamme de températures comprises entre 400°C et 500°C, semblant correspondre au deuxième pic exothermique observé sur la Figure 3.4. Mais l'étude montre également

que cette précipitation est précédée par au moins trois étapes d'initiation : précipitation cohérente, grossissement des précipités de premier stade et initiation de la précipitation aux joints de grains, précipitation de la phase intermétallique sigma σ . Les deux premières étapes pouvant être observées dès 200°C (selon la vitesse de chauffe choisie ou la microstructure), nous pouvons donc y associer le premier pic exothermique. En revanche la signature de possibles annihilations des dislocations n'est pas visible.

Tableau 3-5 : Evolution des caractéristiques de précipitation et de densité de dislocation IDB pour des aciers traités thermiquement durant 20h.

	Précipitation (caractéristiques)	Densité dislocations IDB
Non traité	Faible précipitation intragranulaire	$2,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
T=350°C	Faible précipitation intra et intergranulaire	$2,7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$
T=480°C	Précipitation intra et intergranulaire	$2,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

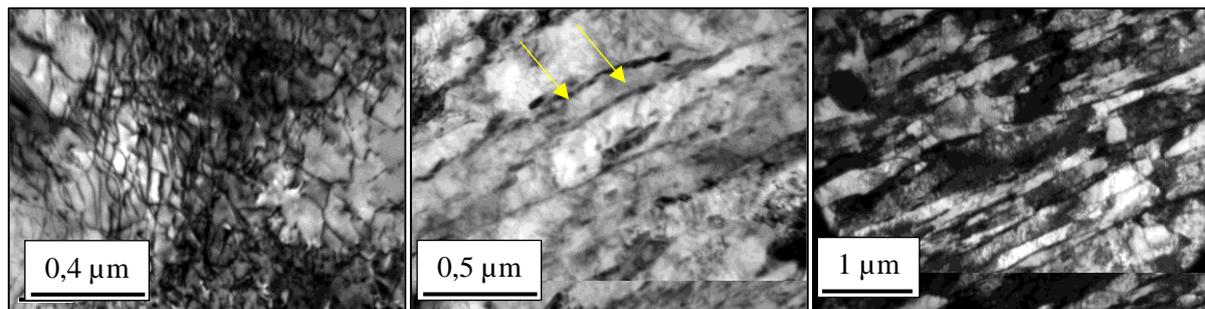


Figure 3.5 : Observations MET de l'évolution de la microstructure dans le cas (a) non traité, (b) traité à 350°C (c) traité à 480°C.

Les clichés MET des différents échantillons traités thermiquement permettent d'observer la précipitation. Avec l'élévation de la température, une précipitation de plus en plus importante et se localisant au niveau des joints de lattes est visible. Les clichés MET (Figure 3.5) mettent également en évidence une diminution de la densité de dislocation IDB (Tableau 3-5) montrant un effet de la température sur la réorganisation des dislocations.

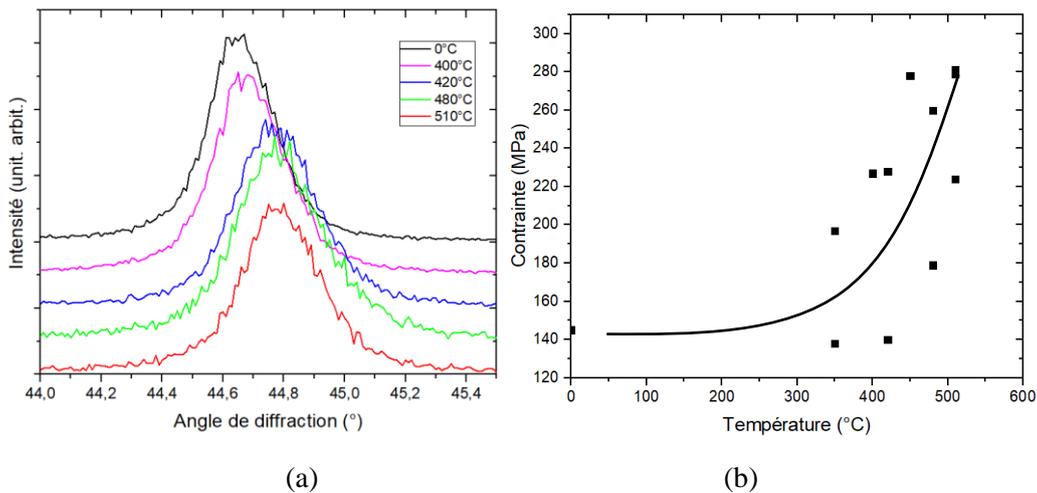


Figure 3.6 : (a) Evolution des spectres DRX en fonction de la température et (b) contraintes internes calculées à partir de la méthode de W-H.

La Figure 3.6 présente les spectres DRX des substrats traités thermiquement et centrés uniquement autour du pic principal associé à la martensite afin de noter le déplacement des raies. Un élargissement ainsi qu'un déplacement vers des angles de diffraction plus élevés (Figure 3.6a), conduisent à la supposition d'une évolution des contraintes internes avec la température. A l'aide de la méthode de Williamson-Hall (W-H), nous avons déterminé les contraintes internes moyennes associées aux micro-déformations. Ces contraintes augmentent lorsque la température augmente (Figure 3.6b). Il y a donc un effet prépondérant de la précipitation par rapport à l'annihilation des dislocations (deux effets antagonistes sur l'accumulation de contraintes internes). La précipitation de carbures de chrome a donc un effet comparable à celui des précipités de cuivre dans le cas d'aciers à durcissements structuraux (exemple du X5CrNiCu15-5).

2.2 – Effets sur la microstructure

2.2.1 - Dimension des couches nitrurées

Dans le cas des échantillons nitrurés dans une gamme de températures de 350°C à 510°C, une augmentation de la profondeur de nitruration est observée expérimentalement avec la température (Figure 3.7a, en rouge). D'après les images optiques et MEB, il est difficile d'identifier la dimension de la couche nitrurée dans le cas des traitements inférieurs à 420°C. Les données SDL représentent une alternative pour mesurer la profondeur de pénétration de l'azote. Pour les températures supérieures à 450°C, cette dernière est facilement observable optiquement par une différence de contraste.

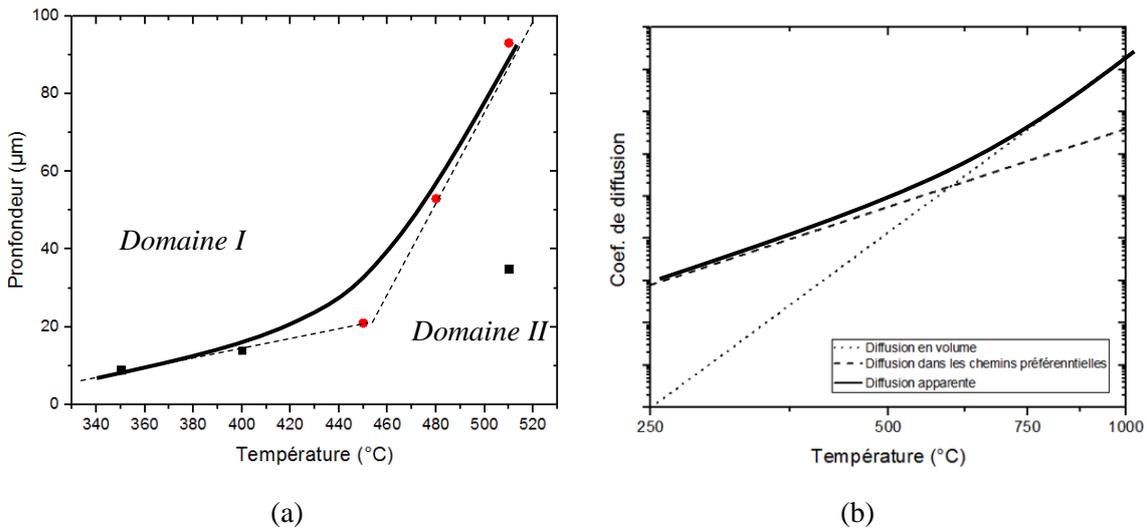


Figure 3.7 : (a) Evolution de la dimension de la couche nitrurée dans le cas du X17CrNi16-2 et (b) Représentation schématique de la contribution de la diffusion en volume et dans les « chemins préférentiels » sur le coefficient de diffusion [Cardoso 16].

Nous observons d'après la Figure 3.7a deux domaines où l'évolution de la profondeur de nitruration est plus rapide au-delà de 450°C. Cela suggère deux mécanismes de diffusion, comme il a été discuté dans l'étude de Cardoso *et al.* [Cardoso 16]. A basse température, l'énergie d'activation dans les « chemins préférentiels de diffusion » (joints de grains, dislocations) est plus faible qu'en volume. A l'inverse à plus haute température, la diffusion en volume est privilégiée. En Figure 3.7b les évolutions du coefficient de diffusion apparent avec la température dans le cas d'une diffusion en volume et d'une diffusion dans les chemins préférentiels sont illustrées.

Il est observé une profondeur plus importante de la couche nitrurée dans le traitement 480°C et 510°C (de la seconde gamme de nitruration) par rapport au traitement à 510°C (de la première gamme), alors même que les autres paramètres de nitruration sont identiques. Les mesures de la température du four lors du traitement de nitruration ne montrent quant à elles, pas de différences. Une hétérogénéité locale d'un des paramètres au sein du four au moment de la nitruration peut expliquer cette non-reproductibilité. En tout état de cause, une fissuration des couches nitrurées est présente pour les températures supérieures à 450 °C (Tableau 3-6), un phénomène non constaté aux températures inférieures. Cette fissuration pourrait également s'expliquer par le mode de préparation de la coupe transverse (découpe, polissage, ...). Toutefois les lames minces prélevées par FIB (cf. §2.4) montrent également de telles fissurations.

Tableau 3-6 : Observations optiques en coupe transverse pour l'acier X17CrNi16-2 nitruré.

Température	450°C	480°C	510°C
N° de traitement	T45 N8	T48 N8	T51 N8 (2)
Profondeur de nitru	22 µm	54 µm	95 µm

La surface des échantillons nitrurés est observée par microscopie optique. A 420°C (Figure 3.8a), la surface reste « miroir », identique à son état initial. Ce résultat suggère que la nitruration reste préférentielle au niveau des joints de grains, et beaucoup plus faible en volume, ce qui limite les modifications de surface. Pour les essais réalisés respectivement à 450 et 480°C, on devine en surface les ex-grains γ , suggérant une désorientation des grains lors de l'insertion d'azote. Pour ces deux conditions, il est observé la présence d'une couche saturée en azote (cf. §2.2.2).

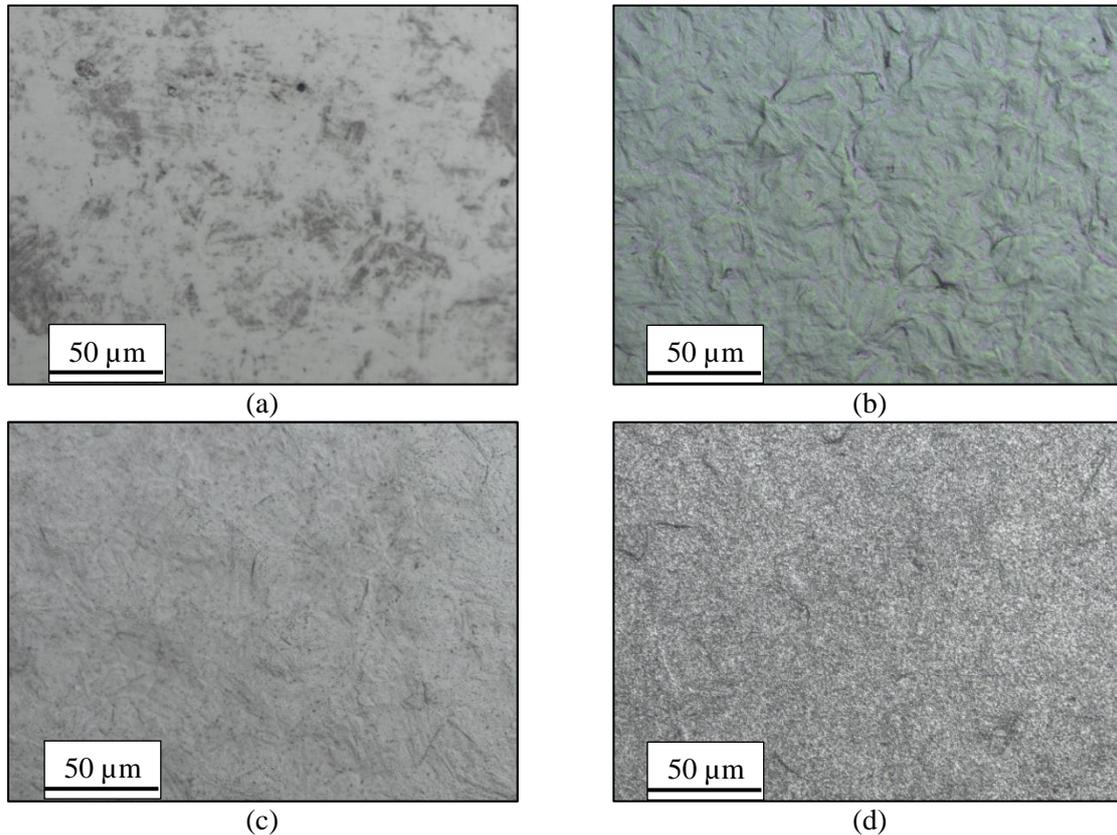


Figure 3.8 : Observations par MO de la surface des échantillons de X17CrNi16-2 à (a) 420°C (b) 450°C (c) 480°C et (d) 510°C.

2.2.2 - Réorganisation des éléments chimiques dans la couche nitrurée

Il est intéressant de suivre l'évolution des éléments chimiques au sein des couches nitrurées. Plusieurs éléments sont en effet en lien avec les propriétés fonctionnelles (mécanique ou résistance à la corrosion). Dans cette partie nous étudions l'évolution des profils de composition en azote, carbone et chrome. La technique utilisée est la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL). Les mesures obtenues sont semi-quantitatives et les hétérogénéités locales qui pourraient conduire à un changement de propriété fonctionnelle ne peuvent pas être mises en évidence par cette méthode.

Dans le cas de l'azote, les résultats montrent une évolution similaire des profils d'azote pour les températures 450 °C, 480 °C et 510 °C (Figure 3.9a). Un palier de saturation de l'azote est observé et l'épaisseur de la couche est cohérente avec celle estimée en microscopie optique. Le constat est similaire

pour les deux autres températures pour lesquelles les couches de nitruration sont difficilement décelables sur une coupe transverse.

Les évolutions de la teneur en chrome en fonction de la profondeur ne semblent pas significativement impactées par la température de traitement (Figure 3.9b). Les analyses SDL montrent l'absence de déchromisation de la couche. La teneur en chrome reste proche de la valeur initiale donnée par le certificat matière du fournisseur ($\approx 16\%$).

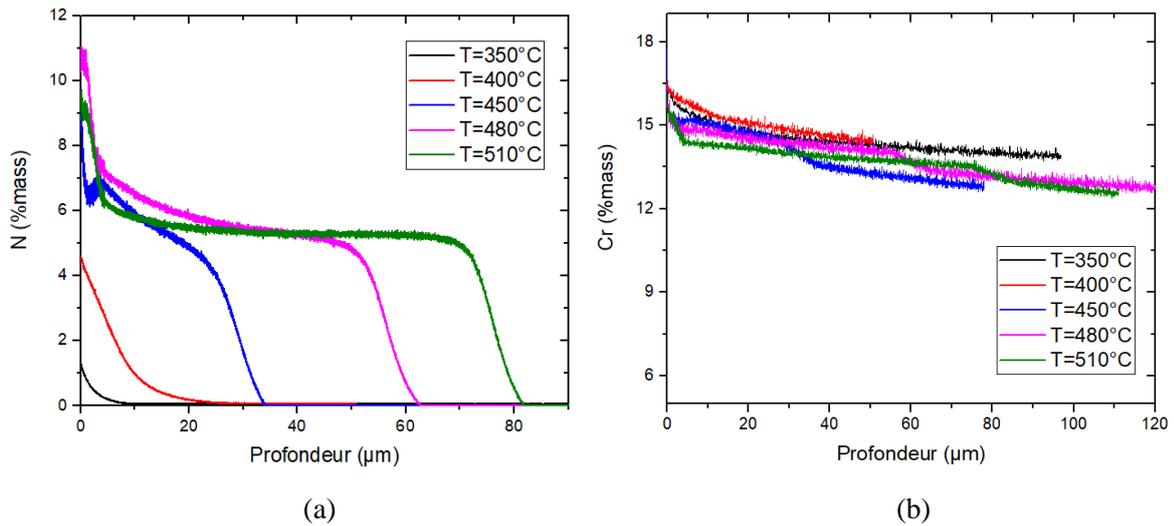


Figure 3.9 : Evolution en fonction de la température de traitement de la teneur massique (a) en azote (b) et en chrome par SDL.

Les profils de carbone présentés en Figure 3.10 montrent une influence du traitement de nitruration. A 400°C (Figure 3.10a), la teneur en carbone est plus faible dans la couche de diffusion, alors qu'il y a un gradient décroissant d'azote sur une profondeur approximative de 20 μm . Ce dernier retrouve sa valeur initiale au-delà de la couche de diffusion. Dans le cas d'un traitement à plus haute température (510°C, Figure 3.10b), une décarburation quasi-complète est obtenue dans la couche sursaturée en azote, à l'exception de l'extrême surface. Il s'avère que le carbone est repoussé par le front d'azote. Un pic de carbone est observé, formant un front de carbone entre la couche de diffusion et le substrat. La rétrodiffusion du carbone a également été observée dans le cas d'aciers faiblement alliés nitrurés [Fallot 15].

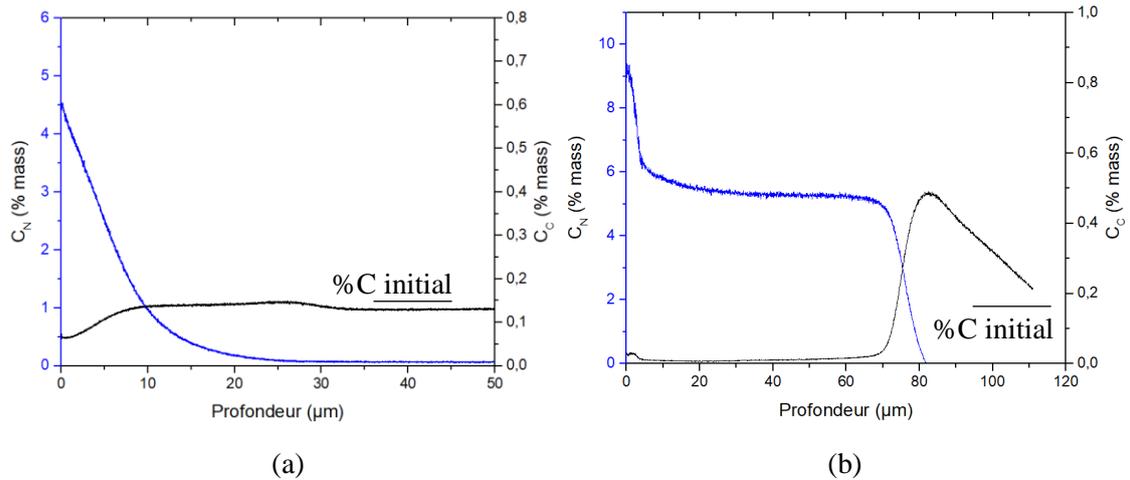


Figure 3.10 : Comparaison entre l'évolution de la teneur massique en azote et en carbone pour des traitements de (a) 400°C et (b) 510°C.

En parallèle de ces analyses, les cartographies EDS permettent de vérifier l'homogénéité chimique des couches. Les images prises à une distance éloignée de la couche (Figure 3.11) mettent en avant l'accumulation d'azote proche de la surface dont les profondeurs de sont en accord avec ceux obtenues par SDL. Dans le substrat l'azote est présent en quantité négligeable.

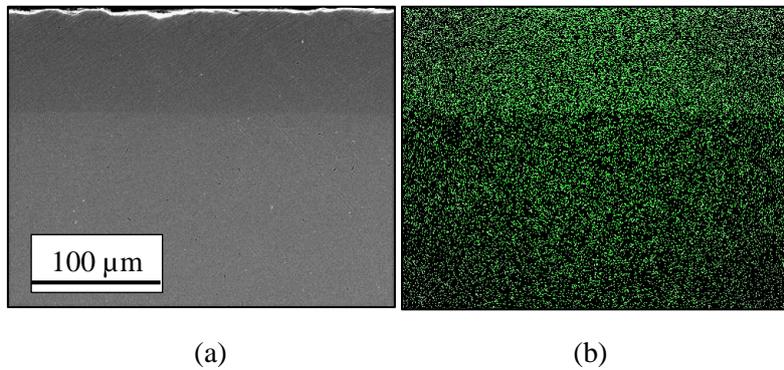


Figure 3.11 : (a) Observation optique de la couche nitrurée (polissage 1 μm) et (b) cartographie EDS-MEB de l'élément d'azote de la zone correspondante.

A une échelle plus fine, les cartographies EDS permettent également de montrer que la microstructure de la couche nitrurée n'est pas homogène. En effet les images MEB (Figure 3.12) permettent de mettre en évidence la précipitation mésoscopique précédemment observée lors de l'analyse par microscopie optique.

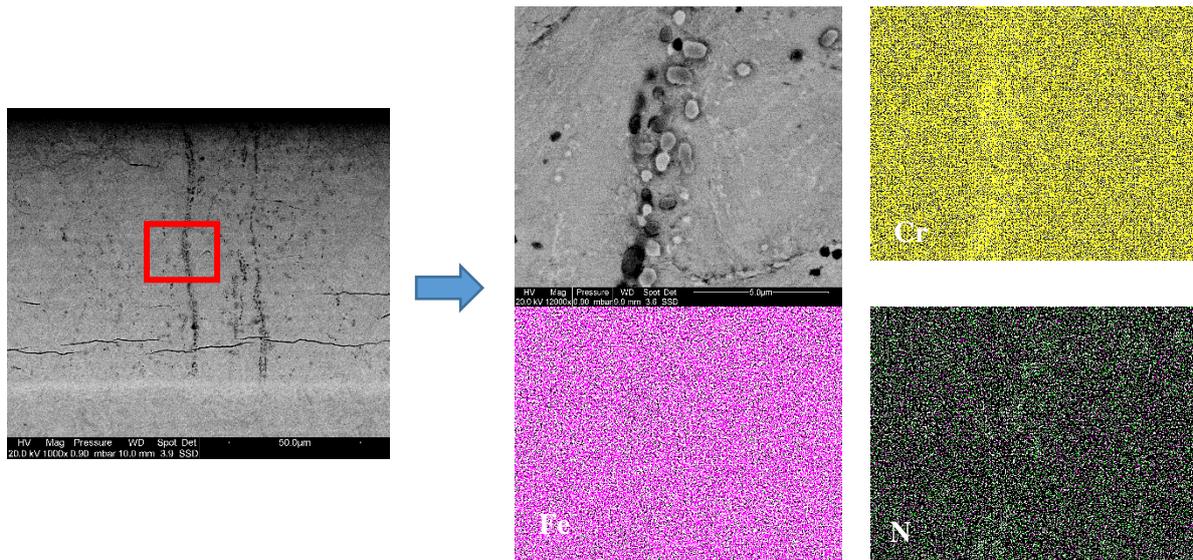


Figure 3.12 : Localisation de la zone cartographiée par MEB-EDS (en rouge) et cartographies des éléments chrome, fer et azote.

L'accumulation des éléments chrome et azote au détriment du fer, confirme qu'il s'agit de nitrures de chrome de type CrN ou Cr₂N. La localisation de ces précipités (linéaire et parallèle au sens de laminage) permet de conclure que ces précipités se sont vraisemblablement formés à partir des précipités de ferrite- δ présents avant le traitement de nitruration. Cette précipitation confirme les hypothèses et observations de Locquet et Fallot [Locquet 98, Fallot 15] quant à un phénomène de transformation progressive des hétérogénéités (inclusion, précipitation initiale de carbures de chrome) en nitrures de chrome.

2.3 – Simulation COMSOL

Une modélisation des profils de concentration des éléments chimiques au moment de la formation de la couche nitrurée a été mise en place. Les simulations sont effectuées à l'aide du logiciel d'éléments finis COMSOL, des activités des solutés issus du logiciel ThermoCalc, ainsi que des données expérimentales obtenues par SDL (cf. §2.1). L'objectif est de déterminer les paramètres de caractérisation thermodynamique (comme par exemple le coefficient de diffusion de l'azote et du carbone) et d'apporter une réflexion sur le mode de transport de l'azote dans le matériau.

Les simulations reposeront sur le principe de diffusion énoncé selon la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla \gamma_i C_i) = 0 \quad (3-1)$$

Où γ_i correspond à l'activité chimique de l'espèce i , D_i le coefficient de diffusion et C_i la concentration massique. L'équation est résolue en une dimension selon une direction perpendiculaire à la surface de chargement. Le maillage choisi est le maillage extrêmement fin (discrétisation 1,7 μm) généré automatiquement par le logiciel, pour une longueur totale du système de 170 μm . Le temps choisi est de 72 000 sec selon une discrétisation de 7200 sec. L'algorithme d'intégration est compris dans le solveur MUMPS, qui utilise la méthode du solveur Frontal (elle-même dérivant de la méthode par élimination de Gauss) [Weisbecker 13] et prédéfini par défaut dans le module de diffusion du logiciel COMSOL.

2.3.1 - Conditions du modèle

Cinq températures sont sélectionnées, en reprenant les échantillons précédemment nitrurés (350, 400, 450, 480, 510°C). Pour chacune d'elles les résultats expérimentaux de l'évolution de la concentration en éléments chimiques (azote, carbone, chrome et fer) ont été obtenus par mesures SDL (Figure 3.9). Comme il a été montré, il apparaît une compétition entre l'azote introduit par le traitement et le carbone présent initialement (0,17 % mass pour le X17CrNi16-2).

Afin de mettre en œuvre la seconde loi de Fick dans un code d'élément fini en 1D, les données thermodynamiques comme les coefficients d'activité $\gamma_C=f(C_C,C_N)$ et $\gamma_N=f(C_C,C_N)$ sont nécessaires (où C_C et C_N sont les concentrations en carbone et en azote). Ces derniers sont déterminés à partir du logiciel ThermoCalc. Ces coefficients se calculent à une température donnée dans le cas où les concentrations de N et C varient (Figure 3.13).

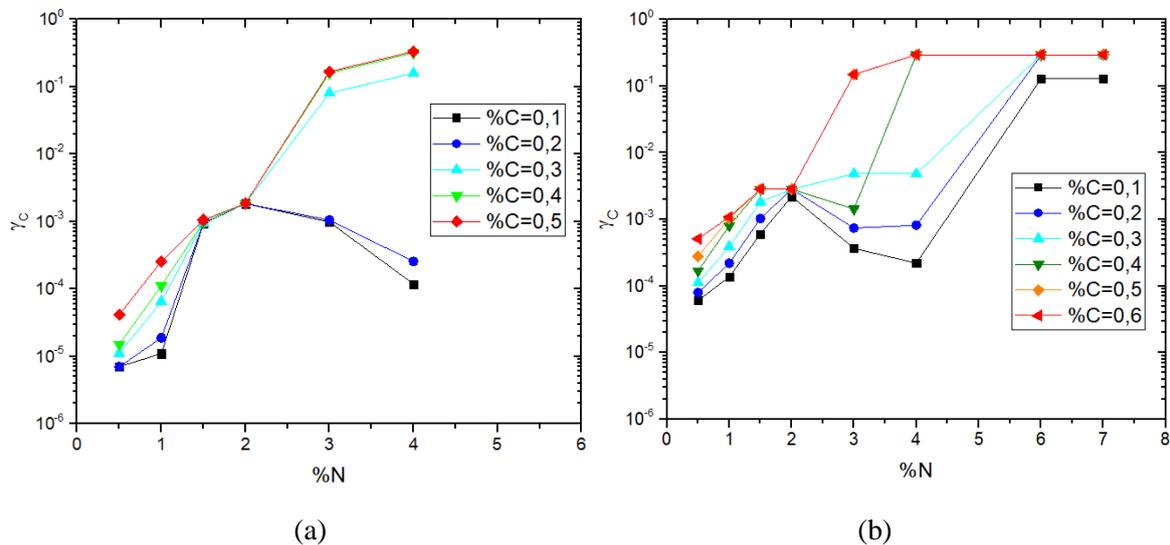


Figure 3.13 : Evolutions du coefficient d'activité du carbone γ_C (a) à 400°C et (b) 510°C en fonction de C_N %mass et C_C %mass.

Deux conditions limites initiales sont imposées lors des simulations (Figure 3.14) :

- La concentration en azote en surface C_{N0} est fixée selon une condition de Dirichlet. La concentration choisie est celle obtenue en surface des échantillons nitrurés à l'issue des analyses SDL (Figure 3.15) ;
- Les limites permettant de déterminer le coefficient de diffusion de l'azote d'une part et du carbone d'autre part sont : la prolongation de la décroissance brutale de la concentration en azote à l'interface couche nitrurée/substrat. Cette valeur décrit la profondeur de nitruration (Figure 3.7a). Pour le carbone, le critère est la localisation du maximum du pic du front de diffusion du carbone.

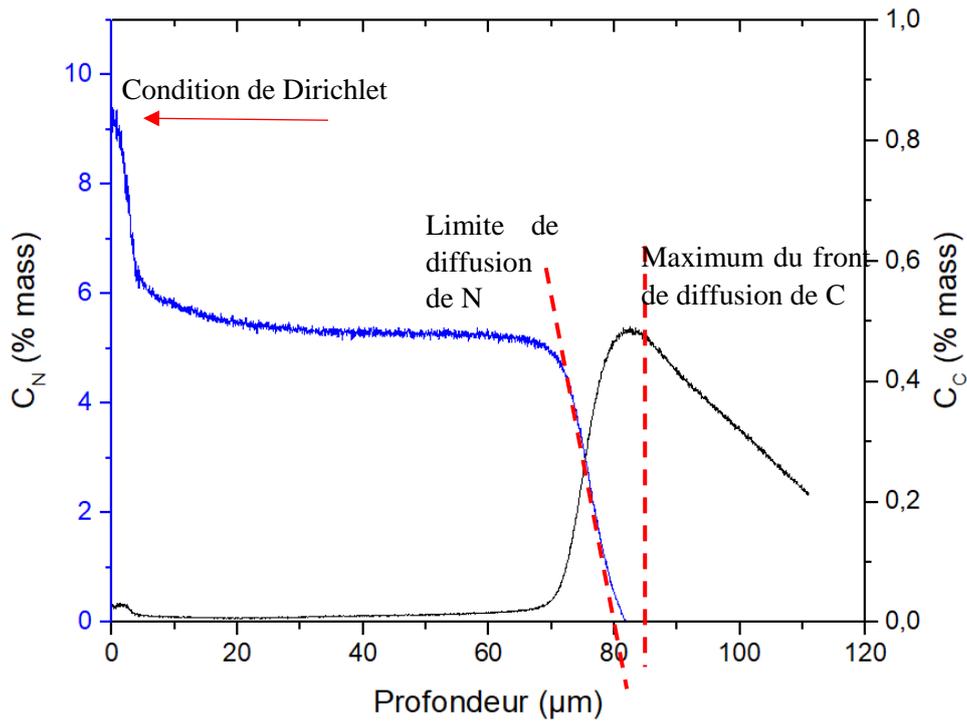


Figure 3.14 : Les conditions limites imposées à partir des données expérimentales de SDL dans le cadre du traitement à 510°C.

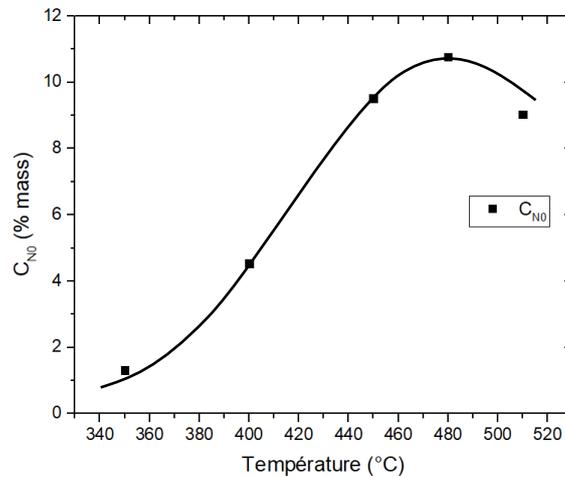


Figure 3.15 : Evolution de la concentration en surface en fonction de la température de traitement.

2.3.2 - Résultats

2.3.2.1 - Simulation pour $T \leq 400^\circ\text{C}$

Dans le cas des modélisations à faible température ($T \leq 400^\circ\text{C}$), une meilleure description est obtenue (Figure 3.16) par le modèle en considérant uniquement une activité du carbone dépendant de la concentration en azote présent (et également par sa propre concentration). La diffusion de l'azote est

donc pondérée par le rejet du carbone vers le substrat. Le profil de décroissance graduelle de l'azote est ainsi proportionnel au profil de croissance du carbone.

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_N \nabla C_N) = 0 \quad (3-2)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_C \nabla \gamma_C C_C) = 0 \quad (3-3)$$

où $\gamma_C(C_N, C_C)$ correspond l'activité du carbone.

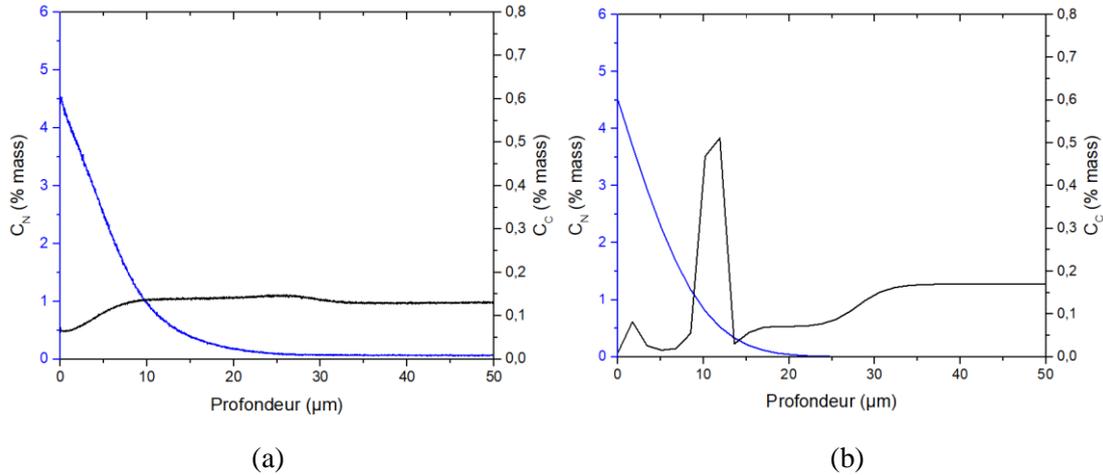


Figure 3.16 : Evolution des profils de concentration de l'azote et du carbone pour T=400°C (a) selon les données expérimentales de SDL (b) selon la simulation à l'aide du logiciel COMSOL.

Les différences obtenues sur les évolutions observées (pic de carbone à 10 µm) sont principalement dues à des problèmes de convergence des calculs.

2.3.2.2 - Simulation pour T>400°C

Pour les modélisations à plus hautes températures (T>400°C), l'intégration d'un coefficient d'activité de l'azote γ_N permet une meilleure simulation des résultats (Figure 3.17). En effet, en ne tenant pas compte de $\gamma_N(C_N, C_C)$, le profil de nitruration se présente sous la forme d'un gradient décroissant, comme dans le cas des faibles températures. Or, au-delà de 450°C, une décarburation complète au sein de la couche nitrurée est en effet observée : le carbone repoussé vers le substrat est remplacé par une zone sursaturée en azote (Figure 3.17). La cinétique de diffusion de l'azote devient alors liée à l'activité des différentes phases nitrurées γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N, α'_N (comme prédit selon le diagramme Fe-N).

$$\frac{\partial C_N}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_N \nabla \gamma_N C_N) = 0 \quad (3-4)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_C \nabla \gamma_C C_C) = 0 \quad (3-5)$$

où $\gamma_C(C_N, C_C)$ et $\gamma_N(C_N, C_C)$

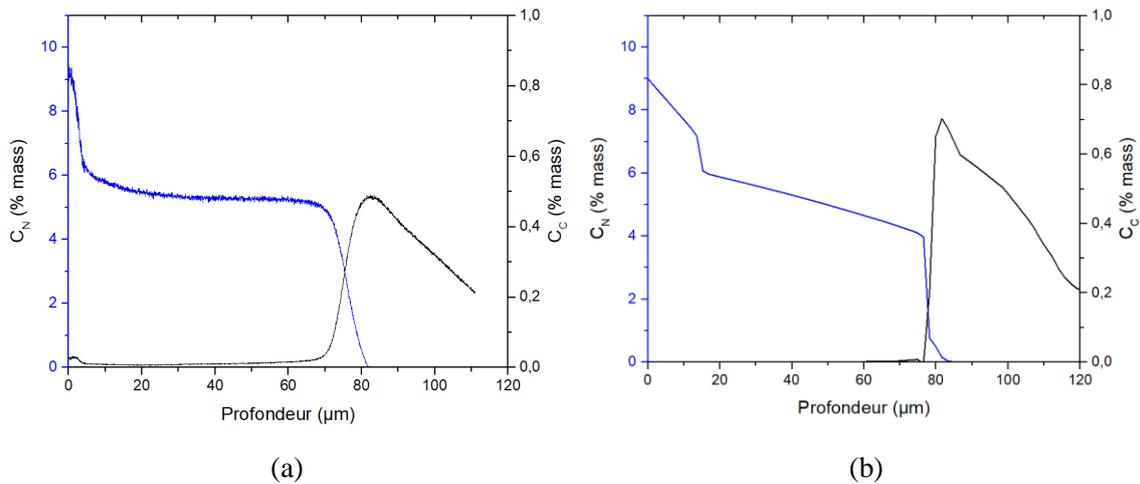


Figure 3.17 : Evolution des profils de concentration de l'azote et du carbone pour $T=510^{\circ}\text{C}$ (a) selon les données expérimentales de SDL (b) selon la simulation COMSOL.

La décroissance de la teneur en azote observée dans la zone de saturation, dans le cas de la simulation COMSOL (Figure 3.17b) semble être reliée au pas trop grand entre les différentes valeurs de γ_C obtenues par ThermoCalc. En effet la discrétion des valeurs rentrées limite la convergence des résultats par rapport aux mesures réelles obtenues par SDL (Figure 3.17a).

2.3.2.3 - Résultats et interprétations

De ces simulations, il est alors possible de représenter l'évolution du coefficient de diffusion de l'azote D_N en fonction de la température (Figure 3.18a). Plus la température augmente plus la valeur du coefficient est élevée. Il est observé également une discontinuité entre les températures 400°C et 450°C . Il s'agit des températures entre lesquelles expérimentalement, le taux de saturation en azote est atteint et la décarburation complète, et au niveau de la modélisation où l'activité de l'azote supplante l'activité du carbone dans la cinétique de diffusion. La diffusion du carbone D_C montre un comportement similaire uniquement dans le régime des faibles températures avec une augmentation du coefficient de diffusion (Figure 3.18b), puis une décroissance au-delà d'une température approximative de 430°C . Or à des températures élevées nous nous trouvons dans le cas où l'ensemble du carbone a été remplacé en solution solide au sein de la couche nitrurée. La diffusion est ainsi limitée par le « déplacement » du front de carbone dont la concentration est plus élevée que celle du substrat, et augmente même avec la température de traitement.

Ces résultats sont cohérents avec l'évolution du coefficient d'activité du carbone (Figure 3.13a). A 400°C , l'activité du carbone (dont la concentration massique ne dépasse jamais les 0,2% ; Figure 3.16a) diminue dès que l'azote s'insère en solution solide à plus de 2 % mass. Le carbone diffuse moins vite et pondère donc la diffusion de l'azote. A l'inverse, à 510°C , lors d'une sursaturation en azote ($C_{N0}=9$ % mass), l'activité du carbone est maximale quelle que soit la concentration (Figure 3.13b).

Nous pouvons donc, en plaçant en parallèle les résultats, en déduire que deux modes de diffusion sont identifiables en reprenant les hypothèses similaires à celles proposées par Cardoso *et al.* [Cardoso 16]. A faible température, la diffusion de l'azote est pilotée par la diffusion du carbone, thermodynamiquement contrôlée par γ_C . La diffusion est faible en volume du fait du remplacement

progressif du carbone par l'azote. En réalité la diffusion semble se faire prioritairement à travers des « chemins préférentiels » de diffusion (joints de grains, joints de lattes) (Figure 3.19).

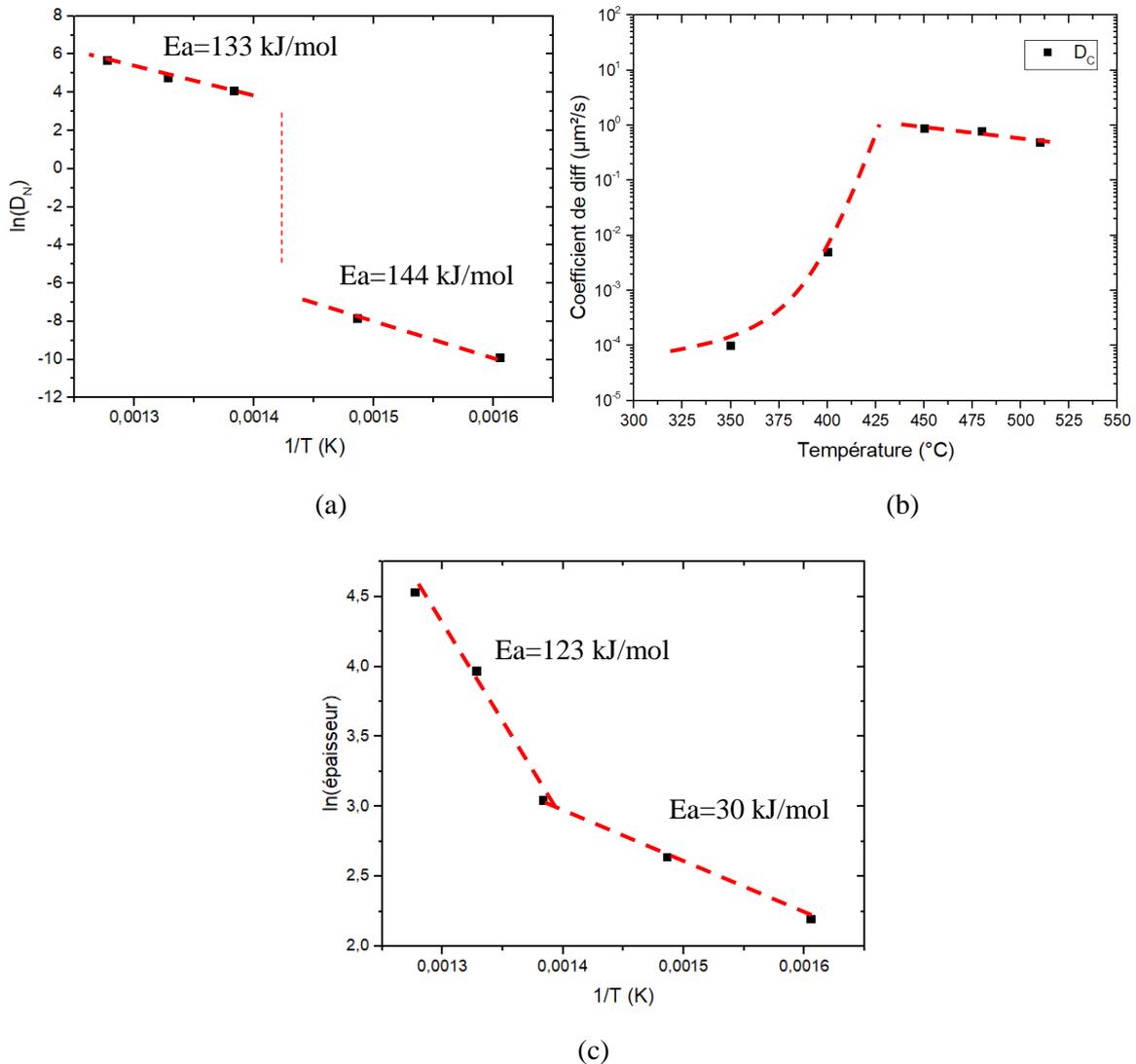


Figure 3.18 : Evolution (a) du coefficient de diffusion de l'azote D_N et (b) du carbone D_C (c) de l'épaisseur de nitruration en fonction de la température de traitement.

Le coefficient de diffusion D peut être relié avec la température (en K) par l'expression d'Arrhénius :

$$\ln(D) = -\frac{E_a}{RT} + cst$$

Où $R=8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, il est ainsi possible de déterminer l'énergie d'activation E_a (en J/mol). En supposant que l'évolution de l'épaisseur de la couche nitrurée suit une loi de type Arrhénius, il nous est possible de comparer les énergies d'activation par les deux méthodes. A hautes températures, il apparaît les énergies sont similaires (Figure 3.18a et c). En revanche dans le cas des basses températures, nous pouvons observer une différence plus marquée. Néanmoins l'énergie d'activation ($\approx 144 \text{ kJ/mol}$) apparaissant supérieure pour les basses températures par rapport aux hautes températures, dans le cas des résultats issus des coefficients de diffusion, nous pouvons émettre certaines

réserves concernant ce résultat. En effet le coefficient D_N , très faible dans le cas du traitement à 350°C, possède une incertitude de mesure relativement grande, et affecte ainsi le calcul de l'énergie d'activation. Nous pouvons noter de la valeur approximative de 33 kJ/mol avait été proposée dans les travaux de Kim *et al.* [Kim 03], se rapprochant des valeurs obtenues dans notre étude.

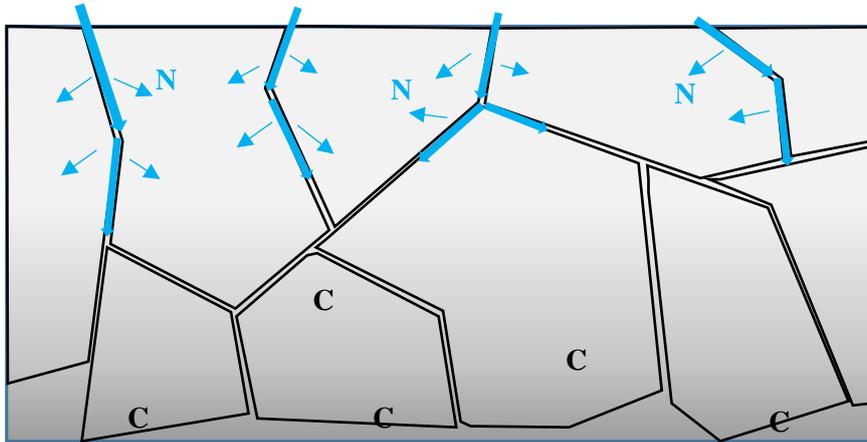


Figure 3.19 : Hypothèse de la diffusion de l'azote (flèches bleues) dans le cas d'un traitement à basse température. La diffusion est ralentie en volume, due au retrait progressif du carbone, et donc préférentiellement via les chemins de diffusion.

Dans le cas des plus hautes températures, la décarburation complète induit une plus forte dépendance de la diffusion avec γ_N plutôt que γ_C . Une fois la décarburation atteinte, la diffusion est plus rapide en raison du dépassement du taux de saturation de l'azote dans une maille ferritique, et de la présence de nouvelles phases nitrurées γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{2,3}N. La diffusion est ainsi plus rapide en volume (Figure 3.20).

Nous pouvons noter que les observations expérimentales montrent une disparition de la structure martensitique initiale (et donc de certains défauts cristallins tels que les ex-joints γ et les interfaces des lattes de martensite) au sein de la couche nitrurée. Un réarrangement de la microstructure et la formation de blocs sont observables (cf. §2.4.2). De même la simulation de la couche ϵ -Fe_{2,3}N (entre 6 et 9 % mass) est plus épaisse que dans le cas expérimental (Figure 3.17). Cela indiquerait un effet de cette nouvelle microstructure et un ralentissement de la diffusion.

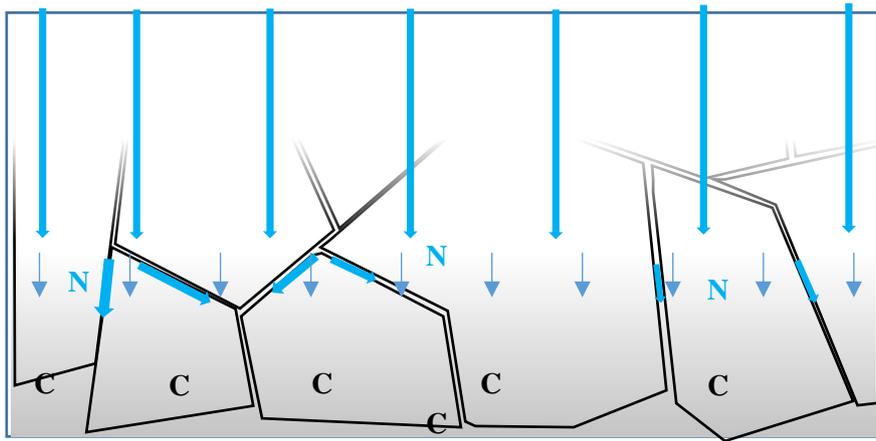


Figure 3.20 : Hypothèse de la diffusion de l'azote (flèches bleues) dans le cas d'un traitement à haute température. La diffusion se fait essentiellement en volume en raison de la décarburation complète.

2.3.3 - Limites du modèle

Différentes limites peuvent néanmoins apparaître dans ce modèle. Tout d'abord une incertitude concerne l'exactitude des coefficients issus de ThermoCalc. Ceux-ci ayant été calculés dans le cas d'un alliage parfaitement homogénéisé, ils n'intègrent pas la notion de défauts cristallins ni d'une structure complexe. Il est dans ce cas impossible de mesurer le coefficient dans les chemins de diffusion et celui en volume. Le coefficient calculé apparaît ainsi comme une valeur moyennée. Néanmoins la détermination de ce coefficient se faisant à partir des résultats expérimentaux de SDL, l'effet des différents défauts est intégré dans les calculs (sans toutefois déterminer leur impact).

Concernant les conditions initiales choisies, la condition de Dirichlet fixée ne semble pas être une réalité expérimentale. Une évolution graduelle de la valeur de la concentration d'azote en surface en fonction du temps serait plus judicieuse. Pour cela il est nécessaire d'effectuer des traitements supplémentaires pour des traitements de même température mais de temps différents. Néanmoins, comme nous avons pu précédemment le voir (cf. Chapitre I §2.2.1) dans le cas des plus hautes températures, une théorie soutenue par Bartier *et al.* [Bartier 96] propose le modèle selon lequel la phase γ' -Fe₄N apparaît sous la forme d'« îlots » à la surface, donc nous retrouverions dès le début du traitement une concentration en surface supérieure à 7 %mass localement. Dans le cas des plus hautes températures, un pic de carbone est observé en surface (dans la zone de formation de la couche ϵ -Fe₂₋₃N). Cela indiquerait que ce carbone « résiduel » est resté piégé dans le ϵ -Fe₂₋₃N plus « carburigène » (cf. Chapitre I §2.2.1) et donc que ce maximum d'azote en surface a été obtenu très rapidement, validant la condition de Dirichlet imposée durant toute la simulation.

Enfin la condition permettant de fixer le coefficient de diffusion du carbone a été choisie à partir de la localisation du pic maximum dans le front de carbone. D'autres alternatives pourraient être choisies comme la valeur de retour à la valeur initiale du taux de carbone dans le substrat ou la valeur maximale du taux de carbone.

2.4 – Caractérisation de la structure dans la couche nitrurée

Comme nous avons pu l'observer, la nitruration n'apparaît pas comme linéairement dépendante de la température de traitement (cf. Figure 3.7 et Figure 3.15). Une accélération de la diffusion de l'azote ainsi que de la concentration en surface sont ainsi susceptibles de modifier radicalement la structure martensitique. Par la suite nous étudierons l'évolution de cette dernière au niveau surfacique, puis en sous-couche, tout le long de la couche nitrurée.

2.4.1 - Surface (évolution de la structure en fonction de la température)

Les analyses par DRX permettent de distinguer les différentes phases cristallines présentes dans la couche de nitruration.

La Figure 3.21 présente l'évolution de la structure de la martensite caractérisée par le déplacement de son pic principal à $44,6^\circ$ (formation de martensite expansée α'_N) lors de l'augmentation de la température de traitement. Nous remarquons le dédoublement du pic du traitement à 400°C indiquant la formation de la phase nitrurée en surface et de la phase martensitique du substrat. Au-delà de cette température, la martensite devient saturée en azote et d'autres phases apparaissent : nitrure de chrome CrN et nitrures de fer γ' -Fe₄N et ϵ -Fe₂₋₃N.

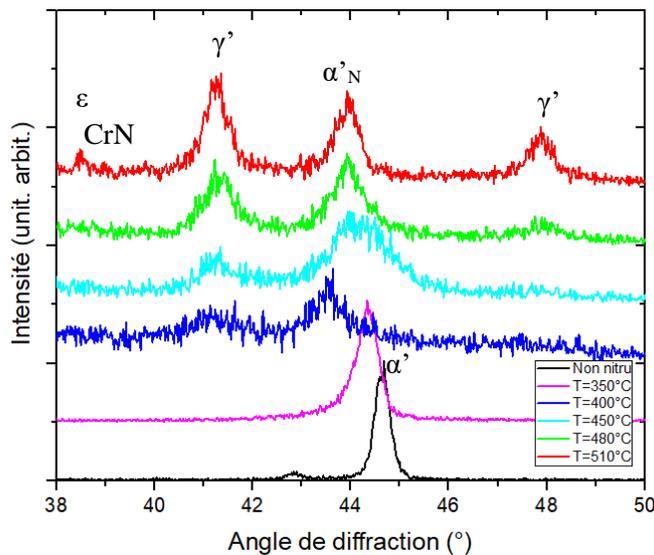


Figure 3.21 : Spectres DRX des aciers nitrurés à différentes températures.

La méthode de Williamson-Hall a permis de déterminer les « micro-déformations » (contraintes internes de 2nd ordre) dans les aciers avant nitruration comme présentée dans le Chapitre II. Le même protocole est utilisé pour les aciers après nitruration. A partir des spectres DRX présentés en Figure 3.21, on observe un déplacement du pic de martensite vers des angles plus faibles lorsque la température de nitruration augmente, jusqu'à la température de traitement de 400°C . Les calculs montrent que ce déplacement est associé à une augmentation du taux de déformation et ainsi des contraintes internes. Au-delà de 450°C , la formation des phases γ' -Fe₄N et CrN rend difficile l'exploitation des spectres de DRX. De plus, la décohésion des ex-grains γ observée en microscopie optique (Figure 3.8) altère la

surface des échantillons. Néanmoins, le taux de saturation en azote ayant été atteint, l'hypothèse est faite qu'un maximum de microdéformations dues à l'insertion d'azote est atteint à 420°C.

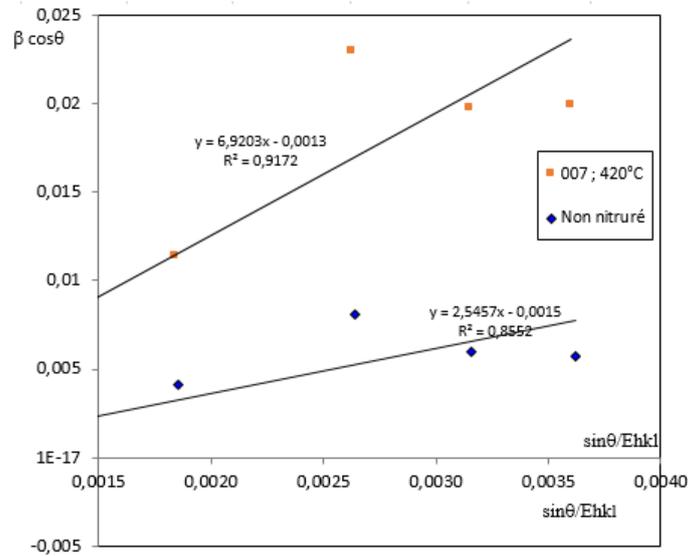


Figure 3.22 : Diagramme de Williamson-Hall pour l'acier X17CrNi16-2 non-nitruré et nitruré à 420°C.

L'étude de la surface des échantillons nitrurés nous permet de compléter les résultats obtenus à partir des observations par microscopie optique et des profils de concentrations données par SDL. Dans le cas des basses températures de traitements ($\leq 400^\circ\text{C}$) l'accumulation progressive de l'azote en solution solide forme une nouvelle phase métastable identifiée comme étant de la martensite expansée. L'insertion en azote a principalement pour effet de distordre la maille martensitique initiale (cf. 2.4.3) générant une augmentation des contraintes internes de type II (cf. Chapitre II §1.3). Toutefois, la structure martensitique reste encore identifiable. A l'inverse dans le cas des traitements à hautes températures ($> 420^\circ\text{C}$) le taux de saturation de l'azote est dépassé ($> 5,5\%$ mass). Cela conduit à la formation de la phase expansée, ainsi que des nitrures de fer $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ et $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ en accord avec le diagramme Fe-N.

Les spectres DRX nous permettent également de déterminer une première estimation (le bruit du signal étant important) des paramètres cristallins, grâce aux fiches JCPDS qui permettent l'identification des phases, et à l'aide de la loi de Bragg (Chapitre II – équation 2.2). Ces paramètres seront par la suite affinés par les mesures obtenues sur le réseau réciproque des clichés de diffractions obtenus par MET.

2.4.2 - Structure profonde

2.4.2.1 - Basses températures (400°C - Domaine I)

Dans le cas des traitements de nitruration effectués à basses températures ($T \leq 400^\circ\text{C}$), les différentes observations ont montré une accumulation de l'azote mais à des teneurs inférieures à la limite de solubilité en solution solide. En raison du facteur limitant de la rétrodiffusion du carbone, l'épaisseur de la couche nitrurée reste de l'ordre de 15 μm . L'analyse DRX permet d'observer l'évolution de la

microstructure au sein de la couche de diffusion et ainsi, à travers celles des pics, la variation de la maille cristalline. A partir de la Figure 3.23 nous observons une réapparition progressive de la structure martensitique initiale en fonction de la profondeur considérée. Le début de la formation d'une couche sursaturée en azote composée de nitrures γ' -Fe₄N est observé. Au fur et à mesure de la profondeur de la couche nitrurée, nous observons l'apparition d'une unique phase (de martensite expansée) jusqu'au pic de martensite au cœur du matériau. Ce déplacement du pic traduit une diminution du phénomène de déformation de la maille cristalline, liée à l'insertion en solution solide de l'azote dans la matrice.

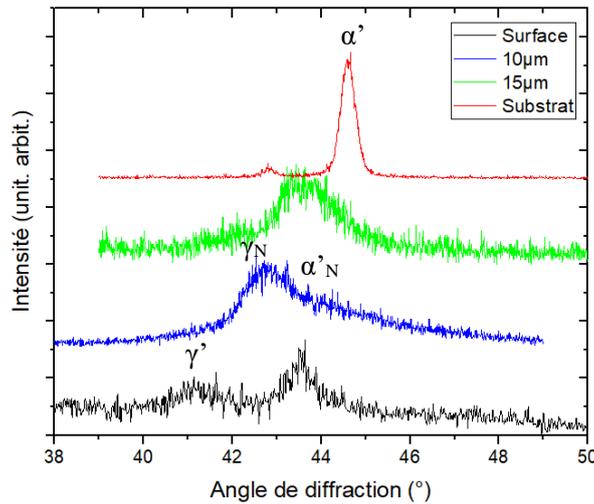


Figure 3.23 : Spectre DRX (θ - 2θ) en fonction de la profondeur au sein de la couche de nitruration pour 400°C.

En analysant les échantillons nitrurés en coupe transverse, il nous est également possible d'observer une évolution de la microstructure (Figure 3.24). Dans la zone proche de la surface, une fine couche sursaturée en azote se forme ($< 7 \mu\text{m}$) se traduisant par une transformation de phases. A des profondeurs plus importantes, les cartographies obtenues par MEB-EBSD laissent apparaître la structure martensitique en lattes. Néanmoins les distributions de phases laissent apparaître une quantité d'austénite de réversion. Or les études de Farghali *et al.* [Farghali 17] montrent un pourcentage de substrat subissant la transformation austénitique, inférieur à 0,1%, pour un acier similaire ayant subi un traitement de nitruration de 4 heures, et pour des températures de 420°C. L'azote étant un élément gammagène, celui-ci pourrait effectivement initier la formation de la phase austénitique.

Néanmoins dans notre cas, l'accumulation d'austénite principalement au niveau des joints de lattes ainsi qu'une quantité importante d'austénite mesurée par rapport à la martensite, laisse supposer une surévaluation de la concentration en azote par le logiciel.

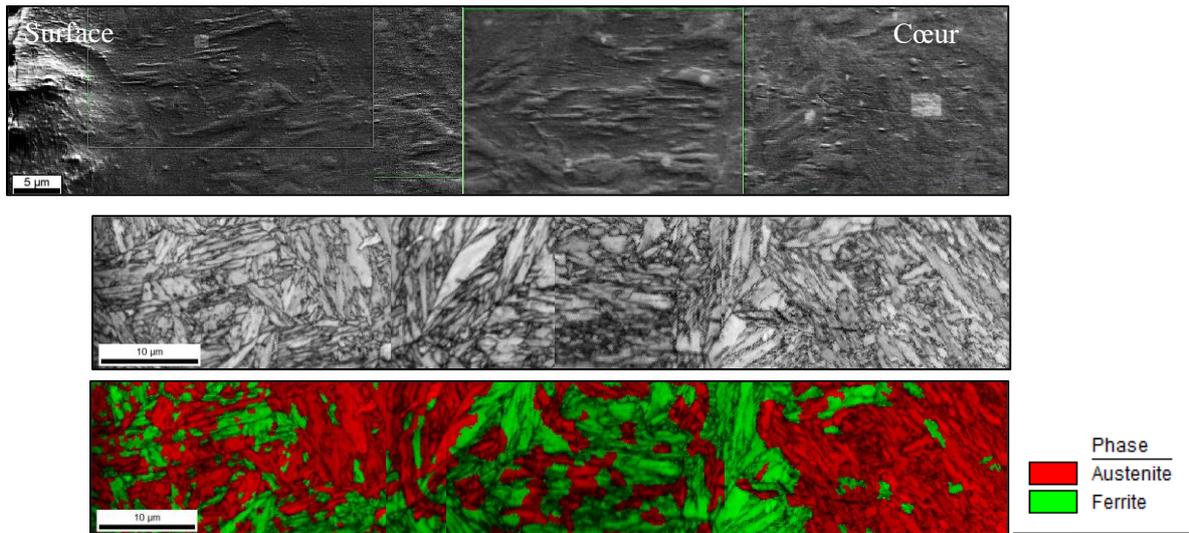


Figure 3.24 : Coupe transverse de l'échantillon nitruré à 400°C (a) image MEB (b) cartographie de qualité d'image (IQ) par EBSD (c) distribution de phases.

A partir de ces deux techniques nous avons pu analyser la structure des échantillons nitrurés à basses températures. Nous avons ainsi pu observer que la formation de phases austénitiques est le principal élément caractéristique de la structure profonde pour des températures inférieures à 400°C. L'évolution de la structure est ainsi proportionnelle à l'évolution de la composition chimique en azote (Figure 3.9). La couche de diffusion possède ainsi une organisation impactée principalement par la concentration en azote.

2.4.2.2 - Hautes températures (450°C et 510°C - Domaine II)

Dans le cas des traitements à plus hautes températures, nous avons observé à partir des résultats SDL, une transition vers un nouveau mode de diffusion de l'azote dans le matériau. Cette transition a été caractérisée par l'évolution du coefficient de diffusion de l'azote, déterminé à l'aide du logiciel COMSOL. Les analyses DRX effectuées couche par couche (échantillon graduellement poli (cf. Chapitre II §A.1.2) puis analyse en mode asymétrique 10°) montrent une transformation progressive de la couche nitrurée en fonction de la profondeur. Ce mode asymétrique nous permet d'analyser uniquement la zone surfacique. Il nous est possible d'estimer la profondeur de pénétration des rayons X à partir de la formule [De Las Heras 17] :

$$d = \left[\mu \left(\frac{1}{\sin(\alpha)} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right) \right]^{-1} \quad (3-6)$$

où μ est le coefficient d'absorption de masse (estimé à 2112 cm⁻² dans le cas d'un acier austénitique inoxydable 316L [De Las Heras 17]) et α l'angle d'incidence. La Figure 3.25 nous montre ainsi qu'au cours de l'analyse par DRX, la profondeur analysée atteint au maximum 0,7 µm.

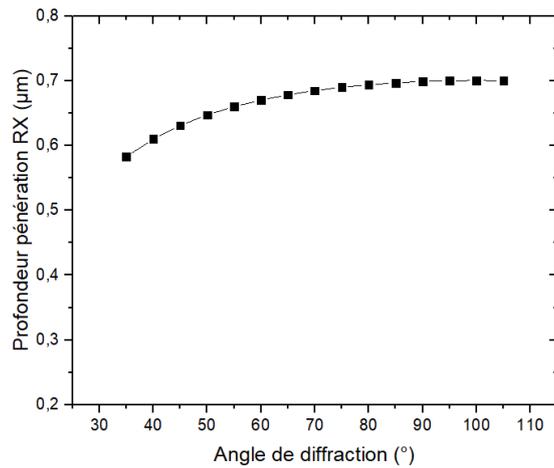


Figure 3.25 : Evolution de la profondeur de pénétration des rayons X en fonction de l'angle de diffraction 2θ calculée selon l'équation 3-6.

Ainsi en surface (Figure 3.26), dans les deux cas (à 450°C et 510°C) la couche nitrurée se caractérise par la présence de phases nitrurées ϵ -Fe₂₋₃N et γ' -Fe₄N. Lorsque la profondeur considérée augmente et dans le cas du traitement à 450°C, un pic de martensite expansée et un pic d'austénite expansée apparaissent jusqu'à retrouver le pic initial et unique de la martensite. Dans le cas du traitement à 510°C, la différenciation des pics de martensite et de martensite expansée est moins marquée. Un épanchement du pic de martensite est alors observé. Cela semble indiquer la présence d'une phase de martensite expansée moins dilatée (celle-ci étant une phase métastable, sa quantité est inversement proportionnelle à la température imposée).

Ainsi contrairement au traitement à basse température, il est observé une modification de la microstructure et une évolution des phases présentes, notamment la formation de nitrures de chrome CrN.

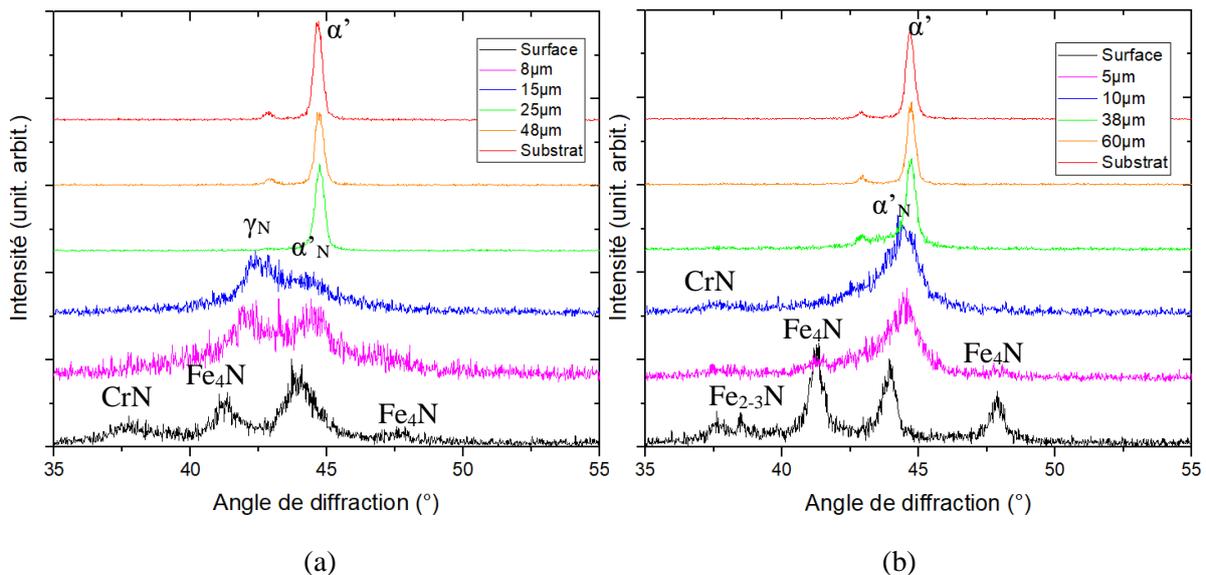


Figure 3.26 : Spectre DRX en fonction de la profondeur au sein de la couche de nitruration pour (a) 450°C et (b) 510°C.

Domaine transitoire : cas du traitement à 450°C

Le cas du traitement à 450°C est intéressant car il se situe à la frontière entre les deux domaines de comportement vis-à-vis de la diffusion de l'azote.

A 450°C, la couche nitrurée se caractérise par une sursaturation en azote, caractéristique du *Domaine II*. Les résultats DRX indiquent la présence en surface de la phase nitrurée γ' -Fe₄N et de α' _N. La présence de ϵ -Fe₂₋₃N est suggérée par le diagramme Fe-N dans le cas des hautes teneurs en azote (>7 % mass) sans toutefois l'observer par DRX.

Par la suite, il a été possible d'observer par MET la structure à l'échelle nanoscopique. Dans la zone de formation de la martensite expansée ($\approx 30 \mu\text{m}$ de profondeur), il est possible de retrouver la structure martensitique en lattes présente initialement. Néanmoins, les observations à une échelle plus fine nous montrent une ségrégation de phases dans les lattes (Figure 3.27a et b). Les clichés de diffraction nous permettent d'identifier une phase α' _N possédant toutefois des paramètres correspondant quasiment à de la ferrite ($c \approx a \approx 0,286 \text{ nm}$), et que nous identifions malgré tout par la notation α' _N, et une phase associée à de l'austénite expansée γ _N. Cette dernière se retrouve principalement dans les traitements du *Domaine I*. Il nous est possible de comparer l'analyse de cette phase avec l'étude de Campos *et al.* [Campos 14]. Ces auteurs ont montré une évolution des paramètres de maille de la phase γ _N avec la concentration en azote selon une relation linéaire (Figure 3.28). Dans notre étude, les analyses DRX nous montrent que la phase γ _N n'apparaît qu'à partir de 8 μm de profondeur, soit en deçà de la limite entre les sous-couches marquée par la limite de solubilité de l'azote, à 5,5 %N_{mass}. A partir des clichés de diffractions (Figure 3.27c) il nous est possible de mesurer un paramètre de maille de $a \approx 0,380 \text{ nm}$, montrant une bonne corrélation avec les travaux de Campos.

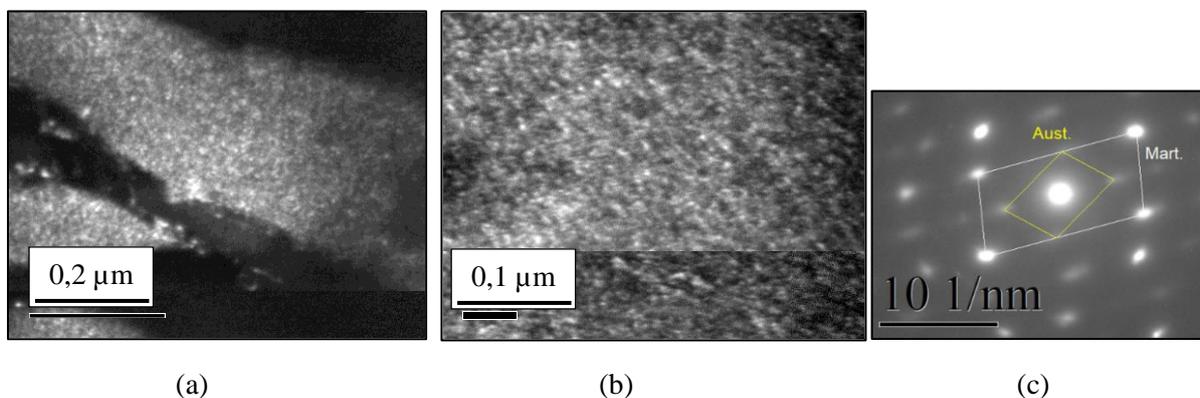


Figure 3.27 : (a) et (b) Observations MET des lattes de martensite – champ sombre et (c) cliché de diffraction associé, pour la nitruration à 450°C.

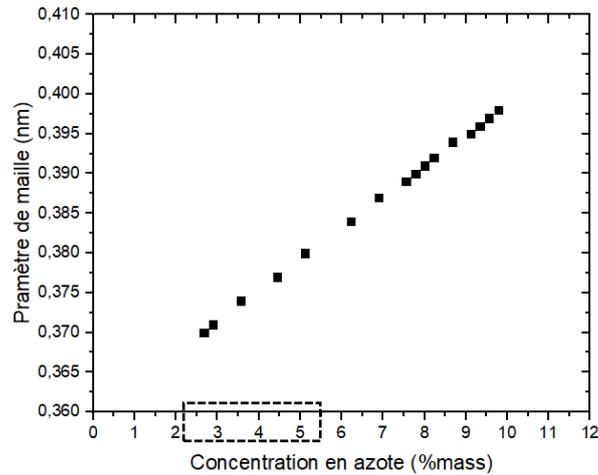


Figure 3.28 : Evolution du paramètre de maille a de la phase γ_N (*cfc*) en fonction de la concentration en azote [Campos 14]. En encadré, les concentrations auxquelles la phase γ_N est observable par DRX dans notre étude.

Ces observations sont ainsi cohérentes avec les données DRX montrant un domaine biphasé, une séparation en deux phases distinctes au sein de la matrice (α'_N et γ_N), après l'apparition de deux pics, lorsque l'analyse est effectuée à 8 et 15 μm de profondeur depuis la surface.

Une double précipitation est également identifiable. Celle-ci se localise principalement au niveau des joints de lattes (Figure 3.29). La première présente des précipités de nitrures de chrome, identifiables à l'aide des clichés de diffraction (Figure 3.29 a.iii). Leur morphologie particulière (globulaire) nous indique qu'ils peuvent s'être formés à partir des carbures de chrome présents initialement principalement aux joints de grains et de lattes (cf. Chapitre II §2.1.3) [Locquet 98].

La seconde précipitation se caractérise par une morphologie fine et située le long des joints de lattes (Figure 3.29 b.i). Les dimensions sont trop réduites pour être distinguées à partir des clichés de diffraction (Figure 3.29 b.iii). Les analyses EDS-MET montrent en revanche un surplus d'azote et de chrome indiquant la présence d'une phase de type CrN ou Cr_2N . Deux hypothèses peuvent être proposées quant à la formation de cette phase. La première repose sur la localisation préférentielle au niveau des joints de lattes. La disparition progressive de certains défauts cristallographiques tels que les dislocations (cf. §2.1) peut ralentir la diffusion de l'azote [Butenko 69, Oh 00]. Celui-ci ainsi piégé va se recombinaison avec le chrome présent dans la matrice pour former des nitrures de chrome (cf. Chapitre I §2.2.3). La seconde hypothèse concerne la précipitation de carbures de chrome liés au traitement thermique. Les analyses DCS ont montré que la température de 450°C correspond au début du processus de précipitation des carbures, que Wasnik [Wasnik 03] localise préférentiellement (dans le cas des aciers austénitiques) aux joints de grains. Dans le cas des aciers martensitiques nous pouvons supposer que ce processus s'applique également aux joints de lattes. Ces carbures de chrome vont par la suite se transformer en nitrures de chrome selon le même principe que les carbures initialement présents.

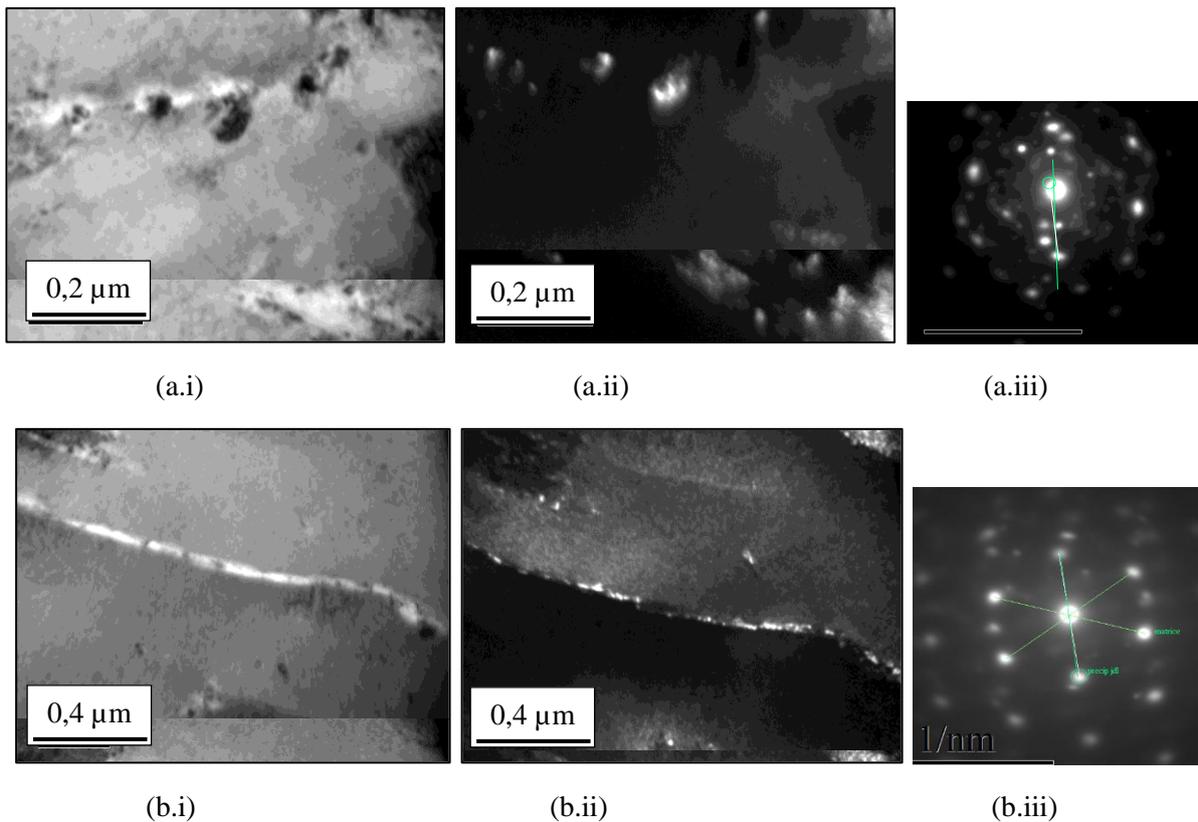


Figure 3.29 : Observations MET (à différents grossissements) de la précipitation aux joints de lattes pour la nitruration à 450°C : (a) de type globulaire en champ clair, champ sombre et cliché de diffraction (b) de type linéaire en champ clair, champ sombre et cliché de diffraction.

Domaine II : Cas du traitement à 510°C

Les résultats de l'évolution de la concentration des éléments d'azote et de carbone (cf. 2.1) dans le cas du traitement à 510°C sont similaires à ceux obtenus à 450°C (Figure 3.9). Les différentes couches apparaissent : une couche sursaturée en surface, puis une couche plus épaisse dont le taux de saturation de l'azote est atteint. Dans le même temps une décarburation complète est observable. Néanmoins la transition entre ces deux couches est plus marquée du fait de l'épaisseur totale de la couche nitrurée plus importante ainsi qu'une concentration d'azote en surface également plus importante. Les observations suivantes effectuées au MET, nous permettent d'étudier ainsi plus attentivement l'interface entre ces deux couches.

Les Figure 3.30a et b donnent un aperçu des couches nitrurées, lors de l'observation d'une lame mince prélevée en surface de l'échantillon nitruré à 510°C. Nous observons dans la Figure 3.30b la présence de trois zones distinctes, chacune caractérisée par une microstructure propre. En mettant en parallèle, l'évolution de la quantité massique en azote et en carbone on peut donc identifier différentes zones depuis la surface :

- la zone 1 : située en surface de l'échantillon, et d'une épaisseur de 2 µm. Elle se caractérise par une sursaturation d'azote (≈ 9 % mass) et une quantité de carbone mesurée à 0,03 % mass ;

- la zone 2 : située de 2 μm à environ 12 μm de la surface. Les concentrations d'azote et de carbone marquent des gradients décroissants jusqu'à atteindre le taux de saturation de l'azote ($\approx 5,5\%$ mass) et une décarburation quasi complète ;
- la zone 3 : située au-delà de 12 μm en profondeur (au taux de saturation de l'azote) et jusqu'à 80 μm , associée à la couche saturée en azote.

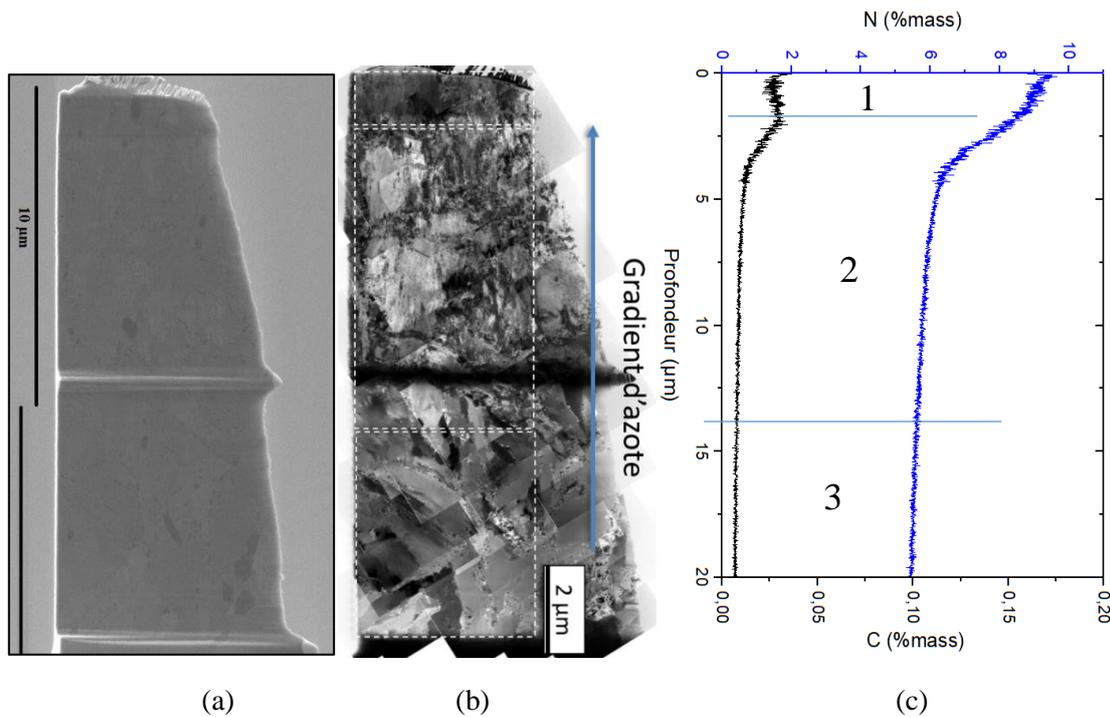


Figure 3.30 : Echantillon nitruré à 510°C (en coupe transverse depuis la surface) observé (a) au MEB, (b) MET et (c) évolutions de la teneur massique en azote et carbone correspondantes.

Les caractéristiques des régions 1 et 3 avaient précédemment pu être identifiées par différentes techniques comme l'observation par MO ou les analyses DRX. La présence de la zone 2 est une « nouveauté » et nous montre l'existence d'une « couche de diffusion » dans la partie la plus saturée en azote de l'échantillon nitruré. Celle-ci fait la transition entre deux régions (1 et 3) caractérisées par des concentrations en éléments chimiques constantes.

Par la suite nous allons décrire plus en détail les différentes sous-couches.

Zone 1

La première région correspond à la couche surfacique. Les mesures SDL nous indiquent que celle-ci est sursaturée en azote, à plus de 9% mass. Les analyses DRX, précédemment effectuées nous indiquent la présence de phases nitrurées de type γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N, en accord avec le diagramme binaire Fe-N. A l'aide des observations MET, il est possible de définir la nature de la zone 1. Celle-ci est divisée en blocs d'environ 2 μm de long (Figure 3.31a) Ces blocs possèdent également une sous-structure lamellaire (Figure 3.31b) perpendiculaire à la surface (donc parallèle au sens de diffusion de l'azote).

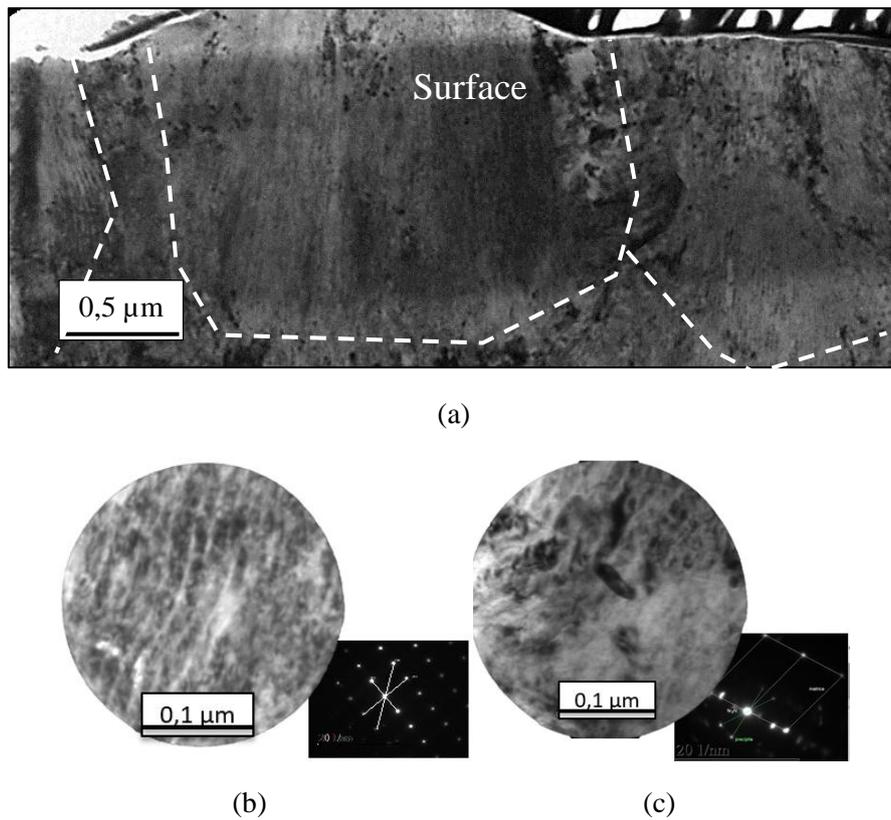


Figure 3.31 : (a) Panorama en surface ; phases observables (b) $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ et (c) nitrures de chrome.

Il apparaît donc que la structure martensitique en lattes disparaît au profit d'une nouvelle structure de type lamellaire. Les clichés de diffraction indiquent qu'il s'agit de la phase $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (paramètre de maille $a = 0,287 \text{ nm}$; $c = 0,406 \text{ nm}$). Cette structure apparaît comme perpendiculaire à la surface, donc parallèle au chemin de diffusion de l'azote dans la matière. La littérature ne nous donne pas d'informations sur le mécanisme de formation de ces lamelles. Nous pouvons proposer l'hypothèse d'une structuration similaire aux lattes de martensite par mécanismes de plasticité de glissement plastique ou de maillage. Toutefois ces structures lamellaires seraient plutôt associées à des transformations reconstructives à diffusion 2D plutôt que des transformations displacives (sans diffusion) [Totten 06-1]. Une précipitation de nitrure de chrome est également présente, confirmée par les clichés de diffraction (Figure 3.31c). Par la morphologie et la taille de ces précipités nous pouvons émettre l'hypothèse que ceux-ci se sont formés à partir des carbures de chrome Cr_{23}C_6 présents à l'état initial.

Zone 2

La deuxième zone se localise à $2 \mu\text{m}$ de la surface. Les mesures SDL indiquent la présence d'un gradient décroissant en azote et en carbone puis d'une progressive stabilisation. Les observations MET montrent comme dans la zone 1, une disparition de la structure martensitique en lattes. Celle-ci est remplacée par une structure en blocs composée de lamelles perpendiculaires à la surface de l'échantillon (Figure 3.32). Les clichés de diffraction permettent d'identifier deux phases $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ et α'_N formant ces blocs. La structure globale de la zone 2 est donc de type *perlitique* (blocs de lamelles alternant deux phases). La structure globale est donc similaire à la phase 1, mais les interfaces entre les blocs apparaissent plus

désordonnées et montrent la présence des phases γ' -Fe₄N ($a = 0,372$ nm) et α'_N . La présence des deux phases ε -Fe₂₋₃N et γ' -Fe₄N est également confirmée par le diagramme Fer-Azote pour des concentrations en azote comprises entre 6 et 7,5 %mass (cf. Chap. I §2.2, Figure 1.17) [Jack 51]. Le gradient décroissant en carbone peut s'expliquer par l'apparition de γ' -Fe₄N qui possède une faible solubilité avec cet élément. En effet l'état de l'art montrait que le carbone possédait une affinité plus grande avec la phase ε -Fe₂₋₃N (la teneur maximale est de 3 % massique) contre seulement 0,2 % massique dans la phase γ' -Fe₄N (cf. Chap. I §2.2.1).

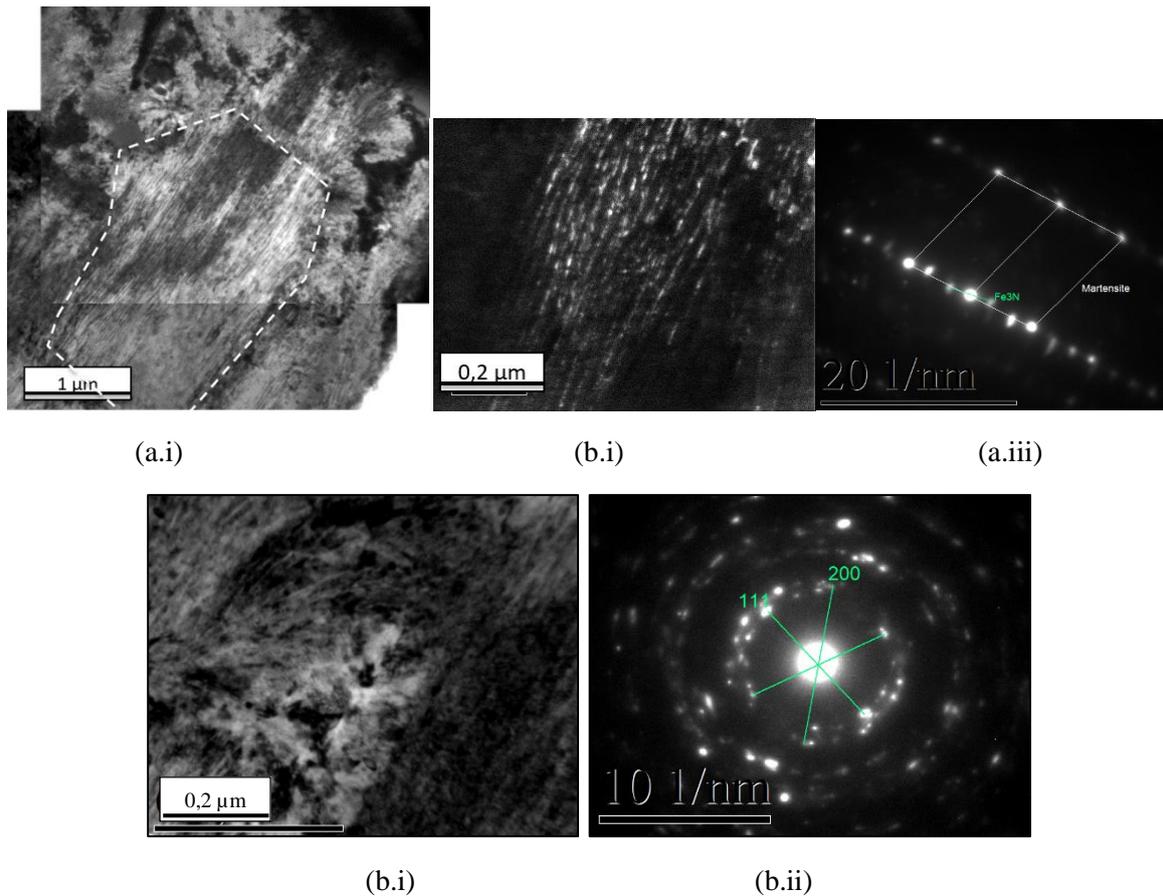


Figure 3.32 : (a) Bloc *perlitique* ε -Fe₂₋₃N et α'_N : (a.i) observation en champ clair (a.ii) en champ sombre (a.iii) cliché de diffraction et (b) zone inter-blocs : (b.i) observation en champ clair (b.ii) cliché de diffraction de la phase γ' -Fe₄N.

Cette zone correspond donc à une région transitoire entre la couche surfacique composée de ε -Fe₂₋₃N et la couche saturée en azote, composant la plus grande partie de la couche nitrurée.

Zone 3

La troisième région correspond à la partie dans laquelle la quantité d'azote atteint son taux de saturation. Il est observé, contrairement aux régions 1 et 2, une structure de type martensitique (avec la présence de lattes) suggérant que la nitruration n'a pas modifié la microstructure dans cette zone. Cette sous-couche est morphologiquement comparable à celle observée à 450°C possédant des concentrations en éléments chimiques équivalentes. Nous l'avons associée à la martensite expansée. Néanmoins, une différence

majeure existe entre la martensite expansée à 450°C et celle observée à 510°C. Dans cette dernière il n'est pas observé de domaine biphasé à l'intérieur des lattes martensitiques. Une unique phase compose la maille martensitique (Figure 3.33). A l'aide des clichés de diffraction il est possible de mesurer les paramètres de maille. Il apparaît que les paramètres c et a sont quasiment égaux ($c \approx a \approx 0,291$ nm). Ces valeurs nous indiquent qu'il s'agit donc là d'une phase se rapprochant des caractéristiques cristallines de la ferrite mais expansée. N'ayant pas trouvé de référence dans la littérature avec la formation d'une hypothétique phase de « ferrite expansée », nous continuerons pas la suite à la désigner sous la forme α'_N .

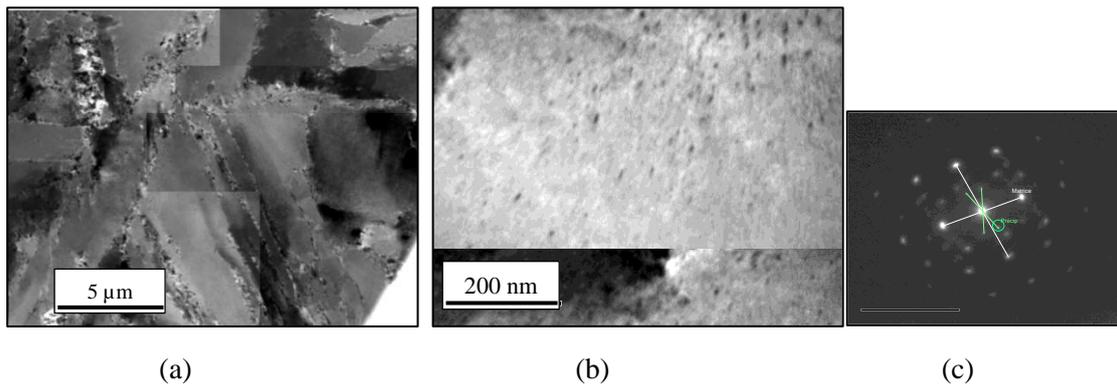


Figure 3.33 : (a) Structure martensitique dans la zone 3 (b) Zoom de l'intérieur d'une latte de la zone 3 en champ clair et (c) cliché de diffraction associé.

Au sein des lattes martensitiques il est néanmoins observé une précipitation de nitrures de chrome. Nous pouvons observer les dimensions plus petites de ces précipités (≈ 10 nm), qui sont répartis de façon plus homogène que ceux observés dans les zones 1 et 2. De même, la morphologie de ces derniers nous conduit à supposer qu'ils se forment à partir des carbures de chrome présents initialement (cf. Chapitre I §2.2.3). Dans le cas des précipités présents dans les lattes, nous pouvons supposer qu'ils se sont formés à partir de la précipitation spontanée de $Cr_{23}C_6$, déduite des analyses DSC sous l'effet du traitement isotherme. En effet, dans le cas de traitements à hautes températures ($>450^\circ C$) les analyses ThermoCalc confirment (dans le cas d'un état d'équilibre stable des phases) la présence de nitrures et de carbures de chrome. Nous ne pouvons en revanche pas confirmer si une localisation préférentielle de ces phases existe. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les défauts structuraux sont en lien avec cette précipitation, comme par exemple les dislocations intra-lattes.

Il est donc également possible qu'une telle précipitation soit présente dans le cas de l'échantillon nitruré à 450°C. Néanmoins la structure biphasée ne permet pas d'observer ces précipités. Dans le cas où ces précipités seraient présents, il serait intéressant de relier leurs caractéristiques de dimensions et de répartition avec la température. En effet les observations préliminaires de l'impact de la température sans nitruration, nous avaient montré une diminution de la densité de dislocations (Tableau 3-5). Une densité plus importante de nitrures de chrome de plus petite taille serait observable à 450°C, contre des précipités de plus grandes tailles mais plus dispersés à 510°C. Nous pouvons proposer l'hypothèse qu'une plus forte densité de dislocation conduit alors à une augmentation de la densité de précipités lors d'un traitement à 450 °C, les dislocations étant des sites potentiels de germination de précipités.

Au niveau des joints de lattes, il est observé une accumulation de précipités de nitrures de chrome de tailles variées. Ils peuvent donc avoir été formés à partir des carbures initialement présents (cf. Chapitre

II §2.3.3) ou « spontanément » à partir de carbures de chrome se formant au cours de la nitruration. De même, les clichés de diffractions nous indiquent que, dans les zones proches des joints, la maille martensitique est plus déformée ($c = 0,325 \text{ nm}$; $a = 0,286 \text{ nm}$). Ces deux observations (accumulation de précipités et déformation de la maille) nous suggèrent une accumulation des « micro-déformations » dans ces zones.

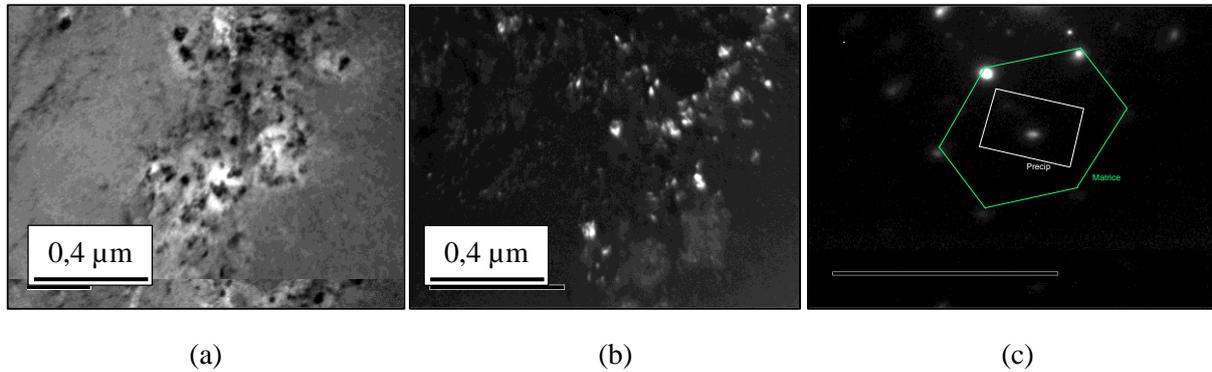


Figure 3.34 : Observations MET de la précipitation de CrN autour d'un joint de lattes (a) champ clair (b) champ sombre et (c) cliché de diffraction associé, pour la nitruration à 510°C.

Finalement ces observations peuvent être mises en rapport avec les mesures DRX effectuées couche par couche (Figure 3.26). Pour le traitement à 450°C, une structure biphasée est clairement observable par DRX avec les deux pics correspondant à 42° et 44°. A 510°C la présence d'un unique pic à 44° possédant un épanchement vers les angles de diffraction plus faible, confirme la présence d'une phase de martensite épanchée.

Interface couche nitrurée / substrat

Nous pouvons maintenant nous intéresser à l'évolution des paramètres de maille de la structure au niveau de l'interface couche nitrurée/substrat. La Figure 3.35 présente l'évolution des paramètres de maille a et c dans le cas de l'échantillon nitruré à 480°C, mesurées par les clichés de diffraction MET. Nous observons une augmentation du ratio c/a une fois passé l'interface : cela traduit une distorsion importante de la maille qui retrouve son caractère martensitique.

Ces résultats montrent également que dans le cas d'un acier martensitique, l'insertion de l'azote en solution solide diminue la déformation de la maille. En effet dans les traitements à plus hautes températures la décarburation transforme la matrice en ferrite ($c \approx a$). Le caractère métastable de la martensite épanchée ne permet pas son accumulation dans les lattes, mais uniquement au niveau des défauts structuraux (joints, précipités, ...).

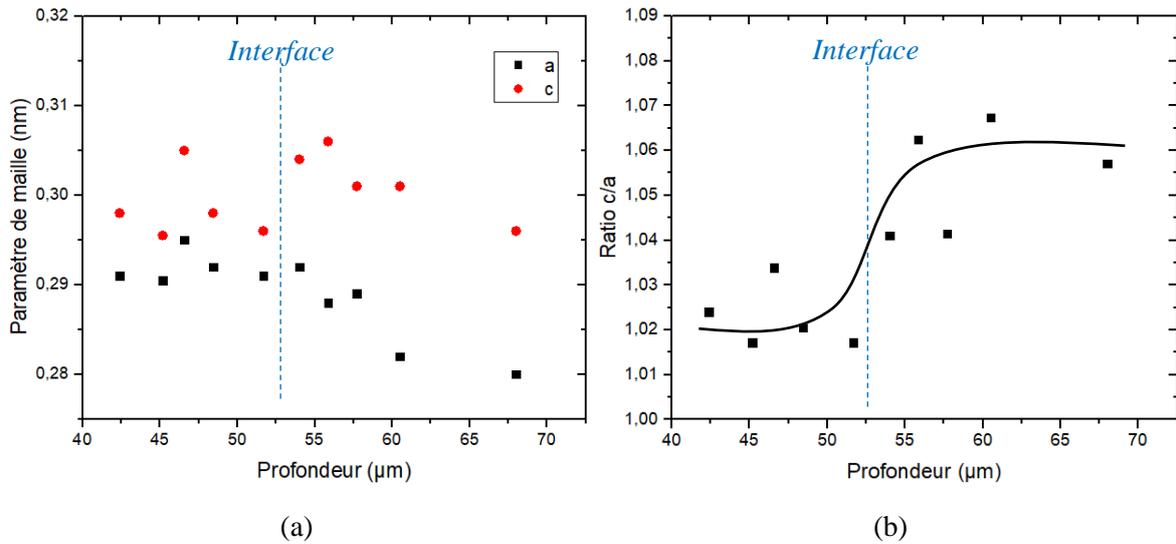


Figure 3.35 : (a) Evolution des paramètres de maille au niveau de l'interface couche nitrurée/substrat et (b) ratio c/a pour l'échantillon à 480°C.

Selon Farghali *et al.* [Farghali 18] deux configurations atomiques d'azote dans la maille Fe/Chrome sont possibles. Dans le premier cas, deux atomes d'azote interstitiel restent sur les bords du réseau; deux sites du réseau octaédrique sont occupés de part et d'autre, minimisant l'énergie répulsive N-N (Figure 3.36a). La teneur en azote calculée dans cette configuration est estimée à 11 % atomique ($\approx 2,7$ % mass). Dans le second cas, l'azote occupe les sites au centre des faces. La structure Fe / Cr est alors cubique centrée avec une lacune. La teneur estimée en azote atteint 50 % atomique ($\approx 12,5$ % mass).

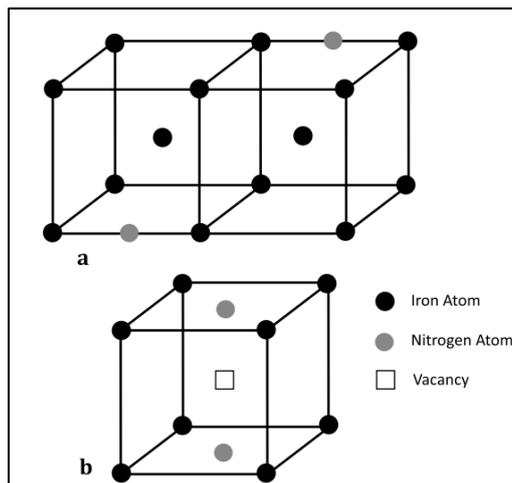


Figure 3.36 : Configuration possible de l'azote dans une matrice fer [Farghali 17, Farghali 18, Domain 04] Matrice martensitique Fe/C.

A partir des résultats de DRX obtenus en profondeur (Figure 3.26), il devient possible de mesurer les « micro-déformations » se développant dans le matériau par la méthode de Williamson-Hall. Néanmoins il reste impossible de déterminer la valeur exacte des contraintes internes par cette méthode dans les zones présentant simultanément les phases α'_N ; γ_N ; CrN et d'identifier leurs pics associés.

Nous observons au niveau de l'interface couche/substrat une augmentation des contraintes internes (Figure 3.37). Nous pouvons ainsi émettre l'hypothèse que la partie la plus profonde de la couche nitrurée apparaît ainsi moins contrainte que le substrat, mais cette différence peut avoir pour effet de fragiliser le matériau, phénomène déjà observé dans le cas de la nitruration d'aciers austénitiques [Hoeft 05]. En effet, les fissurations de la couche proches de l'interface précédemment observées (Figure 3.36) seraient d'une part les conséquences de la dilatation de la maille martensitique (passage d'une maille de ferrite à martensitique) d'autre part l'accumulation de carbone, les deux phénomènes générant un gradient de contraintes internes.

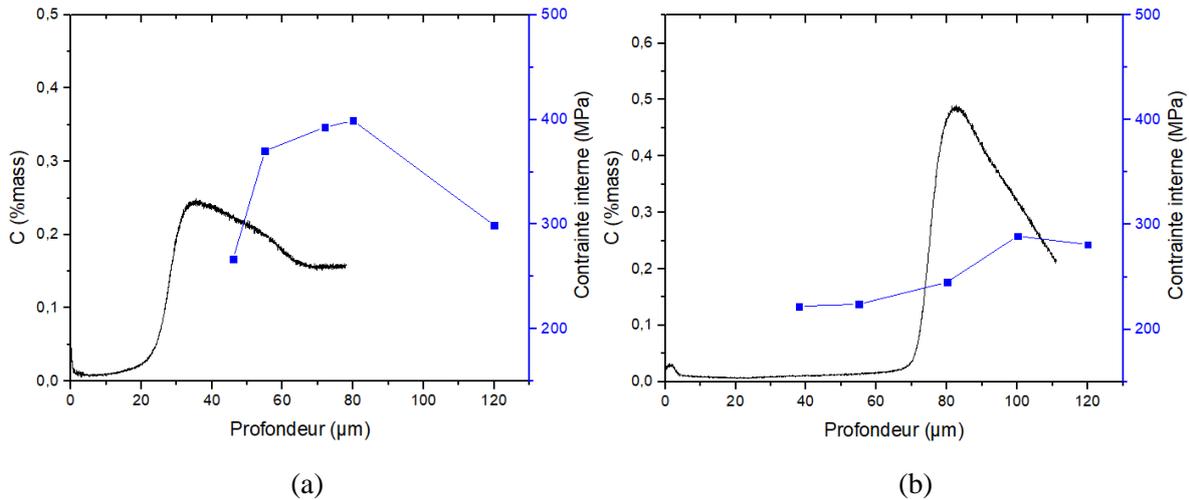


Figure 3.37 : Evolution des contraintes internes déterminées par la méthode de W-H et évolution de la composition en carbone (a) pour 450°C, (b) 510°C.

Synthèse

Dans cette partie, il nous a été possible d'observer l'évolution progressive de la microstructure des couches nitrurées avec l'élévation de la température de traitement. Celle-ci active la diffusion de l'azote sur des profondeurs plus importantes, et augmente la concentration en azote, mais influe également indirectement sur la nitruration en modifiant la microstructure initiale.

Nous pouvons alors distinguer deux régimes de diffusion. A plus faible température <420 °C un gradient de diffusion décroissant en azote est présent, lié à une insertion de l'azote en solution solide. Une augmentation des « microdéformations » est mesurable, sans toutefois de modification majeure de la microstructure martensitique. A $T > 480$ °C une couche d'azote sursaturée (>5,5 % mass) se développe depuis la surface. Une décarburation est alors observée. La couche nitrurée se divise en sous-couches (Figure 3.38), présentant la formation de phases nitrurées γ' -Fe₄N, ϵ -Fe₂₋₃N couplée à la disparition de la structure martensitique, puis d'une couche de martensite expansée (qui forme majoritairement la couche nitrurée). Nous avons observé également que la température avait un rôle en influençant la présence de la phase métastable α'_N . Ainsi une structure intermédiaire apparaît vers 450°C (domaine transitoire) avec une structure biphasée dans les lattes martensitiques $\gamma_N + \alpha'_N$. A 510°C la matrice est appauvrie en carbone et voit apparaître une unique phase α'_N (notons qu'en réalité les paramètres de maille la rapprocherait d'une ferrite expansée α_N du fait de la rétrodiffusion du carbone).

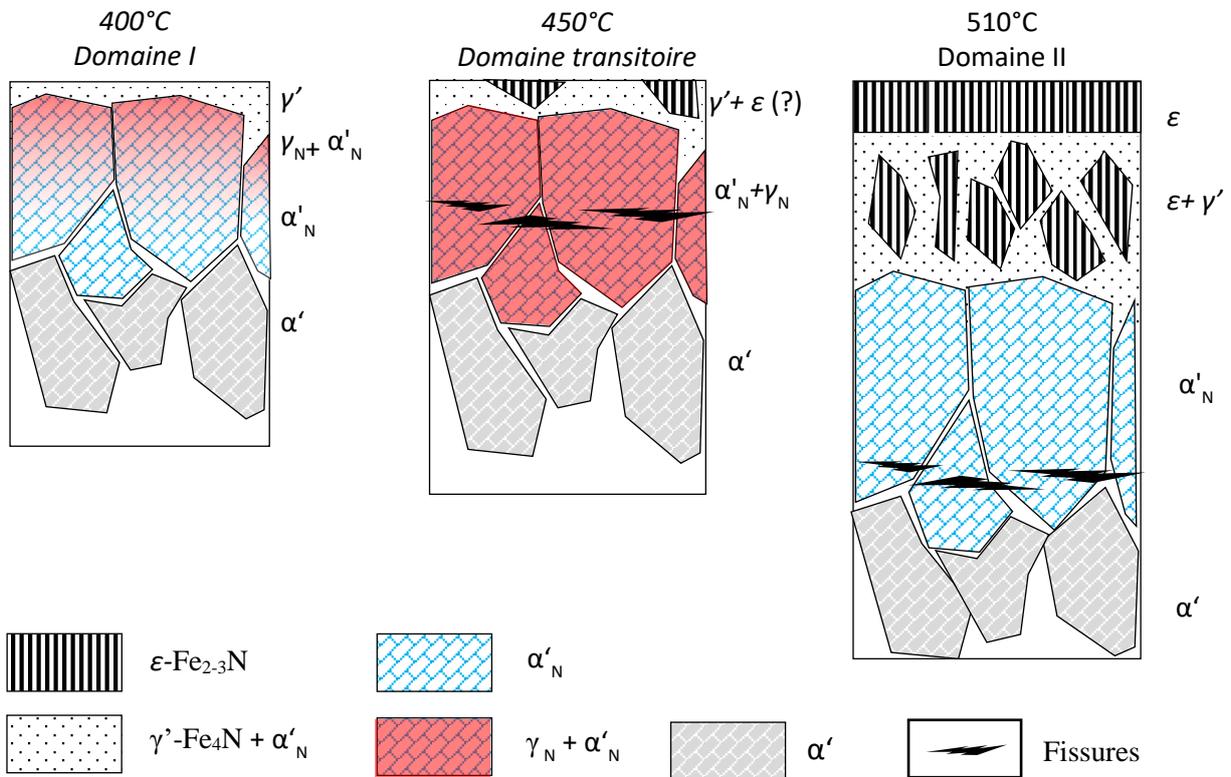


Figure 3.38 : Représentation schématique d'une couche nitrurée pour $T = 400, 450$ et 510°C .

Une précipitation de CrN se développe également à plus haute température. Elle se forme selon plusieurs processus (cf. Chap. I §2.2.3). Une précipitation plus grossière se développe prioritairement à partir des défauts structuraux présents initialement (Ferrite- δ) comme nous avons pu l'observer par les cartographies EDS (Figure 3.12). A une échelle plus fine, deux types de précipitations se forment. Une précipitation à partir des carbures de chrome présents initialement se caractérise par une morphologie globulaire et de dimensions de $0,1 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$. L'autre phase précipitée se développe grâce à la formation de carbures de chrome liée au traitement thermique. Ces différences microstructurales devront être mises en regard du comportement tribologique et électrochimique.

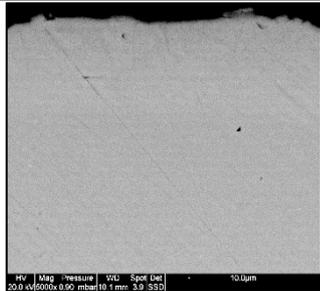
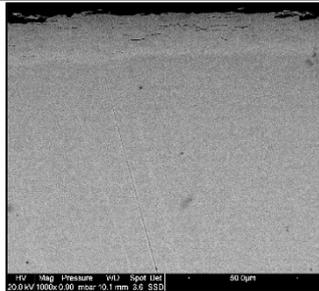
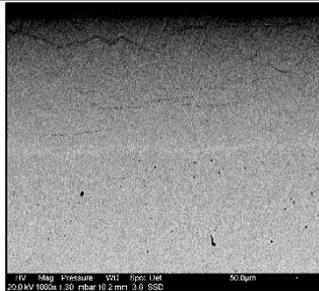
3 – Comparaison entre les différentes nuances (X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5)

Les différentes approches précédentes nous ont permis de caractériser la microstructure de l'acier X17CrNi16-2 (cf. §2). Dans cette partie nous nous attacherons à comparer l'impact de la nitruration entre l'alliage précédemment analysé, et l'acier X5CrNiCu15-5, qui se caractérise par un comportement à durcissement secondaire. Une comparaison ayant été effectuée avant nitruration (Chapitre II §B), celle-ci nous permettra d'établir d'éventuels liens entre la microstructure initiale et son impact lors de la nitruration.

3.1 – Echelle mésoscopique

Dans le cas de l'acier X5CrNiCu15-5, nous pouvons observer un comportement similaire à l'acier X17CrNi16-2, avec une augmentation progressive de l'épaisseur de la couche nitrurée lorsque la température de traitement augmente. Les observations effectuées au MEB ne nous permettent pas d'observer de couche nitrurée à 400°C. Cela suggère que les conditions de nitruration ne sont pas suffisantes pour obtenir une couche de combinaison « sursaturée » en azote. La présence d'azote étant toutefois détectée par EDS-MEB proche de la surface, une couche de diffusion d'une dimension inférieure à 5 µm est présente. Pour les traitements effectués à 420°C et 480°C une couche de combinaison apparaît, similaire au cas de l'acier X17CrNi16-2 nitruré. L'épaisseur atteint environ 16 µm pour le traitement à 420°C et environ 60 µm à 480°C.

Tableau 3-7 : Observations au MEB en coupe transverse pour l'acier X5CrNiCu15-5 nitruré. T = [400-480] ; %N₂/H₂ = 80/20.

Temp.	400°C	420°C	480°C
			
N° de traitement	T40 N8 (2)	T42 N8 (2)	T48 N8 (2)
Profondeur de nitru	<5 µm	16,3 µm	59,2 µm

L'évolution de l'épaisseur apparaît ainsi similaire entre les deux nuances (Figure 3.39). Une augmentation non linéaire apparaît notamment après la température de 420°C. Ce facteur met en avant la similitude des processus de diffusion de l'azote malgré des microstructures différentes entre les deux alliages. En revanche à une échelle plus fine des distinctions apparaissent. Le X5CrNiCu15-5 se caractérise par l'absence de précipités « microscopiques », au contraire du X17CrNi16-2, pour lequel les précipités de carbures de chrome servent de sites préférentiels de germination des nitrures de type

CrN possédant des dimensions de l'ordre du micromètre. Cette différence s'explique par l'absence de précipités de carbures dans la structure initiale. La teneur en carbone initiale ($\approx 0,027$ %mass) est donc bien un facteur critique quant au choix de la nuance à adopter. L'absence initiale de carbure de chrome, supprime ainsi de fait les sites de germination privilégiés pour les nitrures de chrome. Ce comportement se retrouve aussi dans le cas des précipités de ferrite- δ . La seconde différence majeure entre les deux aciers, apparaît au niveau de la fissuration plus importante dans le cas du X5CrNiCu15-5 à travers toute la couche nitrurée. Dans le cas du X17CrNi16-2, la fissuration n'apparaissait qu'au niveau de l'interface couche/substrat (cf. §2.2, Tableau 3-6) et nous avons émis l'hypothèse que son origine était liée à l'incompatibilité entre matrice nitrurée dilatée et la matrice martensitique du substrat. Le caractère d'acier à durcissement secondaire du X5CrNiCu15-5 semble ainsi entraîner une accumulation de contraintes résiduelles supérieures au X17CrNi16-2.

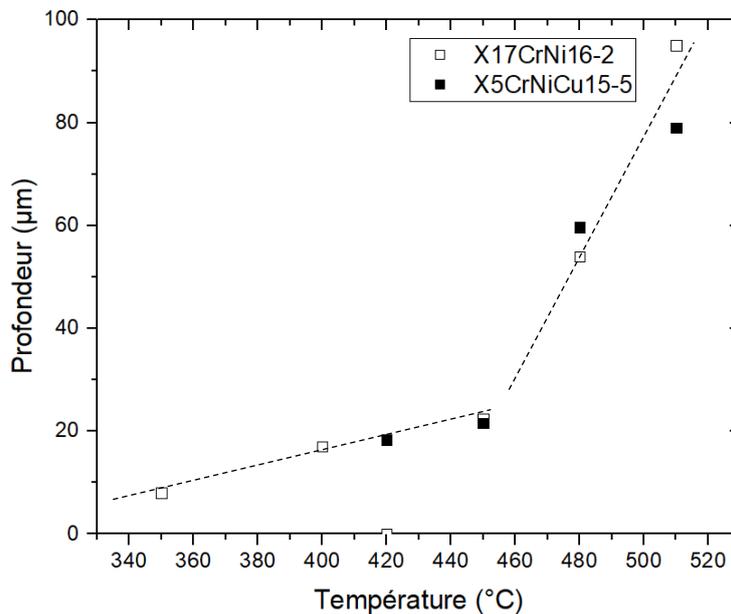


Figure 3.39 : Comparaison de l'évolution de la profondeur de nitruration en fonction de la température pour les aciers X5CrNiCu15-5 et X17CrNi16-2.

3.2 – Echelle microscopique

A partir des analyses DRX nous pouvons observer une similitude entre le X17CrNi16-2 (Figure 3.21) et le X5CrNiCu15-5 (Figure 3.40). Pour des températures inférieures à 400°C il nous est possible d'observer un déplacement ainsi qu'un élargissement du pic de la martensite. Ce phénomène traduit la transformation de la martensite en martensite expansée, dont la concentration d'azote en solution solide augmente avec la température.

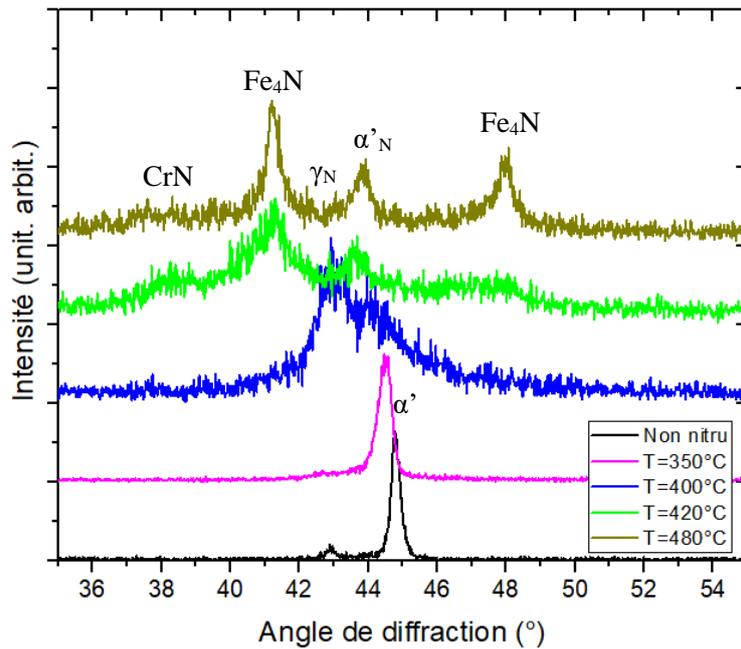


Figure 3.40 : Spectres DRX des aciers X5CrNiCu15-5 nitrurés à différentes températures.

A 400°C, il apparaît un pic associé à de l'austénite expansée. Ce phénomène a déjà été observé lors d'étude sur les aciers à durcissement secondaire (où le carbone est présent initialement en faible concentration). Frandsen *et al.* [Frandsen 06] montrent qu'aux faibles teneurs en azote, l'incorporation d'azote entraîne une distorsion tétragonale du réseau cc : d'une phase α' (dans le cas des très faibles concentrations en carbone) vers une maille tétragonale α'_N . Pour une activité chimique de l'azote supérieure à une valeur seuil, la transformation du réseau tétragonal (α'_N) à cfc (γ_N) se déroule en raison de l'effet stabilisateur de l'azote sur l'austénite [Cabo 10, Li 08]. Or à partir des résultats des calculs conduits avec ThermoCalc (et utilisés lors de la simulation des profils de composition en éléments chimiques, cf. §2.3), il nous est possible d'analyser l'évolution de l'activité chimique (Figure 3.41) dans le cas d'une décarburation complète du carbone dans notre alliage ($[C]=3.2 \cdot 10^{-11}$ mol, valeur minimale intégrée par le logiciel ThermoCalc). Nous observons ainsi une augmentation brusque de l'activité dans le cas des traitements à 350°C et 400°C aux alentours de 2,5 %mass. La phase γ_N est ainsi susceptible de se former au-delà de cette limite. Malheureusement, en raison du manque de spectres de SDL pour cet alliage et ne sommes pas en mesure de faire le lien avec le profil de concentration en azote en fonction de la température de traitement.

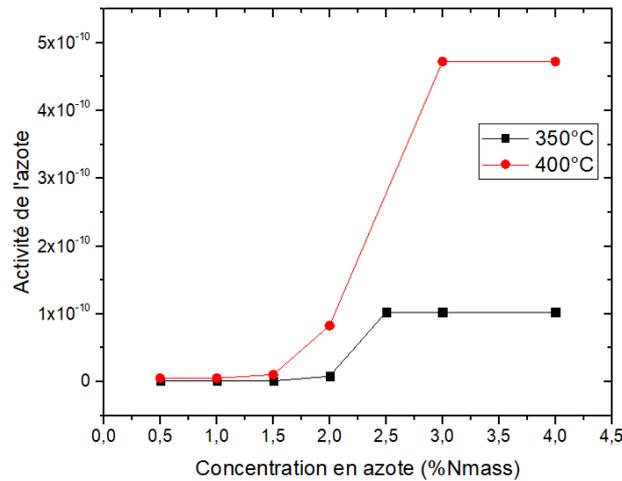


Figure 3.41 : Evolution du coefficient d'activité de l'azote en fonction de sa concentration, pour une concentration en carbone quasi-nulle ($[N] = 0,027$ %mass, cf. Tableau 2.2).

A partir de la comparaison entre nos deux alliages nitrurés, nous pouvons également rajouter que le carbone présent initialement joue un rôle de stabilisateur de la structure tétragonale. En effet dans le cas du X17CrNi16-2, malgré le phénomène de rétrodiffusion du carbone, la maille cristalline reste tétragonale permettant la formation de la phase de martensite expansée. Dans le cas du X5CrNiCu15-5, la maille cristalline (où $a = 0,286$ nm ; $c = 0,288$ nm donc proche du cas d'une ferrite α) tend plus facilement à se transformer en austénite expansée (γ_N ou phase-S) plutôt qu'en martensite expansée sous l'effet de l'azote.

A plus haute température, nous observons en surface l'apparition de la phase γ' -Fe₄N et la diminution du pic de martensite expansée. Cela traduit la formation en surface d'une couche sursaturée en azote. En revanche, en raison du signal bruité, le spectre ne permet pas de confirmer la présence de la phase ϵ -Fe₂₋₃N à 480°C, comme nous avons pu le voir dans le cas du X17CrNi16-2. Il est également possible d'observer le pic associé à α'_N et aucune présence du pic γ alors que nous avons précédemment vu qu'il était présent à 400°C. Li *et al.* [Li 08] attribuent ce phénomène à la précipitation se développant pour des températures supérieures à 420°C, favorisant ainsi la formation d'une couche de mélange de α'_N et CrN plutôt que γ_N . Il est rapporté que la formation de nitrures de Cr est favorisée en raison de leur forte enthalpie négative et de la faible diffusivité du Cr dans la matrice à une température supérieure à 450°C [Foerster 07].

Les analyses en imageries obtenues par MET montrent également une structure différente du X17CrNi16-2. Avant nitruration, nous avons pu voir que la précipitation initiale était principalement associée à la formation de carbures primaires NbC globulaires et de précipités de cuivre (d'après la littérature de type Ni₃Cu) dans le cas du X5CrNiCu15-5. En revanche, le X17CrNi16-2 se caractérisait par une précipitation de carbures de chrome (cf. Chapitre II §B2.3.3).

Les analyses EDS nous permettent d'observer de faibles variations de la composition des précipités de NbC au sein de la couche nitrurée. Il semble qu'à partir de l'augmentation de la densité d'azote sur et autour du précipité, celui-ci se soit transformé en nitrures NbN ou carbonitrures Nb(C,N) au-delà de 420-450°C [Totten 06-2]. Ce phénomène a rarement été rapporté dans la littérature et bien qu'il se rapproche de la transformation des carbures de chrome en nitrures de chrome (cf. Chapitre I §2.2.3). A ce stade, il nous est impossible de confirmer la nature exacte de cette phase (les paramètres de maille

théorique étant également similaires : 0,440 nm pour le NbN ; 0,447 nm pour le NbC [Sourmail 01]). Un effet de la température apparaît également dans le cas du X5CrNiCu15-5 à travers les images MET. Une précipitation de cuivre apparaît plus importante dans le cas des aciers nitrurés à 510°C. Néanmoins, les dimensions de ces précipités, ne nous permettent pas d'observer une possible évolution de leur nature à l'issue du traitement de nitruration.

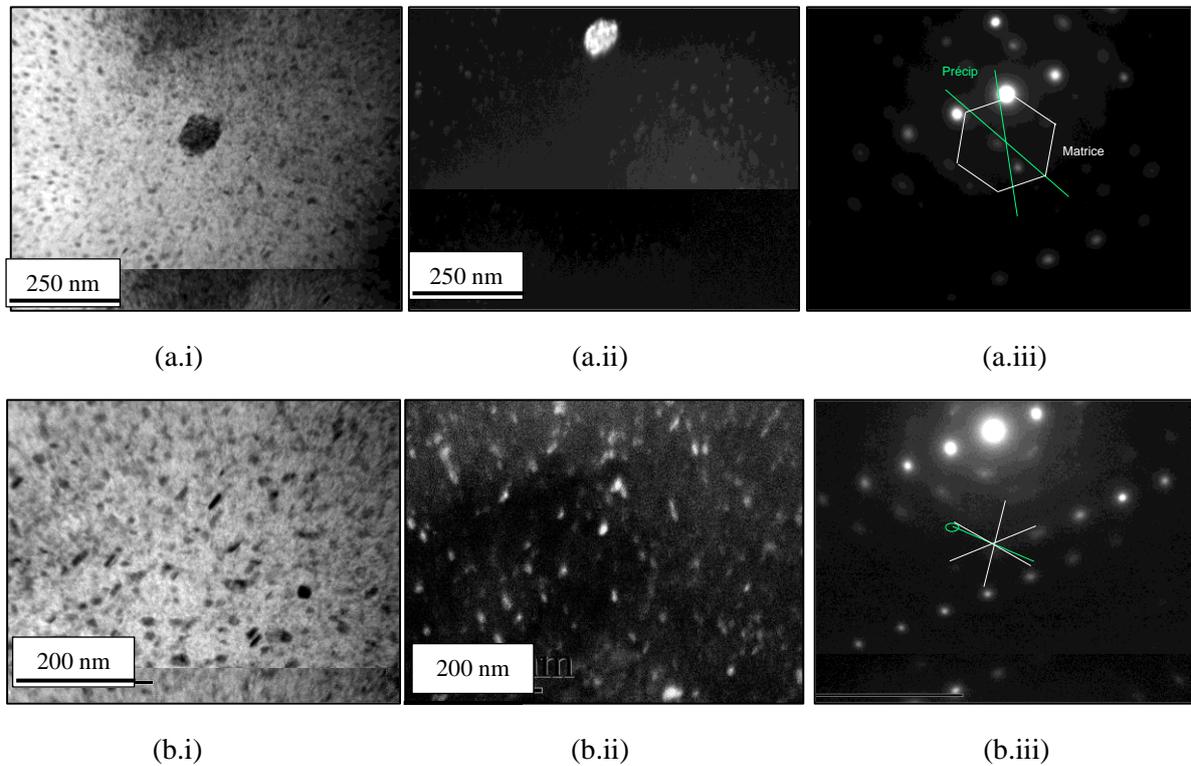


Figure 3.42 : (a) Précipité riche en niobium (a.i) observation en champ clair (a.ii) en champ sombre et (a.iii) cliché de diffraction et (b) précipités riches en cuivre (b.i) observation en champ clair (b.ii) en champ sombre et (b.iii) cliché de diffraction.

En revanche une précipitation absente à l'état initial apparaît à l'issue de la nitruration dans le cas du traitement à 510°C. Elle se caractérise par la formation de précipités nanométriques aux joints de lattes. Les clichés de diffractions suggèrent qu'il s'agit de précipités de nitrures de chrome CrN.

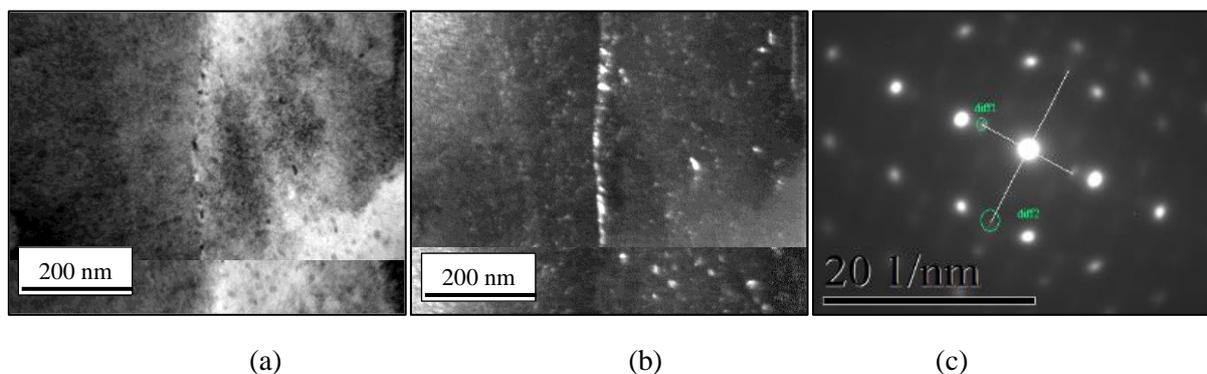


Figure 3.43 : Précipitations CrN aux joints de lattes en (a) champ clair (b) champ sombre (c) cliché de diffraction associé.

Un état de précipitation particulier (par sa morphologie) apparaît ainsi comparativement au X17CrNi16-2 (cf. Figure 3.29 : précipitation de CrN aux joints de lattes après le traitement T45-80 pour le X17CrNi16-2). La dimension réduite des précipités et leurs localisations (aux joints de lattes) induits par la composition initiale et les traitements thermiques imposés conduit à une nanostructure différente entre les deux nuances. Dans le chapitre suivant, nous nous efforcerons d'établir le lien entre ces caractéristiques et les propriétés fonctionnelles.

Synthèse

Il apparaît qu'à l'échelle mésoscopique la nitruration impacte de façon similaire les aciers X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5. Une évolution de la diffusion de l'azote survient au-delà d'une température particulière avoisinant 420°C. A cette température la limite de solubilité est atteinte et la formation d'une couche de combinaison est observée. En revanche d'autres paramètres divergent entre les deux alliages, en grande partie liés à la microstructure initiale. La précipitation, dans le cas du X17CrNi16-2, se caractérise essentiellement par la formation de nitrures de chrome, alors que dans le cas du X5CrNiCu15-5 l'absence de site de germinations (carbures de chrome) limite leur dimension et leur site de germination (joints de lattes uniquement). Une particularité du X5CrNiCu15-5 est la formation d'austénite expansée en surface à 400°C (Figure 3.44). Dans le cas du X17CrNi16-2 cette phase se forme principalement en sous couche.

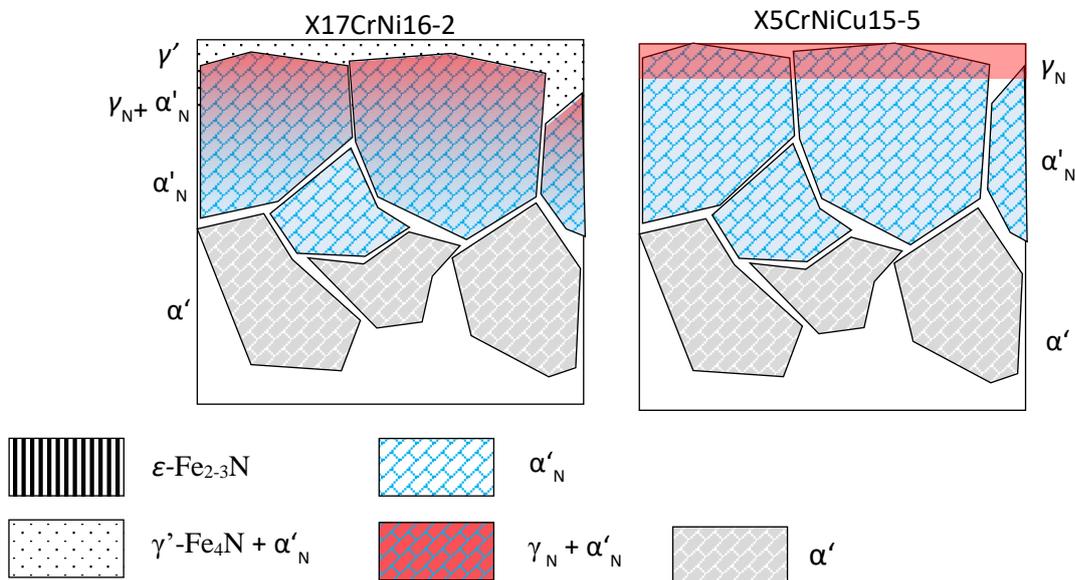


Figure 3.44 : Représentation schématique des couches nitrurées à T = 400°C pour les deux nuances.

Ces différents facteurs tendent ainsi à pouvoir faire évoluer les propriétés fonctionnelles. Dans le prochain chapitre nous comparerons l'impact de ces facteurs vis-à-vis des propriétés de ces deux alliages.

Synthèse générale du Chapitre 3

Il a été ainsi possible dans cette étude d'effectuer une caractérisation multi-échelle de la microstructure des alliages post-nitruration. Dans une première partie, une analyse préliminaire nous a permis de vérifier la faisabilité de la nitruration ionique dans le cas des aciers inoxydables martensitiques sélectionnés. Aux plus hautes températures, il est ainsi possible d'obtenir des couches nitrurées de dimensions proches de 80 μm . Les analyses sur les échantillons nitrurés (en prenant comme alliage de référence le X17CrNi16-2) ont par la suite permis de déterminer globalement les effets de la température sur la formation des couches nitrurées. Une diffusion de l'azote en volume coïncide avec la formation d'une martensite expansée jusqu'à sa saturation vers 420°C. Pour des températures supérieures à 420°C un nouveau régime de diffusion se met en place caractérisé par l'apparition de nouvelles phases. L'azote se combine avec les éléments, menant à la formation de nitrures à partir de la précipitation présente initialement dans l'acier. Nous pouvons ainsi adapter la correspondance entre le diagramme le Fe-N et les résultats obtenus par SDL [Cavaliere 16] (Figure 3.45). Enfin nous avons démontré un impact sensible de la microstructure sur la nitruration par la comparaison avec un acier à durcissement secondaire (X5CrNiCu15-5).

Les études menées mériteraient également d'être approfondies. Une étude plus complète de la couche de combinaison de l'alliage X5CrNiCu15-5 permettrait d'établir le comportement au niveau des micro-déformations. Cela permettrait de mettre en avant les fissurations internes en lien avec le système multicouche, et en comparant avec les résultats obtenus sur l'acier X17CrNi16-2, d'évaluer une éventuelle dépendance avec la composition chimique de l'acier. En outre une analyse plus fine de l'évolution des précipités de niobium et de cuivre lors de la nitruration serait intéressante, comparativement au phénomène de transformation des carbures.

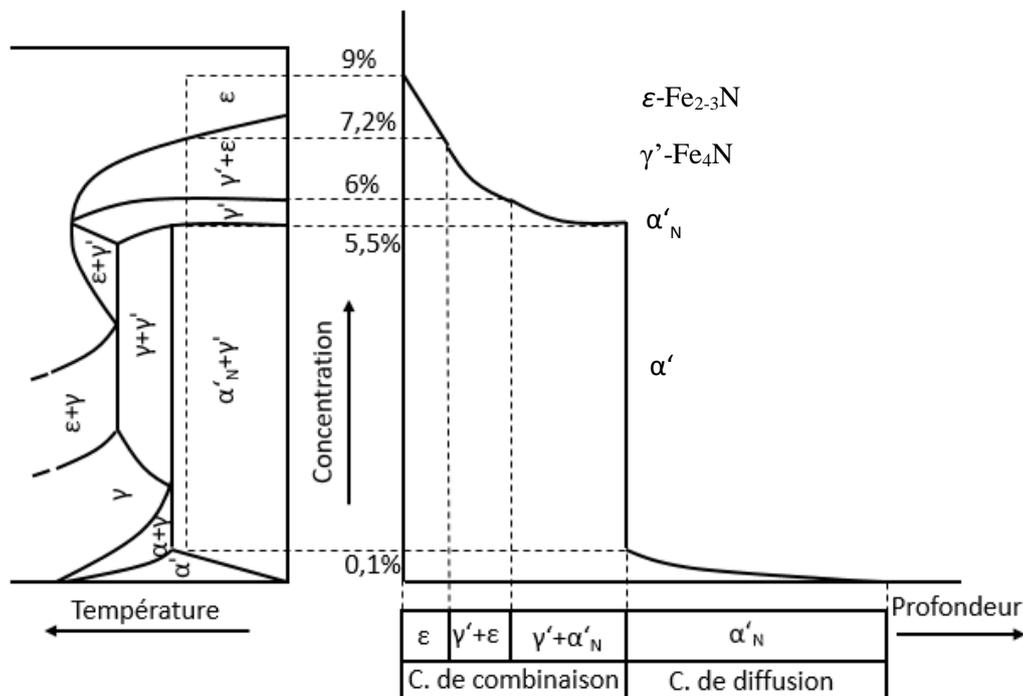


Figure 3.45 : Diagramme de formation des différentes phases issu du diagramme Fe-N [Cavaliere 16].

Par la suite nous nous intéresserons à l'analyse des propriétés fonctionnelles électrochimiques et tribologiques. Ces résultats mis en parallèle des analyses présentées dans le Chapitre III permettront d'établir les relations propriétés/microstructures.

Références

- [Bartier 96] O. Bartier. Thèse : Effet d'une nitruration par plasma d'ions sur la fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance. Université de Lille, 1996
- [Butenko 69] O. Butenko, Y. Lakhtin. The mechanism of accelerated nitrogen diffusion in iron. *Metal Science and Heat Treatment*, 11 (1969) 446-448
- [Cabo 10] A. Cabo, S.P. Brühl, L.S. Vaca, R. Charadia, E.L. Dalibón. Plasma nitriding of a precipitation hardening stainless steel to improve erosion and corrosion resistance. 18th IFHTSE Congress, juillet 2010
- [Campos 14] M. Campos, S. Dionysio de Souza, L. Gallego Martinez, M. Olzon-Dionysio. Study of Expanded Austenite Formed in Plasma Nitrided AISI 316L Samples, Using Synchrotron Radiation Diffraction. *Materials Research*, 17-5 (2014) 1302-1308
- [Cardoso 16] R. Cardoso, C. Scheuer, S. Brunatto. Stainless Steel: Low-Temperature Nitriding Kinetics *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. Edition : Taylor et Francis Group (2016) 2153-2168
- [Cavaliere 16] P. Cavaliere, A. Perrone, A. Silvello. Multi-objective optimization of steel nitriding. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 19 (2016) 292-312
- [De Las Heras 17] E. De Las Heras, G. Ybarra, D. Lamas, A. Cabo, E.L. Dalibon, S.P. Brühl. Plasma nitriding of 316L stainless steel in two different N₂-H₂ atmospheres - Influence on microstructure and corrosion resistance. *Surface & Coatings Technology*, 313 (2017) 47-54
- [Domain 04] C. Domain, C. S. Becquart. J. Foct. Ab initio study of foreign interstitial atom. C, N, interactions with intrinsic point defects in α -Fe. *Physical Review B*, 69 (2004), 114112-1
- [Fallot 15] G. Fallot. Thèse : Rôle du carbone lors de la nitruration d'aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques. ENSAM Aix-en-Provence, 2015
- [Farghali 17] A. Farghali, T. Aizawa. Phase Transformation Induced by High Nitrogen Content Solid Solution in the Martensitic Stainless Steels. *Materials Transactions*, 58, 4 (2017) 697-700
- [Farghali 18] A. Farghali, T. Aizawa. Nitrogen Supersaturation Process in the AISI420 Martensitic Stainless Steels by Low Temperature Plasma Nitriding. *ISIJ International* (2018)
- [Ferreira 15] L. Ferreira, S. Brunatto, R. Cardoso. Martensitic Stainless Steels Low-temperature Nitriding: Dependence of Substrate Composition. *Materials Research*, 18-3 (2015) 622-627
- [Foerster 07] C.E. Foerster, F.C. Serbena, S.L.R. da Silva, C.M. Lepienski, C.J. de M. Siqueira, M. Ueda. Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 257 (2007) 732-736
- [Frandsen 06] R. Frandsen, T. Christiansen, M. Somers. Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5160-5169
- [Hoefl 05] D. Hoefl, B. A. Latella, K. T. Short. Residual stress and cracking in expanded austenite layers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 17 (2005) 3547-3558

- [Jack 51] K. Jack. The iron–nitrogen system: the preparation and crystal structures of nitrogen-austenite (γ) and Nitrogen-Martensite (α'). Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 208-1093 (1951) 200-215
- [Kim 03] S.K. Kim, J.S. Yoo, J.M. Priest, M.P. Fewell. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. Surface and Coatings Technology, 163-164 (2003) 380–385
- [Li 08] G. Li, J. Wang, C. Li, Q. Peng, J. Gao, B. Shen. Microstructure and dry-sliding wear properties of DC plasma nitrided 17-4 PH stainless steel. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 266 (2008) 1964-1970
- [Locquet 98] J. N. Locquet. Thèse : Caractérisations métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées, relation microstructure comportement. ENSAM Aix-en-Provence, 1998
- [Oh 00] Y. Oh, J. Hong. Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold-worked Type 316L (N) stainless steels. Journal of Nuclear Materials 278 (2000) 242-250
- [Sourmail 01] T. Sourmail. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. Materials Science and Technology, 17-1 (2001) 1-14
- [Stinville 06] J-C. Stinville. Thèse : Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l'acier 316L. Repercussion sur sa durabilité en fatigue. ISAE-ENSMA, 2006
- [Totten 06-1] Steel Heat Treatment Handbook, Second Edition. Publié par G. E. Totten (2006) pp. 95
- [Totten 06-2] Steel Heat Treatment Handbook, Second Edition. Publié par G. E. Totten (2006) pp. 731
- [Wasnik 03] D.N. Wasnik, G.K. Dey, V. Kain, I. Samajdar. Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel Scripta Materialia, 49 (2003) 135-141
- [Weisbecker 13] C. Weisbecker. Thèse : Amélioration des solveurs multifrontaux à l'aide de représentations algébriques rang-faible par blocs. INP Toulouse, 2013

Chapitre 4 - Propriétés

Table des matières

Chapitre 4 - Propriétés.....	182
1 – Propriétés électrochimiques (cas du X17CrNi16-2).....	184
1.1 – Effet de la température sur le comportement à la corrosion de l’acier.....	185
1.2 – Effet de la nitruration en surface	190
1.3 – Evolution du comportement en corrosion en fonction de la profondeur	197
Synthèse.....	203
2 – Propriétés tribologiques (cas du X17CrNi16-2).....	205
2.1 – Durcissement du matériau lors de la nitruration.....	205
2.2 – Evolution de la tenue au frottement.....	206
Synthèse.....	210
3 – Comparaison entre les différentes nuances nitrurées (X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5)	211
3.1 – Effets sur le comportement électrochimique	211
3.2 – Effets sur le comportement tribologique	215
Synthèse.....	218
Synthèse générale	219
Références	221

Dans cette partie nous étudierons l'effet de la nitruration sur les propriétés fonctionnelles. Une analyse approfondie est réalisée sur l'alliage X17CrNi16-2 afin de proposer des mécanismes d'amorçage et de propagation de l'endommagement considéré, à rapprocher ensuite des caractéristiques microstructurales faisant l'objet du Chapitre 3.

Dans un premier temps, une analyse portant sur l'influence des conditions de nitruration sur la résistance à la corrosion de la nuance X17CrNi16-2 sera menée. Dans un second temps, nous nous attacherons à caractériser le comportement tribologique de cet alliage.

Finalement, afin de mettre en évidence l'influence de la chimie et de la microstructure, une comparaison avec l'alliage X5CrNiCu15-5 sera effectuée.

1 – Propriétés électrochimiques (cas du X17CrNi16-2)

Lors de l'analyse des alliages à l'état initial nous avons déterminé plusieurs essais visant à caractériser la tenue à la corrosion. Ces différents essais, décrits en Figure 4.1, permettent notamment de mettre en évidence plusieurs aspects de la corrosion. Les paramètres électrochimiques associés à ces processus ont été investigués en eau de mer artificielle simplifiée à l'aide de courbes de polarisation conduites après une heure en immersion, et lorsque l'alliage a été soumis à un essai d'immersion de longue durée. Des essais d'impédance et notamment Mott-Schottky ont permis d'étudier les propriétés semi-conductrices du film passif et enfin un test EPR (en milieu acide) a été mis en œuvre afin de caractériser la sensibilité intergranulaire.

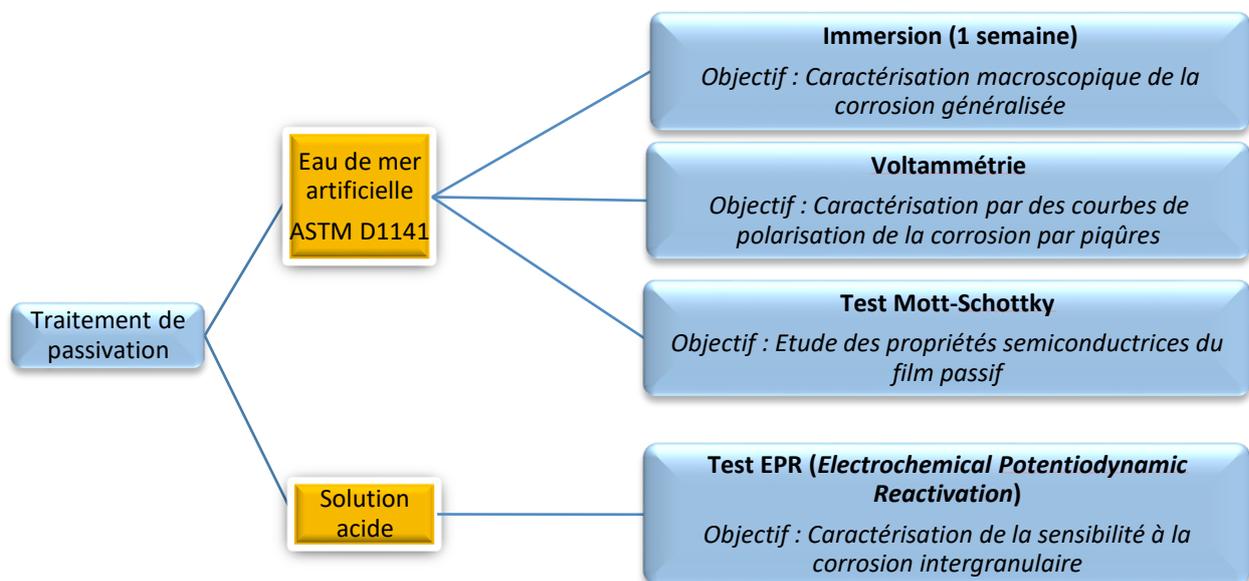


Figure 4.1 : Synthèse des essais effectués visant à la caractérisation électrochimique des processus de corrosion.

Dans cette partie nous nous intéresserons à l'évolution de ces différents aspects électrochimiques dans le cas des aciers ayant subi le traitement de nitruration. Nous devons souligner que les traitements de nitruration ionique s'effectuent dans une gamme de température variant de 350 à 510°C. Nos analyses métallurgiques ont mis en évidence une évolution de la microstructure des aciers dans cette plage de température. Donc, dans un premier temps nous observerons l'influence de la température sur la tenue à la corrosion de l'acier X17CrNi16-2. Dans un second temps, le comportement à la corrosion des

échantillons nitrurés sera analysé. L'influence des conditions de nitruration sur le comportement à la corrosion chlorurée sera soulignée. Afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion, une analyse en fonction de la profondeur de nitruration permettra d'établir les relations microstructures/propriétés et d'observer l'impact d'une structure « composite » comme celle caractérisée dans le cas des traitements à plus hautes températures.

1.1 – Effet de la température sur le comportement à la corrosion de l'acier non nitruré

Les différentes analyses de l'impact de la température ont montré une évolution structurale des aciers lorsque la température dépasse 350 °C. Une précipitation de carbures de chrome décelée par DRX et observée par MEB, ainsi qu'une diminution de la densité de dislocation IDB ont été mesurées. Cela a également contribué à faire évoluer les contraintes internes moyennes au sein du matériau. Dans cette partie nous étudierons séparément la contribution thermique (température de traitement) et chimique (teneur en chrome suite à la nitruration et la formation de nitrures de chrome aux joints de lattes).

Ces évolutions structurales nous interrogent sur un possible impact sur les propriétés électrochimiques et sur l'évolution des caractéristiques du film passif. Il a en effet été reconnu que l'évolution de la microstructure lors de traitements de vieillissement peut modifier les caractéristiques des aciers martensitiques, que ce soit au niveau de la précipitation de phases intermétalliques [Zhang 09] ou bien par la croissance ou l'affinement des grains [Raldston 10]. Ces deux variables métallurgiques peuvent modifier la résistance à la corrosion.

1.1.1 - Evolution de la résistance à la corrosion

Des essais d'immersion en eau de mer artificielle sur une durée d'une semaine ont été réalisés. La Figure 4.2 montre les évolutions du potentiel libre de l'acier soumis à deux traitements de revenu, respectivement 450°C et 510°C comparativement à son état thermique de référence. Dans le cas de l'échantillon non-traité thermiquement, il est possible de reconnaître un comportement caractéristique des aciers inoxydables. Un anoblissement progressif traduit la formation du film passif à la surface de l'échantillon. Quelques ruptures locales sont détectées ainsi qu'une dégradation plus importante vers 40 heures d'immersion, mais qui est suivie par une repassivation.

Dans le cas des échantillons traités thermiquement (traitement similaire au processus de nitruration, 1h30 à 300°C puis 20h à une température fixe entre 350°C et 510°C), une diminution de la « capacité de passivation » est observée. Le déplacement du potentiel d'abandon vers des valeurs plus négatives traduit une absence complète de passivation de l'alliage.

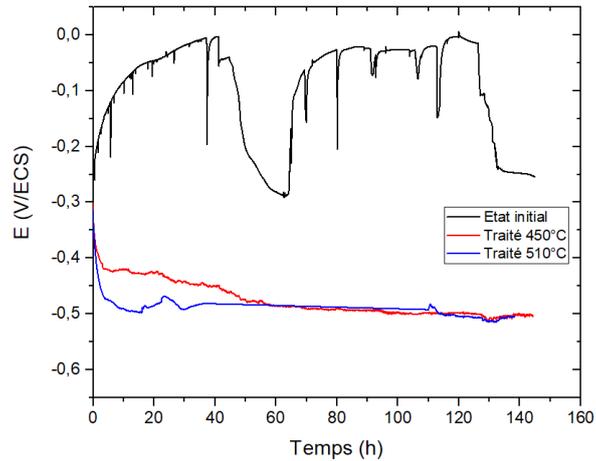


Figure 4.2 : Evolution du potentiel d'abandon lors du test en immersion en eau de mer artificielle pour des échantillons à l'état initial et vieillis à 450°C et 510°C.

Les courbes de polarisation présentées en Figure 4.3a, montrent également ce phénomène. Outre le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives, une augmentation de la densité de courant de corrosion est estimée à l'aide de la méthode des droites de Tafel. Cette augmentation se développe principalement pour des échantillons traités à plus de 420°C (Figure 4.3b). En deçà de cette valeur, les densités de courant de corrosion sont comparables à la valeur obtenue pour l'acier non traité, voire légèrement inférieures. Celle-ci peut trouver son origine dans la réorganisation des dislocations (diminution de la densité de dislocations cf. Chapitre III §2.1). Sahal *et al.* [Sahal 04] avaient en effet montré que ce paramètre pouvait impacter positivement la tenue à la corrosion. Néanmoins son étude était centrée sur du nickel polycristallin. Il reposait ainsi sur un matériau « simplifié » afin de mettre directement en avant l'effet de la distribution des dislocations sur la réactivité anodique. Les caractéristiques de ce matériau restent éloignées de la structure complexe des aciers martensitiques, où plusieurs phénomènes peuvent en réalité se compenser et/ou s'additionner.

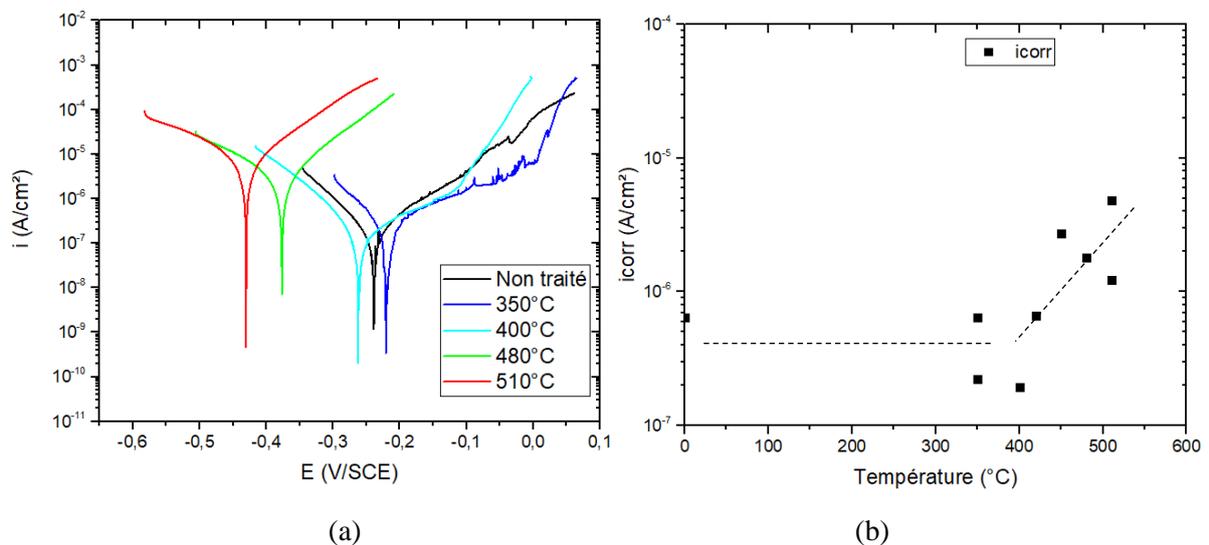


Figure 4.3 : (a) Evolution des courbes de polarisation et (b) des densités de courant de corrosion associées pour des échantillons vieillis à différentes températures.

Pour des températures de traitement supérieures à 450°C, une nette augmentation de la densité de courant de corrosion est observable. Cette température coïnciderait avec la dernière phase de précipitation (cf. Chapitre III §2.1) des carbures de chrome décelée par Wasnik *et al.* [Wasnik 03] associée à l'initiation des précipités aux joints de grains.

Nous pouvons rechercher à partir de ces différents résultats une corrélation entre l'évolution de la densité de courant de corrosion et les paramètres microstructuraux modifiés par le traitement de vieillissement. Les observations MET ont permis de localiser la précipitation de ces carbures préférentiellement au niveau des joints de lattes et des joints des ex-grains γ . Nous avons visuellement détecté une augmentation de la précipitation au niveau intragranulaire (présente en faible quantité dans l'état initial sans traitement thermique) en faible quantité à 350°C, puis plus prononcée à 480°C (cf. Chapitre III ; tableau 5). L'étude de la microstructure nous avait également montré une restauration progressive des dislocations. Cela se traduisait par une évolution des pics des spectres DRX qui nous permettaient de suivre celle des contraintes internes issues des microdéformations. Les travaux de Large et Sahal [Large 06, Sahal 06] ont cherché à établir un lien entre les densités de courant et l'état de contraintes des matériaux. Ils montrent que le ratio A des densités de courant d'un matériau contraint par rapport à un matériau non contraint suit une relation de type :

$$A = \exp \left[\frac{\sigma_m V_m}{RT} \right] \quad (4-1)$$

où V_m est le volume molaire en m^3/mol , $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T la température en Kelvin et σ_m la pression hydrostatique associée aux contraintes internes ($\sigma_m = \sigma_i/3$).

La Figure 4.4 permet de faire la corrélation entre l'état de contrainte interne et la densité de courant de corrosion. A partir de cette figure, il nous est possible de calculer A pour différentes contraintes internes. Nous observons qu'il existe une relation de type exponentiel entre le facteur A (issus des résultats présentés en Figure 4.3b) et l'évolution de la pression hydrostatique. Le comportement permet ainsi de corréler l'augmentation de la densité de courant à l'évolution de la microstructure. A partir de l'équation 4-1 nous retrouvons une valeur de V_m de $6,81 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ (à 293 K) pour une valeur théorique d'une maille austénitique de $1,07 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ [Sahal 06].

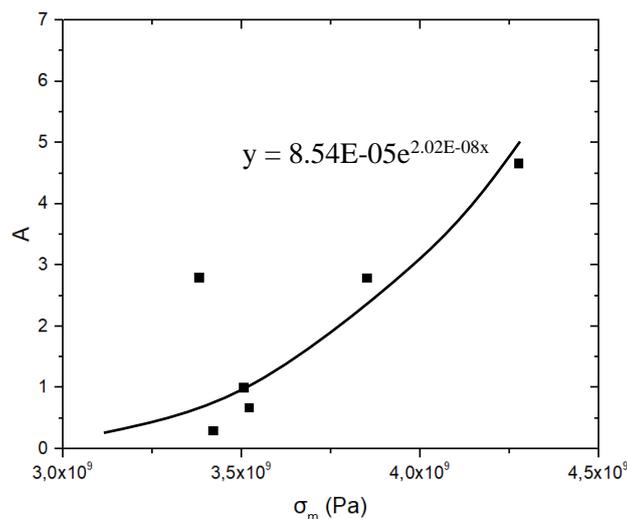


Figure 4.4 : Evolution du ratio A en fonction des contraintes internes mesurées.

Le résultat du test EPR présenté en Figure 4.5, permettent de mettre en évidence une augmentation de la sensibilité à la corrosion intergranulaire dès 400°C. Il est observé une augmentation de la charge de réactivation, l'énergie nécessaire à la repassivation du film passif. La tendance traduit une perte de la capacité de repassivation de l'alliage.

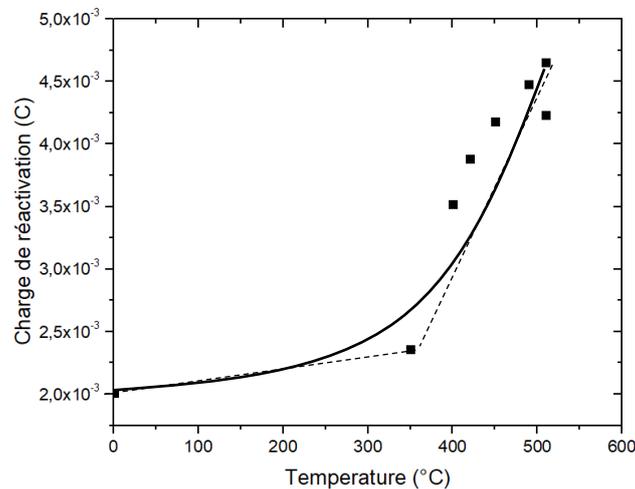


Figure 4.5 : Charge de réactivation déterminée lors du test EPR traduisant la sensibilité à la corrosion intergranulaire.

Nous avons pu observer une évolution non négligeable des propriétés liées à la tenue à la corrosion suite à différents traitements de vieillissement. Les différents essais menés conduisent à observer une diminution des propriétés électrochimiques principalement pour des températures supérieures à 420°C. La piqûration est accélérée et une sensibilité aux joints de grains/lattes apparaît. Par la suite nous étudierons l'impact du vieillissement thermique sur la capacité de protection du film passif.

1.1.2 - Evolution des propriétés semi-conductrices du film passif

Il est possible de mesurer l'évolution des propriétés semi-conductrices du film passif à partir du test Mott-Schottky réalisé en eau de mer artificielle (Figure 4.6a). Comme nous l'avons vu précédemment (cf. Chapitre II §2.2.3), les valeurs de pentes mesurées sont liées à la réponse électrochimique du film passif, lorsqu'un potentiel est imposé. Ainsi nous pouvons observer à partir de l'évolution de l'inverse de la capacitance que cette réponse ne change pas radicalement pour les états vieillis comparativement à l'état de référence. Un film passif de type-*p* est toujours présent en surface (pente décroissante) pour des potentiels inférieurs à -0,5 V/SCE et un film passif de type-*n* est observé pour des potentiels supérieurs à ce seuil (pente croissante de -0,3 V/SCE à 0,4 V/SCE). Néanmoins la diminution de la valeur de la pente traduit une dépendance de la densité de porteurs de charges avec la température de traitement.

A partir des formules (2.6) et (2.7), il nous est possible de déduire l'évolution des densités de porteurs de charges N_A et N_D (Figure 4.6b). Nous observons un comportement similaire à l'évolution de la densité de courant de corrosion (Figure 4.3b) et de la sensibilité intergranulaire (Figure 4.5) avec la température. Une nette augmentation des densités N_A et N_D pour les traitements à des températures supérieures à

450°C traduit la diminution de l'effet barrière du film et donc de la capacité du film à limiter les courants de corrosion.

Enfin, nous pouvons observer le développement d'une zone de charge d'espace plus épaisse dans le cas des aciers non traités thermiquement (Figure 4.6c). Cette épaisseur diminue avec l'augmentation de la température de vieillissement. Ceci est en accord avec l'augmentation de la densité de porteurs de charge observée précédemment, traduisant une augmentation de la conductivité.

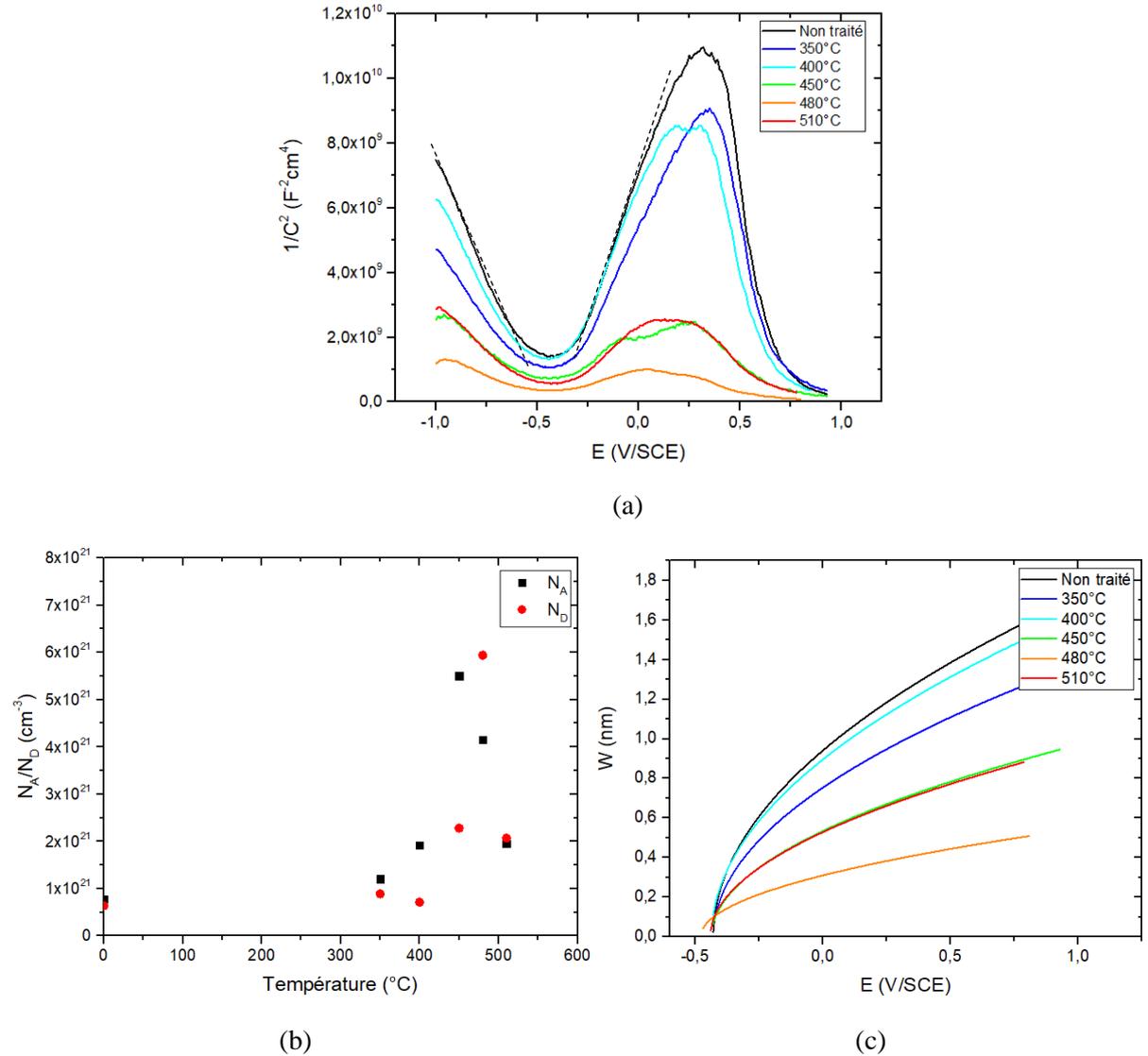


Figure 4.6 : (a) Résultats du test Mott-Schottky pour les échantillons vieillis ; (b) évolution de la densité de porteurs de charge de type-p et n ; (c) épaisseur de la couche de charges d'espaces W.

Le caractère de type-p du film (donc principalement constitué d'oxydes de chrome et de cations interstitiels Fe²⁺ et Fe³⁺ [Lavigne 09]) n'est pas modifié par le traitement thermique (pente négative de -1V/SCE à -0.5V/SCE). En revanche une augmentation de la densité de porteurs de charge est mesurable. Différentes hypothèses peuvent traduire l'origine de ce phénomène. Une diminution du pourcentage de chrome dans le film passif entraînerait une diminution du nombre de lacunes de chrome (et/ou un excès d'oxygène) ainsi qu'un affinement du film passif (épaisseur plus faible, cf. Figure 4.6c).

Cela peut être directement relié à l'évolution structurale de l'acier. La précipitation de carbures de chrome, accentuée par la température, peut engendrer une déchromisation aux abords des joints de grains/lattes (d'où une sensibilité accrue à la corrosion intergranulaire) et donc créer diverses zones de déplétion, diminuant ainsi le nombre de lacunes dans le film passif. La seconde hypothèse serait liée à un possible enrichissement en oxydes de fer dans le film, issus de la dégradation plus importante de la surface par le phénomène de piqûration (Figure 4.3a). Un changement progressif du type de conduction s'opérerait par l'insertion du fer dans la « maille cristallographique » de l'oxyde de chrome du film. Toutefois, la concentration en fer resterait inférieure à 5%, limite au-delà de laquelle la conductivité deviendrait de type-*n* [Julia 04]. Des analyses XPS permettraient de conclure davantage sur l'évolution de la densité de porteurs de charge et notamment sur une possible évolution du ratio couche interne de type-*p* et externe de type-*n*. Le traitement thermique ne changerait donc pas la nature du film, mais bien sa capacité d'isolation.

En résumé, il nous a été possible de proposer des hypothèses liant l'évolution de la microstructure avec l'impact de celle-ci sur la modification des propriétés de tenue à la corrosion, qui n'est pas négligeable. Lors de l'étude des propriétés fonctionnelles des échantillons nitrurés, nous devons donc toujours essayer de distinguer l'effet de la température de l'effet de l'insertion de l'azote et de ses conséquences.

1.2 – Effet de la nitruration en surface

1.2.1 - Evolution de la résistance à la corrosion par piqûre

Les tests en immersion en eau de mer artificielle durant une semaine ont mis en avant un effet de la température sur le comportement à la corrosion des aciers. Dans le cas des échantillons nitrurés, un comportement similaire est observé, avec un déplacement du potentiel d'abandon (E_{ABD}) dans le domaine cathodique. La Figure 4.7 montre ainsi un comportement similaire pour les échantillons vieillis et nitrurés. Néanmoins nous notons certaines différences. En effet, nous pouvons observer que la différence des évolutions des échantillons traités à 450°C est moindre ($\Delta E_{ABD} \approx -0,05$ V au bout d'une semaine), tandis que pour le traitement de nitruration à 510°C, la dégradation de l'échantillon est plus significative pour l'échantillon nitruré ($E_{ABD} \approx -0,6$ V/SCE au bout de 30h contre $\approx -0,5$ V/SCE). Le traitement thermique influence la tenue à la corrosion pour les températures inférieures à 450°C, mais à 510°C, l'incorporation d'azote (et ses conséquences sur la modification de la microstructure) génère une diminution de la tenue à la corrosion plus significative que le traitement thermique seul.

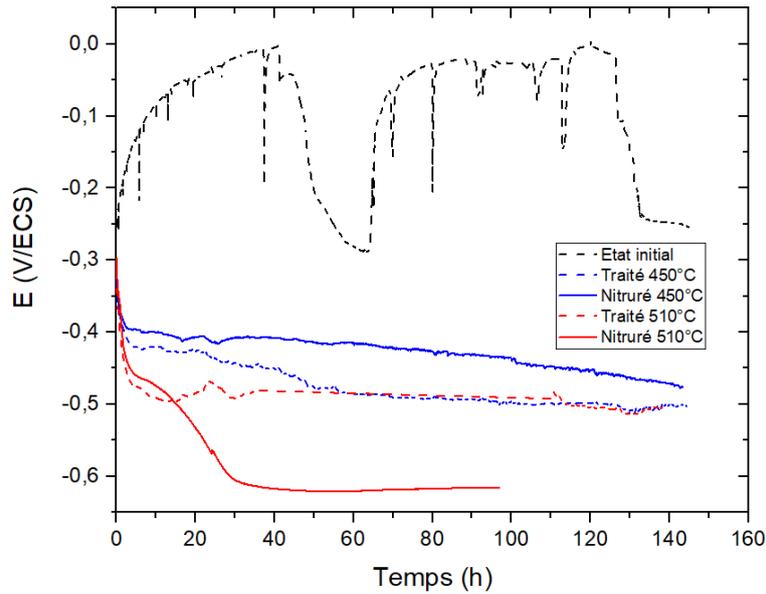


Figure 4.7 : Evolution du potentiel d'abandon lors du test en immersion en eau de mer artificielle pour des échantillons à l'état initial, vieillis à 450°C et 510°C et nitrurés à 450°C et 510°C.

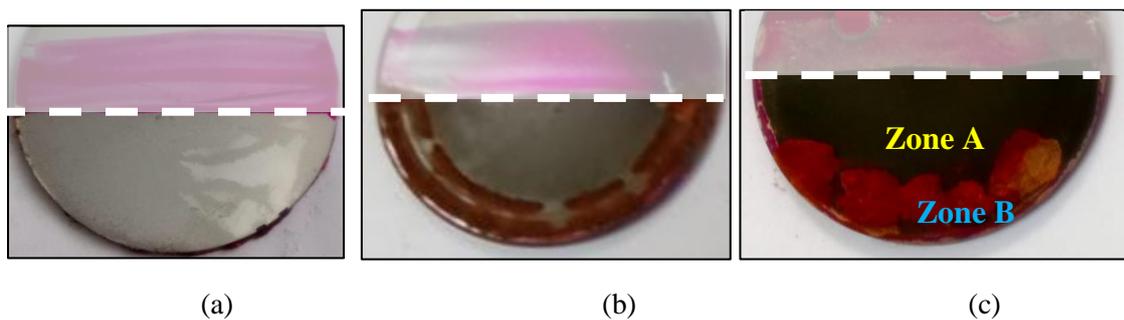


Figure 4.8 : Observation des échantillons nitrurés à l'issue du test en immersion (1 semaine) en eau de mer artificielle dans le cas (a) non traité (b) 450°C (c) 510°C.

L'état des pièces à l'issue du test en immersion confirme bien une accélération de la corrosion pour le traitement de 510°C. Le mécanisme de corrosion est ainsi modifié : une corrosion de type généralisée conforme à un acier non inoxydable se développe. Nous pouvons toutefois remarquer une dégradation différente de l'échantillon entre le bord et le centre. Cela traduit une non-homogénéité du traitement de nitruration sur l'ensemble de la pièce (conséquence du traitement DCPN).

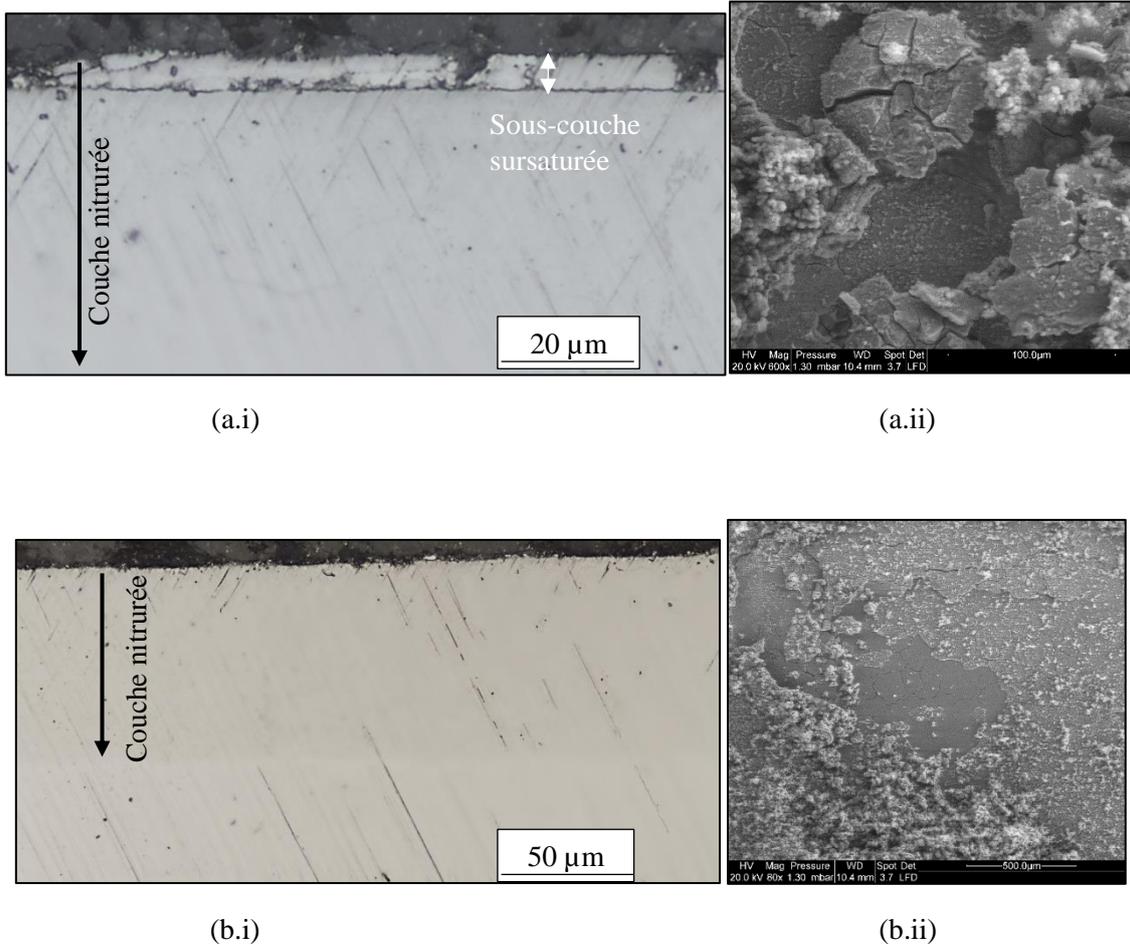


Figure 4.9 : (a) observations de la **zone A** (au centre) à l'issue du test (a.i) en coupe transverse et (a.ii) en surface par MEB et (b) Observations de la **zone B** (au bord) à l'issue du test en immersion de l'échantillon nituré à 510°C (b.i) en coupe transverse et (b.ii) en surface par MEB.

Les observations en coupe transverse (Figure 4.9a.i) de la zone la plus corrodée nous montrent que la partie supérieure de la couche niturée s'est entièrement dégradée. Cette partie correspond à la zone la plus sursaturée en azote, formée de blocs lamellaires quasi intégralement constitués de la phase $\epsilon\text{-Fe}_2\text{-}_3\text{N}$. A travers les diverses phases d'oxydes de fer formées (observées par MEB-EDS), la sous-couche saturée en azote (α'_N) apparaît également (Figure 4.9a.ii). La dégradation de ces zones est moins prononcée, et une corrosion plus homogène apparaît (Figure 4.9a). A l'inverse au centre de l'échantillon les observations en coupe transverse nous confirment une dégradation limitée de la surface de l'échantillon (Figure 4.9b.i). Les observations au MEB nous montrent principalement un dépôt de produit calco-magnésiens.

Par analyse RAMAN, il est également possible d'analyser les produits de corrosion. Au centre de l'échantillon (où une faible dégradation est observée), de l'aragonite CaCO_3 est uniquement identifiable par les raies caractéristiques (Figure 4.10a). Sur le bord de l'échantillon (zone orangée) les produits de corrosion sont principalement composés de lépidocrocite FeO(OH) dont les raies caractéristiques sont observées (Figure 4.10b).

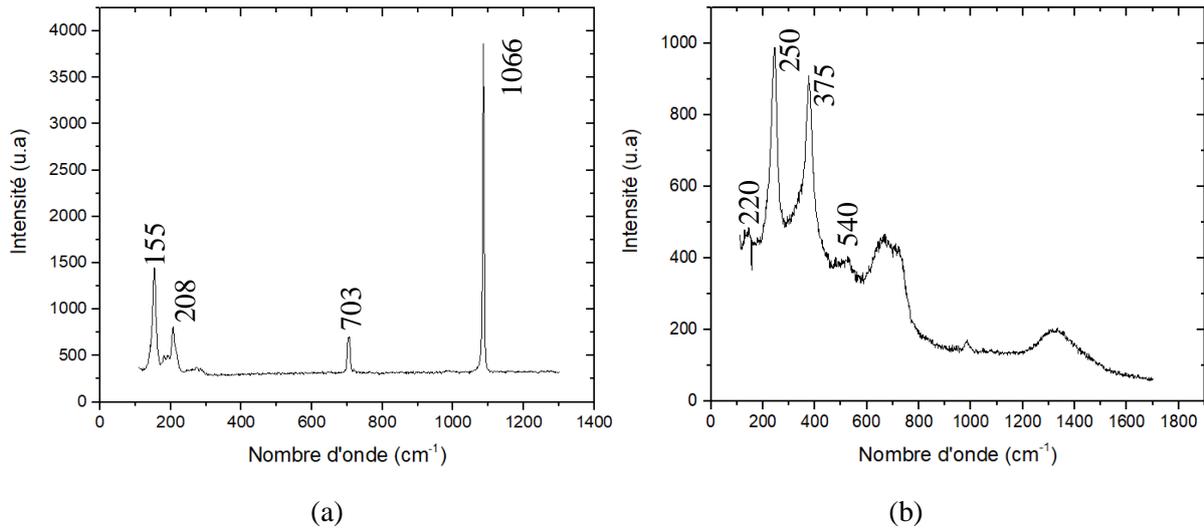


Figure 4.10 : Spectres RAMAN sur l'échantillon nitruré à 510°C (Figure 4.8c) et immergé durant 1 semaine (a) pris dans la **zone A** (aragonite CaCO₃) et (b) pris dans la **zone B** (lépidocrocite FeO(OH)).

Ces deux composés indiquent la formation au cours du test de macro-zones. L'hétérogénéité du traitement conduit vraisemblablement à un couplage entre ces deux zones d'où l'existence d'une zone cathodique et d'une zone anodique. En zone cathodique, il est alors obtenu un dépôt calco-magnésien dans cette zone. L'initiation de ce phénomène ne peut toutefois pas être démontrée par le test en immersion, mais il suppose une fragilité structurale ou électrochimique de la zone localisée aux bords.

1.2.2 - Caractérisations électrochimiques

En reprenant le protocole d'essais choisi pour les aciers non-nitrurés, les courbes de polarisation des échantillons nitrurés sont tracées. Nous observons en Figure 4.11a une diminution de la résistance à la corrosion qui se traduit par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et l'augmentation de la densité de courant, lorsque la température de traitement augmente. A 350 °C, il est encore possible d'observer un palier de passivation contrairement à des températures supérieures à 400 °C.

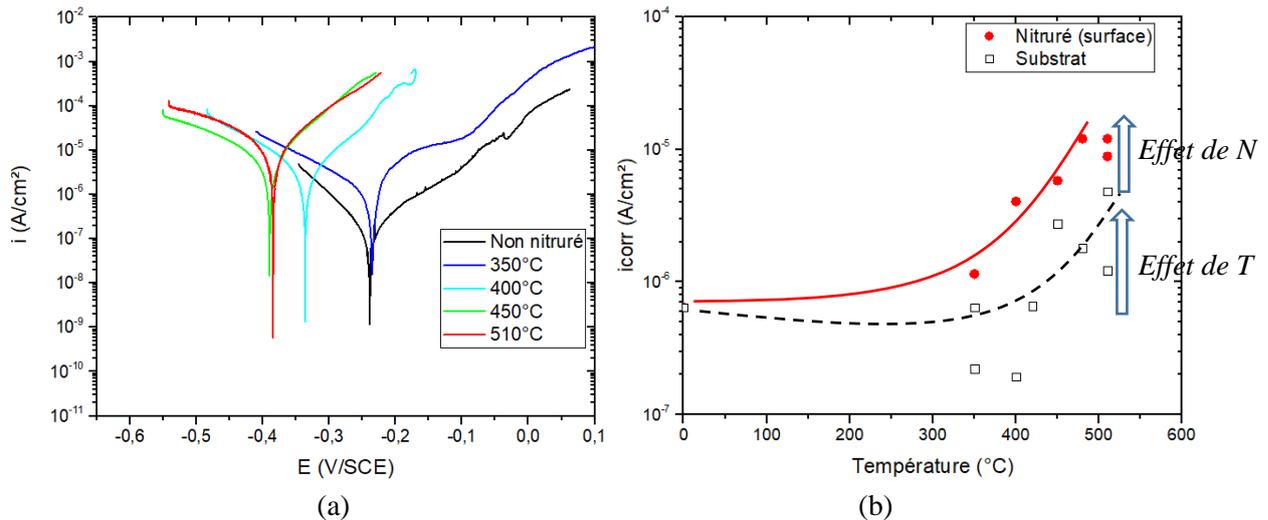


Figure 4.11 : Courbes de polarisation pour des échantillons nitrurés à différentes températures.

La Figure 4.11b présente l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction de la température de traitement pour les aciers traités et non traités. Pour les aciers non nitrurés, l'augmentation de la température de revenu induit une augmentation de la densité de courant de corrosion. Après nitruration, une augmentation supplémentaire de la densité de courant de corrosion est notée (une translation de la courbe est observée). Les courbes de polarisation laissent ainsi apparaître un effet négatif du traitement de nitruration sur la tenue à la corrosion. Néanmoins l'effet thermique apparaît également comme un facteur amplifiant le phénomène (effet combiné du traitement thermique et de l'apport d'azote) sur le comportement en corrosion à partir de 450°C

Nous pouvons également corréler l'évolution de la densité de courant de corrosion avec la concentration massique d'azote en surface. En effet cette dernière relie le procédé de nitruration avec la formation d'une nouvelle microstructure (cf. Chapitre III). La Figure 4.12 nous montre ainsi une évolution linéaire de la densité de courant de corrosion en fonction de la concentration en surface en azote inférieure à 5,5 %mass (*Domaine I*), correspondant à la limite de solubilité de l'azote. Celle-ci reste également proportionnelle à la température de traitement. La formation de la martensite expansée, impacte alors directement la tenue à la corrosion, avec une influence minime de la température.

Dans le domaine de transition entre la limite de solubilité de l'azote et la précipitation de phase nitrurée, une stabilisation de i_{corr} est observée avec la concentration en azote en surface (C_N entre 5,5 et 8% masse ; *Domaine transitoire*). Cela suppose dans ce domaine que la température de traitement gouverne l'évolution du phénomène de corrosion. Les températures associées à ce régime, comprises entre 420°C et 450°C, correspondent au domaine critique de l'évolution de la microstructure en fonction de la température (cf. Chapitre III §2.3, Figure 3.15b). Nous avons précédemment observé une augmentation de la densité de carbures de chrome causant une déplétion en chrome, et augmentant la sensibilité à la corrosion intergranulaire. A ces températures les nitrures de chrome peuvent également apparaître à partir des carbures présents diminuant d'autant plus la résistance à la corrosion de l'alliage.

Dans le domaine correspondant à la formation de phases nitrurées ϵ -Fe_{2,3}N et γ' -Fe₄N (C_N supérieur à 8% masse ; *Domaine II*), une augmentation de la densité de courant de corrosion suppose un impact direct de l'azote sur la tenue à la corrosion. La modification de la microstructure (disparition de la structure martensitique, hétérogénéités en chrome par la formation « spontanée » de nitrures de chrome, ...) semble accélérer le processus de dégradation. La température de traitement joue alors ici un rôle

majeur sur les mécanismes d'initiation et de propagation de la corrosion par la « fragilisation » de la microstructure initiale.

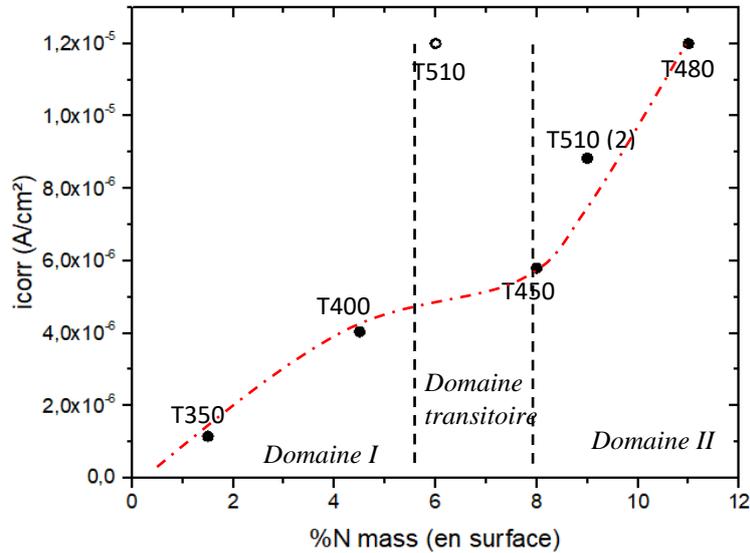


Figure 4.12 : Evolution de la densité de courant de corrosion i_{corr} en fonction de la concentration massique d'azote en surface.

1.2.3 - Propriétés du film passif (Mott-Schottky)

Les tests Mott-Schottky nous permettent d'étudier l'évolution des propriétés du film se formant à la surface des couches nitrurées. Les essais précédents portant sur l'effet de la température, avaient montré une diminution de la « capacité isolante » du film passif par l'augmentation de la densité de charge. Néanmoins le caractère type-p du film ne s'en trouvait pas modifié.

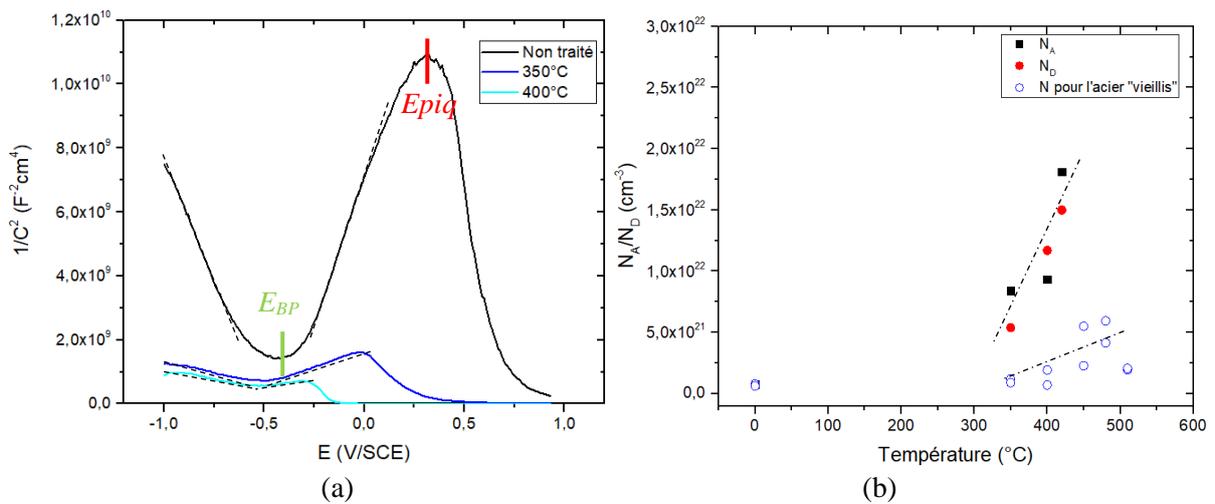


Figure 4.13 : Tests Mott-Schottky sur les échantillons nitrurés (a) évolution de $1/C^2$ en fonction de E V/SCE et (b) évolution des densités de porteurs de charge en fonction de la température.

Les résultats (Figure 4.13a) montrent pour les échantillons nitrurés, une brusque augmentation de la capacitance lors du balayage en potentiel. Cela traduit une disparition du film passif, et une accélération du phénomène de corrosion. En mettant en parallèle les courbes de polarisation (Figure 4.11), nous observons un comportement similaire dans le cas de l'échantillon nitruré à 350 °C : la déstabilisation du film passif s'accompagne d'une corrosion par piqûres. Pour l'échantillon nitruré à 400 °C, l'augmentation de la capacitance intervient dès le potentiel de corrosion, indiquant une corrosion se produisant quasiment au potentiel d'abandon.

Ce phénomène complique l'exploitation des courbes dans le cas des températures supérieures à 400°C. Néanmoins pour les traitements à des températures de 350°C et 400°C, il nous est possible de mesurer des densités de porteurs de charge N_A et N_D supérieures à $4,0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, soit une augmentation par rapport à l'acier non-nitruré (Figure 4.13b). Cette augmentation traduit une diminution de la résistivité du film et donc de sa qualité. Les résultats de Ningshen *et al.* [Ningshen 06] avaient montré qu'il était possible d'observer une diminution de la densité de porteurs de charges dans le cas d'aciers « dopés » à l'azote (316LN). Néanmoins la quantité maximale d'azote dans l'alliage était de 0,6 %mass (nous rappelons que selon l'indice PREn, l'azote contribue positivement à l'amélioration de la tenue à la corrosion, cf. Chapitre I §1.3). Selon Ningshen, utilisant le test Mott-Schottky et les mesures par XPS, l'insertion d'azote sous la forme $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ permet d'améliorer la liaison à l'interface oxyde/métal et compenserait ainsi une partie des lacunes cationiques. Dans notre étude, nous nous trouvons dans le cas d'une quantité massique d'azote supérieure à 2 %mass. Les résultats précédents ayant montré que le traitement thermique seul n'influencait pas le film passif, la modification structurale causée par l'insertion d'azote est mise en avant. Néanmoins, seules des analyses complémentaires par XPS nous permettraient de déterminer le mécanisme mis en jeu dans le film passif, et de possibles évolutions de l'épaisseur du film ainsi que de la concentration en éléments chrome, fer et oxygène.

Enfin la diminution du potentiel de bande plate E_{BP} (Figure 4.6a) peut être un facteur traduisant l'influence des ions chlorurés. Sato [Sato 82] montre en effet que l'adsorption des ions Cl^- crée localement un niveau de bande accepteur entre le niveau de la bande de valence et le niveau de Fermi du film passif (Figure 4.14). Or la distance entre ces deux niveaux correspond à la région entre le potentiel des bandes plates E_{BP} et le potentiel de transpassivation E_{TP} . Selon le modèle de Sato, au-delà d'un potentiel critique, le niveau de Fermi pourrait atteindre puis devenir inférieur au niveau de la bande de valence de la partie externe du film passif près de l'interface film/électrolyte. On parle alors de dégénérescence de la couche du film passif. Un transfert direct des électrons du métal à l'électrolyte est alors localement possible par effet tunnel à travers le film.

Pour des températures plus élevées les résultats corroborent ceux obtenus à partir des courbes de polarisation, mais ne nous permettent plus de déterminer avec précision les densités de charge associées au film passif. De plus au regard des mesures de potentiels de corrosion (-650 mV/SCE pour $T=510^\circ\text{C}$) la présence d'un film passif reste à démontrer.

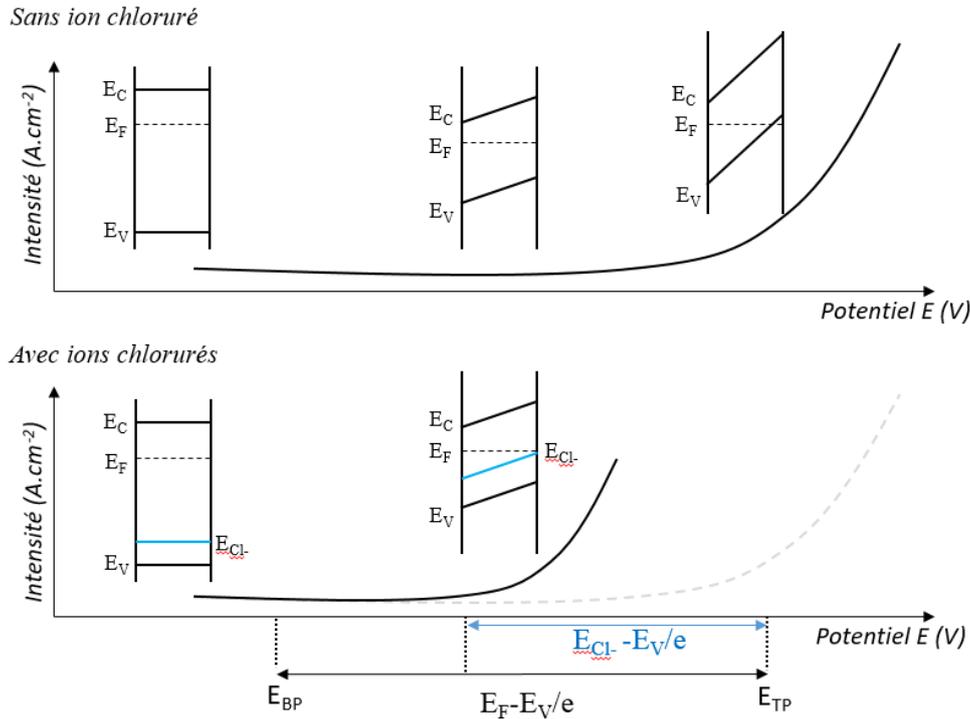


Figure 4.14 : Représentation de la déstabilisation du film passif par polarisation anodique et par les ions chlorures selon la théorie des bandes. E_F : niveau de Fermi, E_C : niveau de la bande de conduction, E_V : niveau de la bande de valence, E_{Cl^-} : niveau accepteur lié aux ions chlorures, E_{BP} = potentiel des bandes plates, E_{TP} = potentiel de transpassivation.

1.3 – Evolution du comportement en corrosion en fonction de la profondeur

Les résultats de l'analyse structurale ont montré la formation d'une structure composite pour les températures de traitement les plus élevées (supérieures à 450°C). Les différents essais (test en immersion, polarisation) ont mis en évidence un comportement particulier vis-à-vis de la tenue à la corrosion. Le test en immersion sur une durée d'une semaine nous a montré une hétérogénéité du procédé de nitruration, ainsi qu'une corrosion particulière, montrant une dissolution préférentielle de la couche surfacique. Pour les traitements supérieurs à 450°C, la température « amplifie » le phénomène de diminution de la tenue à la corrosion par la modification de la microstructure initiale, mais la concentration en azote était le principal facteur générant une fragilité vis-à-vis de la corrosion. Dans les essais suivants nous nous intéresserons ainsi à l'évolution des propriétés électrochimiques en fonction de la profondeur de la couche nitrurée. Deux moyens sont mis en œuvre.

Le premier moyen est une mesure de corrosion localisée par SECM (*Scanning Electrochemical Microscopy*) sur une coupe transverse. Cette technique permet d'établir une cartographie de la réactivité de la surface et d'identifier les hétérogénéités électrochimiques. Par superposition des cartographies EDS, il sera alors possible de déterminer si une zone est plus propice à la corrosion.

Le second consiste à polir à l'aide de papier abrasif SiC la couche nitrurée puis d'effectuer un essai de voltammétrie comme ceux précédemment effectués. Plusieurs zones sont intéressantes (Figure 4.15) :

1. En surface (les analyses ont précédemment été présentées dans le paragraphe 1) ;

2. En sous-couche : zone transitoire autour de la limite de solubilité de l'azote, où les phases γ' - Fe_4N , $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, et α'_N sont présentes ;
3. Dans la couche : zone où le chrome est mieux réparti et le carbone absent. De plus l'étude bibliographique a montré également qu'au sein d'une couche nitrurée un gradient de désorientation cristallographique peut apparaître [Stinville 06, Farghali 17]. Ceci sera vérifié dans notre cas par des analyses de type SEM-EBSD et nous nous questionnerons s'il existe un impact de ce gradient sur la réactivité électrochimique ;
4. Après le front de diffusion du carbone : l'azote ne se trouve plus saturé en solution solide dans cette zone, n'entraînant pas de précipitation au chrome. L'homogénéité semblant meilleure, une meilleure résistance à la corrosion est attendue ;
5. Dans le substrat (des résultats présentent l'impact de la température du traitement de nitruration sur la microstructure de l'alliage de référence ; cf. §1.1).

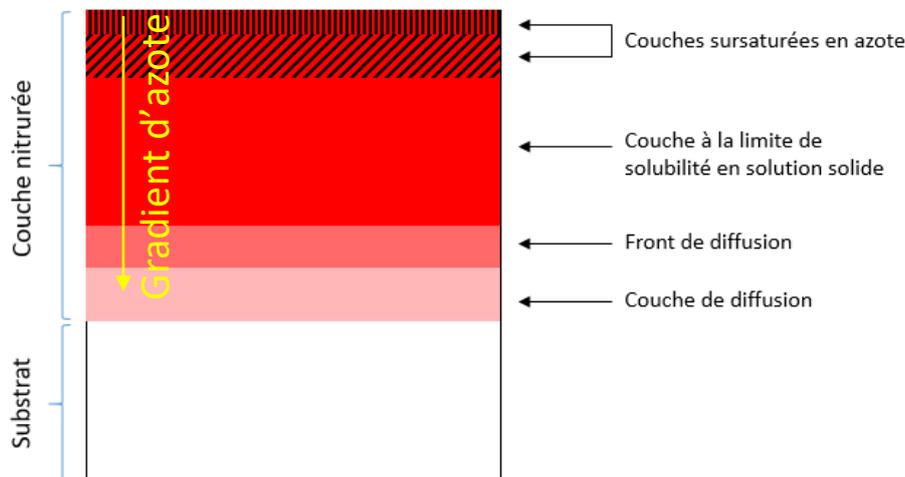


Figure 4.15 : Rappel sur l'organisation composite des couches nitrurées (dans le cas des traitements à $T > 450^\circ\text{C}$).

La maîtrise du protocole de réalisation des courbes de polarisation est un avantage pour la comparaison avec les données déjà acquises. Le principal inconvénient est l'incertitude et la maîtrise de l'épaisseur de la couche éliminée par polissage. Une empreinte faite par un duromètre Vickers permet de mesurer la profondeur soustraite. Le second inconvénient est l'attente nécessaire à la repassivation naturelle à la surface polie. Dans notre cas, l'attente est plus de 150h à l'air.

1.3.1 - Analyse de l'activité électrochimique locale par SECM

Les tests par SECM nous permettent d'évaluer la réponse électrochimique de l'échantillon lorsque celui-ci est perturbé lors du balayage de la sonde. Ces essais effectués sur des coupes transverses des échantillons nous permettront d'observer de possibles distinctions entre les différentes sous-couches nitrurées.

La Figure 4.16 nous montre les courbes d'approche obtenues en mode « *feedback* » à la surface de l'acier nitrurée à 510°C . A l'approche de la surface, le *feedback* positif confirme que l'espèce est réduite

à la surface de l'échantillon selon la réaction d'oxydo-réduction présentée précédemment (cf. Chapitre II équ 2-9).

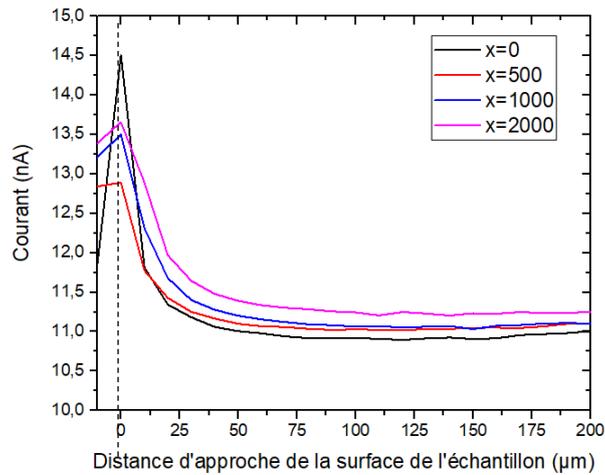


Figure 4.16 : Courbes d'approche sur l'échantillon à différentes positions (de 0 à 2000 µm de la surface nitrurée).

La Figure 4.17 présente les cartographies de l'évolution du courant faradique i_T à la surface d'échantillons nitrurés à 450°C et 510°C. Les cartographies montrent une réactivité locale électrochimique plus importante au niveau de la surface, dans la zone correspondant à la couche nitrurée traduisant un courant de réduction plus important. Cette augmentation traduit une accélération des courants d'oxydo-réduction à la surface de l'échantillon et donc de la sensibilité électrochimique de la zone étudiée. Néanmoins dans le cas du traitement à 510°C, l'évolution en profondeur de l'activité électrochimique apparaît particulière, puisqu'elle n'est pas proportionnelle à la concentration en azote (qui décroît depuis la surface jusqu'au substrat) et une augmentation est localisée au milieu de la couche nitrurée. Il nous est alors possible d'émettre l'hypothèse de la formation de micropiles galvaniques se formant entre les différentes sous-couches de la couche nitrurée. Ces micropiles fragiliseraient d'autant plus le comportement électrochimique du matériau, par la présence de la structure la plus active à l'intérieur de la couche, risquant de générer des corrosions galvaniques et cavernueuses.

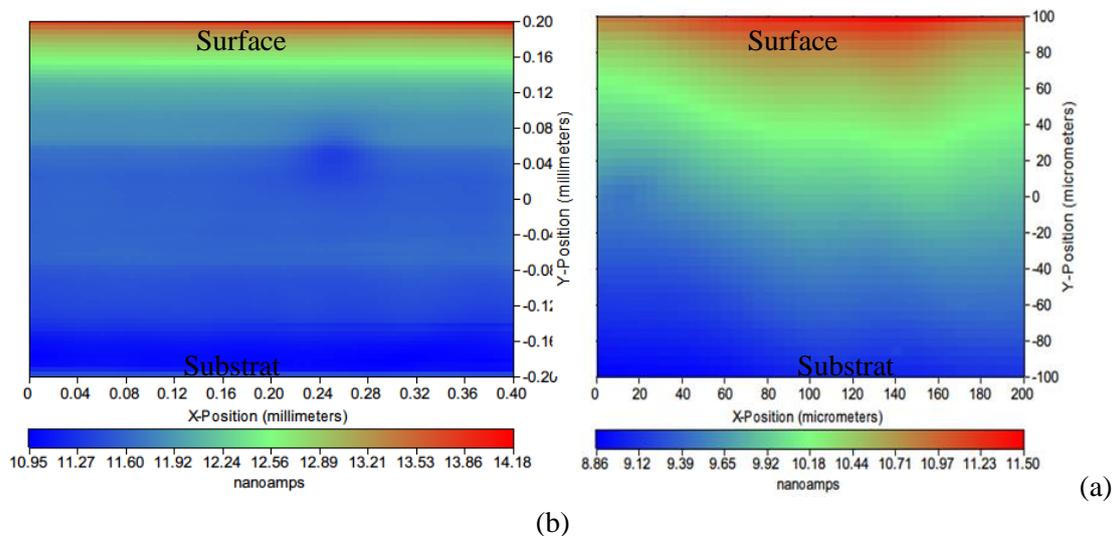


Figure 4.17 : Cartographie de l'activité électrochimique par la mesure du courant faradique pour les échantillons nitrurés à 450°C et 510°C.

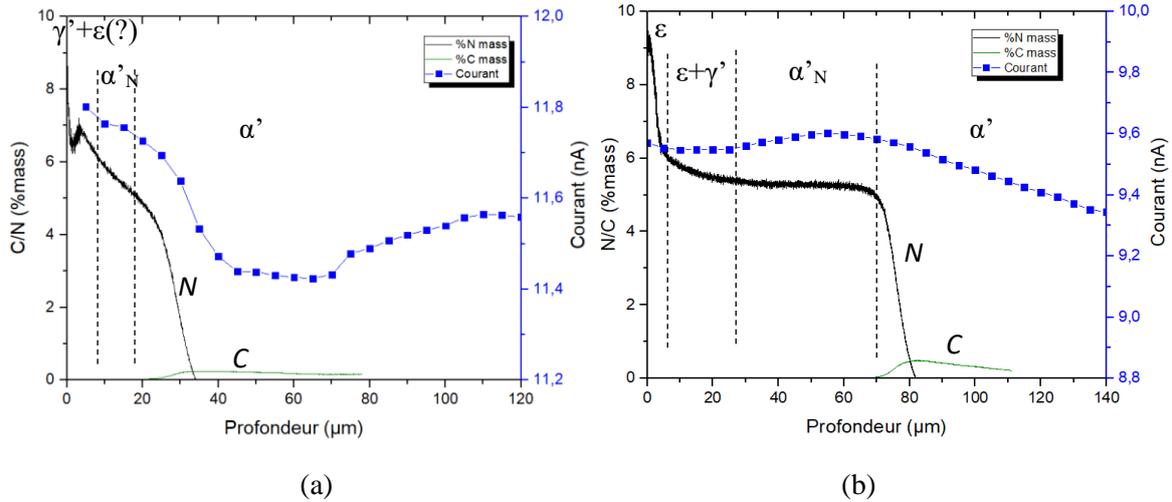


Figure 4.18 : Comparaison de l'évolution du courant faradique et de la concentration en éléments chimiques (N et C) pour les échantillons nitrurés à 450°C et 510°C.

Dans le Chapitre III, il nous a été possible d'associer les différentes phases à l'évolution en éléments chimiques et notamment à partir de la répartition en azote. Ainsi, il nous est possible d'établir la comparaison entre l'évolution de l'activité électrochimique et les mesures SDL et d'évaluer l'augmentation de cette dernière par rapport au substrat (Tableau 4-1). De plus, nous pouvons observer une évolution plus importante en présence de la phase γ' -Fe₄N (formant la couche surfacique dans le cas du traitement à 450°C) puis de la phase sursaturée α'_N . L'évolution de l'activité liée à la formation de la phase ϵ -Fe₂₋₃N apparaît moins importante. Par la suite nous chercherons à corréliser ces résultats obtenus par SECM avec les courbes de polarisation en eau de mer artificielle.

Tableau 4-1 : Mesure de l'activité de la couche par rapport à l'activité du substrat $a\% = a_{couche}/a_{subst} (\%)$.

	ϵ -Fe ₂₋₃ N	ϵ -Fe ₂₋₃ N+ γ' -Fe ₄ N	γ' -Fe ₄ N	α'_N
T=450°C	-	-	3,2	2,8
T=510°C	2,3	2,1	-	2,7

1.3.2 - Evolution des caractéristiques électrochimiques (E_{corr} et i_{corr})

Les essais de polarisation ont ainsi été effectués pour les échantillons traités à 450°C et 510°C. Les évolutions du potentiel de corrosion E_{corr} (Figure 4.19a et b), montrent certaines similitudes. Dans les deux cas, un déplacement du potentiel vers des valeurs cathodiques apparaît depuis la surface de l'échantillon correspondant à la zone sursaturée. Ce déplacement est inversement proportionnel à la concentration en azote. Au-delà de l'interface couche nitrurée/substrat ($\approx 20 \mu\text{m}$ pour 450°C ; $\approx 60 \mu\text{m}$ pour 510°C) une augmentation de la valeur du potentiel de corrosion apparaît jusqu'à atteindre la valeur associée au substrat non nitruré. La couche nitrurée est donc moins noble, selon l'évolution des potentiels de corrosion, dans le cas où la limite de solubilité de l'azote est atteinte. Néanmoins un comportement particulier apparaît dans le cas à 510°C (où l'épaisseur de chacune des sous-couches est plus importante). Un potentiel de corrosion plus « noble » est mesuré en surface par rapport aux couches de martensite expansée.

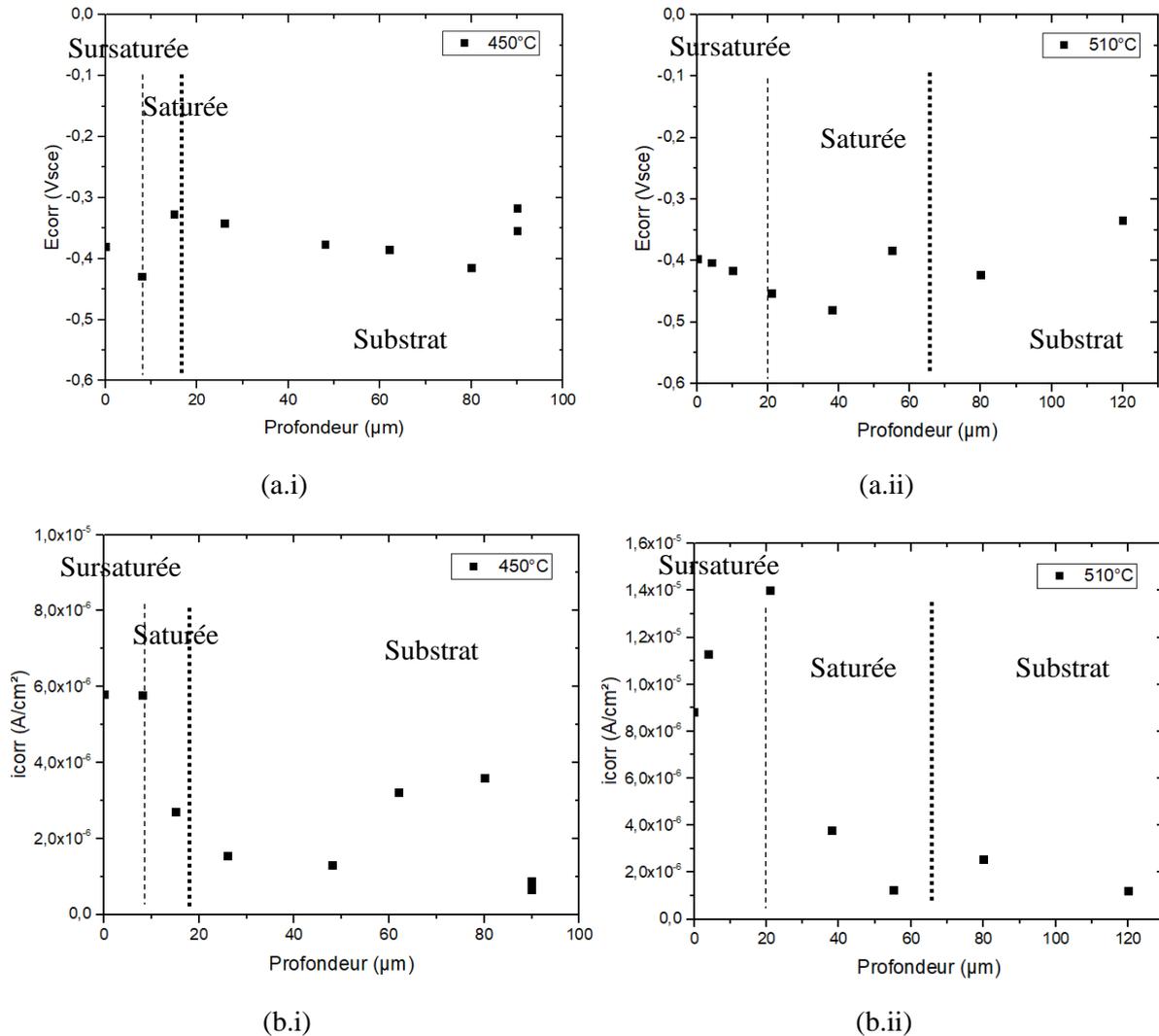


Figure 4.19 : Evolution des paramètres (a) E_{corr} après 1 h d’immersion pour les températures de traitement de (a.i) 450°C et (a.ii) 510°C et (b) i_{corr} de (b.i) 450°C et (b.ii) 510°C. Localisation des sous-couches cf. Figure 4.20.

L’évolution des densités de courant de corrosion traduisent une importante corrosion se développant au niveau des couches nitrurées. Une augmentation constante est même observée entre la surface et une profondeur de 20 μm dans le cas de l’échantillon nitruré à 510°C, suivie d’une diminution au niveau de la couche de martensite expansée. Ces mesures vont à l’encontre des mesures effectuées par voltammétrie, dans lesquelles lorsque la phase γ' - Fe_4N se situait en surface, l’échantillon possédait une meilleure tenue à la corrosion (Figure 4.12), en soustrayant l’impact de la température. Ces résultats mettent ainsi en avant la présence d’un autre phénomène électrochimique se déroulant lors des tests en eau de mer artificielle. Nous pouvons à ce stade émettre l’hypothèse que des phénomènes de couplage galvanique interviennent entre les différentes phases des sous-couches nitrurées.

Il nous est possible de mettre en parallèle l’évolution de E_{corr} , de i_{corr} et de l’activité. L’analyse en détail de l’évolution du courant faradique (normalisé), révèle un possible comportement similaire de i_T avec l’évolution du potentiel de corrosion E_{corr} (Figure 4.19a et b), nettement visible dans le cas du traitement à 510°C, où les dimensions des différentes structures sont plus importantes. Une évolution du potentiel

de corrosion vers des valeurs moins nobles est concomitante à une augmentation de l'activité dans les vingt premiers micromètres proches de la surface. Puis au niveau de la couche de diffusion des mesures de E_{corr} dans un domaine plus anodique sont simultanées à une diminution de l'activité. Ces observations mettent en relief la correspondance entre les deux techniques et le fait que la couche en surface à une caractéristique plus noble. Néanmoins ce parallélisme n'apparaît pas entre E_{corr} et l'activité d'une part, et i_{corr} d'autre part. Une diminution de la dissolution s'observe ainsi, alors que l'activité est maximale et le potentiel dans des valeurs les plus cathodiques, au niveau de la couche saturée (α'_N).

Ceci montre un effet de couplage néfaste pour la tenue à la corrosion entre les différentes sous-couches, puisque la dissolution est plus importante dans le cas où sont présentes les couches sursaturées ($\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$) et saturées (α'_N). L'influence de ces possibles micropiles galvaniques s'exprimerait ainsi par la diminution de la tenue à la corrosion dans le cas des couches contenant une quantité d'azote supérieure à 8%mass (Figure 4.12).

Nous pouvons enfin établir une correspondance entre ces différentes mesures et les observations obtenues à l'issue des tests en immersion (Figure 4.9). La dégradation de la structure surfacique sursaturée pourrait ainsi avoir été initiée par la création de micropiles galvaniques entre les couches. Ces piles peuvent générer une corrosion galvanique sous la surface, dans le cas où la couche supérieure sursaturée en azote n'est pas homogène. La microstructure composée de blocs lamellaires pourrait développer des zones plus fragiles au niveau des joints de blocs, permettant dans un second temps la création d'un couplage galvanique au contact de l'électrolyte. En effet Somers *et al.* [Somers 91] ont observé dans le cas d'une couche $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ formée à la surface d'un acier austénitique la formation de porosités entre blocs. Par coalescence des pores il se formait des « canaux » intergranulaires. Dans notre étude, ces blocs ayant été observés par MET (cf. Chapitre III §2.4.2), nous pouvons supposer que ce phénomène de coalescence peut apparaître, et permettre à l'électrolyte d'atteindre la structure profonde. La couche sursaturée est ainsi plus résistante à la corrosion que les zones sous-jacentes, mais du fait du couplage galvanique, la tenue globale en milieu chloruré est détériorée. En cas de couplage entre ces deux zones, la zone sursaturée sera en cathode et la zone saturée en anode d'où un possible décollement de la couche blanche. Ce processus serait également autogéré par la différenciation entre la zone centrale qui prendrait alors le rôle de cathode (un dépôt d'aragonite a été observé par analyse RAMAN) tandis que la zone où se déroule la corrosion galvanique prendrait le rôle d'anode, accélérant le processus de corrosion.

Synthèse

Ces essais ont permis de mettre en exergue une perte progressive du comportement inoxydable lié à la température subie par le matériau lors du traitement de nitruration. Il nous a été permis dans un premier temps de proposer un lien entre l'évolution de la microstructure et l'évolution des propriétés électrochimiques de tenue à la corrosion (densité de courant de corrosion i_{corr} et densité de porteurs de charge) lors d'immersion en eau de mer artificielle. Puis dans un second temps nous avons montré à l'aide des courbes de polarisation qu'il existe un lien entre l'évolution de la densité de courant de corrosion et l'état des contraintes internes, lui-même influencé par l'état de la précipitation (notamment de carbures de chrome). Cette étude permet de dissocier l'impact thermique induit par le procédé de celui de la nitruration proprement dite. Ainsi par la suite, nous avons pu nous intéresser à l'influence de la nitruration sur les propriétés électrochimiques. Les courbes de polarisation ainsi que le test Mott-Schottky montrent qu'à partir d'un traitement de 400°C pendant 20h, la corrosion de l'acier se développe rapidement lorsqu'il est immergé en solution marine. Ces résultats sont à mettre en lien avec les résultats de l'analyse structurale : une saturation progressive de la surface en azote jusqu'à la formation d'une couche saturée et la précipitation de nitrures de chrome et de fer. Les mesures SDL (cf. Chapitre III) montrant que le taux de chrome reste dans un taux suffisant pour permettre théoriquement de conserver le caractère inoxydable (>9 % mass), une répartition hétérogène du chrome semble être une hypothèse plausible pour expliquer cette perte de résistance à la corrosion. Les essais par SECM ont permis par la suite de distinguer les influences de chacune des sous-couches internes. Toutefois la sensibilité électrochimique semble supérieure dans le cas de la phase expansée par rapport à la phase $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$, présente en surface dans le cas du traitement à 510°C. Les essais de voltammétrie en profondeur nous montrent une évolution non linéaire du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion, laissant supposer un effet de couplage des différentes sous-couches nitrurées par la création de micropiles galvaniques. Une fois la dégradation amorcée, un phénomène global entraînant la formation d'une pile électrochimique sur l'ensemble de l'échantillon (couple anode/cathode) entretient la corrosion.

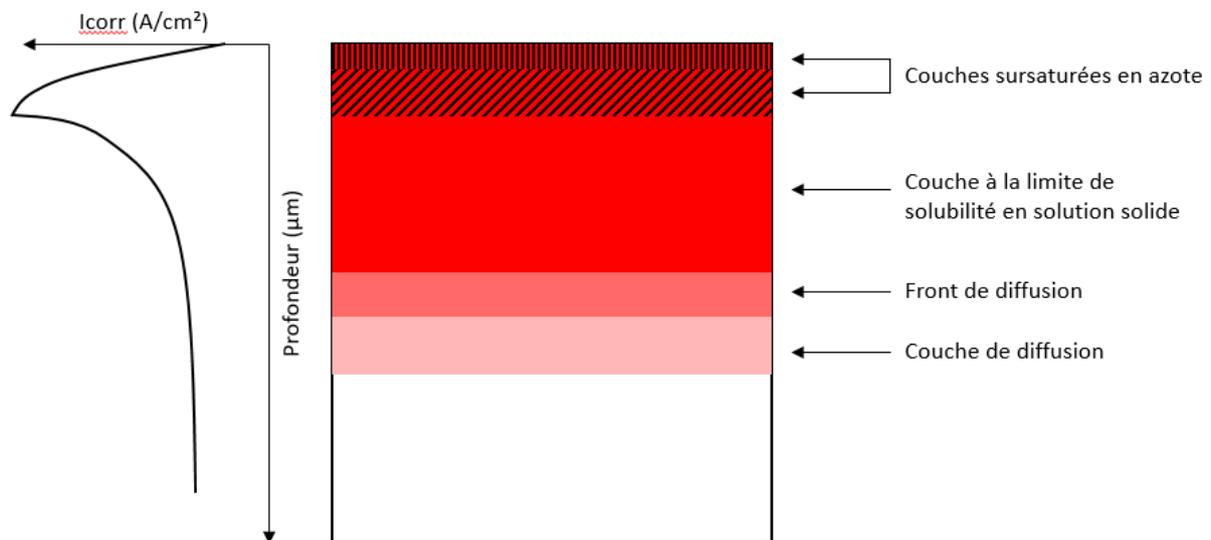


Figure 4.21 : Corrélation entre l'évolution de la densité de courant de corrosion et l'organisation composite des couches nitrurées.

L'impact d'autres facteurs microstructuraux n'a toutefois pas été déterminé. L'effet de la décarburation observée (cf. Chapitre III) reste également à caractériser. De même l'accumulation de contraintes

internes pourrait également jouer un rôle, certaines études ayant montré que l'augmentation de la densité de dislocations influe sur le comportement passivant [Sahal 04].

2 – Propriétés tribologiques (cas du X17CrNi16-2)

Précédemment nous avons caractérisé les propriétés de l'acier X17CrNi16-2 à l'état brut à travers une comparaison entre cette nuance et l'acier X5CrNiCu15-5 (cf. Chapitre II §B). Les résultats montraient notamment une dureté plus élevée dans le cas de ce dernier, liée au caractère à durcissement secondaire. Dans la section suivante nous nous intéresserons ainsi à l'impact de la nitruration sur l'évolution des propriétés mécaniques : la dureté en fonction de la profondeur de nitruration et des propriétés tribologiques. Comme dans le sous-chapitre précédent, nous prenons comme matériau de référence l'X17CrNi16-2. En effet le X5CrNiCu15-5 par son durcissement secondaire, présente ainsi une condition particulière, non-représentative de l'ensemble des aciers martensitiques. Nous présenterons les résultats liés à la comparaison de l'influence des propriétés sur les deux nuances dans le sous-chapitre suivant. Dans cette étude, nous pourrions ainsi évaluer en fonction de la température de traitement la modification de l'état du matériau. Dans une première partie nous observerons l'évolution de la dureté en surface et en coupe transverse. Puis dans une seconde partie, nous évaluerons la résistance de la couche nitrurée lors d'essais de frottement sans rectification de la surface à l'issue du traitement.

2.1 – Durcissement du matériau lors de la nitruration

L'évolution de la dureté de surface, présentée en Figure 4.22a a ainsi été suivie en fonction de la température de traitement. La dureté augmente faiblement jusqu'à 420 °C (jusqu'à des valeurs de 600HV environ), puis une transition est observée pour les températures plus élevées probablement en raison de la formation d'une couche de recombinaison de plus forte épaisseur. Un maximum de dureté est observé à 450 °C vers 1400HV puis une légère décroissance est observée pour les températures supérieures. Nous pouvons décomposer l'évolution de la dureté en deux domaines comme nous l'avons précisé dans le Chapitre III (Figure 3.14b) suivant l'évolution de la profondeur de nitruration en fonction de la température de traitement. Nous avons observé que le premier domaine correspondait à l'insertion en solution solide de l'azote. Ce phénomène semble ainsi provoquer une augmentation de la dureté, par l'augmentation des contraintes de compression au sein de la maille (induit par la dilatation des paramètres de maille). Ce premier domaine étant également observable pour $T < 420^\circ\text{C}$, nous pouvons faire la correspondance avec le *domaine I* dans le cas de l'évolution de la dureté.

A partir de 420 °C, la présence d'une couche de combinaison d'épaisseur plus importante induit une forte augmentation de dureté, le maximum étant atteint à 450 °C (1400 HV). Au-delà de 450°C, une diminution de dureté est observée (1100 HV). Dans le cas de l'évolution de la profondeur de nitruration, le *domaine II* apparaissait au-delà de la saturation de l'azote et entraînait la formation de phases de nitrides de fer, et une décarburation de la couche. Ainsi grâce au suivi de l'évolution de la dureté, nous pouvons identifier le *Domaine transitoire*, pour les températures de 420°C à 480°C et le *Domaine II* pour les températures supérieures à 480°C. Nous pouvons relier ces domaines aux analyses de la structure surfacique effectuées par DRX et MET. Dans le cas du traitement à 510°C, l'analyse avait montré la seule présence d'une phase $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$. Il apparaît que l'addition des phases $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ et $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ (observées à 450°C) nous permet d'obtenir un maximum de dureté.

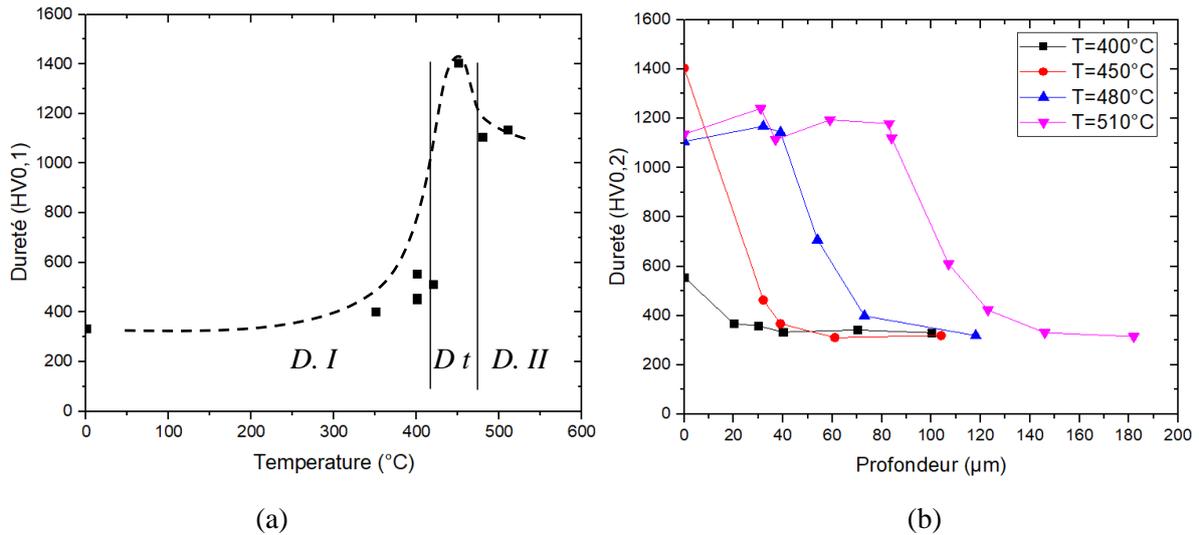


Figure 4.22 : Evolution (a) de la dureté en surface en fonction de la température de traitement et (b) profils de dureté pour les aciers nitrurés à 400, 450, 480 et 510 °C.

Des profils de dureté ($HV_{0,1}$) ont été réalisés sur des coupes transverses. Nous observons Figure 4.22b que pour les traitements à plus faible température, l'augmentation de la dureté reste superficielle. Une décroissance est observée sur une profondeur maximale de 20 μm , correspondant approximativement à l'épaisseur de la couche de diffusion obtenue pour ce traitement. A 450°C, la dureté de surface est très élevée, et une décroissance régulière est observée sur une profondeur maximale de 40 μm . Ces résultats sont concordants avec l'évolution de la concentration en azote (cf. Chapitre III §2.2 ; Figure 3.9), avec une augmentation de la dureté au niveau de la couche nitrurée sursaturée en azote ($[N] > 5,5 \text{ \% mass}$), suivie d'un retour à la valeur de la dureté initiale du substrat lorsque la concentration est inférieure au taux de saturation. Pour le traitement à 480 °C, il est observé un pic de dureté de 1200 $HV_{0,2}$ en surface mais la faible épaisseur de la couche (ainsi que sa fragilité) ne nous permet pas d'effectuer un suivi plus précis. Pour les deux traitements effectués à 480 et 510°C, un palier de dureté, correspondant à la couche saturée en azote est présent. Ainsi, comme nous avons pu le constater dans l'étude préliminaire, une corrélation existe entre l'évolution en profondeur de la dureté et de la concentration en azote (cf. Chapitre III ; Figure 3.3).

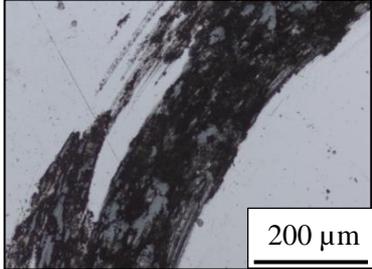
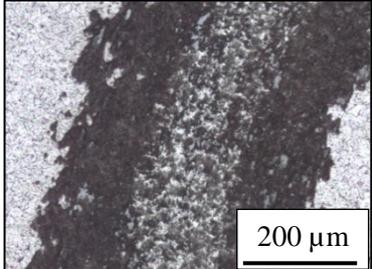
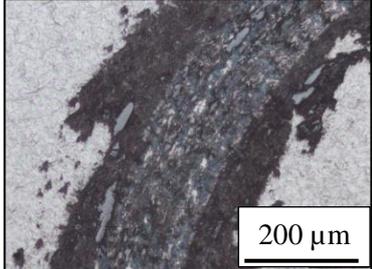
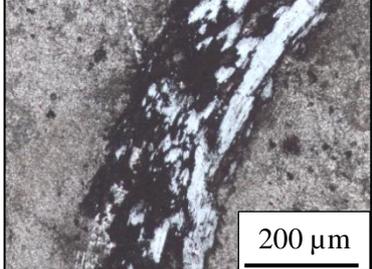
2.2 – Evolution de la tenue au frottement

Les essais de frottement ont été effectués directement sur les échantillons nitrurés (préalablement polis et passivés avant la nitruration), sans aucune modification après la sortie du four. L'objectif est de mesurer l'évolution du coefficient de frottement au cours du temps (Figure 4.23). Les dimensions de l'empreinte sont mesurées par microscopie optique permettant d'estimer le volume de matière arrachée et ainsi d'évaluer le comportement tribologique des alliages nitrurés (Tableau 4-3).

La Figure 4.23 présente l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles et de la température du traitement de nitruration pour une atmosphère $\%N_2/H_2 = 80/20$. En effet plus l'échantillon aura subi un traitement avec une température élevée (également relié avec l'épaisseur de la couche nitrurée), plus le coefficient de friction augmentera et le volume arraché diminuera comme le présente la Figure 4.24. Ce comportement a été observé dans différentes études [Aydin 13, Xi 08] pour

des nuances d'aciers martensitiques inoxydables équivalentes (AISI 420), à des températures comprises entre 450°C et 520°C durant 8h. La principale hypothèse émise serait en lien avec le développement de contraintes résiduelles de compression. La nitruration conduit à l'augmentation des contraintes de compression avec la teneur moyenne en azote jusqu'à se stabiliser lorsque la teneur atteint la limite de saturation. Ces contraintes de compressions permettraient de réduire le risque d'amorçage de microfissures dans la couche nitrurée [Corengia 06].

Tableau 4-2 : Observations de la surface des échantillons à l'issue du test de frottement.

Echant.	Observation	Empreinte
Non nitruré		
T=450°C		
T=480°C		
T=510°C		

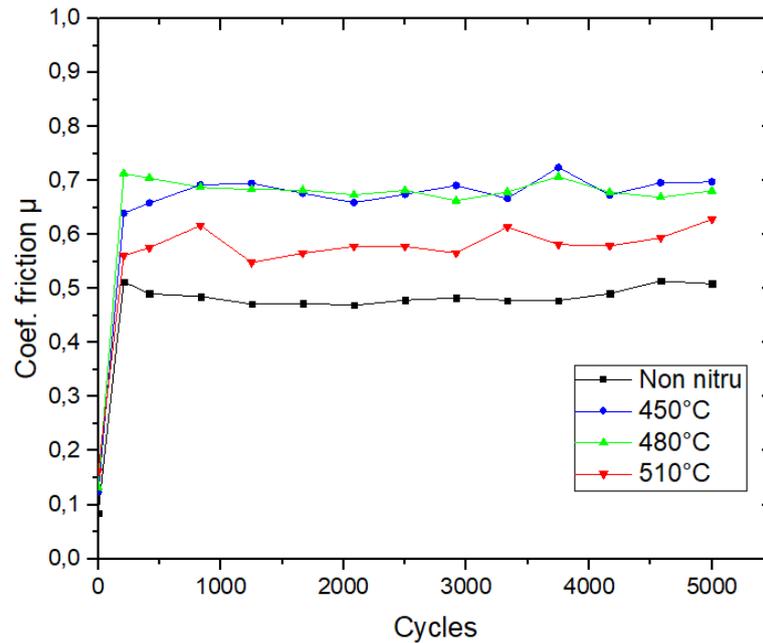


Figure 4.23 : Evolution du coefficient de friction en fonction du nombre de cycles.

Nous observons dans le cas de l'acier non nituré une profondeur d'empreinte maximale de $3,5 \mu\text{m}$ (Tableau 4-3). A 450°C , il est observé une augmentation du volume arraché, puis pour les traitements supérieurs à 480°C , une diminution, traduisant une meilleure résistance au frottement. Pour ces trois traitements nous nous plaçons dans le cas d'une sursaturation en azote à la surface des échantillons, avec la formation de phases niturées $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ ou $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$.

Tableau 4-3 : Résultats des essais de frottement avec pour chaque échantillon, la profondeur d'empreinte mesurée par MO et le volume arraché déduit de la mesure des dimensions de l'empreinte (en considérant une empreinte en forme de créneau).

Traitements de nituration	Profondeur d'empreinte (μm)	Volume arraché ($10^6 \mu\text{m}^3$)
Non nituré	$3,5 \pm 0,5$	11,8
Nituré 450°C (T45 N8)	$4,5 \pm 0,5$	17,8
Nituré 480°C (T48 N8)	$3 \pm 0,5$	12,1
Nituré 510°C (T51 N8 (2))	$1 \pm 0,1$	4,1

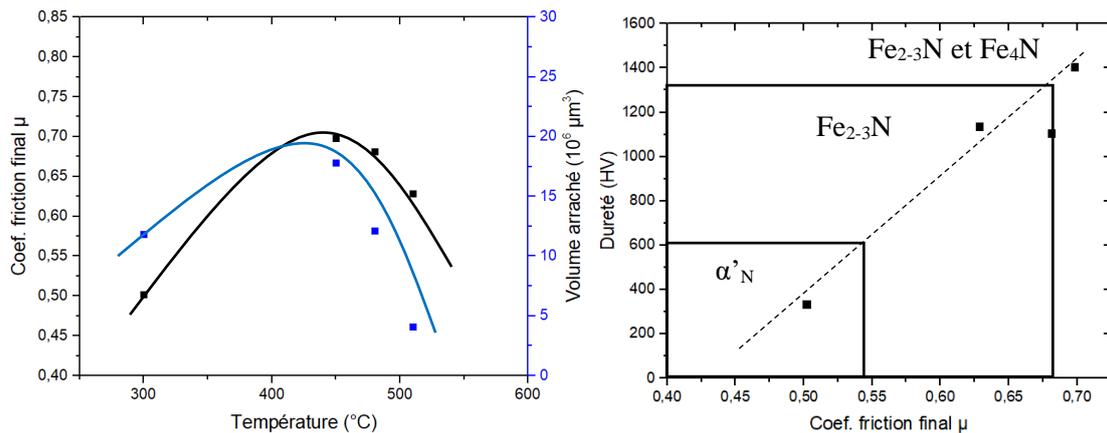


Figure 4.24 : Evolution (a) du volume arraché par le test de tribologie et du coefficient de frottement en fonction de la température de traitement et (b) de dureté en fonction du coefficient de friction μ .

A partir de la Figure 4.24a, nous observons en parallèle l'évolution du coefficient de frottement et du volume arraché ainsi qu'une corrélation entre les deux évolutions, avec une augmentation de μ pour les basses températures suivie d'une diminution pour les températures supérieures et un comportement similaire du volume de matière perdue. Ces différentes observations coïncident avec les travaux de Xi [Xi 08] qui montrent que la diminution du coefficient μ est synonyme d'une amélioration des propriétés tribologiques. Une certaine limite à ce raisonnement apparaît dans le cas du traitement à 510 °C puisque le volume arraché est inférieur au cas de l'acier non nitruré pour un coefficient μ supérieur.

Il en résulte un effet combiné de la microstructure, de la haute dureté en surface (cf. §2.1) et de l'accumulation de contrainte résiduelle dans la couche de nitruration. En effet, la Figure 4.24b nous montre qu'une relation linéaire semble exister entre la dureté en surface et le coefficient de friction. De plus, l'accumulation de microdéformations culmine par la formation en surface d'une couche sursaturée composée des phases nitrurées $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ et $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (ainsi que de la présence de précipités CrN) influençant directement la tenue au frottement.

Le dernier cas à discuter concerne la différence obtenue pour les échantillons nitrurés à 480 °C et 510 °C. Les duretés sont équivalentes, les phases en surface également, mais une différence de tenue au test de frottement apparaît. Diverses caractéristiques observées lors des analyses précédentes peuvent avoir conduit à influencer les propriétés tribologiques. L'homogénéité de la couche surface $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ pourrait mener à cette différence. Les analyses SDL nous avaient montré que la concentration d'azote en surface est plus importante à 480 °C qu'à 510 °C. Cela conduit à une légère variation du profil d'azote en profondeur (cf. Chapitre III, Figure 3.9). La couche surfacique est ainsi plus fine et plus saturée. Les analyses DRX nous montrent également (par la différence de hauteurs des pics de diffraction) un ratio différent entre les phases pour les deux traitements (cf. Chapitre III, Figure 3.21). Le traitement à 480 °C apparaît encore à partir des spectres (malgré une température élevée) comme un état de transition entre une structure expansée et la structure composée de phases nitrurées en surface et en sous-couche. La localisation du point de Hertz, zone où les contraintes sont maximales, pourrait se situer dans une zone intermédiaire entre les différentes couches, fragilisant la structure lorsque celle-ci est soumise au frottement en surface. Toutefois sans observation fine de l'échantillon 480 °C en coupe transverse, nous ne pouvons que citer les différentes hypothèses sans moyen de vérification.

Synthèse

Il nous a ainsi été permis d'observer une évolution des propriétés tribologiques en lien avec la nitruration. Ce traitement, comme il l'a été largement vu dans l'état de l'art, peut apporter une amélioration sensible des propriétés. Néanmoins, cette amélioration n'intervient pas systématiquement et une diminution des propriétés peut également s'observer dans certains cas. Une des premières remarques est l'absence de linéarité entre la concentration en azote (liée au temps et à la température de traitement) avec des propriétés fonctionnelles. Plus précisément, la température associée au changement de la nature de la couche nitrurée apparaît critique au vu du comportement mécanique. La formation de différentes phases nitrurées en surface modifie grandement le comportement par rapport à la formation d'une phase expansée, où l'azote s'insère en solution solide. La température de traitement à 450°C apparaît comme la température de transition entre les deux natures des couches nitrurées, et également comme la plus critique et la plus fragile.

D'autres paramètres pourraient également compléter cette étude. Il serait intéressant d'évaluer la localisation du point de Hertz et son évolution (dans le substrat ou dans la couche nitrurée). Un lien pourrait ainsi exister, expliquant davantage la faible tenue de la couche nitrurée à 450°C, où l'effet maximale se développerait au niveau de l'interface couche/substrat. Comme nous l'avons précédemment vu (cf. Chapitre III §2.4.2.2), une accumulation de microdéformations se forme en lien avec le changement de structure cristalline et la formation du front de carbone.

3 – Comparaison entre les différentes nuances nitrurées (X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5)

Dans le chapitre précédent il nous a été permis de comparer l'effet de la nitruration sur la microstructure de deux différents alliages inoxydables martensitiques : X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5 (cf. Chapitre III §3). Puis nous avons étudié l'impact de la nitruration sur les propriétés fonctionnelles (électrochimiques et tribologiques) sur le X17CrNi16-2. Dans la partie suivante nous allons présenter une étude comparative des propriétés fonctionnelles entre ces deux alliages. Celle-ci nous permettra ainsi d'établir la dépendance de paramètres liés à la microstructure avec les propriétés.

3.1 – Effets sur le comportement électrochimique

Les analyses effectuées sur l'acier X17CrNi16-2 avaient montré la présence de deux comportements pour les aciers nitrurés. Dans le cas des traitements à faibles températures, une diminution de la résistance à la corrosion était observée, associée à la formation d'une couche de diffusion. A haute température, la formation d'une couche de combinaison sursaturée en azote et structurée en multiple sous-couches, entraînait un effet de couplage galvanique entre les différentes structures, accélérant la dégradation du matériau nitruré. Dans la partie suivante, nous allons ainsi comparer ces analyses avec le comportement électrochimique du X5CrNiCu15-5.

3.1.1 - Effet thermique

Le traitement de nitruration se déroulant à des températures relativement élevées et sur une longue durée (au total 24h de traitement), un effet thermique avait été observé dans le cas du X17CrNi16-2. Une augmentation de la densité de courant lors de test voltammétrique (principalement pour des températures supérieures à 420°C) était l'un des paramètres traduisant une diminution de la tenue à la corrosion en eau de mer artificielle. Nous avons déterminé que l'origine de ce phénomène provenait essentiellement de la déchromisation locale de la matrice martensitique. La Figure 4.25a montre l'évolution des courbes de polarisation en eau de mer artificielle pour le X5CrNiCu15-5 après différents traitements de vieillissement thermique. Nous pouvons observer une modification du comportement à la corrosion qui se traduit par une augmentation de la réactivité de l'acier suite au traitement thermique dont nous supposons que celle-ci est reliée à une modification de la microstructure. Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas du X17CrNi16-2 Figure 4.25b, mais des tests complémentaires (Mott-Schottky, EPR) sont nécessaires afin d'identifier la caractéristique de la microstructure intervenant dans le cas de l'acier X5CrNiCu15-5.

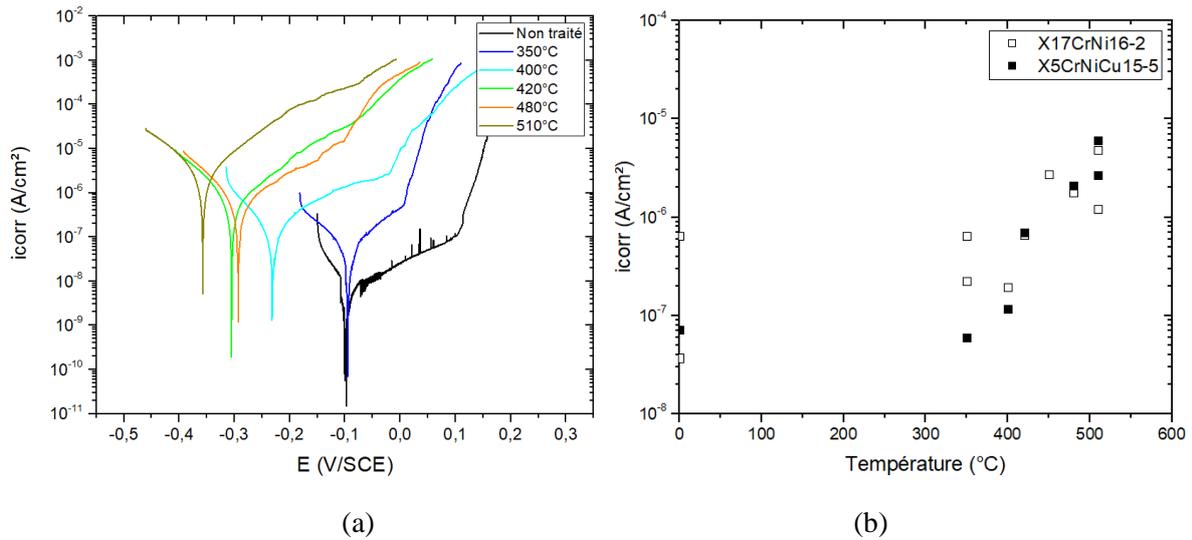


Figure 4.25 : (a) Evolution des courbes de polarisation et (b) des densités de courant de corrosion associées pour des échantillons vieillies à différentes températures (substrat).

Les essais Mott-Schottky confirment également un impact de la température sur les propriétés de résistance à la corrosion. Une évolution de la capacitance avec la température (Figure 4.26a), se traduit par une augmentation des densités de porteurs de charges qui indique, comme pour le X17CrNi16-2 une diminution de la capacité résistive du film passif et son aptitude à ralentir les courants de corrosion (Figure 4.26b).

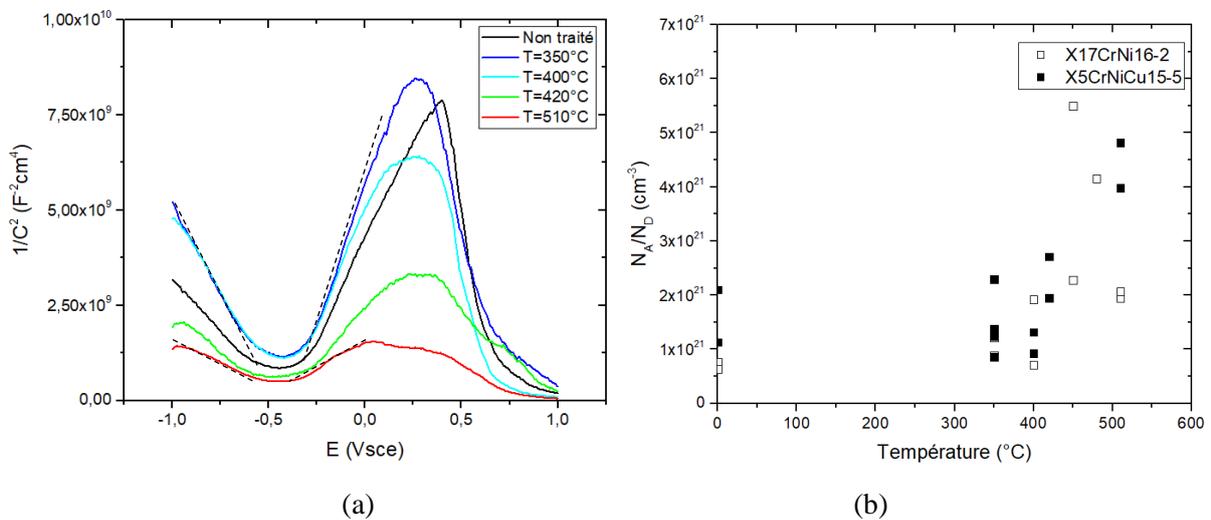


Figure 4.26 : (a) Résultats du test Mott-Schottky pour les échantillons X5CrNiCu15-5 vieillies et (b) comparaison de la densité de porteurs de charge pour le X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5.

Néanmoins, contrairement au X17CrNi16-2, la structure du X5CrNiCu15-5 ne montre pas de précipitation de carbures de chrome, à l'origine de la modification du comportement à la corrosion. Selon des études portant sur le vieillissement thermique des aciers martensitiques inoxydables à durcissement secondaire, différents processus entraînent une évolution de la structure [Viswanathan 88] :

- réarrangement des dislocations dans les lattes en martensite ;

- augmentation initiale de la dureté éventuellement due au développement de zones riches en cuivre ;
- germination de nouveaux précipités riches en cuivre ;
- formation de phase de carbure ;
- formation d'austénite principalement le long des joints de lattes.

Au niveau de l'impact sur le comportement à la corrosion, le réarrangement des dislocations, la formation de carbures et la formation d'austénite semblent les plus impactants. En raison du faible taux de carbone (qui de surcroît, forme des précipités de carbures de niobium lors de l'élaboration) nous supposons que la formation de carbures de chrome n'est pas suffisante pour impacter la tenue à la corrosion. Il reste ainsi la possible formation d'austénite fragilisant le comportement électrochimique du matériau. Ainsi le test EPR montre une augmentation de la charge de réactivation (charge nécessaire à la reformation du film passif), pour les échantillons vieillis à hautes températures. La solution du test EPR permettant de mettre en avant la sensibilité à la corrosion intergranulaire, la formation d'austénite (nous avons observé qu'elle se formait principalement le long des joints de lattes dans le cas du X17CrNi16-2) serait le facteur limitant la résistance à la corrosion.

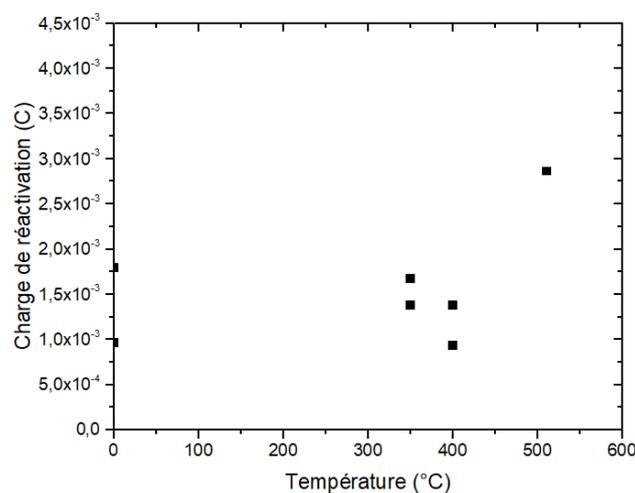


Figure 4.27 : Evolution de la charge de repassivation par le test EPR pour le X5CrNiCu15-5 vieilli thermiquement pendant 20h.

En conclusion, deux types de précipitations influenceraient la tenue de la résistance à la corrosion pour les deux nuances. Dans le cas du X17CrNi16-2, la précipitation de carbures de chrome au niveau inter et intralattes serait le facteur moteur de la perte des propriétés. Dans le cas du X5CrNiCu15-5, la précipitation d'austénite de réversion serait le facteur le plus influent.

3.1.2 - Effet de la nitruration

Les traitements de nitruration ont par la suite été effectués permettant de comparer l'impact du procédé sur la nuance X5CrNiCu15-5 par rapport au X17CrNi16-2. Une diminution de la résistance à la corrosion est observable, similaire au cas du X17CrNi16-2 nitruré. Un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques ainsi qu'une augmentation progressive de la densité de courant de corrosion apparaît (Figure 4.28a). Une disparition progressive du domaine de passivation, ainsi qu'un déplacement des potentiels de piqûres apparaît (de 0,15 V/SCE pour le cas non nitruré à -0,25 V/SCE pour 400°C). Contrairement au X17CrNi16-2 (Figure 4.11a) le potentiel de piqûre reste clairement identifiable pour les traitements à basses températures indiquant une meilleure résistance à

la piqûration. De plus, en comparant le comportement du substrat et de la couche nitrurée, nous pouvons observer une diminution de la tenue à la corrosion, traduit par une augmentation de la densité de courant. A faibles températures, la différence reste néanmoins minime (Figure 4.28b). A de hautes températures, la diminution de la résistance liée à la détérioration de la tenue à la corrosion du substrat entraîne une nette augmentation de la densité de courant. En distinguant l'effet de la température et l'effet de l'azote (Figure 4.11b), ce dernier apparaît néanmoins moins prononcé que dans le cas du X17CrNi16-2 (Figure 4.11b).

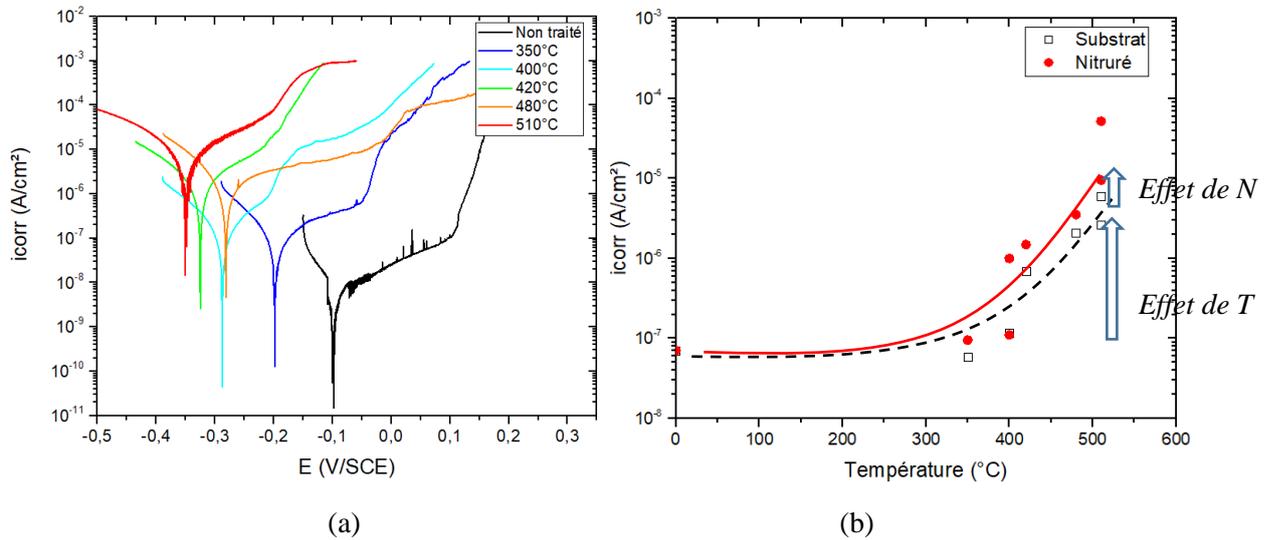


Figure 4.28 : (a) Evolution des courbes de polarisation et (b) comparaison des densités de courant de corrosion associées pour des échantillons nitrurés ou vieillis à différentes températures.

En comparant maintenant directement l'évolution des densités de courant de corrosion pour les couches nitrurées des deux alliages, nous pouvons identifier une différence de comportement (Figure 4.29). Pour les traitements à faibles températures, caractérisés par la formation d'une couche d'austénite expansée, la tenue à la corrosion reste inchangée. Les températures de traitements comprises entre 400°C et 420°C forment les températures de transitions entre la formation d'une couche expansée et une couche sursaturée. La présence de carbone en quantité relativement importante dans le cas de l'alliage X17CrNi16-2, tend à développer le phénomène de rétrodiffusion du carbone, ainsi qu'une précipitation en nitrures de chrome et donc à fragiliser le comportement de résistance à la corrosion (d'où une influence plus prononcée de l'azote). Dans le cas du X5CrNiCu15-5, la faible concentration en carbone et/ou le caractère à durcissement secondaire conduit à la formation en surface une couche d'austénite expansée. La structure martensitique n'étant plus stabilisée par ces facteurs, l'apport d'azote (un élément gammagène) entraîne ainsi la formation de l'austénite expansée [Kim 03, Brühl 04]. Celle-ci permettant la conservation des propriétés électrochimiques, l'impact sur la résistance à la corrosion est ainsi retardé.

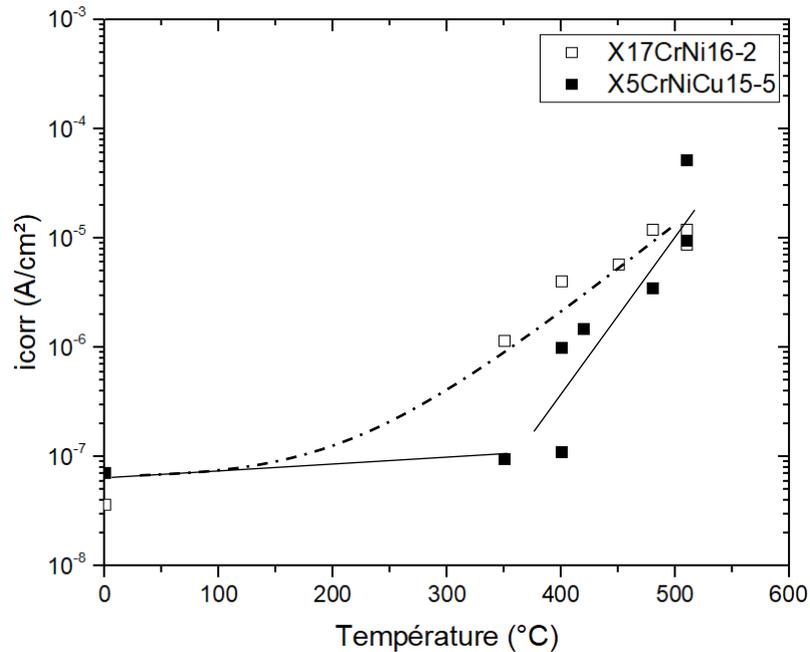


Figure 4.29 : Comparaison des densités de courant de corrosion associées pour des échantillons nitrurés à différentes températures.

En revanche à plus hautes températures, les évolutions de densité de courant de corrosion sont similaires, avec toutefois une translation de l'évolution du X5CrNiCu15-5. Les structures des deux nuances nitrurées étant comparables (formation d'une couche γ' -Fe₄N et ϵ -Fe₂₋₃N) nous pouvons proposer l'hypothèse que ce comportement laisse apparaître l'effet des nitrures de chrome CrN au sein de la couche nitrurée, ceux-ci étant absents ou en plus faible quantité de la matrice de l'alliage X5CrNiCu15-5.

3.2 – Effets sur le comportement tribologique

Dans la partie précédente nous avons observé un comportement tribologique particulier de l'alliage nitruré X17CrNi16-2. En effet l'évolution de la dureté et de la résistance au frottement apparaissaient non linéaires à la température de traitement. Les différentes phases formées à la surface des échantillons montraient une influence de la microstructure vis-à-vis de ces propriétés. Dans la partie suivante nous comparerons l'évolution de ces paramètres pour les deux alliages considérés.

Les mesures de dureté surfacique nous montrent une similitude entre les aciers X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5. Pour chacune des températures la différence observée est minime entre les deux alliages. Ces résultats concordent avec diverses analyses structurales qui ont permis d'identifier à faibles températures la formation de phases où l'azote s'insère en solution solide, et à de hautes températures la formation de phases nitrurées de type ϵ -Fe₂₋₃N ou γ' -Fe₄N.

Dans le cas du traitement à 400°C, les résultats ne permettent pas de confirmer une influence particulière de l'austénite expansée (majoritaire en surface pour le X5CrNiCu15-5) vis-à-vis de la martensite expansée (majoritaire en surface pour le X17CrNi16-2). Dans le cas des hautes températures à 480°C, les résultats obtenus par DRX montrent uniquement la phase γ' -Fe₄N pour le X5CrNiCu15-5. La dureté

obtenue est de l'ordre de 1100HV, équivalente à la dureté obtenue dans le cas de la formation en surface d'une couche de $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (cf. Chapitre III). C'est donc la combinaison de phases $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N} + \varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ qui conduit à des valeurs de dureté maximale (traitement à 450°C).

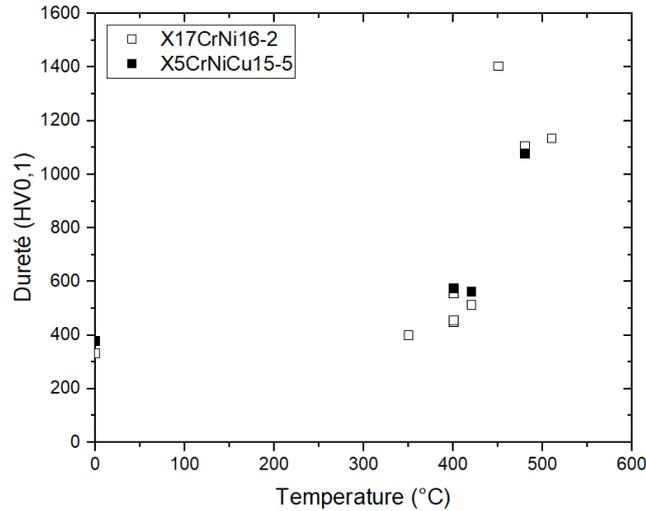


Figure 4.30 : Comparaison de la dureté surfacique entre les alliages nitrurés X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5 en fonction de la température de traitement.

Il apparaît ainsi que la dureté des matériaux nitrurés semble très peu influencée d'un alliage à l'autre. Malgré des différences de structure liées à la variation du taux de carbone et la caractéristique d'acier à durcissement secondaire du X5CrNiCu15-5, la formation des phases reste proche voire similaire, et n'influe quasiment pas sur la dureté.

Dans le cas de la tenue au frottement, nous avons précédemment observé (cf. §2.2) une amélioration notable de la résistance du X17CrNi16-2, caractérisée par une diminution du coefficient de frottement et du volume arraché. Ce comportement s'observait lors de la formation en surface de la phase $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, pour $T > 480^\circ\text{C}$. Dans le cas de l'acier nitruré X5CrNiCu15-5, un comportement similaire apparaît en lien avec la température (Figure 4.31). Une augmentation du coefficient de friction dans le cas du traitement à 450°C traduit une augmentation de la fragilité de la surface. L'augmentation de la dureté, serait liée à la présence simultanée des deux phases, qui entraînerait le développement d'un fort champ de contrainte au sein du matériau, fragilisant fortement ce dernier. Par la suite, pour des températures de 480°C ou 510°C, la présence d'une unique phase entraîne une diminution des coefficients de friction, et une amélioration des propriétés de frottement. La diminution du coefficient μ plus prononcée dans le cas du X5CrNiCu15-5 par rapport au X17CrNi16-2 nous indique de meilleures caractéristiques de la phase $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ par rapport à la phase $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$.

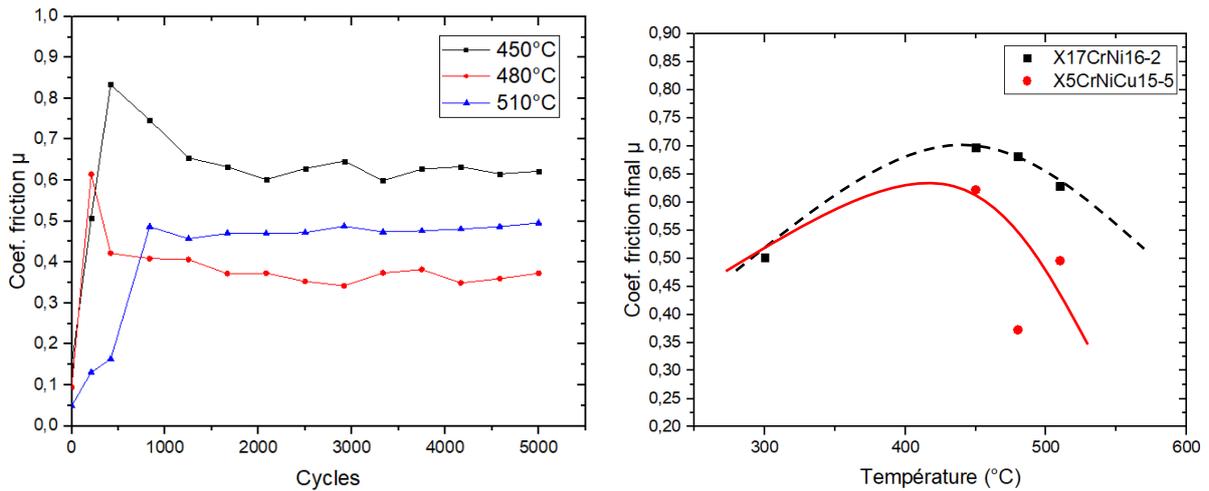


Figure 4.31 : (a) Evolution du coefficient de friction en fonction du nombre de cycles et (b) comparaison du coefficient au bout de 5000 cycles pour les alliages niturés X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5.

Une hypothèse peut expliquer ce phénomène se déroulant à de hautes températures : un possible effet de la précipitation de CrN. Celle-ci est effective pour $T > 450^\circ\text{C}$, et plus importante dans le cas X17CrNi16-2, et un possible lien pourrait exister et influencer la résistance au frottement. A notre connaissance, aucune étude dans l'état de l'art n'a évoqué un lien entre les nitrures de chrome et une évolution des caractéristiques tribologiques.

Synthèse

La comparaison entre les deux alliages nitrurés X17CrNi16-2 et X5CrNiCu15-5 a permis de mettre en avant une similitude du comportement mécanique et électrochimique en lien avec la température. Les évolutions des propriétés de dureté et des propriétés tribologiques apparaissent similaires dans les deux cas. Ceci est à rapprocher de la similitude des microstructures observées. Une transition du comportement s'opère dans le cas des couches sursaturées. Dans le cas de la tenue aux phénomènes de corrosion, les formations des phases nitrurées γ' -Fe₄N et ϵ -Fe_{2,3}N apparaissent comme nocives.

Néanmoins, certaines particularités observées à l'échelle nanoscopique tendent à influencer les propriétés fonctionnelles, et permettent globalement d'obtenir de meilleurs résultats dans le cas du X5CrNiCu15-5. La formation d'austénite expansée notamment, limite la diminution de la résistance à la corrosion. De la même manière le faible taux de carbone initial limite indirectement également la formation à posteriori de nitrures de chrome, dont l'impact semble se mesurer dans les traitements à hautes températures.

Synthèse générale du Chapitre 4

Il a ainsi été possible dans cette étude, d'observer et d'analyser l'évolution des propriétés fonctionnelles. Ces différentes propriétés avaient au préalable été sélectionnées à la suite de l'analyse des caractéristiques des alliages dans leur état initial, avant nitruration.

Dans le cas du comportement électrochimique, le traitement thermique a, à lui seul, un impact non négligeable sur la réactivité des alliages. Une diminution de la résistance à la corrosion localisée est notamment obtenue pour des températures supérieures à 420 °C, au-delà desquelles de modifications microstructurales notables ont été constatées. La nitruration apparaît seulement dans un second temps comme amplifiant cette détérioration. Toutefois les phénomènes électrochimiques mis en œuvre dans le cas des diverses expérimentations se caractérisent en fonction de la microstructure des couches nitrurées. A la suite de la formation de phases expansées (martensite ou austénite), l'azote n'apparaît pas comme influençant le comportement. En revanche dans le cas d'une formation d'une couche sursaturée, l'azote apparaît comme le vecteur de la diminution de la tenue à la corrosion par couplage galvanique entre la couche sursaturée et la couche sous-jacente. Plus précisément, la formation d'une couche composite possédant de multiples strates, est le principal facteur de détérioration des propriétés.

En revanche dans le cas des propriétés tribologiques, il nous est possible d'observer une amélioration des caractéristiques sous certaines conditions. Le développement de microdéformations par l'apparition de phases nitrurées ainsi que la formation d'un front de carbone participent à l'augmentation de la dureté en surface et dans la structure profonde des couches nitrurées. Une fragilisation notable de la couche apparaît toutefois par l'apparition simultanée des différentes phases ϵ -Fe_{2,3}N, γ' -Fe₄N et CrN.

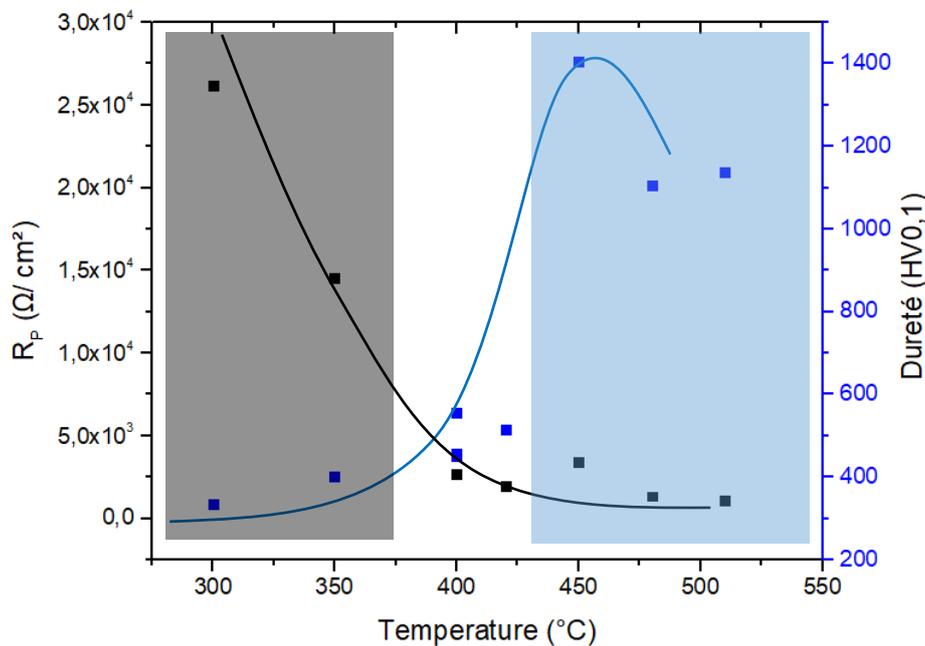


Figure 4.32 : Comparaison entre l'évolution de la dureté superficielle et la résistance de polarisation mesurée lors des essais voltammétrique pour l'acier X17CrNi16-2.

Les deux thématiques apparaissent ainsi comme divergentes, où une amélioration des propriétés mécaniques est concomitante à la diminution des propriétés de tenue à la corrosion (Figure 4.32 : le domaine en **noir** correspond à la région où les propriétés électrochimiques sont suffisantes pour assurer la tenue à la corrosion ; le domaine en **bleu**, la région où l'amélioration des propriétés mécaniques sont

suffisantes pour satisfaire le besoin industriel). Selon les paramètres de notre procédé, les deux domaines ne semblent pas sécants dans notre cas : la diminution drastique de la résistance à la corrosion à des températures inférieures à 420°C est antagoniste à l'amélioration des propriétés mécaniques dans le cas des traitements à des températures supérieures à 480°C. Différents facteurs peuvent néanmoins être proposés permettant d'optimiser le procédé de nituration : une meilleure homogénéité des couches nitrurées en surface (par le mode ASPN), la diminution de l'impact de la température, ou un meilleur contrôle de la microstructure nitrurée permettraient un meilleur compromis entre résistance à la corrosion et optimisation des propriétés tribologiques.

Références

- [Ahn 04] S. Ahn, H. Kwon. Effects of solution temperature on electronic properties of passive film formed on Fe in pH 8.5 borate buffer solution. *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3347–3353
- [Aydin 13] H. Aydin, A. Bayram. Effect of different nitriding processes on the friction coefficient of 304 austenitic and 420 martensitic stainless steels. *Industrial Lubrication and Tribology*, 65-1 (2013) 27–36
- [Brühl 04] S. P. Brühl, R. Charadia, S. Simison, D. G. Lamas, A. Cabo. Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding. *Surface & Coatings Technology*, 204 (2010) 3280–3286
- [Cardoso 16] R. Cardoso, C. Scheuer, S. Brunatto. *Stainless Steel: Low-Temperature Nitriding Kinetics Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. Edition : Taylor et Francis Group (2016) 2153-2168
- [Corengia 06] P. Corengia, F. Walther, G. Ybarra, S. Sommadossi, R. Corbari, E. Broitman. Friction and rolling–sliding wear of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel. *Wear*, 260 (2006) 479.
- [Fallot 15] G. Fallot. Thèse : Rôle du carbone lors de la nitruration d’aciers de construction et influence sur les propriétés mécaniques. ENSAM Aix-en-Provence, 2015
- [Farghali 17] A. Farghali, T. Aizawa. Phase Transformation Induced by High Nitrogen Content Solid Solution in the Martensitic Stainless Steels. *Materials Transactions*, 58-4 (2017) 697-700
- [Fattah 15] A. Fattah, S. Vafaeian. Comparison of electrochemical behaviour between coarse-grained and fine-grained AISI 430 ferritic stainless steel by Mott-Schottky analysis and EIS measurement. *Journal of alloys and compounds*, 639 (2015) 201-307
- [Julia 04] M. Júlia, J. Ferreira, M. da Cunha Belo. Influence of the Chemical Composition of Stainless Steels on the Electronic Structure of Passive Films Formed in Artificial Sea Water. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 22 (2004) 263-278
- [Kim 03] S.K. Kim, J.S. Yoo, J.M. Priest, M.P. Fewell. Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma. *Surface and Coatings Technology*, 163-164 (2003) 380–385
- [Large 06] D. Large, R. Sabot, X. Feaugas. Influence of stress–strain field on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution: An original in situ method. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7746–7753
- [Lavigne 09] O. Lavigne. Thèse : Caractérisation des films passifs pour la définition de nouveaux matériaux : Application aux plaques bipolaires métalliques des systèmes PEMFCs. INSA Lyon, 2009
- [Ningshen 06] S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, V.K. Mittal, H.S. Khatak. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. *Corrosion Science*, 49 (2007) 481-496
- [Ralston 10] K. D. Ralston, N. Birbilis. Effect of Grain Size on Corrosion: A Review. *CORROSION*, 66-7 (2010) 2-13
- [Sahal 04] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feaugas. Consequences of plastic strain on the dissolution process of polycrystalline nickel in H₂SO₄ solution. *Scripta Materialia*, 51 (2004) 869–873

-
- [Sahal 06] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feugas. The effects of dislocation patterns on the dissolution process of polycrystalline nickel. *Acta Materialia* 54 (2006) 2157–2167
- [Sato 82] N. Sato. Anodic Breakdown of Passive Films on Metals. *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982) 255
- [Somers 91] M. Somers, E.J. Mittemeijer. Model description of iron-carbonitride compound-layer formation during gaseous and salt-bath nitrocarburizing. *ASM Heat Treatment and Surface Engineering Conference*, mai 1991
- [Stinville 06] J-C. Stinville. Thèse : Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l'acier 316L. Répercussion sur sa durabilité en fatigue. *ISAE-ENSMA*, 2006
- [Viswanathan 88] U.K. Viswanathan. Effects of Aging on the Microstructure of 17-4 PH Stainless Steel. *Materials Science and Engineering, A* 104 (1988) 181-189
- [Wang 13] X. Wang, M. Yan, C. Zhang, Y. Zhang, B. Bai, L. Chen, Z. Long, R. Li. Effects of the treating time on microstructure and erosion corrosion behaviour of salt-bath-nitrided 17-4PH stainless steel. *Metals & Materials Society and ASM International*, 44B (2013) 1010-1016
- [Wasnik 03] D.N. Wasnik, G.K. Dey, V. Kain, I. Samajdar. Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel. *Scripta Materialia*, 49 (2003) 135–141
- [Xi 08] Y. Xi, D. Liu, D. Han. Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature. *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 2577-2583
- [Zhang 09] L. Zhang, Y. Jiang, B. Deng, W. Zhang, J. Xua, J. Li. Effect of aging on the corrosion resistance of 2101 lean duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 60 (2009) 1522- 1528
- [Zou 14] D. Zou, R. Liu, J. Li, W. Zhang, D. Wang, Y. Han. Corrosion Resistance and Semiconducting Properties of Passive Films Formed on 00Cr13Ni5Mo2 Supermartensitic Stainless Steel in Cl⁻ Environment. *Journal of iron and steel*, 21-6 (2014) 630-636

Conclusions et Perspectives

La nitruration est aujourd'hui un procédé largement utilisé dans l'industrie, en particulier sur les aciers martensitiques et austénitiques. Les apports de ce traitement thermique sont, selon la composition de l'acier, des améliorations sensibles de la résistance mécanique et notamment de la dureté superficielle. Les applications sont ainsi nombreuses et se retrouvent au niveau des billes de roulement ou des systèmes de transmissions (engrenages, vilebrequins, arbres à cames, ...) ou encore par exemple dans les outils de moulage (matrices de forge, d'extrusion, ...). L'amélioration de ce procédé requiert par conséquent le développement de nombreuses études visant à mieux le contrôler et à l'optimiser, dans un but économique et également environnemental.

L'objectif de notre étude était de comprendre les phénomènes mis en jeu à la suite d'une nitruration sur des aciers inoxydables martensitiques, l'utilisation du caractère inoxydable étant un élément relativement nouveau face au développement des autres gammes d'aciers nitrurés. Cette étude visait à explorer le comportement des alliages inoxydables nitrurés, et à concilier comportement inoxydable et amélioration des propriétés mécaniques.

Les travaux se sont attachés à exposer une caractérisation multi-échelle de deux aciers inoxydables martensitiques: le X17CrNi16-2 et le X5CrNiCu15-5. Le choix de ces matériaux a été fait en fonction de leur particularité : le X17CrNi16-2 par un taux élevé en chrome (lui conférant théoriquement une meilleure résistance à la corrosion) et le X5CrNiCu15-5 par son caractère d'acier à durcissement secondaire, permettant une meilleure résistance mécanique. Les diverses observations menées depuis l'échelle mésoscopique (mesure de la propreté inclusionnaire, taille des ex-grains γ , ...) jusqu'à la caractérisation à l'échelle nanoscopique (densité de dislocations, précipitation, ...) nous ont permis de définir les différences d'état métallurgique entre les deux nuances. La précipitation de carbures, l'augmentation des contraintes internes, entraînant une évolution des propriétés fonctionnelles, sont alors devenues en lien avec une étude bibliographique, des facteurs d'impact exercés lors de la nitruration.

L'analyse des propriétés fonctionnelles des aciers à l'état brut a par la suite été effectuée. Celle-ci a montré une différence de comportement notamment vis-à-vis de la tenue à la corrosion. Alors que l'approche empirique sur le PREN basée sur la composition initiale considérait le X17CrNi16-2 comme possédant théoriquement une meilleure résistance à la corrosion marine, l'acier X5CrNiCu15-5 apparaît comme moins sensible à la corrosion et notamment à la corrosion intergranulaire. Néanmoins, les propriétés semi-conductrices du film passif apparaissent meilleures dans le cas du X17CrNi16-2 ce qui explique que ces deux nuances présentent une résistance équivalente face à la corrosion par piqûres. Au niveau des propriétés mécaniques, la microstructure du X5CrNiCu15-5 influe directement sur les paramètres tels que la dureté par la formation d'une précipitation nanométrique.

La nitruration réalisée sur la nuance X17CrNi16-2 a montré une évolution de la structure martensitique. Une première approche ingénieure dans laquelle la température et l'atmosphère variaient, a démontré la faisabilité de la nitruration sur cette nuance. En ayant observé que la formation de la couche nitrurée était directement liée à la température de traitement, et que celle-ci est un paramètre prédominant sur la nature des couches formées, des gammes supplémentaires ont été produites. Deux principaux régimes sont alors observables. Il nous est apparu que dans le cas des traitements à faible température ($<420^{\circ}\text{C}$), la diffusion de l'azote était gouvernée par la rétrodiffusion du carbone ainsi que par la structure martensitique initiale. Une couche de diffusion se développe formant un gradient décroissant en azote. L'insertion de l'azote en solution solide conduit à la formation d'une nouvelle phase appelée martensite expansée (α'_{N}) et dans les zones plus profondes et plus décarburées, à la formation d'une phase d'austénite expansée (γ_{N}). Dans le cas des hautes températures ($>420^{\circ}\text{C}$), le dépassement de la limite de solubilité entraîne la formation de phases nitrurées $\varepsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ et $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Une structure composite multicouche forme alors une couche de combinaison en addition de la couche de diffusion, et un front de carbone localisé à l'interface couche nitrurée/substrat. Une précipitation de nitrures de chrome

apparaît également à ces températures. Ceux-ci se forment à partir des carbures de chrome, ou spontanément lorsque la température est suffisante. La principale conséquence de cette réorganisation structurale est la modification de la structure des mailles cristallines. Une accumulation de microdéformations est mesurée au niveau des couches expansées (dilatation des paramètres de maille) ainsi qu'au niveau du front de carbone. Sur ce dernier point, une fissuration de la couche en parallèle de l'interface est observable par simple microscopie optique. Nous pouvons également supposer que la précipitation de nitrures de chrome au niveau des joints de lattes génère des champs de contraintes locaux.

Une comparaison a ensuite été effectuée entre les nuances nitrurées X17CrNi16-2 et le X5CrNiCu15-5. A l'échelle mésoscopique, il apparaît que la nitruration impacte de manière semblable les deux structures. Les profondeurs de nitruration sont similaires et les deux régimes, de sous-saturation et de sursaturation de l'azote, apparaissent. Les éléments d'addition de l'acier inoxydable ne semblent pas influencer le processus de formation de la couche de nitruration dans nos conditions expérimentales. Cependant, la faible concentration initiale en carbone dans le cas du X5CrNiCu15-5 impacte directement la formation de la microstructure nitrurée. La formation d'austénite expansée est observable en surface uniquement dans le cas des traitements autour de la température de 400°C. L'hypothèse soulevée est d'une part que l'absence de carbone limite la stabilité de la phase de martensite expansée, entraînant la formation d'austénite expansée. D'autre part, une absence de précipitation de nitrures de chrome est effective, ainsi qu'une présence de précipitation de cuivre. Néanmoins les limites technologiques de nos analyses (résolution du microscope, difficultés de fabrication des lames minces) ne nous permettent pas d'étudier plus précisément l'impact de l'azote sur ces précipités.

Enfin dans une dernière partie, nous nous sommes attachés à étudier l'évolution des propriétés fonctionnelles à l'issue de la nitruration. La nitruration ionique s'effectuant classiquement sur une plage de températures comprises entre 350 et 550°C, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'impact de ce traitement isotherme sur l'état métallurgique des aciers et le lien avec leur propriété. Cette étude (analyse du substrat des échantillons nitrurés) a montré une évolution sensible des propriétés : une perte progressive du caractère inoxydable, entraînée par l'effet du vieillissement thermique, conduisait à observer une augmentation de la densité de courant de corrosion ainsi qu'une élévation de la conductivité du film passif. A partir de ces résultats il nous a été permis de dissocier l'impact de la température et celui de l'azote. Ce dernier en effet amplifie la perte de tenue à la corrosion. Il nous a été également possible d'observer des régimes comparables à ceux identifiés lors de l'analyse structurale, et donc d'établir le lien entre la microstructure et les propriétés fonctionnelles. La formation de phases expansées tend à limiter la perte du caractère inoxydable dans le cas de traitements à basses températures. A des températures plus élevées, nous avons pu étudier les propriétés électrochimiques à travers le polissage contrôlé en épaisseur pour mettre en évidence les transitions de comportement électrochimique des intercouches. Ces analyses ont été mises en parallèles des mesures SECM montrant une évolution semblable de l'activité électrochimique des sous-couches. Ces différentes analyses confirment que la structure en multi-couches (et selon une hypothèse issue de la littérature, poreuse) entraîne la formation de micro-piles galvaniques fragilisant la surface dans le cas d'immersion en eau de mer artificielle et une piqûration au niveau de l'interface couche sursaturée/couche saturée. A partir de la comparaison entre les deux nuances nitrurées, il nous a également été possible d'identifier le rôle des nitrures de chrome selon la diminution de la densité de courant de corrosion dans le cas des traitements à plus hautes températures.

Concernant l'évolution des propriétés mécaniques, il est également possible d'identifier les deux régimes structuraux. Pour les faibles températures une élévation minimale de la dureté est observée parallèlement à la formation de phases expansées. Pour des températures intermédiaires, un domaine transitoire est observé, marqué par une augmentation de la dureté ainsi qu'une fragilité notable de la

couche. Pour les températures supérieures ($T > 480^\circ\text{C}$) une légère diminution de la dureté surfacique est mesurable parallèlement au passage d'un « biphasage » des phases $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ + $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ à une unique phase ε ou γ . Il est également observé une amélioration de la résistance au frottement traduisant une diminution de la fragilité de la couche nitrurée.

Il apparaît en définitive une non-compatibilité de l'évolution des propriétés fonctionnelles en fonction de la température, selon notre problématique. La perte du caractère inoxydable intervient à partir de 400-420°C, tandis que l'amélioration des propriétés tribologiques intervient au-delà de 480°C. Néanmoins il a été observé une diminution de cet écart thermique dans le cas de l'acier X5CrNiCu15-5 pour des raisons microstructurales (faible concentration en carbone initiale, concentration en chrome plus faible, précipitation nanostructurale). Il serait envisageable par la suite de faire évoluer les paramètres procédés, et dans un premier temps de réduire l'impact thermique en diminuant le temps de traitement. Par la suite une variation des autres paramètres, telle la composition en atmosphère des fours (ratio H_2/N_2) pourrait conduire à une évolution du ratio couche de diffusion/couche de combinaison. L'influence des traitements de revenus effectués à la suite du traitement de nitruration a par ailleurs été questionnée dans certaines études, sans toutefois proposer une analyse pertinente. Enfin la question du choix d'autres aciers inoxydables peut à partir de cette étude être réitérée. Un alliage comme le X5CrNiCuNb17-04 (17-4 PH), par un caractère à durcissement secondaire, une concentration en carbone faible et de chrome élevé, semblerait pouvoir corrélérer certains avantages de nos deux aciers précédemment choisis.

Enfin, d'autres études pourraient également être menées à la suite de ce travail : tout d'abord une perspective immédiate par le comportement des couches nitrurées soumises à des environnements « plus réels ». Les tests en brouillards salins ou en environnement atmosphérique permettraient de compléter et de corrélérer les résultats obtenus par les essais en immersion en eau de mer artificielle. Des tests de tribocorrosion permettraient également d'observer s'il existe des effets de couplages entre les deux domaines que nous avons choisi de dissocier tout au long de cette étude. Ces travaux pourraient également être utilisés dans le cas de l'étude de la carbonituration, un des obstacles apparents est en effet la décarburation des couches (les mécanismes de nitruration et de carburation comportant de nombreuses similitudes). Pour terminer, la nitruration pourrait rentrer dans une thématique plus large avec l'exemple d'une des propriétés non abordées ici, qui est la création d'un effet barrière [Michler 08, Cwiek 09, Li 15]. Il apparaît selon ces études une influence représentée par une diminution de la fragilisation par hydrogène, dans le cas de la formation de couches de martensite/austénite expansée. Il serait ainsi intéressant de poursuivre ces travaux pouvant mener à une nouvelle application industrielle, et au niveau scientifique à l'apparition de phénomènes encore peu étudiés. Nous pouvons par exemple citer le cas des applications pétrolifères [Cwiek 10], nécessitant une bonne tenue à la corrosion en environnement hydrogénant, dans lesquels quelques rares études se sont intéressées la nitruration d'aciers supermartensitiques [Fernandes 18].

Références

[Cwiek 09] J. Cwiek. Plasma nitriding as a prevention method against hydrogen degradation of steel. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, 36-1 (2009) 25-32

[Cwiek 10] J. Cwiek, M. Baczyńska. Behaviour of nitrided layers subjected to influence of hydrogen. *Archives of Materials Science and Engineering*, 43-1 (2010) 30-41

[Fernandes 18] F. Fernandes, C. Picone, G. Totten, L. Casteletti. Corrosion Behavior of Plasma Nitrided and Nitrocarburised Supermartensitic Stainless Steel. *Materials Research*, 21-8 (2018) 1-9

[Li 15] W. Li, X. Zhu, C. Wang, X. Jin. Effect of S-phase on the hydrogen induced phase transition and hydrogen embrittlement susceptibility in AISI 304 stainless steel. *Materials Today: Proceedings*, 2S (2015) S691 – S695

[Michler 08] T. Michler. Influence of plasma nitriding on hydrogen environment embrittlement of 1.4301 austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008) 1688–1695

Annexes

Annexe I – Caractérisation de la surface par microscopie optique

Propreté inclusionnaire

Lors de leur observation, leurs morphologies sont des indicateurs permettant de déterminer le type d'inclusion présente. La quantité, leur répartition et leur dimension permettent de définir la propreté de l'acier [ISO 4967].

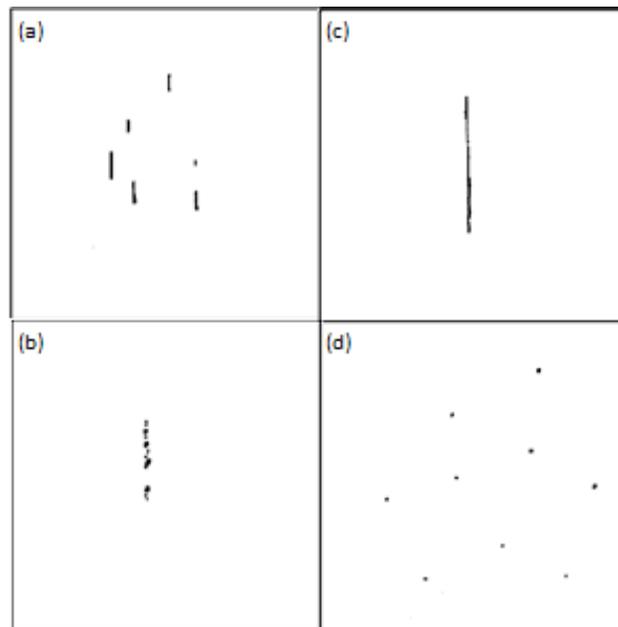


Figure 0.1 : Représentation schématique de la morphologie des types d'inclusion (a) sulfure (b) alumine (c) silicate (d) oxyde [ISO 4967].

Les échantillons sont issus d'une coupe longitudinale. Les inclusions sont observées en microscopie optique à un grossissement x100. Deux indices permettent de caractériser le taux d'inclusions pour chacune des pièces. Le premier indice (I) donne la référence du champ le plus défavorable pour chacune des inclusions présentes. Le champ le plus défavorable se comprend comme étant, sur l'ensemble de la surface, l'observation de l'inclusion possédant les dimensions les plus importantes. Dans notre cas, nous distinguons quatre types d'inclusions non métalliques. Selon leur forme et leur répartition, elles sont classées suivant les groupes principaux : type *A* pour les sulfures, type *B* pour les aluminés, type *C* pour les silicates et type *D* pour les oxydes globulaires (Figure 0.1b).

Les inclusions sont ainsi catégorisées de 0.5 à 3 : la catégorie 0.5 correspondant à une inclusion isolée et de petite taille ; la catégorie 3 à un amas d'inclusions de dimensions importantes.

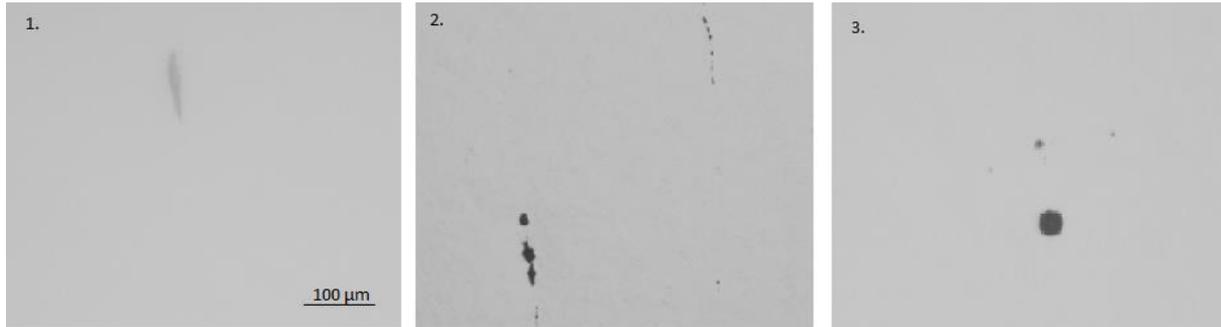


Figure 0.1b : Inclusions observées dans les aciers étudiés de type (a) sulfure (b) aluminat (c) oxyde.

Taille de grains

La détermination de la taille des grains s'effectue suivant la norme ISO 643. La méthode de comptage utilisée dans cette norme est la méthode planimétrique (Figure 0.2). A un grossissement déterminé deux comptages sont réalisés : n_1 est le nombre de grains à l'intérieur du cercle d'essai tandis que n_2 est le nombre de grains coupés par le cercle d'essai.

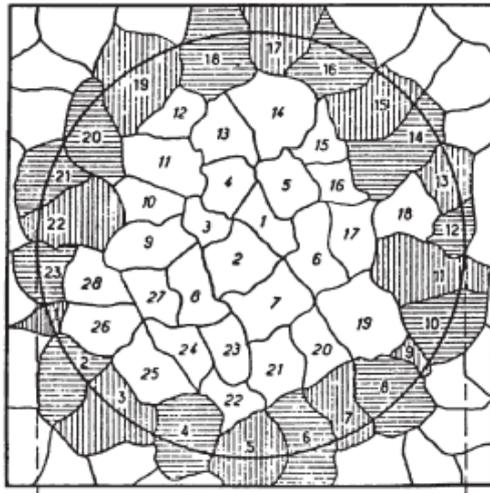


Figure 0.2 : Méthode de comptage planimétrique selon la norme ISO 643.

Le nombre moyen de grains est estimé à partir de la relation :

$$n_{moy} = n_1 + \frac{n_2}{2} \quad (0-1)$$

Avec n_1 le nombre de grains présents à l'intérieur d'un cercle et n_2 le nombre de grains traversés par le périmètre du cercle (Figure 0.2).

Nous déterminons ainsi le nombre de grains équivalant à une surface donnée. Il est possible de relier l'indice de grosseur de grains à la quantité de grains présents par millimètre carré.

Réactifs chimiques :

Tableau 0-1 : Liste des différents réactifs d'attaque chimiques utilisés (extrait de la norme NFA 05150).

Réactif	Composition	Utilisation principale
Réactif de Villéla	100 mL d'éthanol 10 mL d'acide chlorhydrique 2g d'acide picrique	Aciers inoxydables et réfractaires, aciers au chrome à l'état trempé
Réactif de Catella	100 mL d'éthanol 10 mL d'acide chlorhydrique 6 mL d'acide acétique 2g d'acide picrique	Aciers inoxydables et réfractaires
Eau glycinée	2 ml d'acide nitrique 4 ml d'acide chlorhydrique 8 ml de glycérine	Aciers inoxydables et réfractaires, aciers au chrome, alliages fer-chrome
Nital	100 ml d'éthanol 2 à 5 ml d'acide nitrique	Aciers au carbone faiblement alliés et alliés
Réactif de Murakami	10 g ferricyanure de potassium 10 g hydroxyde de potassium 100 ml eau	Aciers inoxydables, aciers au chrome, aciers alliés hypereutectoïdes
Réactif de Marble	4g de sulfate de cuivre 20 ml d'acide chlorhydrique 20 ml d'eau	Aciers inoxydables austénitiques, aciers réfractaires

Annexe II - Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique d'observation de la matière. L'analyse se base sur la diffusion dans la matière d'électrons, issus d'un canon à électrons (électron primaire). Le faisceau d'électrons est obtenu en chauffant une pointe en LaB6. Les électrons ainsi libérés sont accélérés grâce à une différence de potentiel (200 kV). Pour que ce faisceau se propage correctement dans la colonne du microscope, un vide est imposé, de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-10} mbar. Avant d'arriver sur l'échantillon, le faisceau passe à travers différents systèmes composés essentiellement de lentilles magnétiques et ce afin de focaliser correctement le faisceau. Une partie des électrons primaires va céder un part de leur énergie au cristal provoquant l'éjection d'un électron dit secondaire. D'autres vont uniquement diffuser dans la matière mais en conservant leur énergie cinétique : il s'agit des électrons rétrodiffusés.

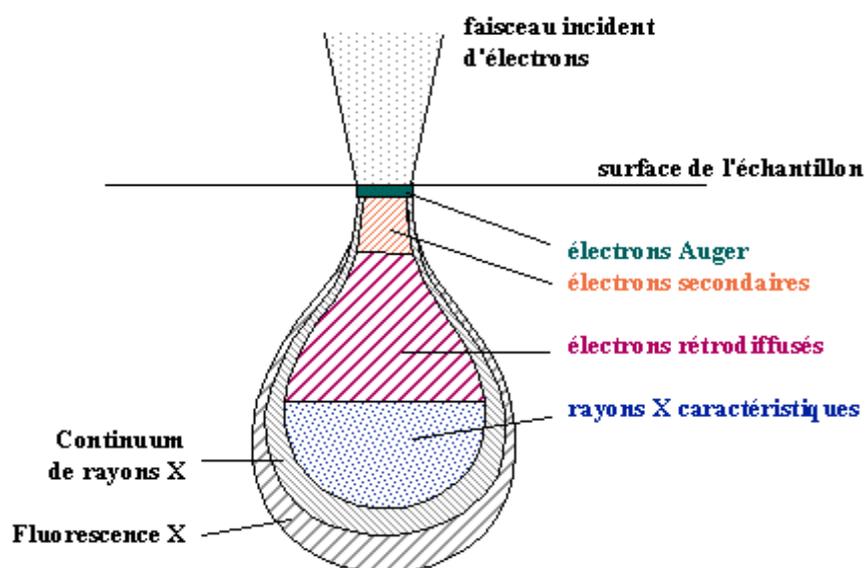


Figure 0.3 : Poire d'interaction.

Un faible taux de ces deux types d'électrons va ressortir de la matière, et arriver jusqu'à un capteur où ils pourront ainsi être analysés.

Analyse dispersive en énergie (EDS)

La technique de l'EDS s'appuie sur la dépendance de la quantité d'électrons rétrodiffusés avec la nature chimique de la matière traversée : plus le numéro atomique est grand, plus la quantité d'électrons arrivant sur le capteur est importante. Cela se traduit par un contraste plus clair. A l'inverse les atomes légers sont identifiables par un contraste plus sombre.

Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

Une préparation de surface de l'échantillon est nécessaire pour effectuer une analyse par EBSD afin d'obtenir une bonne qualité des diagrammes de diffraction. Un polissage électrolytique (protocole en Annexe III) permet ainsi d'obtenir des surfaces brillantes sans aspérité et de supprimer l'éventuel écrouissage dû à la préparation mécanique.

Lorsque les électrons incidents (tension d'accélération de 25kV) viennent frapper la surface de l'échantillon, ils pénètrent la surface sur une certaine profondeur (Figure 0.3) et une partie de ces électrons incidents est ensuite rétrodiffusée hors de l'échantillon. Une fraction des électrons rétrodiffusés peut avoir subi la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallographiques. La diffraction se fait sur 360° et chaque plan qui diffracte crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Couplé à un capteur, le détecteur EBSD est composé d'un écran phosphorescent qui se trouve directement dans la chambre d'analyse du microscope. Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractants. L'espacement entre ces différents cônes permet d'obtenir la distance entre les plans cristallins. L'indexation des plans cristallographiques s'effectue par l'acquisition des lignes de Kikuchi (Figure 0.4). La résolution des cartographies dépend essentiellement du pas ; lors de nos analyses le pas varie entre 30 nm et 50 nm suivant le type d'échantillon (30 nm pour les échantillons à faibles tailles de grains et 50 nm pour des échantillons à plus grosses tailles de grains). Le pas permet aussi de déterminer le temps d'acquisition.

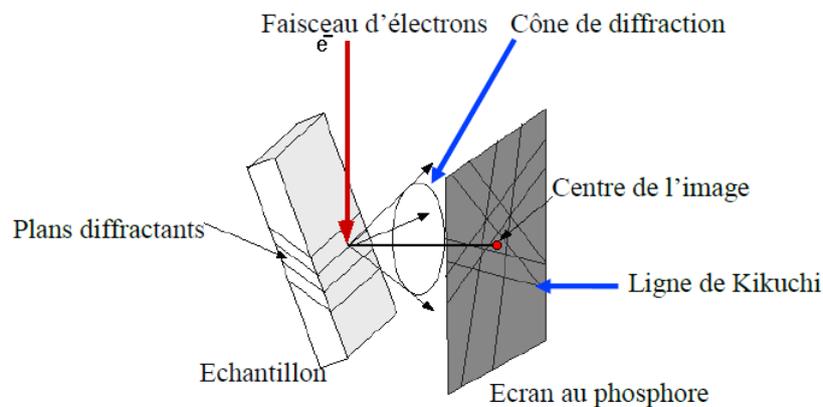


Figure 0.4 : Cône de diffraction et lignes de Kikuchi.

Annexe III - Détermination des contraintes internes par DRX

Méthode de la largeur intégrale (Williamson-Hall)

Les microdéformations présentes à l'intérieur de chaque grain influencent la répartition de raies de diffractions. Elles résultent de l'accumulation de contraintes internes de type II, associée à l'incompatibilité de déformations entre lattes. L'estimation des microdéformations se base sur les équations modifiées de Williamson–Hall (WH) proposées par Reimann. [Reimann 97]. D'après l'analyse de WH, une valeur moyenne de contrainte interne est déduite de la relation suivante :

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{d} + \frac{2(2\pi\langle\sigma^2\rangle)^{1/2} \sin \theta}{E_{hkl}} \quad (0-2)$$

Avec β la largeur intégrale des raies, d la taille moyenne des régions cohérentes et $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ la moyenne quadratique des contraintes. Le premier terme correspond à la formule de Scherrer, le second permet l'estimation des contraintes internes liées aux microdéformations.

Les spectres de diffraction ont été enregistrés de $\theta = 40^\circ$ à 145° avec un pas de $0,01^\circ$ et une durée d'acquisition par pas de 5 secondes autour des pics associés à la diffraction des plans (110), (200), (211), (220), (310) et (222). Lors de l'analyse les valeurs de largeur intégrale des raies sont corrigées des incertitudes instrumentales obtenues à partir d'un cristal de LaB6. Les pics sont par la suite individuellement ajustés par une distribution de type Lorentzienne, afin d'obtenir une estimation correcte de la largeur à mi-hauteur.

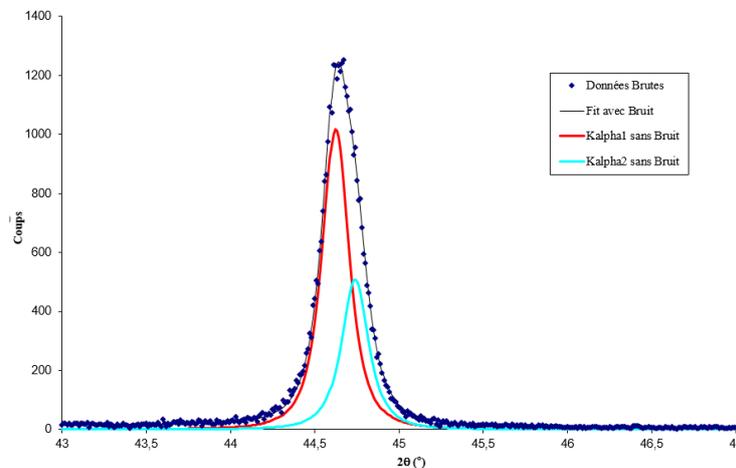


Figure 0.5 : Séparation des pics $K\alpha$ et $K\beta$.

Une dispersion relativement élevée des largeurs intégrales peut être observée lors de la représentation du diagramme de Williamson–Hall. Ce phénomène est selon Guinebretière [Gui 02] associé à une anisotropie du matériau (nanocristaux diffractants non sphériques, tenseur de microdéformation anisotrope ou faute d'empilement, etc...). Si ce phénomène est observé la mesure de la moyenne quadratique des contraintes s'effectue uniquement à partir de la famille de plans (110).

Annexe IV - Détermination des GND et IDB

Dans cette étude, les dislocations inter-lattes formées pendant la transformation martensitique, ainsi que les dislocations intra-lattes sont un des facteurs de caractérisation des aciers.

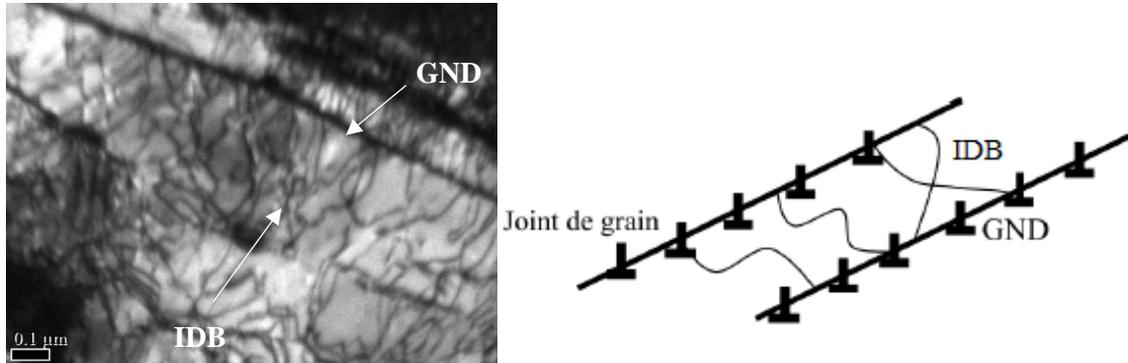


Figure 0.6 : (a) Micrographie MET mettant en évidence les dislocations intra-lattes et GND dans le cas de l'APX et (b) et une représentation schématique des dislocations intra-lattes et géométriquement nécessaires [Guedes 15]

Dislocation GND

L'accommodation des désorientations entre les lattes de martensite est possible par la présence de dislocations, appelées Dislocations Géométriquement Nécessaires (GND). A partir des cartographies EBSD, une densité moyenne de dislocations peut être déterminée connaissant les angles de désorientation [Pešička 03].

La densité de ces dislocations peut être déterminée à partir de la distribution des désorientations obtenues sur les cartographies EBSD. Seuls les angles de désorientation compris entre 0° et 5° sont associés aux GND localisées aux joints de lattes. Les fortes désorientations de plus de 60° correspondent à des relations de maclages et des joints de fortes désorientations ne pouvant être accommodées par des dislocations.

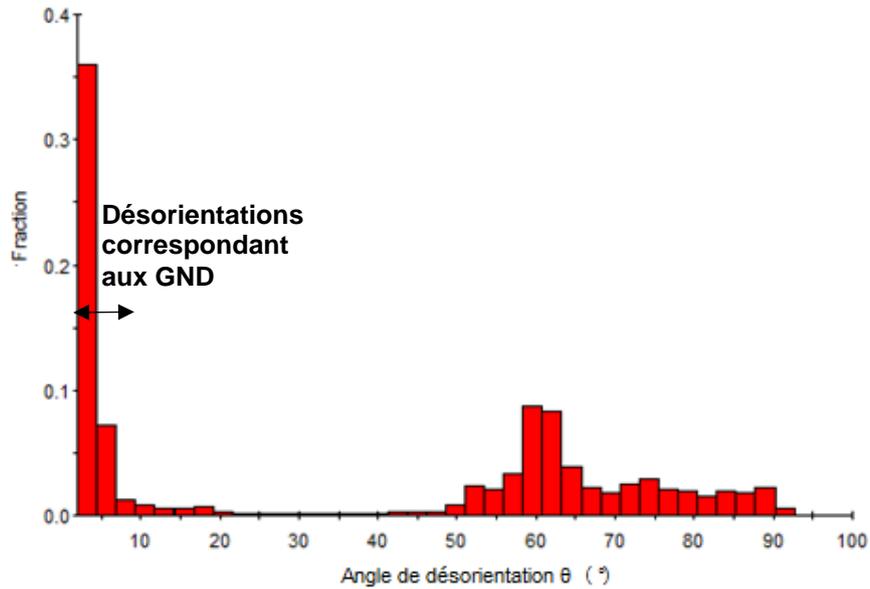


Figure 0.7 : Distribution des angles de désorientation entre lattes ($<5^\circ$) et joints obtenus à partir d'une cartographie EBSD de l'acier 15-5 PH.

La méthode permettant de déterminer la densité de dislocation est proposée par Pesicka *et al.* [Pesicka 04] suivant la formule suivante :

$$\rho_{GND} = \frac{\theta_i f_i}{2b} r_{S/V} \quad (0-3)$$

Avec θ_i : l'angle de désorientation associé à sa fraction f_i

b : vecteur de Burgers (0,25 nm)

$r_{S/V}$: le ratio de la surface sur le volume d'une latte

Dislocation IDB

La méthode des grilles est utilisée pour le calcul du nombre de dislocation IDB (Incidental Dislocation Boundary) : en traçant plusieurs droites sur des clichés MET (Figure 29), le comptage du nombre d'intersections entre ces droites et les dislocations permet d'obtenir la densité de dislocations [Neuhaus89] [Feaugas99]. Afin d'avoir une statistique cohérente, nous traçons les droites dans plusieurs directions. Cette méthode, reprise pour une dizaine de clichés pris aléatoirement, permet d'obtenir une statistique représentative de la microstructure. Le calcul de la densité de dislocation IDB se fait à partir des images MET (Figure 30), à partir de la relation empirique :

$$\rho_{IDB} = \frac{2N}{eL} \quad (0-4)$$

N : nombre de dislocations à l'intersection des droites

e : épaisseur de l'échantillon (lame mince : 200 nm)

L : longueur totale des droites

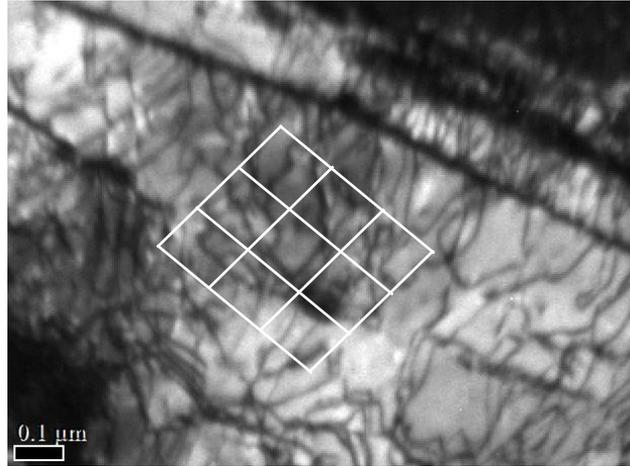


Figure 0.8 : Réseau de droites permettant de mesurer la densité de dislocations IDB.

Annexe V - Microscopie électronique à transmission

Préparation des échantillons pour la microscopie électronique

Lors des analyses au MET, les analyses sont effectuées sur des lames minces. La préparation s'effectue en deux étapes : un polissage mécanique permet de donner la bonne dimension à la pièce, puis un polissage électrolytique permet d'amincir et de percer la lame.

Des carrés ayant pour dimension 4 mm × 4 mm sont découpés puis arrondis pour obtenir des lames de diamètre 3 mm. La lame obtenue étant trop épaisse (autour de 1 mm), elle doit être amincie jusqu'à 80-100 µm au moyen d'une polisseuse en utilisant les papiers abrasifs de granulométrie 1000 et 1200. L'échantillon est aminci petit à petit grâce à un plot muni d'une vis micrométrique.

A cause du caractère magnétique des aciers martensitiques, déviant les faisceaux du MET et introduisant un astigmatisme, la première étape doit amener les échantillons à posséder la plus faible épaisseur, inférieure à 90 µm (utilisation de papier 1200, voire 2000).

Par la suite, l'amincissement chimique double jet (Tenupol-5 de la marque Struers) est utilisé pour le polissage électrochimique. Cette technique consiste à dissoudre la surface de l'échantillon grâce à l'action hydrodynamique d'un jet de dissolvant. La composition de la solution permettant l'amincissement électrolytique est la suivante :

- 45% Acide acétique
- 10% Acide perchloridrique
- 45% Ethanol

L'échantillon se trouvant dans le porte-échantillon fait office d'anode et une cathode est placée au contact de l'échantillon. L'amincissement se fait des deux côtés de l'échantillon. Une différence de potentiel est imposée entre les buses et l'échantillon, et l'électrolyte est envoyé sous forme de jet au travers des buses sur l'échantillon. Petit à petit l'échantillon est dissout dans le bain et s'amincit jusqu'à former un trou. L'électrolyte utilisé est refroidi à -20°C. La différence de potentiel est de 28 V et l'intensité mesurée autour de 60 mA. Lors de l'amincissement, la formation du trou est perçue grâce à un faisceau laser et une cellule photosensible. Une condition de luminosité minimale assure un arrêt du flux de l'électrolyte et donc du polissage. Le temps de perçage est dépendant de l'épaisseur initiale de la lame mince.

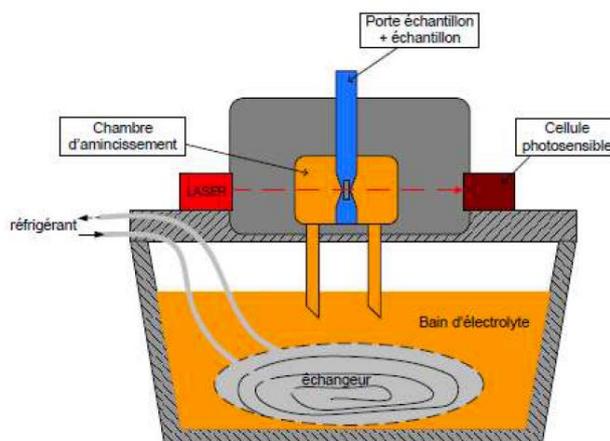


Figure 0.9 : Montage du Tenupol.

Caractérisation de l'état de précipitation par MET

- Méthode de calcul des paramètres cristallins :

L'identification de la nature des précipités ainsi que des phases observées au MET s'effectue à travers les clichés de diffraction obtenus. Les fiches JCPDS (Annexe VI) permettent d'établir pour chaque orientation cristallographique la distance interréticulaire.

A partir des clichés de diffraction, les distances interréticulaires se calculent par la formule :

$$d = n/D \quad (0-5)$$

où D correspond à la distance mesurée dans le réseau réciproque (cliché de diffraction)
n le nombre de spot pris lors de la mesure (Figure 0.10a)

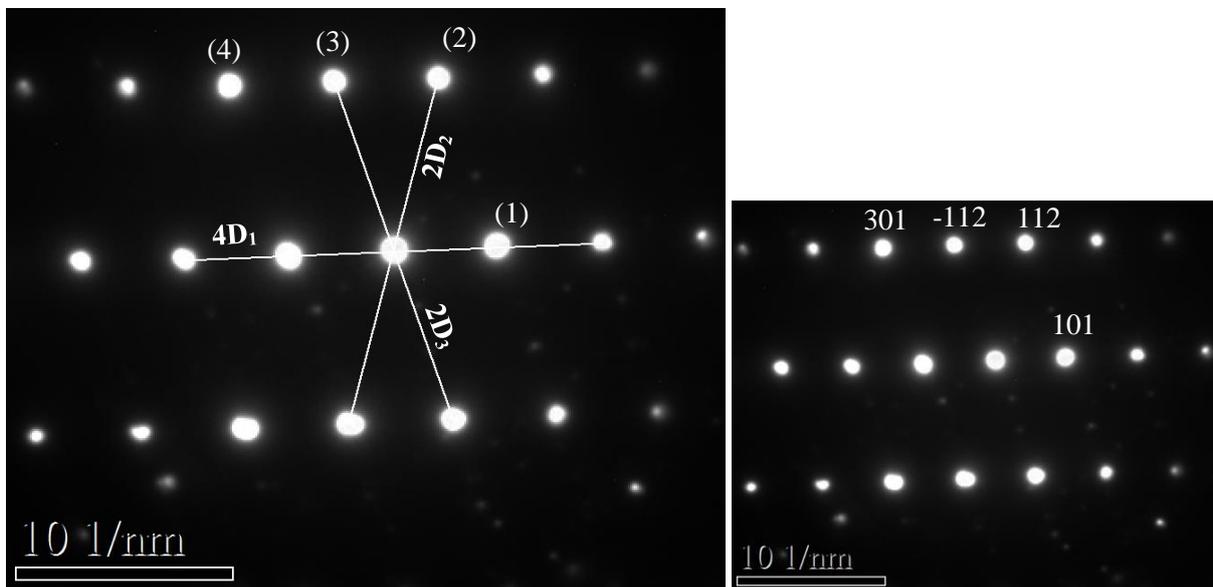


Figure 0.10 : (a) Mesure des distances interréticulaires sur un cliché de diffraction de la matrice martensitique de l'acier X30Cr13 et (b) indexation des plans cristallins sur le même cliché

Tableau 0-2 : Comparatif des mesures expérimentales et théoriques permettant l'indexation des plans cristallins sur le cliché de diffraction Figure 0.10b.

N°	d exp	d (Fe- α')	{hkl}	(hkl)
1	2.047	2.0482	101	101
2	1.191	1.1880	112	112
3	1.189	1.1880	112	-112
4	0.927	0.9262	103	301
Angle théorique entre (1) et (2) = 73.22°				
Angle théorique entre (2) et (3) = 33.56°				

Les angles entre les spots sont également une indication permettant l'identification des plans.

- Calcul du taux de désaccord cristallographique δ :

Le taux de désaccord cristallographique est exprimé selon :

$$\delta = \frac{D_m}{D_p} - 1 \quad (0-6)$$

Avec $D_i = M/d_i$ où d_i est la distance interréticulaire (d_{hkl}) et M la constante du microscope. Ainsi, les clichés de diffraction obtenue au MET permettent directement d'estimer le paramètre δ lié au désaccord cristallographique entre le précipité considéré et la matrice.

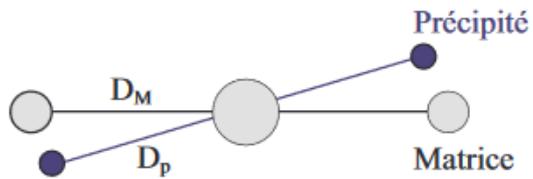


Figure 0.11 : Schéma représentant le calcul du taux désaccord cristallographique [Frappart 11].

Annexe VI - Détermination des phases par DRX

Référence fiche JCPDS	Phase	Formule chimique
00-033-0397	Austénitique 304	FeCr0.29 Ni0.16 C0.06
00-034-0396	Acier inox ferritique 434L	FeCr
00-044-1290	Martensite	Fe1.945 C0.055
01-074-5520	Austénite	Fe0.94 C0.06
00-035-0783	Carbure de chrome	Cr ₂₃ C ₆
00-036-1482	Carbure de chrome	Cr ₇ C ₃
00-049-1664	Nitride de fer	Fe ₂₋₃ N
01-089-4186	Ferrite delta	Fe
01-086-0231	Nitride de fer	Fe ₄ N
01-083-0875		
01-077-2006		
65-4307	Nitride de chrome	CrN
38-1367	Carbure de niobium	NbC

Annexe VII – Voltammétrie

Traitement de passivation forcée

Un traitement de passivation est effectué avant nitruration ainsi qu'avant les tests de voltammétrie et de mesure d'impédance. Ce traitement a pour objectif de normaliser l'état de surface. Selon la norme de Safran Pr-1050, les aciers inoxydables martensitiques peuvent développer une passivation forcée à la suite d'un traitement d'au moins 30 minutes dans une solution de HNO_3 et d' H_2O ($50 \pm 5\%$ en volume) à une température comprise entre 49 et 54°C. La régulation de la température est effectuée par une mise en étuve (le b cher est recouvert à l'aide de parafilm).

Néanmoins il est observé que le film passif se développe à des temps de traitement plus longs que ceux préconisés par la norme. Dans le cas de l'acier X17CrNi16-2 un traitement de six heures est nécessaire (Figure 0.12).

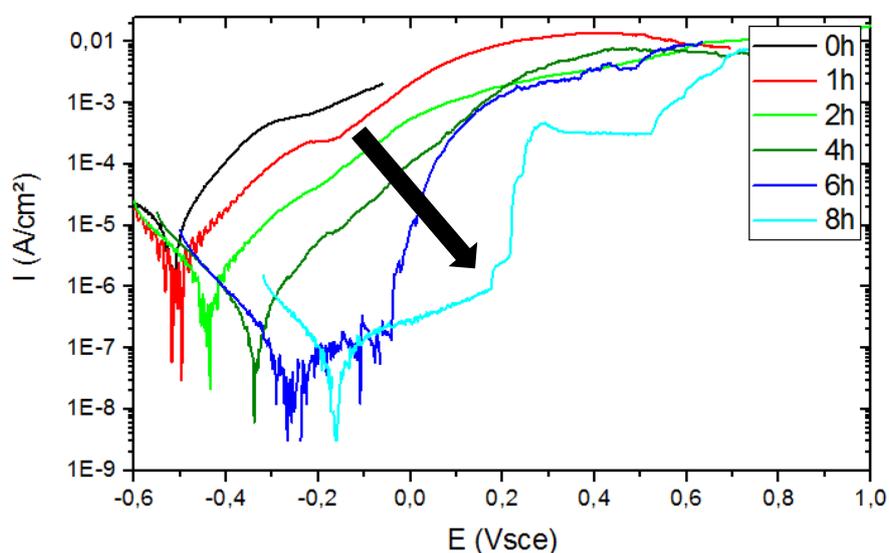


Figure 0.12 : Evolution de la densité de courant en fonction du potentiel imposé pour différents temps de traitement de passivation forcée.

Annexe VIII - Thermo-calc

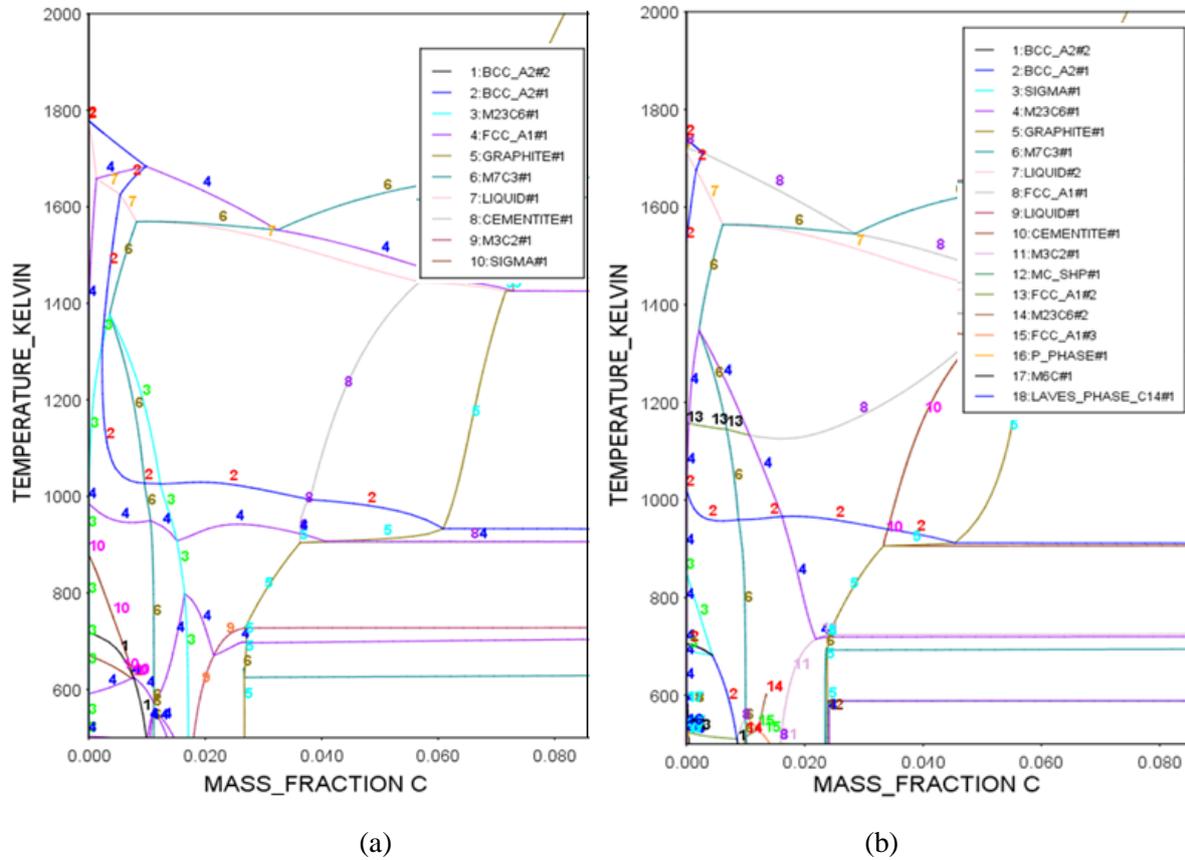


Figure 0.13 : Diagramme de phase issu de ThermoCalc (a) pour la nuance X17CrNi16-2 et (b) la nuance X5CrNiCu15-5.

Annexe IX – Certificat matière Aubert & Duval

AUBERT&DUVAL  63770 LES ANCIZES - FRANCE		CERTIFICAT DE RECEPTION TYPE 3.1 conformément à NF EN 10204 et NF L 00-015C INSPECTION CERTIFICATE TYPE 3.1. according to NF EN 10204 and NF L 00-015C				N° : A/P10/7888-0/AD PAGE : 1/ 1	
Livraison: LES ANCIZES le 14/10/2015 /LC Delivery N/Ref: 80057642 40			DESIGNATION-QUANTITE-DIMENSIONS-POIDS Description-Quantity-Dimensions-Weight				
Nuance: A.P.X (Z 15 CN 17.03) Quality Etat de livraison: Traité (T880) Condition			8 pièces dia. 35 x 100 mm - 63.00 kg OF : LL0103031				
Commande et Spécifications Purchase Order & Specifications							
Commande : BC 15.10.003 du 09/10/2015 Norme AIR 9160 C			IRT M2P 4 RUE AUGUSTIN FRESNEL 57070 METZ CEDEX 3				
ANALYSE/ANALYSIS Unité/Unit : %(m/m) sauf mention spécifique/except specific mention. Coulée C Si Mn S P Ni Cr Fe U 3235 0.170 0.32 0.50 <.0015 0.020 2.29 16.30 Compl. AX 211							
Essais de Réception de coulée Cast Acceptance Test		Traction Tensile Test			Flexion par Choc Impact Test		Dureté Hardness
Traitement Thermique Heat Treatment Conditions		Sens	Rm	Rp 0.2%	A% 5d	Z %	Sens
1010°/30mn/H + 605°/2h00/H		L	N/mm2 991	N/mm2 775	17.5	56.0	L L
							J/cm2 KCU= 53 KV = 28
Réception sur Produit Livré Delivery Acceptance Test		Traction Tensile Test			Flexion par Choc Impact Test		Dureté Hardness
Rtat Métallurgique Metallurgical Condition		Sens	Rm	Rp 0.2%	A% 5d	Z %	Sens
T.T. de livraison 20°C		L	N/mm2 962	N/mm2 801	19.5	63	L
							J/cm2 KCU= 92-95-100
Résultats complémentaires		Complementary Results			Observations / Remarks		
DIMENSIONS : Conformes HOMOGENEITE DU LOT : Vérifiée							
Nous assurons que notre produit ne contient pas, en teneur supérieure à 0,1% en poids, de substances incluses dans la liste candidate définie à l'article 59.1 du règlement (CE) n° 1907/2006 REACH à la date de ce jour, ni de substances listées par la directive européenne RoHS 2002/95/EC en teneur supérieure aux seuils établis.				We ensure that our product does not contain, in a weight concentration above 0,1% , any substance included in the Candidate List as defined in article 59.1 of REACH regulation (CE) n° 1907/2006 to this day, neither any substance included in EU directive 2002/95/EC RoHS in a concentration above indicated level.			
Nous déclarons que la fourniture citée est conforme aux exigences du contrat et que après vérifications et essais, elle répond en tout point aux exigences spécifiées, aux normes et règlements applicables, sauf exceptions, réserves ou dérogations énumérées dans la présente déclaration de conformité:				Signatures et visas / Signatures and Visas			
				<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> AUBERT & DUVAL Mme A. AVIGNON </div>			

This document is proprietary information of Aubert&Duval. Aubert&Duval consider all statistics obtained from data included in this document or in other proprietary document of Aubert&Duval as proprietary information. © AUBERT&DUVAL
AD/CCC/01

Figure 0.14 : Certificat matière Aubert & Duval pour la nuance X17CrNi16-2.

This document is proprietary information of Aubert&Duval. Aubert&Duval consider all statistics obtained from data included in this document or in other proprietary document of Aubert&Duval as proprietary information. © AUBERT&DUVAL - 2012

AUBERT&DUVAL  63770 LES ANCIZES - FRANCE		CERTIFICAT DE RECEPTION TYPE 3.1 conformément à NF EN 10204 et NF L 00-015C INSPECTION CERTIFICATE TYPE 3.1. according to NF EN 10204 and NF L 00-015C				N° : A/P10/7980-0/AD PAGE : 1/ 1				
Livraison: LES ANCIZES le 16/10/2015 /AT Delivery N/Ref: 80057626 30				DESIGNATION-QUANTITE-DIMENSIONS-POIDS Description-Quantity-Dimensions-Weight						
Nuance: X 15 U 5 W (E Z 6 CNU 15.5) 15.5 PH Quality Etat de livraison: Traité (H 1025) Condition Laminé Elaboration type 2				10 pièces dia. 25 x 1000 mm - 39.00kg Lingot : HR380205 OF : LL0110331						
Commande et Spécifications Purchase Order & Specifications				IRT M2P 4 RUE AUGUSTIN FRESNEL 57070 METZ CEDEX 3						
Commande : BC 15.10.003 du 09/10/2015 Spécification : AMS 5659R 2015-04										
ANALYSE/ANALYSIS Unité/Unit : % (m/m) sauf mention spécifique/except specific mention.										
Coulée	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
HR 3802	0.027	0.31	0.75	<.0015	0.018	4.88	14.84	0.26	3.01	Compl.
l à 10	Nb	Ta								
XW 210	0.19	<0.05								
Réception sur Produit Livré Delivery Acceptance Test		Traction Tensile Test				Flexion par Choc Impact Test		Dureté Hardness		
Etat Métallurgique Metallurgical Condition		Sens	Rm	Rp 0.2%	A% 4d	Z%	Sens			
T.T de livraison 1038°C/2h19/A+552°C/4h31/A 20°C		L	N/mm2 1143	N/mm2 1115	17	69			341/344 HBW	
Résultats complémentaires Complementary Results				Observations / Remarks						
DIMENSIONS : Conformes HOMOGENEITE DU LOT : Vérifiée MACROSTRUCTURE : Suivant ASTM A604 conforme FERRITE : Suivant AMS 2315 = Pas de ferrite apparente PROPRETE MAGNETOSCOPIQUE : Conforme AMS 2300 F = 0 - S = 0 OF : LL0110331										
Nous assurons que notre produit ne contient pas, en teneur supérieure à 0,1% en poids, de substances incluses dans la liste candidate définie à l'article 59.1 du règlement (CE) n° 1907/2006 REACH à la date de ce jour, ni de substances listées par la directive européenne RoHS 2002/95/EC en teneur supérieure aux seuils établis.					We ensure that our product does not contain, in a weight concentration above 0.1% any substance included in the Candidate List as defined in article 59.1 of REACH regulation (CE) No 1907/2006 to this day, neither any substance included in EU directive 2002/95/EC RoHS in a concentration above indicated level.					
Nous déclarons que la fourniture citée est conforme aux exigences du contrat et que après vérifications et essais, elle répond en tout point aux exigences spécifiées, aux normes et règlements applicables, sauf exceptions, réserves ou dérogations énumérées dans la présente déclaration de conformité:					Signatures et visas / Signatures and visas					
					<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> AUBERT & DUVAL Mme A. AVIGNON </div>					

Figure 0.15 : Certificat matière Aubert & Duval pour la nuance X5CrNiCu15-5.

Résumé

La nitruration des aciers est un procédé thermochimique très largement utilisé aujourd'hui dans l'industrie. Il permet notamment d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques de surface des pièces traitées qui nécessitent des performances mécaniques élevées. Le but de cette étude est d'étudier l'influence de la nitruration ionique d'aciers inoxydables martensitiques à travers une description fine des microstructures obtenues et de leurs impacts sur les propriétés fonctionnelles des alliages considérés (tribologie, résistance à la corrosion marine).

La nitruration est effectuée par un traitement ionique assisté par plasma (mode DCPN). L'objectif est de comprendre l'impact des paramètres de nitruration ainsi que de mettre en relief les principales relations procédés/microstructures et procédés/propriétés. La microstructure est analysée par différentes techniques complémentaires MET, MEB et DRX. Il est observé une augmentation de l'épaisseur de la couche nitrurée ainsi qu'une précipitation de CrN et de diverses phases nitrurées (ϵ , γ' ou α'_N) en lien avec la température de traitement, formant une structure complexe en strates.

Les propriétés électrochimiques étudiées en eau de mer artificielle par voltammétrie et à partir du test Mott-Schottky montrent un impact, d'une part de la température de traitement sur le comportement à la corrosion, et d'autre part de la formation d'une couche de combinaison nitrurée à la surface des échantillons. Des liens ont ainsi pu être établis entre la structuration en strates de la couche nitrurée, sa nature et les propriétés de tenue à la corrosion. Des tests tribologiques ont également été menés permettant d'observer une amélioration sensible des propriétés de résistance à l'usure (dureté, tenue au frottement).

Mots-clés : Nitruration ionique ; Aciers inoxydables martensitiques ; Corrosion marine ; Tribologie

Abstract

The nitriding process of steels is a well known thermochemical surface treatment generally used for manufacturing components of type sprocket or gearings, requiring high superficial hardness. The aim of our present work is mainly focused on the optimizing of the nitriding treatment in order to understand the relationship between the metallurgical state and the marine corrosion resistance of nitrided martensitic stainless steels thanks to a multi-scale approach.

Nitriding were performed by a low temperature plasma treatment (Direct Current mode). The objective is to understand the relationship between the metallurgical state of the nitrided layer and its corrosion resistance thanks to a multi scale analysis and characterization. The evolution of microstructure is studied by electron microscopy (TEM and SEM) and X-ray diffraction. An increase of the thickness of the nitrided layer with temperature is observed and a precipitation of CrN and others nitrided phases (ϵ , γ' ou α'_N) in relation with temperature treatment for each alloys occurred.

The electrochemical properties of nitrided samples are assessed by voltametry test and Mott-Schottky test. The results highlight a thermal effect and an impact of the compound layers on resistance to pitting corrosion. Relations were established between different nitrided sublayers, their nature and the properties of corrosion resistance. Tribological tests have also been occurred, allow to observe a significant improvement in wear resistance properties (hardness, wear resistance).

Keywords: Ion Nitriding ; Martensitic stainless steels ; Marine corrosion ; Wear.