



HAL
open science

Nanocristallisation superficielle couplée à la nitruration plasma pour augmenter les propriétés de fatigue et d'usure d'alliages métalliques

Mahdi Chemkhi

► **To cite this version:**

Mahdi Chemkhi. Nanocristallisation superficielle couplée à la nitruration plasma pour augmenter les propriétés de fatigue et d'usure d'alliages métalliques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Technologie de Troyes, 2014. Français. NNT : 2014TROY0038 . tel-03358811

HAL Id: tel-03358811

<https://theses.hal.science/tel-03358811>

Submitted on 29 Sep 2021

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.

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Mahdi CHEMKHI

**Nanocristallisation superficielle
couplée à la nitruration plasma pour
augmenter les propriétés de fatigue et
d'usure d'alliages métalliques**

Spécialité :
Systèmes Mécanique et Matériaux

2014TROY0039

Année 2014

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES Spécialité : SYSTEMES MECANIQUES ET MATERIAUX

présentée et soutenue par

Mahdi CHEMKHI

le 10 décembre 2014

**Nanocristallisation superficielle couplée à la nitruration plasma pour
augmenter les propriétés de fatigue et d'usure d'alliages métalliques**

JURY

Mme C. RICHARD	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Président
Mme G. INGLEBERT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteuse
Mme G. PROUST	DOCTOR SENIOR LECTURER	Examineur
Mme D. RETRAINT	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Directrice de thèse
M. A. ROOS	MAITRE DE CONFERENCES - HDR	Directeur de thèse
M. H. SIDHOM	PROFESSEUR	Rapporteur

Personnalité invitée

Mme C. DEMANGEL	INGENIEUR R&D CRITT
-----------------	---------------------

Résumé

Le couplage des traitements de surface mécaniques et thermochimiques a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. L'objectif d'un tel couplage est l'amélioration des cinétiques de diffusion d'espèces chimiques résultant en une augmentation des profondeurs de diffusion, et/ou une diminution de la température du traitement thermochimique sur les matériaux prétraités mécaniquement. Dans cette thèse, le procédé SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) de nanocristallisation superficiel par déformation plastique sévère a été combiné avec la nitruration plasma sur un acier inoxydable 316L de qualité médicale. Ce procédé duplex permet une amélioration notable sur la capacité de diffusion de l'azote sous la surface de l'acier SMATé. Une étape intermédiaire entre le SMAT et la nitruration plasma a été proposée ; son rôle significatif pour la diffusion de l'azote a été démontré.

Ainsi, la comparaison des résultats obtenus après la nitruration plasma sur les échantillons SMATés avec ceux uniquement nitrurés a permis de constater une augmentation jusqu'à 60% de l'épaisseur des couches nitrurées. Par ailleurs, de nombreux moyens de caractérisation ont été mis en œuvre à travers divers essais mécaniques de fatigue et de tribologie. Un modèle numérique multi-échelle de diffusion a également été développé pour simuler les profils de concentration d'azote après traitement duplex. Les profils de concentration d'azote simulés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract

Coupled mechanical and thermochemical surface treatments have been the subject of much research effort in recent years. The goal of such a coupling is to improve diffusion kinetics leading to increased penetration depths, and/or to decrease the treatment temperature for mechanically pretreated materials. In this work, SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment), used to refine the grain size by severe plastic deformation, is combined with plasma nitriding of a 316L medical-grade stainless steel. This duplex process significantly improves nitrogen diffusion. An intermediate treatment between SMAT and plasma nitriding is also proposed and its significant effect on the nitrogen diffusion is demonstrated. Comparisons between nitrided-only samples and duplex-treated samples have shown up to 60% increase of the nitrided layer thickness.

In order to better understand the link between the generated microstructures and the mechanical fatigue and tribological responses, the samples have been characterised by many different techniques. Also, a multiscale numerical model of the diffusion process is proposed in order to simulate the nitrogen concentration profiles after duplex treatment. The simulated and experimental profiles correspond rather well.

Dédicaces

A mon père, Béchir Chemkhi

A ma mère, Rafika Rammeh

A mes sœurs et mes frères

A ma famille "étendue"

Remerciements

“Plus l’ascension est longue, plus la montée est difficile plus grande sera la satisfaction ... et plus magnifique sera la vue une fois au sommet. ”

Jigoro KANO

Je pense qu’il est toujours utile de rappeler que se lancer dans une thèse est un choix de s’investir dans une expérience professionnelle et humaine incroyablement enrichissante et passionnante. C’est aussi un chemin exigeant avec quelques périodes de découragement face aux obstacles, mais surtout le bonheur de les avoir surmontés. En ce qui me concerne, ce bonheur ne vient pas seulement de l’autosatisfaction d’avoir vaincu les innombrables problèmes que j’ai rencontrés le long de ces années de thèse, j’en retiens essentiellement les rencontres des personnes que j’ai eu le plaisir de côtoyer durant ces quelques années à Troyes. Et oui, puisque je suis en train d’écrire ces lignes alors que ce travail est terminé, je suis fier et ravi du chemin parcouru malgré les événements extérieurs l’ayant rendu parfois ardu. Cela me permet de ne pas oublier que je n’aurais jamais pu mener à terme ce travail sans le soutien et les encouragements de nombreuses personnes. Ainsi, je profite du début de ce rapport de thèse pour exprimer mes remerciements ainsi que toute ma reconnaissance à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

“ Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur ; elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries. ”

Marcel Proust

Mes premiers remerciements vont naturellement à mes deux directeurs de thèse, **Delphine RETRAINT**, Professeure à l’Université de Technologie de Troyes et **Arjen ROOS**, Maître de conférences à l’Université de Technologie de Troyes et également chercheur à l’Office National d’Etudes et de Recherches Aérospatiales de Paris (ONERA). Je voudrais leurs exprimer ma profonde gratitude et mon admiration pour leurs valeurs tant humaines que professionnelles dont ils ont fait preuve tout au long de cette thèse. J’ai énormément apprécié travailler à leur côté et malgré l’appréhension que j’ai à l’idée de voler de mes propres ailes, je pense être prêt à poursuivre ma carrière en me servant de la maturité et la confiance en moi que j’ai acquises grâce à eux deux. Merci de la gentillesse, la patience, la confiance et la liberté que vous m’avez accordées et surtout d’avoir cru en moi jusqu’au bout. Je voudrais aussi remercier chacun de mes directeurs individuellement. Je commence par ma co-directrice de thèse **Delphine** puisqu’elle a été la première à m’accueillir dans l’équipe LASMIS. Je suis très sensible à la confiance et la bienveillance dont elle a fait preuve dès mon encadrement lors de mon stage de Master jusqu’à la fin de ce travail de thèse. Je tiens à la remercier aussi en tant que directrice du projet NANOSURF, pour sa proposition du sujet de thèse, pour toutes les collaborations scientifiques qu’elle m’a permis d’avoir et les différentes conférences auxquelles j’ai pu assister durant ces années. Je tiens à remercier avec le même enthousiasme mon co-directeur de thèse **Arjen** pour m’avoir encouragé, conseillé et soutenu durant l’élaboration et surtout la rédaction de cette thèse. Je le remercie pour son optimisme, sa confiance mais surtout de m’avoir poussé jusqu’au bout malgré ses engagements avec l’ONERA.

Les remerciements suivant reviennent bien justement à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de juger mon travail de thèse. Je tiens à remercier Mme **Caroline RICHARD**, Professeure à l'université François Rabelais à Tours, pour avoir accepté de présider mon jury. Je suis très reconnaissant envers Mme **Geneviève INGLEBERT**, Professeure Emérite à l'Institut Supérieur de Mécanique de Paris et Mr **Habib SIDHOM**, Professeur à Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Tunis, qui m'ont fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail. Je voudrais remercier également, Mme **Gwénaëlle PROUST**, Dr. Senior lecturer à l'Université de Sydney en Australie, pour son aide dans la compréhension et l'utilisation de différentes techniques expérimentales (MET et EBSD) et pour sa participation au jury de cette thèse. Merci également à Mme **Clémence DEMANGEL**, Ingénieure R&D au Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie de Charleville-Mézières (CRITT), d'avoir suivi de près mon travail à travers son implication dans le projet NANOSURF et d'avoir participé à ce jury.

Je remercie également les membres de l'école doctorale de l'Université de Technologie de Troyes pour m'avoir accueilli et pour leur aide dans les démarches administratives. J'en profite aussi pour mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler dans la bonne ambiance au sein du LASMIS (Laboratoire de Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée). Je remercie l'ensemble de ses membres pour leur convivialité, leur gentillesse et leur soutien. Une pensée plus particulière à **Bruno, Emmanuelle, Guillaume, Laurent, Lydie, Nicole** et **Zhidan** pour nos différents échanges intéressants sur divers sujets. J'exprime ma reconnaissance aussi à **Benoît Panicaud**, Professeur à l'Université de Technologie de Troyes, pour son accompagnement et ses suggestions concernant la partie simulation de ce travail et pour le partage de son enthousiasme pour la recherche théorique ainsi qu'expérimentale. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Mr **Manuel François** Professeur et ancien directeur de notre laboratoire pour plusieurs discussions scientifiques enrichissantes et pour les différents conseils avisés qui m'ont fait grandement avancer ainsi que pour sa curiosité au sujet de mes expériences au laboratoire.

Un immense merci aussi pour tous mes amis avec qui j'ai partagé de très bons moments : **Abdel, Ahmed, Cathel, Céline, Chamsi, Dalí, Donato, Intissar, Léa, Lina, Jawad, Jawhar, Jérôme, Julie, Montacer, Sabrina, Sami, Souhail**, et **Yassine** pour leurs aide et leur soutien inépuisable durant mes années passées à Troyes. Je n'oublie pas les personnes en Tunisie dont l'amitié m'accompagne aussi depuis plusieurs années maintenant : **Aws, Bilel, Imen, Jawher, Tarek, Mahmoud, Marwa, Nasira, Samar, Sameh** et **Yosr** malgré l'éloignement ont su être présents d'une manière ou d'une autre et cela a vraiment été nécessaire. Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner une personne très chère qui malheureusement n'a pas pu voir l'aboutissement de mon travail. Une pensée émue à toi mon ami "**Slim**", tu demeureras dans mon cœur à jamais !

Apparemment, les mots les plus simples sont les plus forts, ainsi je n'oublierai jamais le soutien de ma famille. Malgré mon éloignement, leur soutien, leur amour, leur confiance m'ont permis de me dépasser et fournir le meilleur de moi-même pour arriver là où je suis. Je profite de ces lignes pour adresser une affection particulière à mon Père **Béchir** qui m'a toujours permis de faire ce que je voulais faire et m'a toujours donné les moyens de le faire. Merci à toi pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Je remercie également les familles **Afess, Daoud, Hlioui, Kaabi, Karay, Sbaa** et **Shili** pour leur aide et leur soutien. Je remercie aussi tous les membres de ma famille « étendue » et tous ceux qui ont pensé à moi très fort le jour de ma soutenance et qui se reconnaîtront forcément. Enfin, une pensée aussi à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation (tous cycles confondus), je ne vous oublie pas et je vous serai éternellement reconnaissant.

Plan de thèse

Résumé & Abstract.....	2
Remerciements	4
Plan de thèse.....	6
Introduction générale.....	12
Chapitre I : État de l'art et objectif de l'étude	
I.1 Contexte de l'étude	17
I.2 Matériau de l'étude : acier inoxydable austénitique	18
I.2.1 Etat métallurgique et propriétés caractéristiques	18
I.2.2 Mécanismes de durcissement.....	19
I.3 Synthèse bibliographique sur les traitements de surfaces mécaniques et thermochimiques	20
I.3.1 Panorama des différents procédés de traitement opérant par déformation plastique sévère	20
I.3.2 Le procédé SMAT comme traitement de nanocristallisation superficielle	22
I.3.2.1 Principe.....	22
I.3.2.2 Techniques de réglage du procédé SMAT	22
I.3.2.3 Mécanismes de formation des nanostructures	24
I.3.2.4 Comportement mécanique des matériaux nanostructurés.....	27
I.3.3 Panorama des différents traitements thermochimiques : la nitruration.....	29
I.3.3.1 Introduction.....	29
I.3.3.2 Nitruration en bain de sel.....	29
I.3.3.3 Nitruration gazeuse	30
I.3.3.4 Nitruration Plasma	30
I.3.3.5 Nitruration ionique par écran actif.....	30
I.3.3.6 Nitruration assistée par plasma pulsé.....	30
I.3.3.7 Avantages et limitations de la nitruration plasma	31
I.3.3.8 Conclusion	32
I.3.4 Le procédé de nitruration ionique comme traitement thermochimique de surface	32
I.3.4.1 Principe.....	32
I.3.4.2 Mécanismes de formation des couches nitrurées	33
I.3.4.3 Effet des paramètres de la nitruration plasma	34
I.4 Influence des traitements de surfaces sur les propriétés de fatigue et de la tribologie	38
I.4.1 Introduction.....	38

I.4.2 Influences des traitements de surface sur la fatigue des matériaux	39
I.4.2.1 Suite à des traitements mécanique de surface	39
I.4.2.2 Suite à des traitements thermochimiques	41
I.4.3 Influences des traitements de surface sur les propriétés tribologiques.....	42
I.4.4 Conclusion	44
I.5 Couplage des traitements mécaniques avec les traitements thermochimiques.....	45
I.6 Conclusion.....	48
 Chapitre II : Etude expérimentale et mise au point de la nanocristallisation superficielle (SMAT) et de la nitruration ionique	
II.1 Introduction	51
II.2 Techniques de caractérisation.....	51
II.3 Mise au point des procédés SMAT et de nitruration plasma	52
II.3.1 Traitement mécanique de nanocristallisation superficielle : SMAT.....	52
II.3.1.1 Introduction.....	52
II.3.1.2 Les paramètres du procédé SMAT	52
II.3.1.3 Caractérisation du traitement SMAT par la technique des plans d'expériences	53
II.3.1.4 Réglage optimal des paramètres du SMAT	61
II.3.1.5 Conclusion	61
II.3.2 Traitement de nitruration ionique plasma.....	62
II.3.2.1 Introduction.....	62
II.3.2.2 Choix et réglage des paramètres de la nitruration plasma	62
II.3.2.3 Conclusion	63
II.4. Vérification de la stabilité de la nanostructure générée par SMAT avec la température	64
II.4.1 Introduction.....	64
II.4.2 Evolution de la micro-dureté en fonction du temps de recuit à 425°C.....	64
II.4.3 Caractérisation par EBSD de l'évolution de la microstructure (nanostructure) en fonction du temps de recuit à 425°C	65
II.4.4 Caractérisation par MET de l'évolution de la nanostructure en fonction du temps de recuit à 425°C	66
II.4.5 Mesure de la taille de grains suite aux sollicitations thermiques	67
II.4.6 Conclusion	67
II.5 Conclusion.....	68
 Chapitre III : Caractérisation du traitement duplex « nanocristallisation superficielle (SMAT) avec la nitruration ionique »	
III.1 Introduction	71

III.2 Protocole de couplage des deux traitements	71
III.2.1 Première étape : nanocristallisation superficielle par SMAT.....	71
III.2.2 Deuxième étape : traitement intermédiaire.....	72
III.2.3 Troisième étape : nitruration plasma.....	74
III.3 Mise au point du couplage des deux traitements : étude préliminaire.....	75
III.3.1 Introduction.....	75
III.3.2 Influence des traitements sur les épaisseurs des couches nitrurées.....	75
III.3.3 Evolution de la micro-dureté.....	76
III.3.4 Microstructure et phases en présence.....	78
III.3.5 Evaluation de la concentration d'azote.....	80
III.3.6 Discussion.....	82
III.4 Caractérisation du couplage de deux traitements par technique des plans d'expériences	85
III.4.1 Introduction.....	85
III.4.2 Expérimentations et domaine de validité des expériences	85
III.4.3 Analyse globale des résultats expérimentaux.....	86
III.4.3.1 Evaluation quantitative de la concentration d'azote (profils SDL).....	86
III.4.3.2 Evolution de la micro-dureté.....	87
III.4.3.3 Diffraction des rayons X	88
III.4.4 Analyse mathématique et graphique des résultats d'essais.....	90
III.4.4.1 Influence des paramètres sur l'épaisseur de la couche de diffusion d'azote	90
III.4.4.2 Influence des paramètres sur la micro-dureté.....	91
III.4.5 Relation entre l'épaisseur de la couche nitrurée et la micro-dureté.....	93
III.4.6 Conclusion partielle.....	94
III.5. Conclusion.....	95
Chapitre IV : Simulation de la concentration d'azote au sein des aciers austénitiques	
IV.1 Introduction	100
IV.2 Présentation du modèle : approche physique.....	100
IV.2.1 Aspects généraux.....	100
IV.2.2 Équations fondamentales de la diffusion.....	101
IV.2.3 La diffusion dans une approche par transition d'échelles	102
IV.2.4 Description des hypothèses du modèle.....	105
IV.2.5 Thermodynamique de la formation des couches nitrurées par diffusion	107
IV.2.6 La distribution des tailles de grains suite au SMAT.....	109
IV.2.6.1 Distribution linéaire par morceaux	109

IV.2.6.2 Distribution parabolique	110
IV.2.7 Approximation de la diffusion effective par différents modèles	111
IV.2.7.1 Introduction	111
IV.2.7.2 Modèles parallèle et série	111
IV.2.7.3 Modèle de « Hashin-Shtrikman »	112
IV.2.7.4 Modèle « Auto-cohérent »	113
IV.2.7.5 Modèle « géométrique »	114
IV.2.7.6 Comparaison des modèles d'homogénéisation	114
IV.2.7.7 Conclusion	114
IV.3 Aspects numériques du modèle	115
IV.3.1 Discrétisation spatiale	115
IV.3.2 Discrétisation temporelle	115
IV.3.3 Schéma de résolution numérique du modèle	115
IV.3.4 Organigramme des différentes étapes de calculs du modèle	117
IV.4 Analyse de sensibilité et influence des paramètres du modèle	119
IV.4.1 Introduction	119
IV.4.2 Données d'entrée du modèle de simulation	119
IV.4.3 Influences de quelques paramètres du modèle sur la simulation	120
IV.4.3.1 Influence des modèles de transition d'échelles	120
IV.4.3.2 Influence du profil de taille des grains	120
IV.4.3.3 Influence de la durée du traitement	122
IV.4.5 Conclusion	122
IV.5 Confrontation des simulations aux expériences	122
IV.6 Conclusion	124
Chapitre V : Etude des propriétés mécaniques de fatigue et de tribologie	
V.1 Introduction	127
V.2 Evaluation des performances en fatigue des échantillons SMATés	127
V.2.1 Introduction	127
V.2.2 Présentation des dispositifs expérimentaux	128
V.2.2.1 Essais de fatigue en flexion rotative	128
V.2.2.2 Essais de fatigue en traction-compression	129
V.2.3 Caractérisation mécanique des éprouvettes de fatigue : pré-étude	130
V.2.3.1 Micro-dureté	131
V.2.3.2 Contraintes résiduelles en surface	131

V.2.3.3 Comportement en traction	132
V.2.4 Résultats et analyses	133
V.2.4.1 Comportement en fatigue en flexion rotative	133
V.2.4.2 Comportement en fatigue en traction-compression	133
V.2.4.3 Conclusion	135
V.3 Etude du comportement tribologique de l'acier inoxydable après le traitement duplex SMAT/nitruration.....	135
V.3.1 Introduction	135
V.3.2 Description du dispositif expérimental	136
V.3.3 Résultats et analyses	136
V.3.3.1 Evolution du coefficient de frottement en mouvement rotatif.....	137
V.3.3.2 Evolution du coefficient de frottement en mouvement linéaire alternatif.....	139
V.3.3.3 Evaluation de l'usure.....	140
V.3.4 Discussion.....	143
V.3.5 Conclusion.....	147
V.4 Conclusion	148
Conclusions et perspectives	149
Références bibliographiques.....	152
Annexes.....	168
Annexe A : Techniques de caractérisation	169
A.1 Micrographie Optique (MO)	169
A.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	170
A.2.1 Analyse des électrons secondaires (SE)	170
A.2.2 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)	170
A.2.3 Spectromètre de rayons X dispersif en énergie (EDS)	170
A.3 Microscopie électronique à transmission (MET)	171
A.4 Diffraction des rayons X	171
A.5 Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)	173
A.6 Micro-dureté Vickers.....	174
A.7 L'interférométrie de Speckle et méthode du trou incrémentale	174
Annexe B : Résultats des analyses par X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).....	176
B.1 Introduction.....	176
B.2 Équipement utilisé	176
B.3 Résultats et discussions.....	177

Annexe C : Tribologie.....	179
C.1 Introduction.....	179
C.2 Différentes configurations de contact	179
C.3 Mécanismes de frottement.....	180
C.4 Les principaux modes d'usure	181
C.4.1 Usure par abrasion	182
C.4.2 Usure par adhésion	183
C.4.3 Usure par fatigue.....	183
C.4.4 Usure par réaction tribochimique.....	184
Annexe D : Comportement des éprouvettes « écroui » en fatigue en flexion rotative.....	185

Introduction générale

Grâce à la recherche de nouveaux matériaux et de procédés de fabrication et de traitement, les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux ne cessent d'être améliorées. Les zones superficielles de ces matériaux sont généralement les parties les plus vulnérables, puisqu'elles sont exposées directement aux efforts monotones ou cycliques de friction, d'usure ou encore de corrosion. De ce fait, les propriétés surfacique des matériaux conditionnent souvent la durée de vie de la structure entière. Dans ce contexte, l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques des surfaces des matériaux constitue un défi qui suscite l'intérêt des chercheurs aussi bien sur le plan académique qu'industriel. Parmi les solutions les plus adaptées dans la littérature figurent les méthodes de traitements de surfaces thermiques, mécaniques ou thermo-chimiques. La plupart de ces procédés confèrent aux structures des propriétés qui varient depuis leurs surfaces jusqu'au cœur. Bien que la littérature propose déjà une large panoplie de traitements de surface, il est toujours souhaitable de maîtriser de nouvelles voies afin d'améliorer encore les performances des matériaux.

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'inscrit dans ce cadre et se veut donc une aide à l'amélioration des propriétés mécaniques d'un acier inoxydable 316L F138 de grade médical, à travers la combinaison de deux traitements de surface existants qui sont le SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) et la nitruration plasma. Le principe du procédé SMAT repose sur l'impact de billes sur un matériau à traiter de façon à générer une nanostructure cristalline sur une épaisseur de quelques dizaines de micromètres sous la surface du matériau. Ce procédé est une nouvelle technique originale développée au Laboratoire des Systèmes Mécaniques et d'Ingénierie Simultanée (LASMIS) de l'Université de Technologie de Troyes (UMR 6281) qui permet d'améliorer les propriétés d'un matériau. Son faible coût associé à sa rapidité d'exécution et à son efficacité en font un procédé d'élaboration et de synthèse de nanostructures tout à fait intéressant et novateur. Le couplage de ce traitement avec la nitruration plasma permettrait d'obtenir de meilleurs résultats qu'en utilisant un seul traitement. En outre, la grande fraction volumique de joints de grains générés pendant le traitement SMAT devrait en effet permettre une meilleure diffusion de l'azote, sur une épaisseur plus importante. Le couplage de ces deux procédés devrait permettre de réduire la température de traitement de nitruration tout en améliorant les propriétés d'usure du matériau traité. Ainsi, les premiers objectifs de cette thèse sont d'explorer l'effet du traitement préalable de génération de nanostructures superficielles par déformation plastique sévère (SMAT) pour améliorer, par la suite, les performances de la nitruration plasma, de comprendre les mécanismes impliqués au niveau microstructural, et de décrire le comportement mécanique suite à ces traitements. Un autre objectif est de faire une étude numérique afin de simuler la diffusion de l'azote dans les couches nanostructurées.

Ainsi, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier présente le contexte de l'étude et une synthèse bibliographique sur les traitements de surfaces mécaniques et thermo-chimiques, et sur leurs effets sur des matériaux différents. Ensuite, quelques travaux récents de la littérature sur le couplage des traitements de nanocristallisation superficielle avec des traitements thermo-chimiques sont présentés et commentés. Le deuxième chapitre regroupe les descriptions des caractéristiques du

matériau, de la mise au point du procédé SMAT et de la nitruration plasma. De plus, afin de régler les paramètres opératoires de ces deux procédés une analyse de l'influence des paramètres de traitement SMAT est proposée, et l'identification des principaux paramètres influents de la nitruration plasma est effectuée en se basant sur la littérature. Ce chapitre est complété par l'étude de la stabilité des nanostructures générées par SMAT soumises aux sollicitations thermiques associées à la nitruration plasma. Le troisième chapitre commence par détailler le protocole du couplage des deux traitements, suivi par les premiers résultats d'une étude préliminaire de la mise au point de ce traitement duplex et des différentes caractérisations entreprises. Une troisième partie propose une analyse plus approfondie du couplage avec des conditions de traitement différentes, comme la température et l'intensité du traitement SMAT. Dans le quatrième chapitre, une étude numérique basée sur les lois de Fick et l'analyse de Boltzmann-Matano est présentée, en utilisant une démarche multi-échelles visant à modéliser la diffusion de l'azote dans la couche nanostructurée pour prédire la concentration en azote en fonction de la profondeur. L'influence des paramètres d'entrée du modèle est discutée et les simulations sont confrontées aux résultats expérimentaux issus du troisième chapitre. Enfin, le cinquième chapitre, est consacré à l'étude de l'influence du SMAT sur le comportement mécanique des éprouvettes de fatigue en flexion rotative et en traction-compression, et les performances du traitement duplex en tribologie. Celles-ci sont étudiées à travers l'évolution du coefficient de frottement et du taux d'usure en mouvement alternatif et rotatif. Celles-ci sont étudiées à travers l'évolution du coefficient de frottement et du taux d'usure en mouvement alternatif et rotatif. Pour terminer, un bilan de ces travaux est fait à travers une conclusion générale, reprenant les principaux apports de la thèse et ouvrant quelques perspectives.

Chapitre I : État de l'art et objectif de l'étude

Chapitre I: État de l'art et objectif de l'étude

Sommaire I

I.1 Contexte de l'étude	17
I.2 Matériau de l'étude : acier inoxydable austénitique	18
I.2.1 Etat métallurgique et propriétés caractéristiques	18
I.2.2 Mécanismes de durcissement	19
I.3 Synthèse bibliographique sur les traitements de surfaces mécaniques et thermochimiques	20
I.3.1 Panorama des différents procédés de traitement opérant par déformation plastique sévère	20
I.3.2 Le procédé SMAT comme traitement de nanocristallisation superficielle	22
I.3.2.1 Principe	22
I.3.2.2 Techniques de réglage du procédé SMAT	22
I.3.2.3 Mécanismes de formation des nanostructures	24
I.3.2.4 Comportement mécanique des matériaux nanostructurés.....	27
I.3.3 Panorama des différents traitements thermochimiques : la nitruration.....	29
I.3.3.1 Introduction.....	29
I.3.3.2 Nitruration en bain de sel.....	29
I.3.3.3 Nitruration gazeuse	30
I.3.3.4 Nitruration Plasma	30
I.3.3.5 Nitruration ionique par écran actif.....	30
I.3.3.6 Nitruration assistée par plasma pulsé.....	30
I.3.3.7 Avantages et limitations de la nitruration plasma	31
I.3.3.8 Conclusion	32
I.3.4 Le procédé de nitruration ionique comme traitement thermochimique de surface	32
I.3.4.1 Principe.....	32
I.3.4.2 Mécanismes de formation des couches nitrurées	33
I.3.4.3 Effet des paramètres de la nitruration plasma	34
I.4 Influence des traitements de surfaces sur les propriétés de fatigue et de la tribologie	38
I.4.1 Introduction.....	38
I.4.2 Influences des traitements de surface sur la fatigue des matériaux	39
I.4.2.1 Suite à des traitements mécanique de surface	39
I.4.2.2 Suite à des traitements thermochimiques	41
I.4.3 Influences des traitements de surface sur les propriétés tribologiques.....	42
I.4.4 Conclusion	44

I.5 Couplage des traitements mécaniques avec les traitements thermochimiques.....	45
I.6 Conclusion.....	48

I.1 Contexte de l'étude

Il est souvent nécessaire d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des surfaces des matériaux pour répondre au mieux aux exigences multiples qu'imposent les conditions de leur mise en service dans plusieurs secteurs industriels tels que l'aéronautique, l'énergie ou l'automobile. Dans cette thèse, l'attention est portée sur un traitement de surface mécanique, Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT), et un traitement thermochimique (nitruration plasma), et surtout sur le couplage entre les deux, dans le but d'améliorer la dureté, la durée de vie en fatigue et la résistance à l'usure d'un acier inoxydable austénitique. Les aciers inoxydables austénitiques trouvent leurs applications dans plusieurs secteurs industriels surtout là où la résistance à la corrosion est une contrainte forte, notamment dans le domaine biomédical. Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet régional Contrat Plan Etat Région (NANOSURF, 2008-2013), coordonné par l'Université de Technologie de Troyes (UTT) et rassemblant plusieurs partenaires industriels et universitaires et centres techniques tels que le laboratoire d'Ingénierie et Sciences des Matériaux LISM de Reims (URCA), le CRITT-MDTS, le CTIF, ou encore ULTRA RS. L'objectif du projet Nanosurf était d'étudier et de développer le procédé de nanocristallisation superficielle (SMAT) dans le but d'appliquer ce procédé à la réalisation de pièces industrielles, en particulier de prothèses orthopédiques.

Les prothèses orthopédiques sont des dispositifs artificiels qui permettent aujourd'hui de remplacer des parties du corps qui ont été endommagées ou n'ont pas pu se développer [Parker, 1998]. Par exemple, les articulations métalliques peuvent être implantées dans le corps humain en remplacement d'une articulation défaillante. Elles sont généralement constituées de deux parties ancrées dans l'os et liées par un couple de pièces en mouvement relatif. La prothèse totale de hanche (PTH) est la prothèse orthopédique la plus couramment implantée [Dorr *et al.*, 1996]. C'est une copie de l'articulation sphérique originale de la hanche puisqu'elle est formée d'une sphère métallique ou en céramique, reliée à une tige fémorale fixée dans l'os du fémur qui est surmontée d'un col et d'une cavité (un cotyle) fixée à l'os de la hanche (bassin) par l'intermédiaire de vis ou de ciment. Un exemple est montré sur la figure I.1. La tige fémorale, le col et le cotyle peuvent être réalisés dans différents matériaux [Mckee *et al.*, 1996]. Pour que le matériau constituant puisse être utilisé en tant que biomatériau, il doit répondre à certains critères particuliers.

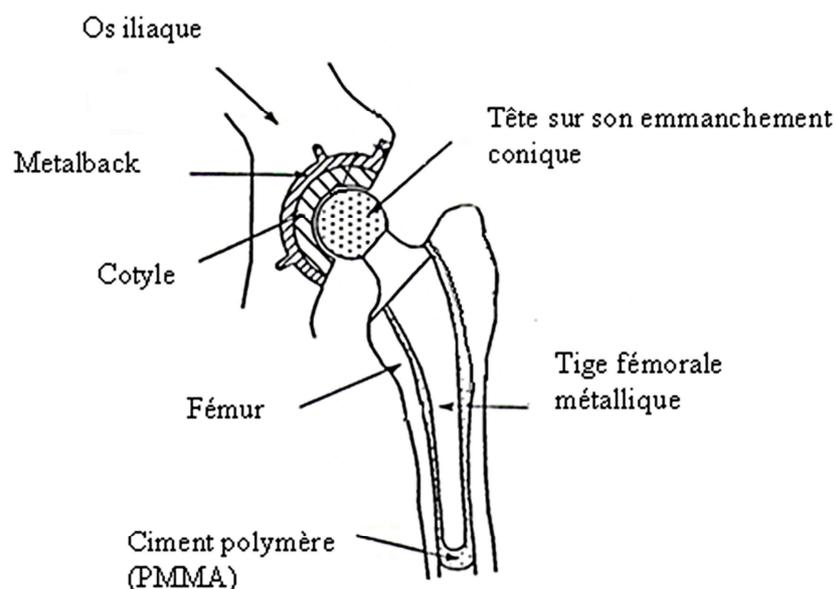


Figure I.1 : Prothèse totale de hanche [Lanroze, 2012].

En orthopédie, l'acier 316L, les alliages de cobalt-chrome et les alliages de titane sont les métaux les plus employés [Levesque et Mantovani, 2003]. Le matériau utilisé dans cette thèse est l'acier 316L ASTM F138, un matériau métallique implantable dans le corps humain grâce à son caractère inoxydable. Un de ses points négatifs et à améliorer est sa durée de vie qui reste limitée par sa dureté relativement faible et ses piètres performances en frottement. En conséquence, ces aciers peuvent se corroder, s'érafler et même se briser sous les contraintes imposées aux articulations porteuses. L'usure implique que les prothèses articulaires soient remplacées tous les dix-quinze ans, voire plus tôt. En effet, un enjeu majeur pour les concepteurs d'implants orthopédiques consiste à augmenter leur résistance à l'usure et à la fatigue, ainsi qu'à l'action combinée de ces deux phénomènes dans un milieu corrosif. Dans leur article, [Buhagiar *et al.*, 2006] soulignent le fait que peu ou pas de recherches ont été menées sur la modification de surface des aciers inoxydables austénitiques de qualité médicale, définies par la norme ASTM F138 et F1586. Les objectifs de cette étude sont d'une part, de déterminer l'effet d'un traitement préalable de génération de nanostructures superficielles par déformation plastique sévère (SMAT) pour améliorer ensuite les performances de la nitruration assistée par plasma sur un acier inoxydable austénitique utilisé pour des implants chirurgicaux. D'autre part, il serait intéressant d'approfondir les connaissances quant à la genèse des nanostructures et également l'évolution du champ de contraintes résiduelles au cours du traitement duplex.

I.2 Matériau de l'étude : acier inoxydable austénitique

I.2.1 Etat métallurgique et propriétés caractéristiques

Le matériau utilisé dans cette étude est un acier inoxydable austénitique polycristallin d'utilisation industrielle correspondant à la norme AFNOR X2CrNiMo18.14.3 (Norme AISI 316L-ASTM F138 et Norme ISO 5832-1). Il a été élaboré par la société Böhler Edelstahl et a été fourni sous la forme de barres forgées de diamètre 25 mm par la société ACNIS International à l'état hypereutecté afin d'obtenir une phase austénitique homogène. Pour l'étude, ces barres de diamètre 25 mm ont été découpées sous la forme de disques d'épaisseur 6 mm.

La composition chimique est donnée dans le tableau I.1, tandis que le tableau I.2 donne les caractéristiques mécaniques moyennes à 20°C. $R_{p0,2}$ est la limite d'élasticité à 0,2% d'allongement, R_m , A et Z sont respectivement la contrainte, l'allongement et la striction à la rupture.

Eléments	Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Cu	Ti	V
% Masse	48,4	0,013	1,7	0,26	0,17	0,003	17,37	2,80	14,52	0,088	0,08	<0,005	0,07

Tableau I.1 : Composition chimique de l'acier inoxydable X2CrNiMo18-14-3, 1.4404 (ou AISI316L suivant la norme US) suivant les spécifications fournies par Böhler Edehlstahl.

Les éléments d'alliage et le carbone influencent les caractéristiques mécaniques et agissent aussi sur l'austénisation de l'acier. Les éléments qui ont tendance à stabiliser la phase austénitique de l'acier (éléments à caractère gammagène) sont le Mn et le Ni, tandis que les éléments alphas sont le Si, le Cr et le V. De plus, cet acier n'est pas ferromagnétique, ce qui permet à des patients porteurs de ce type de matériau de se soumettre aux examens d'imagerie par résonance magnétique (IRM) [Levesque et Mantovani, 2003].

Propriétés mécaniques typiques : nuance X2CrNiMo18-14-3				
$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%) mini	Z (%)	Dureté (HB)
340 – 367	490 – 690	≥ 40	85	175 – 178

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques moyennes de l'acier inoxydable austénitique (données fournies par la société ACNIS International).

Afin de décrire les modifications qui seront induites par les deux traitements de surface étudiés dans cette thèse, il conviendra de caractériser la microstructure initiale de cet acier 316L ASTM F138. Ainsi, l'étude métallographique de l'acier a été effectuée à l'aide de deux microscopes, optique et numérique, ainsi que d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB). Avant toute observation, un polissage rigoureux a été mené jusqu'à atteindre un état poli-miroir de l'échantillon. Le protocole de polissage est effectué à l'aide d'une succession de papiers abrasifs SiC possédant les grades suivants : 320, 400, 800, 1000, 1200. Ensuite, des feutres pour pâte diamantée 6, 3 et 1 μm ont été utilisés pour éliminer toute trace de rayure introduite par les papiers abrasifs. Enfin, afin de mettre en évidence les joints de grains de la microstructure, les échantillons ont été électropolis grâce à la mise sous tension d'un électrolyte sous 6 V à l'aide d'une cathode en platine immergée avec l'échantillon dans une solution composée en volume de 50% d'acide chlorhydrique et de 50% d'acide nitrique. Il a été nécessaire d'optimiser le temps d'attaque pour révéler les joints de grains (figure I.2).

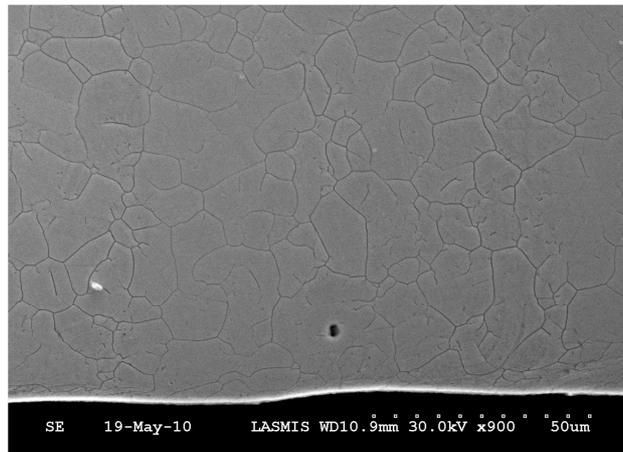


Figure I.2 : Images MEB en coupe transverse de l'échantillon brut en acier inoxydable 316L.

L'observation au MEB en coupe transverse de la figure I.2 présente l'état initial de l'acier étudié dans cette thèse. Cette observation ne révèle aucune modification notable de la microstructure entre la surface et le cœur du matériau puisque la taille des grains est similaire. De plus, aucune présence de précipités n'est détectable dans l'image.

I.2.2 Mécanismes de durcissement

Lorsque l'acier est soumis à un effort externe, une déformation plastique se produit à partir d'une valeur critique de la contrainte appliquée, la limite d'élasticité. La grandeur de la limite d'élasticité dépend de la composition de l'alliage et de sa microstructure et aussi de l'histoire thermo-mécanique de cet alliage. Ainsi, pour durcir un métal, autrement dit augmenter sa limite d'élasticité, il faut trouver les moyens de gêner le déplacement des dislocations. Les principaux mécanismes de durcissement possibles sont :

-le durcissement par écrouissage : correspond à une déformation résultant du mouvement des dislocations suivant certains systèmes de glissement. Le phénomène d'écrouissage se produit avec la création de nouvelles dislocations ainsi que leur interaction entre elles ce qui conduit à réduire leur mobilité.

-le durcissement par transformation de phase : dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, cela consiste à augmenter la température dans le domaine austénitique puis à effectuer un refroidissement rapide pour avoir un cycle de charge-décharge thermique. Cela permet le passage d'une phase austénitique de structure cubique à faces centrées (CFC) à une phase martensitique α de structure

tétraгонаle [Vigneron, 2009], souvent plus dure que l'austénite. Généralement, cette martensite formée par la transformation de l'austénite est répartie au sein de l'austénite sous forme de petits amas.

- le durcissement par atomes en solution solide : la présence d'éléments d'alliage en insertion ou en substitution dans le réseau cristallin conduit à un durcissement. Dans le cas des aciers, les éléments d'addition Mn, Si, Cr, Ni, Mo et Ti sont des solutés substitutionnels tandis que le carbone et l'azote sont des solutés d'insertion.

- le durcissement par diminution de la taille moyenne des grains : ce type de durcissement obéit à la relation semi-empirique de Hall et Petch; la valeur de la limite d'élasticité macroscopique augmente de façon systématique lorsque la taille de grains diminue (jusqu'à une taille limite). Cette relation s'exprime par :

$$R_{p0.2} = R_0 + \frac{k_p}{\sqrt{d}} \quad (I.1)$$

avec $R_{p0.2}$ la limite d'élasticité du matériau et R_0 et k_p des constantes du matériau et d est la taille moyenne des grains.

1.3 Synthèse bibliographique sur les traitements de surfaces mécaniques et thermo-chimiques

L'amélioration des propriétés mécaniques de l'acier par un traitement de surface peut se faire par différentes voies : thermique, thermo-chimique ou mécanique. Ces traitements augmentent la dureté en surface que ce soit par écrouissage ou par transformation de phase. Cette augmentation de dureté favorise la résistance à l'usure et à la fatigue. L'efficacité d'un traitement ou d'un autre est souvent jugée sur l'épaisseur des couches durcies et les niveaux de contraintes résiduelles superficielles de compression. Ces dernières améliorent significativement la durée de vie des pièces en fatigue car les contraintes de compression ralentissent la propagation des fissures amorcées généralement en surface [Meguid et Chee, 1983]. Par la suite, une brève synthèse bibliographique de certains traitements de surface thermo-chimiques et mécaniques appliqués aux aciers est présentée.

1.3.1 Panorama des différents procédés de traitement opérant par déformation plastique sévère

Ces dernières années, des efforts ont été menés vers l'amélioration de la synthèse de métaux nanocristallins. Dans la littérature, il existe plusieurs techniques qui font appel à des déformations plastiques sévères (Severe Plastic Deformation, ou SPD). Dans cette partie, une présentation non exhaustive de ces procédés pour l'introduction de larges déformations plastiques, est illustrée sur la figure I.3.

N'importe quel moyen permettant l'introduction de larges déformations plastiques dans les métaux peut mener à la réduction de la taille des grains. Pour ne pas surcharger cette partie, trois méthodes opérant par déformations plastiques sévères ont été retenues : torsion sous haute pression (High Pressure Torsion, ou HPT), mécanosynthèse (en anglais « ball milling ») et grenailage par air comprimé (en anglais « air blast shot peening »), mais une analyse plus complète de l'influence de ces techniques sur la microstructure est présentée par [Umemoto, 2003].

Dans le procédé HPT, le matériau est déformé par cisaillement pur. Il est placé entre deux matrices dont une tourne sur elle-même. Il a l'avantage de produire des grains de tailles exceptionnellement petites et très souvent dans le domaine nanométrique (<100 nm). Il peut aussi s'appliquer sur des

matériaux fragiles tels que des intermétalliques ou des semi-conducteurs. Néanmoins, le HPT a le désavantage de produire des échantillons dont les dimensions sont généralement très petites, avec des diamètres de disque maximum de l'ordre de 20 mm et des épaisseurs de 1 mm.

Le montage de la mécanosynthèse est présenté sur la figure I.3.a. C'est un procédé permettant de déformer plastiquement des matériaux sous forme de particules (ou poudres) avec des déformations répétées par l'intermédiaire de billes. Dans certaines conditions, ce procédé permet de produire des matériaux nanostructurés [Zhou *et al.*, 2003]. La subdivision des grains du matériau initial est obtenue par déformations successives et répétées des particules de poudres à travers des billes jusqu'à ce que la composition souhaitée soit atteinte.

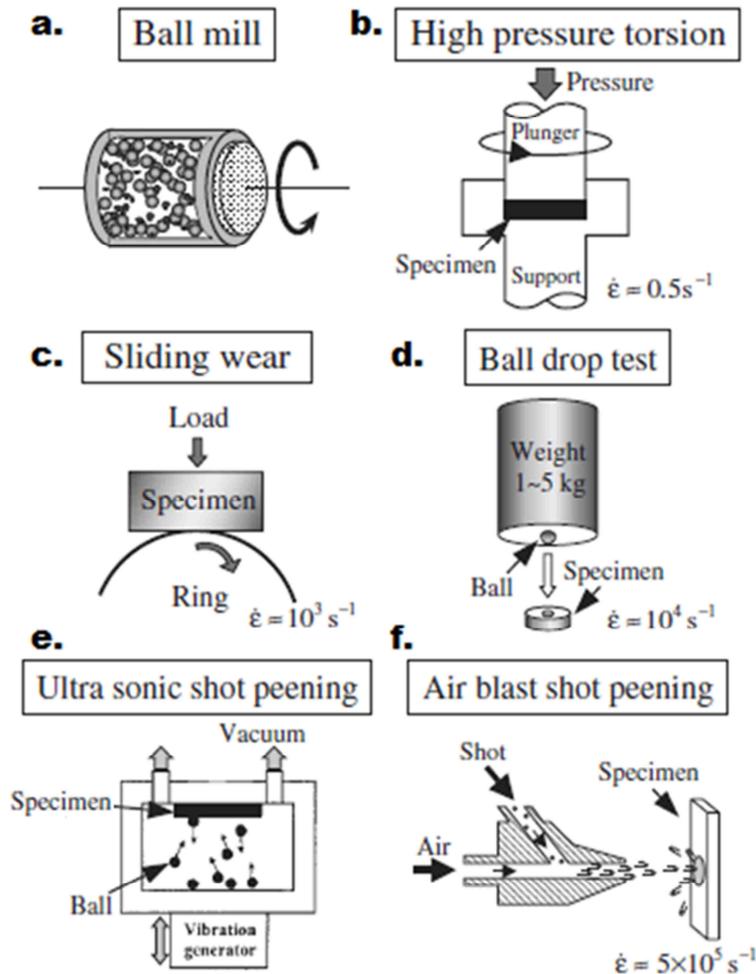


Figure I.3 : Exemples de procédés de déformation plastique sévère pour produire des matériaux nanostructurés [Umemoto, 2003].

La technique de grenaillage par air comprimé utilise l'air pour propulser les billes à travers une buse (cf. figure I.3.f). Cette technique présente l'intérêt d'être maniable et automatisable. Les paramètres sont bien maîtrisés. Elle propose un jet de billes directionnel. Ce procédé est ainsi utilisé pour des pièces à géométrie complexe ou pour des zones peu accessibles (surfaces intérieures). Plusieurs procédés de synthèse de métaux nanocristallins ont été étudiés ces dernières années [Umemoto, 2003]. Le procédé utilisé dans cette étude pour générer une nanostructure superficielle est le SMAT dont le principe fait l'objet du paragraphe suivant.

I.3.2 Le procédé SMAT comme traitement de nanocristallisation superficielle

I.3.2.1 Principe

Le procédé SMAT est un traitement de surface dont le principe est l'obtention d'une couche superficielle nanocristalline suite à des déformations plastiques sévères aléatoires et cycliques. Le principe de ce procédé (voir figure I.4) repose sur la mise en mouvement de billes parfaitement sphériques grâce à un dispositif vibrant (sonotrode) à l'aide d'un générateur par ultrasons (20 kHz). Les impacts multiples de ces billes sur la surface du matériau à traiter engendrent des déformations plastiques sévères, et après un certain temps de traitement une nouvelle structure à grains de taille nanométrique apparaît à la surface. Au cours du traitement, suite à des déformations plastiques sévères qui développent des incompatibilités de déformations, les échantillons présentent un double gradient de contraintes en profondeur et en surface. Cette mise sous contrainte engendrée peut être schématisée comme le montre la figure I.4. Les principaux paramètres de réglage du procédé sont le temps de traitement, le diamètre des billes, le nombre de billes, l'amplitude des vibrations et la température.

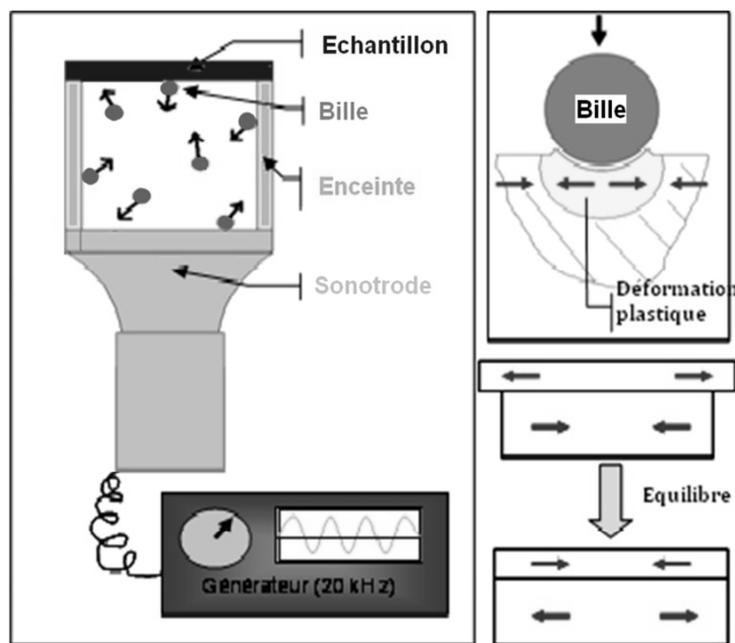


Figure I.4 : Principe du traitement SMAT.

I.3.2.2 Techniques de réglage du procédé SMAT

Comme le procédé SMAT dépend d'une multitude de paramètres, le réglage de ces derniers est assez délicat. De plus, si ces paramètres peuvent augmenter l'énergie cinétique des billes lors de l'impact alors, ce sont des facteurs importants et susceptibles d'influencer le comportement du matériau traité par la suite vis-à-vis de la nitruration. Par conséquent, dans le but de régler les paramètres, l'intensité Almen et le taux de recouvrement peuvent être des méthodes de caractérisation du SMAT. En revanche, ces deux paramètres seuls ne garantissent pas le contrôle et la génération des nanostructures. En conséquence, d'autres techniques seront utilisées par la suite pour la vérification de cette étape.

I.3.2.2.a Intensité Almen, courbe de saturation

La flèche Almen (ou intensité Almen) est définie et standardisée par les normes américaines. C'est un repère technologique mis au point par Almen (General Motors, USA) et universellement adopté (Norme AFNOR NFL 06-832). Les normes définissent trois types d'éprouvettes N, A, C, qui diffèrent uniquement par leur épaisseur.

Le test consiste à utiliser une éprouvette plane dite aussi « éprouvette Almen » bridée sur un support et soumise aux impacts des billes, comme illustré sur la figure I.5. Après libération de son support, l'éprouvette présente une flèche qui résulte des contraintes résiduelles introduites. La mesure de cette flèche à l'aide d'un comparateur permet de caractériser l'opération de grenailage et ici, de notre système de traitement SMAT, par la « flèche Almen » relevée (figure I.5).

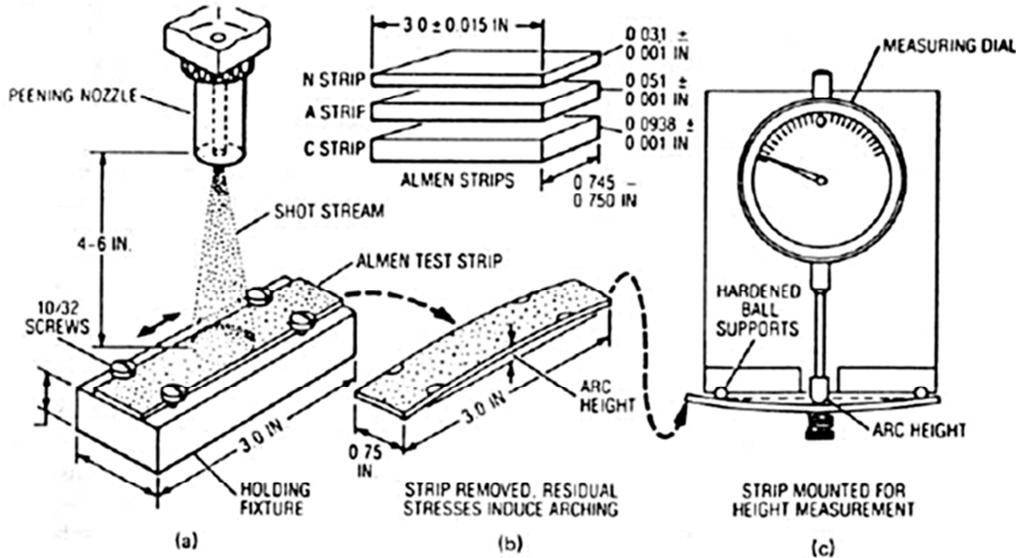


Figure I.5 Schéma du montage pour le contrôle par éprouvettes Almen [Cornet et Deville, 1998].

La courbe d'évolution de la flèche Almen (dite aussi de saturation) en fonction du temps de traitement a une forme générale typique comme celle représentée sur la figure I.6. Le temps de saturation est défini comme le temps t nécessaire pour atteindre une flèche telle qu'en doublant le temps de traitement, soit $2T$, la flèche n'augmente pas de plus de 10%. La flèche Almen est un moyen de contrôle du réglage de la machine et permet de vérifier la reproductibilité des essais.

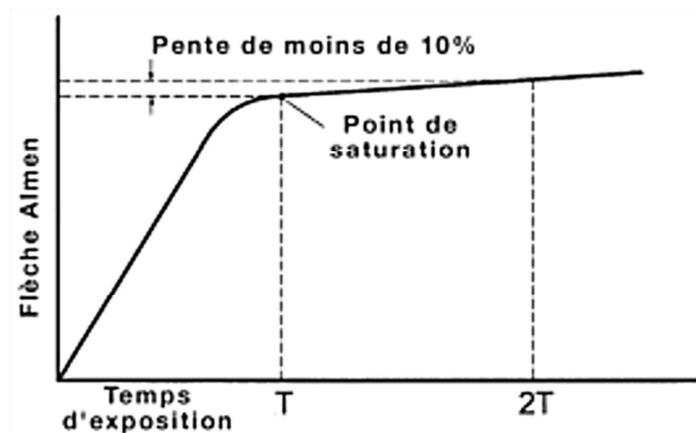


Figure I.6 Courbe typique de saturation de la flèche Almen [Cornet et Deville, 1998].

1.3.2.2.b Taux de recouvrement

Le taux de recouvrement est défini comme étant le rapport entre la surface impactée et la surface totale à traiter. Le taux de recouvrement joue un rôle important dans l'obtention de la nanostructure et dans la structure en sous-couche de l'échantillon traité. Un taux de 100% indique que la surface de la pièce est entièrement impactée mais cela ne signifie pas forcément que le matériau ait atteint son état de saturation d'écroutissage. Par exemple les taux de recouvrement en grenailage classique généralement

pratiqués dans l'industrie sont de l'ordre de 125 à 150% (temps de traitement correspondant à 1,5 fois le temps de traitement nécessaire pour obtenir un recouvrement de 100%) [Altenberger, 2005 – Roland, 2006], ce qui donne une profondeur affectée de l'ordre de 6-7 μm . Le traitement de nanocrystallisation demande des taux de recouvrement beaucoup plus importants.

1.3.2.3 Mécanismes de formation des nanostructures

Les sollicitations mécaniques multidirectionnelles localisées engendrées par les billes lors de ce traitement entraînent une forte déformation plastique locale. Cette déformation plastique introduit au sein du matériau un nombre important de défauts et permet d'atteindre un régime nanométrique en divisant les grains initiaux.

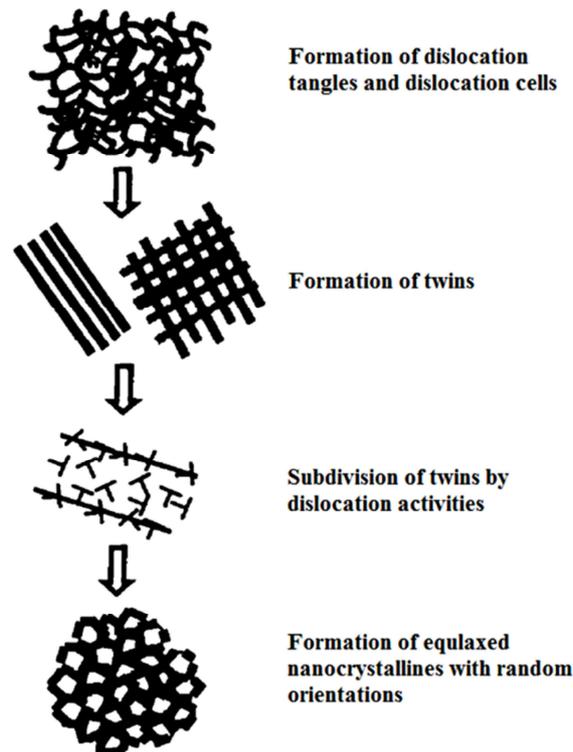


Figure I.7 : Les étapes de l'arrangement des dislocations et la formation des nanostructures induite par SMAT dans un acier austénitique 316L [Lu et lu, 2002].

Comme le montre la figure I.7, le processus de raffinement de la microstructure du matériau initial est progressif. Au cours de ce processus, d'après les travaux de [Lu *et al.*, 2004], les grains changent de forme et s'allongent suivant la direction de sollicitation et se subdivisent jusqu'à atteindre le régime nanométrique proche de la surface traitée. La formation de nouveaux joints de grains issus de l'arrangement des dislocations entre elles peut être décrite de la manière suivante : tout d'abord, la déformation plastique engendrée dans les grains initiaux par les impacts répétés et multidirectionnels des billes résulte en un regroupement des dislocations en murs de dislocations séparant des zones à faible densité de dislocations. Ensuite, sous l'effet des impacts suivants, les murs de dislocations sont transformés en sous-joints de grains à faible désorientation et en répartition aléatoire. Ces sous-joints de grains engendrés séparent les grains initiaux en des entités plus petites conduisant à la formation de grains de taille nanométrique, équiaxes et aux orientations cristallographiques complètement aléatoires.

En d'autres termes, c'est en fonction du couple déformation/vitesse de déformation que l'activité des dislocations aux sous-joints de grains est de plus en plus importante au cours du traitement (figure I.8).

Par conséquent, à des profondeurs plus faibles, c'est-à-dire pour des taux de déformations et des déformations très élevées, l'augmentation de la densité de macles et leurs intersections entraînent un raffinement considérable de la microstructure, donnant naissance à une couche nanostructurée.

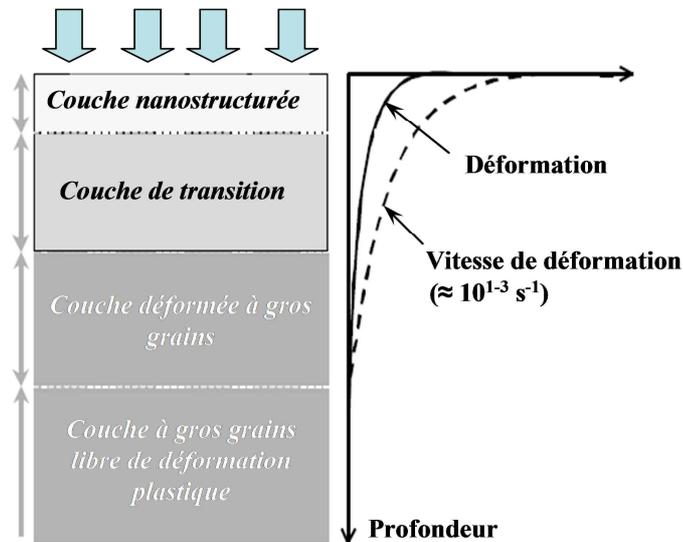


Figure I.8 : Illustration de l'évolution microstructurale ainsi que de la distribution de la déformation / vitesse de déformation au sein d'un matériau après traitement SMAT [Lu et Lu, 2004].

Les mécanismes de déformation d'un matériau dépendent entre autres de son énergie de défauts d'empilement et il en est de même pour les mécanismes de nanocristallisation des alliages métalliques. Généralement, le glissement des dislocations est le mode de déformation principal dans les matériaux à moyenne ou haute énergie de défauts d'empilement tels que le fer [Tao *et al.*, 1999, 2002] et l'aluminium [Wu, 2002]. Dans le cas de l'acier inoxydable austénitique [Zhang *et al.*, 2003], le mécanisme de déformation de ce dernier à faible énergie de défauts d'empilement, se fait par (par ordre de profondeur décroissant) :

Zone 1 : création de lignes de dislocations et de macles pour des zones ayant subi une faible déformation/taux de déformation plastique, c'est-à-dire en profondeur.

Zone 2 : en se rapprochant de la surface, des sous-structures apparaissent, formées par sub-divisions des grains austénitiques initiaux par intersections multidirectionnelles de macles, parfois accompagnées par des transformations de phases.

Zone 3 : en extrême surface des échantillons, la multiplication des macles et de leurs intersections entraînent un raffinement important de la microstructure donnant naissance à une couche nanostructurée constituée de nano-grains austénitiques. La formation de nanograins est attribuée à la forte déformation/taux de déformation plastique en surface entraînant une multiplication des macles.

Afin de confirmer les hypothèses du processus de raffinement de la microstructure décrites précédemment et d'obtenir des informations supplémentaires sur les mécanismes de déformation au cours du traitement de nanocristallisation superficielle SMAT, [Roland, 2006 – Roland *et al.*, 2007] ont réalisé des analyses au MET (Microscope Electronique à Transmission) à différentes profondeurs (en extrême surface, à 50 μm de profondeur et à des profondeurs plus importantes, proche du matériau à cœur) sur des éprouvettes en acier 316L. L'utilisation du MET (figure I.9) permet d'observer la microstructure à des échelles au moins mille fois plus petites qu'en microscopie optique et la figure de diffraction associée à ces clichés peut mettre en évidence les orientations cristallographiques et les transformations de phases induites par le traitement.

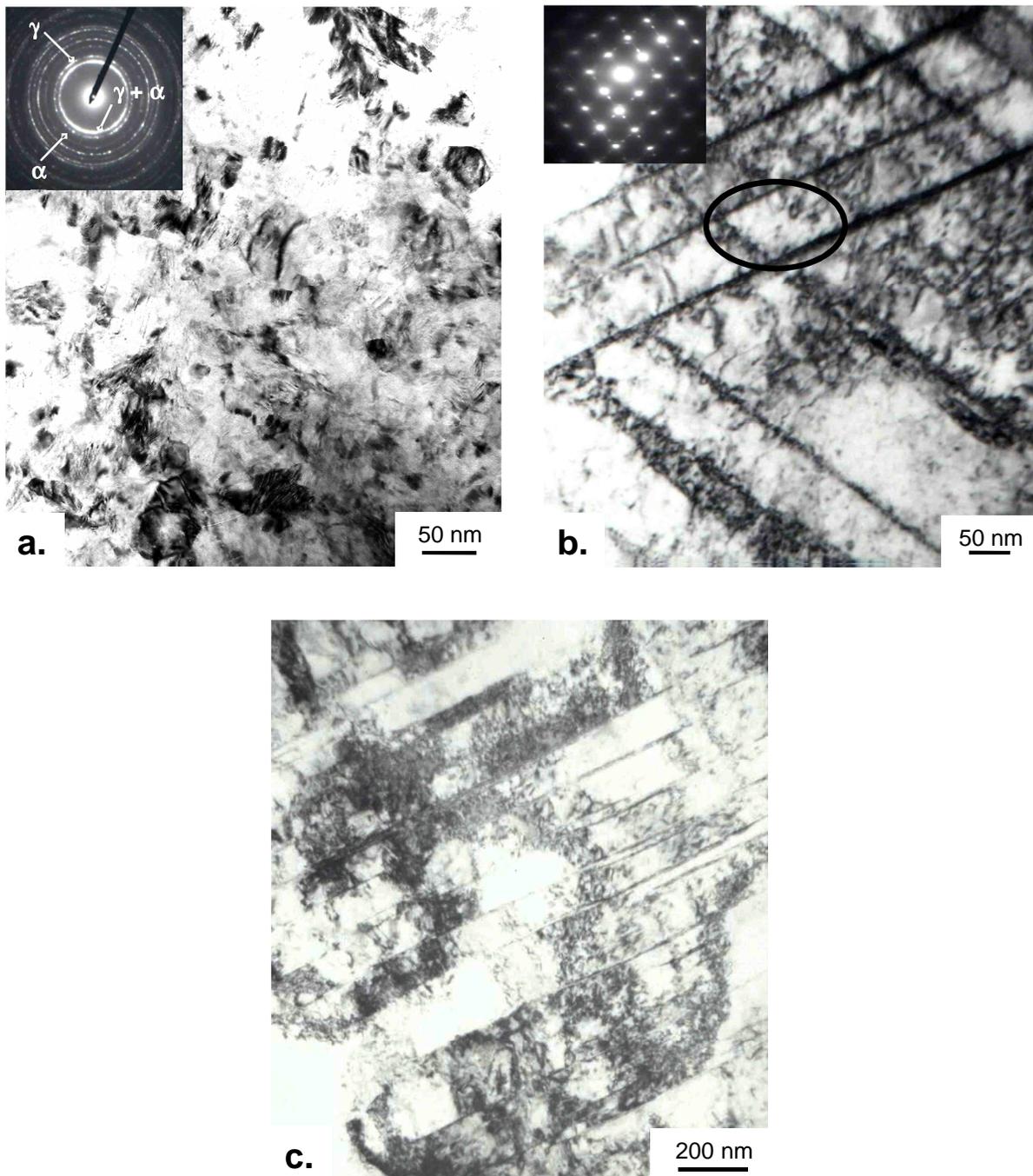


Figure I.9 : Images MET en champ clair montrant la microstructure d'un acier inoxydable SMATé pendant 30 minutes avec des billes de \varnothing 3 mm : a. en extrême surface, b. à 50 μm de profondeur et c. proche du matériau à cœur [Roland, 2006], [Roland *et al.*, 2007].

La figure I. 9. (a) montre une observation MET en extrême surface de l'échantillon 316L SMATé et met en évidence la présence d'une nanostructure formée en surface de cet échantillon : des grains de taille nanométrique (≈ 20 nm en moyenne) sont visibles, uniformément distribués sur la surface. La figure de diffraction correspondante (en haut à gauche) montre une orientation complètement aléatoire de ces nanograins ainsi que l'apparition d'une phase martensitique (α -c.c.) en plus de l'austénite (γ -c.f.c.). Ce point est très important, puisque la présence d'une phase martensitique augmente la dureté de l'échantillon. En revanche elle détériore en partie les propriétés anticorrosives de la nuance d'acier inoxydable considérée [Waltz, 2009], ce qui peut être dommageable pour d'éventuelles applications

ultérieures dans un milieu corrosif. Suite à l'interaction de plusieurs systèmes de glissement, cette phase martensitique pourrait être formée à l'intersection des macles multidirectionnelles [Roland *et al.*, 2007] comme dans le cas de l'acier inoxydable 304L [Zhang *et al.*, 2003].

La figure I.9.(b) montre la microstructure caractéristique observée à environ 50 μm sous la surface. Elle fait ressortir une forte densité de dislocations et la présence de macles qui ont été générées sous l'influence des impacts répétés des billes à la surface de l'acier inoxydable. A partir de la figure de diffraction associée (en haut à gauche), une superposition de deux figures de diffraction $\langle 011 \rangle$ symétriques par rapport au plan $\{111\}$ peut être identifiée, soit un système typique de macles pour un réseau c.f.c. [Roland, 2006]. Par ailleurs, l'intersection de ces macles peut être identifiée par l'ellipse schématisée sur la figure I.9.(b).

Enfin, la figure I.9.(c) montre l'état de la microstructure de l'acier traité à une profondeur d'environ $\sim 175 \mu\text{m}$ par rapport à la surface SMATée. On y observe une forte densité de macles de faible épaisseur contenant une forte densité de dislocations. La formation de ces macles introduit une large quantité de joints de macles qui découpent les grains initiaux en des blocs lamellaires formant des sous-structures ultrafines. Dans le cas présent d'un acier inoxydable 316L après SMAT, en faisant le lien avec le mécanisme de raffinement des grains par déformation plastique d'un acier austénitique [Zhang *et al.*, 2003] présenté dans la figure I.7, ces dislocations à l'intérieur des blocs lamellaires (forte activité de maclage) ont tendance à s'arranger entre elles pour former des murs de dislocations de façon à subdiviser le grain initial en des sous-grains de plus en plus fins jusqu'à atteindre le domaine nanométrique.

En résumé, les éléments caractéristiques du mécanisme de raffinement de la microstructure d'un acier inoxydable par MET montre que pour les paramètres de traitement SMAT considérés (30 minutes de traitement et billes de $\varnothing 3 \text{ mm}$), la taille des grains peut atteindre le régime nanométrique en extrême surface de l'échantillon. Une structure mixte constituée de grains nanométriques (austénitiques et martensitiques) à orientation aléatoire est ainsi formée. Donc, l'acier 316L après traitement SMAT, peut être considéré comme constitué de trois couches distinctes, au comportement différent : la couche nanocristalline de quelques micromètres d'épaisseur suivie d'une couche de transition (couche raffinée + couche fortement déformée) d'environ $\sim 175 \mu\text{m}$ d'épaisseur ainsi que la couche composée du matériau à cœur.

I.3.2.4 Comportement mécanique des matériaux nanostructurés

Dans la partie précédente, il a été montré que le SMAT induit une couche constituée de grains de taille nanométrique d'épaisseur de quelques dizaines de micromètres (suivant les matériaux étudiés). De plus, la génération de nanostructures en extrême surface a des effets directs sur le comportement mécanique. L'objectif de ce paragraphe est donc d'illustrer les propos des parties précédentes, à travers une sélection de résultats qui décrivent les comportements mécaniques des matériaux nanostructurés après déformation plastique sévère de la surface. Elle permet aussi de montrer les effets de ces déformations ainsi que de présenter les techniques de caractérisation généralement utilisées dans la littérature.

Par ailleurs, il existe une quantité colossale d'articles portant sur les effets de taille de grains et les nanomatériaux, sur leur comportement mécanique ; nous n'avons cité que quelques uns, mettant en valeur certains effets importants. En effet, comme cela a été présenté au début de ce chapitre dans les mécanismes de durcissement, la taille de grains a de multiples influences sur le comportement des nanomatériaux. D'après la relation bien connue de Hall-Petch, un gradient de taille de grains a un effet direct sur le niveau d'écrouissage et la dureté du matériau. Pour voir l'apport en termes de dureté de la

phase composée de nanocristaux, [Waltz, 2009] a étudié l'évolution de la dureté en fonction de la profondeur pour un acier inoxydable austénitique (316L) après SMAT. La figure I.10 présente l'évolution de la dureté locale obtenue par nanoindentation après 30 minutes de traitement SMAT avec des billes de \varnothing 3 mm.

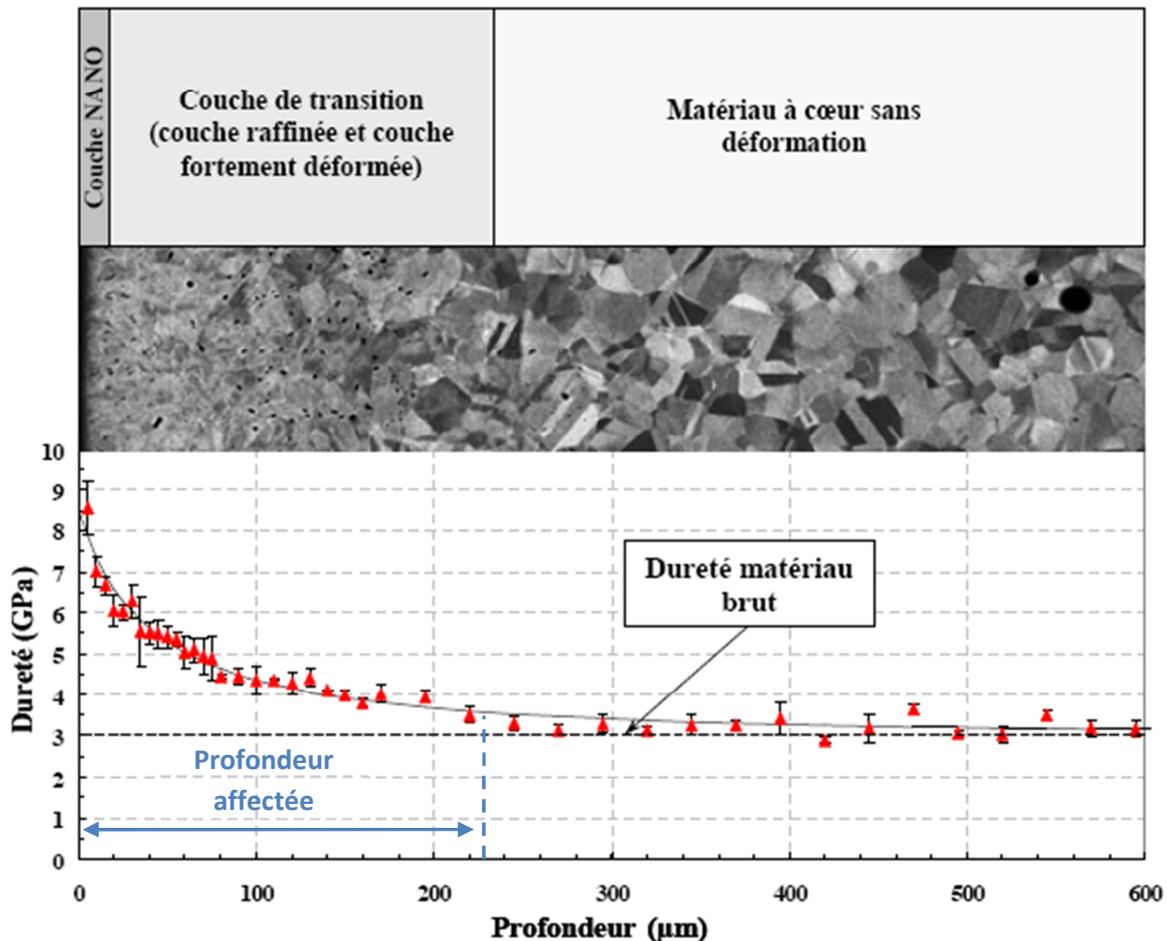


Figure I.10 : Mesures de dureté locale par nanoindentation sur une éprouvette SMATée pendant 30 minutes avec des billes de \varnothing 3mm [Waltz, 2009].

La profondeur correspond à la distance des différents indents par rapport à la surface traitée. Cette figure I.10 révèle une nette augmentation de la dureté locale entre le cœur et l'extrême surface du matériau. L'augmentation de la dureté est en cohérence avec la dépendance de type Hall-Petch entre la dureté et le libre parcours moyen des dislocations [Waltz, 2009].

De la même manière que sur la dureté, les modifications microstructurales ont un impact direct sur les courbes contrainte-déformation [Chen *et al.*, 2005] comme cela est présenté sur la figure I.11 concernant le comportement mécanique des nanomatériaux [Petit *et al.*, 2012].

La figure I.11 montre bien l'effet du raffinement des grains ainsi que la couche de transition sur la limite d'élasticité et la résistance à la traction des échantillons. Ces courbes montrent [Petit *et al.*, 2005] notamment l'effet prédominant de la couche nanocristalline seule.

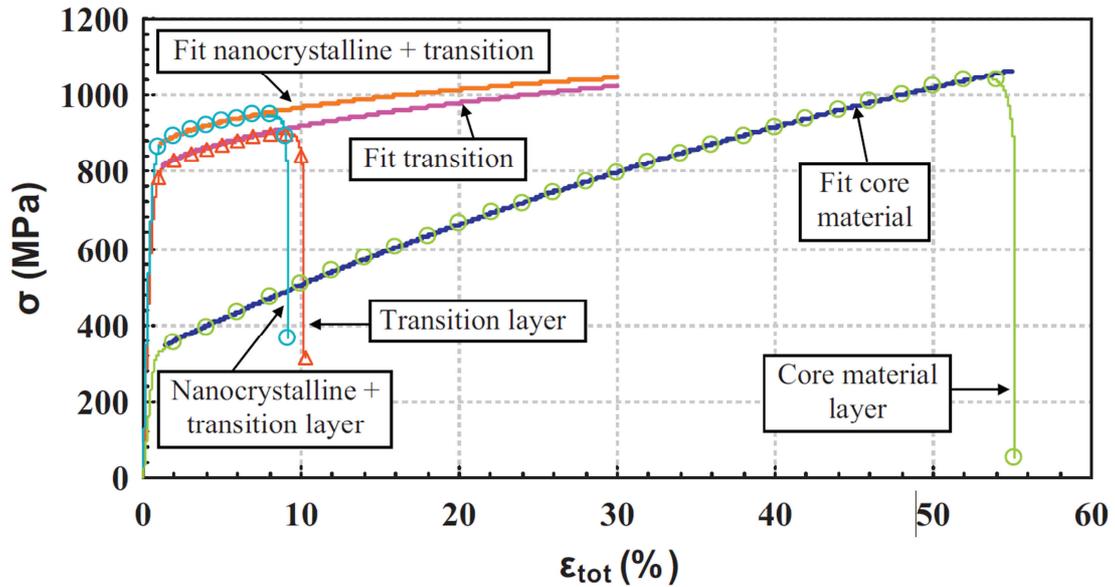


Figure I.11 : Courbes contrainte-déformation pour un acier inoxydable nanostructuré et à gros grains [Petit *et al.*, 2012].

I.3.3 Panorama des différents traitements thermochimiques : la nitruration

I.3.3.1 Introduction

Bien que les aciers inoxydables présentent naturellement une bonne résistance à la corrosion, leur faible dureté fait qu'ils présentent de faibles propriétés tribologiques (résistance à l'usure, frottement, limitation du grippage...). Ces faibles propriétés ont limité pendant longtemps leur utilisation dans plusieurs applications industrielles. Ainsi, les traitements thermochimiques sont une bonne solution pour les améliorer, mais également pour améliorer la résistance à la fatigue, ou pour encore augmenter davantage la résistance à la corrosion. Ces traitements consistent en une modification de la composition chimique de la couche superficielle d'un métal par enrichissement en éléments tels que le carbone ou l'azote. Ils sont utilisés pour obtenir une dureté superficielle encore plus élevée, tout en gardant la ductilité conférée par le cœur du matériau traité. Comme les autres traitements thermochimiques de durcissement (cémentation, nitrocarburation,...), la nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à leur surface à une température où l'azote peut diffuser vers le cœur de la pièce. Elle présente l'avantage de ne modifier que très faiblement les géométries et l'état de surface des matériaux. Dans le cas de l'acier inoxydable étudié dans cette thèse, l'adaptation des paramètres de traitement de nitruration permet de limiter ou d'éviter la précipitation de nitrures de chrome, préservant ainsi son caractère inoxydable. Les procédés couramment utilisés sont la nitruration en bain de sel, la nitruration gazeuse et la nitruration ionique. Ces procédés et leurs principales caractéristiques sont brièvement présentés ci-après. Par la suite, une description des avantages et limitations de la nitruration plasma (le traitement utilisé dans cette thèse) sera abordée.

I.3.3.2 Nitruration en bain de sel

La nitruration en bain de sel consiste à plonger le matériau dans un bain de sel fondu [Leroux, 2012]. Dans ce cas, la réaction de nitruration est très lente. Les bains de sel, à décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium), ont été longtemps utilisés pour la nitruration des aciers à outils, aciers rapides ou autres nuances très alliées pour lesquels ils présentaient l'avantage de produire des couches de diffusion très minces à des températures réduites. Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle est lente et n'est pas destinée à obtenir des couches épaisses.

I.3.3.3 Nitruration gazeuse

La nitruration gazeuse se déroule dans un four où en présence d'un gaz ammoniac, les atomes d'azote sont transférés vers la surface de la pièce. L'avantage de cette technologie est son indépendance de la géométrie de la pièce. En revanche, elle requiert des températures élevées, généralement de 500 à 1000°C et des temps de traitement longs, jusqu'à 100 heures. L'inconvénient est qu'avec ces conditions, la précipitation de nitrures de chrome apparaît, conduisant à l'appauvrissement en chrome de la matrice et par conséquent à la dégradation de l'inoxidabilité [Christiansen et Somers, 2006]. Afin de dépasser ces limitations, de nouvelles techniques sont apparues, notamment l'utilisation d'un plasma à plus basse température [Zhang et Bell, 1985].

I.3.3.4 Nitruration Plasma

La nitruration plasma est principalement un procédé de nitruration ionique mais peut également être réalisée avec la technologie de Dépôt Physique en phase Vapeur (Physical Vapour Deposition ou PVD). La façon la plus simple de créer un plasma de décharge est d'appliquer une tension continue entre deux électrodes. La nitruration est réalisée dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote sous une pression de 10 à 1000 Pa. Une tension continue est appliquée entre deux électrodes, l'échantillon faisant office de cathode et les parois de la cuve d'anode. Cela provoque une décharge luminescente, à l'origine de la formation d'un état plasmagène autour de la pièce à traiter. Les ions négatifs du plasma sont attirés vers l'anode et les ions positifs vers la cathode. Les ions d'azote sont attirés vers la pièce à traiter et le processus d'absorption conduit à la diffusion des atomes d'azote. Lorsque la solubilité de l'azote est atteinte, il y a formation de nitrures. Pour cette raison, la technique a été appelée nitruration ionique ou encore PN « Plasma Nitriding ». Le problème majeur de cette technique est la difficulté de dissocier la création du plasma et le traitement de la pièce pour avoir des couches nitrurées homogènes. Dans la littérature [Dong, 2010], on trouve plusieurs adaptations du procédé pour limiter ces inconvénients avec des résistances complémentaires, écrans actifs..., mais les éléments essentiels (création d'espèces actives, chauffage homogène et la dépassivation superficielle) restent très liés. Par la suite, une description plus détaillée des avantages et limitations de la nitruration plasma sera abordée.

I.3.3.5 Nitruration ionique par écran actif

La nitruration par écran actif est de la même famille que la nitruration plasma. Seule une grille (en anglais « Metal Screen ») est ajoutée, le plus souvent en acier, qui forme la cathode. Avec cette grille, le plasma est plutôt produit sur cet écran et non pas sur l'échantillon, comme dans le cas de la nitruration plasma. Cela a pour avantage d'éviter les endommagements des surfaces des pièces liés aux arcs créés lors des décharges ainsi que d'éviter les effets de bord [Li *et al.*, 2002].

I.3.3.6 Nitruration assistée par plasma pulsé

D'autres procédés de nitruration assistés par plasma ont été développés avec pour objectif de dissocier la création du plasma et le traitement de l'échantillon. Ils ont été mis en œuvre avec succès pour résoudre le problème du chauffage homogène. Avec le développement des générateurs pulsés, le plasma est devenu généré par des électrodes secondaires. Ces techniques peuvent être dénommées dans la littérature « PAN » pour Plasma-Assisted Nitriding concept. Elles sont caractérisées par l'utilisation de basses pressions et d'une haute intensité de courant. Une tension prédéfinie étant appliquée au substrat, cela permet d'amener le flux d'ions avec une énergie contrôlée et une meilleure stabilité de la décharge. [Podornik *et al.*, 2001] ont comparé la nitruration plasma pulsé avec la nitruration plasma conventionnelle sur deux aciers AISI 4140 et A355. Ils ont montré que les deux

types de nitruration donnent les mêmes rugosités ainsi que les mêmes valeurs de contraintes résiduelles. De la même manière, ils ont démontré qu'il n'y a pas de différence au niveau de la dureté de surface ce qui donne une résistance similaire à l'usure. En revanche, ils ont signalé la possibilité d'écourter le temps de traitement avec la nitruration plasma pulsé ou d'obtenir des couches nitrurées plus épaisses. Pour l'acier inoxydable austénitique 316L [Bourgdira *et al.*, 1991] et [Jeong et Kim, 2001] ont conclu que la nitruration assistée par plasma pulsé augmente l'épaisseur de la couche nitrurée en fonction de la fréquence de pulsations, cette dernière pouvant varier entre 50 et 5000 Hz [Xiong, 2008].

1.3.3.7 Avantages et limitations de la nitruration plasma

Lors de la nitruration classique (nitruration à bain de sel ou nitruration gazeuse), des températures au-delà de 450°C sont généralement utilisées. Ces traitements confèrent aux pièces un durcissement superficiel pouvant atteindre des profondeurs de l'ordre de 2 à 3 mm sur la surface [Hertz *et al.*, 2006]. Cependant, ces techniques possèdent des limitations, notamment une faible vitesse de diffusion de l'azote, ce qui nécessite des temps de traitement longs, généralement supérieurs à 100 h. De plus, en particulier pour les aciers inoxydables, une couche d'oxydes se forme à la surface. Les oxydes représentent une barrière à la diffusion de l'azote de telle sorte qu'une dépassivation préalable à la nitruration est nécessaire pour dissoudre cette couche. Aussi, dans ces conditions, la nitruration à haute température conduit facilement à la précipitation de nitrures de chrome (CrN), au détriment de la résistance à la corrosion [Borgioli *et al.*, 2006]. Cette précipitation immobilise en effet une partie du chrome présent dans les aciers inoxydables qui n'est alors plus disponible pour former le film passif d'oxydes de chrome Cr₂O₃ qui confère à l'acier son caractère inoxydable.

Afin de dépasser ces limitations, de nouvelles techniques sont apparues, notamment la nitruration à basse température qui a été inventée en 1985. Elle consiste à nitrurer des matériaux à faible température avec un plasma, en anglais « Low Temperature Plasma Nitriding » par [Zhang et Bell, 1985]. Ce traitement consiste à bombarder la pièce par les ions d'azote (N⁺) formés lors de l'application d'une décharge électrique entre les parois du four (anode) et la surface de la pièce (cathode). La décharge permet la dissociation du gaz N₂ en ions à des températures plus basses, inférieures à 450°C. Par rapport à la nitruration classique, l'élimination des couches d'oxydes superficielles (dépassivation) se fait de manière plus rapide et instantanée lors de la dissipation de l'énergie cinétique des ions N⁺ à la surface. Cette énergie est transmise à la surface de l'échantillon traitée suite à la succession des collisions atomiques appelée aussi cascade de collisions [Rivière, 2001]. Ceci provoque un échauffement et une pulvérisation de la couche naturelle de passivation rendant ainsi possible la nitruration ionique des aciers inoxydables. Lors de l'introduction des atomes d'azote dans l'acier, une nouvelle phase, appelée phase S ou encore austénite expansée (γ_N), est créée. Cette dernière présente une structure particulière qui a provoqué, et provoque encore, de nombreuses controverses comme présentées dans les travaux de [Dong, 2010].

La nitruration plasma présente donc certains avantages par rapport aux anciennes techniques de nitruration. Elle présente également quelques limitations ; en effet, elle requiert une température minimale supérieure à 350°C pour que la diffusion soit suffisante dans les aciers traités. La formation de la couche nitrurée dans les aciers reste de faible épaisseur (environ 20 μm) [Bell, 2002 - Wei, 1996]. De plus, une transition brutale de la dureté sous la couche nitrurée peut être présente. Ce passage entre couche fragile/ductile peut conduire à la formation de fissures en sous-couche et par conséquent entraîner une baisse de la résistance mécanique [Bell, 2002 - Menthe *et al.*, 1999]. La présence de cette transition abrupte de la dureté sera étudiée dans le chapitre III traitant du procédé duplex.

I.3.3.8 Conclusion

Les procédés de traitements thermochimiques des surfaces qui conduisent à un durcissement par formation d'une couche superficielle modifiée sont nombreux. Les procédés de nitruration les plus anciens sont la nitruration en bain de sel (cyanures-cyanates) par décomposition thermique d'un cyanure alcalin ou la nitruration gazeuse réalisée par transfert d'atomes d'azote du gaz ammoniac (NH_3) dans le matériau. Les températures courantes de ces traitements, en bains de sels et en phase gazeuse, sont 500-1000°C. Pour les aciers austénitiques, cela représente un inconvénient majeur par l'appauvrissement en chrome de la matrice et donc la dégradation de leur caractère inoxydable. Afin de dépasser ces limitations et de réduire la température, le traitement à basses températures (<450°C) en phase plasma est apparu, qui permet la diffusion d'azote sous plasma (N_2).

Cette dernière technique présente certains avantages par rapport aux traitements de nitruration classiques, cependant cela ne change pas les règles de la thermodynamique et exige une parfaite maîtrise des températures de traitement afin d'éviter la précipitation de nitrures de chrome dans un acier inoxydable austénitique. Dans la suite du manuscrit, c'est donc la nitruration plasma à basse température qui sera plus particulièrement étudiée. Elle sera couplée avec le procédé SMAT et permettra de constituer le traitement duplex SMAT/Nitruration plasma. De plus, afin d'optimiser ce traitement duplex, l'influence des paramètres de nitruration plasma sur l'acier sera étudiée. Le paragraphe suivant décrit le processus de nitruration ionique étudié dans cette thèse.

I.3.4 Le procédé de nitruration ionique comme traitement thermochimique de surface

I.3.4.1 Principe

Le schéma de principe de la nitruration plasma est présenté sur la figure I.12. Il consiste à immerger un échantillon dans un plasma et à le polariser par des impulsions de haute tension négative. Le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge lumineuse, pour assurer la création de bombardement ionique. Cette différence de potentiel est appliquée entre l'anode (la paroi métallique du four) et la cathode (support des pièces à traiter) et génère les espèces ionisées.

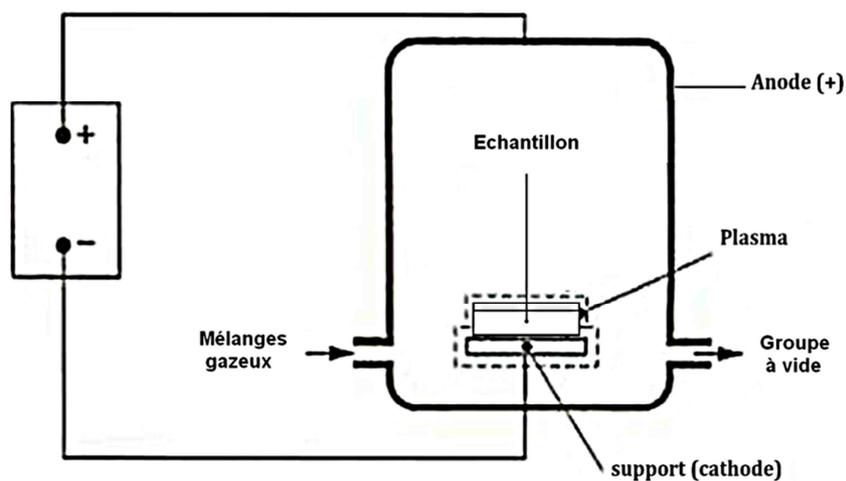


Figure I.12 : Principe de la nitruration plasma (d'après [Leroux, 2012]).

L'ensemble de ces espèces constitue ainsi le plasma dans lequel les ions négatifs formés sont attirés par l'anode tandis que les ions positifs sont attirés par la pièce à traiter (la cathode). La majorité des ions d'azote formés étant positifs, ils sont alors attirés par la pièce à traiter. L'interaction de ces ions avec la matière produit la pénétration d'azote dans la couche superficielle du matériau. L'azote diffuse et peut former des nitrures. La nitruration et la formation de nitrures sont dues à une conjonction de

plusieurs paramètres : la température, la composition du mélange gazeux, le temps de traitement mais également la pression. Dans la suite, les principaux paramètres sont décrits pour identifier leur rôle et pour ainsi pouvoir les fixer en fonction des objectifs de la thèse.

1.3.4.2 Mécanismes de formation des couches nitrurées

Comme décrit précédemment, la nitruration repose sur la diffusion de l'azote au sein des matériaux et les mécanismes mis en jeu sont étroitement liés à la température, au temps de traitement et à la nature des matériaux traités. Lors de la nitruration plasma à basse température et dans le cas des aciers inoxydables, de l'austénite expansée se forme avec l'introduction d'atomes d'azote en solution solide dans l'acier. Cette phase, notée γ_N , appelée aussi phase S, contenant uniquement de l'austénite expansée enrichie en azote, est généralement obtenue à des températures inférieures à 450°C.

Cependant, lorsque la nitruration est effectuée à une température relativement élevée, les transformations de phase suivent les règles de la thermodynamique. Donc, selon le diagramme de phase [Wriedt *et al.*, 1987] pour un système binaire Fe-N et le diagramme de Lehrer observé expérimentalement (représenté sur la figure I.13 a et b) [Lehrer, 1930], les phases stables produites lors du procédé de nitruration dépendent à la fois de la température de nitruration et de la concentration en azote au sein de l'acier. En conséquence, il y a formation de nitrures à partir de l'azote en solution solide d'insertion et des éléments d'alliage en solution solide de substitution lorsque la limite de solubilité de l'azote dans l'austénite est atteinte (généralement supérieure à celle de la ferrite). En d'autres termes, lorsque la limite de solubilité de l'azote dans l'acier est atteinte, des nitrures de fer (ϵ -Fe₂₋₃N et / ou γ' -Fe₄N) se forment à la surface de l'échantillon.

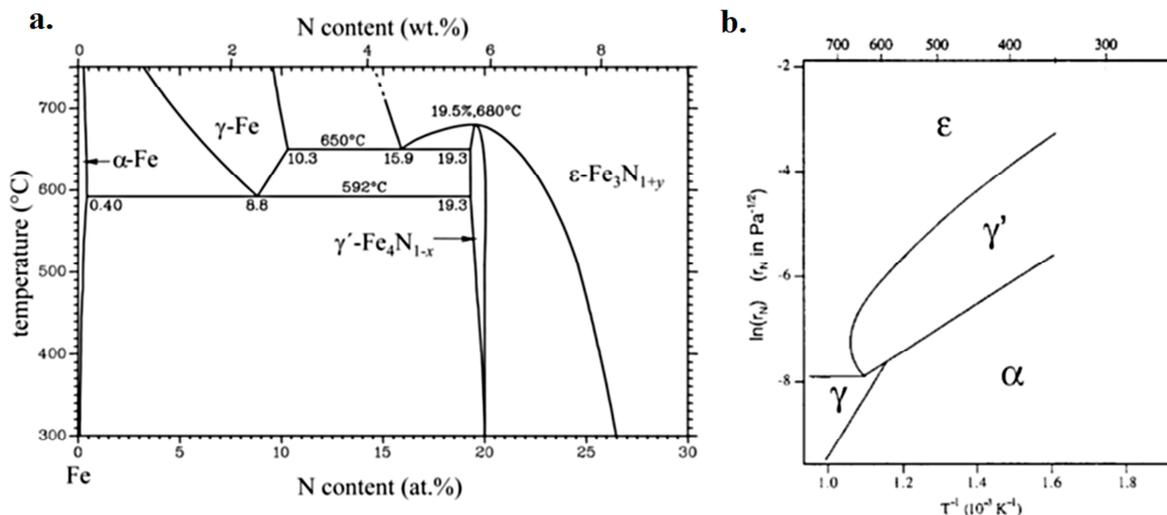


Figure I.13 : a. diagramme de phases Fe-N en fonction de la température et de la concentration d'azote [Wriedt et al., 1987], b. Diagramme d'équilibre entre les phases susceptibles d'exister à la surface des échantillons en fonction de la température et du potentiel de nitruration [Lehrer, 1930].

Suivant la nature des éléments d'alliage et leur quantité présente dans la matrice, il pourrait y avoir d'autres précipités. Notamment, pour l'acier austénitique dans lequel le chrome est en quantité élevée, des nitrures de chrome peuvent se former à haute température. En effet, puisque l'azote présente une forte affinité avec cet élément d'alliage [Hekker *et al.*, 1985] et que l'austénite expansée est une phase métastable [Christiansen et Somers, 2006], alors des précipités de nitrure de chrome se développent dans la zone de diffusion. La figure I.14 présente l'apparition de petits précipités de nitrure de chrome CrN à 480°C, en plus de la création de la phase S [Christiansen et Somers, 2006].

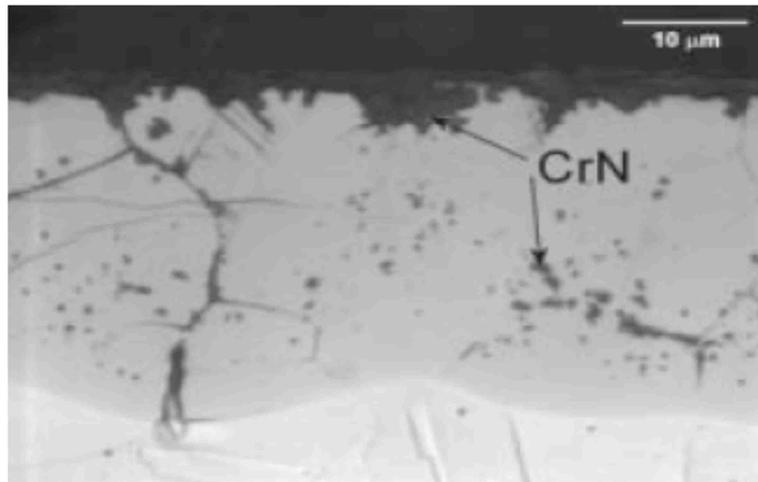


Figure I.14 : Coupe métallographique d'un acier 316L nituré (20 h à 480°C) [Christiansen et Somers, 2006].

La formation de ce nitride de chrome dans un acier inoxydable austénitique n'est pas décrite avec le diagramme binaire Fe-N présenté au-dessus car l'influence du chrome n'est pas prise en compte. Il faudrait pour cela considérer un diagramme ternaire Fe-N-Cr. Cependant, à notre connaissance, peu d'informations existent sur le diagramme ternaire Fe-Cr-N [Xinyang, 1996]. [Kikuchi *et al.*, 1989] décrivent la formation de nitrures de chrome en fonction de la concentration de l'azote et la température. D'après le diagramme binaire Cr-N, en plus de la formation de nitride de chrome CrN, qui possède une structure cubique de type NaCl [Udy, 1956], Cr₂N peut aussi être formé [Mozgovoi et Samarin, 1950] avec une structure cristalline hexagonale [Udy, 1956]. Il est aussi faisable de déterminer thermodynamiquement la nature des précipités formés en fonction de la concentration d'azote et des différentes enthalpies libre de formation des nitrures [Barrallier, 1992]. Il est à noter que la présence de chrome ne change pas les transformations de phase, selon les diagrammes de la figure I.13, pour la formation des nitrures de fer (ϵ -Fe₂-3N et / ou γ' -Fe₄N).

I.3.4.3 Effet des paramètres de la nitruration plasma

Lors de la nitruration plasma, afin de maintenir une activité homogène de ce traitement de surface, les différents paramètres suivants peuvent être réglés : la température, le temps de traitement, les pressions partielles ainsi que les paramètres qui gèrent le plasma : tension, pression totale et densité de courant. La partie suivante résume les principaux effets de ces différents paramètres sur la nitruration ainsi que sur le comportement mécanique et thermodynamiques des couches formées.

I.3.4.3.a Influence de la température de nitruration

La nitruration de l'acier inoxydable 316L consiste à créer une phase S qui correspond à la modification de la matrice austénitique par expansion. A température supérieure à 450°C sont présents, en plus de la phase S, de petits précipités de CrN. Lorsque des températures plus élevées sont utilisées, s'ajoutent alors des précipités de nitride de fer (γ' - Fe₄N) le long des joints de grains et au cœur des grains. Leur quantité augmente avec la température ainsi que l'épaisseur de la couche niturée [Borgioli *et al.*, 2005]. Les micrographies de 316L nituré à différentes températures (400, 430 et 470°C) ainsi que la valeur des épaisseurs des couches niturées sont présentées sur la figure I.15.a et I.15.b, respectivement.

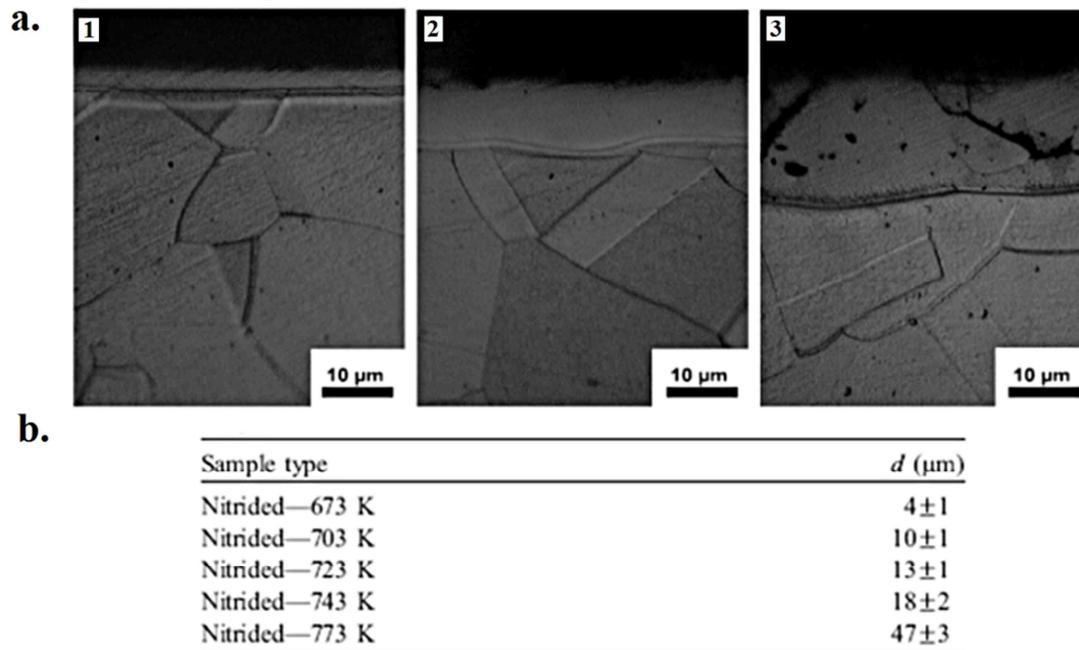


Figure I.15 : a. Micrographies en coupe transverse d'un 316L nitruré à différentes températures (1. 400, 2. 430 et 3. 470°C), b. Valeurs des différentes épaisseurs de couche nitrurée mesurées en fonction de la température [Borgioli *et al.*, 2005].

Les travaux de [Li *et al.*, 2008] sur un acier AISI 316L présentés sur la figure I.16 illustrent également l'effet de la température sur l'épaisseur de la couche nitrurée ainsi que sur les transformations de phases. D'après la figure I.16.a, l'épaisseur augmente proportionnellement avec la température de traitement. Ces résultats rejoignent ceux présentés par [Borgioli *et al.*, 2005].

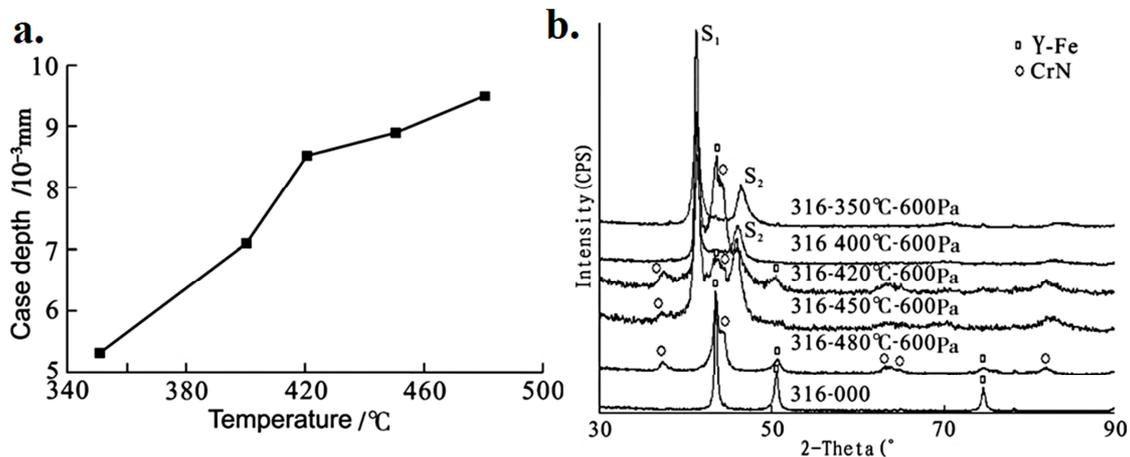


Figure I.16 : a. Evolution des épaisseurs des couches nitrurées et b. des diffractogrammes en condition θ - 2θ d'un échantillon d'acier inoxydable austénitique en fonction de la température (350°C, 400°C, 420°C, 450°C et 480°C) [Li *et al.*, 2008].

Les mesures par diffraction X présentées sur la figure I.16.b. révèlent qu'à 350°C, la phase austénitique γ -Fe n'est plus détectée puisqu'elle s'est transformée entièrement en phase S (austénite expansée). De plus, à partir de 420°C, apparaissent des nitrures de chrome et la phase S commence à disparaître au fur et mesure que la température augmente. En fait, à partir de 420°C, la limite de solubilité de l'azote dans la structure austénitique est dépassée de telle sorte que la phase S commence à se décomposer en nitrures de chrome.

1.3.4.3.b Influence du temps de traitement

Le temps de traitement est un paramètre important qui influence, de la même manière que la température, les épaisseurs des couches nitrurées ainsi que les phases présentes lors de la nitruration. Dans leurs travaux [Fossati *et al.*, 2006] ont réalisé différents temps de traitement et montrent que le temps de traitement influence essentiellement :

- la dureté en surface qui est liée à l'augmentation de l'épaisseur de la couche nitrurée,
- la concentration en azote dans la phase et/ou les phases créées.

D'après les mesures de micro-dureté Knoop présentées sur la figure I.17. a, la micro-dureté augmente au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. Après cinq heures de traitement, ces résultats révèlent une augmentation de la micro-dureté d'un facteur de plus de six par rapport à l'échantillon non traité (ou du cœur de l'échantillon).

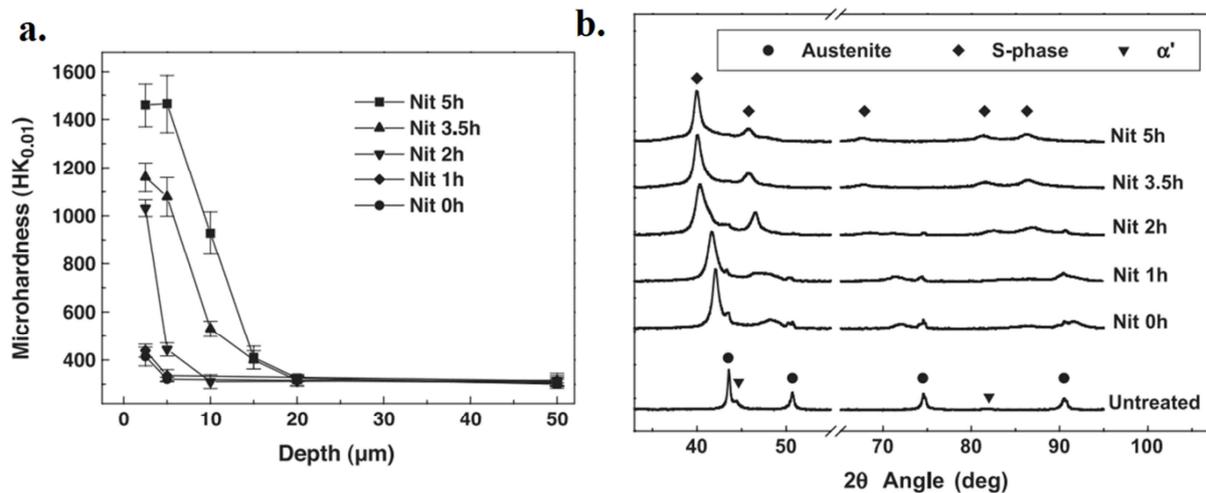


Figure I.17 : a. Profils de micro-dureté Knoop et b. diffractogrammes de rayons X déterminés sur des échantillons en 316L nitrurés à 430°C en fonction du temps de nitruration [Fossati *et al.*, 2006].

Quant à l'analyse des diffractogrammes de rayons X, la figure I.17.b montre que l'influence du temps de traitement sur les phases présentes après nitruration est quasiment similaire à l'effet de la température. En effet, la concentration en azote de la phase S augmente avec le temps de traitement. Les auteurs ont expliqué cette augmentation de concentration par le décalage des pics de la phase S vers les plus faibles angles [Fossati *et al.*, 2006].

[Saker, 1993 – Hertz *et al.*, 2006] ont étudié l'évolution de la teneur superficielle d'azote en fonction de la durée de la nitruration. Ainsi, la figure I.18 présente l'évolution de la teneur superficielle d'azote en fonction de la durée de nitruration ionique pour différentes compositions de mélanges gazeux (% vol de N₂ et H₂). Sur cette figure, on peut remarquer qu'après un certain temps (~20 h), la concentration d'azote en surface n'augmente plus et atteint un palier.

Ces résultats mettent en évidence l'impact de la durée de nitruration et de la teneur en diazote (N₂) au sein du mélange gazeux sur la teneur superficielle en azote.

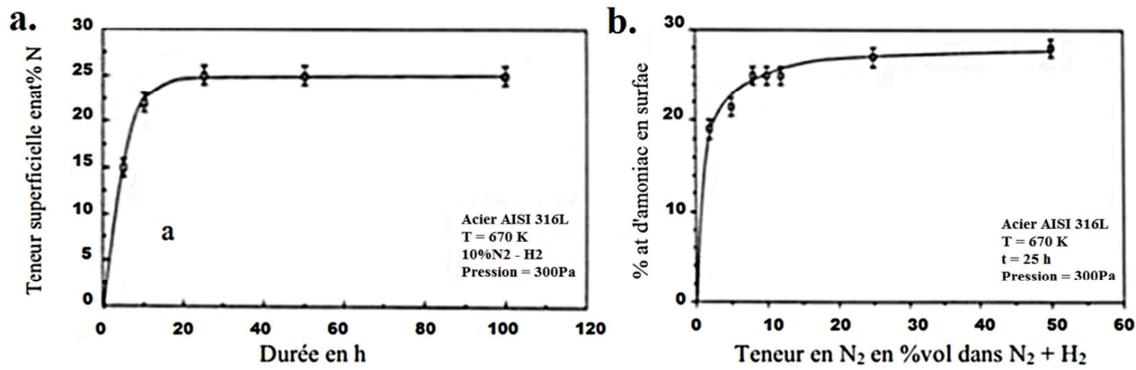


Figure I.18 : Evolution de la concentration superficielle en azote dans un acier AISI 316L en fonction de a. la durée de nitruration b. la teneur en N₂ en %vol dans N₂ + H₂ durant la nitruration ionique [Saker, 1993 – Hertz *et al.*, 2006].

I.3.4.3.c Influence de la pression et la position de l'échantillon dans le four

De la même manière, [De Sousa *et al.*, 2009] ont étudié l'influence de la position des échantillons dans le four ainsi que la pression de gaz. Ces échantillons de forme cylindrique de dimensions (Φ 40 x 40 mm) ont subi un traitement de nitruration plasma avec l'utilisation d'un écran actif (figure I.19.a). Sur cette figure, on peut remarquer que trois positions sont définies (A, B et C), de plus deux niveaux de pressions 120 et 250 Pa ont été fixés. Pour évaluer l'influence de ces deux paramètres, des essais de micro-dureté et des observations en coupe transverse par MEB ont été réalisés. Ainsi, la figure I.19.b présente l'évolution de l'épaisseur de la couche nitrurée et la variation de la micro-dureté. Par ailleurs, dans leur étude ils montrent que lors de la nitruration, l'utilisation d'une basse pression (120 Pa) permet d'avoir une couche nitrurée plus épaisse, mais avec une dureté plus faible comparée aux échantillons traités avec une pression de 250 Pa. De plus, des échantillons traités avec les mêmes conditions de nitruration mais placés à des positions différentes de l'écran actif présentent une augmentation de l'épaisseur de la couche nitrurée au fur et à mesure qu'ils se rapprochent de la cage (l'écran actif).

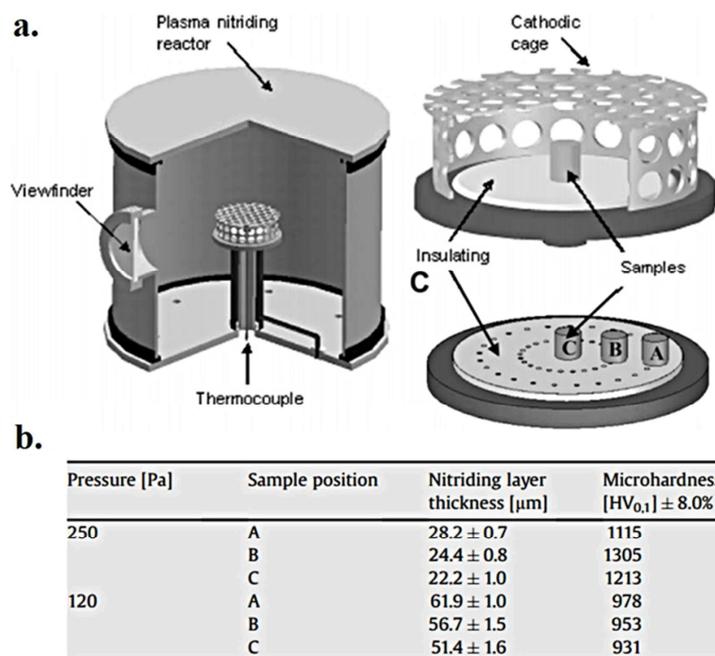


Figure I.19 : a. La distribution spatiale des échantillons nitrurés. b. Valeurs des différentes épaisseurs de couches nitrurées et micro-duretés mesurées en fonction de la pression et la position des échantillons (en acier 316L) dans le four [De Sousa *et al.*, 2009].

1.3.4.3.d Influence de la fréquence du courant pulsé

[Jeong et Kim, 2001] ont montré que la proportion en phases ne change pas avec les variations de fréquence : les nitrures de chrome et de fer sont présents en quantité égale, et cela dès 400°C. L'épaisseur de la couche nitrurée augmente très légèrement avec la fréquence. Cela reste faible par rapport à l'effet lié à la température (passage de 5 à 11 μm pour 400°C et de 60 à 70 μm pour 500°C), et de la même manière, la dureté en surface n'est que très peu impactée par les variations de fréquence. Aucune tendance de diminution ou d'augmentation ne se dessine comme le met en évidence la figure I.20.

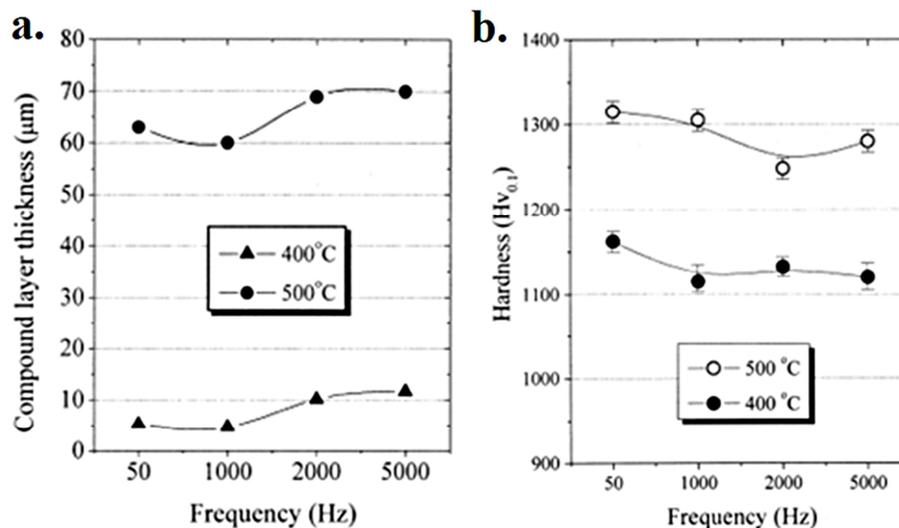


Figure I.20 : Variation de a. l'épaisseur des couches nitrurées et de b. la dureté en fonction de la fréquence du courant pulsé et la température pour un acier 316L austénitique nitruré [Jeong et Kim, 2001].

Même si la fréquence a un impact sur l'épaisseur de la couche nitrurée et sur la rugosité de surface, on constate qu'il est faible au regard de celui de la température du traitement.

1.3.4.3.e Conclusion partielle

Cette revue bibliographique sur les effets des différents paramètres de la nitruration plasma souligne l'importance de la température et du temps de traitement sur les épaisseurs des couches nitrurées, les phases formées et la dureté superficielle. De plus, cela montre qu'il est possible d'identifier une grande partie de ces paramètres ainsi que d'identifier d'éventuelles interactions entre eux. Dans le chapitre II, les valeurs optimisées de ces paramètres seront recherchées pour atteindre les objectifs de l'étude.

1.4 Influence des traitements de surfaces sur les propriétés de fatigue et de la tribologie

1.4.1 Introduction

Les traitements de surface, qu'ils soient d'origine thermochimique ou mécanique, peuvent apporter des améliorations des propriétés tribologiques ou de la fatigue via une modification de la microstructure de la surface. Dans le même esprit que les traitements présentés dans le paragraphe précédent, l'introduction d'une modification de la couche superficielle par le traitement SMAT et/ou la nitruration plasma est la voie étudiée dans ce travail. Ainsi, dans la suite de ce paragraphe, une synthèse bibliographique sur l'influence de ces deux traitements vis-à-vis de la durée de vie en fatigue et des propriétés tribologiques sera présentée.

I.4.2 Influences des traitements de surface sur la fatigue des matériaux

I.4.2.1 Suite à des traitements mécanique de surface

Les traitements de surface mécaniques peuvent introduire des contraintes résiduelles de compression qui jouent un rôle prépondérant sur la tenue en fatigue. Le grenailage [Flavenot, 1976] de précontrainte (Shot Peening), semble être l'un des traitements les plus utilisés dans les études liées à cette problématique. Il en résulte une amélioration de la durée de vie en fatigue, avec une résistance plus importante à l'initiation de fissures et à leur propagation, ainsi que des vitesses de propagation plus faibles. On peut remarquer sur le diagramme de la figure I.21 que les vitesses de fissuration pour les deux matériaux grenailés sont inférieures aux vitesses mesurées dans les cas de l'état brut d'usage [Feng *et al.*, 1996].

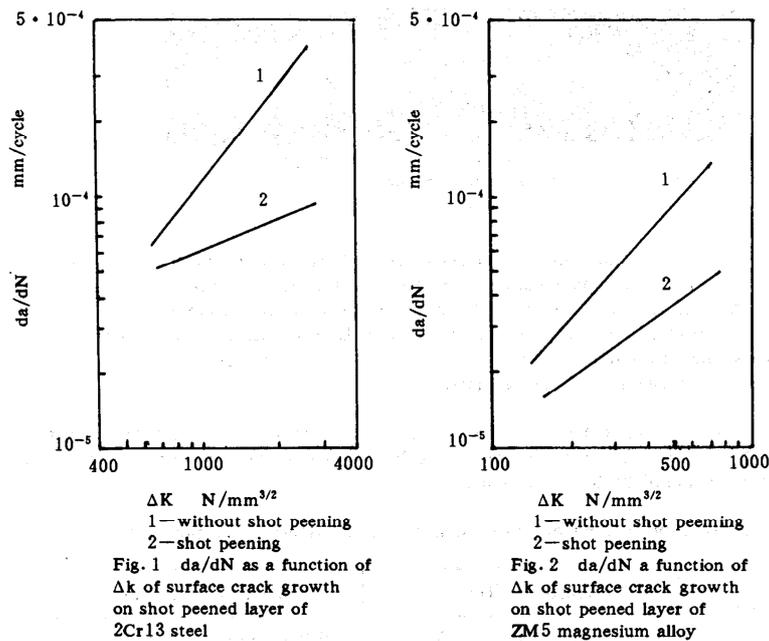


Figure I.21 : Vitesses de fissuration mesurées pour deux matériaux (acier 2Cr Stell et un alliage de magnésium ZM5), avant et après grenailage [Feng *et al.*, 1996].

La figure I.22 présente des essais de fatigue, réalisés par [Hayashi *et al.*, 2006], appliqués à un acier inoxydable type 304, avant et après un traitement de grenailage. Cette étude démontre que le grenailage augmente la limite de fatigue σ_D mais aussi que l'effet est encore plus significatif si le grenailage est suivi par une étape de polissage.

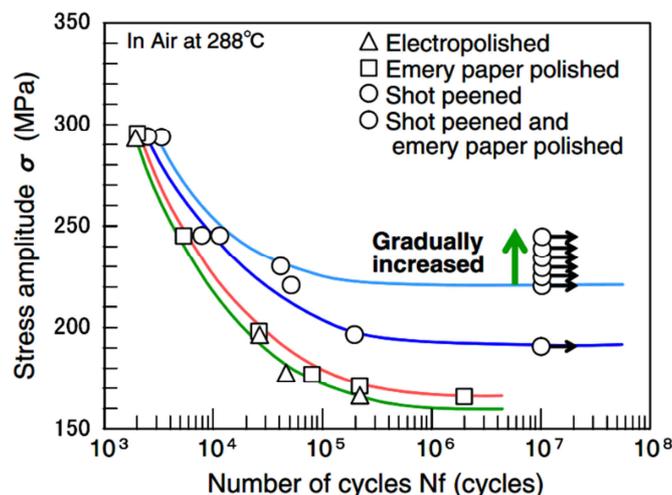


Figure I.22 : Courbe de Wöhler d'un acier inoxydable 304 après grenailage seul et après d'autres traitements de surface [Hayashi *et al.*, 2006].

Comme déjà détaillé dans le premier chapitre, il y a eu récemment une augmentation du nombre d'études concernant les nanomatériaux. La majorité de ces études ont montré une augmentation considérable de leur tenue en fatigue en comparaison avec leurs homologues présentant des tailles de grains micrométriques. Par exemple, [Roland *et al.*, 2006] ont étudié le comportement cyclique d'un acier inoxydable 316L nanostructuré par SMAT. Afin d'optimiser les performances en fatigue de cet acier, un traitement de recuit a été utilisé après SMAT pour introduire une restauration de la microstructure. L'idée d'un tel traitement est de relaxer une partie des contraintes résiduelles et diminuer l'écroutissage afin d'améliorer la ductilité, tout en conservant la structure nanocristalline [Roland, 2006]. Il en résulte une nette augmentation de la durée de vie en fatigue pour les matériaux SMATés et encore plus après le couplage du procédé SMAT avec un recuit à 400°C, comme le montre la figure I.23. Par ailleurs, une influence marquée du diamètre des billes du procédé SMAT peut être établie.

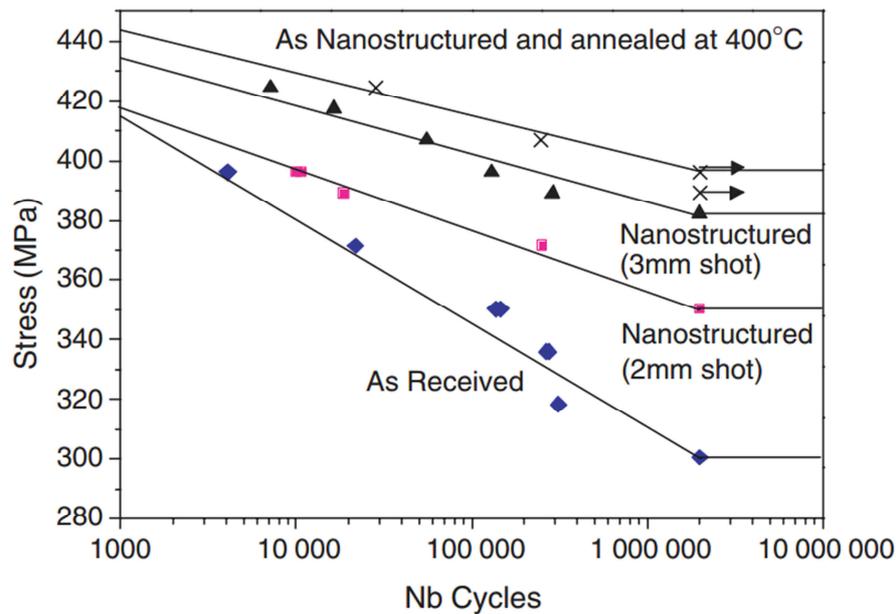


Figure I.23 : Courbes de Wöhler pour un acier inoxydable 316L après des traitements de surface SMAT seul et SMAT avec un recuit à 400°C [Roland *et al.*, 2006].

Jusqu'à présent, les études réalisées montrent que les matériaux à grains ultrafins et les nanomatériaux présentent une durée de vie importante dans le régime vibratoire. Toutefois, il a été démontré aussi que ces matériaux présentent une plus courte durée de vie en fatigue dans le domaine oligocyclique [Höppel *et al.*, 2006] comparés à leurs homologues à grains micrométriques. Pour essayer d'expliquer ce phénomène, en se basant sur la déformation totale (figure I.24), [Mughrabhi *et al.*, 2004] ont proposé un modèle qui décrit le comportement des matériaux à grains ultrafins à faible nombre de cycles. L'étude de [Mughrabhi *et al.*, 2004] se réfère aux deux relations de Basquin et Manson-Coffin pour montrer qu'avec une perte de ductilité, le matériau présente une diminution de sa résistance dans le domaine oligocyclique. En revanche, une augmentation de la durée de vie en fatigue dans le régime à grands nombres de cycles est observable.

En effet, l'utilisation de traitements de surface mécaniques pourrait améliorer la résistance à la fatigue mais cet effet bénéfique peut largement être contrebalancé par la forte rugosité induite lors de ces traitements. Les résultats de [Bagherifard *et al.*, 2010] montrent ainsi qu'une forte rugosité en surface peut atténuer les effets bénéfiques de la nanostructure superficielle.

De plus, un grenailage intense peut causer en même temps la formation de micro-fissures et des contraintes résiduelles de tension très importantes en sous-couche, qui amènent à une rupture précoce en fatigue [Pilé, 2006]. Ainsi, une surface rugueuse peut provoquer un effet de concentration de contraintes à des points spécifiques de la surface, ce qui forme des sites d'amorçage de fissures et donc peuvent conduire à de piètres propriétés de fatigue [Li *et al.*, 1992].

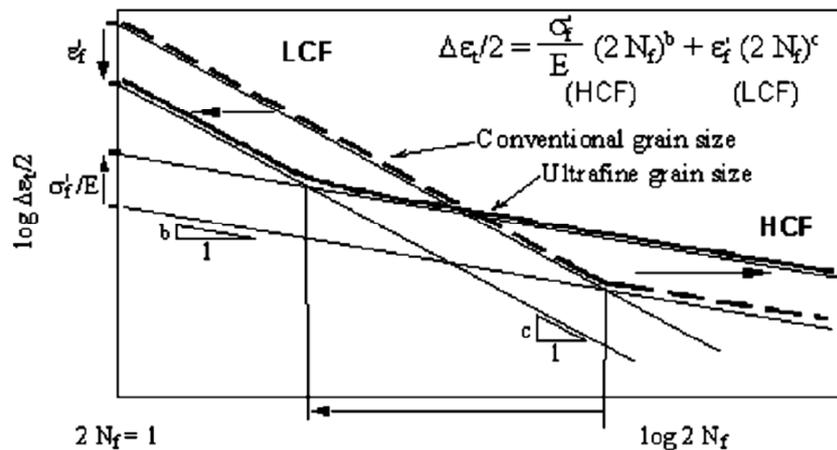


Figure I.24 : Amplitude de déformation totale en fatigue pour des matériaux à grains ultrafins (UFG) et avec une taille de grains conventionnelle [Mughrabi *et al.*, 2004].

I.4.2.2 Suite à des traitements thermochimiques

D'une manière générale, les traitements thermochimiques impliquent systématiquement la création d'un gradient de microstructure de la surface vers le cœur de l'échantillon. Ainsi, avec la modification des propriétés mécaniques des couches superficielles, la nitruration plasma est susceptible d'influencer la déformation plastique cyclique au voisinage de la surface, et de modifier ainsi les conditions d'amorçage des fissures. A titre d'exemple, l'étude de [Tokajii *et al.*, 2004] sur l'acier 316L présente une augmentation de la durée de vie en fatigue suite au traitement thermochimique de cémentation. Ils ont montré aussi que l'amorçage des fissures s'effectue plutôt au cœur du matériau et non pas en surface. Dans ce sens, plusieurs auteurs [Stinville *et al.*, 2010 – Zhou *et al.*, 2013] ont déjà mentionné le fait qu'un traitement de nitruration peut conduire à des améliorations de la durée de vie des aciers. En revanche, cette amélioration est accompagnée d'une forte dispersion sur les gains de durée de vie. On peut observer ce phénomène sur la courbe de la figure I.25, issue des travaux de [Daffos, 2004], avec l'influence de la couche de nitruration sur la tenue en fatigue des outils de forge.

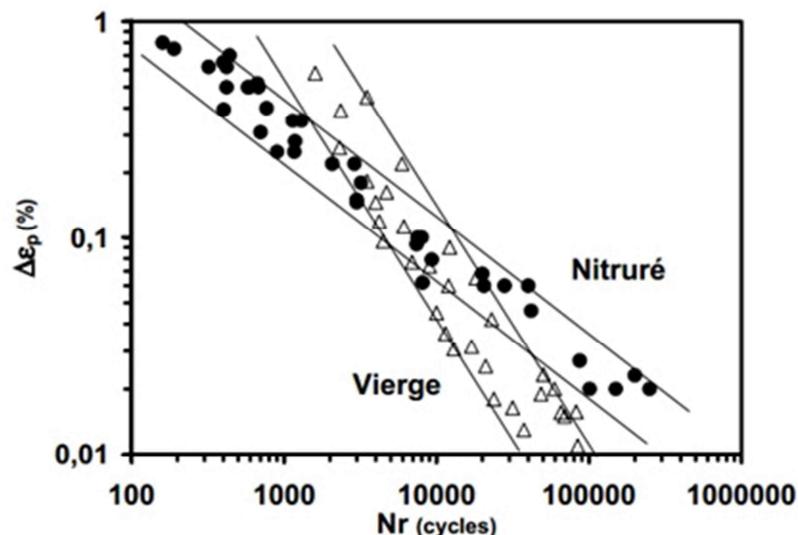


Figure I.25 : Courbe de Wöhler : amplitude de déformation plastique en fonction du nombre de cycles à rupture pour un acier X38CrMoV5 brut et nitruré [Daffos, 2004].

Cette figure montre que pour les plus grandes déformations (LCF), l'ajout d'une couche de nitrures conduit à une diminution de la durée de vie ; en revanche, un effet bénéfique est observé pour les faibles déformations (HCF) [Daffos, 2004]. [Terres et Sidhom, 2012] ont observé un comportement similaire dans le cas d'un acier 42 CrMo4, où l'amélioration de la résistance à la fatigue après un

traitement de nitruration ionique dépend essentiellement de la nature, la qualité et l'état de durcissement de la couche nitrurée.

D'autres études soulignent le fait que les traitements de nitruration nécessitent une optimisation, puisque la durée de vie du matériau nitruré semble dépendre non seulement des sollicitations mécaniques imposées mais aussi des paramètres du traitement de nitruration choisis. On peut citer par exemple les travaux de [Stinville, 2010] sur la durée de vie en fatigue des aciers 316L traités par nitruration plasma (figure I.26) qui montrent que l'effet bénéfique du traitement est obtenu seulement pour quelques conditions.

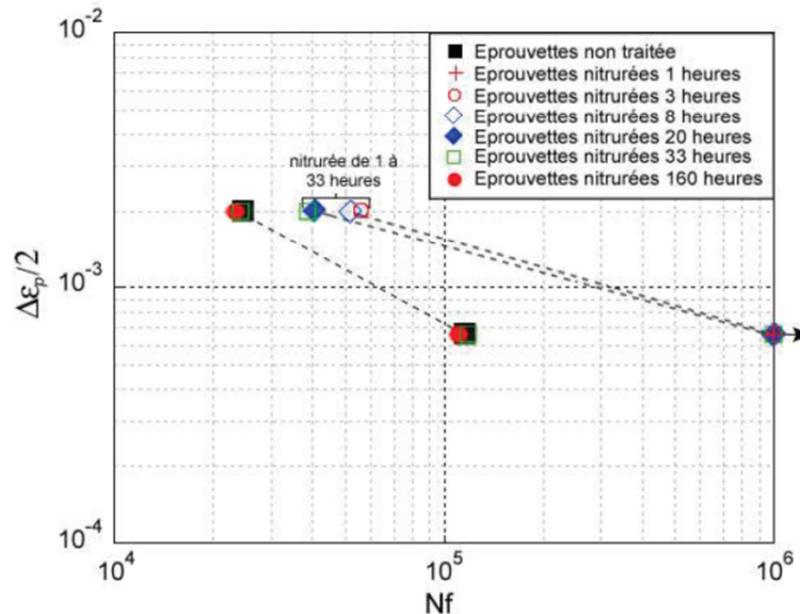


Figure I.26 : Amplitude de déformation plastique en fonction du nombre de cycles à rupture pour l'ensemble des éprouvettes nitrurées et non traitées [Stinville, 2010].

Comme présentée sur la figure I.26, cette amélioration se produit pour les échantillons nitrurés pendant trois heures, avec une épaisseur de la couche nitrurée d'environ $6 \mu\text{m}$. Par contre, au-delà de ces trois heures de traitement, l'effet bénéfique commence à diminuer avec le temps de traitement. Ces résultats et leurs explications ont été soutenus par des analyses réalisées antérieurement sur la surface d'un échantillon nitruré pendant 33 h [Stinville, 2010]. Sur cet échantillon, un pré-endommagement de type écaillage (déchaussement de grains) avait été observé, susceptible de diminuer la durée de vie au fur et mesure que le temps de traitement augmente.

I.4.3 Influences des traitements de surface sur les propriétés tribologiques

La tribologie est une discipline qui regroupe les sciences et les technologies qui s'intéressent aux interactions entre les surfaces en contact et en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle englobe les problèmes de contact, de frottement, d'usure et de lubrifications. Le frottement est une force tangentielle de résistance au mouvement relatif de deux corps en contact. Il est défini par la proportionnalité entre la force tangentielle de frottement F_T et la charge normale F_N . D'après la loi empirique d'Amontons [Amontons, 1699], le coefficient de frottement μ est décrit comme :

$$F_T = \mu F_N \quad (I.2)$$

Les efforts tangentiels opposés au déplacement ont diverses origines : certaines sont purement mécaniques (rugosité des surfaces antagonistes, déformabilité et géométrie des pièces), d'autres sont de nature chimique ou thermique (réactivité vis-à-vis de l'environnement, nature chimique des corps en contact...). L'énergie associée à ces efforts tangentiels peut se dissiper sous forme thermique (échauffement), mécanique (déformation plastique), chimique (adhésion, oxydation) ou encore sous forme d'énergie sonore (propagation de bruit) [Denape, 2001].

Dans l'Annexe C, différents aspects de la mécanique de contact avec frottement et usure ainsi qu'un bref historique de la tribologie et l'évolution de la compréhension du frottement sont présentés. Il en résulte que le comportement tribologique d'un matériau peut être défini par le coefficient de frottement mais aussi par le taux d'usure qui résulte de ce frottement. Bien entendu, les deux quantités sont liées l'une à l'autre. Les différents types et mécanismes d'usure les plus fréquents sont aussi présentés dans l'annexe C, pour faciliter l'analyse et la discussion des résultats par la suite.

La partie suivante est consacrée à une étude bibliographique sur les travaux effectués sur le SMAT ainsi que sur le procédé de nitruration plasma, utilisé comme traitement de surface pour améliorer les propriétés tribologique des aciers.

Pendant plusieurs années, de nombreuses études ont été effectuées pour atténuer les effets néfastes de l'usure et du frottement. La solution la plus simple consiste à limiter le contact par l'introduction d'un lubrifiant fluide ou solide entre les antagonistes, comme par exemple le graphite ou le disulfure de molybdène [Fleishauer *et al.*, 1989]. D'autres méthodes consistent à modifier les caractéristiques mécaniques et structurales des matériaux en contact. La réalisation d'un traitement de surface peut être une des voies à explorer dans le but d'avoir des revêtements avec des propriétés tribologiques avancées. En effet, pour améliorer la dureté et aussi la résistance à l'usure des aciers austénitiques, comme le montre la figure I.27, le traitement de nitruration plasma a un potentiel important [Li et Bell, 2004]. Ce traitement n'est considéré comme efficace que lorsque l'acier conserve son caractère inoxydable.

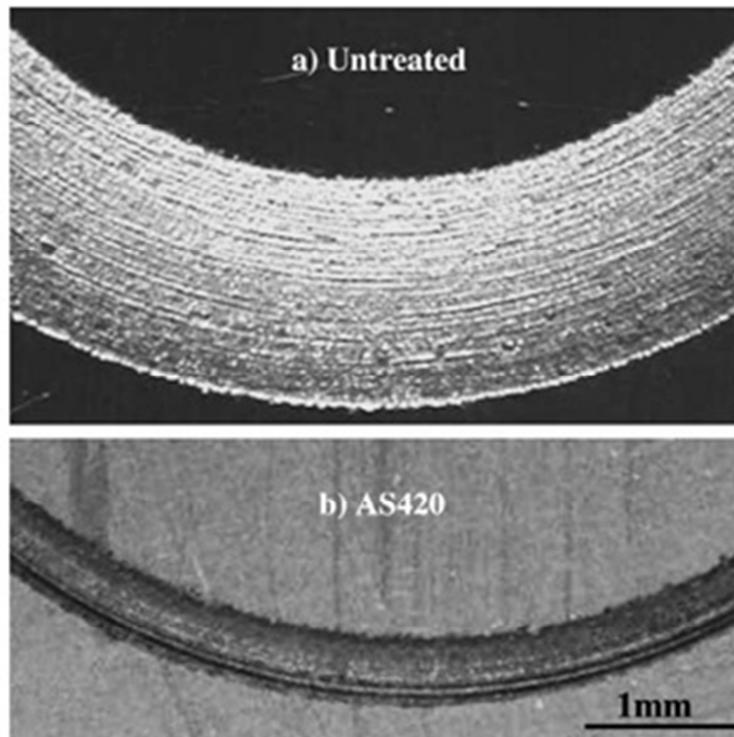


Figure I.27 : Pistes d'usure réalisées sur un acier 316L : a. non traité; b. après un traitement de nitruration plasma à 420°C [Li et Bell, 2004].

De la même manière, avec la nitruration plasma, plusieurs auteurs [Ko *et al.*, 2008] ont signalé que la formation de l'austénite expansée en surface, avec sa dureté élevée, permet de diminuer le coefficient de frottement et en conséquence limiter l'usure.

Une autre voie pour améliorer la résistance à l'usure est le recours à des traitements mécaniques. Ainsi, le grenailage de précontrainte [Yan *et al.*, 2009] améliore cette résistance au fur et à mesure que le temps de traitement augmente (figure I.28). D'après les auteurs, cette amélioration est due au changement de la microstructure en surface avec une taille de grains plus fine (passage de 100-200 μm à 30-40 nm).

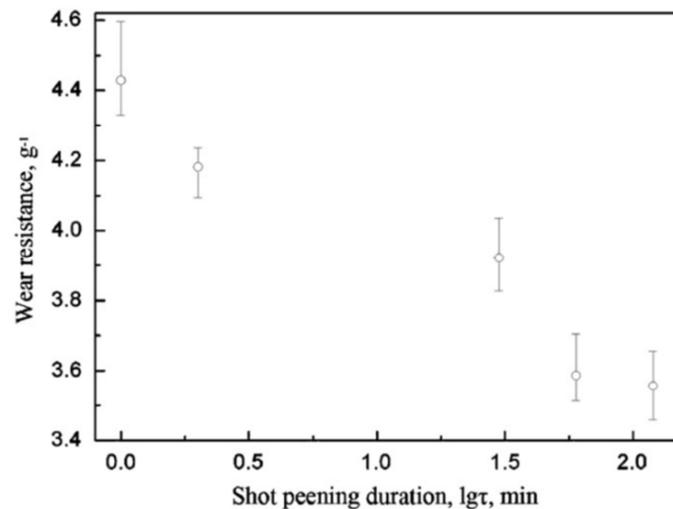


Figure I.28 : Influence du temps de grenailage sur la résistance à l'usure d'un acier Hadfield dur [Yan *et al.*, 2009].

D'autres expériences sur un alliage à base nickel (718) [Anand Kumar *et al.*, 2012] montrent qu'après 30 minutes de traitement de nanocrystallisation superficielle, la pièce traitée devient plus résistante vis-à-vis de l'usure (figure I.29).

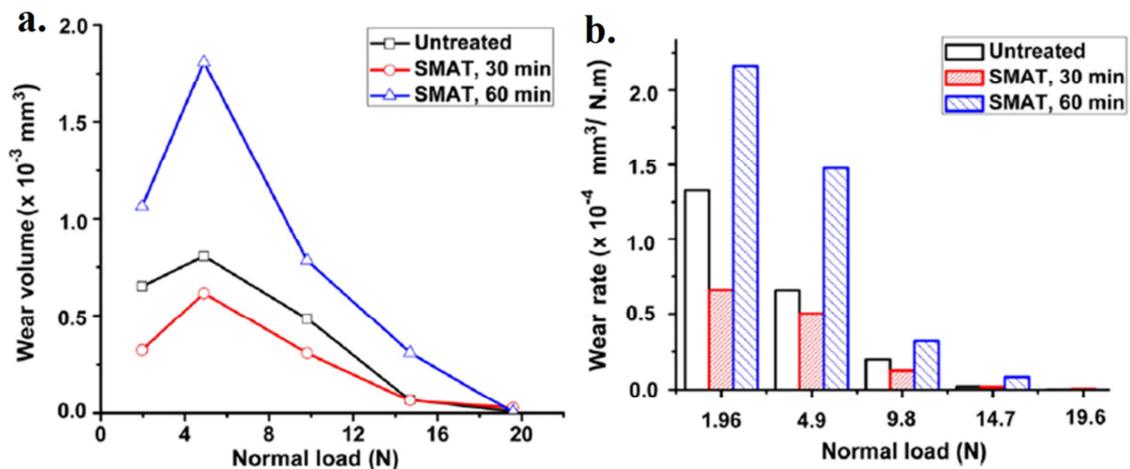


Figure I.29 : Influence du temps de traitement SMAT sur a. le volume d'usure et b. la vitesse d'usure d'un alliage à base nickel (718) [Anand Kumar *et al.*, 2012].

Par contre, si le matériau est traité plus longtemps (60 min), une perte considérable de ces bonnes propriétés tribologiques peut être observée en comparaison avec l'échantillon traité pendant 30 min. L'existence des propriétés optimales générées après le traitement de 30 minutes est attribuée à un compromis entre la dureté et la ténacité de la structure nanocrystalline.

I.4.4 Conclusion

Cette étude bibliographique montre que, quels que soient les procédés de traitement de surface envisagés (mécaniques et/ou thermo-chimiques), il existe une forte dépendance des caractéristiques mécaniques et microstructurales subsurfaciques des pièces en acier inoxydable avec leur durée de vie en fatigue et la résistance en usure. C'est d'ailleurs en partie dans ce sens que les traitements de surface ne cessent de se développer, pour limiter l'usure, retarder ou éviter la formation de fissures de fatigue et par conséquent augmenter la durée de vie des matériaux. Dans la suite de ce paragraphe, quelques résultats observés dans la littérature sont présentés, illustrant les résultats obtenus suite à des couplages entre traitements mécaniques et thermo-chimiques.

1.5 Couplage des traitements mécaniques avec les traitements thermochimiques

L'intérêt des chercheurs pour les matériaux nanostructurés depuis les trois dernières décennies est essentiellement motivé par leurs propriétés physiques et mécaniques hors du commun [Gleiter, 1989]. En effet, comme cela a déjà été présenté dans le début de ce chapitre, ces matériaux présentent une résistance mécanique ainsi qu'une dureté largement supérieures à celles des matériaux à grains microscopiques traditionnels [Chen *et al.*, 2005 – Waltz, 2009]. De plus, ces dernières années, les traitements combinés ont suscité l'intérêt scientifique des chercheurs de par la multifonctionnalité apportée. Dans cette thèse, un intérêt particulier est porté au procédé d'affinement des grains par déformation plastique sévère par SMAT et son influence vis-à-vis de la nitruration assistée par plasma sur les aciers austénitiques.

Dans cette partie, quelques résultats observés dans la littérature sont présentés dans lesquels le couplage de deux traitements a permis soit une amélioration de la cinétique de diffusion (en d'autres mots, une augmentation des profondeurs de diffusion) soit une diminution de la température du traitement thermochimique.

Le traitement de surface SMAT génère une couche de surface nanocristalline par déformation plastique sévère [Lu et Lu, 2004]. Cela améliore plusieurs propriétés mécaniques telles que la dureté et la résistance à la rupture [Petit *et al.*, 2012 - Chen *et al.*, 2005], mais cette amélioration de résistance est accompagnée d'une perte de ductilité [Roland *et al.*, 2005]. Pour procéder à l'optimisation des propriétés apportées par le SMAT, ce dernier a déjà été associé à d'autres procédés tels que le co-laminage [Waltz *et al.*, 2009] et la nitruration gazeuse [Tong *et al.*, 2007] et [Tong *et al.*, 2008]. Dans ces derniers travaux, il a été démontré que le SMAT combiné avec la nitruration gazeuse ou plasma peut améliorer la dureté de surface et la résistance à la corrosion.

D'un point de vue historique, le premier traitement duplex regroupant un traitement mécanique ainsi qu'un traitement thermochimique a été entrepris par une équipe japonaise [Yamauchi *et al.*, 2000]. Les deux traitements utilisés sont un grenailage classique (Shot peening) et la nitruration ionique sur un acier AISI 304. La figure I.30 montre l'influence du type de grenailles (projectiles) utilisé sur l'épaisseur de la couche nitrurée. Ainsi, la nature du projectile utilisé influence fortement la diffusion de l'azote.

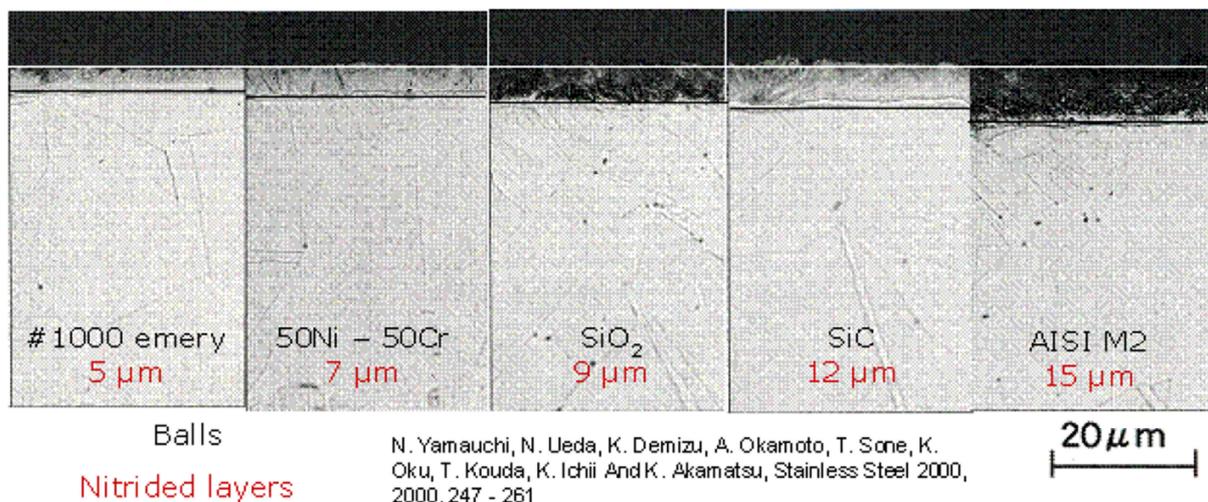


Figure I.30 : Micrographies en coupe transverse obtenues sur des échantillons en AISI 304 après un traitement de grenailage et nitruration [Yamauchi *et al.*, 2000].

Après l'apparition de l'article de [Tong *et al.*, 2003], le couplage entre un traitement mécanique et un traitement thermochimique a été l'objet d'un nombre croissant d'études sur plusieurs matériaux.

Ainsi, un traitement HPT (High Pressure Torsion, voir figure I.3.b), a été utilisé pour générer un gradient de microstructure sur des échantillons en acier inoxydable AISI 304 qui ont ensuite été nitrurés par un dispositif de nitruration plasma à 350°C pendant trois heures.

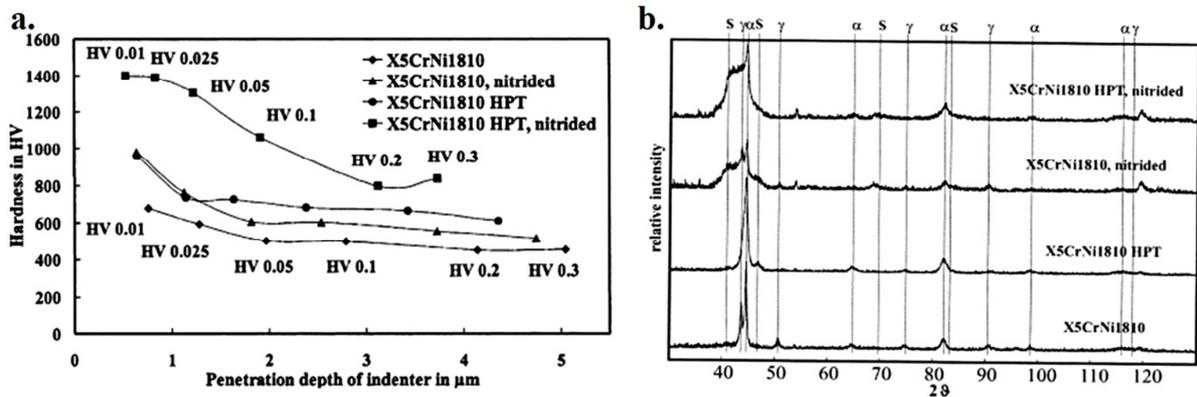


Figure I.31 : a. Profils de micro-dureté Vickers et b. diffractogrammes de rayons X déterminés sur des échantillons en 304L nitrurés à 350°C [Ferkel *et al.*, 2002].

Les profils de dureté Vickers de la figure I.31.a montrent une augmentation significative de la dureté lorsque l'échantillon a subi un prétraitement HPT suivi de la nitruration. Les diffractogrammes de rayons X de la figure I.31.b montrent très clairement l'apparition de la phase S après le traitement de nitruration d'un échantillon non prétraité alors que sur les échantillons prétraités par HPT puis nitrurés, il apparaît une quantité plus importante de phase S (γ_N). Ces pics de diffraction de la phase S sont liés à une forte concentration en azote.

Un autre exemple relatif à des échantillons AISI 321 (C 0,04, Si 0,54, Ti 0,48, Mn 1,33, Cr 17,55, Ni 9,00) ayant subi des traitements duplex, SMAT et nitruration plasma à basse température, est présenté par [Lin *et al.*, 2006]. Pour le traitement SMAT, ils ont utilisé des billes d'acier de diamètre 3 mm pendant 30 minutes. Les échantillons après SMAT ont ensuite subi un traitement de nitruration plasma à 100°C, 200°C, 300°C et 400°C pendant quatre heures.

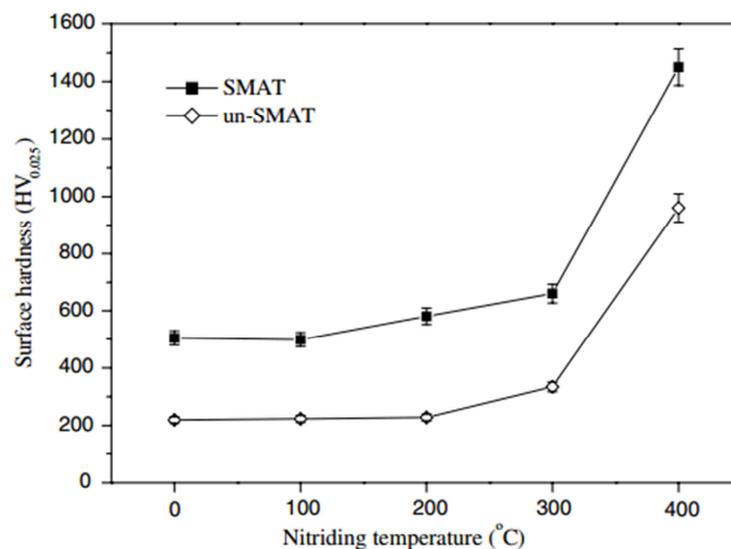


Figure I.32 : Variation de la micro-dureté Vickers superficielle ($HV_{0,025}$) en fonction de la température pour des traitements de nitruration de 4 h sur un acier inoxydable AISI 321 sans et avec SMAT comme pré-traitement avant la nitruration [Lin *et al.*, 2006].

La figure I.32 montre que, lorsque les échantillons ont subi un traitement SMAT, avec ou sans nitruration plasma, la valeur de dureté augmente ; les résultats montrent que sans nitruration (les points à 0°C sur les courbes) la dureté passe de ~200 à 450 HV_{0,025}, pour un matériau prétraité par SMAT. Après un traitement de nitruration, la dureté atteint 1400 HV_{0,025}. L'augmentation de la dureté suite à la nitruration est contrôlée par deux mécanismes de durcissement : le durcissement par solution solide et le durcissement par transformation de phases (précipitation).

Dans la majorité de ces études, l'explication de l'amélioration de la cinétique de diffusion de l'azote est due à la présence des nanostructures en surface et donc une augmentation de la fraction volumique de joints de grains, fournissant ainsi des voies de diffusion rapides pour les atomes d'azote à la surface du matériau. [Manova *et al.*, 2007] ont observé une amélioration de la diffusion dans le cas d'un acier AISI 304 (X6CrNi18.10) due à une plus petite taille de grains. Une autre hypothèse avancée pour expliquer l'amélioration de la diffusion de l'azote est l'introduction de défauts (lacunes, dislocations...) suite à la déformation plastique sévère. Ces défauts peuvent alors servir de court-circuit de diffusion pendant la nitruration, l'azote diffusant par un mécanisme lacunaire [Thiriet *et al.*, 2012].

Inversement, [Cemin *et al.*, 2010] dans leurs travaux ont étudié et comparé l'influence de deux prétraitements d'attrition mécanique et électronique (en anglais, « Atomic Attrition ») sur la nitruration plasma à basse température d'un acier AISI 316. Le premier est un processus d'attrition mécanique de mécanosynthèse, « Ball Milling ». Le deuxième est un traitement d'impact par bombardement d'électrons. Les modifications de surface liées à ces deux modes différents de traitement, attrition mécanique (MA) et attrition électronique (AA), ont été détaillées [Cemin *et al.*, 2010]. Leurs résultats présentés dans la figure I.33 montrent que le traitement mécanique (MA) bloque la diffusion de l'azote ce qui est contraire à ce que l'on peut attendre. Les épaisseurs des couches de nitruration à 300°C ont été mesurées en fonction de la durée des deux prétraitements et sont tracées sur le graphique de la figure I.33.a. Ce graphique montre une augmentation de l'épaisseur de la couche nitrurée lorsque l'échantillon a subi un prétraitement atomique, en revanche l'épaisseur diminue avec le temps de prétraitement mécanique.

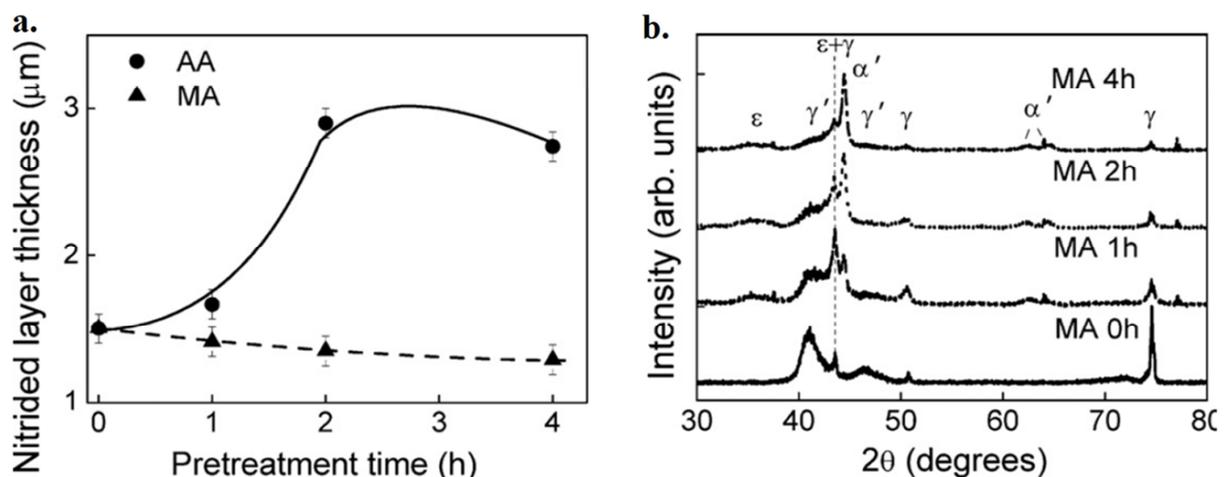


Figure I.33 : a. Épaisseurs des couches nitrurées en fonction de la durée du prétraitement (attrition électronique (AA) et attrition mécanique (MA)) sur un 316L b. Diffractogrammes de rayons X déterminés sur les échantillons prétraités par MA puis nitrurés [Cemin *et al.*, 2010].

En analysant aussi les diffractogrammes de rayons X de la figure I.33.b, il apparaît clairement, pour les échantillons non prétraités mécaniquement (MA0h), la présence de la phase S en grande quantité alors que sur les échantillons prétraités par l'attrition mécanique, non seulement une phase S apparaît

en faible quantité mais aussi une phase α' (martensite) due au traitement mécanique. Une autre influence intéressante de traitement, relevée par les auteurs sur les diffractogrammes, est l'intensité des pics de diffraction des phases (S et γ') qui diminue avec le temps de prétraitement mécanique. En résumé, ces travaux ont mis en évidence que le prétraitement atomique de la surface avant la nitruration améliore la diffusion de l'azote alors qu'un traitement d'attrition mécanique avant la nitruration bloque la diffusion de l'azote. En effet, l'hypothèse de la présence d'une couche de pollution de surface issue du prétraitement mécanique a été évoquée.

En conclusion, le couplage d'un prétraitement mécanique de surface avec un traitement thermo-chimique peut, dans certains cas, améliorer de façon significative les cinétiques de diffusion alors que dans d'autres cas, un blocage de la diffusion apparaît. Plusieurs études ont été réalisées sur des traitements duplex similaires (raffinement de la microstructure et traitement thermo-chimique) néanmoins aucune recherche n'a été effectuée sur le traitement duplex SMAT/nitruration d'aciers inoxydables austénitiques de qualité médicale. [Buhagiar *et al.*, 2006] soulignent d'ailleurs dans leur article le fait que peu ou pas de recherches ont été menées sur la modification de surface des aciers inoxydables austénitiques de qualité médicale, définies par la norme ASTM F138 et F1586.

1.6 Conclusion

Une étude bibliographique a été réalisée sur les traitements mécaniques permettant la génération de nanostructures par déformation plastique sévère ainsi que leur couplage avec des traitements de nitruration.

D'une part, une synthèse bibliographique sur les traitements mécaniques de surface et du comportement mécanique des matériaux nanocristallins a été proposée. D'autre part, une revue bibliographique a également été réalisée pour avoir un aperçu des conséquences de la nitruration sur le matériau. Elle a aussi permis de réaliser une liste des principaux procédés de nitruration couramment utilisés. De plus, les influences des paramètres de la nitruration plasma sur les échantillons traités ont été présentées. Finalement, quelques travaux récents sur le couplage des traitements de nanocristallisation superficielle avec des traitements thermo-chimiques ont été présentés. Ces travaux ont suggéré que l'affinement de la microstructure en surface par un traitement mécanique préalable à la nitruration permettait d'augmenter les cinétiques de diffusion de l'azote. Toutefois, dans d'autre cas, une couche de pollution de surface issue du prétraitement a été révélée et qui ralentirait considérablement voire bloquerait le processus de diffusion de l'azote.

Il ressort de cette synthèse bibliographique que l'optimisation de ce nouveau procédé duplex SMAT/nitruration plasma demande une meilleure compréhension des phénomènes physiques et des mécanismes d'interaction entre la nanostructure superficielle et la nitruration plasma. A l'issue de cette revue, une étude expérimentale exploratoire de ces mécanismes sera présentée, à l'aide des premiers tests effectués d'une part sur le SMAT et d'autre part sur la nitruration plasma, pour la mise au point de ces deux traitements pour ensuite pouvoir optimiser le procédé duplex. C'est l'objet du chapitre suivant de ce manuscrit.

Chapitre II : Etude expérimentale et mise au point de la nanocristallisation superficielle (SMAT) et de la nitruration ionique

Chapitre II : Etude expérimentale et mise au point de la nanocristallisation superficielle (SMAT) et de la nitruration ionique

Sommaire II

II.1 Introduction	51
II.2 Techniques de caractérisation.....	51
II.3 Mise au point des procédés SMAT et de nitruration plasma.....	52
II.3.1 Traitement mécanique de nanocristallisation superficielle : SMAT.....	52
II.3.1.1 Introduction.....	52
II.3.1.2 Les paramètres du procédé SMAT	52
II.3.1.3 Caractérisation du traitement SMAT par la technique des plans d'expériences.....	53
II.3.1.4 Réglage optimal des paramètres du SMAT	61
II.3.1.5 Conclusion	61
II.3.2 Traitement de nitruration ionique plasma.....	62
II.3.2.1 Introduction.....	62
II.3.2.2 Choix et réglage des paramètres de la nitruration plasma	62
II.3.2.3 Conclusion	63
II.4. Vérification de la stabilité de la nanostructure générée par SMAT avec la température	64
II.4.1 Introduction.....	64
II.4.2 Evolution de la micro-dureté en fonction du temps de recuit à 425°C.....	64
II.4.3 Caractérisation par EBSD de l'évolution de la microstructure (nanostructure) en fonction du temps de recuit à 425°C	65
II.4.4 Caractérisation par MET de l'évolution de la nanostructure en fonction du temps de recuit à 425°C	66
II.4.5 Mesure de la taille de grains suite aux sollicitations thermiques	67
II.4.6 Conclusion	67
II.5 Conclusion.....	68

II.1 Introduction

La mise en œuvre adéquate du traitement duplex passe par une bonne maîtrise des paramètres des deux traitements le constituant. L'objet de ce chapitre est de faire une pré-étude pour analyser les effets des paramètres des deux traitements pris individuellement : dans un premier temps la nanocristallisation seule et dans un second temps, la nitruration plasma seule.

Après une brève description des différentes techniques d'analyses utilisées lors de cette thèse pour caractériser l'effet des traitements de surface, les paramètres du procédé SMAT ainsi que leur influence sur l'acier inoxydable 316L sont présentés. Cette étape permettra de choisir les paramètres optimaux de ce procédé. Par la suite, en se basant sur la littérature, l'influence des paramètres de la nitruration plasma sur la diffusion de l'azote ainsi que sur la formation des nitrures sera étudiée. Les avantages et les limites de ce traitement thermo-chimique seront également abordés. Une analyse microstructurale sera par ailleurs présentée mettant en évidence l'effet du SMAT sur le raffinement des grains de l'acier inoxydable 316L. Ensuite, l'influence des sollicitations thermiques induites par la nitruration plasma sur la stabilité de la couche nanocristalline générée sera discutée.

II.2 Techniques de caractérisation

La résistance des structures à l'usure, à la corrosion, à la fatigue, etc. est principalement déterminée par les propriétés mécaniques et physico-chimiques des surfaces. En conséquence, leur caractérisation est nécessaire pour comprendre la nature du mécanisme de modification de la microstructure et des propriétés mises en jeu lors des traitements de surface. Les techniques d'analyse de surface s'avèrent donc indispensables lors du processus d'optimisation de la qualité des surfaces.

La caractérisation a nécessité la mise en œuvre de nombreuses techniques expérimentales. D'une part, pour la caractérisation mécanique, des essais de fatigue, de micro-dureté, d'usure ainsi que des mesures de contraintes résiduelles par 'Speckle' ont été mis en œuvre. D'autre part, la Microscopie Optique (MO) et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB) seule ou couplée à la technique de spectrométrie de rayons X dispersive en énergie (EDS ou EDX – Energy Dispersive X-ray Spectrometry), ainsi que la caractérisation par Diffraction des Rayons X (DRX) et par Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL) ont été utilisées pour caractériser la microstructure des échantillons étudiés. Des expériences complémentaires ont été menées en collaboration avec le « Australian Centre for Microscopy and Microanalysis » de l'Université de Sydney en Australie : des analyses par MEB/EBSD (Electron BackScatter Diffraction) et MET (Microscope Électronique en Transmission).

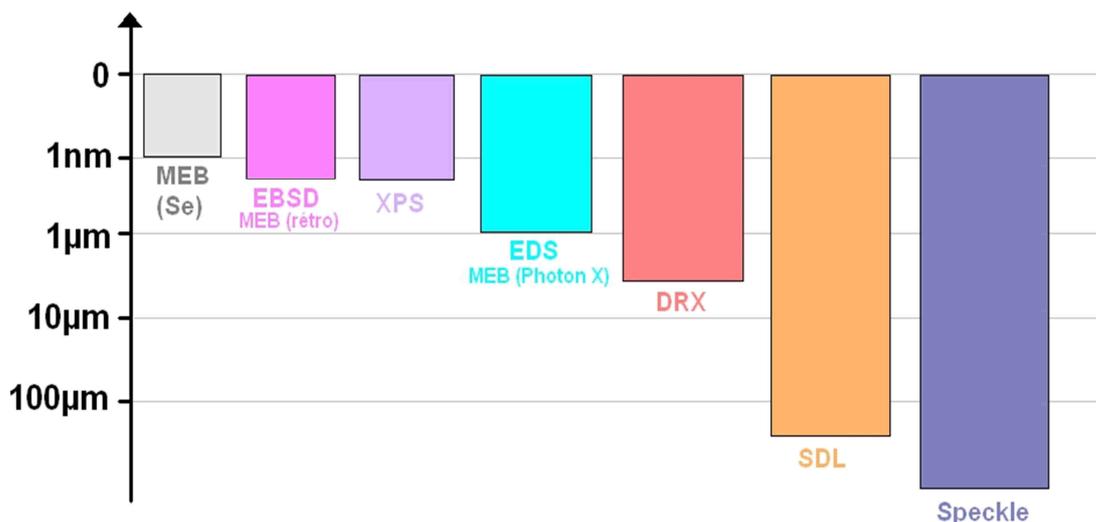


Figure II.1 : Comparaison des profondeurs d'analyse des techniques de caractérisation.

La figure II.1 présente un schéma caractérisant les profondeurs analysées sous la surface pour les différentes techniques utilisées dans cette thèse. A titre d'exemple, la technique de DRX permet d'analyser des profondeurs de l'ordre de quelques micromètres, tout en donnant une description de la nature et de la proportion des phases présentes dans le matériau. Ces techniques sont expliquées dans l'annexe A.

II.3 Mise au point des procédés SMAT et de nitruration plasma

II.3.1 Traitement mécanique de nanocristallisation superficielle : SMAT

II.3.1.1 Introduction

Dans cette partie, une revue des différents paramètres qui peuvent être modifiés dans le traitement SMAT est présentée, et un plan d'expériences est mis en place afin de déterminer l'influence des paramètres les plus importants sur les différentes caractéristiques de la surface, comme le profil des contraintes résiduelles générées, la rugosité et la dureté. Suite aux résultats de ce plan d'expériences, des relations mathématiques exprimant la dépendance des caractéristiques des surfaces avec les paramètres du procédé sont établies.

II.3.1.2 Les paramètres du procédé SMAT

Une difficulté majeure quant à la maîtrise du procédé SMAT est le contrôle des nombreux paramètres qui le régissent ainsi que leur influence sur les modifications apportées à la pièce traitée, avant l'étape de nitruration. D'après [Pilé, 2005 - Waltz *et al.*, 2007], les paramètres les plus importants du procédé SMAT sont :

- **L'amplitude et la fréquence de vibration de la sonotrode :** l'amplitude de vibration de la sonotrode impacte directement la distribution des vitesses de projection des billes. Ces vitesses sont généralement comprises entre 5 et 20 m.s⁻¹, et sont inférieures aux vitesses rencontrées en grenailage classique (~80 à 100 m.s⁻¹) [Todaka *et al.*, 2004]. L'amplitude de vibration est réglable via la puissance du générateur et peut atteindre quelques dizaines de micromètres. Pour son réglage, afin de choisir les valeurs optimales, la relation entre l'amplitude et la puissance de la machine a été déterminée. Par souci de cohérence avec les paramètres utilisés précédemment, l'influence de l'amplitude sera étudiée et son effet sera quantifié. La fréquence de la sonotrode est auto-réglée à 20 kHz.
- **Les billes (diamètre, nature et dureté) :** le procédé de nanocristallisation nécessite une faible quantité de billes (de l'ordre de quelques dizaines de grammes). Généralement, des billes en acier 100Cr6 de dureté 60 à 65 HRC sont utilisées, mais des billes de verre ou de céramique peuvent également être utilisées. Leur parfaite sphéricité permet d'obtenir un meilleur état de surface par rapport à un traitement de grenailage classique et limite également la formation de microfissures lors du traitement. Suite aux travaux de T. Roland [T. Roland, 2006] réalisés sur une nuance de l'acier 316L similaire à celle étudiée ici, le diamètre des billes n'est pas considéré comme facteur influent, et n'a donc pas été étudié à travers le plan d'expériences. La nature et la taille des billes ont donc été fixées dans cette thèse : billes en acier 100Cr6 de diamètre 3 mm. Néanmoins, avant l'étape de nitruration, des billes de diamètre 2 mm ont été utilisées pour vérifier cette hypothèse.
- **Temps de traitement :** depuis longtemps, l'intensité Almen et le taux de recouvrement sont deux paramètres de contrôle du traitement de grenailage classique (voir sections I.3.2.2.a et b). L'intensité Almen est un moyen de caractérisation de l'énergie d'impacts des billes. Étroitement lié au temps de traitement, le taux de recouvrement est nettement supérieur à ceux utilisés en grenailage classique. Afin de permettre une nanocristallisation de surface, un recouvrement total de la surface est

nécessaire. De plus, la parfaite sphéricité des billes employées est particulièrement importante puisqu'elle limite l'endommagement des surfaces traitées et permet donc de prolonger le traitement bien au-delà d'un recouvrement de 100% de la surface. Par conséquent, le temps de traitement est considéré comme un facteur influent sur la nanocristallisation de surface.

➤ **La géométrie de l'enceinte et la position des pièces dans l'enceinte** : il existe principalement trois formes d'enceintes permettant de traiter différents types de pièces : champignon, bol et bol à parois cylindriques. La forme de l'enceinte, la position de la pièce par rapport à la sonotrode (parallèle ou perpendiculaire) mais également la distance entre la pièce et la sonotrode peuvent modifier les effets du traitement. Dans cette thèse, une enceinte cylindrique a été utilisée.

II.3.1.3 Caractérisation du traitement SMAT par la technique des plans d'expériences

II.3.1.3.a Introduction

Comme décrit précédemment, les paramètres du procédé SMAT peuvent être réglés pour modifier les propriétés de surface. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de chacun des paramètres pris individuellement sur différentes propriétés mécaniques : l'influence du diamètre des billes sur la limite de fatigue [Roland *et al.*, 2006], sur la rugosité et l'énergie de surface [Arifvianto *et al.*, 2011], ou encore sur la dureté [Waltz *et al.*, 2007], mais aussi l'influence du temps de traitement sur la taille des grains [Yong *et al.*, 2003] ou sur la résistance à l'usure [Yan *et al.*, 2009].

Toutefois, étudier ces paramètres individuellement ne permet pas d'analyser leurs effets combinés ni les interactions qui pourraient exister entre eux. En conséquence, une analyse des effets combinés de certains paramètres du traitement SMAT jugés influents est effectuée ici. Ainsi, dans un premier temps, les deux paramètres étudiés de façon combinée sont l'amplitude de vibration de la sonotrode (via la puissance du générateur) et le temps de traitement.

L'un des objectifs de la thèse est d'augmenter la dureté, la résistance en fatigue et d'améliorer la résistance à l'usure grâce à l'accélération de la diffusion de l'azote à travers la surface de l'acier. Sa rugosité peut jouer également un rôle très important sur ces propriétés : son augmentation pourrait, par exemple, contrebalancer les effets bénéfiques de la couche nanocristalline sur la résistance en fatigue de l'acier [Bagherifard *et al.*, 2010]. L'étude de [Singh *et al.*, 2006] montre par ailleurs que la rugosité de la surface influence de façon très importante l'effet du traitement de nitruration. Par conséquent, par la suite, la micro-dureté, la rugosité de la surface et les contraintes résiduelles seront étudiées en mettant en œuvre la méthode des plans d'expériences [Sado et Sado, 2000]. Non seulement cette méthode permet de déterminer les paramètres (appelés aussi facteurs) dominants mais aussi d'étudier leur influence de manière quantitative.

II.3.1.3.b Domaine de validité du plan d'expériences

Le domaine de validité correspond aux intervalles des valeurs des facteurs du traitement qui permettent d'avoir la formation de nanostructures. Ces facteurs sont choisis à l'aide d'une étude préliminaire, en se basant sur les résultats obtenus par [Roland *et al.*, 2006] et [Waltz *et al.*, 2007] sur une nuance d'acier inoxydable similaire à celle étudiée ici. Les facteurs analysés ainsi que leur domaine de variation sont présentés dans le tableau II.1. La masse de billes W et le diamètre des billes S ont été fixés en se basant sur des travaux antérieurs réalisés au LASMIS [Pilé, 2005]. Ces derniers facteurs se sont en effet révélés peu influents.

Facteurs (paramètres du traitement)		Niveau bas		Niveau Haut
		-1	0	+1
Variable	P: Puissance (%)	50	68,5	87
	T: Temps de traitement (min)	10	20	30
Fixe	S: diamètre de bille (mm)	3		
	W: masse des billes (g)	20		

Tableau II.1 : Tableau des niveaux utilisés pour chaque facteur.

Chacune des variables est normée sur un intervalle entre -1 et 1, permettant de donner la même importance à ces variables et éviter que l'une domine l'autre à cause de ses valeurs numériques. Les variables ainsi normalisées sont appelées des unités codées ou variables centrées réduites ou également variables codées.

La méthode des plans d'expériences permet de déterminer l'influence de chacun de ces paramètres ainsi que leurs éventuelles interactions. Le nombre total d'essais réalisés est 7 : un plan complet comprenant 2^2 essais (E1 à E4) et 3 essais supplémentaires (E5 à E7) au centre du plan pour la détermination des incertitudes de mesures. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II.2 (les mesures de rugosité et de micro-dureté sont discutées dans la section suivante).

Essai n°.	Facteurs				Réponse moyenne (Y)		
	T	P	S	W	Rugosité Ra (μm)	Rugosité Rt (μm)	Micro-dureté (HV _{0,025})
E1	-1	-1	-	-	0,891	4,90	527,28
E2	+1	-1	-	-	0,788	4,55	540,20
E3	-1	+1	-	-	1,279	7,51	571,65
E4	+1	+1	-	-	1,119	6,96	626,12
E5	0	0	0	0	0,944	5,02	560,04
E6	0	0	0	0	0,993	5,75	560,75
E7	0	0	0	0	0,916	5,34	562,05

Tableau II.2 : Matrice d'expériences du plan factoriel complet.

Ce tableau, dont le nombre de lignes correspond au nombre d'essais et le nombre de colonnes au nombre de facteurs étudiés, correspond à la matrice des expériences ou des facteurs. Les trois dernières lignes du tableau II.2 correspondent aux 3 essais réalisés au centre du plan. Le choix de ce plan factoriel complet permet d'essayer toutes les combinaisons possibles entre les différents paramètres de l'étude.

II.3.1.3.c Influence sur la rugosité superficielle

Dans cette partie, l'évolution de la rugosité de la surface des échantillons a été évaluée en fonction de la puissance et du temps de traitement à l'aide d'un profilomètre à contact mécanique 'Surtronic3+' de Taylor-Hobson (longueur de palpement de 4,2 mm, longueur de cut-off de 0,8 mm et rayon de pointe 5 μm). Huit points de mesures ont été réalisés à différents endroits de la surface puis moyennés afin d'obtenir une estimation de l'écart type dû à la dispersion des mesures expérimentales. Il existe plusieurs critères pour caractériser la rugosité d'une surface, mais ici la moyenne arithmétique des distances entre pics et creux successifs Ra a été choisie. Ce paramètre de rugosité moyenne est en effet fréquemment utilisé [Bernard, 2005]. En revanche, il ne donne pas d'information sur les irrégularités de surface ni sur leurs formes. Pour cela, la rugosité totale Rt qui correspond à la somme du pic maximal et du creux maximal observés sur la longueur analysée a été utilisée. Les valeurs de la rugosité Ra et Rt des échantillons SMATés sous différentes conditions sont présentées dans le tableau II.2. Plus de détails sont donnés dans les références [Sado et Sado, 1991 - Sado et Sado, 2000] sur le développement mathématique et l'analyse statistique entrepris dans cette partie. Ce premier plan

d'expériences permet de proposer une relation entre les rugosités Ra et Rt , la puissance P de la machine et le temps de traitement t (en unités codées) :

$$Ra = 0,99 - 0,06575t + 0,17975P - 0,01425tP \quad (R^2 = 98,08 \%) \quad (\text{II.1})$$

$$Rt = 5,722 - 0,226625t + 1,253875P - 0,049625tP \quad (R^2 = 96,39 \%) \quad (\text{II.2})$$

avec R^2 le coefficient de corrélation, qui donne une information sur l'ajustement de la relation par rapport aux valeurs expérimentales. La figure II.2 présente graphiquement l'équation (II.1). Les coefficients, correspondant aux effets simples et aux interactions entre les deux paramètres t et P , montrent que l'effet simple de la puissance est le plus élevé suivi de près par celui du temps de traitement.

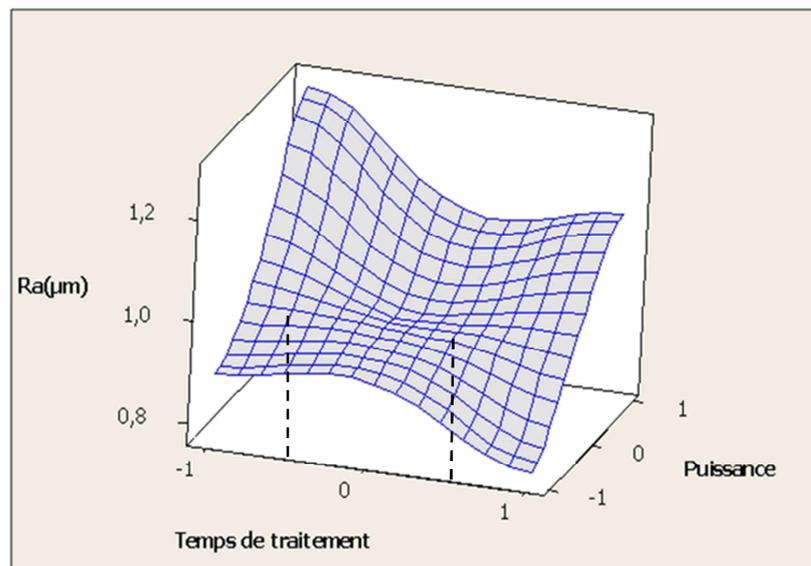


Figure II.2 : Evolution de la rugosité Ra [μm] en fonction du temps de traitement t et de la puissance de la machine P (unités codées).

Sur la figure II.2, l'évolution de Ra en fonction de t à faible P est comparable à celle obtenue par [Dai *et al.*, 2004] dans le cas du procédé « Surface Nanocrystallization and Hardening » (SNH). D'après leur étude, trois phases peuvent caractériser l'évolution de la rugosité :

- Phase I – étape d'augmentation de la rugosité due aux premiers impacts aléatoires qui créent des vallées sur la surface.
- Phase II – étape de diminution de la rugosité : la surface entière a été impactée, il n'y a plus de formation de nouveaux pics ou vallées, la hauteur des pics et des vallées est réduite et une valeur seuil de la rugosité du matériau semble être atteinte.
- Phase III – état d'équilibre : c'est la dernière étape dans l'évolution de la rugosité où une saturation des déformations plastiques du matériau est presque atteinte.

Cependant, à puissance élevée, on peut remarquer que la troisième étape (équilibre) est atteinte pour des temps plus courts que pour les faibles puissances. Une très légère augmentation de la rugosité après l'équilibre peut être observée mais elle reste dans les incertitudes de mesures (estimées inférieures à $0,1 \mu\text{m}$). De plus, la première phase semble être atteinte pour un temps inférieur à 10 minutes, donc pour une valeur inférieure au temps minimum étudié ici. Le calcul des effets moyens permet de quantifier l'influence de P et t sur la rugosité Ra . La figure II.3 montre les effets qui correspondent aux pentes des segments de droite représentés sur cette figure. Elle montre que les deux facteurs ont des effets significatifs et opposés sur la rugosité Ra .

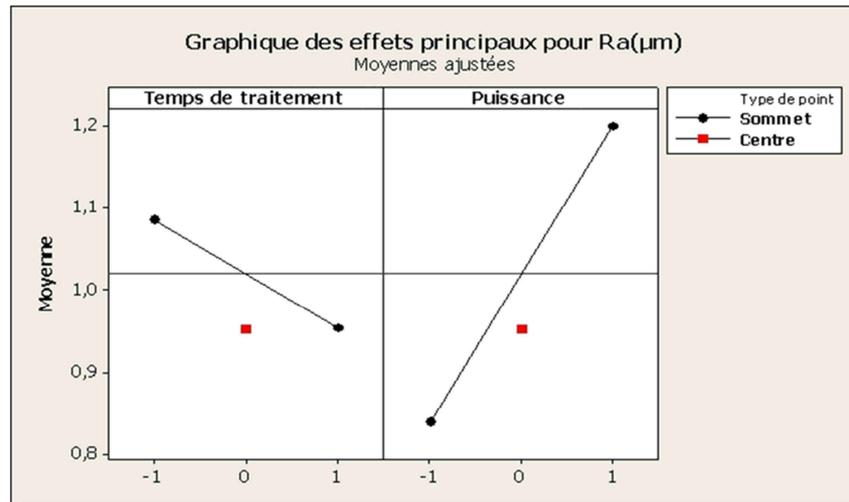


Figure II.3 : Rugosité Ra [μm] en fonction de temps de traitement t et de la puissance de la machine P (unités codées).

Le graphique d'interaction de la figure II.4 permet de voir si les facteurs interagissent entre eux ou pas. L'interaction est une information quant à la dépendance de l'effet principal d'un facteur sur la réponse étudiée selon le niveau d'un autre facteur.

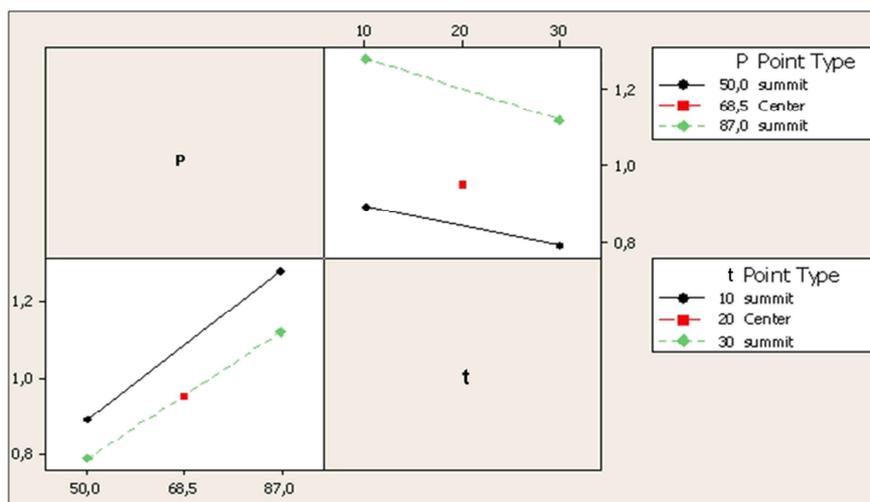


Figure II.4 : Interactions entre le temps de traitement t [min] et la puissance de la machine P [%] sur la rugosité Ra [μm].

En ce qui concerne les interactions, les graphes montrent qu'elles sont relativement faibles. D'une façon générale, l'interaction entre deux facteurs est élevée lorsque les deux droites se croisent dans l'intervalle considéré, ce qui n'est pas le cas ici. En d'autres termes, l'effet d'un facteur est exactement le même quel que soit le niveau de l'autre, c.-à-d. P et t agissent indépendamment sur Ra .

Cette étude met en évidence l'effet des deux paramètres t et P du SMAT sur la modification de la rugosité de la surface des échantillons traités, que ce soit pour la rugosité arithmétique Ra ou totale Rt (l'analyse de l'équation II.2 est similaire à celle de l'équation II.1 et n'est donc pas présentée ici). Ainsi, l'effet le plus important observé est celui de la puissance P du générateur suivi par le temps de traitement t . La rugosité augmente avec l'augmentation de la puissance et diminue avec une augmentation du temps de traitement. Ces résultats seront utilisés par la suite pour trouver la rugosité optimale vis-à-vis du traitement duplex.

II.3.1.3.d Influence sur la micro-dureté Vickers

Pour quantifier l'écroissage induit lors du traitement SMAT, et aussi pour suivre son évolution en fonction des facteurs fixés précédemment, des mesures de micro-dureté ont été entreprises. Les mesures ont été effectuées en surface et sur la tranche selon la norme [ISO4507, 2007]. Les échantillons ont été découpés puis enrobés à chaud (180°C) et polis mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs SiC de 400 à 1200 granulométrie puis sur feutre avec de la pâte diamantée 6 µm avant l'indentation. Les indents ont été réalisés directement sur la surface transverse (la tranche) des échantillons traités (voir figure II.5). De la même manière que les indents en surface, ces derniers ont été effectués avec une charge de 25 g à l'aide d'une machine de micro-dureté Vickers FM-300e. Afin d'obtenir l'écart type dû à la dispersion des mesures, sept mesures de dureté ont été réalisées pour chaque profondeur étudiée (sur la figure II.5, on peut observer une partie de ces sept indents). Les résultats sont présentés sur la figure II.6.

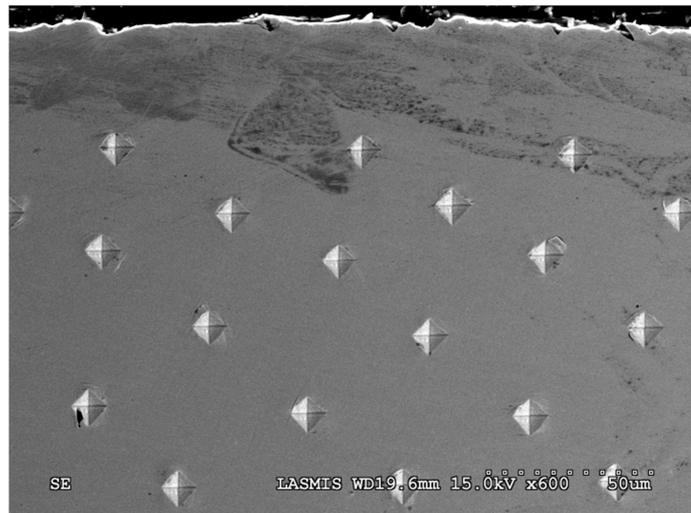


Figure II.5 : Section transverse d'un échantillon 316L vue au MEB montrant la position des indents de micro-dureté.

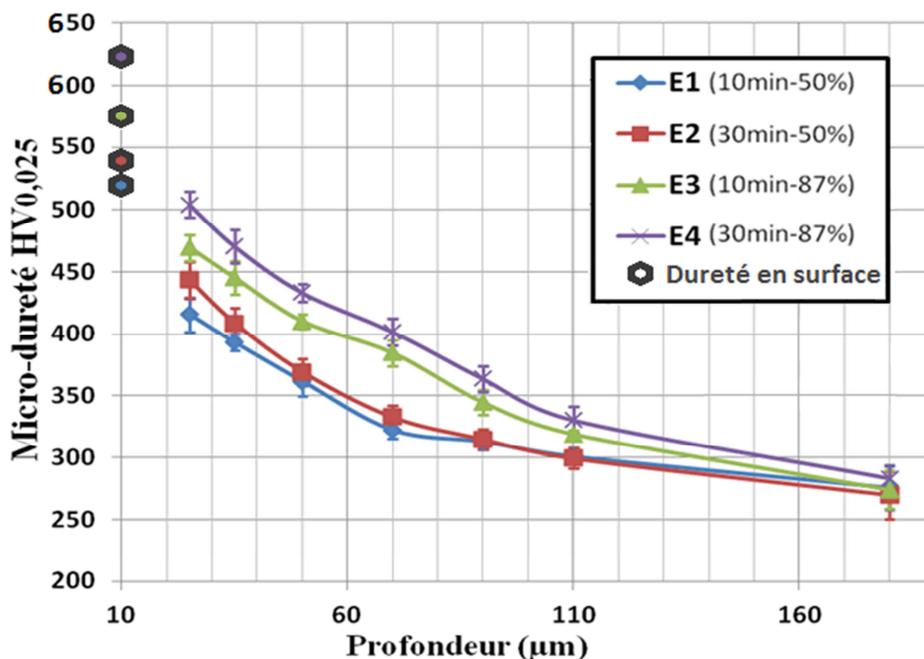


Figure II.6 : Evolution de la micro-dureté HV_{0,025} en fonction de la profondeur [µm] pour les différents essais Ei.

De la même manière que dans le cas de l'état de surface, la quantification de l'influence des deux paramètres t et P sur l'évolution de la micro-dureté $HV_{0,025}$ en surface a été effectuée à l'aide d'un plan d'expériences. Suite aux résultats de ce plan d'expériences, la relation suivante peut être obtenue (unités codées) :

$$HV_{0,025} = 566.31 + 16,84t + 32,57P + 10,38tP \quad (R^2 = 99,96 \%) \quad (II.3)$$

Les coefficients de cette équation montrent que l'effet simple de P est le plus élevé suivi de près par celui de t . La figure II.7 montre une représentation graphique de l'équation II.3.

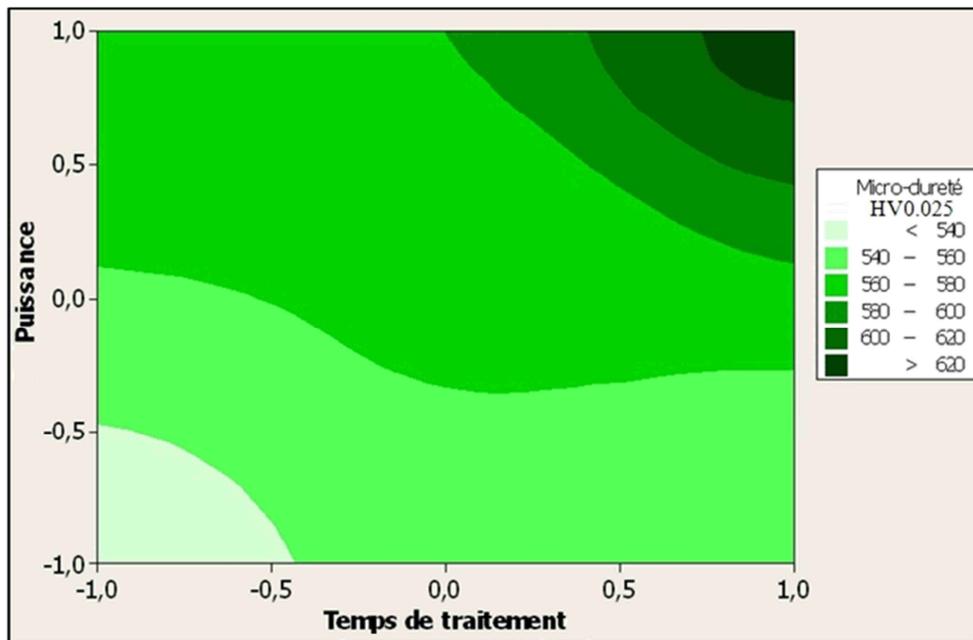


Figure II.7 : Evolution de la micro-dureté $HV_{0,025}$ en fonction de t et P [en unités codées].

L'effet des deux facteurs choisis peut être observé directement : plus la puissance et le temps de traitement sont grands, plus grande est la micro-dureté. De la même manière que pour la rugosité, une analyse des effets des deux facteurs montre un effet important de P et t sur la micro-dureté (figure II.8).

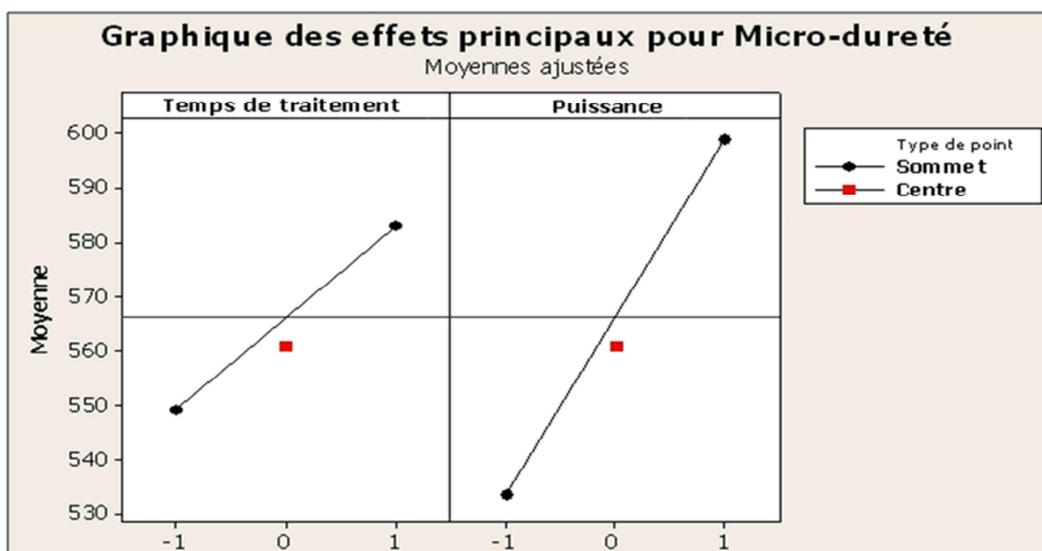


Figure II.8 : Graphe des effets des facteurs t et P [unités codées] sur la micro-dureté $HV_{0,025}$ en surface.

Par ailleurs, une interaction non négligeable existe entre les deux facteurs (figure II.9). En effet, en analysant le graphe des interactions de la figure II.9, on peut remarquer que les deux droites ne sont pas parallèles. Ainsi, l'effet du temps de traitement est très élevé lorsque la puissance est forte et moins élevé dans le cas où la puissance est faible.

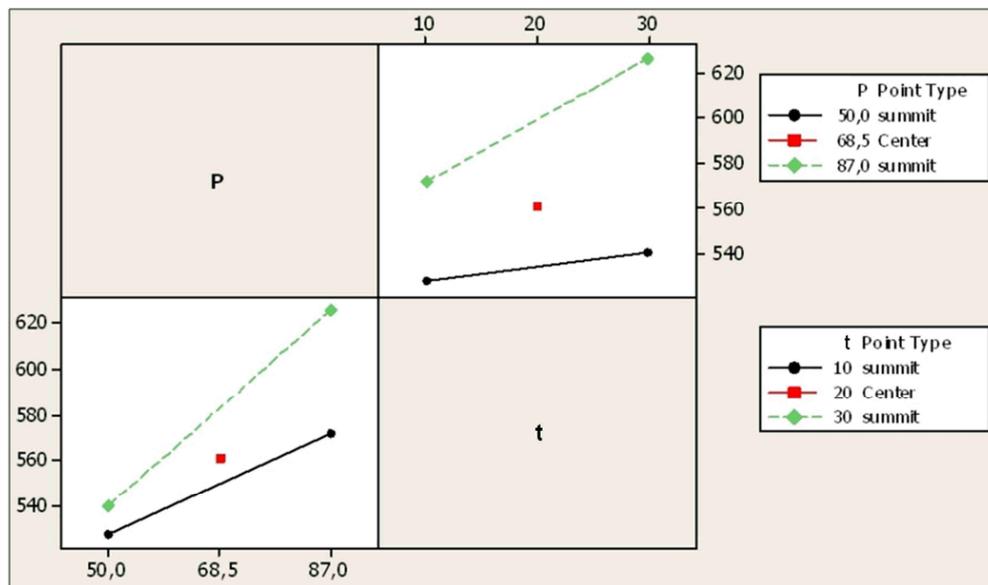


Figure II.9 : Graphe des interactions des facteurs t [min] et P [%] sur la micro-dureté $HV_{0,025}$ en surface.

La relation II.3 construite à partir des résultats obtenus permet de faire un choix du couple (P, t) en fonction de la valeur de la dureté superficielle souhaitée, pour toutes les conditions situées dans le domaine de l'étude.

II.3.1.3.e Influence sur les contraintes résiduelles

Le SMAT se caractérise par la génération d'un gradient de microstructure et par conséquent d'un gradient de propriétés mécaniques. Suite à la déformation plastique sévère qui développe des incompatibilités de déformations au cours du traitement, les échantillons présentent un gradient de contraintes en profondeur, c.-à.-d. entre surface et cœur du matériau. Les profils de contraintes résiduelles macroscopiques ont été évalués jusqu'à une profondeur de 1 mm sous la surface. Pour ce faire, les champs de contraintes résiduelles générés ont été déterminés en utilisant à la fois la diffraction des rayons X et la méthode du trou incrémental couplée à l'interférométrie de speckle (ESPI).

Le perçage d'un trou dans une zone précontrainte provoque une perturbation locale du champ de contrainte résiduelle afin d'accommoder la présence de la nouvelle surface libre du trou. Cette perturbation génère un champ de déplacements qui peut être mesuré en surface, ici par le moyen de mesure sans contact ESPI en décalage de phase. L'exploitation des images obtenues en décalage de phase permet d'obtenir, pour chaque incrément de perçage, la cartographie du champ de déplacement sur toute la surface de l'éprouvette. L'échantillon E1 a été pris comme exemple (figure II.10). Les franges d'interférences sont créées lorsque l'on soustrait l'image de l'objet dans un état final déformé à l'image du même objet dans l'état initial non déformé. En effet, le nombre de franges augmente à mesure que le trou s'approfondit. Le principe est présenté plus en détails dans l'Annexe A.

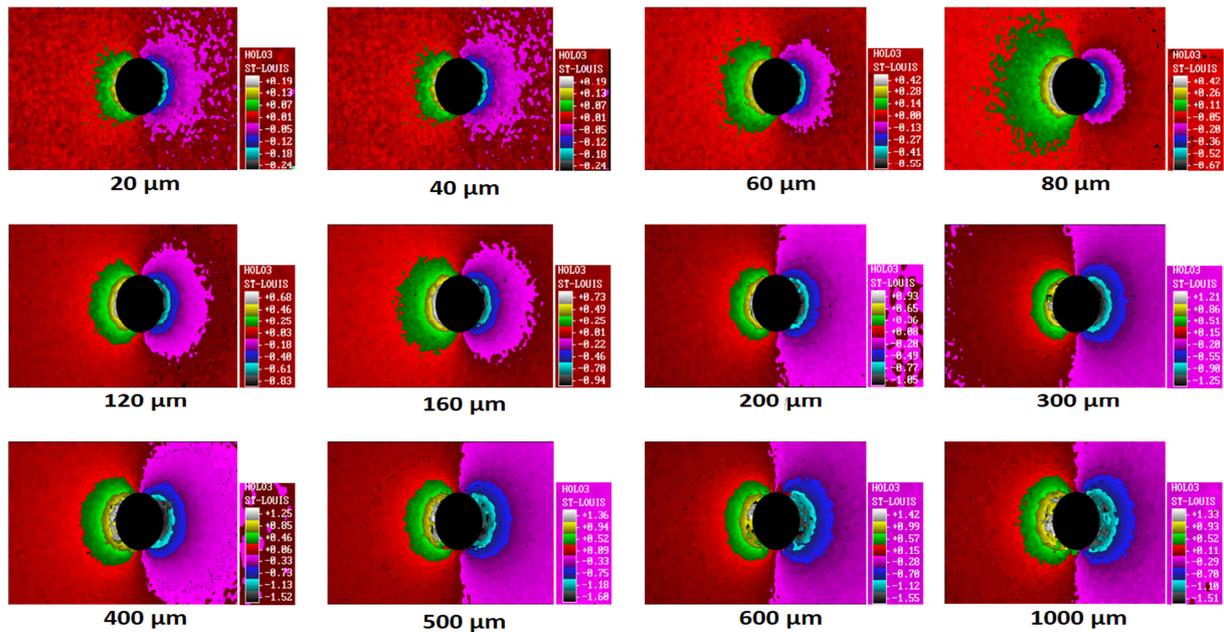


Figure II.10 : Evolution des franges de déplacement en fonction de la profondeur percée.

En prenant les valeurs typiques respectives du module d'Young $E = 194 \text{ GPa}$ et du coefficient de Poisson $\nu = 0,29$ d'un acier inoxydable [Waltz, 2009], l'évolution des contraintes résiduelles est représentée sur la figure II.11. Le niveau des contraintes varie considérablement en fonction des paramètres du SMAT. Ces profils montrent des contraintes résiduelles en compression en surface et en traction au cœur du matériau.

Puisque la méthode de trou repose sur la mesure de la relaxation de contrainte induite lorsqu'on enlève de la matière, il est impossible de déterminer les contraintes résiduelles en extrême surface. Par conséquent, les contraintes en surface ont été évaluées par DRX, ce qui permet de compléter les profils déterminés par la méthode du trou. Toutefois, l'incertitude de mesure est essentiellement rattachée à la technique d'enlèvement, due à la vibration de l'outil de perçage et à l'apparition de contraintes éventuelles d'usinage. Les vitesses d'avance et de rotation de l'outil au cours de l'enlèvement de matière ont été optimisées afin de limiter la dispersion des mesures (estimée inférieure à 50MPa).

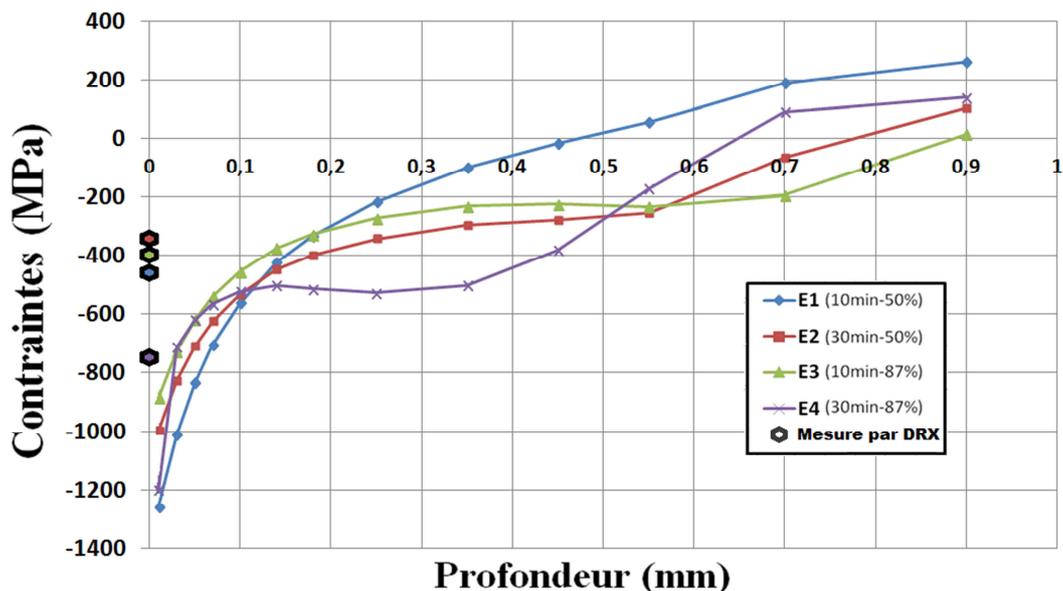


Figure II.11 : Contraintes résiduelles en fonction de la profondeur.

L'influence des différents jeux de paramètres peut être analysée. D'une façon générale, le traitement SMAT génère de fortes contraintes résiduelles de compression superficielles (jusqu'à -800 MPa) en comparaison avec le grenailage classique [Ortiz *et al.*, 2010]. De plus, on observe que les valeurs absolues ainsi que les profondeurs où apparaissent les contraintes de compression varient avec les paramètres du traitement. Ainsi, le passage en traction des contraintes résiduelles ne se produit pas à la même profondeur pour tous les traitements, cette profondeur variant entre 450 et 900 μm . On peut aussi noter des différences sensibles sur les valeurs maximales des contraintes en sous-couche, entre 850 et 1250 MPa. D'après ces résultats, les valeurs de contraintes maximales en valeur absolue et les profondeurs de passage en traction varient d'un traitement à un autre ; d'une façon générale, lorsque la valeur de la contrainte de compression est minimale (en valeur absolue) alors la profondeur de passage au domaine de traction est plus importante et inversement.

II.3.1.4 Réglage optimal des paramètres du SMAT

Adapter l'état de surface issu de prétraitement de nanocristallisation à la nitruration plasma nécessite l'optimisation des propriétés mécaniques induites par le SMAT, telle que la dureté, les contraintes résiduelles et la rugosité. La littérature montre le soin qu'il faut apporter à l'état de surface avant la nitruration, car la morphologie de la surface influe directement sur la cinétique de diffusion de l'azote au sein des matériaux. Par exemple, [Singh *et al.*, 2006] montrent qu'une rugosité élevée peut provoquer un effet néfaste, en diminuant l'épaisseur de la couche nitrurée formée lors de la nitruration. Par ailleurs, un état poli miroir semble être le meilleur état de surface en terme de diffusion d'azote [Singh *et al.*, 2006]. En choisissant une rugosité minimale après SMAT, il est envisageable d'augmenter l'épaisseur de la couche nitrurée créée. Concernant la dureté superficielle, ce paramètre sera fortement affecté par le procédé de nitruration ultérieur, il n'est donc pas nécessaire de l'optimiser après le SMAT.

Afin de sélectionner les paramètres optimaux du SMAT vis-à-vis de la cinétique de nitruration, la méthode des plans d'expériences a de nouveau été utilisée. En se basant sur les relations obtenues précédemment, et en connaissant l'effet de l'état de surface sur le traitement de nitruration plasma, les paramètres optimaux du SMAT peuvent être choisis (voir tableau II.3) : il s'agit des paramètres donnant lieu à un état de surface le moins rugueux possible pour ne pas limiter la diffusion de l'azote lors de la nitruration plasma [Singh *et al.*, 2006]. De plus, en terme de contraintes résiduelles, le choix de la condition E2 représente un bon compromis entre la valeur maximale (en valeur absolue) de la contrainte résiduelle en sous-couche (-1000 MPa) et la profondeur de passage en traction ($0,8$ mm). En revanche, la dureté ne représente pas le facteur le plus important à prendre en considération, car ensuite, avec la nitruration plasma, la dureté devrait augmenter de manière considérable avec la formation de nouvelles phases en surface de l'échantillon.

Facteur	Valeur (Essai E2)
P : Puissance (%) (Amplitude de vibration μm)	50 ($\pm 12,5$)
T : Temps de traitement (min)	30
S : Diamètre de billes (mm)	3
W : Masse des billes (g)	20

Tableau II.3 : Tableau des paramètres fixés du procédé SMAT.

II.3.1.5 Conclusion

Dans cette partie, l'influence des différents paramètres du traitement SMAT sur les caractéristiques de la surface ainsi traitée a été étudiée. La mise en place d'un plan d'expériences a permis d'élaborer des

relations entre les paramètres puissance P et temps de traitement t avec la rugosité, la micro-dureté et les contraintes résiduelles générées après SMAT. Ainsi, ces deux paramètres ont été choisis afin de générer un état de surface le moins rugueux possible pour optimiser l'aptitude à diffuser de l'azote lors de la nitruration plasma réalisée après SMAT. Dans le chapitre suivant, la méthode des plans d'expériences sera de nouveau utilisée pour optimiser cette fois le traitement duplex SMAT/nitruration.

II.3.2 Traitement de nitruration ionique plasma

II.3.2.1 Introduction

Dans un premier temps, une synthèse des différents paramètres de ce traitement thermo-chimique ainsi que leurs conséquences sur les caractéristiques du matériau de l'étude sera abordée. En se basant sur les résultats de la littérature, un choix des différents paramètres de la nitruration plasma sera présenté en fonction des objectifs de l'étude. Par la suite, l'influence des paramètres de nitruration plasma sur les aciers austénitiques sera étudiée, ce qui permettra ensuite de choisir les conditions optimales de traitement qui seront appliquées sur les matériaux SMATés.

II.3.2.2 Choix et réglage des paramètres de la nitruration plasma

Dans la littérature, plusieurs publications ont montré que la proportion d'austénite expansée (γ_N) augmente avec la température [Borgioli *et al.*, 2005] ainsi qu'avec le temps de nitruration [Fossati *et al.*, 2006]. L'épaisseur de la couche nitrurée augmente avec une augmentation de la température puisque l'ionisation du gaz est plus facile et le processus de diffusion est accéléré. [Li *et al.*, 2007] illustrent également l'effet de la température sur l'épaisseur de nitruration. Les travaux de [Buhagiar *et al.*, 2006] montrent qu'il n'y a pas une grande différence entre les propriétés tribologiques des échantillons ayant subi des traitements à 400°C ou à 450°C. Ils ont considéré la température de 425°C avec un temps de traitement de 15 h comme condition optimale, car ce traitement peut produire une amélioration combinée de la dureté de la surface, de la résistance à l'usure et de la résistance à la corrosion. Malheureusement, dans la majorité des publications, ces deux paramètres (température et temps de traitement) ont été étudiés individuellement, pour optimiser la résistance à la corrosion dans une plage de températures de nitruration entre 400 et 450°C.

D'après les recherches réalisées par [Bell, 2002], même à une basse température, il est possible de créer des nitrures de chrome après une courte durée de traitement. La figure II.12 présente une courbe dite $T-t$, représentant les couples température-temps correspondant aux valeurs pour lesquelles la formation de nitrures de chrome est observée. Au-dessous de cette courbe, seule la phase S se forme tandis qu'au-dessus, la formation de la phase S est accompagnée de nitrures de chrome.

Ici, une température maximale de 425°C est considérée [Buhagiar *et al.*, 2006], et un temps maximal seuil de 20 h de nitruration, ce qui devrait permettre d'éviter la formation de nitrures de chrome tout en générant une diffusion suffisante d'azote. Afin de contrôler la température réelle des échantillons dans le four de nitruration, un thermocouple a été inséré à l'intérieur d'un échantillon témoin en acier 316L ASTM F138.

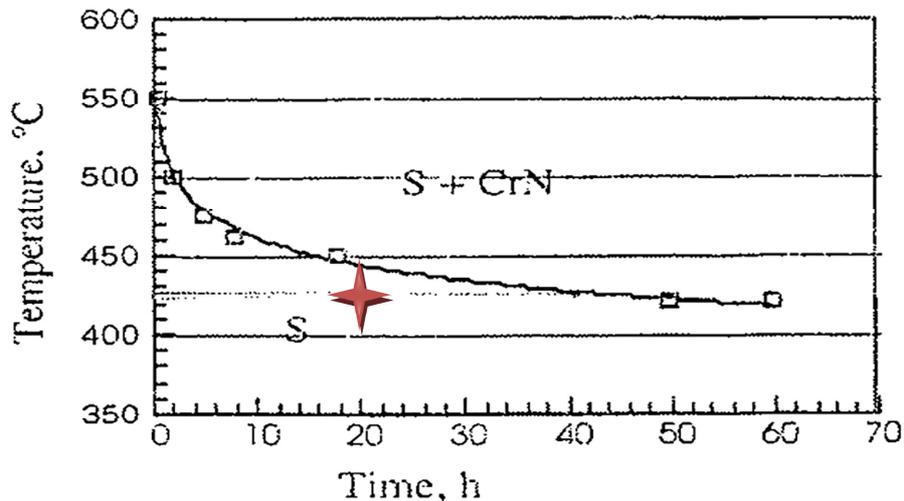


Figure II.12 : Courbe température-temps seuil de formation de CrN [Bell, 2002]. La croix indique les conditions initialement retenues dans cette thèse.

D'autres publications traitent du facteur de pression de gaz [Borgioli *et al.*, 2006 - De Sousa *et al.*, 2009 - Borgioli *et al.*, 2005], et mettent en évidence l'existence d'un optimum de pression par rapport à l'épaisseur de la couche nitrurée obtenue. Un autre point important à considérer est l'enrichissement en azote qui peut conduire à la précipitation de nitrures de chrome, phénomène à éviter. Malgré la diversité des études sur l'influence de la pression, il y a une divergence sur les valeurs adéquates à utiliser. Afin de limiter le nombre de conditions à étudier, vue la multitude de paramètres à surveiller lors du processus de nitruration, la valeur de la pression a été fixée à 500 Pa [Borgioli *et al.*, 2005 - Bell, 2002]. Les différentes études de la littérature [Bell 2002 - Lin *et al.*, 2006 - Buhagiar *et al.*, 2006] utilisent quasiment toutes les mêmes dimensions d'échantillons de nitruration (épaisseur 6 mm et diamètre 25 mm). Ceci est dans le but de diminuer les effets de la variation de la géométrie des éprouvettes sur le procédé de nitruration. En conséquence, dans cette thèse les mêmes dimensions d'échantillons ont été utilisées.

Après cette synthèse bibliographique sur les paramètres de nitruration plasma, les principaux paramètres à étudier en détail ainsi que ceux à fixer sont résumés dans le tableau II.4.

Paramètres	Décision
Dimension des échantillons	Epaisseur $e = 6$ mm et diamètre $D = 25$ mm [Bell, 2002]
Couple tension U et courant I	$U = 570$ V et $I = 2$ mA [Buhagiar <i>et al.</i> , 2006]
Température T de nitruration	425°C [Buhagiar <i>et al.</i> , 2006]
Temps t de nitruration	20 h [Bell, 2002]
Pression p	500 Pa [Borgioli <i>et al.</i> , 2005 - Bell, 2002].
Mélange gazeux	20% N ₂ + 80% H ₂ [Singh <i>et al.</i> , 2006]

Tableau II.4 : Tableau récapitulatif des paramètres fixés de la nitruration plasma.

Les effets de ces paramètres seront étudiés lors du chapitre III dans le cas du procédé duplex SMAT/nitruration.

II.3.2.3 Conclusion

Dans cette partie, dans le but de choisir les paramètres de nitruration plasma à appliquer lors du traitement duplex, une synthèse bibliographique a permis d'identifier les principaux paramètres à étudier en détail ainsi que ceux à fixer par la suite. Cependant, il est nécessaire d'étudier l'impact des sollicitations thermiques induites par les conditions choisies sur la stabilité des nanostructures formées après le traitement SMAT. C'est ainsi l'objectif de la partie suivante.

II.4. Vérification de la stabilité de la nanostructure générée par SMAT avec la température

II.4.1 Introduction

La présence des nanograins induites par le traitement SMAT devrait améliorer la diffusion de l'azote lors de la nitruration plasma. Théoriquement, la couche nanocristalline, avec l'augmentation de la fraction volumique de joints de grains, devrait faciliter la diffusion de l'azote dans le matériau. Sachant que le procédé de nitruration plasma se fera à 425°C sur des durées pouvant atteindre 20 h, il est nécessaire de vérifier si les nanostructures formées après SMAT restent stables après de telles sollicitations thermiques.

Des études similaires ont été réalisées auparavant par [Roland *et al.*, 2007] sur des échantillons en acier inoxydable. Un recuit avait été réalisé sur des surfaces SMATées à des températures allant de 100°C jusqu'à 800°C pendant une durée de 10 minutes. Les résultats de cette recherche avaient montré qu'une augmentation de la taille de grains ne se produit qu'à partir de 600°C. Cependant, ces résultats ne peuvent pas être extrapolés à des durées de recuit de 20 h.

Ainsi, la stabilité de la nanostructure sera étudiée à l'aide de tests de micro-dureté et des observations EBSD et MET. Les conditions de traitement des échantillons sont présentées dans le tableau II.5.

Désignation	SMAT	Recuit à 425°C
SA5	✓	5 h
SA20	✓	20 h
SS	✓	-

Tableau II.5 : Les acronymes des traitements de recuit. Le premier « S » désigne SMAT, le « A » désigne recuit (« Annealing ») et le chiffre désigne la durée du recuit en h. « SS » désigne « SMAT Seul » sans recuit.

Les observations sont réalisées sur section transverse d'échantillons ayant été SMATés en utilisant les paramètres de l'essai E2 (SS), d'autres SMATés puis recuits à 425°C pendant 5 h (SA5), et d'autres encore SMATés puis recuits pendant 20 h (SA20). Afin de vérifier si les nanostructures restent stables ou non dans les plages de temps fixées précédemment, les échantillons ont été recuits à une température de 425°C pendant des durées allant jusqu'à 20 heures.

Trois méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de permettre une analyse globale de l'effet du recuit à 425°C sur la microstructure. D'abord des mesures de microdureté (section II.4.2) ont été effectuées sur la tranche (coupe transverse) des trois échantillons présentés dans le tableau II.5. Ensuite, afin d'observer les effets du recuit sur l'orientation et la taille des grains en fonction de la profondeur, des analyses par MEB/EBSD (section II.4.3) ont été entreprises. Enfin, pour des analyses à l'échelle nanométrique, des observations au Microscope Electronique en Transmission (MET) à haute résolution ont été réalisées (section II.4.4).

II.4.2 Evolution de la micro-dureté en fonction du temps de recuit à 425°C

Pour suivre l'évolution de la microstructure des échantillons SMATés et de l'écrouissage introduit après SMAT en fonction du temps de recuit à 425°C, une analyse de la micro-dureté est entreprise sur la section transverse de trois échantillons (SS, SA5 et SA20). Sept mesures de dureté ont été réalisées pour les mêmes profondeurs, afin de déterminer l'écart type dû à la dispersion des mesures. Les résultats sont illustrés sur la figure II.13. Les micro-duretés des trois échantillons restent stables, malgré quelques petites fluctuations, qui peuvent être dues à l'incertitude de mesure.

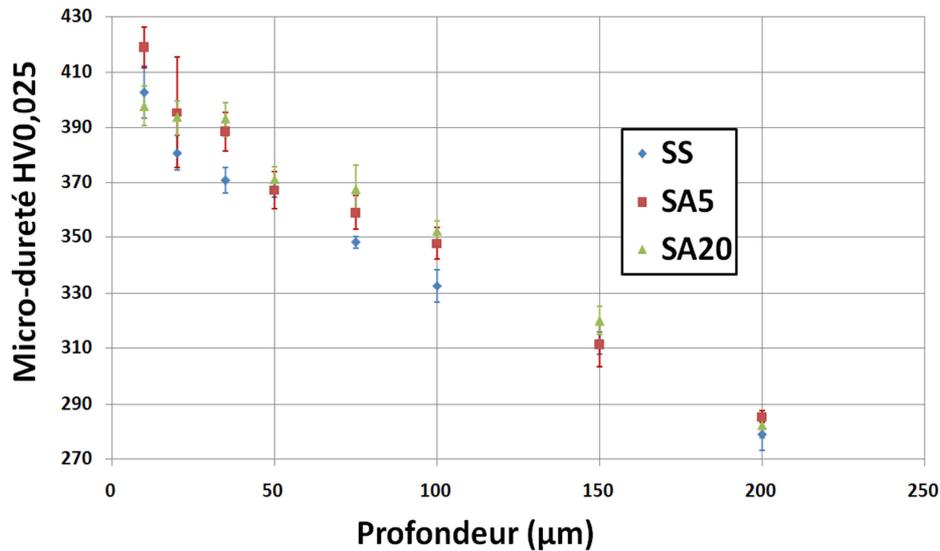


Figure II.13 : Profils sur section transverse de la micro-dureté Vickers en fonction des conditions appliquées : SMATé seul (SS), SMATé puis recuit pendant 5 h à 425°C (SA5), SMATé puis recuit pendant 20 h à 425°C (SA20).

II.4.3 Caractérisation par EBSD de l'évolution de la microstructure (nanostructure) en fonction du temps de recuit à 425°C

Afin d'étudier la stabilité de la couche nanocristalline à la surface des échantillons, une étude des cartographies d'orientation par la technique EBSD (présentée plus en détails dans l'Annexe A) a été réalisée sur les trois échantillons SS, SA5 et SA20. Les cartographies EBSD des microstructures des trois échantillons, illustrées sur la figure II.14, permettent d'étudier indirectement les déformations plastiques induites lors du traitement SMAT.

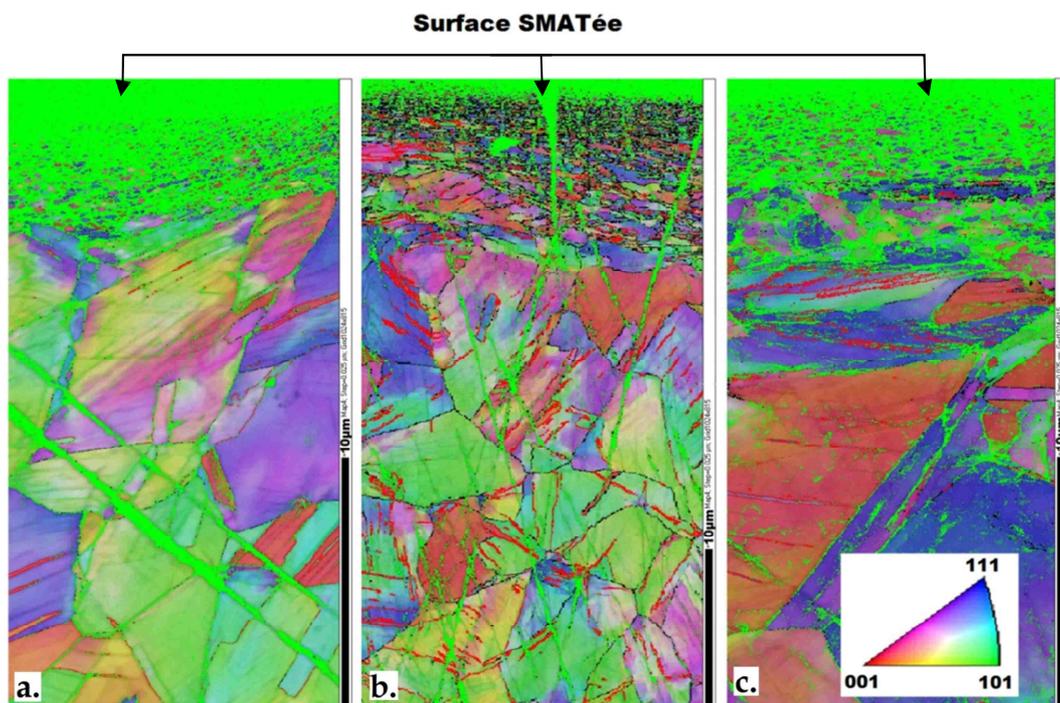


Figure II.14 : Cartographie d'orientations obtenue par EBSD (à l'université de Sydney d'Australie) des échantillons en coupe transverse a. SS b. SA5 c. SA20 (attention, échelles différentes sur les trois micrographies).

De plus, afin de faciliter l'interprétation des résultats, le triangle standard donnant le code de couleurs par rapport aux orientations cristallines (001 : rouge ; 101 : vert ; 111 : bleu) est présenté en bas de la figure II.14c. Les trois coupes transverses révèlent une évolution de l'orientation cristallographique avec d'une part, des petits grains indexés avec des orientations différentes et d'autre part, des points non-indexés en vert. La non-indexation d'un point peut être le résultat d'une présence supposée de nanograins à cet endroit, ou d'une déformation plastique localement très élevée suite au SMAT. Plus loin de la surface, des bandes de points de non-indexation sont visibles, liées cette fois à la présence de rayures de polissage. En comparant les micrographies des trois échantillons, on constate que les nanostructures semblent rester présentes : la couche des points non-indexés reste en effet visible (d'épaisseur de l'ordre de $\sim 10 \mu\text{m}$) sur les cartographies des différents échantillons.

En dessous de la zone verte des points non-indexés, à une distance supérieure à $10 \mu\text{m}$ par rapport à la surface traitée, des grains de taille de l'ordre d'une dizaine de micromètres sont présents. Des variations de couleur au sein d'un même grain peuvent être observées, indication de distorsions plastiques. Par ailleurs, des joints de grains apparaissant en rouge à l'intérieur de certains de ces grains indiquent la présence de macles ou de bandes de glissement, probablement induites par la déformation plastique sévère générée lors du SMAT.

Les deux échantillons SMATés et recuits (SA5 et SA20) ne présentent pas de changements remarquables par rapport à l'échantillon SS. Ainsi, un traitement thermique de 20 heures à 425°C ne semble pas affecter la microstructure induite par le SMAT de façon notable et observable par EBSD.

II.4.4 Caractérisation par MET de l'évolution de la nanostructure en fonction du temps de recuit à 425°C

Afin d'obtenir une information sur la formation de nanograins engendrés par le traitement SMAT ainsi que sur l'évolution potentielle de ces nanograins lors d'un traitement thermique, des observations au MET à haute résolution ont été réalisées, à l'Université de Sydney (Australie), sur la section transverse (figure II.15). Pour des raisons de contraintes de temps et de moyens, les observations MET ont été effectuées uniquement sur les échantillons (SS et SA20).

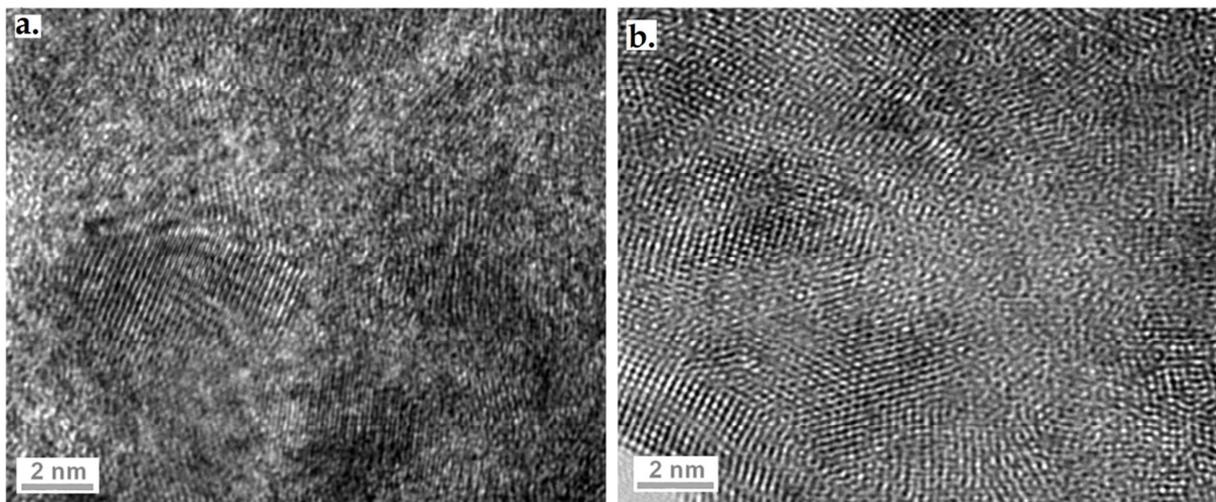


Figure II.15 : Cliché transverse en MET de a. échantillon SMATé sans recuit (SS) b. échantillon SMATé puis recuit pendant 20 h à 425°C (SA20).

Pour l'échantillon recuit pendant 20 h (SA20), les observations révèlent une microstructure similaire à celle de l'échantillon SMATé seul (SS). Après recuit, il n'y a pas eu de grossissement notable des grains et des grains de taille nanométrique sont clairement visibles.

II.4.5 Mesure de la taille de grains suite aux sollicitations thermiques

Un post-traitement des résultats EBSD, grâce à un algorithme de traitement d'images du logiciel « TANGO », permet de déterminer la taille moyenne des nanograins. De plus, il permet de sélectionner précisément une zone à analyser. Par ailleurs, la figure II.16 présente un exemple d'une zone prise à une distance de $\sim 3 \mu\text{m}$ de la surface pour les mesures de la taille moyennes des nanograins d'un échantillon SS.

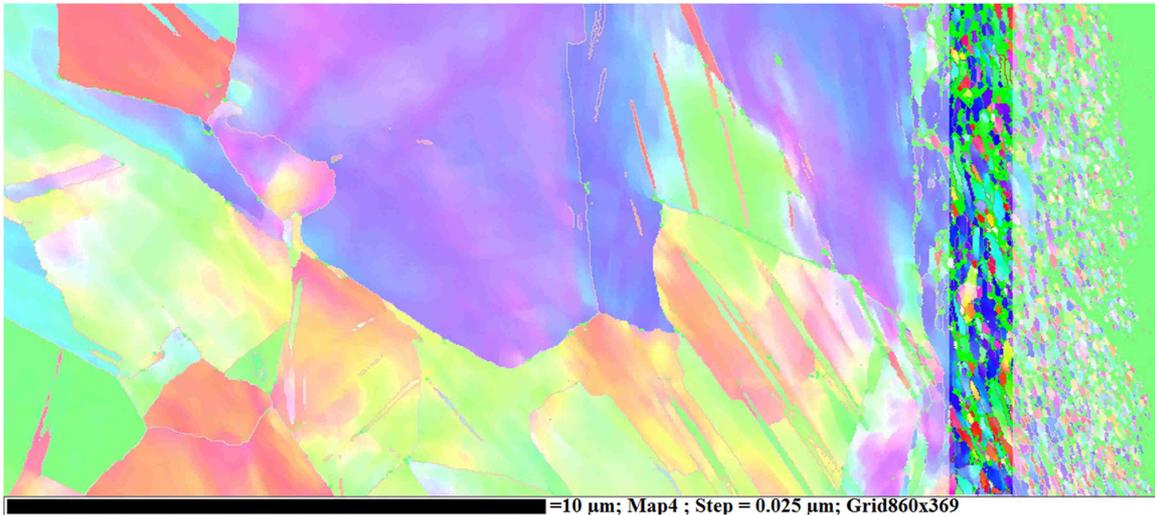


Figure II.16 : Scan EBSD provenant de l'échantillon SS en coupe transverse pour les mesures de la taille des nanograins en surface (la zone plus vive est celle utilisée par le logiciel Tango).

Les valeurs de la taille moyenne des nanograins mesurées dans les trois échantillons sont présentées dans le tableau II.6.

échantillons	Taille de grain moyenne (nm)
SS	47 ± 29
SA5	42 ± 27
SA20	42 ± 26

Tableau II.6 : Taille de grains moyenne à $2 \pm 1 \mu\text{m}$ en dessous de la surface.

On peut remarquer que les tailles de grains restent stables après recuit et aucun phénomène de recristallisation n'est observé. Les nanostructures générées par SMAT sont donc suffisamment stables à 425°C . Ce résultat confirme les résultats de micro-dureté et d'EBSD obtenus sur l'échantillon SA20, qui étaient comparables à ceux obtenus sur l'échantillon SS.

II.4.6 Conclusion

L'étude du comportement en température des différents échantillons a révélé des microstructures proches de celle de l'état initial SMATé sans recuit (SS). Les deux échantillons SMATés puis recuits à 425°C pendant différentes durées (5 et 20 h) montrent qu'il n'y a pas de recristallisation et que la microstructure (taille des grains) n'a quasiment pas évolué. Ce comportement est en accord avec les résultats de micro-dureté et d'EBSD obtenus sur l'échantillon SA20. Les nanostructures formées suite au SMAT semblent donc stables lors d'un traitement thermique à une température et pendant une durée comparables à celles qui seront utilisées lors du procédé de nitruration plasma à venir.

II.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les deux traitements utilisés pour former le traitement duplex (SMAT/nitruration plasma) ont été présentés. Dans le but d'améliorer la diffusion de l'azote au sein de l'austénite, les plans d'expériences ont été utilisés afin de choisir les valeurs optimales de puissance du générateur et du temps de traitement du procédé SMAT. Cette technique a permis aussi d'étudier l'influence de ces paramètres de manière quantitative et a montré que la puissance est plus influente et significative que le temps de traitement sur les propriétés de surface induites par le SMAT. Ensuite, pour la nitruration plasma, une étude bibliographique a permis de choisir les paramètres de nitruration plasma les plus influents ainsi pour évaluer leurs influences sur le matériau de l'étude, en décelant les principaux avantages et limites de ce traitement thermo-chimique. Aussi, les caractérisations (MO, EBSD et MET) des modifications microstructurales générées par SMAT ont été menées et confirment que la nanostructure formée reste stable dans la gamme de températures et de temps envisagées pour la nitruration plasma.

L'objet de la partie suivante est de caractériser et d'étudier le traitement duplex qui combine le SMAT suivi de la nitruration plasma. Cela permettra d'optimiser les propriétés mécaniques de l'acier inoxydable ainsi traité, telles que la dureté, la limite d'élasticité, la résistance au délaminage de la couche nitrurée, le frottement, l'usure, etc.

Chapitre III : Caractérisation du traitement duplex « nanocristallisation superficielle (SMAT) avec la nitruration ionique »

Chapitre III : Caractérisation du traitement duplex « nanocristallisation superficielle (SMAT) avec la nitruration ionique »

Sommaire III

III.1 Introduction	71
III.2 Protocole de couplage des deux traitements	71
III.2.1 Première étape : nanocristallisation superficielle par SMAT.....	71
III.2.2 Deuxième étape : traitement intermédiaire	72
III.2.3 Troisième étape : nitruration plasma.....	74
III.3 Mise au point du couplage des deux traitements : étude préliminaire.....	75
III.3.1 Introduction.....	75
III.3.2 Influence des traitements sur les épaisseurs des couches nitrurées.....	75
III.3.3 Evolution de la micro-dureté.....	76
III.3.4 Microstructure et phases en présence.....	78
III.3.5 Evaluation de la concentration d'azote.....	80
III.3.6 Discussion	82
III.4 Caractérisation du couplage de deux traitements par technique des plans d'expériences	85
III.4.1 Introduction.....	85
III.4.2 Expérimentations et domaine de validité des expériences	85
III.4.3 Analyse globale des résultats expérimentaux.....	86
III.4.3.1 Evaluation quantitative de la concentration d'azote (profils SDL).....	86
III.4.3.2 Evolution de la micro-dureté.....	87
III.4.3.3 Diffraction des rayons X	88
III.4.4 Analyse mathématique et graphique des résultats d'essais.....	90
III.4.4.1 Influence des paramètres sur l'épaisseur de la couche de diffusion d'azote	90
III.4.4.2 Influence des paramètres sur la micro-dureté.....	91
III.4.5 Relation entre l'épaisseur de la couche nitrurée et la micro-dureté	93
III.4.6 Conclusion partielle.....	94
III.5. Conclusion.....	95

III.1 Introduction

Comme décrit dans le chapitre précédent, le traitement SMAT affecte l'état de la surface en raffinant la microstructure en extrême surface. Ce raffinement est accompagné d'une augmentation de la dureté ainsi que d'une augmentation du nombre de joints de grains, modifiant la cinétique de diffusion de l'azote au sein du matériau SMATé.

Dans ce paragraphe, les procédures expérimentales utilisées lors du procédé duplex seront présentées. Quelques effets directs du SMAT sur l'état de surface seront explorés vis-à-vis du procédé de nitruration qui sera appliqué dans un deuxième temps. En outre, une étape intermédiaire de polissage sera envisagée entre le SMAT et la nitruration, étape qui va s'avérer très importante car bénéfique. Ensuite, pour définir les paramètres susceptibles d'influencer le traitement duplex, une pré-étude sera effectuée et par conséquent les facteurs de chacun des deux procédés et leur domaine de variation seront définis.

L'objectif de cette partie est de s'appuyer sur la méthode des plans d'expériences pour estimer l'influence des paramètres des deux traitements de surface SMAT et nitruration plasma sur la diffusion de l'azote au sein des matériaux.

III.2 Protocole de couplage des deux traitements

D'un point de vue expérimental, les conditions du traitement duplex font intervenir trois étapes successives :

III.2.1 Première étape : nanocristallisation superficielle par SMAT.

La première étape du procédé duplex consiste à appliquer un traitement mécanique de surface SMAT. Comme vu précédemment, le SMAT nécessite le réglage de plusieurs paramètres et suite au plan d'expériences présenté dans la partie II.3.1.4, les paramètres du SMAT retenus avant la nitruration plasma sont ceux de la condition 2 (bille de $\phi 3$ mm pour une durée de 30 minutes avec une amplitude de la sonotrode de $\pm 12,5$ μm). Les échantillons traités sont des plots en acier inoxydable 316L ASTM F138, de diamètre 25 mm et d'épaisseur 6 mm. La totalité des échantillons a été traitée sur une seule face. La photographie de la figure III. 1 montre l'aspect visuel de deux échantillons avant et après le traitement SMAT. L'échantillon avant le traitement SMAT sert de référence.

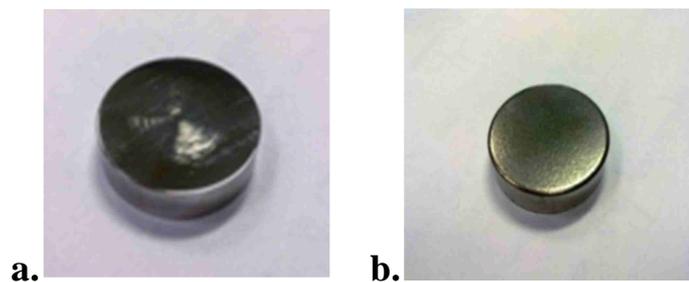


Figure III.1 : Photographie des échantillons en acier inoxydable ; a. avant traitement b. après traitement SMAT.

La figure III.2 représente une vue réalisée au microscope numérique de la section transverse de l'échantillon SMATé selon la condition 2. Les traces des impacts des billes (enfouissement de la matière) sont observables à l'extrême surface suite à la déformation plastique sévère induite par le procédé.

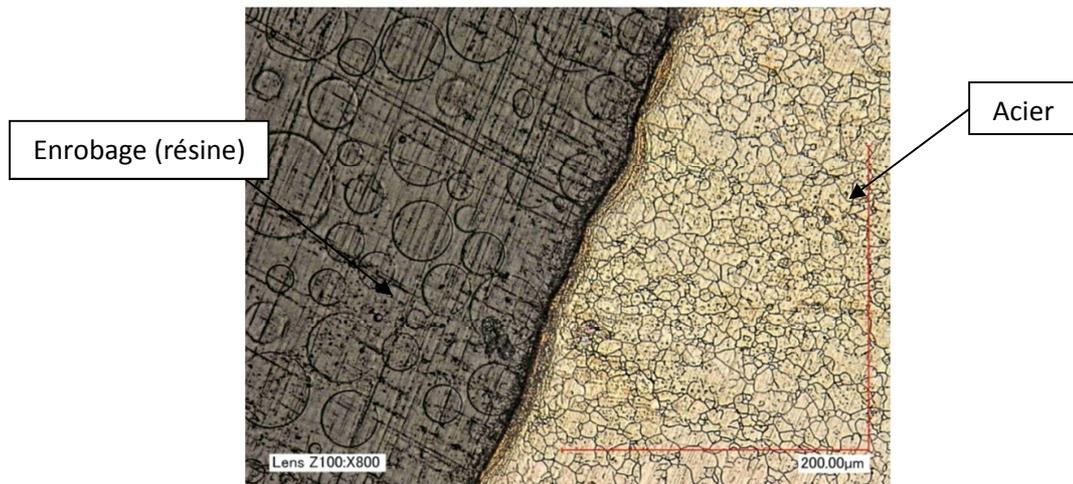


Figure III.2 : Microstructure de l'échantillon traité par SMAT observée au microscope numérique.

Pour obtenir plus d'informations sur les changements structuraux induits lors du SMAT, une analyse par MEB a été réalisée. Comme le montre la figure III.3, il y a un gradient de taille de grains en allant de la surface vers le cœur du matériau. Il apparaît que l'épaisseur affectée par le traitement est de l'ordre de $\sim 150 \mu\text{m}$.

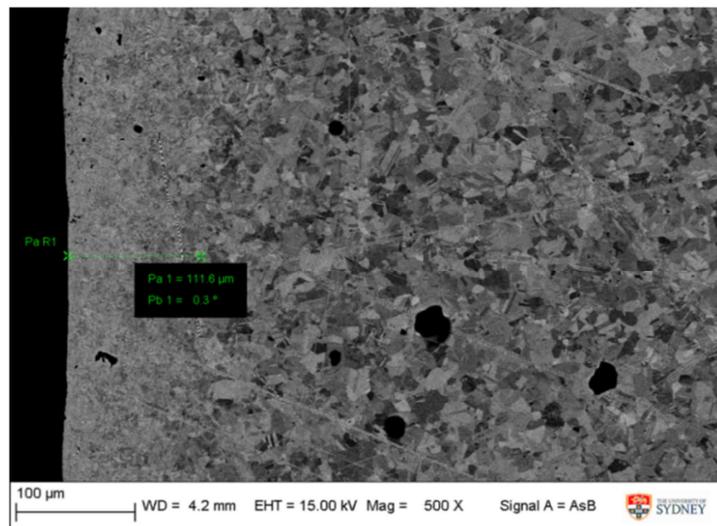


Figure III.3 : Microstructure de l'échantillon traité par SMAT obtenue au MEB (observation réalisée à l'Université de Sydney en Australie).

III.2.2 Deuxième étape : traitement intermédiaire

Une étape intermédiaire de polissage a été testée. Cette étape s'est avérée avoir un rôle très important vis-à-vis de la diffusion de l'azote, et cela pour plusieurs raisons. Le polissage permet d'une part de faire disparaître les contaminations de la surface dues au traitement [Waltz *et al.*, 2011]. Ces contaminations peuvent, dans certains cas spécifiques, bloquer la diffusion de l'azote dans le matériau [Cemin *et al.*, 2010]. D'autre part, le polissage permet de réduire la rugosité générée par le SMAT et semble ainsi pouvoir faciliter la diffusion de l'azote. C'est ce qui est ainsi constaté dans une étude de [Lin *et al.*, 2006] d'un traitement duplex SMAT/nitruration sur un acier AISI 321 : un polissage mécanique a été réalisé avant le traitement de nitruration, dans le but de diminuer les effets de la rugosité induite par le traitement SMAT, sans mentionner que l'enlèvement de matière facilite aussi la diffusion de l'azote. Il est à noter que dans leur étude, aucune information n'est donnée quant à la méthode d'enlèvement de la matière ni sur le contrôle de l'épaisseur de la couche enlevée.

Une difficulté majeure liée à cette étape intermédiaire était le contrôle de l'épaisseur enlevée par le polissage pour ne pas supprimer entièrement la couche nanocristalline générée par SMAT. Un polissage mécanique a été choisi comme méthode d'enlèvement de 3 μm de la couche superficielle, à l'aide d'une polisseuse vibrante. Deux méthodologies expérimentales ont été définies et mises en œuvre pour contrôler l'épaisseur de la couche enlevée :

➤ **La méthode de palpage 3D** a été réalisée avant et après le polissage des échantillons. Elle permet de contrôler l'épaisseur enlevée (figure III.4). Cette méthode comporte néanmoins quelques inconvénients : l'incertitude de mesure, de l'ordre de 1,3 μm , n'est pas suffisante par rapport à la valeur de l'épaisseur enlevée souhaitée, et le temps nécessaire pour palper la surface est très long (~24 h). Cela rend cette méthode peu adaptée à la résolution de la problématique.

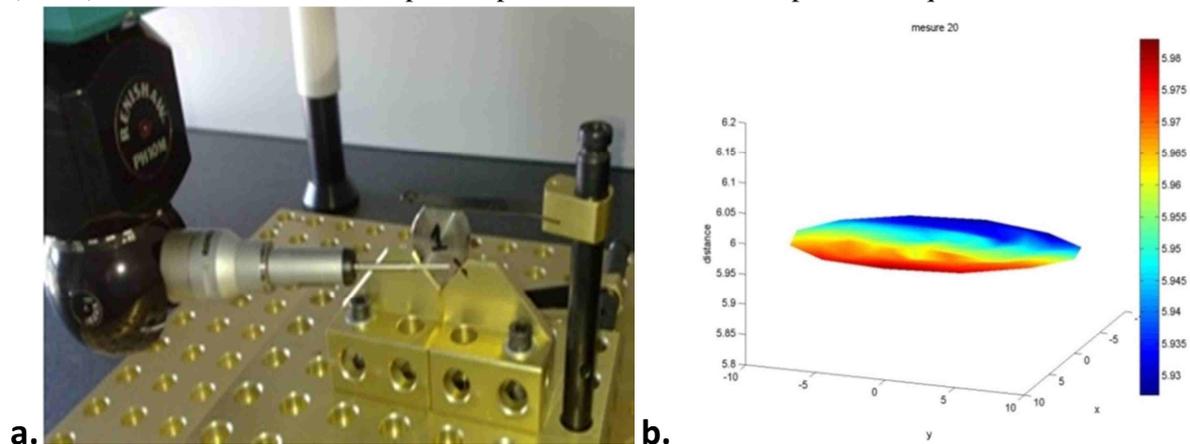


Figure III.4 : a. Montage pour le palpage 3D b. Reconstruction graphique de la surface palpée.

➤ **Micro-dureté** : la démarche adoptée dans cette opération consiste à indenter les surfaces des échantillons traités avec différentes charges avant l'étape de polissage et à suivre l'évolution de la taille de l'empreinte au cours du polissage. Une relation entre la diagonale et la profondeur de l'empreinte permet ensuite de connaître l'épaisseur de la couche enlevée par polissage (figure III.5).

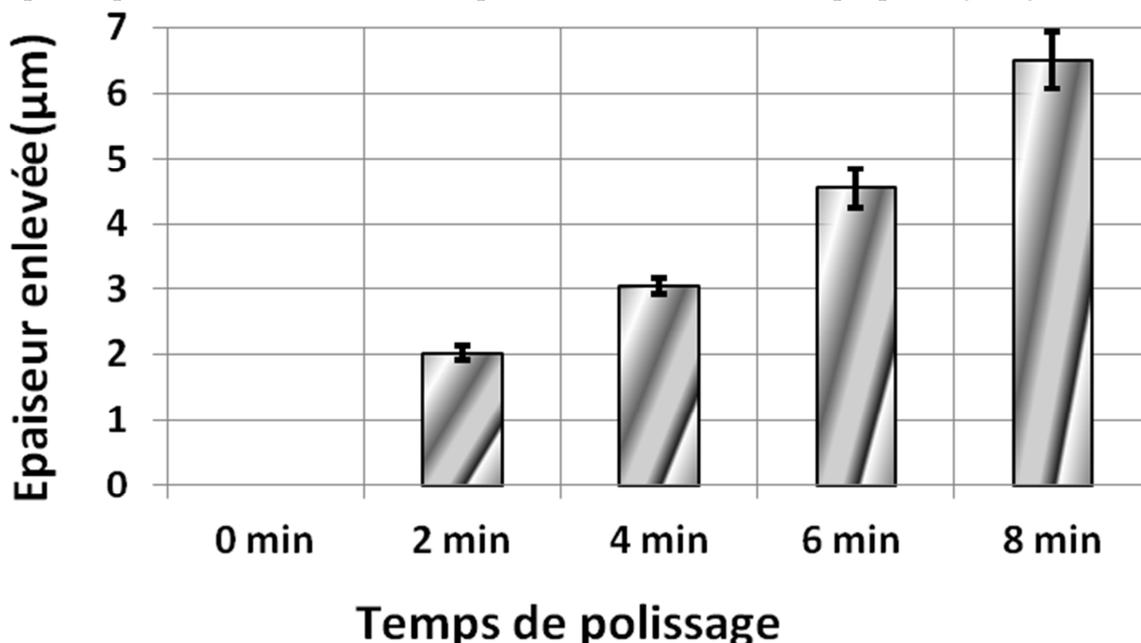


Figure III.5 : Evolution de la profondeur enlevée selon le temps de polissage.

Dans la figure III.5, on observe l'évolution de l'épaisseur enlevée en fonction du temps de polissage : au fur et à mesure que le temps de polissage augmente, à pression constante, la taille de l'empreinte diminue et donc l'épaisseur enlevée augmente. Cette méthode permet ainsi de régler le temps de polissage en fonction de l'enlèvement de matière souhaité. Il est à noter que les valeurs des épaisseurs enlevées varient selon l'emplacement de l'indent (bord ou centre de l'échantillon), ce qui nécessite de multiples mesures. Cette dispersion est incluse dans les barres d'incertitude. Dans la figure III.5, l'écart type mesuré pour chaque temps de polissage résulte de cinq mesures. On peut remarquer une proportionnalité entre le temps de polissage et l'épaisseur enlevée.

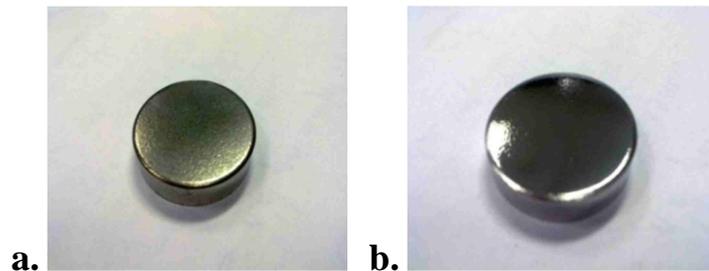


Figure III.6 : Exemple de deux échantillons : a. SMAT sans polissage b. SMAT puis polissage.

La photographie de la figure III.6 donne l'aspect visuel de deux échantillons avant et après l'enlèvement de $3\ \mu\text{m}$ de matière suite à l'opération de polissage (incertitude de $\pm 0,3\ \mu\text{m}$).

III.2.3 Troisième étape : nitruration plasma

La troisième et dernière étape du procédé duplex consiste à réaliser la nitruration plasma. Un étalonnage de la température a été effectué pour contrôler les conditions opératoires de nitruration et mettre l'échantillon à la température souhaitée. En effet, la température de l'échantillon peut être différente de celle programmée au niveau du four. Pour cela, la température d'un échantillon de référence, identique à ceux utilisés pour les traitements, a été suivie à l'aide d'un thermocouple placé à l'intérieur, comme présenté en haut de la figure III.7.



Figure III.7 : Photographie des échantillons en acier inoxydable placés dans le four pour la nitruration plasma (CRITT).

Suite à l'étude bibliographique et au réglage des paramètres de nitruration plasma présentés précédemment, des conditions spécifiques de traitement de nitruration ont été distinguées. Ceci a pour but de faire une analyse de faisabilité du traitement et de vérifier si les objectifs d'amélioration décrits

dans la littérature ont été atteints. Pour cela, les échantillons ont été mis simultanément dans le four de nitruration plasma (figure III.7 – traitements réalisés au CRITT de Charleville-Mézières) pour être sûr qu'ils soient traités dans les mêmes conditions de nitruration. Ces conditions sont les mêmes que celles données précédemment dans le tableau II.4.

Dans la partie suivante, ces conditions (issues de la littérature) et plus particulièrement les essais des différents couplages avec le traitement SMAT et le traitement intermédiaire sont présentés.

III.3 Mise au point du couplage des deux traitements : étude préliminaire

III.3.1 Introduction

Dans un premier temps, des analyses préliminaires ont été conduites dans le but de vérifier la faisabilité du traitement duplex. Par souci de cohérence avec les paramètres trouvés dans la littérature sur des nuances d'acier austénitique similaires au matériau utilisé lors de cette thèse, les paramètres de nitruration présentés ont été fixés en accord avec ceux dans le tableau II.4. De plus, pour pouvoir analyser la faisabilité des traitements duplex, cinq échantillons ont été choisis pour préparer les essais préliminaires présentés dans le tableau III.1. Ces échantillons ont été traités suivant les conditions suivantes :

Désignation des échantillons	SMAT	Polissage	Nitruration
Untreated	-	-	-
SS	✓	-	-
N425	-	-	20 h à 425°C
SN425	✓	-	20 h à 425°C
SPN425	✓	✓	20 h à 425°C

Tableau III.1 : Résumé des conditions de traitement SMAT et de nitruration étudiées.

Pour la condition SPN425, le polissage entre le traitement SMAT et la nitruration plasma consiste à enlever une couche de 3µm d'épaisseur en surface, comme décrit précédemment dans la partie III.2.2. Ce polissage a pour but de diminuer les effets de la rugosité [Singh *et al.*, 2006] et de la pollution de surface avant la nitruration [Cemin *et al.*, 2010]. Les résultats qui suivent présentent l'intérêt de cette étape. Différentes techniques ont été mises en œuvre. Dans un premier temps, une étude de l'épaisseur des couches nitrurées par des observations au microscope optique et par des mesures de micro-dureté en surface et sur coupe transverse ont été réalisées. Puis, la structure cristallographique des couches nitrurées a été étudiée par diffraction des rayons X et la concentration en azote a été évaluée par SDL (Spectroscopie de Décharge Luminescente). Des tests de tribologie (frottement et résistance à l'usure) ont été également effectués, mais ils seront présentés par la suite dans le chapitre V (Etude des propriétés mécaniques de fatigue et de tribologie).

III.3.2 Influence des traitements sur les épaisseurs des couches nitrurées

Pour l'observation en coupe transverse, les échantillons ont été coupés à l'aide d'une tronçonneuse puis polis mécaniquement avec du papier SiC (grade 400-800-1200), puis au feutre avec de la pâte diamantée (6 µm - 3 µm - 1 µm). Les échantillons ont ensuite été attaqués à l'aide d'une solution composée en volume de 50% HCl + 25% HNO₃ + 25% H₂O pendant quelques secondes. Les examens métallographiques ont été réalisés à l'aide d'un microscope numérique.

La figure III.8 montre les micrographies obtenues dans les différentes conditions réalisées ainsi que les différentes épaisseurs de la couche de nitruration qui apparaît en gris sur le haut des micrographies optiques (en anglais « nitrided layer »).

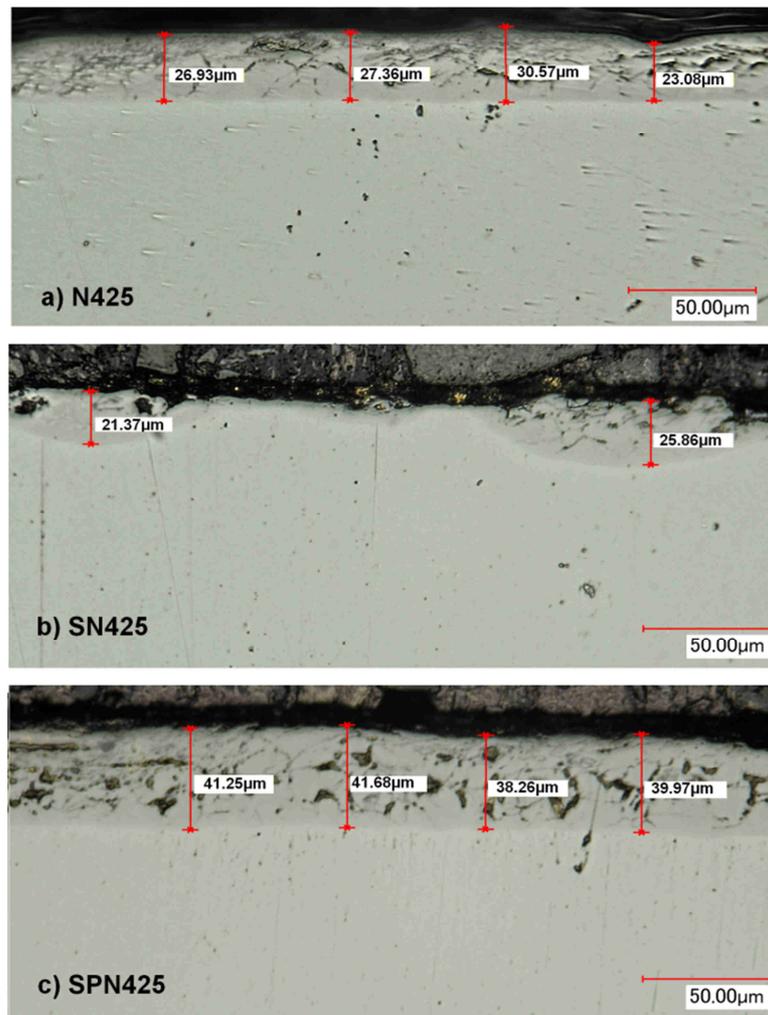


Figure III.8 : Micrographie optique en coupe transverse des trois échantillons nitrurés.

Dans cette figure, une influence du prétraitement SMAT sur la formation de la couche nitrurée est clairement identifiable. L'échantillon N425 (nitruré seul) a une couche nitrurée continue, avec une épaisseur relativement uniforme de $26 \pm 4 \mu\text{m}$. Quant à l'échantillon SPN425, une couche un peu plus épaisse et continue de $40 \pm 2 \mu\text{m}$ d'épaisseur peut être observée. Cela montre que la diffusion des atomes d'azote à la surface de ce dernier est plus facile que pour l'échantillon nitruré seul. Pour l'échantillon SN425, l'épaisseur de la couche nitrurée n'est pas uniforme, seule une couche nitrurée discontinue est observable. Ceci indique l'hétérogénéité de la diffusion de l'azote, phénomène qui peut être dû à une barrière spécifique. D'après ces résultats, il est possible de conclure que le polissage mécanique après SMAT permet d'améliorer la diffusion de l'azote. D'autres essais de caractérisation vont être présentés par la suite pour confirmer et analyser ces différences.

III.3.3 Evolution de la micro-dureté

Des profils de micro-dureté réalisés en surface (figure III.9) et sur coupe transverse (figure III.10) mettent en évidence l'effet bénéfique du polissage avant nitruration, ce qui est en cohérence avec les observations optiques présentées auparavant. La comparaison des profils de dureté des échantillons SPN425 et N425 montre une tendance similaire, avec une valeur commune d'environ $1200 \text{ HV}_{0,025}$ (pour une faible charge de 25 g).

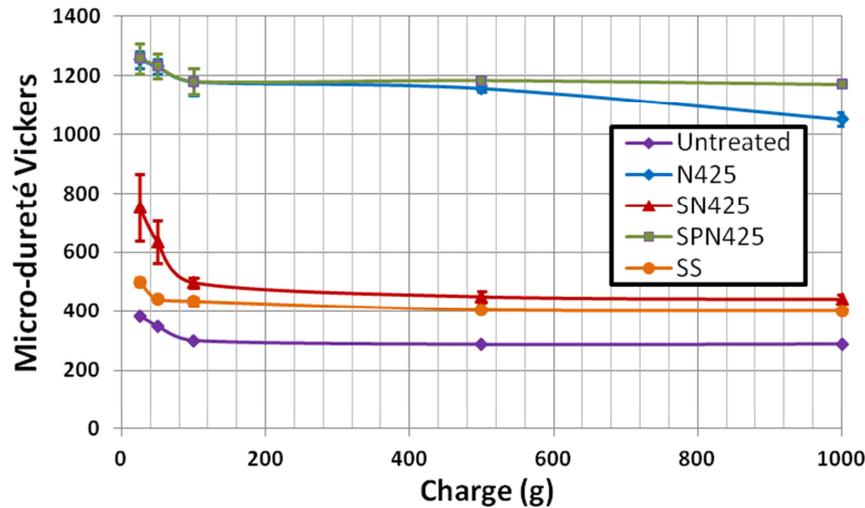


Figure III.9 : Evolution de la micro-dureté Vickers sur la surface en fonction de la charge appliquée.

Toutefois, lorsque la charge augmente (de 0,5 à 1 kg), il est intéressant de noter que la micro-dureté de l'échantillon SPN425 ne diminue pas avec l'augmentation de la charge contrairement à celle de l'échantillon N425. Cela semble cohérent avec l'épaisseur de la couche nitrurée plus élevée observée sur la figure III.7 pour l'échantillon SPN425 en comparaison avec l'échantillon nitruré seul (N425). Par ailleurs, l'échantillon SN425 présente une forte dispersion de micro-dureté en extrême surface, ce qui pourrait être expliqué par les fortes discontinuités d'épaisseurs observées au M.O. au sein de la couche nitrurée de cet échantillon (figure III.8).

Les mêmes tendances sont observées sur coupes transverses (figure III.10). Par exemple, à une faible profondeur sous la surface, une valeur de micro-dureté quasi identique est notée pour les échantillons SPN425 et N425 (1118 ± 108 et 1088 ± 110 HV_{0,025} respectivement), ce qui correspond environ à une micro-dureté cinq fois supérieure à celle de l'échantillon non traité. Cependant, la dureté diminue beaucoup plus lentement avec la profondeur pour le cas SPN425 par rapport à l'échantillon N425. C'est seulement après environ 60 μm que la micro-dureté de l'échantillon SPN425 devient semblable à celle de l'échantillon SMATé seul, correspondant alors à environ 1,5 fois la valeur des micro-duretés des échantillons non traité ou encore nitruré seul.

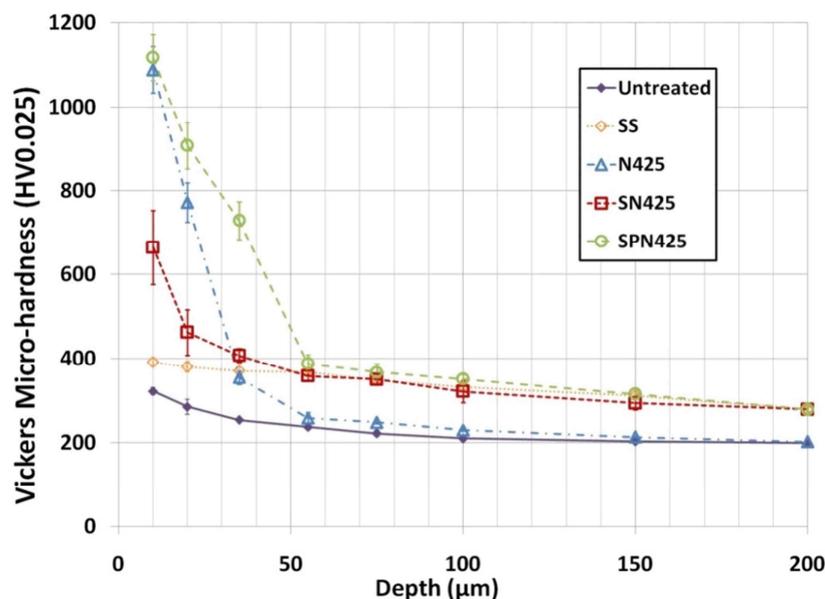


Figure III.10 : Evolution de la micro-dureté Vickers (coupe transverse) en fonction des différentes conditions.

III.3.4 Microstructure et phases en présence

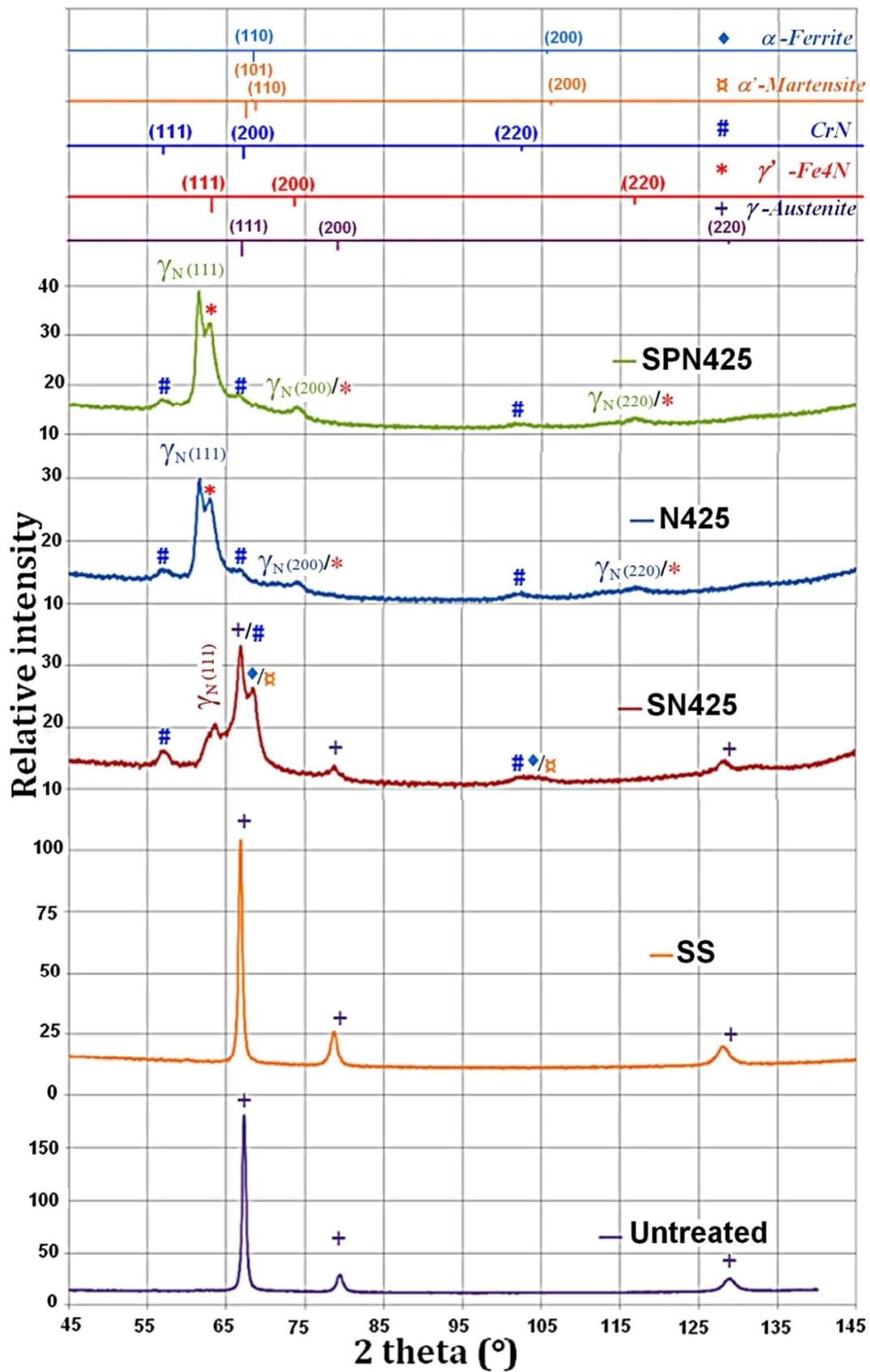


Figure III.11 : Diffractogrammes de rayons X obtenus pour les cinq conditions étudiées.

La figure III.11 montre les différents diffractogrammes de rayons X obtenus pour les 5 échantillons étudiés (analyse en condition de Bragg Brentano). Ces derniers permettent l'identification des phases formées à l'aide de la comparaison des pics observés avec ceux des fichiers « PDF » (Powder Diffraction File) de la base de données de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard). Pour faciliter la tâche d'identification des phases formées lors des différents traitements, la position des pics de diffraction ainsi que leurs intensités relatives données par les fichiers « PDF » sont indiqués en haut de la figure III.11 et ce, pour les différentes phases susceptibles d'être présentes dans le matériau de l'étude.

L'acier inoxydable 316L étudié présente une structure cristalline austénitique cubique à faces centrées (fcc- γ) métastable. Il est possible d'observer à travers la comparaison entre les diffractogrammes obtenus sur le SS (SMAT Seul) et le brut (Untreated) l'absence de martensite qui est généralement présente suite à la déformation plastique sévère induite par SMAT sur un acier inoxydable [Roland *et al.*, 2006]. Cette absence de martensite est en désaccord avec les résultats de [Roland *et al.*, 2006], mais cela peut être dû à la différence d'intensité entre les deux traitements utilisés ainsi qu'à la composition des aciers qui est légèrement différente.

La comparaison des diffractogrammes des échantillons SPN425 et N425 avec celui de l'échantillon brut montre l'apparition de nouveaux pics ainsi que la disparition de ceux de l'austénite. Comme déjà présenté dans la littérature (chapitre I), ces pics sont liés à la formation de l'austénite expansée ainsi que des nitrures. Dans notre cas, on peut remarquer qu'après la nitruration plasma de l'acier inoxydable austénitique, il y a formation de deux pics de diffraction (γ_N et γ' -Fe₄N). Ces deux raies de diffraction supplémentaires sont situées à des valeurs angulaires inférieures à celles de l'austénite et correspondent chacune à une phase différente.

La première correspond à la phase austénitique expansée (phase S). Cette phase est présentée comme une solution solide cubique à faces centrées déformées par l'insertion de l'azote dans la maille d'origine. Cette insertion entraîne les décalages angulaires remarqués pour les échantillons nitrurés. De plus, le décalage est directement proportionnel à la concentration en azote (plus la teneur en azote augmente, plus les pics de γ_N se décalent vers les plus petits angles).

La deuxième phase est γ' -Fe₄N, nitrure de fer ; ce pic indique la formation de nitrure de fer après que la maille ait atteint une expansion maximale. La saturation de l'austénite expansée suite à l'insertion de l'azote conduit à la formation de nitrure de fer (γ'). Donc, les pics trouvés révèlent la limite d'expansion de la maille austénitique qui entraîne la formation de ce type de nitrures. En revanche, pour l'échantillon SN425, il n'y pas de formation de Fe₄N suite à la faible proportion d'austénite expansée formée (faible concentration) ce qui est en accord avec les observations précédentes (MO et micro-dureté).

D'autres phénomènes surgissent dans les diffractogrammes suite à l'implantation de l'azote lors de la nitruration, notamment la précipitation de nitrure de chrome (CrN). Cela est dû à la mobilité du chrome, lors de l'augmentation de la température, qui forme alors une liaison avec l'azote. Ce phénomène a lieu malgré l'adoption des paramètres de nitruration (température et temps de nitruration), en se basant sur la courbe T-t (figure II.12) présentée par Bell [Bell, 2002]. Cette formation de CrN laisse penser que la légère différence de composition chimique entre l'acier austénitique utilisé dans notre étude et celui de Bell pourrait être la cause d'une telle précipitation. Il est également envisageable qu'il y ait eu une augmentation locale de la température en surface des échantillons qui aurait pu entraîner la formation de ce type de précipités.

Par ailleurs, suite à la comparaison des diffractogrammes des différents échantillons, on peut aussi remarquer que pour l'échantillon SN425, la formation de nitrure de chrome est un peu plus importante en comparaison avec les échantillons N425 et SPN425. D'après [Wei *et al.*, 2006], ce phénomène peut

être expliqué par le fait que la présence d'une nanostructure, suite au traitement SMAT, avec un taux élevé de fraction volumique de joints de grains facilite la migration du chrome à la surface des échantillons traités pendant la nitruration [Wang *et al.*, 2006], ce qui pourrait expliquer le grand pic du CrN détecté sur le diffractogramme de l'échantillon SN425. En revanche, pour l'échantillon SPN425, la formation de CrN est similaire à celle de l'échantillon nitruré seul (N425).

Il est à noter que d'autres essais ont été entrepris à des températures plus faibles (410 et 380°C) pour comprendre ce phénomène ainsi que l'effet de la température sur les phases formées. Ces résultats seront présentés dans la suite de ce chapitre (paragraphe III.4).

Pour l'échantillon SMATé et nitruré (SN425), le diffractogramme de RX fait apparaître de nouveaux pics de diffraction associés à une nouvelle phase. Dans l'état de nos connaissances, cette phase est encore soumise à de nombreuses controverses. Elle est appelée, selon les auteurs, ferrite ou martensite. Par exemple [Lei *et al.*, 1999] relèvent, pour des températures supérieures à 450°C, la formation de martensite suite à la nitruration d'un acier austénitique. Ainsi, dans leurs travaux, [Lei *et al.*, 1998] ont étudié et expliqué en détail les séquences de transformations de l'austénite expansée vers la martensite et nitrure de chrome suite à l'implantation d'azote sur un acier austénitique inoxydable (1Cr18Ni9Ti).

Néanmoins, dans d'autres cas, [Christiansen et Somers, 2006], suite à l'étude de la stabilité thermique de la phase métastable (la cinétique de décomposition de l'austénite expansée γ_N) formée lors de la nitruration, montrent que pour l'acier AISI 304L, l'austénite expansée (γ_N) s'est décomposée en CrN et ferrite (α). En revanche, pour l'acier AISI 316L, l'austénite expansée s'est décomposée en CrN et austénite (γ). D'autres travaux proposent aussi que l'austénite expansée peut se décomposer en plusieurs phases, notamment CrN, Cr_2N , ou encore en une phase martensitique/ferritique [Lei *et al.*, 1999- Blawert *et al.*, 1999 - Sun *et al.*, 1999 - Hannula *et al.*, 1989]. Par ailleurs, [Wang *et al.*, 2000] observent la formation de ferrite suite à l'implantation de l'azote dans un acier AISI 304 à une température de 460°C. En revanche, pour expliquer cette formation, ils proposent une transformation de l'austénite (γ) en ferrite (α) sans passer par l'austénite expansée (γ_N).

L'apparition de cette phase est en général associée avec la formation de nitrure de chrome, en revanche, jusqu'à présent, nous n'arrivons pas à départager laquelle de ces deux phases (ferrite ou martensite) s'est formée dans notre cas.

III.3.5 Evaluation de la concentration d'azote

Afin de mieux comprendre l'influence du prétraitement SMAT sur la diffusion de l'azote, la teneur en azote en fonction du temps d'érosion a été évaluée par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL), de façon semi-quantitative, c'est-à-dire sans étalonnage de l'intensité par rapport à la teneur. Les profils de répartition en profondeur de l'azote (correspondant à l'évolution de l'intensité des raies caractéristiques de l'azote, en fonction du temps d'abrasion) sont illustrés dans la figure III.12. Ils reflètent ce qui a été présenté précédemment et confirment la diffusion de l'azote sur des épaisseurs plus importantes pour l'échantillon poli après SMAT et avant nitruration (SPN425). Les analyses réalisées par SDL permettent de confirmer les résultats observés antérieurement par microscopie optique et par micro-dureté sur l'échantillon SMATé puis directement nitruré (SN425). Cela laisse penser qu'il pourrait exister un blocage de la diffusion dû à la présence d'une couche d'oxyde créée suite au SMAT [Cemin *et al.*, 2010]. Dans la partie suivante, des analyses complémentaires mettant en œuvre d'autres techniques de caractérisation ont été réalisées à la surface de l'échantillon SN425. Ces essais ont pour but de tenter d'identifier et d'analyser la nature de ce blocage.

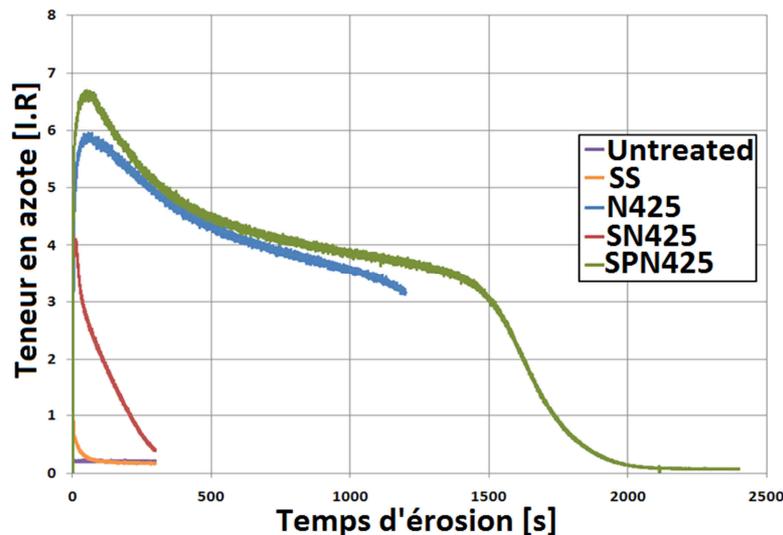


Figure III.12 : Profils de la teneur en azote obtenus par SDL (valeurs semi-quantitatives – expériences réalisées à l’UTC – Laboratoire Roberval).

Pour avoir accès aux profondeurs de diffusion de l’azote, des analyses plus fines des concentrations de l’azote en coupe transverse ont été entreprises par EDS (figure III.13).

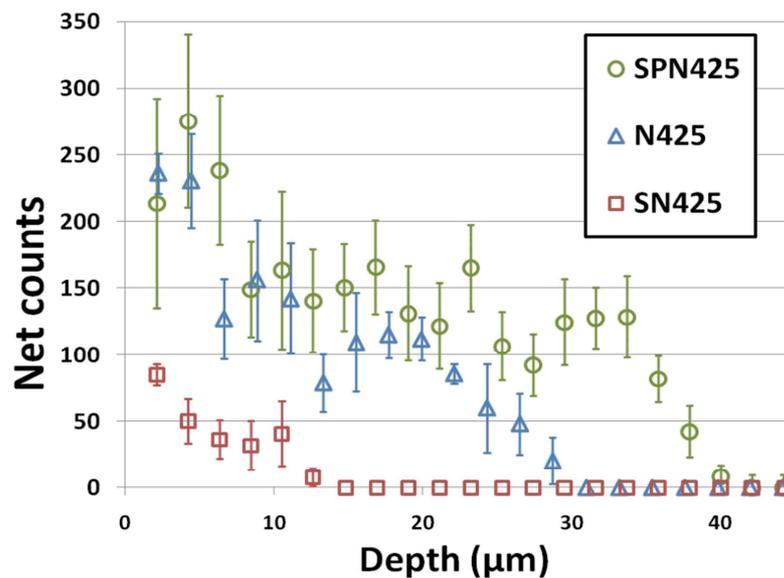


Figure III.13 : Profils de concentration relative d'azote en fonction de la profondeur obtenus par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) pour les trois conditions étudiées.

La figure III.13 donne les profils de concentration relative d’azote, de la surface au cœur des échantillons (de 0 à 50 μm). Elle met en évidence d’une manière indirecte les différentes concentrations et profondeurs des couches de nitruration. Vu qu’il peut y avoir une grande dispersion de la concentration en fonction de l’endroit considéré, trois zones différentes de chaque condition ont été analysées pour évaluer l’écart type. Dans le cas de l’échantillon SN425, les mesures ont été réalisées spécifiquement dans les zones où apparaissent des îlots de nitrures. L’allure des courbes suit approximativement la même forme que celles réalisées par SDL, ce qui montre une fois de plus que l’azote diffuse plus, en termes de concentration et également en profondeur pour l’échantillon SPN425 et qu’il est bloqué à la surface pour l’échantillon SN425.

III.3.6 Discussion

Afin de mieux comprendre les variations des épaisseurs de la couche nitrurée et de la dureté entre l'échantillon SN425 et les autres, des observations micrographiques en surface ont été réalisées sur cet échantillon (figures III.14 a et b) après essais de dureté. Elles révèlent une variation de couleur ainsi qu'une forte dispersion de la taille de l'empreinte laissée par l'indenteur selon sa position sur la surface (ce qui peut expliquer la forte dispersion des résultats pour l'échantillon SN425 observée auparavant).

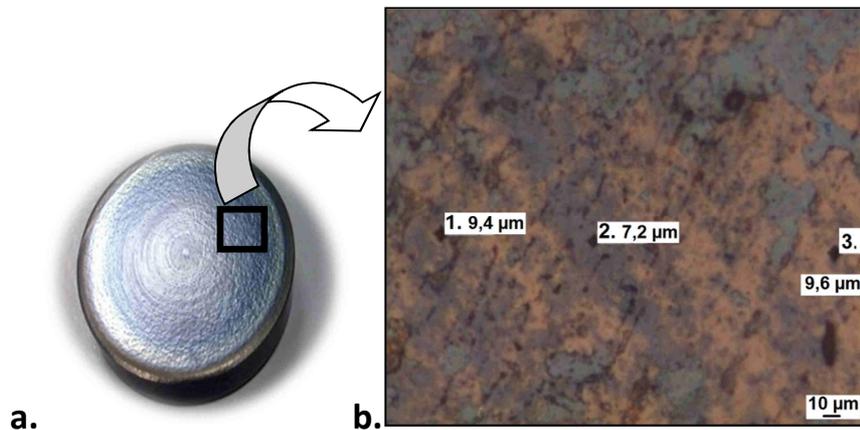


Figure III.14 : a. Echantillon SMATé puis nitruré à 425°C (SN425) b. Micrographie optique en surface de l'échantillon SN425 (1, 2 et 3 sont les tailles des indents réalisés en surface).

Cette variation de couleur pourrait être expliquée par la présence d'un oxyde en surface comme cela a été détecté auparavant [Waltz *et al.*, 2011]. Cela permettrait de déduire que les variations de l'épaisseur de la couche nitrurée après SMAT pourraient être dues à cette oxydation de la surface qui créerait un obstacle pour la diffusion de l'azote. Cette observation est également compatible avec les résultats réalisés par [Cemin *et al.*, 2010] qui ont étudié l'influence de traitements d'attrition mécaniques sur la nitruration plasma à basse température. Les profils de concentration en titane et en azote ont été analysés pour les différents échantillons traités et sont représentés sur la figure III.15.

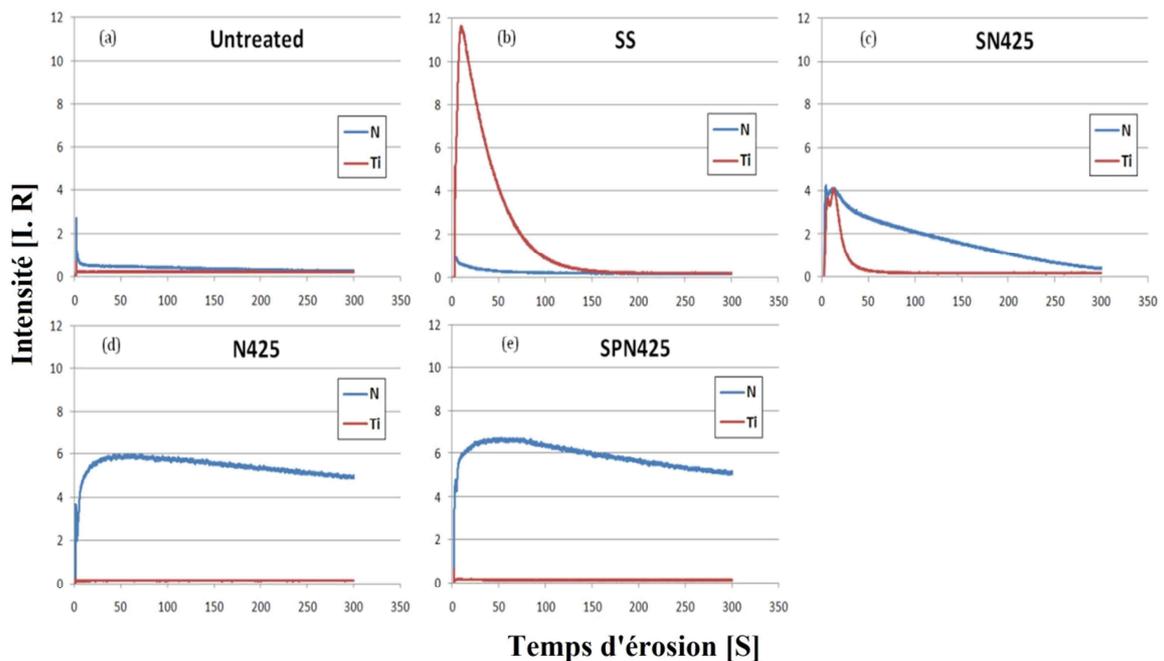


Figure III.15 : Profils de concentration d'azote et de titane réalisés par SDL pour les différentes conditions de traitement (expériences réalisées à l'UTC – Laboratoire Roberval).

Le choix de l'élément titane a été fait par rapport aux résultats obtenus par [Waltz *et al.*, 2011] sur des échantillons en acier inoxydable 316L SMATés. Dans leur étude, la source de la présence de Ti avait été attribuée à une contamination par la sonotrode (la partie qui fait vibrer les billes lors du traitement SMAT) qui est constituée de l'alliage Ti6Al4V. Sur la figure III.15, il est possible de remarquer la présence d'un pic correspondant au titane en extrême surface de tous les échantillons SMATés (SS et SN425) sauf pour le SPN425. Ces résultats pourraient expliquer le blocage de la nitruration après SMAT par la formation potentielle d'une couche d'oxyde qui pourrait contenir essentiellement du titane.

Afin de comprendre et de confirmer l'existence de ce pic de titane, les surfaces des échantillons ont été caractérisées chimiquement par spectrométrie à dispersion en énergie des rayons X (MEB-EDS). Les essais ont été réalisés en surface de différents échantillons (figure III.16).

Comme décrit dans l'Annexe A, cette analyse porte sur la détection des éléments chimiques présents en surface. Deux échantillons de chaque traitement ont été analysés et des cartes élémentaires ont été générées pour chaque échantillon afin de vérifier l'exactitude et la reproductibilité des résultats. D'après les cartographies de la figure III.16, les éléments présents dans les cinq échantillons sont principalement ceux qui composent l'acier inoxydable : F, C, Ni, Cr, Mo. Quelques traces de Si et de Mn sont détectées. Cependant, les microanalyses élémentaires (cartes) sur la figure III.16b et la figure III.16d pour les échantillons SS et SN425 révèlent la formation de deux pics caractéristiques du spectre d'émission du Ti (4,6 keV et 4,9 keV) qui sont atypiques pour l'acier inoxydable. Cela renforce les conclusions des tests réalisés par SDL et confirme la présence de Ti suite au traitement SMAT. Ceci renforce l'hypothèse que le traitement SMAT peut induire une pollution de surface qui peut constituer un obstacle pour l'incorporation d'azote. Par ailleurs, pour l'échantillon SPN425, cette pollution a été éliminée par le polissage réalisé après le SMAT et avant la nitruration. Par conséquent, avec ce traitement, les avantages du SMAT par rapport à la diffusion de l'azote ne sont plus réduits par la présence du Ti. En d'autres termes, les pics de Ti ont été observés dans tous les échantillons SMATés (SS et SN425), sauf pour le cas SPN425. Pour SPN425, la pollution de surface créée par le Ti peut être éliminée par l'étape intermédiaire de polissage, et les avantages du traitement SMAT pour la diffusion de l'azote peuvent être établis.

En revanche, pour identifier et analyser la nature exacte des oxydes formés dans les conditions décrites précédemment, des analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été entreprises. En réalisant des spectres haute résolution des éléments détectés, les énergies de liaison correspondantes peuvent être analysées pour vérifier des hypothèses sur la nature des oxydes et des nitrures formés. Mais pour ne pas surcharger ce chapitre, les différents résultats issus de XPS seront présentés dans l'annexe B. L'analyse des liaisons chimiques entre les éléments présents en surfaces confirme la présence de Ti sous forme d'oxyde métallique (TiO₂). Cet oxyde est très probablement le responsable du blocage de la diffusion de l'azote dans l'acier inoxydable suite au traitement SMAT.

Cette discussion avait pour but de réaliser des examens en vue de connaître les raisons du blocage de l'azote suite à un traitement SMAT. Les analyses (SDL, EDS et XPS) ont permis d'analyser la surface des échantillons afin de mettre en évidence la nature des oxydes présents à la surface des différents échantillons.

Ces résultats mettent en évidence l'impact du traitement SMAT, seul puis couplé avec la nitruration plasma, précédée ou non par un polissage intermédiaire sur la teneur en azote sous la surface traitée. Cela renforce l'hypothèse de la présence d'une couche d'oxyde sur les échantillons SMATés, qui concerne les échantillons SS et SN425. Elle est à l'origine de la barrière à la diffusion de l'azote lors de la nitruration.

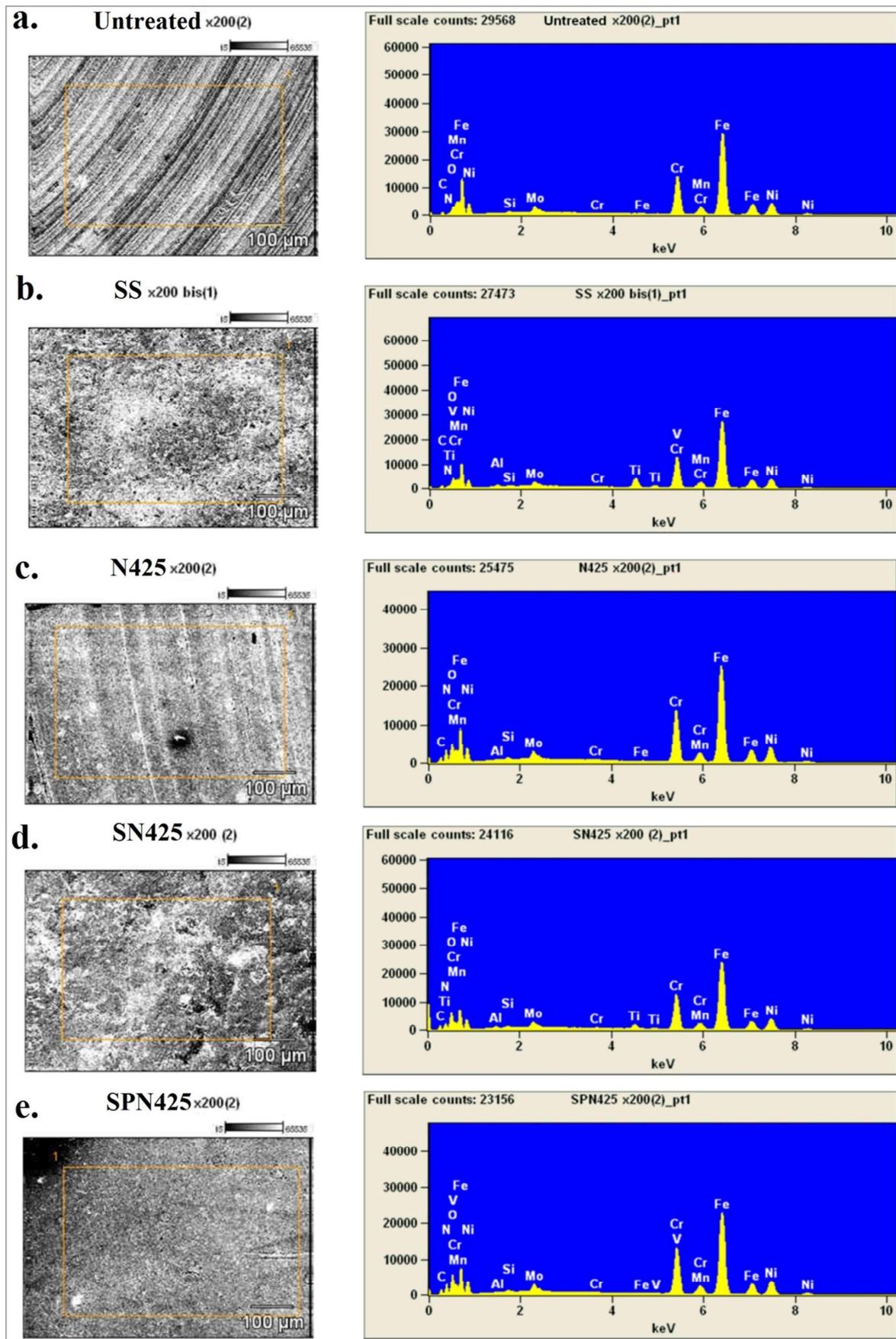


Figure III.16 : Eléments chimiques présents en surface des différents échantillons analysés par MEB-EDS.

III.4 Caractérisation du couplage de deux traitements par technique des plans d'expériences

III.4.1 Introduction

Dans le paragraphe précédent « Pré-étude », quelques comparaisons ont été effectuées entre les différents échantillons SMATés, polis et nitrurés. On a pu constater l'importance de l'opération de polissage, en termes de diffusion de l'azote au sein du matériau, avant de procéder à la nitruration plasma. Les résultats de DRX ont montré la présence de nitrures de chrome (CrN) lors de la nitruration à 425°C, suite à la réaction de l'azote avec le chrome. Cette réaction est considérée comme défavorable vis-à-vis de l'acier inoxydable car cette formation est associée à une diminution de sa résistance à la corrosion due à la baisse de la teneur en chrome en solution solide.

Pour ces raisons et en continuité avec l'étude décrite dans le début de ce chapitre, une analyse statistique des effets des différents paramètres du traitement duplex est entreprise dans cette partie pour améliorer la compréhension et l'efficacité de ce traitement. Il s'agit d'étudier plus précisément l'influence de la température de nitruration, du polissage et de l'intensité du traitement SMAT sur la concentration d'azote, la dureté et les transformations de phases au cours de ces deux traitements. Cette étude permettra d'optimiser ces facteurs afin d'améliorer la dureté et la résistance à l'usure du matériau de l'étude, tout en gardant le caractère inoxydable de l'acier. Pour ce faire, une série d'expérimentations a été entreprise sous forme d'un plan d'expériences prédictif complet du traitement duplex.

III.4.2 Expérimentations et domaine de validité des expériences

Dans cette partie, les variables d'entrées constituées par les différents paramètres du traitement duplex ainsi que les variables de sortie regroupant les résultats obtenus à partir de l'ensemble des outils de caractérisation utilisés sont choisis. Pour le SMAT préalable à la nitruration, deux jeux de paramètres ont été fixés afin de réaliser deux traitements avec deux niveaux d'intensité différents. Les paramètres du traitement SMAT sont fournis dans le tableau III.2.

Code d'échantillon	Signification (Référence)	Diamètre billes	Temps de traitement	Masse de billes	Amplitude de vibration de la sonotrode
SL	SMAT-"Low"	2 mm	10 min	20 g	12,5 µm
SH	SMAT-"High"	3 mm	30 min		

Tableau III.2 : Conditions du procédé SMAT utilisées dans le domaine expérimental.

Quant à la nitruration, la modification de la température est limitée, puisqu'elle a un effet très important sur la formation de nitrure de chrome, comme déjà observé dans le second chapitre. Donc à l'exception de la température (les niveaux de la température ont été identifiés à 410 et 380°C), les mêmes conditions de nitruration ont été utilisées pour tous les échantillons. Les conditions des différents facteurs sont rappelées dans le tableau III.3.

Facteurs	Les paramètres
Température	380 et 410°C
Temps de traitement	20 heures
Pression gaz	500 Pa
Débit total des gaz	2,5 l/min
Mélange des gaz	80% Azote, 20% Hydrogène

Tableau III.3 : Conditions utilisées dans le domaine expérimental pour la nitruration plasma.

Par souci de présentation ainsi que pour ne pas surcharger ce chapitre, seuls les niveaux et l'explication des facteurs seront présentés dans le tableau III.4, ainsi que le résumé des résultats utilisés pour le plan d'expérience pour chaque jeu de paramètres dans le tableau III.5. Les paramètres

du domaine expérimental sont classiquement normalisés par des valeurs entre -1 et 1. Pour le dépouillement détaillé des plans d'expériences, qui consiste à calculer les effets de chaque facteur et à en déduire par la suite les graphes des effets, le lecteur pourrait se référer à [Sado et Sado, 1991- NF AFNOR, 2003].

Facteurs	Types	Niveau bas -1	Niveau Haut +1
T: Température	(°C)	380	410
S: Intensité de SMAT	(Text)	SL	SH
P: Polissage	(Booléennes)	N	O

Tableau III.4 : Tableau des niveaux des facteurs utilisés (domaine expérimental).

Après intégration des informations fournies par la pré-étude, le domaine expérimental se trouve bien défini et la construction de la matrice consistera donc à déterminer les essais à réaliser (tableau III.5).

Essai no.	Nom des Echantillons	Facteurs			Réponse moyenne (Y)		
		T	S	P	Micro-dureté en surface		Epaisseurs de la couche nitrurée (µm)
					(HV _{0,025})	(HV ₁)	
E1	SLN380	-1	-1	-1	1018	490	11
E2	SHPN410	+1	+1	+1	1181	1103	36
E3	SHN380	-1	+1	-1	483,5	414	0,5
E4	SLPN380	-1	-1	+1	1128	656	16,4
E5	SLPN410	+1	-1	+1	1132	1074	40,2
E6	SHN410	+1	+1	-1	598	433	2
E7	SHPN380	-1	+1	+1	1149	677	16,2
E8	SLN410	+1	-1	-1	1003	753	13

Tableau III.5 : Plan d'expérimentations et résultats des analyses.

On remarque que cette matrice est composée de huit essais (échantillons) avec des niveaux de facteurs qui couvrent le domaine expérimental. Cette matrice donne les coordonnées de chaque essai, une ligne représente un essai, une colonne représente les valeurs des paramètres. Les valeurs relevées lors des différentes mesures sont présentées aussi, il s'agit des valeurs moyennes des essais réalisés pour chacune des réponses (plus de détails seront donnés par la suite).

III.4.3 Analyse globale des résultats expérimentaux

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux des différentes variables de sortie du plan d'expériences obtenues à partir de l'ensemble des outils de caractérisation utilisés.

La suite de cette partie aura pour objectif l'identification et la compréhension des effets des facteurs et leurs interactions vis-à-vis des réponses observées. L'analyse mathématique qui suivra va permettre dans un premier temps de calculer l'influence des facteurs. Ces derniers vont servir ensuite à la déduction des relations empiriques des réponses exprimées en fonction des facteurs d'entrées.

III.4.3.1 Evaluation quantitative de la concentration d'azote (profils SDL)

La détermination du profil de la concentration d'azote en fonction de la profondeur est essentielle pour juger l'efficacité du traitement duplex et plus particulièrement de connaître l'influence du prétraitement SMAT sur le traitement duplex. Les différents profils d'azote ont été obtenus par SDL pour les différentes conditions. Ils sont présentés sur la figure III.17. Cette figure représente les profils quantitatifs (c'est-à-dire avec étalonnage de la concentration par rapport à l'intensité à la sortie du spectromètre, et du temps par rapport à la profondeur analysée par SDL (GD-OES en anglais)) de répartition en profondeur de l'azote, de la surface traitée jusqu'au cœur des huit échantillons, dont les caractéristiques (épaisseurs de la couche nitrurée et teneur massique en N) varient en fonction des échantillons.

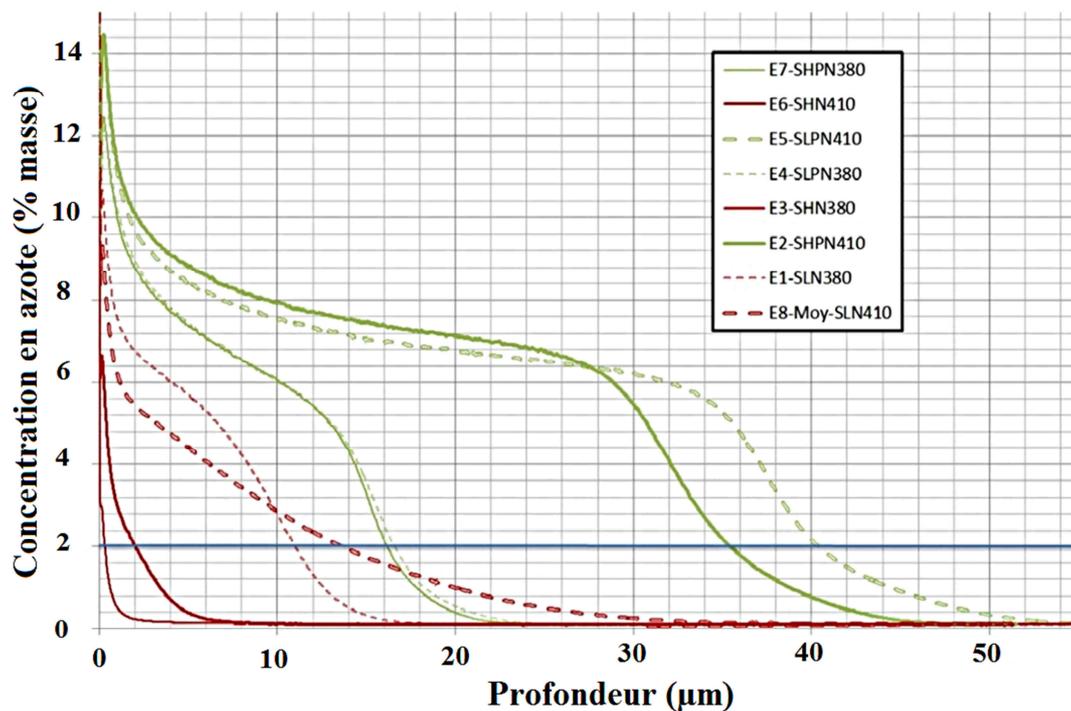


Figure III.17 : Profils de concentration en azote (% en masse) déterminés par SDL pour les différentes conditions de traitement.

La présence de l'azote témoigne de la présence des couches nitrurées. À partir de ces profils, il est possible d'estimer l'épaisseur de chaque couche, car ces profils représentent la quantité d'atome par unité de masse suite à la procédure de nitruration plasma. Pour certaines conditions spécifiques, on remarque que la couche nitrurée atteint une épaisseur de l'ordre de 40 μm . Pour calculer l'épaisseur de la couche nitrurée, et afin de comparer avec la littérature [Hosseini et Ashrafizadeh, 2009], la couche de nitruration a été considérée comme la zone correspondant à une teneur en azote supérieure ou égale à 2% en masse (valeur arbitraire considérée). Il serait souhaitable de faire des observations en coupe transverse pour valider ce choix.

D'après la figure III. 17, on peut remarquer que quelle que soit la température de traitement, la forme des profils présente trois parties. La première présente un pic élevée de concentration d'azote en extrême surface suivie d'une chute brutale. Ce pic pourrait être expliqué par la réactivité de la surface suite au bombardement par les ions azote (N^+), qui donne une diffusion plus rapide à quelques centaines de nanomètres [Mändl *et al.*, 1998]. Suite à ce pic, la concentration d'azote suit une décroissance quasi linéaire suivie finalement d'une chute rapide de cette concentration. Les formes de ces profils de concentration sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [Mändl *et al.*, 1998 - 2003].

Sachant que les profils en vert représentent la diffusion de l'azote dans les échantillons ayant subi une étape intermédiaire de polissage préalable à la nitruration, ces profils reproduisent ce qui a déjà été présenté dans la pré-étude et confirment une fois de plus l'intérêt de l'étape intermédiaire de polissage.

III.4.3.2 Evolution de la micro-dureté

La figure III.18 présente les profils de micro-dureté réalisés en surface à charge croissante obtenus à partir de la campagne d'essais du plan d'expériences. Sept mesures de dureté ont été réalisées pour chaque charge, afin de mesurer l'écart type dû à la dispersion des mesures expérimentales.

Les deux charges limites (25 g et 1000 g) ont été choisies pour analyser deux micro-duretés à deux profondeurs différentes et ainsi trouver le lien avec les épaisseurs de la couche nitrurée. Cela semble

démontrer, une fois de plus, que l'épaisseur de la couche nitrurée des échantillons est très sensible aux conditions de traitement. Ceci montre également une tendance similaire à l'évolution de concentration d'azote, puisque elles mettent en évidence l'effet bénéfique du polissage avant nitruration, ce qui est cohérent avec les observations de concentration d'azote présentées dans la partie précédente.

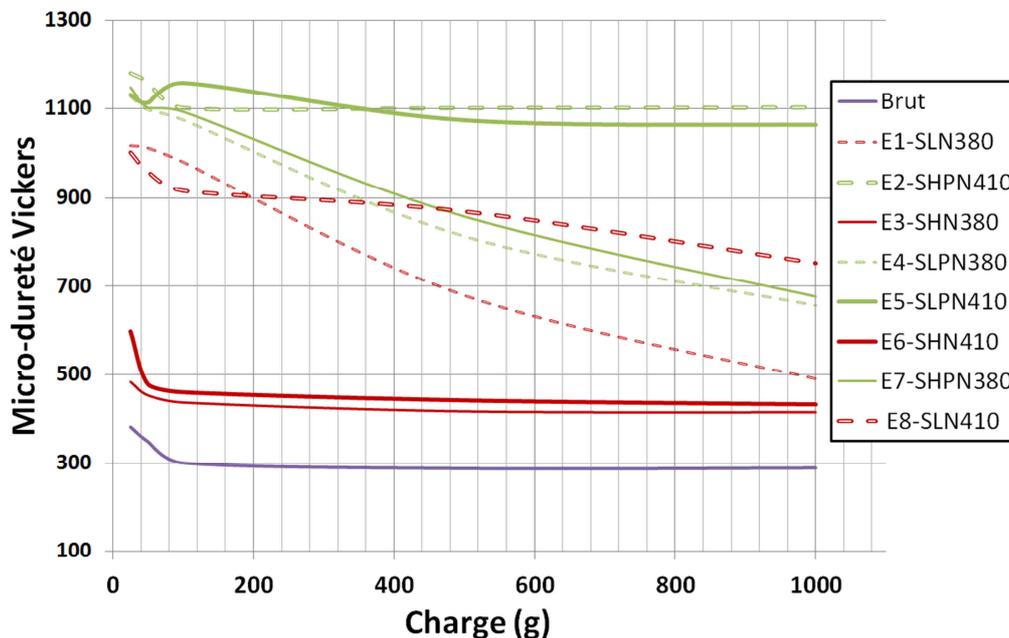


Figure III.18 : Evolution de la micro-dureté Vickers en fonction de la charge appliquée (mesure effectuée sur la surface).

En analysant en détails les résultats, on peut constater que le traitement duplex à 410°C avec l'étape intermédiaire de polissage (E2 et E5; traits vert gras) permet d'augmenter la dureté pour une charge de 25 g d'un facteur ~4 par rapport à l'échantillon brut d'usinage puis poli et cette dureté reste quasiment stable pour des charges croissantes jusqu'à 1 kg. En revanche, pour les essais duplex réalisés à 380°C (E4 et E7 ; traits fins en vert) on a une augmentation d'un facteur ~4 pour la plus faible charge de 25 g, ce qui est similaire à ceux réalisés à la température de 410°C mais on a une chute plus importante de la dureté lorsque la charge augmente de 25 g à 1 kg, de 1100HV_{0,025} à 700 HV₁. Cette différence de dureté, entre les deux températures, peut être causée par une différence d'épaisseur de la couche nitrurée qui est moins épaisse pour les échantillons nitrurés à 380°C qu'à 410°C (voir tableau III.5).

Quant aux échantillons sans polissage et avec un traitement SMAT intense (E3 et E6 ; traits continus en rouge), les profils présentent une légère augmentation nettement moindre comparée aux autres conditions (de l'ordre de 1,5 entre la dureté HV_{0,025} et HV₁). Cela est expliqué par des épaisseurs des couches nitrurées très faibles ou quasi-inexistante pour certaines conditions.

III.4.3.3 Diffraction des rayons X

Afin d'étudier l'effet du traitement duplex sur la structure du matériau de l'étude, des analyses par DRX ont été réalisées pour les différentes conditions présentées précédemment dans le tableau III.5. La figure III.19 présente les diffractogrammes des rayons X du matériau brut (poli et non traité) et des échantillons traités avec les différentes conditions. Etant donné que le matériau de l'étude est l'acier austénitique 316L, on peut remarquer que le diffractogramme de l'échantillon brut présente seulement les pics de la matrice austénitique de structure cubique à faces centrées (c.f.c.). Par contre, comme présenté dans la partie bibliographique, l'insertion d'azote dans des plages de température données peut provoquer des changements au niveau de la structure cristalline et la formation de nouvelles phases dans certaines conditions spécifiques.

Les analyses de DRX ont été réalisées en condition de Bragg–Brentano avec une anticathode de chrome utilisant la longueur d’onde $\lambda_{K\alpha} = 2,2909 \text{ \AA}$. Les profondeurs analysées par les rayons X n’excèdent pas $5\mu\text{m}$ environ. Ainsi, selon les conditions de nitruration, les pics de la phase métastable γ seront plus ou moins visibles, selon l’épaisseur de la couche nitrurée formée dans cette épaisseur analysée. Comme cela a été présenté précédemment, la disparition de la phase métastable γ se fait au profit de la formation de la phase austénite expansée (γ_N). Sur les diffractogrammes, cela se manifeste par l’apparition de pics similaires à ceux de l’austénite, mais décalés vers les plus faibles angles de Bragg. Ces pics sont également plus larges comparés à ceux de la matrice du matériau brut. De plus, on peut remarquer une dissymétrie de ces pics qui révèle la présence d’un gradient au niveau du paramètre de maille [Templier *et al.*, 2010], en lien avec l’évolution de la concentration (qui décroît à partir de la surface vers le cœur de l’échantillon) d’azote présentée ci-dessus.

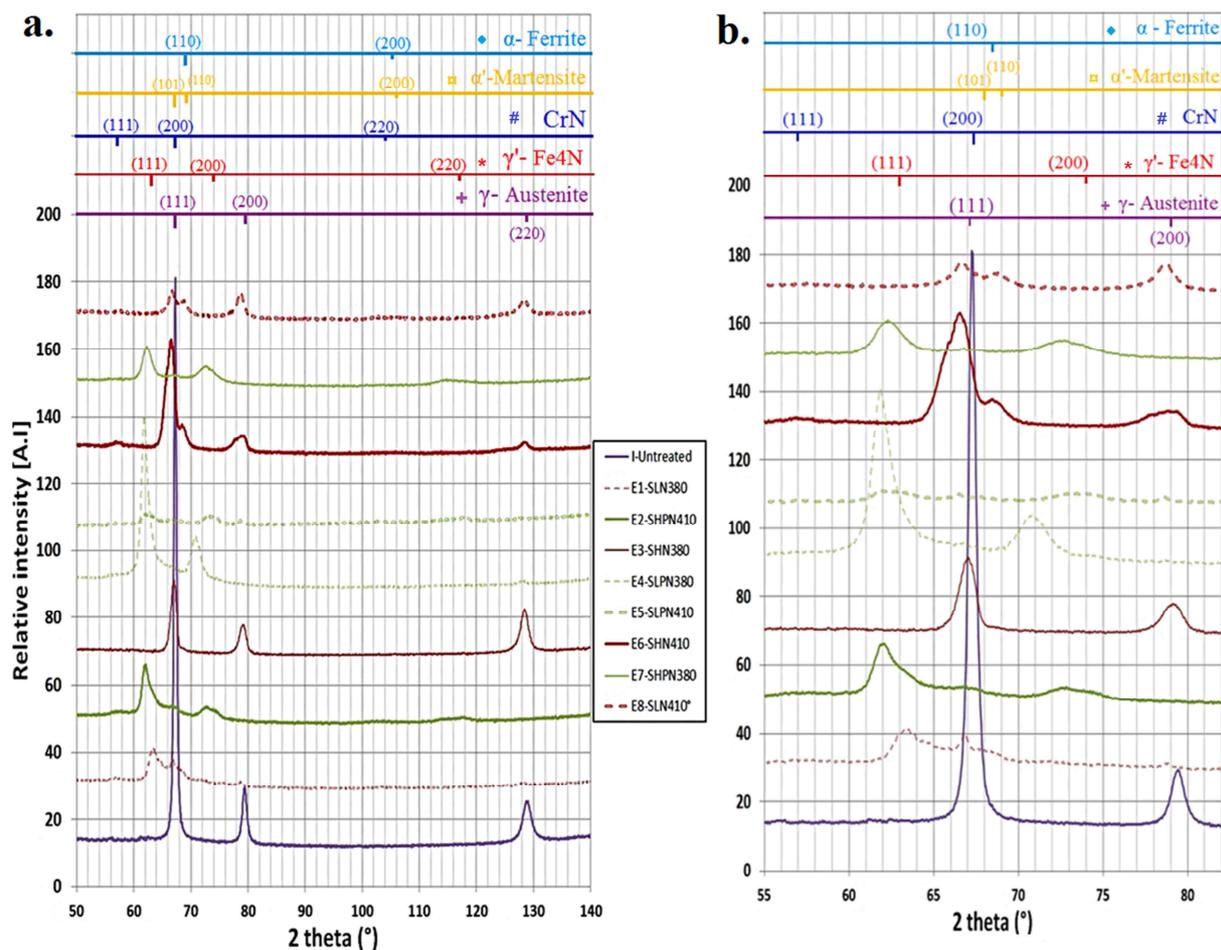


Figure III.19 : a. Diffractogrammes de rayons X obtenus en configuration de Bragg-Brentano pour les différentes conditions de traitement b. zoom sur le domaine angulaire 55-85°.

Comme déjà mentionné en section III.3.4, l’austénite expansée peut se décomposer en plusieurs phases notamment CrN, Cr₂N, ou encore en une phase martensitique. Or, il ne faut pas perdre de vue qu’un des objectifs de ces essais duplex complémentaires est d’éviter la formation de nitrure de chrome CrN, composé qui était visible à la surface des échantillons nitrurés plasma à 425°C. Ainsi, la méthode des plans d’expériences a été utilisée aussi pour évaluer l’influence de la température sur la formation de ces nitrures de chrome. En effet, d’après les nouveaux résultats présentés sur la figure III.19.b, le plan d’expériences a permis non seulement de confirmer l’effet positif de l’opération de polissage en terme de formation de la phase austénite expansée, mais aussi de pouvoir affirmer qu’à une température de 410°C, plus aucun nitrure de chrome ne se forme. Cela permet d’éviter les risques

d'appauvrir la surface en Cr, élément qui permet la formation de la couche protectrice d'oxyde de chrome Cr_2O_3 qui confère à l'acier austénitique son caractère inoxydable.

III.4.4 Analyse mathématique et graphique des résultats d'essais

Dans cette partie, l'effet des facteurs choisis sur la diffusion de l'azote sera illustré. L'évolution des résultats expérimentaux a été analysée à l'aide d'un plan d'expériences prédictif à trois facteurs. En d'autres termes, les valeurs de ces variables (température T , intensité de traitement SMAT S et Polissage P) peuvent être simulées en fonction des trois facteurs par des fonctions polynomiales. En revanche, il est quasiment impossible de représenter graphiquement un espace à quatre dimensions (trois facteurs + une variable de sortie) mais à la dimension maximum de trois. De plus, les représentations graphiques seront présentées seulement si deux axes (deux facteurs) ou moins sont des variables numériques. Pour cette raison, dans la suite de ce chapitre, seulement l'influence des facteurs sur les sorties ainsi que les relations mathématiques qui régissent chacune d'entre elles seront présentées.

III.4.4.1 Influence des paramètres sur l'épaisseur de la couche de diffusion d'azote

Dans cette partie, on se focalise sur l'évolution de l'épaisseur E [μm] de la couche de diffusion avec les conditions expérimentales. Le dépouillement du plan d'expériences permet d'établir une relation en prenant en compte les trois facteurs T , P et S ainsi que l'interaction entre ces derniers :

$$E = 16,97 + 6T - 3,4S + 10,125P - 0,62TS + 4,85TP + 2,25SP - 0,275TSP \quad (\text{III.1})$$

Cette relation fait apparaître la faiblesse du coefficient de facteur S (intensité du SMAT) vis-à-vis des deux autres facteurs principaux. De plus, le facteur P (polissage) semble être plus influent que les deux autres. On peut remarquer dans un second temps que les coefficients d'interaction avec le polissage pour $T \times P$ et $S \times P$ (4,85 et 2,25 respectivement) sont du même ordre de grandeur que les facteurs principaux. Les corrélations entre les facteurs faisant intervenir le polissage seront donc certainement à prendre en compte. Les figures III.20 et III.21 donnent une représentation graphique de l'influence des différents facteurs principaux sur l'épaisseur de la couche de nitruration ainsi que des interactions d'ordre 2, respectivement.

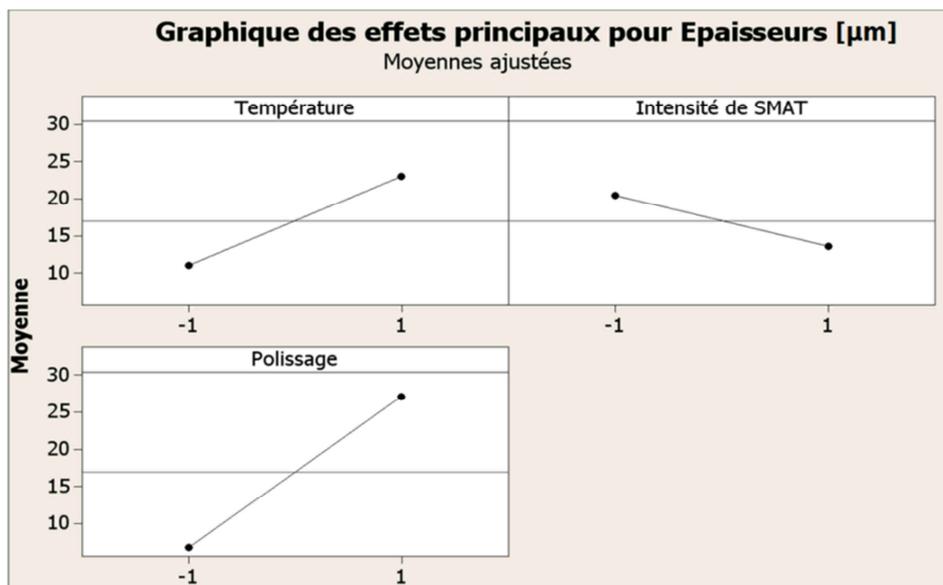


Figure III.20 : Effet des facteurs T , S et P (unités codés) sur l'épaisseur E [μm] des couches de nitruration.

Pour chacun des facteurs, les moyennes des résultats des différents essais sont reliées par un trait. Ces traits entre les points de mesure ne supposent en aucun cas une évolution linéaire de la réponse, ils facilitent seulement la lecture du graphique.

Les analyses des graphiques des effets effectuées sur les épaisseurs des couches nitrurées présentées sur la figure III.20 montrent que les trois facteurs ont des effets significatifs. De plus, l'effet du polissage est le plus important suivi par la température. En revanche, l'intensité du traitement SMAT a un effet opposé comparé aux deux autres facteurs. En d'autres mots, les graphiques reflètent ce qui a déjà été présenté dans la pré-étude et la discussion présentée préalablement en section II.4.6. Dans un premier temps, elles confirment que l'augmentation de la température permet la diffusion de l'azote plus en profondeur. Ensuite, l'augmentation de l'intensité du SMAT détériore la diffusion de l'azote dans le matériau ce qui est dû à l'augmentation de la pollution de surface avec un traitement plus intense. De plus, celle-ci confirme l'amélioration de la diffusion de l'azote par l'application du polissage après le traitement SMAT.

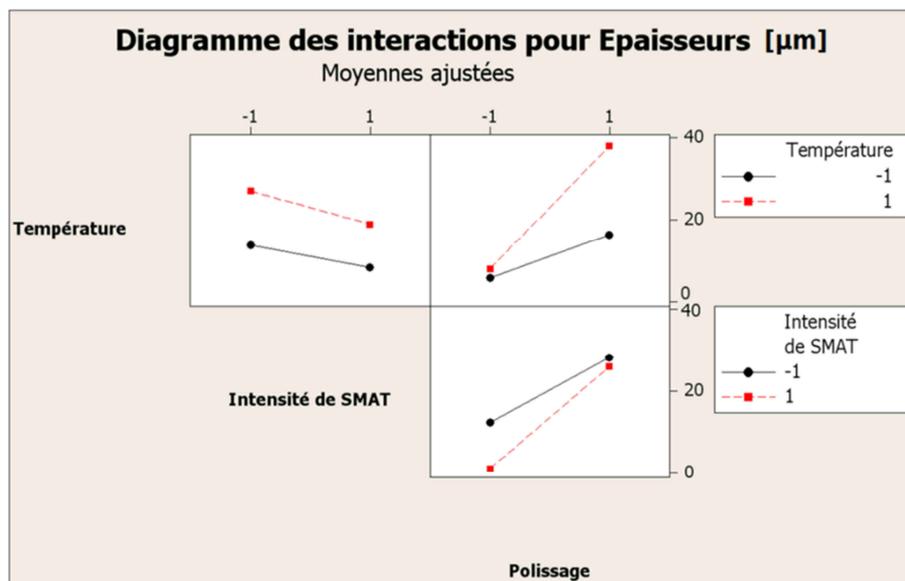


Figure III.21 : Graphe d'interaction de deuxième ordre entre (T , S et P) (unités codés).

III.4.4.2 Influence des paramètres sur la micro-dureté

Comme cela a été vu précédemment, les plans d'expériences peuvent apporter une aide concernant la compréhension de l'effet des facteurs qui affectent le procédé duplex. L'analyse mathématique des profils de micro-dureté (figure III.18) a pour objectif de calculer les coefficients du modèle et par la suite la compréhension de leur influence. Pour cela, et de la même manière que pour l'épaisseur de la couche nitrurée, le dépouillement du plan d'expériences qui décrit l'évolution de la micro-dureté permet d'établir une relation (équation III.2) en prenant en compte les trois facteurs température T , intensité du SMAT S , et polissage P , ainsi que l'interaction entre eux. Cette équation représente les coefficients estimés pour $HV_{0,025}$ à l'aide des données des unités non codées :

$$E = 961,563 + 16,937T - 108,688S + 185,938P - 19,687TS - 7,937TP + 126,187SP - 12,687TSP \quad (\text{III.2})$$

Les effets moyens et d'interaction des facteurs, consistent à reporter les valeurs calculées dans l'équation (III.1), la figure III.22 représente l'influence des différents facteurs sur l'épaisseur de la couche de nitruration.

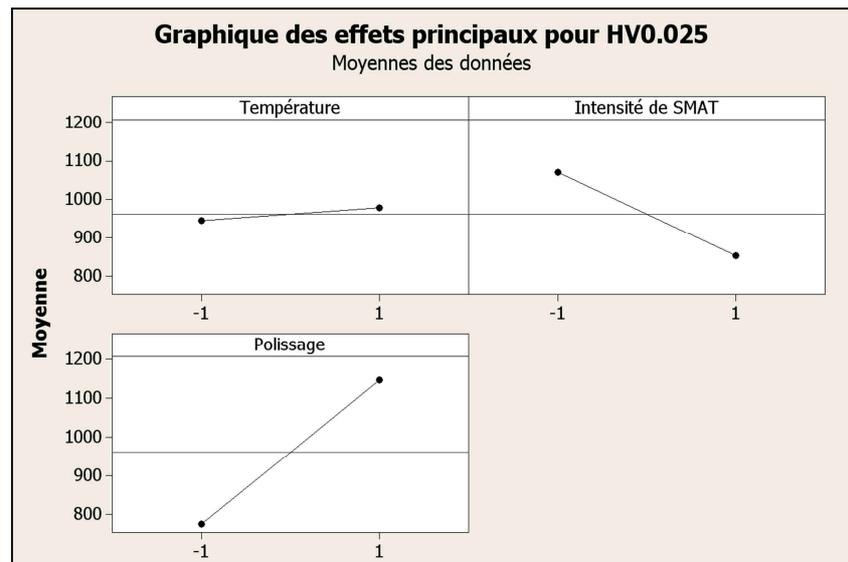


Figure III.22 : Effet des facteurs T , S et P (unités codées) sur la micro-dureté $HV_{0,025}$.

D'après la figure III.22 et comme pour l'analyse effectuée sur l'épaisseur des couches nitrurées, le polissage est le facteur ayant le plus d'influence sur la micro-dureté. Ce phénomène se comprend aisément en se basant sur les épaisseurs des couches de nitruration. Il est donc normal que sa valeur ait un effet prépondérant sur la micro-dureté. De plus, la température semble ne pas avoir beaucoup d'influence comparée aux deux autres facteurs.

Comme déjà présenté dans le chapitre II, la connaissance des effets principaux de chaque facteur n'est pas suffisante pour pouvoir estimer une réponse. Ainsi, le diagramme des interactions (figure III.23) apporte une information supplémentaire sur l'influence de la variation de chacun des facteurs sur l'effet des autres facteurs.

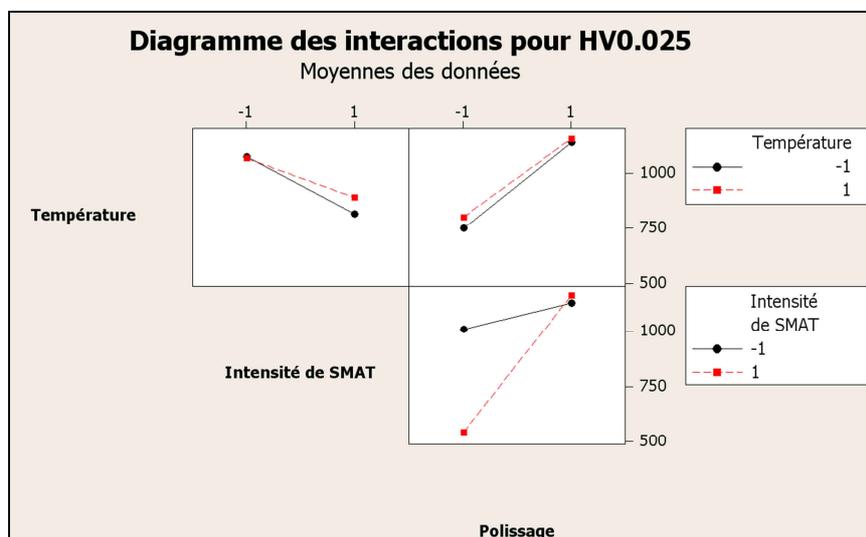


Figure III.23 : Graphe d'interaction de deuxième ordre entre (T , S et P) sur la micro-dureté $HV_{0,025}$.

Dans cette partie, pour la construction du plan factoriel complet, trois facteurs ont été pris en considération. Ceci a permis de comprendre l'influence de chacun des trois facteurs (S , P et T) séparément sur l'épaisseur des couches nitrurées ainsi que sur les valeurs de micro-dureté. Aussi, la prise en compte des interactions dans les analyses permet d'éviter un jugement faussé sur le caractère significatif ou non des facteurs.

Par ailleurs, le tableau III.6 propose des informations supplémentaires, en regroupant les résultats de l'étude préliminaire (nitruration à 425°C) avec ceux des échantillons polis nitrurés à 380°C et 410°C. Ceci permet de révéler l'influence conjointe du pré-traitement de nanostructuration avec le polissage sur les épaisseurs de la couche nitrurée.

Nom des échantillons	Epaisseurs de la couche nitrurée (µm) et gain en % / PN		
	380°C	410°C	425°C
PN (poli-nitruré)	10	26	26
SLPN	16,5 (+65%)	40,2 (+54%)	40 (+54%)
SHPN	16,2 (+62%)	36 (+39%)	

Tableau III.6 : Plan d'expérimentations et résultats des analyses.

Ces valeurs mettent en évidence l'impact du pré-traitement de nanostructuration avec l'opération de polissage intermédiaire sur l'épaisseur de la couche nitrurée. Ces observations montrent une fois de plus l'avantage du traitement duplex qui permet d'augmenter l'épaisseur de la couche nitrurée de l'ordre de ~ 50% en comparaison aux échantillons nitrurés seuls.

III.4.5 Relation entre l'épaisseur de la couche nitrurée et la micro-dureté

Les investigations en Microanalyse X par sonde électronique (en anglais « Electron Probe MicroAnalysis (EPMA) ») menées par [Zagonel *et al.*, 2012] ont mis en évidence une relation linéaire entre la nano-dureté (GPa) et la concentration atomique d'azote. Ces analyses ont été effectuées sur un acier à outil pour travail à chaud (H13) et ont montré que la dureté évolue linéairement en fonction de la concentration en azote (voir figure III.24).

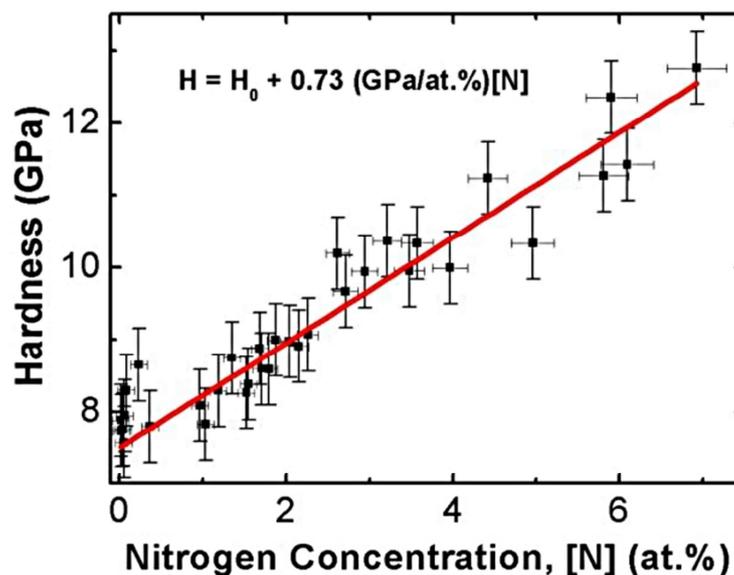


Figure III.24 : Evolution de la dureté de l'acier H13 en fonction de la concentration d'azote suite à un traitement de nitruration plasma [Zagonel *et al.*, 2012].

Zagonel *et al.* ont proposé la relation linéaire suivante entre la dureté et la concentration atomique d'azote (at%) :

$$H = H_0 + 0.73 [N] \left(\frac{\text{GPa}}{\text{at}} \% \right) \quad (\text{III.3})$$

avec H_0 la valeur de la dureté du matériau à cœur et avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,91$ ce qui donne une information sur l'ajustement du modèle. Avec les données obtenues dans ce chapitre, une analyse analogue peut être effectuée entre l'épaisseur E de la couche nitrurée (issue des mesures par SDL) en fonction de la micro-dureté en surface $HV_{0,025}$, comme présenté dans le tableau III.7 et la figure III.25.

Essai no.	Nom des Echantillons	Micro-dureté en surface HV _{0,025}	Epaisseur de la couche nitrurée (μm)
E1	SLN380	490	11
E2	SHPN410	1103	36
E3	SHN380	414	0,5
E4	SLPN380	656	16,4
E5	SLPN410	1074	40,2
E6	SHN410	433	2
E7	SHPN380	677	16,2
E8	SLN410	753	13

Tableau III. 7 : Micro-dureté de surface et épaisseur des couches nitrurées pour les différentes conditions de traitement.

La relation entre les deux présente une évolution de type exponentielle :

$$E = 0,04171 e^{5,6 \cdot 10^{-3} HV_{0,025}} \quad (III.4)$$

En analysant ce graphe et le coefficient de corrélation $R^2 = 0,931$, il peut être observé que la fonction $E(HV_{0,025})$ permet de prédire à l'aide d'une simple mesure de micro-indentation à la surface, les épaisseurs des couches nitrurées.

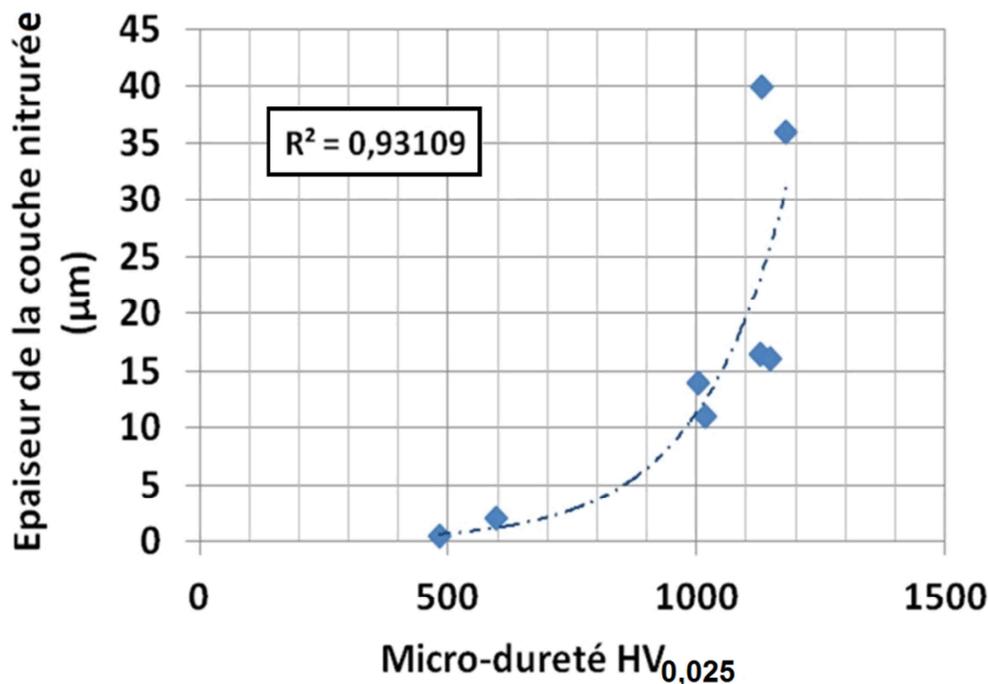


Figure III.25 : Evolution de l'épaisseur de la couche nitrurée en fonction de la micro-dureté.

III.4.6 Conclusion partielle

Le plan d'expériences développé dans cette partie a permis d'analyser et de quantifier l'influence des trois facteurs retenus : température, intensité du SMAT et polissage. Le polissage joue un rôle prépondérant que ce soit vis-à-vis des épaisseurs des couches nitrurées, des phases formées ou encore de la micro-dureté.

III.5. Conclusion

Ce chapitre a été dédié à la caractérisation du traitement duplex qui correspond au couplage du SMAT avec la nitruration plasma. Dans un premier temps, une présentation du protocole des essais a été réalisée par rapport aux deux traitements. Une nouvelle étape intermédiaire de polissage a également été mise en place. Différentes techniques ont alors été mises en œuvre afin de faire des analyses préliminaires dans le but de vérifier la faisabilité de ces différents traitements. Suite à ces analyses, une discussion a été présentée pour expliquer l'origine possible du blocage de la diffusion de l'azote aux seins de certains échantillons. Par ailleurs, une analyse plus approfondie, en s'appuyant sur les plans d'expériences, a permis d'un côté d'analyser et de quantifier les influences des facteurs choisis après la pré-étude et d'un autre côté, de définir leur évolution globale dans le domaine d'expérience choisi. En effet, les plans utilisés ont permis non seulement de confirmer l'effet positif de l'opération de polissage en termes de diffusion de l'azote au sein du matériau mais aussi de constater qu'à 410°C, la formation de nitrides de chrome n'a plus lieu comme c'était le cas dans les tests de la pré-étude à 425°C.

Enfin, en regroupant les informations issues de ce plan d'expériences, il a été démontré aussi qu'il existe une dépendance de type exponentielle entre l'épaisseur des couches nitrurées et la micro-dureté en extrême surface des échantillons nitrurés. Cette relation permet de prédire relativement simplement l'épaisseur de ces couches.

Chapitre IV : Simulation de la concentration d'azote au sein des aciers austénitiques

Chapitre IV : Simulation de la concentration d'azote au sein des aciers austénitiques

Sommaire IV

IV.1 Introduction	100
IV.2 Présentation du modèle : approche physique.....	100
IV.2.1 Aspects généraux	100
IV.2.2 Équations fondamentales de la diffusion.....	101
IV.2.3 La diffusion dans une approche par transition d'échelles	102
IV.2.4 Description des hypothèses du modèle.....	105
IV.2.5 Thermodynamique de la formation des couches nitrurées par diffusion	107
IV.2.6 La distribution des tailles de grains suite au SMAT.....	109
IV.2.6.1 Distribution linéaire par morceaux	109
IV.2.6.2 Distribution parabolique	110
IV.2.7 Approximation de la diffusion effective par différents modèles	111
IV.2.7.1 Introduction	111
IV.2.7.2 Modèles parallèle et série.....	111
IV.2.7.3 Modèle de « Hashin-Shtrikman»	112
IV.2.7.4 Modèle « Auto-cohérent»	113
IV.2.7.5 Modèle « géométrique»	114
IV.2.7.6 Comparaison des modèles d'homogénéisation.....	114
IV.2.7.7 Conclusion	114
IV.3 Aspects numériques du modèle	115
IV.3.1 Discrétisation spatiale	115
IV.3.2 Discrétisation temporelle.....	115
IV.3.3 Schéma de résolution numérique du modèle.....	115
IV.3.4 Organigramme des différentes étapes de calculs du modèle	117
IV.4 Analyse de sensibilité et influence des paramètres du modèle.....	119
IV.4.1 Introduction	119
IV.4.2 Données d'entrée du modèle de simulation	119
IV.4.3 Influences de quelques paramètres du modèle sur la simulation.....	120
IV.4.3.1 Influence des modèles de transition d'échelles.....	120

IV.4.3.2 Influence du profil de taille des grains	120
IV.4.3.3 Influence de la durée du traitement	122
IV.4.5 Conclusion	122
IV.5 Confrontation des simulations aux expériences.....	122
IV.6 Conclusion.....	124

Notations employées :	
J_N^i	flux de particules d'espèce N dans la phase i ($N/m^2/s$)
D_x^i	coefficient de diffusion intrinsèque ($cm^2 s^{-1}$)
C_x^i	nombre de particules d'espèce x par unité de volume = concentration
Q_0^i	énergie d'activation apparente dans la phase i (J)
t	temps (s)
R	constante des gaz parfaits ($J/K/mol$)
T	température (K)
M_i	masse molaire de la phase i (g/mol)
$X_{atm.i}$	fraction atomique dans la phase i
$X_{mas.i}$	fraction massique dans la phase i
α, β, δ	coefficients de la Lorentzienne décrivant le gonflement de la maille
N_x	noeud d'espace
N_t	noeud de temps
L_{jdg}	épaisseur moyenne des joints de grain (m)
x	profondeur (m)
L	épaisseur d'échantillon (m)
a	paramètres de la maille cubique (m)
d	taille de grains (m)
f_i	fraction volumique de grains de la phase i
D_{eff}	coefficient de diffusion effectif ($cm^2 s^{-1}$)
A	tenseur d'ordre 2 de localisation diffusionnelle
I	tenseur identité d'ordre 2

IV.1 Introduction

Bien que des investigations expérimentales suffisent généralement pour avoir des indications sur le fonctionnement des traitements de surface, leur coût est relativement élevé. En parallèle des tests expérimentaux, l'analyse et l'amélioration de processus avec un coût moindre peuvent être réalisées grâce à l'utilisation de la simulation numérique. De nos jours, la modélisation est devenue indispensable en recherche pour le contrôle et l'optimisation des procédés. Elle permet de prédire, puis d'optimiser les processus avec seulement des contraintes sur le temps de calcul et les limites du domaine de validité du modèle. Ses hypothèses basées sur les mécanismes physiques peuvent être comparés avec les résultats expérimentaux. Ainsi, pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du procédé duplex, un modèle de simulation numérique est développé dans cette partie en collaboration avec B. Panicaud (UTT/LASMIS) [Panicaud *et al.*, 2012].

L'objectif de ce chapitre est de modéliser la diffusion de l'azote dans la couche nanostructurée pour prédire la concentration en azote en fonction de la profondeur. Dans un premier temps, les aspects généraux du modèle et les hypothèses de travail seront présentés. Ensuite, la modélisation de la croissance des couches nitrurées sera effectuée en utilisant une analyse thermodynamique de la stabilité des phases en fonction de la température, du taux d'azote. La résolution numérique et l'enchaînement des différentes étapes des calculs du modèle seront décrits. Ce chapitre se conclura par une analyse de sensibilité avec des exemples d'application du modèle pour la nitruration dans l'austénite ainsi que la confrontation des simulations aux expériences du chapitre III.

IV.2 Présentation du modèle : approche physique

IV.2.1 Aspects généraux

D'après la littérature, la diffusion de l'azote dans les aciers alliés entraîne des phénomènes physiques complexes [Dong, 2010 – Gräfen et Edenhofer, 2005 – Sun et Bell, 1997] et bien des questions peuvent se poser quant à leur modélisation. Au cours des dernières années, plusieurs études se sont intéressées à la description théorique de la cinétique du processus de nitruration pour fournir des modèles mathématiques appropriés [Dong, 2010]. Les deux variantes les plus utilisées pour simuler l'évolution de la concentration d'azote avec la profondeur sont le modèle de piégeage-dépiégeage et le modèle de dépendance de coefficient de diffusion avec la concentration de l'espèce diffusante. Le modèle piégeage-dépiégeage [Moskaliouviene *et al.*, 2011 – Parascandola *et al.*, 2000] est basé sur l'hypothèse du piégeage d'azote sur les sites réactifs de volume (par exemple, le chrome Cr est un site de piégeage de l'azote) et donne lieu à la croissance des précipités. Le deuxième modèle est basé sur la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration d'azote [Sun et Bell, 1997 – Somers et Christiansen, 2005]. Ces deux variantes, bien que différentes, ont le même but : simuler les profils de concentration d'azote.

Dans cette thèse, la deuxième approche sera utilisée pour simuler la diffusion de l'azote dans l'acier puisque le taux de transfert d'azote et la croissance de la couche nitrurée peuvent être prédits avec cette approche, sans l'utilisation de source ni de puits d'azote dans les couches créées. Elle fait l'hypothèse que les phénomènes non-linéaires observés qualitativement par l'expérience dans le chapitre III (gonflement de maille, formation de nitrures...) suffisent à expliquer quantitativement les profils de concentration en azote.

Comme déjà présentés dans le chapitre I, les traitements de nitruration durent généralement plusieurs heures et l'évolution de la microstructure s'accomplit par des transformations de phases. Ces transformations dépendent de la température, du temps et aussi de la concentration en azote. Au début du traitement, l'azote se retrouve en solution solide d'insertion. Lorsque la limite de solubilité de l'azote est atteinte, des nitrures de fer se forment. Cette solubilité de l'azote dans les aciers peut être définie par un coefficient d'activité qui dépend des différents éléments d'alliages [Kumar *et al.*, 1983]. Ainsi, selon l'état métallurgique des matériaux et aussi selon le traitement de nitruration, la répartition de l'azote et des phases formées peuvent varier.

Afin de tenir compte de ces paramètres, il est nécessaire d'identifier les différentes phases susceptibles de se former lors de la nitruration, en se basant sur le diagramme de phases du système fer-azote et sur le diagramme de Lehrer observé expérimentalement (représenté sur les figures I.13 a. et b.). Les caractéristiques cristallographiques de ces phases sont regroupées dans le tableau IV.1. En fonction des paramètres de l'essai (température, temps et concentration), trois phases peuvent potentiellement se former.

Phases	Structure cristalline			Paramètres cristallins à 20°C (nm)	Teneur (m.% N)
	Symbole de Pearson	Type	Groupe spatial		
α ou ferrite à l'azote	cI2	W (CC)	Im3m	0,2866 0,28648 (0,11 m.% N)	0,10% à 590°C 0,003% à 200°C
γ	cF4	Cu (CFC)	Fm3m	0,361 (1,42 m.% N) 0,365 (2,76 m.% N)	
γ' (Fe ₄ N)	cF8	NaCl	Fm3m	0,37988 + 42,92.10 ⁻⁴ (m.%N - 5,9) [14]	max. 5,75% à T<500°C min. 5,3% à T=500°C
ϵ (Fe ₂₋₃ N)	hP4	AsNi	P6 ₃ /mmc	a=0,442; c=0,437 a=0,441; c=0,448	(7,25) (10,75)

Tableau IV.1 : Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système fer-azote [Barrallier, 1992].

La simulation de la concentration d'azote entreprise dans ce chapitre est développée en se basant sur la résolution des équations de Fick en 1D, dans la direction \bar{x} normale à la surface. L'objectif est la simulation de la diffusion de l'azote en tenant compte de l'état de la microstructure du matériau, c'est-à-dire avec ou sans les nanostructures induites par le traitement SMAT. Le modèle tient compte aussi de l'enrichissement local de la matrice par l'azote lors de la diffusion, c'est-à-dire avec la formation des nitrures ou encore avec le gonflement de la maille. Par conséquent, il tient compte aussi de la précipitation des éléments d'alliages dans la zone de diffusion en fonction de la limite de solubilité de l'azote. De plus, avec la création de la couche nanostructurée en surface, la fraction volumique des joints de grain augmente. Puisque ces derniers constituent naturellement des chemins préférentiels lors de la diffusion de l'azote [Manova *et al.*, 2007], il semble naturel de construire le modèle par des méthodes de transition d'échelles pour simuler la diffusion de l'azote aux joints de grains et la diffusion dans les grains. Ce point permet de tenir compte de la modification de la couche apportée par le traitement SMAT, dans chacune des phases créées lors de la nitruration.

IV.2.2 Équations fondamentales de la diffusion

Comme d'autres phénomènes physiques, par exemple la conductivité thermique ou électrique, la modélisation de la diffusion couple linéairement un flux et une force thermodynamique dans le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles [Glicksman, 2000]. Lors du transport d'espèces chimiques par diffusion, la relation est formellement la même ; par analogie avec le flux de chaleur, la diffusion est décrite comme un flux d'atomes proportionnel à un gradient de concentration. Ce flux constitue la force thermodynamique qui provoque la diffusion. La relation, qui relie le flux \bar{J}_N [cm² s⁻¹] et le gradient de la concentration C_N [atomes cm⁻³] de l'espèce diffusante (ici l'azote), constitue la première loi de Fick [Adda et Philibert, 1966] :

$$\bar{J}_N(x, y, z, t) = -D(x, y, z, t, \dots) \bar{\nabla} C_N(x, y, z, t) \quad (\text{IV.1})$$

avec D [cm² s⁻¹] le coefficient de diffusion.

Dans un milieu continu anisotrope, les coefficients de diffusion sont en fait les composantes d'un tenseur phénoménologique noté \underline{D} (issu de la thermodynamique des processus irréversibles). En revanche, dans une structure cubique ou dans un milieu isotrope, pour des raisons de symétrie, les composantes D_{xx} , D_{yy} , D_{zz} sont égales, les autres étant nulles, ce qui permet de justifier la notation D [Glickman, 2000-Brossard, 2004]. Finalement, ce coefficient peut dépendre du temps et de la position (d'après l'analyse de Boltzmann-Matano). Ceci traduit le fait que la microstructure sous-jacente peut

varier d'un endroit à un autre et d'un instant à un autre. Le signe (–) indique que le flux va des endroits les plus concentrés vers les moins concentrés.

Quand la concentration ne dépend pas du temps, cette loi présente un régime permanent. En revanche, quand la concentration dépend non seulement de la position, mais aussi du temps (la concentration varie en chaque point avec le temps), il faut prendre en compte le fait que le système est conservateur. Ceci amène à introduire *la deuxième loi de Fick* qui permet de décrire l'évolution de la concentration en fonction du temps $C_N(x, y, z, t)$. Dans le cas unidirectionnel, selon la direction \vec{x} considérée, la variation de la concentration dans le régime transitoire conduit à l'équation de conservation suivante pour l'azote N :

$$\frac{\partial C_N(x,t)}{\partial t} = - \frac{\partial J_N(x,t)}{\partial x} \quad (\text{IV.2})$$

En unidirectionnel, l'équation V.1 devient

$$J_N(x,t) = -D(x,t;\dots) \frac{\partial C_N(x,t)}{\partial x} \quad (\text{IV.3})$$

Le coefficient de diffusion D de l'azote peut dépendre de plusieurs paramètres comme la température, la taille de grains...etc. En absence de déformation, le coefficient D scalaire ne dépendra que de la température suivant une loi de type Arrhenius

$$D(x,t;Q_0,T,\dots) = D_0(x,t;\dots) \exp(-Q_0/RT) \quad (\text{IV.4})$$

avec Q_0 [J] l'enthalpie libre d'activation de la diffusion, T [K] la température, et R la constante des gaz parfaits [J/K/mol]. Dans un premier temps, T est supposée constante et uniforme. Le terme pré-exponentiel D_0 dépend des propriétés de la microstructure sous-jacente, comme de l'entropie d'activation de la diffusion ainsi que de la fréquence de saut de l'atome d'une position à une autre.

En substituant l'équation de la première loi de Fick dans l'équation IV.2, on obtient la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_N(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(x,t;Q_0,T,\dots) \frac{\partial C_N(x,t)}{\partial x} \right) \quad (\text{IV.5})$$

Lors de la généralisation des lois de la diffusion, [Adda et Philibert, 1966] indiquent aussi une possible dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration de l'élément qui diffuse, ce qui rend alors l'équation IV.5 non-linéaire. En plus, le coefficient de diffusion peut varier lorsque la microstructure sous-jacente est hétérogène. Ces différents aspects seront discutés plus en détails en section IV.2.5, mais ici il peut déjà être signifié que le coefficient de diffusion est a priori différent pour chacune des phases cristallographiques. Une autre variation (discutée en section IV.2.6) concerne la distribution de taille des grains $d(x)$, comme celle induite par le SMAT.

Ainsi, une des principales difficultés réside dans la détermination de ce coefficient D qui évolue en fonction de l'enrichissement en azote dans les aciers, et en fonction d'une multitude de paramètres microstructuraux. Il semble donc naturel de faire appel aux approches par transition d'échelles, aptes à fournir un coefficient de diffusion effectif D_{eff} en fonction de tous ces paramètres physiques.

IV.2.3 La diffusion dans une approche par transition d'échelles

Dans la littérature, plusieurs modélisations des matériaux ont été développées (figure IV.1). Elles reposent essentiellement sur des approches multi-échelles [Hien Bui, 2008]. Ces modèles, appelés également modèles de transition d'échelles, sont de plus en plus utilisés pour simuler les comportements mécaniques dans les matériaux. Contrairement aux modèles macroscopiques, ils ne considèrent plus le matériau comme homogène.

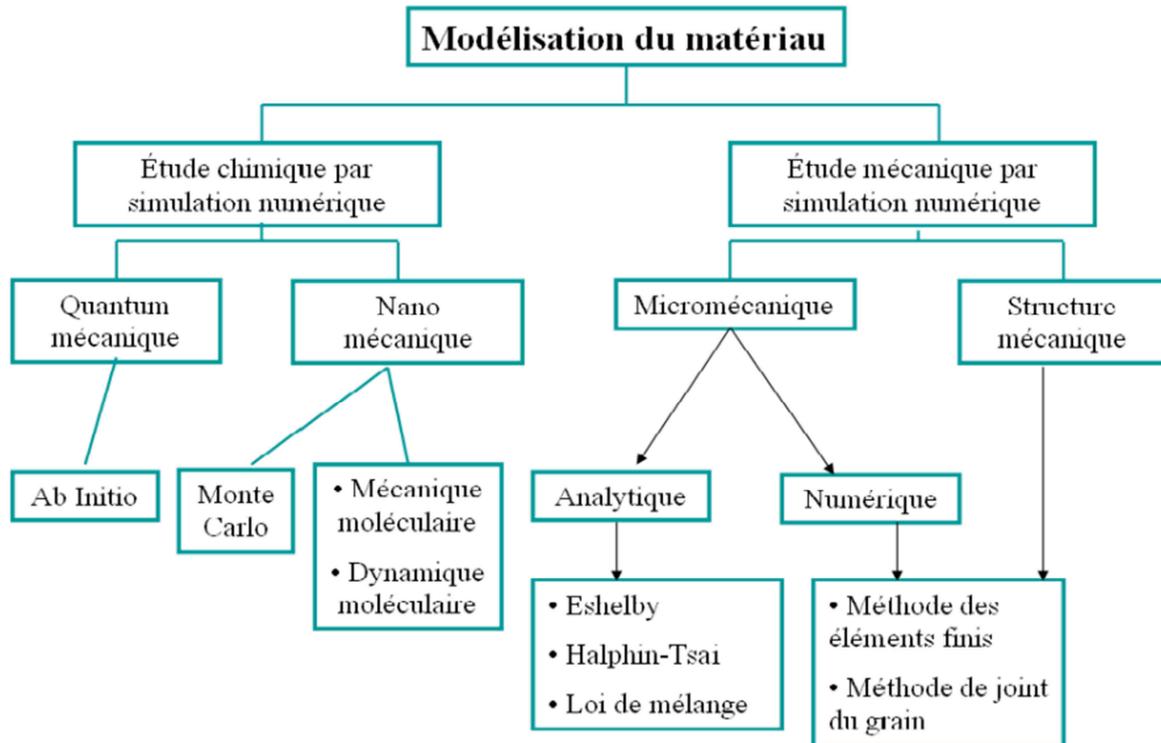


Figure IV.1 : Schéma des méthodes de la modélisation pour des propriétés mécaniques, transposables à la diffusion [Hien Bui, 2009].

L'approche « micro-macro » permet d'intégrer les paramètres de la microstructure et ensuite d'étudier leurs influences sur le comportement d'un matériau hétérogène multiphasé. Cette approche est généralement utilisée pour l'étude de comportement mécanique des matériaux, mais elle est également applicable à la diffusion comme l'ont démontré de nombreux auteurs [Philibert, 1985 – Panicaud, 2012 – Legrand, 2013]. Dans cette partie, le but sera de définir et d'élaborer des modèles d'homogénéisation permettant, entre autre chose, de tenir compte de la répartition spatiale de la microstructure induite par le traitement SMAT, pour étudier leurs effets sur la diffusion de l'azote.

Le matériau est considéré ici comme un milieu contenant des zones susceptibles d'accueillir plus d'azote que d'autres, notamment les joints de grains. Ainsi, plusieurs modèles d'homogénéisation sont définis, présentés par la suite, consistant à déterminer la diffusion effective d'un matériau homogène équivalent. Dans la plupart de ces modèles, l'agrégat ou le motif morphologique qui permet de prendre en compte les détails de la microstructure est modélisé par deux phases : une inclusion de fraction volumique relative f_g représentant l'intérieur des grains, entouré par une matrice représentant les joints de grain et des jonctions triples, de fraction volumique relative $f_{jdg} = 1 - f_g$ (figure IV.2). Les joints de grains et les joints triples forment la même phase. Cette hypothèse est en accord avec les travaux de [Wang *et al.*, 1995] sur l'influence des joints triples sur le mécanisme de diffusion dans les nanomatériaux, puisqu'ils considèrent que la diffusion localisée dans les joints triples devient significative uniquement pour des tailles de grains inférieures à 10 nm [Wang *et al.*, 1995].

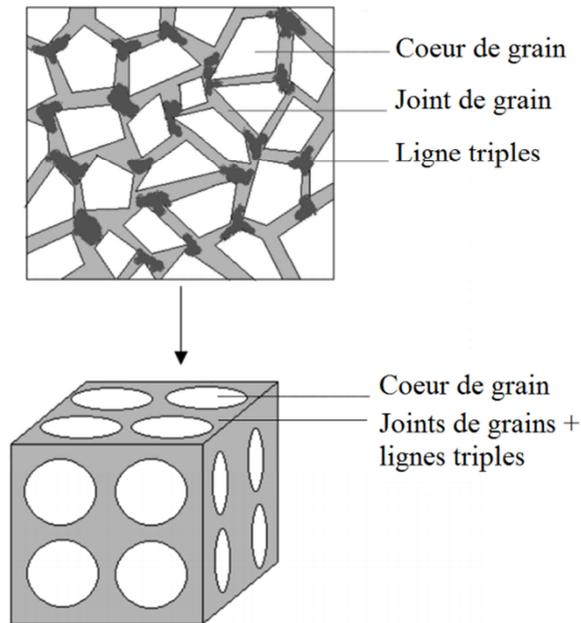


Figure IV.2 : Schématisation du modèle biphasé [Capolungo *et al.*, 2005].

Les difficultés liées à la modélisation de la diffusion de l'azote dans le matériau nanostructuré résident dans la description des mécanismes de diffusion au niveau microscopique (grains et joints de grains) et la prédiction de la réponse macroscopique du matériau, ici le profil de concentration d'azote en fonction de la profondeur x sous la surface, à partir des lois constitutives au niveau microscopique, comme présenté dans la figure IV.3.

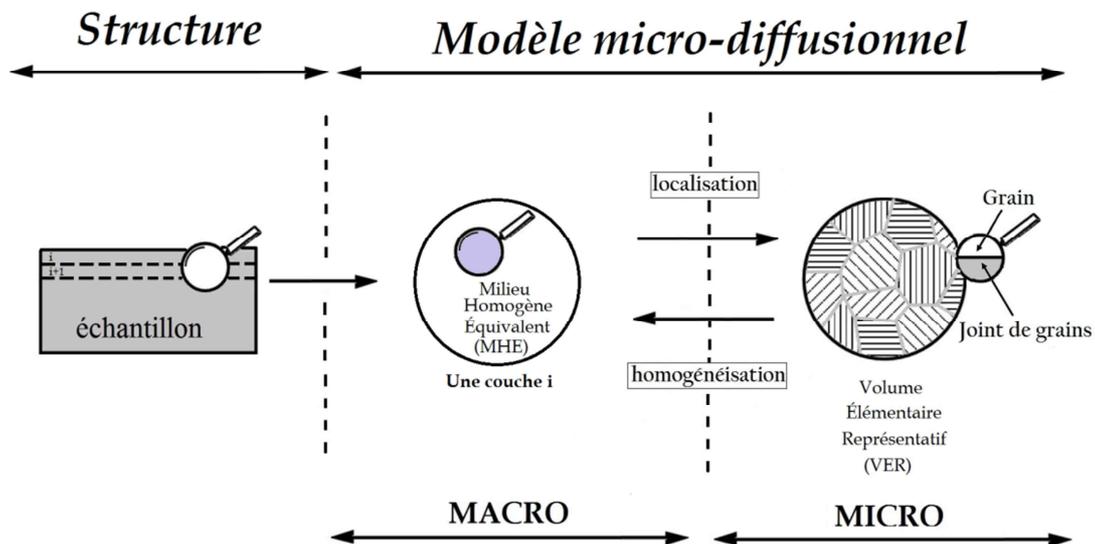


Figure IV.3 : Représentation schématique de la procédure de transition d'échelles.

Les échelles caractéristiques du modèle sont :

-L'échelle macroscopique représente celle de la structure. Elle correspond aux différentes couches susceptibles de se former (plus de détails sur les couches en section IV.2.5).

-L'échelle microscopique est l'échelle des différents types de grains, joints de grains etc., avec leurs formes, leurs orientations et leur répartition spatiale (fraction volumique). L'objectif est de remplacer la microstructure complexe par une modélisation simplifiée, comme par exemple le modèle à deux phases de la figure IV.2, permettant d'obtenir des propriétés moyennes qui peuvent être calculées plus facilement que pour la microstructure complexe.

La procédure des modèles micro-diffusionnels entreprise dans cette thèse repose essentiellement sur trois étapes :

La première étape est le choix d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER) à l'échelle microscopique du matériau hétérogène qui doit satisfaire la condition d'être statistiquement représentatif d'une zone à une autre. Il doit être grand par rapport à l'échelle des hétérogénéités de la microstructure (par exemple les grains), sinon les quantités moyennes calculées sur le VER ne sont pas représentatives. Aussi, le VER doit être suffisamment petit pour que les variations de la microstructure et des champs macroscopiques restent faibles à l'échelle microscopique du VER.

La seconde étape correspond au processus de localisation qui consiste à évaluer l'effet des champs macroscopiques appliqués sur la structure à l'échelle microscopique. Ce passage est assuré à travers un tenseur de localisation d'ordre 2 noté $A(x, x')$, avec x la position du VER dans la structure, c'est-à-dire à l'échelle macroscopique, et x' la position du point dans le VER considéré, c'est-à-dire à l'échelle microscopique. La forme mathématique de $A(x, x')$ dépend directement de la façon selon laquelle la microstructure complexe du VER a été modélisée. De plus, en adoptant l'hypothèse d'un comportement uniforme dans chacune des deux phases microscopiques de la figure IV.2, le tenseur $A(x, x')$ peut être remplacé par un tenseur de localisation $A_k(x)$ par phase, où l'indice k peut représenter la phase grains (g) ou joint de grains (jdg).

La troisième étape est celle d'homogénéisation, qui correspond à des opérations de moyenne des propriétés microscopiques pour déterminer les valeurs macroscopiques dans chacune des couches. Ainsi, on obtient le comportement effectif (macroscopique), identique à celui du matériau hétérogène réel (macroscopique). Les coefficients de diffusion microscopiques sont écrits suivant l'équation IV.3, pour chacune des deux phases microscopiques :

$$D_g(x, t; Q_0^g, T, \dots) = D_0^g(x, t; \dots) \exp(-Q_0^g/RT) \quad (\text{IV.6})$$

$$D_{jdg}(x, t; Q_0^{jdg}, T, \dots) = D_0^{jdg}(x, t; \dots) \exp(-Q_0^{jdg}/RT) \quad (\text{IV.7})$$

Le coefficient de diffusion macroscopique $D_{\text{eff}}(x, t; \dots)$ est une moyenne pondérée et tenant compte des fractions volumiques relatives :

$$D_{\text{eff}} = \langle D_k A_k \rangle = f_g D_g A_g + (1 - f_g) D_{jdg} A_{jdg} \quad (\text{IV.8})$$

(dans l'équation IV.8 les indices répétés n'indiquent pas de sommation implicite, et la dépendance aux variables a été supprimée pour plus de clarté).

Il est possible de définir différents encadrements/bornes ou estimations de D_{eff} , similaires à l'équation IV.8, à travers différentes simplifications sur la représentation de la microstructure du VER, et donc à travers différentes expressions des tenseurs de localisation $A_k(x)$. Les différents modèles retenus ici seront comparés, pour la diffusion de l'azote dans le grain et les joints de grains avec les différents modèles décrivant les mécanismes de diffusion pour l'obtention de D_{eff} à partir de ceux microscopiques. Il ne s'agit pas d'établir la liste exhaustive des modèles ayant été établis jusqu'à présent ; seuls les modèles les plus pertinents seront retenus pour la simulation et seront présentés par la suite (section IV.2.7).

IV.2.4 Description des hypothèses du modèle

La structure modélisée est définie comme un massif semi-infini, homogénéisé et isotrope. Sur la figure IV.4, tout au long du processus de nitruration, le système est supposé symétrique ; les deux faces opposées ($x = 0$ et $x = 2L$) de l'échantillon sont supposées identiques, de sorte que le flux d'azote J_N au milieu est égal à zéro ($J_N(x = L) = 0$) par symétrie.

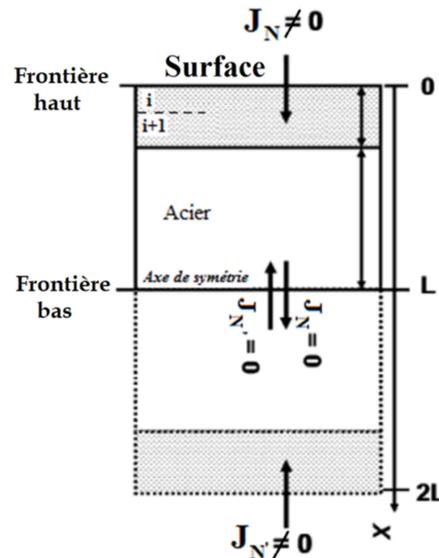


Figure IV.4 : Structure, géométrie et conditions aux limites de l'échantillon.

Le modèle développé dans ce chapitre tient compte de la précipitation des nitrures de fer au cours de la nitruration (voir tableau IV.1). La croissance de ces nitrures de fer lors de la nitruration est toujours considérée perpendiculaire à la première surface de contact entre l'azote et l'échantillon, de telle sorte que la symétrie du système conduit à un problème unidimensionnel. De plus, à chaque profondeur x , une seule phase cristallographique est supposée être présente (exceptée aux interfaces). En conséquence, la structure est sous-divisée en couches i , comme indiqué dans la figure IV.4. Une couche est définie ici comme une zone contenant la même phase cristallographique constituante, c'est-à-dire que, pour une couche donnée, les grains sont tous de même type bien que leurs orientations et leurs tailles, et donc les fractions volumiques relatives des grains et des joints de grains peuvent varier à l'intérieur de cette couche. En fonction de l'évolution de $C_N(x)$ au cours de la nitruration, les positions des interfaces entre les différentes couches peuvent aussi évoluer. Il est à noter que l'épaisseur de chaque couche doit rester suffisamment grande devant la taille du VER sous-jacent. En revanche, les précipitations d'autres phases (comme CrN) ou l'interaction de N avec d'autres éléments chimiques ne sont pas prises en compte.

Il n'y a ni source ni puits d'azote dans les couches créées, car le modèle n'inclut pas les effets de piégeage/dépiégeage. De plus, le modèle ne prend pas en compte les discontinuités de concentration dans les interfaces entre les couches de nitrure de fer. C'est donc un modèle diffus aux interfaces. Pour les frontières de la géométrie, les conditions suivantes sont appliquées :

- Le flux d'azote J_N au centre ($x = L$) est nul pour des raisons de symétrie.
- Initialement, avant l'incorporation de l'azote il n'y a pas de couche de nitrure.
- La diffusion des éléments lourds (Fe, Cr, V, Mo...) est négligeable devant celle de l'azote (élément interstitiel).
- La concentration en azote (ou sa fraction massique) initiale est nulle $C_N(x, t = 0) = 0$.
- Le flux d'azote sur les surfaces $x = 0$ et $x = 2L$ est plus difficile à quantifier car il dépend des paramètres du procédé de nitruration. Il sera donc testé par la suite.

En conséquence, des approximations sont nécessaires et la précision de ces calculs reste tributaire de la complexité des processus et des hypothèses faites pour les représenter. Ainsi, la condition aux limites à l'interface gaz / métal est prise comme un paramètre d'entrée du modèle ; un flux ou une concentration limite C_{Ns} de l'azote est imposée en $x = 0$. Cette valeur peut ainsi dépendre des autres conditions des processus de nitruration (comme la température, la durée du traitement, ...).

La description des couches ainsi que du coefficient D_{eff} en fonction des caractéristiques de la microstructure sera présentée dans la partie IV.2.7. En outre, pour déterminer la concentration d'azote, la résolution de l'équation IV.5 se fait par la méthode des différences finies, en tenant compte de la compétition entre la cinétique de la diffusion et la formation des précipitations au cours du traitement.

IV.2.5 Thermodynamique de la formation des couches nitrurées par diffusion

En suivant l'hypothèse adoptée précédemment, les trois phases du système fer-azote sont localisées en trois couches distinctes. Schématiquement, une partie des atomes d'azote est immobilisée par la précipitation des nitrures alors que l'autre partie diffuse vers le cœur de l'échantillon.

Par rapport au modèle appliqué à la ferrite [Panicaud *et al.*, 2012], le modèle présenté dans ce chapitre tient compte aussi de l'influence du gonflement de la maille induit par incorporation d'azote dans la phase austénite γ [Christiansen et Somers, 2005] qui devient ainsi de l'austénite « expansée » γ_N . D'ailleurs, dans les analyses de diffraction des RX du chapitre III, la formation de γ_N a été caractérisée à travers des raies de diffraction plus larges et situées à des valeurs angulaires inférieures à celles des raies de l'austénite non expansée. Cette variation de volume de la maille (figure IV.5) joue un rôle important dans la détermination du coefficient de diffusion dans l'acier qui peut donc évoluer non-linéairement en fonction de l'enrichissement en azote.

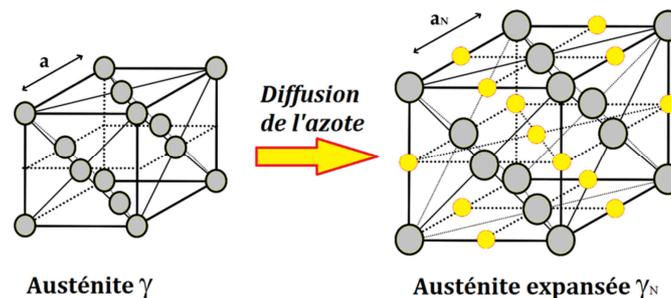


Figure IV.5 : Illustration du gonflement de la maille suite à l'incorporation d'azote dans une maille d'un acier austénitique.

Comme déjà présenté au chapitre I, la solubilité de l'azote dans l'austénite est plus élevée comparée à celle dans la ferrite et généralement, la diffusion dans l'austénite est accompagnée d'une expansion de la maille de cette dernière. De nombreuses études font l'approximation d'un coefficient de diffusion indépendant de la concentration [Jegou, 2009]. En revanche, comme déjà mentionné, [Adda et Philibert, 1966] indiquent une dépendance de ce coefficient avec la concentration de l'élément qui diffuse. Par exemple, dans le cas du fer pur, [Belmonte *et al.*, 2001] ont développé un modèle de diffusion qui tient compte de cette dépendance dans l'acier ferritique. Pour un acier austénitique, [Somers et Christiansen, 2005] prennent explicitement en compte les effets du gonflement de la maille dans leur recherche du coefficient de diffusion intrinsèque. La figure IV.6 présente cet effet, à travers une description de l'évolution de ce coefficient par un profil expérimental en fonction de l'occupation de l'azote dans les sites interstitiels de la maille CFC.

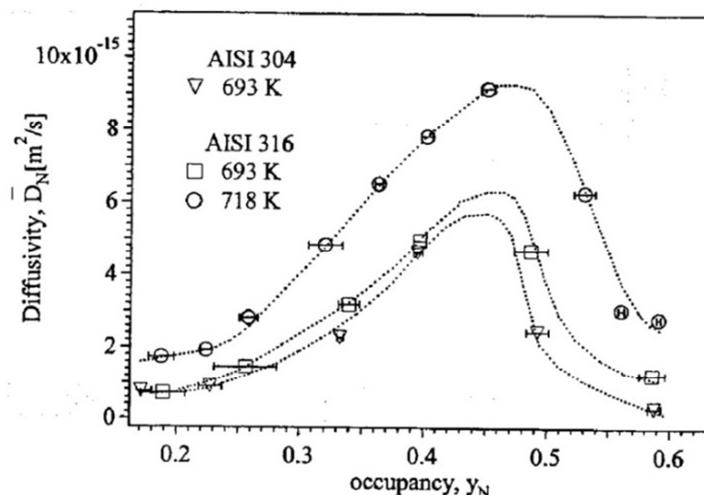


Figure IV.6 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de l'occupation de l'azote des sites interstitiels dans la maille des deux aciers austénitiques (AISI 304 et 316) [Somers et Christiansen, 2005].

Les valeurs proposées dans la figure IV.6 permettent de décrire l'évolution des coefficients de diffusion dans l'austénite en fonction de l'occupation de l'azote Y_N et non pas de la concentration C_N . Cependant, le modèle développé dans ce chapitre ne prend en compte que l'évolution de la diffusion en fonction de C_N et non en fonction de Y_N . En conséquence, le recours à une description mathématique du profil expérimental des coefficients de diffusion en fonction de C_N est nécessaire. L'équation proposée par [Christiansen et Somers, 2010] qui relie la concentration C_N à Y_N et le paramètre de maille a_N à Y_N est la suivante :

$$C_N = 4 Y_N / a_N^3 \quad (\text{IV.9})$$

avec $a_N = 3,6396 + 0,59724 Y_N$.

Dans cette étude, les valeurs expérimentales proposées par [Somers et Christiansen, 2005] ont été relevées et l'équation IV.9 a été utilisée pour représenter la variation du coefficient de diffusion de l'austénite en fonction de la concentration en azote (figure IV.7, points « S&C ») et non pas en fonction de l'occupation. Afin de disposer d'une fonction continue décrivant cette évolution, les paramètres d'une fonction Lorentzienne ont été identifiés pour décrire au mieux (dans le sens d'une régression par moindres carrés) les points « S&C ». A l'aide du langage de programmation Matlab utilisant la fonction « polyfit », la dépendance suivante a finalement été identifiée :

$$D(C_N) = \frac{\alpha}{1 + \beta * (C_N - \delta)^2} \quad (\text{IV.10})$$

avec $\alpha = 5,8765 \times 10^{-14}$, $\beta = 3,5675 \times 10^4$ et $\delta = 0,0291$. Ces relations ont permis de tracer l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de C_N (figure IV.7).

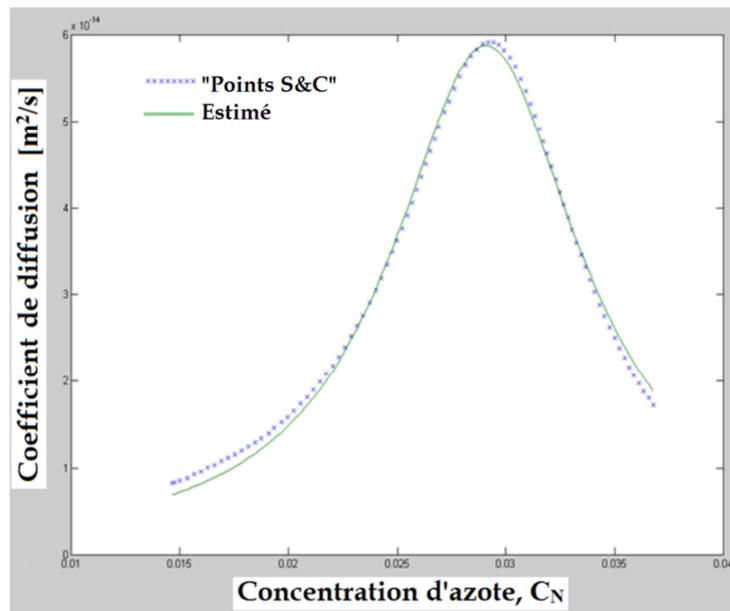


Figure IV.7 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en azote pour l'acier austénitique 316L à 420°C. Points : coefficient de diffusion selon [Somers et Christiansen, 2005] exprimé avec l'équation IV.9, ligne : Lorentzienne estimée (équation IV.10).

L'équation IV.10 permet de décrire l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de l'enrichissement en azote et ainsi adapter les coefficients pour faciliter l'implémentation de cet effet dans la simulation. Cet effet sera pris en compte globalement sur le coefficient de diffusion dans la couche austénitique. En outre, la concentration en azote et la croissance des couches nitrurées peuvent être prédites par le modèle en se basant sur le diagramme de phases du système fer-azote [Wriedt *et al.*, 1987] et le diagramme de Lehrer [Lehrer, 1930], et en considérant l'évolution du coefficient de diffusion de l'azote en fonction de la concentration en azote.

En revanche, le modèle ne tient pas compte de la variation de C_N à travers les interfaces entre les différentes couches. Ainsi, une concentration d'équilibre local est calculée aux interfaces, en faisant la moyenne entre concentration en haut et en bas de ces dernières. En d'autres termes, les concentrations interfaciales ont été calculées comme la moyenne entre les limites de concentration (solubilité) de la couche inférieure i et de la couche supérieure $i + 1$.

Le modèle tient compte de la croissance des couches en fonction de la concentration selon les hypothèses décrites dans la partie précédente. Cependant, l'objectif de la partie modélisation de cette thèse réside dans le couplage du traitement de nituration avec la nanostructuration superficielle induite par SMAT. Il est donc indispensable de tenir compte de la modification de la fraction volumique des joints de grains induite par SMAT sur les propriétés de diffusion, ce qui est l'objectif de la partie suivante.

IV.2.6 La distribution des tailles de grains suite au SMAT

La détermination du gradient de distribution de la taille des grains induite par le traitement SMAT est un point crucial pour la simulation numérique de la concentration d'azote dans les échantillons SMATés. Comme déjà présenté dans le chapitre I (figure I.10), on peut rappeler qu'il existe trois zones principales : la couche extérieure nanostructurée, une couche plus épaisse pour laquelle les grains ne sont plus nanométriques mais avec présence de macles (couche de transition) et d'un fort gradient de tailles de grains, et une couche déformée à gros grains micrométriques. L'épaisseur de ces trois zones dépend des conditions du traitement et du matériau étudié.

La difficulté majeure est de retrouver une évolution de la taille des grains pour le matériau de l'étude 316L ASTM F138. Pour répondre à cette problématique, en se basant sur la littérature et la micrographie présentée dans le chapitre III (figure III.3), deux distributions mathématiques de l'évolution de la taille des grains en fonction de la profondeur traitée, $d(x)$, ont été choisies ; la première est une distribution linéaire par morceaux et la deuxième est une distribution parabolique.

IV.2.6.1 Distribution linéaire par morceaux

En analysant le gradient des tailles de grains, présenté précédemment dans la figure III.3, en allant de la surface vers le cœur de l'échantillon, une distribution mathématique simple peut être choisie sous la forme de morceaux de droites pour interpoler la taille des grains. Sa représentation graphique est donnée sur la figure IV.8.

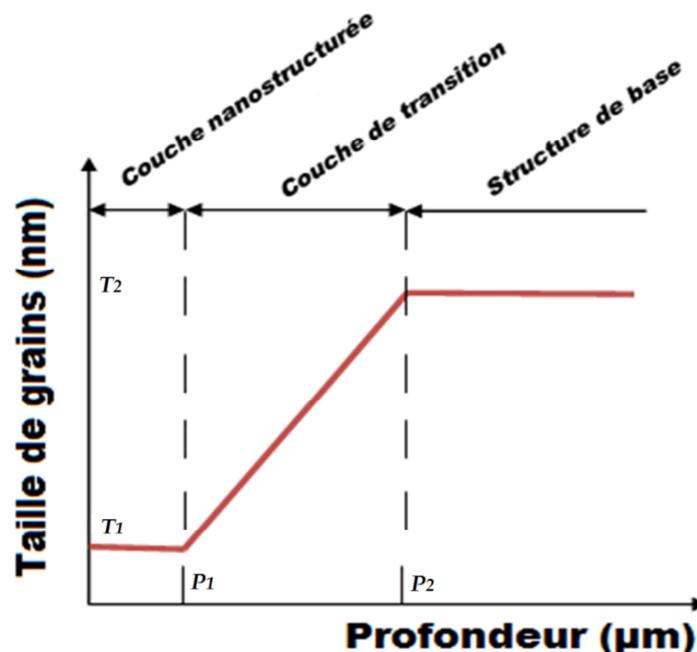


Figure IV.8 : Représentation simplifiée de l'évolution linéaire par morceaux de la taille des grains d en fonction de la profondeur x .

Cette représentation est construite sur trois intervalles. Cette évolution présente l'intérêt majeur de se prêter facilement aux simulations numériques. De plus, les limites de ces intervalles (P_1 , P_2 , T_1 et T_2) restent modifiables en fonction des conditions initiales de traitement. P_1 et P_2 sont les abscisses qui représentent l'épaisseur des différentes couches, T_1 et T_2 sont les ordonnées qui représentent la taille des grains correspondante. Les valeurs numériques de différents paramètres seront présentées par la suite comme données d'entrée du modèle lors de la simulation.

IV.2.6.2 Distribution parabolique

Pour définir l'évolution de la taille de grains, [Tao *et al.*, 2002] proposent différentes variations de la taille moyenne de grains avec la profondeur pour les aciers (figure IV.9).

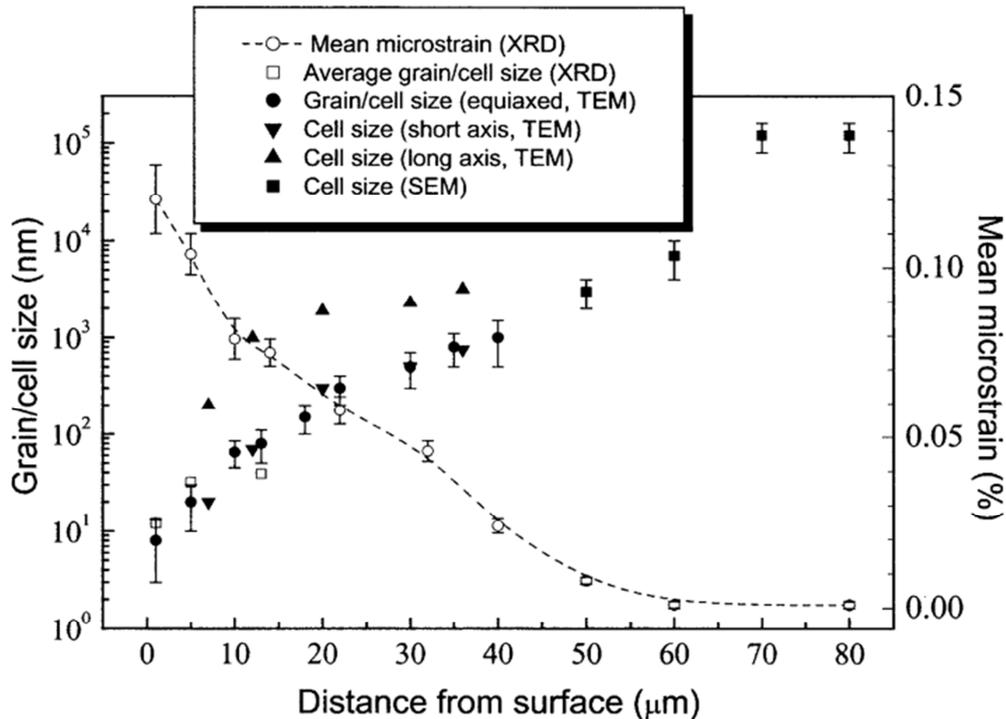


Figure IV.9 : Mesures expérimentales de l'évolution de la taille des grains suite au traitement SMAT en fonction de la profondeur obtenues par DRX, MEB et MET pour le Fer pur [Tao *et al.*, 2002].

Afin de représenter le gradient de la microstructure induit par le traitement SMAT, une deuxième idée répandue dans la littérature consiste à traduire l'évolution de la taille de grains avec la profondeur par une représentation continue et dérivable de type parabolique. Ainsi, [Wang et Yang, 2004] ont corrélé les mesures expérimentales réalisées par [Tao *et al.*, 2002] de la distribution de taille des grains d le long de la profondeur x de l'échantillon SMATé avec une parabole de la forme suivante :

$$d(x) = d_0 \left[1 + \xi \left(\frac{x}{x_0} \right)^2 \right] \quad (\text{IV.11})$$

avec leurs valeurs de référence $d_0 = 8$ nm (valeur de taille de grain à la surface) et $x_0 = 1$ μm (longueur caractéristique de la distribution sur laquelle on peut considérer que la taille de grain est quasi constante), et un coefficient définissant la variation de la taille de grain avec la profondeur $\xi = 0,075$ (figure IV.10).

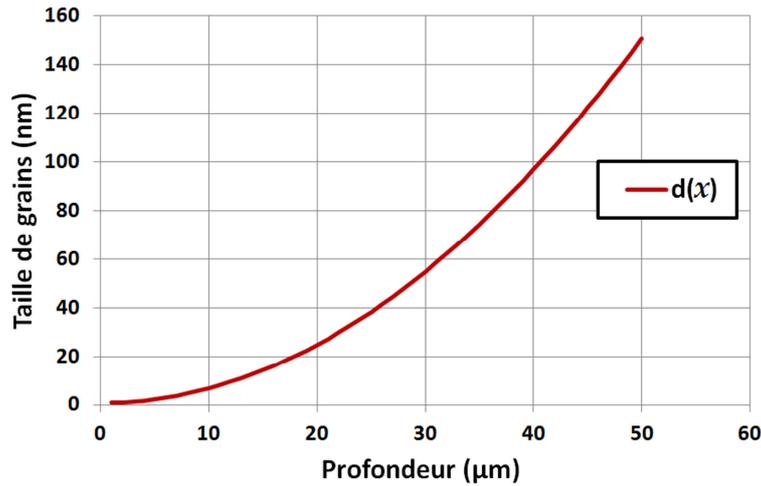


Figure IV.10 : Représentation de l'évolution parabolique de la taille des grains d en fonction de la profondeur x .

Ces deux représentations ont été utilisées comme paramètres d'entrée du modèle, afin d'évaluer l'influence de la distribution de la taille des grains induite par le traitement SMAT sur la simulation numérique de la concentration d'azote dans les échantillons SMATés.

IV.2.7 Approximation de la diffusion effective par différents modèles

IV.2.7.1 Introduction

Dans cette partie, l'idée consiste à considérer le VER comme une structure hétérogène du point de vue de ses propriétés diffusives en attribuant un coefficient de diffusion D_g et D_{jdg} à chacune des deux phases constituantes (grains et joints de grains). Cela a pour objectif d'établir le coefficient de diffusion effectif D_{eff} à l'échelle macroscopique dans chacune des couches i susceptible de se former. Ce coefficient dépend de la répartition spatiale ainsi que de la morphologie des deux phases à l'échelle microscopique. Les répartitions spatiales auxquelles la procédure de transition d'échelles est appliquée seront présentées par la suite.

IV.2.7.2 Modèles parallèle et série

Dans le cas de représentation simple de matériau à l'aide d'un VER, les deux phases sont considérées comme une succession de phases soit parallèle, soit perpendiculaire au flux de diffusion. Les représentations de ces deux modèles, illustrés sur la figure IV.11, sont établies à partir d'analogie avec ceux des transferts de chaleur [Bories et Prat, 1995]. Dans le cas parallèle, on suppose que le matériau est un ensemble de couches, alternativement constitué de joints de grains et de grains (figure IV.11.a). Ceci correspond à une configuration parallèle entre les joints de grains et le réseau. Dans le cas série (figure IV.11.b), la diffusion est supposée perpendiculaire aux deux phases. Ceci correspond à une configuration série entre les joints de grains et les grains.

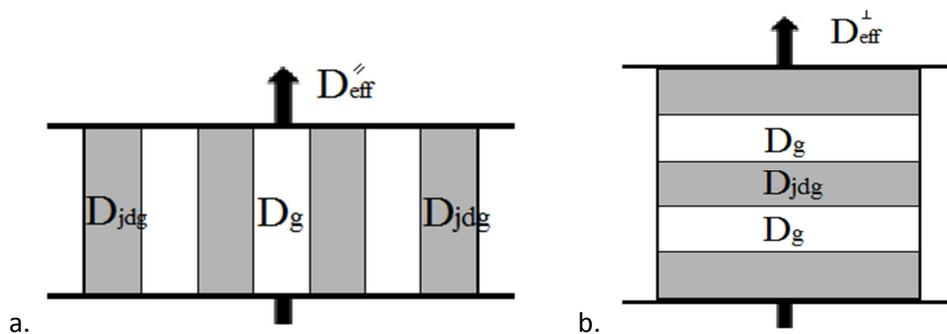


Figure IV.11 : Représentation des modèles série et parallèle. a. Modèle parallèle, b. Modèle série.

L'utilisation du modèle parallèle (appelé modèle de Hart en micro-diffusion) permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion effectif à partir de l'équation IV.8 qui devient :

$$D_{eff}^{//} = f_g D_g + (1 - f_g) D_{jdg} = f_{jdg} D_{jdg} + (1 - f_{jdg}) D_g \quad (IV.12)$$

De façon similaire, la représentation de la figure IV.11.b pour le modèle série conduit à :

$$D_{eff}^{\perp} = (f_g D_g^{-1} + (1 - f_g) D_{jdg}^{-1})^{-1} = (f_{jdg} D_{jdg}^{-1} + (1 - f_{jdg}) D_g^{-1})^{-1} \quad (IV.13)$$

Ces deux premières approches d'estimation conduisent à un encadrement de D_{eff} , mais les deux bornes prennent en considération seulement les fractions volumiques. Par conséquent, ces deux modèles ne sont pas nécessairement les meilleures approximations puisqu'ils ne prennent pas en considération la morphologie du matériau, ni la forme géométrique, ni la distribution spatiale des hétérogénéités, que ce soit pour les grains ou les joints de grain, dans le volume.

Par conséquent, la prise en compte précise de la nature exacte des hétérogénéités, incorporant ces notions de distribution et forme géométrique passe par un resserrement de l'encadrement. Pour avoir des bornes plus raffinées, plusieurs modèles analytiques ont été établis en se basant sur les travaux d'Eshelby [Eshelby, 1957].

IV.2.7.3 Modèle de « Hashin-Shtrikman »

Le modèle de Hashin et Shtrikman [Hashin et Shtrikman, 1962] découle de la solution établie par Eshelby [Eshelby, 1957], et il est utilisable dans le cas d'un matériau biphasique de type matrice-inclusion. Ce modèle considère une matrice contenant des inclusions ellipsoïdales au sein desquelles le coefficient de diffusion est considéré uniforme. Ainsi, ce modèle fait l'hypothèse que l'inclusion ne perturbe pas le champ de diffusion à son voisinage. Une analogie peut être faite avec les modèles de calcul de conductivité thermique effective λ_{eff} , qui est généralement décrite à l'aide de formulations plus ou moins explicites [Bories et Prat, 1995]. Notamment en adaptant les modèles de Maxwell + (borne supérieure) et Maxwell - (borne inférieure) à la présente étude et en choisissant successivement les grains et les joints de grains comme milieu de référence, on obtient des bornes supérieures (+) et inférieures (-) du coefficient de diffusion. Ces estimations des propriétés effectives du milieu homogène équivalent seront simplement nommées Hashin et Shtrikman par analogie à la micromécanique. Ce modèle représente des bornes plus restrictives de la diffusion effective d'un matériau biphasé que celles proposées par les deux modèles parallèle et série. La figure IV.12 représente les inclusions à traiter pour définir un coefficient de diffusion effectif plus précis.

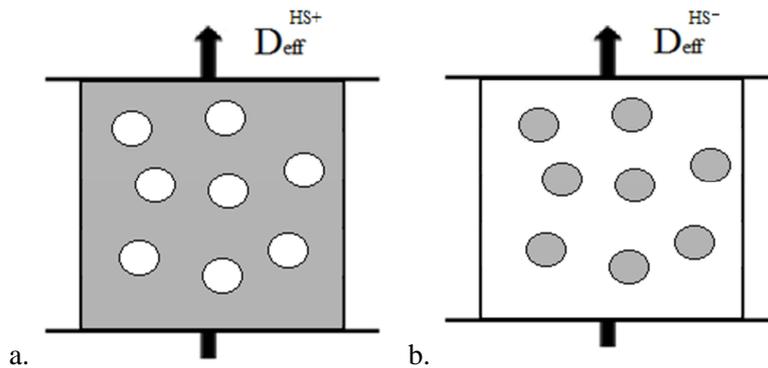


Figure IV.12 : Représentation des modèles de Hashin et Shtrikman appliqués à la micro-diffusion avec inclusions sphériques.

La résolution de la représentation de la figure IV.12 conduit à une expression analytique du coefficient de diffusion effectif. Les équations suivantes, toujours à partir de la forme générale de l'équation IV.8, sont obtenues de façon analogue à celles utilisées pour le calcul de la conductivité thermique

(Maxwell+ et Maxwell-) [Bories et Prat, 1995] et qui donnent respectivement des estimations resserrées inférieures et supérieures du coefficient de diffusion effectif.

$$\begin{aligned}
 D_{eff}^{HS+} &= \frac{f_g D_g (3D_g)^{-1}}{f_g (3D_g)^{-1} + (1-f_g)(D_{jdg} + 2D_g)^{-1}} + \frac{(1-f_g)D_{jdg} (D_{jdg} + 2D_g)^{-1}}{f_g (3D_g)^{-1} + (1-f_g)(D_{jdg} + 2D_g)^{-1}} \\
 &= \frac{f_g/3 + (1-f_g)D_{jdg} (D_{jdg} + 2D_g)^{-1}}{f_g (3D_g)^{-1} + (1-f_g)(D_{jdg} + 2D_g)^{-1}} = \frac{(1-f_{jdg})/3 + f_{jdg} D_{jdg} (D_{jdg} + 2D_g)^{-1}}{(1-f_{jdg})(3D_g)^{-1} + f_{jdg} (D_{jdg} + 2D_g)^{-1}} \\
 &= \frac{2(1-f_{jdg})D_g + (1+2f_{jdg})D_{jdg}}{(2+f_{jdg}) + (1-f_{jdg})(D_{jdg}/D_g)}
 \end{aligned} \tag{IV.14}$$

$$\begin{aligned}
 D_{eff}^{HS-} &= \frac{f_g D_g (2D_{jdg} + D_g)^{-1}}{f_g (2D_{jdg} + D_g)^{-1} + (1-f_g)(3D_{jdg})^{-1}} + \frac{(1-f_g)D_{jdg} (3D_{jdg})^{-1}}{f_g (2D_{jdg} + D_g)^{-1} + (1-f_g)(3D_{jdg})^{-1}} \\
 &= \frac{f_g D_g (2D_{jdg} + D_g)^{-1} + (1-f_g)/3}{f_g (2D_{jdg} + D_g)^{-1} + (1-f_g)(3D_{jdg})^{-1}} = \frac{(1-f_{jdg})D_g (2D_{jdg} + D_g)^{-1} + f_{jdg}/3}{(1-f_{jdg})(2D_{jdg} + D_g)^{-1} + f_{jdg} (3D_{jdg})^{-1}} \\
 &= \frac{2f_{jdg} D_{jdg} + (3-2f_{jdg})D_g}{(3-f_{jdg}) + f_{jdg} (D_g / D_{jdg})}
 \end{aligned} \tag{IV.15}$$

IV.2.7.4 Modèle « Auto-cohérent »

Le modèle auto-cohérent appliqué à la micro-diffusion estime de façon plus précise les propriétés effectives d'un matériau homogène équivalent issu d'une microstructure parfaitement aléatoire. Ce modèle considère le VER en réinterprétant le modèle d'Hashin et Shtrikman formé en une matrice composite (intégrant les deux phases) dans laquelle des particules ellipsoïdales sont dispersées (figure IV.13). Ainsi, aucune des deux phases ne joue le rôle de la matrice puisque le MHE est représenté en alternant à chaque fois les rôles de l'inclusion et de la matrice. Le milieu de référence a les propriétés du MHE, ce qui conduit à la structure itérative du schéma.

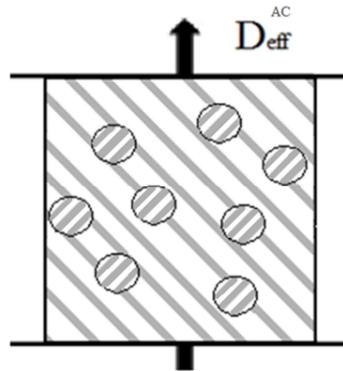


Figure IV.13 : Représentation schématique du modèle auto-cohérent avec inclusions sphériques.

Ce modèle auto-cohérent conduit à l'expression implicite du coefficient effectif de diffusion suivante :

$$\begin{aligned}
 D_{eff}^{AC} &= \frac{f_g D_g}{1 + (1/3)(D^{AC})^{-1}(D_g - D^{AC})} + \frac{(1-f_g)D_{jdg}}{1 + (1/3)(D^{AC})^{-1}(D_{jdg} - D^{AC})} \\
 &= \frac{(1-f_{jdg})D_g}{1 + (1/3)(D^{AC})^{-1}(D_g - D^{AC})} + \frac{f_{jdg} D_{jdg}}{1 + (1/3)(D^{AC})^{-1}(D_{jdg} - D^{AC})}
 \end{aligned} \tag{IV.16}$$

IV.2.7.5 Modèle « géométrique »

Le modèle géométrique suit une évolution d'une loi géométrique, et l'équation proposée par [Bories et Prat, 1995] tient compte de la forme et de l'orientation des deux phases. Le coefficient de diffusion effectif est déterminé par analogie avec celui utilisé pour leur calcul de la conductivité thermique effective :

$$D_{eff}^{géo} = (D_g)^{f_g} \times (D_{jdg})^{(1-f_g)} = (D_{jdg})^{f_{jdg}} \times (D_g)^{(1-f_{jdg})} \quad (IV.17)$$

IV.2.7.6 Comparaison des modèles d'homogénéisation

Ces différents modèles proposés font apparaître une dépendance différente avec les différents paramètres microstructuraux : fraction volumique des grains f_g et des joints de grains f_{jdg} , coefficient de diffusion dans les grains D_g et dans les joints de grains D_{jdg} . L'analyse de sensibilité de ces modèles devrait idéalement permettre de confirmer ou d'infirmer leur validité en les comparant avec les résultats expérimentaux. Cette comparaison pourrait également s'effectuer en étudiant la dépendance temporelle de ces lois, dont les évolutions dans le temps sont différentes.

A titre d'exemple, les variations de D_{eff} (unités arbitraires) en fonction de la fraction volumique des joints de grains pour les différents modèles sont présentées dans la figure IV.14.

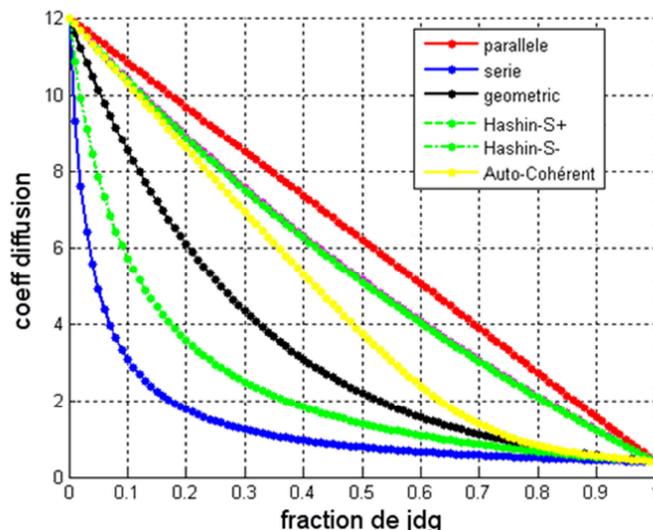


Figure IV.14 : Bornes d'encadrement et estimation du coefficient de diffusion effectif D_{eff} obtenue par les différents modèles.

IV.2.7.7 Conclusion

Dans cette partie, différents modèles ont été développés en se basant sur la littérature. Après avoir rappelé le cadre général de l'utilisation des changements d'échelle ainsi que les différents modèles utilisés dans ce chapitre permettant d'aboutir aux schémas classiques d'homogénéisation, la résolution numérique de ces modèles sera présentée par la suite. Leur mise en place a été décrite à travers les différences vis à vis du VER en termes de grains et joints de grains, leurs morphologies et la façon dont les grains sont orientés dans l'espace. Cela a permis d'établir le coefficient de diffusion effectif D_{eff} à l'échelle macroscopique. En effet, en fonction de la profondeur x , les paramètres microstructuraux peuvent varier et en conséquence l'azote diffuse dans une microstructure avec une répartition de grains et de joint de grains ayant une morphologie et une taille différentes. L'évolution du coefficient de diffusion de l'azote évoluant en fonction de la concentration en azote est déterminé à travers la 'Lorentzienne' pour la phase de l'austénite expansée. Cet effet est pris en compte dans la simulation numérique à l'échelle macroscopique. De plus, la précipitation des nitrures de fer est prise en compte à travers l'évolution de la concentration $C_N(x, t)$ et l'équilibre thermodynamique. Dans la suite de ce chapitre, les différents modèles utilisés seront décrits et comparés, ce qui permettra de faire un choix pour la suite de la simulation numérique en vue de la comparaison avec les résultats expérimentaux.

IV.3 Aspects numériques du modèle

La modélisation présentée précédemment conduit à un système d'équations aux dérivées partielles non-linéaires. Cette partie est consacrée à la présentation des aspects numériques associés à leur résolution et à la méthode de simulation utilisée pour prédire la concentration d'azote au sein de l'acier inoxydable austénitique. Ces équations aux dérivées partielles non-linéaires décrivant le comportement dans un domaine continu ne possèdent pas de solutions analytiques simples. Pour cela, leur résolution numérique impose de les transformer dans un domaine discret et de les linéariser par des méthodes adaptées. De ce fait, une attention particulière à la discrétisation numérique est nécessaire, et les techniques de cette discrétisation spatiale à une dimension et temporelle sont présentées brièvement par la suite. Ce modèle a été développé sous le langage de programmation Matlab. La non-linéarité des coefficients de diffusion exige une attention particulière aux détails numériques. Par conséquent, avant de présenter l'algorithme du modèle, la méthode de résolution numérique liée à l'équation de diffusion dans le régime transitoire (équation. IV.5) sera décrite, ainsi que la prise en compte de ces non-linéarités par la méthode des différences finies.

IV.3.1 Discrétisation spatiale

La solution exacte des profils de concentration d'azote $C_N(x, t)$ est une solution continue dans le matériau étudié (dans l'hypothèse des interfaces diffuses). Pour le calcul numérique, la géométrie de la structure étudiée est discrétisée à l'échelle macroscopique en un ensemble de N_x intervalles, ou d'éléments 1D. Le pas d'espace est défini tel que :

$$\Delta_x = \frac{L}{N_x} \quad (\text{IV.18})$$

avec $L = 6$ mm l'épaisseur de l'échantillon. Associés à ces éléments se trouvent des nœuds placés à leurs deux extrémités sur lesquels l'évolution des grandeurs du modèle, comme C_N , sont calculés. Il faut que le nombre N_x de points de grille soit suffisamment important pour bien décrire le système. Le nombre le plus approprié de nœuds sera déterminé plus tard à partir d'une analyse de sensibilité.

IV.3.2 Discrétisation temporelle

De la même manière que la discrétisation spatiale, l'intervalle de temps sera découpé en pas de temps. L'incrément de temps est défini comme suit :

$$\Delta_t = \frac{t_{\text{tot}}}{N_t} \quad (\text{IV.19})$$

où t_{tot} représente la durée totale du processus de nitruration et N_t est le nombre d'incrément de temps. Suite à la discrétisation, les équations de diffusion définies précédemment seront établies pour chaque nœud. Ces derniers possèdent un numéro qui les repère dans le maillage de la structure. Par conséquent, les concentrations seront repérées par les indications des nœuds et du temps, comme par exemple $C_x^t, C_{x-\Delta x}^t, C_{x+\Delta x}^t$ (où l'indice x désigne le nœud de l'espace et l'exposant t l'incrément de temps ; l'indice N n'apparaît plus pour des raisons de clarté).

IV.3.3 Schéma de résolution numérique du modèle

Pour passer d'un problème exact continu régit par des équations aux dérivées partielles au problème approché discret, plusieurs méthodes peuvent être utilisées, dont les différences finies, les volumes finis et les éléments finis sont les méthodes les plus connues. Chacune de ces trois grandes familles de méthodes ont leurs avantages et leurs inconvénients. Dans ce chapitre, la méthode de différences finies a été choisie en vue de sa simplicité de mise en équation et du temps de calcul faible comparés aux deux autres méthodes. Dans cette thèse, la méthode de Crank-Nicolson [Saadjan, 1998] a été choisie pour la résolution, puisqu'elle présente a priori l'avantage d'avoir un schéma de résolution implicite qui n'amplifie pas les erreurs lors du calcul numérique, c'est-à-dire qui est inconditionnellement stable. Le choix de la méthode de résolution de Crank-Nicolson avait pour but de maintenir une discrétisation indépendante entre les nœuds de l'espace et de temps. En revanche, certaines non-linéarités doivent être prises en compte lors de la résolution, comme cela sera expliqué plus loin dans cette section.

La méthode en elle-même consiste à approcher les dérivées partielles de l'équation par un schéma discret sur un nombre fini de points définis lors du maillage. Un maillage consiste à diviser le domaine d'étude en mailles élémentaires, comme cela est présenté sur la figure IV.15.

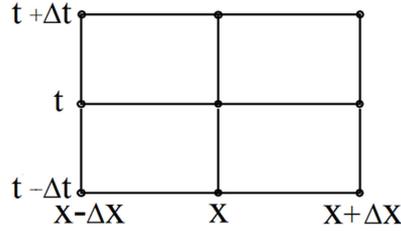


Figure IV.15 : Maillage utilisé dans la méthode traditionnelle de Crank-Nicolson pour diviser l'espace et le temps (d'après [Brossard, 2004]).

La discrétisation de l'équation de diffusion IV.5 avec un schéma implicite s'écrit :

$$\frac{(C_{\Delta x}^{t+\Delta t} - C_{\Delta x}^t)}{\Delta t} = D(C_{\Delta x}^t) \times \frac{(C_{x+\Delta x}^{t+\Delta t} - 2C_{\Delta x}^{t+\Delta t} + C_{x-\Delta x}^{t+\Delta t})}{(\Delta x)^2} \quad (\text{IV.20})$$

De la même manière que [Brossard, 2004], dans le but de tenir compte des variations du coefficient de diffusion que ce soit lors de changements de phases ou bien lors de changements de ce coefficient en fonction de la concentration en azote $D_{\text{eff}}(C_N)$, une condition de non-linéarité spatiale est adaptée à la méthode de Crank-Nicolson. Cela nécessite d'introduire la notion de diffusivité $\alpha(C_N)$ qui s'écrit de la manière suivante suite à la discrétisation :

$$\alpha_x^t(C_x^t) = D_{\text{eff}}^t(C_x^t) \times \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (\text{IV.21})$$

Ainsi, en substituant l'équation IV.21 dans l'équation IV.20, et en séparant les concentrations à déterminer $C_x^{t+\Delta t}$ (à gauche) des concentrations connues C_x^t (à droite), on obtient :

$$-\alpha_{x-\Delta x}^{t+\Delta t} + 2(1 + \alpha)C_x^{t+\Delta t} - \alpha_{x+\Delta x}^{t+\Delta t} = \alpha_{x-\Delta x}^t + 2(1 - \alpha)C_x^t + \alpha_{x+\Delta x}^t \quad (\text{IV.22})$$

Pour préserver les propriétés du schéma de Crank-Nicolson, cette diffusivité α (et par conséquent le coefficient D) doit être estimée à mi-chemin entre deux nœuds successifs de l'espace x , comme présenté en vert dans la figure IV.16. Pour cela, la diffusivité est extrapolée au demi-pas d'espace à l'aide de l'équation suivante :

$$\alpha_{x \pm \frac{1}{2}\Delta x} = \frac{(\alpha_x + \alpha_{x+\Delta x})}{2} \quad (\text{IV.23})$$

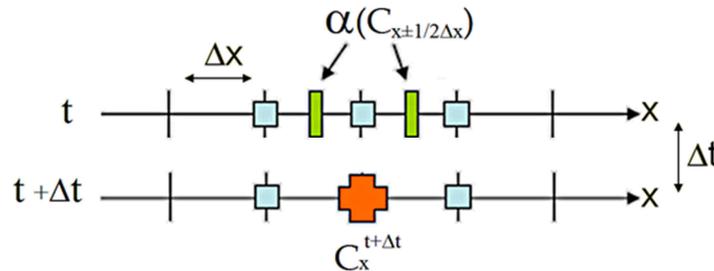


Figure IV.16 : Variation de la diffusivité entre deux pas d'espace [Brossard, 2004].

Dans le but d'accroître la précision, le maillage utilisé dans notre étude consiste également à diviser le pas de temps en deux demi-pas de temps et d'évaluer la diffusivité à cet instant fictif $t + 1/2 \Delta t$ et ainsi réduire l'erreur sur la dérivée temporelle. Le schéma numérique adopté est donc du type prédicteur-correcteur. Ainsi, la discrétisation de l'équation de diffusion avec le schéma implicite utilise une discrétisation au nœud d'espace x et au nœud de temps fictif $(t + 1/2 \Delta t)$. Après cette étape, si l'incrément d'espace reste suffisamment petit, l'équation aux dérivées partielles non-linéaire peut

encore être ramenée à un schéma de type Crank-Nicolson implicite et en utilisant l'équation IV.23 dans l'équation IV.22, on obtient :

$$\begin{aligned}
 & -C_{x-\Delta x}^{t+\Delta t} \left(\frac{\alpha_x + \alpha_{x-\Delta x}}{2} \right) + 2C_x^{t+\Delta t} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\alpha_x + \frac{\alpha_{x+\Delta x} + \alpha_{x-\Delta x}}{2} \right) \right] - C_{x+\Delta x}^{t+\Delta t} \left(\frac{\alpha_x + \alpha_{x+\Delta x}}{2} \right) = \\
 & C_{x-\Delta x}^t \left(\frac{\alpha_x + \alpha_{x-\Delta x}}{2} \right) + 2C_x^t \left[1 - \frac{1}{2} \left(\alpha_x + \frac{\alpha_{x+\Delta x} + \alpha_{x-\Delta x}}{2} \right) \right] + C_{x+\Delta x}^t \left(\frac{\alpha_x + \alpha_{x+\Delta x}}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{IV.24}$$

Cette équation peut être exprimée sous la forme d'une matrice tri-diagonale [Brossard, 2004]. Ainsi, pour chaque incrément de temps, trois calculs sont effectués comme schématisé sur la figure IV.17.

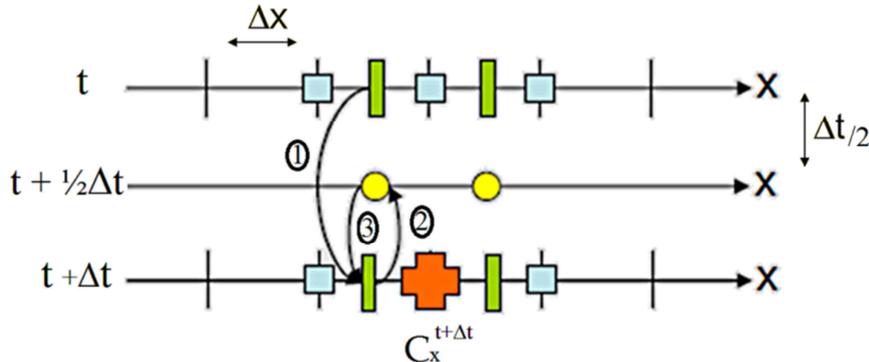


Figure IV.17 : Prédiction de la valeur $C(t+1/2 \Delta t)$ puis processus itératif de correction de $C(t+\Delta t)$ utilisé dans la méthode de Crank-Nicolson [Brossard, 2004].

La première étape fournit une concentration approchée $C_x^{t+\Delta t}$. Cette concentration est utilisée par la suite pour améliorer l'approximation du coefficient de diffusion à $t + 1/2 \Delta t$ à travers $D_{\text{eff}}^{t+1/2\Delta t} \approx D \left((C_x^t + C_x^{t+\Delta t}) / 2 \right)$. La concentration est ensuite déterminée à nouveau à $t + \Delta t$, mais avec $D_{\text{eff}}^{t+1/2\Delta t}$ au lieu de D^t . Le premier calcul détermine la concentration à chaque incrément de temps t en utilisant le coefficient de diffusion de l'incrément précédent. Le second calcul donne la valeur du coefficient de diffusion, à chaque nœud de l'espace x , à la concentration moyenne entre les incréments t et $t + \Delta t$ (en utilisant la valeur qui vient d'être calculée à l'instant $t + 1/2 \Delta t$). Cette méthode double le nombre d'opérations et augmente le temps de calcul, mais elle est beaucoup plus précise [Brossard, 2004 - Saadjan, 1998]. Ainsi, à chaque itération, l'équation IV.24 discrète se détermine par résolution d'un système linéaire en utilisant l'algorithme de Thomas (basé sur la méthode du pivot de Gauss) [Thomas et Lewis, 1983].

IV.3.4 Organigramme des différentes étapes de calculs du modèle

A travers la transition d'échelles et la discrétisation numérique présentées ci-dessus, le programme à été décomposé en plusieurs sous-programmes. Les différentes étapes correspondant à l'enchaînement de l'exécution du modèle sont schématisées selon l'organigramme sur la figure IV.18. Seules les étapes les plus importantes y figurent. Tout d'abord, une simple lecture des fichiers des variables d'entrées est réalisée, notamment la température T_N et la durée de traitement de nitruration t_{tot} ainsi que le choix de distribution de taille des grains (linéaire ou parabolique). Ensuite, l'étape suivante est l'initialisation des différentes conditions initiales et aux limites ainsi que la définition des différentes concentrations critiques aux interfaces. Pour chaque nœud d'espace N_x , les différents coefficients de diffusion (dans chaque couche) sont définis, puis le D_{eff} en fonction du modèle utilisé lors de la transition d'échelle est calculé. Ainsi, comme décrit à la section précédente, l'étape suivante est le premier calcul de la concentration d'azote approximative $C_x^{t+\Delta t}$ à l'aide de α^t et par conséquent (D^t). Cela est suivi d'un nouveau calcul, qui permet d'évaluer le coefficient de diffusion pour trouver la concentration améliorée $C_x^{t+\Delta t}$ (vraie) à l'aide de $D^{t+1/2\Delta t}$. Ensuite, à chaque pas de temps en fonction de la concentration totale en azote, un calcul des fractions volumiques des précipités est réalisé en tenant compte des limites de solubilité ainsi que le gonflement de la maille afin de déterminer les nouvelles phases en équilibre. Enfin, lorsque la durée du traitement de nitruration est atteinte $t \geq t_{\text{tot}}$, le profil de la concentration d'azote $C_N(x, t_{\text{tot}})$ en fonction des paramètres est donné (fin de boucle).

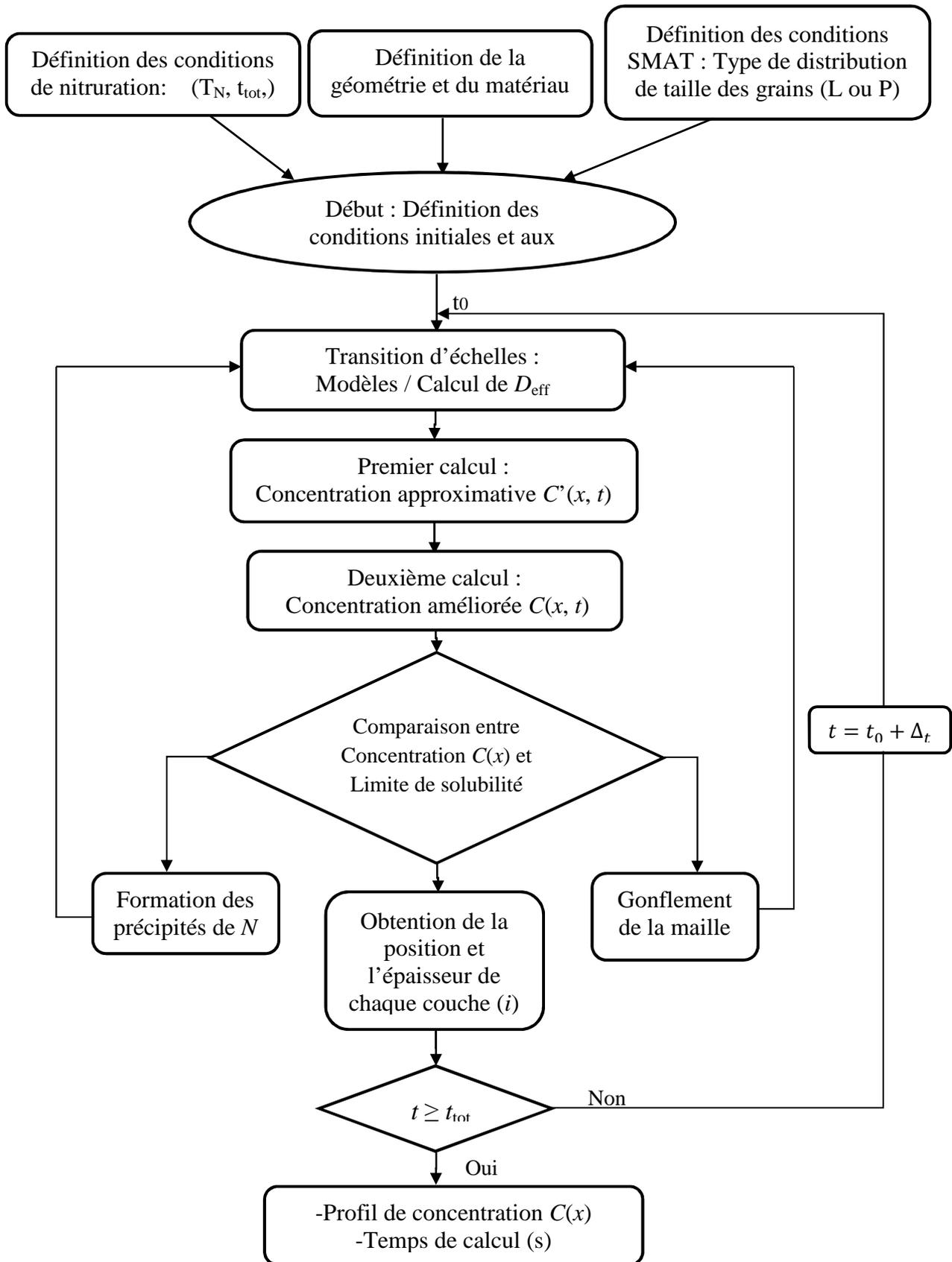


Figure IV.18 : Organigramme décrivant les étapes générales de la simulation de la diffusion.

IV.4 Analyse de sensibilité et influence des paramètres du modèle

IV.4.1 Introduction

L'objectif de cette partie est de calculer la concentration en azote en fonction de la profondeur. Les valeurs des paramètres d'entrée du modèle doivent être identifiées afin de retrouver le comportement attendu ou celui des profils expérimentaux décrits au préalable dans le chapitre III. Dans un premier temps, une analyse de sensibilité pour ces différents cas ainsi que l'influence de données d'entrées du modèle seront décrites par des simulations simples. Les analyses et l'interprétation de ces simulations seront entreprises et comparées entre elles. Par la suite, des tentatives de prédiction des résultats associés aux différentes expériences seront présentées. Cette partie de prédiction du modèle s'avère complexe puisque les valeurs de certains paramètres sont difficiles à déterminer expérimentalement ou théoriquement.

IV.4.2 Données d'entrée du modèle de simulation

Le tableau IV. 2 donne la majorité des paramètres utilisés pour la simulation de la diffusion de l'azote au sein de l'austénite. Les valeurs de ces paramètres ont été tirées de la littérature [Christiansen et Somers, 2008], ou estimées à partir des résultats expérimentaux issus des chapitres II et III. Une analyse de la sensibilité des profils aux variations de ces paramètres est également présentée.

Masse molaire de l'azote	$M_N = 14,01 \text{ g/mol}$
Masse molaire de l'acier	$M_{\text{acier}} = 55,85 \text{ g/mol}$
Paramètre de maille initial de l'acier	$a = 0,356 \text{ nm}$
Coefficient de diffusion dans le grain D_L^γ "Lattice"	$D_g = 5,36 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Coefficient de diffusion dans le joint de grain D_B^γ "Boundary"	$D_{\text{jdg}} = 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Concentration imposée en surface ($x = 0$)	$C_{Ns} = 0,08$
Flux imposé en $x = 0$ par le mélange gazeux en atome	$J_N = 2,3 \times 10^{22} \text{ N/m}^2\text{/s}$
Taille de grains à cœur (T2)	$L_{\text{grain_core}} = 11 \text{ }\mu\text{m}$
Taille de grains en surface (T1)	$L_{\text{grain_surf}} = 0,05 \text{ }\mu\text{m}$
Epaisseur des joints de grains	$L_{\text{jdg}} = 8 \text{ nm}$
Epaisseur de la zone nanostructurée	$P_1 = 15 \text{ }\mu\text{m}$
Epaisseur de la zone intermédiaire	$P_2 - P_1 = 185 \text{ }\mu\text{m}$
Epaisseur de l'échantillon	$L = 6 \text{ mm}$
Surface de l'échantillon	$4,9 \text{ cm}^2$
Constante des gaz parfait	$R = 8,314462 \text{ J/K/mol}$

Tableau IV.2 : Les paramètres d'entrée du modèle pour l'analyse de sensibilité.

IV.4.3 Influences de quelques paramètres du modèle sur la simulation

Dans cette partie, la simulation des profils d'azote est réalisée selon deux configurations, l'une avec une concentration surfacique imposée en $x = 0$, l'autre avec un flux de mélange gazeux imposé en $x = 0$. L'objectif est d'évaluer comment les facteurs d'entrée du modèle influent sur les profils de concentrations simulés. De plus, une analyse critique de ces paramètres d'entrée sur la pertinence de leur choix, ainsi que sur la validité des modèles théoriques utilisés est entreprise.

IV.4.3.1 Influence des modèles de transition d'échelles

Afin d'étudier l'influence des différents modèles de transition d'échelles décrits précédemment, des simulations numériques de la diffusion d'azote avec ces différents modèles ont été réalisées pour deux conditions aux limites en concentration imposée en $x = 0$ (IV.19.a) et en flux imposé en $x = 0$ (IV.19.b). La figure IV.19 montre les résultats obtenus pour le modèle parallèle, série, géométrique, Hashin-Shtrikman+, Hashin-Shtrikman- et auto-cohérent. Comme attendu, la figure montre une forte influence des modèles de transition d'échelles (figure IV.14). La simulation montre également que les deux modèles extrêmes, parallèle et série, encadrent tous les autres profils. Afin de réduire le temps nécessaire à l'identification des paramètres, par la suite des simulations, seuls les deux modèles série et parallèle seront utilisés pour tester les autres paramètres d'entrée de la modélisation.

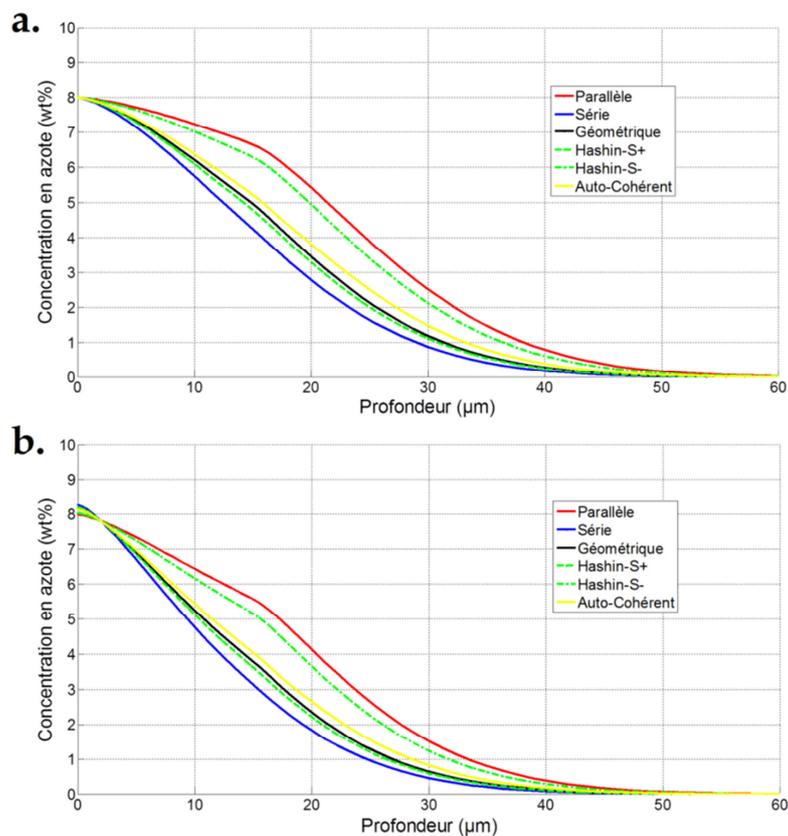


Figure IV.19 : Simulation du profil de concentration en azote pour différents modèles de transition d'échelle utilisées : a. concentration imposée en $x = 0$, b. flux imposé en $x = 0$.

IV.4.3.2 Influence du profil de taille des grains

Pour évaluer l'influence du profil de taille des grains, la simulation est réalisée pour les deux modèles extrêmes : parallèle et série. En plus des deux profils paraboliques et tri-linéaires présentés en section IV.2.6, les résultats seront comparés aussi avec le matériau non traité (sans SMAT) et avec un profil parabolique-linéaire. Pour ce dernier cas, la taille de grains évolue paraboliquement dans la zone nanostructurée, comme proposé par [Wang et Yang, 2004], et ensuite linéairement jusqu'à que la taille des grains au cœur du matériau.

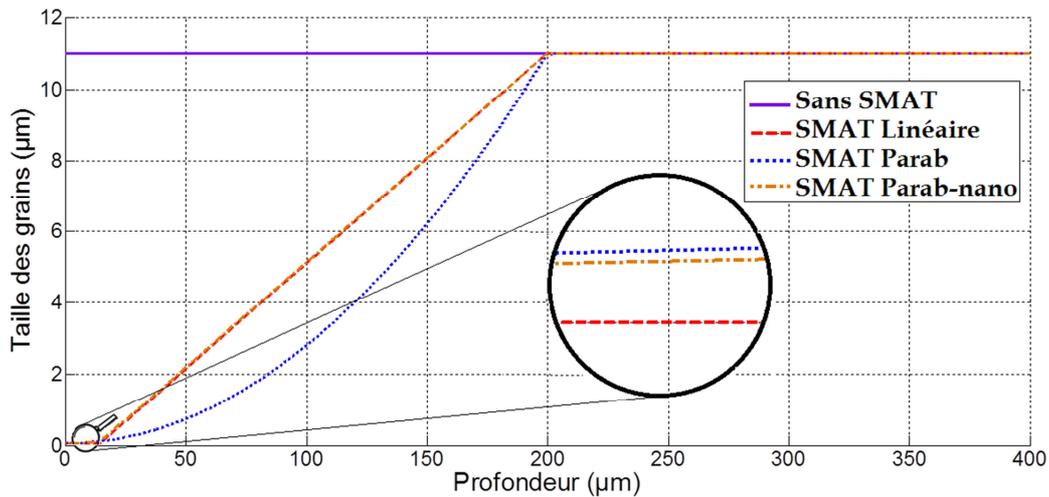


Figure IV.20 : Différents profils de taille des grains d en fonction de la profondeur.

La figure IV.20 présente les quatre profils de taille des grains « Sans SMAT », « SMAT linéaire », « SMAT Parab » et « SMAT Parab-nano ». Les profils de concentration résultants sont présentés sur la figure IV.21. On peut remarquer que les profils de concentration simulés évoluent en fonction du profil de taille des grains choisi. Par ailleurs, l'analyse réalisée dans le chapitre I et les résultats expérimentaux du chapitre III montrent que la diffusion est activée majoritairement aux joints de grains. Ainsi, leur fraction volumique f_{jdg} joue un rôle prépondérant lors de l'enrichissement en azote.

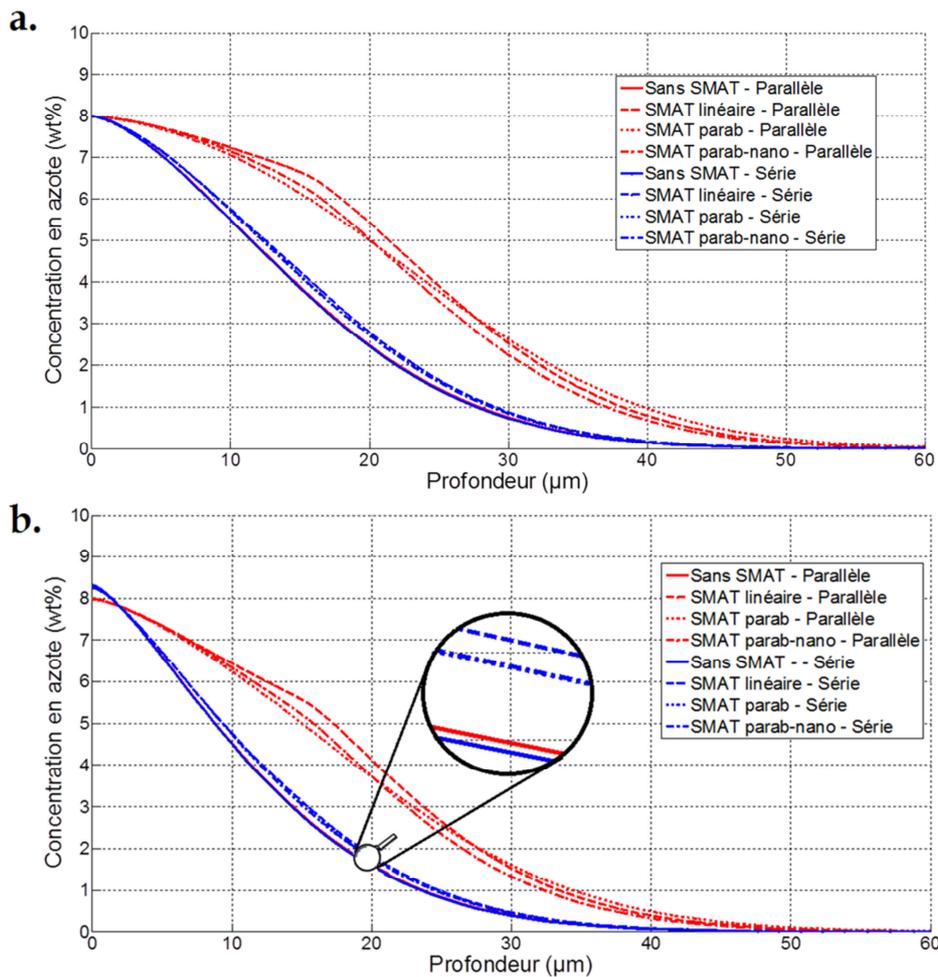


Figure IV.21 : Profils de concentration simulés pour différents profils de taille de grains : a. concentration imposée en $x = 0$, b. flux imposé en $x = 0$.

IV.4.3.3 Influence de la durée du traitement

Pour évaluer l'influence de la durée du traitement, la figure IV.22 montre l'évolution des profils de concentration d'azote en fonction de la durée du traitement pour les deux modèles parallèle et série. Pour ces deux modèles, la forte influence du temps de traitement peut être constatée, que ce soit pour la concentration imposée (figure IV.22.a) ou flux imposé (figure IV.22.b).

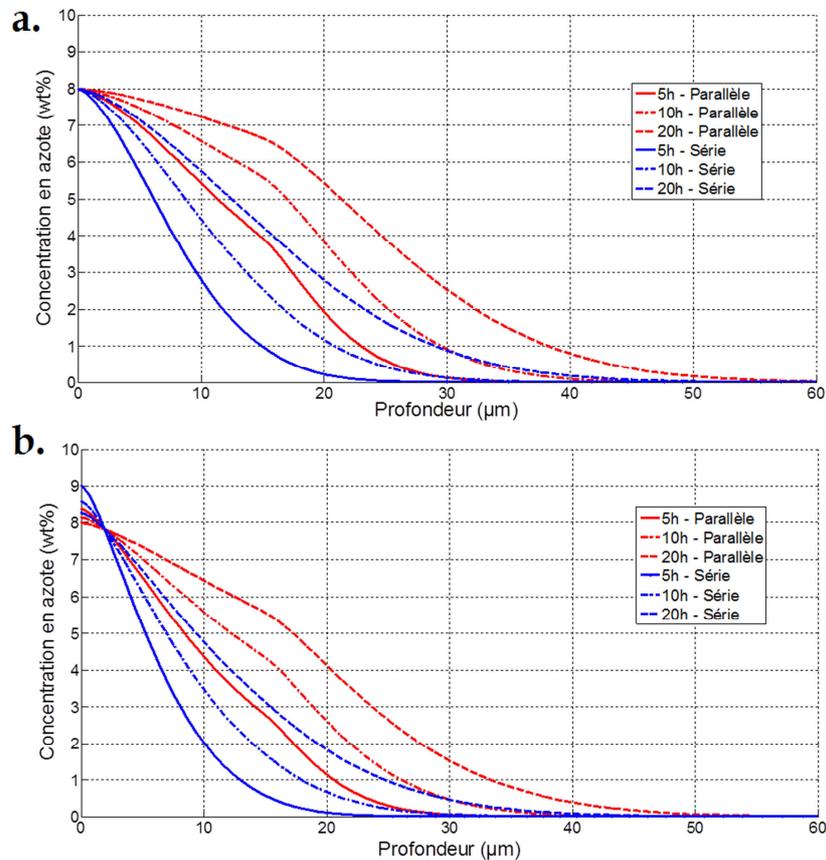


Figure IV.22 : Effet de la durée du traitement sur la simulation des profils de concentration en azote : a. concentration imposée en $x = 0$, b. flux imposé en $x = 0$.

En effet, lorsque le temps de traitement augmente de 5 h à 20 h, l'enrichissement en azote en profondeur augmente aussi. Les différents profils de concentration obtenus en faisant varier la durée du traitement sont cohérents avec les études présentées précédemment dans la littérature (section I.3.4.3.b) et montrent le rôle important que le temps de traitement peut avoir sur l'épaisseur de la couche nitrurée.

IV.4.5 Conclusion

L'analyse de sensibilité menée précédemment avait pour objectif de comprendre l'impact des variables d'entrée du modèle sur le profil de concentration d'azote. La totalité des simulations avait été menée en partant à chaque fois des mêmes valeurs des paramètres. L'approche numérique abordée dans cette partie a été envisagée afin d'identifier les paramètres en vue de la comparaison des profils de concentration d'azote avec l'expérience.

IV.5 Confrontation des simulations aux expériences

Le modèle présenté dans ce chapitre a été implémenté afin de simuler la concentration d'azote, mais l'identification des inconnues à travers l'analyse de sensibilité n'a pas encore été finalisée au vu du nombre important des paramètres inconnus. Par conséquent, dans cette section, seuls quelques résultats sont présentés et confrontés aux résultats expérimentaux du chapitre III. Les figures IV.23 et

IV.24 donnent la comparaison entre la diffusion expérimentale (tableau III.6) et la simulation dans le cas de traitement « SMAT High » pour les deux températures 410°C et 380°C utilisées dans le chapitre III. Les profils de concentration simulés présentent une bonne concordance avec l'expérience sauf pour les pics de concentration dans les premiers micromètres qui n'apparaissent pas dans les profils simulés. Comme il a été précisé dans le chapitre III, ce pic est expliqué dans la littérature [Mändl *et al.*, 1998 - 2003] par la réaction excessive des ions azote avec la surface. Ils avancent l'hypothèse que l'épaisseur de cette zone, dans laquelle la diffusion est rapide, peut être négligée comparée à la totalité de la profondeur des profils. C'est ce que nous supposons également.

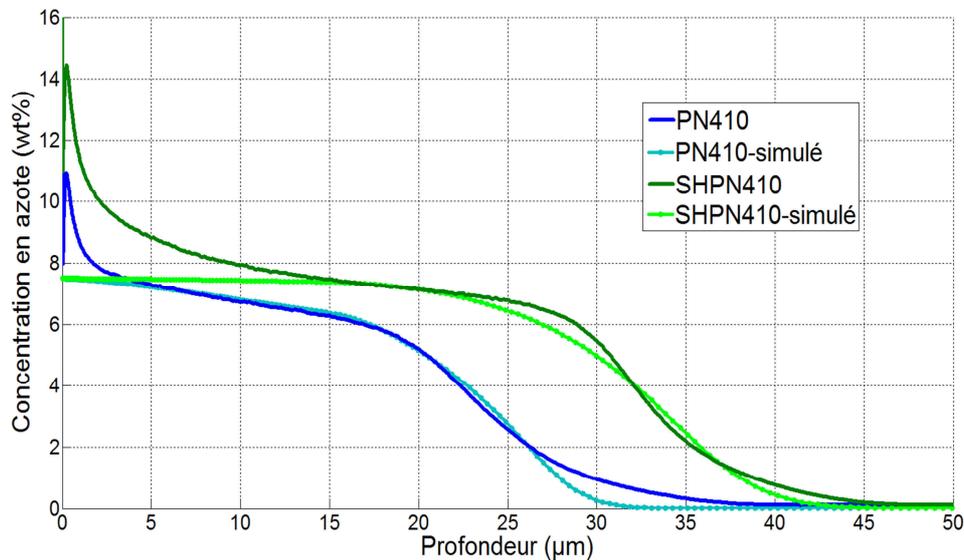


Figure IV.23 : Comparaison entre profils de concentration en azote simulés et mesurés pour une nitruration à 410°C avec ou sans un traitement de nanocristallisation de surface.

La figure IV.23 montre la bonne capacité prédictive du modèle, puisque les deux courbes de concentration d'azote avec ou sans SMAT peuvent être décrites par les simulations numériques. A part la zone proche de la surface et quelques petites différences explicables par la différence de nœuds d'espace (numériques et expérimentaux), la prédiction de la profondeur d'enrichissement en azote à 2% (comme au chapitre III) est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

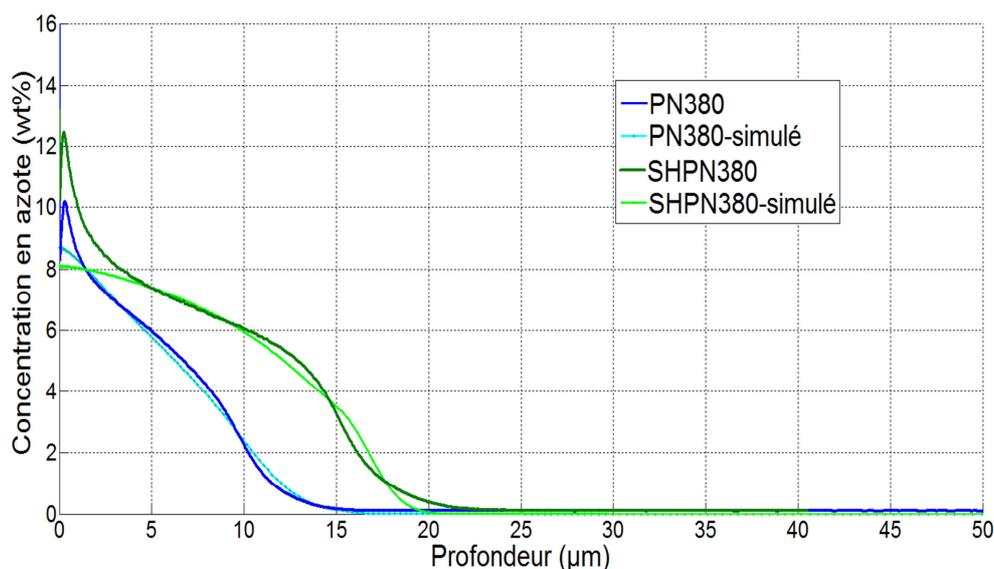


Figure IV.24 : Comparaison entre profils de concentration en azote simulés et mesurés, pour une nitruration à 380 °C avec ou sans un traitement de nanocristallisation de surface.

Les profils illustrés sur la figure IV.24 pour la nitruration à 380°C ont les mêmes tendances que ceux pour la nitruration à 410°C, juste avec des différences de profondeur de nitruration. Ceci est cohérent avec ce qu'on pouvait attendre. De plus, les profils simulés tendent vers ceux issus de l'expérience.

Les résultats obtenus, en accord avec les expériences, montrent que le traitement SMAT améliore la diffusion de l'azote au sein de l'acier. En revanche, le modèle ne tient pas compte de l'étape de polissage et considère le matériau qui a subi un traitement SMAT + Polissage comme un échantillon SMATé seulement.

IV.6 Conclusion

Le modèle décrit dans ce chapitre permet de simuler la diffusion de l'azote dans les aciers aussi bien ferritiques qu'austénitiques. Dans ce chapitre, seul le modèle utilisé pour la simulation de l'acier austénitique a été présenté, puisque c'est le matériau étudié partout ailleurs dans la partie expérimentale de cette thèse. En revanche, le lecteur pourra se reporter à la publication réalisée dans le cadre de cette thèse en collaboration avec [Panicaud *et al.*, 2012] pour la simulation de la diffusion de l'azote dans un acier ferritique. La nouveauté par rapport à [Panicaud *et al.*, 2012] est que le modèle présenté tient compte du gonflement de la maille suite à l'insertion de l'azote dans les sites interstitiels ainsi que de la modification de la microstructure suite au traitement SMAT selon différents profils de tailles de grains.

Une méthode de transition d'échelle micro-diffusionnelle a été proposée afin de prédire le coefficient de diffusion effectif de l'azote. L'intérêt de cette approche micro-diffusionnelle entreprise dans ce chapitre est d'utiliser des solutions analytiques explicites tant que les géométries des phases (grains et joints de grains) restent simples. Ainsi, cela permet de prendre en compte le profil de taille de grains induit suite au traitement SMAT à travers la variation de la fraction volumique des joints de grains avec la présence d'une couche nanostructurée en extrême surface couplée à une couche de transition.

Finalement, les simulations sont en bonne corrélation avec les résultats expérimentaux issus de l'analyse SDL présentée dans le chapitre III. Par ailleurs, ces résultats peuvent fournir aussi les épaisseurs des phases formées (austénite expansés, nitrures de fer...). En perspective, concernant la concentration quantitative et la prédiction exacte des profils de concentration, le modèle nécessite encore un travail supplémentaire, notamment sur les conditions aux limites (flux et/ou concentration).

Chapitre V : Etude des propriétés mécaniques de fatigue et de tribologie

Chapitre V : Etude des propriétés mécaniques de fatigue et de tribologie

Sommaire V

V.1 Introduction	127
V.2 Evaluation des performances en fatigue des échantillons SMATés	127
V.2.1 Introduction	127
V.2.2 Présentation des dispositifs expérimentaux.....	128
V.2.2.1 Essais de fatigue en flexion rotative.....	128
V.2.2.2 Essais de fatigue en traction-compression	129
V.2.3 Caractérisation mécanique des éprouvettes de fatigue : pré-étude.....	130
V.2.3.1 Micro-dureté	131
V.2.3.2 Contraintes résiduelles en surface	131
V.2.3.3 Comportement en traction	132
V.2.4 Résultats et analyses	133
V.2.4.1 Comportement en fatigue en flexion rotative	133
V.2.4.2 Comportement en fatigue en traction-compression	133
V.2.4.3 Conclusion	135
V.3 Etude du comportement tribologique de l'acier inoxydable après le traitement duplex SMAT/nitruration.....	135
V.3.1 Introduction	135
V.3.2 Description du dispositif expérimental	136
V.3.3 Résultats et analyses	136
V.3.3.1 Evolution du coefficient de frottement en mouvement rotatif.....	137
V.3.3.2 Evolution du coefficient de frottement en mouvement linéaire alternatif.....	139
V.3.3.3 Evaluation de l'usure.....	140
V.3.4 Discussion.....	143
V.3.5 Conclusion.....	147
V.4 Conclusion	148

V.1 Introduction

La durée de vie des pièces mécaniques est souvent limitée par les endommagements de surface sous l'effet de l'usure ou de la fatigue. La durée de vie de l'acier inoxydable 316L étudié dans cette thèse est limitée, sa dureté est relativement faible et ses performances sont limitées en frottement. Comme présenté dans l'introduction générale, l'un des objectifs de cette thèse est de prolonger la durée de vie des prothèses orthopédiques (figure V.1) en limitant les amorçages de fissures. Les prothèses sont soumises à des conditions de fonctionnement sévères : frottement sous petits débattements entre deux surfaces en contact et en milieu corrosif, ce qui provoque de sérieux dommages aux prothèses, notamment la perte de matière, l'amorçage de fissures par rayure, la fracture du col ou encore le descellement des tiges fémorales. En d'autres termes, l'endommagement est lié à des mécanismes complexes et interactifs entre eux, faisant intervenir la fatigue (origine de la fissuration), le frottement (origine de l'usure) et l'environnement (origine de la corrosion).

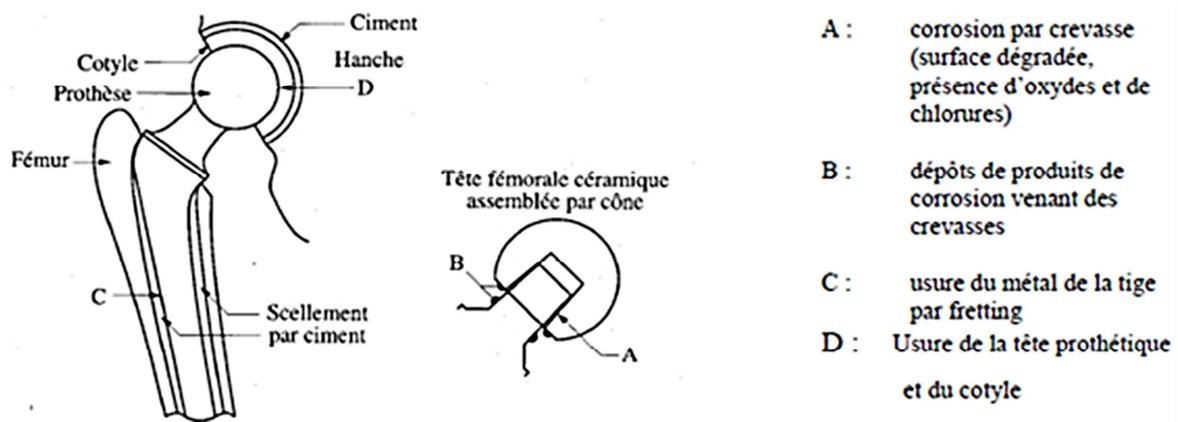


Figure V.1 : Prothèse totale de hanche – Types de dégradations possibles [Cornet *et al.*, 2002].

Ainsi dans ce chapitre, l'influence du traitement duplex SMAT/nitruration plasma sur le comportement des pièces sous sollicitations cycliques (fatigue) ainsi que sur les propriétés tribologiques (usure et frottement) sera étudié. Tout d'abord, le comportement de l'acier inoxydable en fatigue, suite aux différents traitements et conditions choisis dans les chapitres II et III, sera discuté. Ensuite, l'évolution de la résistance au chargement cyclique avec deux modes de chargement (en flexion rotative et en traction-compression) en fonction du nombre de cycles sera évaluée. Le champ d'investigation étant très vaste, seuls les échantillons SMATés ont été évalués. En conséquence, dans le cadre de cette thèse, l'aspect du traitement duplex (SMAT/Nitruration) sur la fatigue n'a malheureusement pas pu être évalué, mais cela reste une ouverture intéressante pour la suite de ce travail. En revanche, dans la partie V.3 les propriétés tribologiques seront étudiées pour les différentes conditions de traitements duplex. L'évolution du coefficient de frottement et du taux d'usure (à sec et dans une solution de Ringer) en fonction de temps sera présentée.

V.2 Evaluation des performances en fatigue des échantillons SMATés

V.2.1 Introduction

Le domaine concerné dans cette partie du chapitre est celui de la fatigue vibratoire (HCF – High cycle fatigue) et la fatigue oligocyclique (LCF – Low Cycle Fatigue). Dans le premier cas, le matériau est soumis à des chargements cycliques à travers des essais en flexion rotative. Dans le deuxième cas, le matériau a subi des tests de fatigue en traction-compression en imposant une amplitude de déformation de l'ordre de 0,8%. Cette procédure a cependant l'avantage d'imposer des chargements symétriques ($R_e = -1$) favorisant ainsi l'analyse et les interprétations des résultats. Par ailleurs, en fonction du type de chargements choisi, la répartition des contraintes n'est pas la même. Pour la flexion rotative, un gradient de contrainte est généré. Toutes les fibres sont sollicitées en traction et compression sauf la fibre neutre, et les surfaces des échantillons subissent la contrainte maximale. Pour cette raison, la flexion rotative est souvent utilisée pour caractériser les propriétés de fatigue de la surface. Ici, la

flexion rotative est donc bien adaptée car elle met en évidence les effets des traitements de surface. Dans le cas d'un essai en fatigue en traction-compression, les contraintes sont axiales et réparties uniformément. Dans la suite de ce paragraphe, les deux types de chargements seront présentés et l'influence des paramètres du SMAT sur la durée de vie sera abordée.

V.2.2 Présentation des dispositifs expérimentaux

V.2.2.1 Essais de fatigue en flexion rotative

V.2.2.1.a Plan des éprouvettes pour les essais de fatigue

Les essais de flexion rotative ont été réalisés sur des éprouvettes de forme cylindrique dont la géométrie est représentée sur la figure V.2.

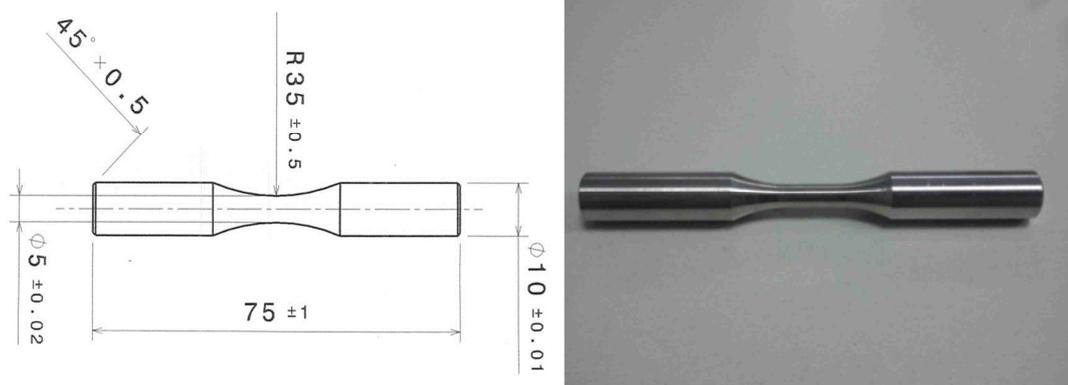


Figure V.2 : Dimensions (en mm) de l'éprouvette de fatigue destinée aux tests de fatigue en flexion rotative.

L'éprouvette présente un congé de raccordement avec une section réduite de 5 mm de diamètre pour assurer une concentration des contraintes et pour que l'amorçage des fissures soit dans cette zone de moindre épaisseur. Ses dimensions ont été imposées par la machine d'essais présentée par la suite (figure V.3.b). Les éprouvettes de fatigue utilisées avant SMAT sont à l'état brut d'usinage.

V.2.2.1.b Descriptif du banc d'essais et conditions de SMAT

Les essais de flexion rotative ont été réalisés sur un banc AMSLER à 30 Hz, de capacité de charge 3000 N et de fréquence maximale 4000 tr/min. Une vue globale de cette machine avec une représentation des mouvements appliqués sur les éprouvettes de fatigue est donnée sur la figure V.3.

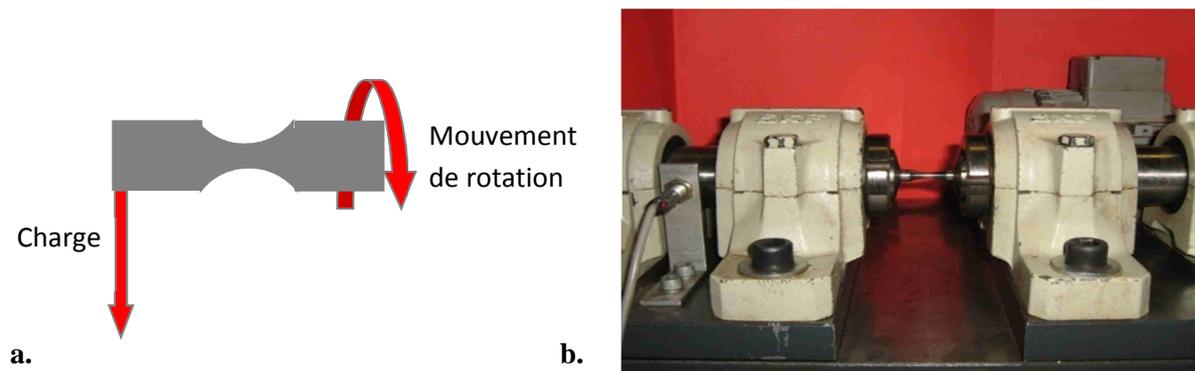


Figure V.3 : a. Représentation graphique des sollicitations appliquées sur l'éprouvette de fatigue ; b. banc d'essais de flexion rotative.

Puisque la géométrie des éprouvettes de fatigue est cylindrique et non plane comme c'était le cas pour les essais de tribologie, il a été nécessaire d'utiliser un système de mise en rotation (figure V.4) des éprouvettes lors du traitement SMAT, déjà existant au LASMIS, afin de générer une couche nanocristalline homogène sur toute la surface des éprouvettes. Un système adapté à la géométrie plus petite des éprouvettes de fatigue en flexion alternée a été conçu et réalisé.

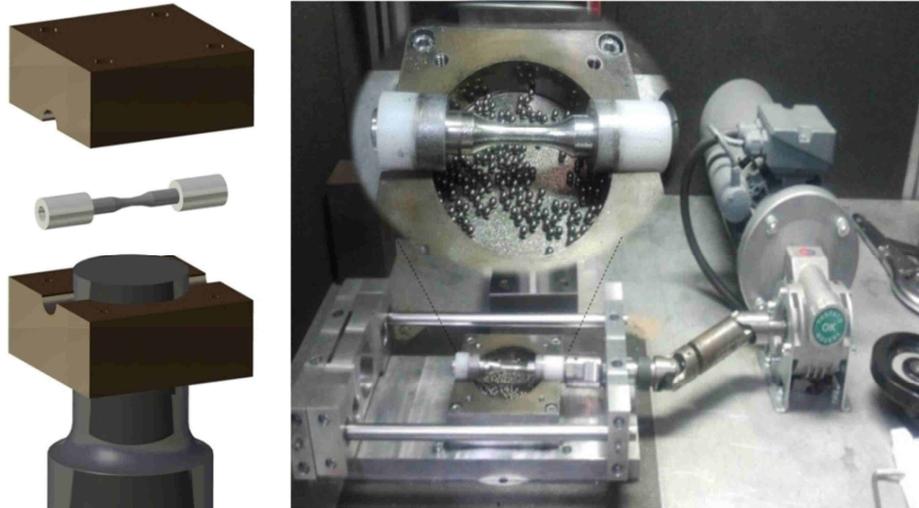


Figure V.4 : Montage adapté pour la nanocristallisation superficielle d'éprouvettes cylindriques.

La rotation de l'éprouvette lors du traitement de surface a été assurée par un moteur adapté au montage. De plus, pour garder la cohérence, les deux mêmes conditions de SMAT (SL et SH) choisies dans le chapitre III ont été utilisées pour les éprouvettes de fatigue. Les conditions des différents facteurs sont résumées dans le tableau V.1.

Paramètres du traitement	SL (SMAT-Low)	SH (SMAT-High)
Masse des billes (g)	20	20
Amplitude de vibrations (μm)	$\pm 12,5$	$\pm 12,5$
Temps de traitement (min)	10	30
Diamètre des billes (mm)	2	3

Tableau V.1 : Conditions et choix des paramètres de traitement SMAT utilisés pour le cas de la flexion rotative.

V.2.2.2 Essais de fatigue en traction-compression

V.2.2.2.a Plan des éprouvettes pour les essais de fatigue et observations de la microstructure initiale

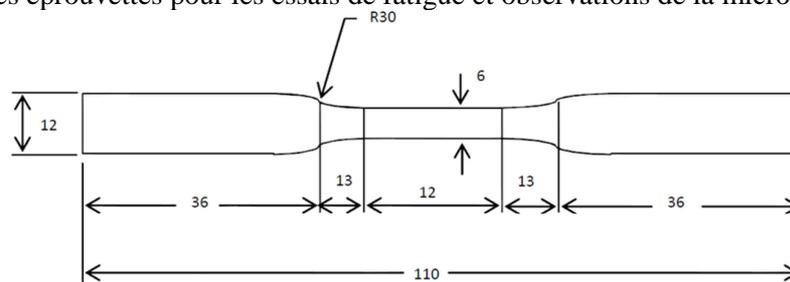


Figure V.5 : Géométrie (en mm) des éprouvettes de fatigue en traction-compression.

La géométrie des éprouvettes de fatigue en traction-compression est présentée sur la figure V.5. Ces éprouvettes ayant été usinées dans un nouveau lot matière, leur microstructure initiale a été observée, en réalisant une attaque électrolytique comme présentée dans l'annexe A.1 pour révéler les joints de grains. Les observations de la microstructure initiale (brut d'usinage) des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique (MO) pour différents plans de coupe, comme présentées sur la figure V.6.

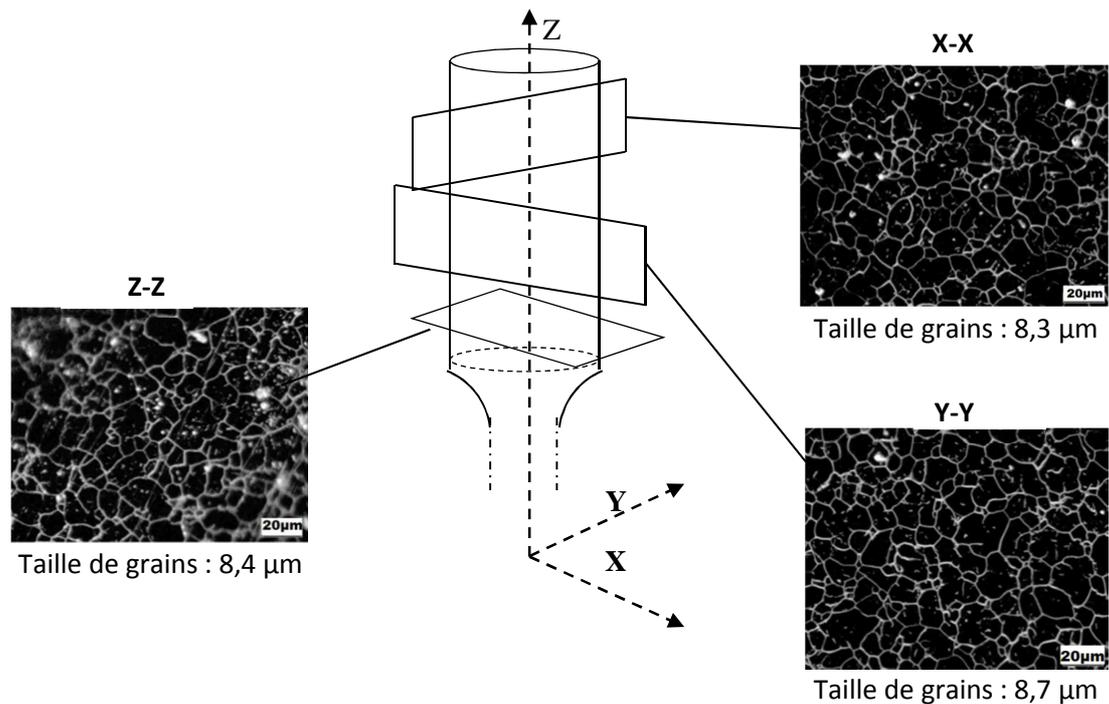


Figure V.6 : Vues en coupes selon différents plans de la morphologie et de la taille des grains pour une éprouvette de fatigue en acier inoxydable 316L.

Ces observations de l'état initial hyperefflué de l'échantillon ont révélé une taille de grains de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$, ainsi que des grains de forme équiaxe ; ceci correspond approximativement à la taille moyenne des grains de la microstructure à cœur des disques étudiés pour la nitruration et caractérisés sur les figures III.2 et III.3.

V.2.2.2.b Descriptif du banc d'essais et conditions de SMAT

Pour réaliser les essais de fatigue oligocyclique en traction-compression ($R_e = -1$), une machine DMG-Nortest a été utilisée. Les essais ont été réalisés à température ambiante, à déformation imposée et avec un rapport de charge $R_e = -1$. Le contrôle de la déformation au cours des essais a été réalisé à l'aide d'un extensomètre à jauges, fixé sur la partie utile des éprouvettes. Pour permettre la génération d'une couche nanocristalline en surface des échantillons, le montage utilisé pour traiter par SMAT les éprouvettes de fatigue en traction-compression est identique à celui utilisé précédemment (figure V.4). Deux conditions de traitement SMAT ont été choisies comme le montre le tableau V.2. La première condition (SH) est celle utilisée pour le traitement duplex. En revanche, afin de comparer avec les résultats réalisés auparavant par [Roland, 2006] une troisième condition (SVH) a été utilisée menant à des déformations plastiques à la surface des éprouvettes beaucoup plus sévères.

Paramètres de traitement	Condition SH (SMAT-High) (intense)	Condition SVH (SMAT-Very-High) (très intense)
Masse des billes (g)	20	20
Amplitude des vibrations (μm)	$\pm 12,5$	± 25
Temps de traitement (min)	30	20
Diamètre des billes (mm)	3	3

Tableau V.2 : Conditions et choix des paramètres de traitement SMAT utilisés pour les essais de fatigue en traction-compression.

V.2.3 Caractérisation mécanique des éprouvettes de fatigue : pré-étude

Dans un premier temps, les propriétés mécaniques induites par la nanocristallisation superficielle des couches traitées (la résistance à la rupture, la limite d'élasticité, écrouissage...) ont été caractérisées. De plus, des mesures de micro-dureté ainsi que des mesures de contraintes résiduelles surfaciques avant et après traitement SMAT ont été réalisées. Ces mesures ont ensuite été complétées par des essais de traction monotones.

V.2.3.1 Micro-dureté

La figure V.7 représente l'évolution de la micro-dureté en fonction de la profondeur sous la surface de la partie utile des éprouvettes de fatigue après SMAT (coupe transverse en haut à droite de la figure V.7). Sept mesures de dureté ont été réalisées pour chaque profondeur étudiée, pour chacune des trois conditions décrites dans le tableau V.2. Les profils de micro-dureté réalisés sur coupe transverse des éprouvettes cylindriques ont les mêmes tendances que les profils observés sur coupe transverse des plots (présentés précédemment au chapitre II). Toutefois, pour un échantillon SMATé, que ce soit selon la condition « SMAT High » ou « SMAT Very High », la dureté maximale se situe aux alentours de 400 HV_{0,025} puis décroît au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface traitée pour atteindre une valeur proche de celle du matériau à cœur. Cette augmentation de micro-dureté pourrait être expliquée par une augmentation de la densité de dislocations, ou également par une réduction de la taille de grains en se basant sur la relation de Hall et Petch [Chokshi *et al.*, 1989]. A travers cette relation, l'augmentation de la micro-dureté pourrait directement être liée à la diminution du libre parcours moyen des dislocations induit par la réduction de la taille des grains. En même temps, cette diminution est susceptible d'influencer les conditions d'amorçage des fissures. D'ailleurs, d'après les travaux de [Buffière *et al.*, 2001] sur un alliage d'aluminium, une taille de grains faible est bénéfique en stade I pour retarder la propagation des fissures.

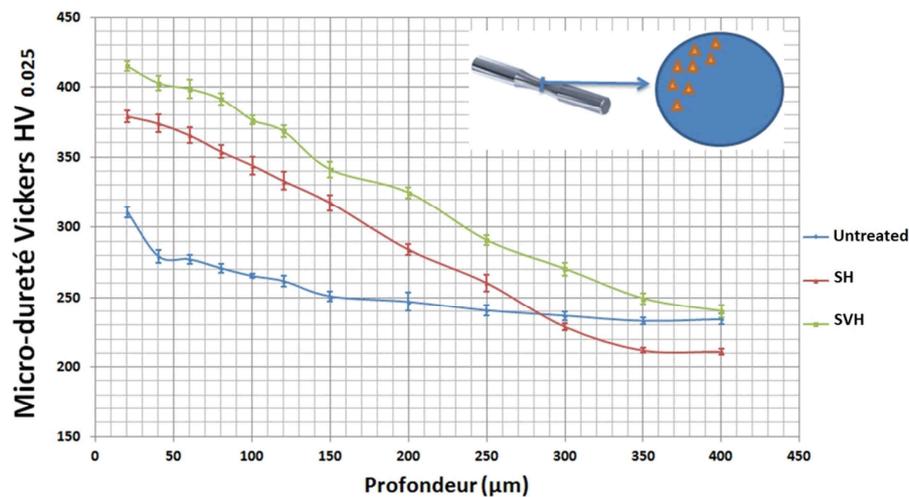


Figure V.7 : Valeurs de micro-dureté Vickers mesurées sur la section transverse des éprouvettes de fatigue traitées ou non par SMAT.

V.2.3.2 Contraintes résiduelles en surface

La création de contraintes résiduelles de compression est très efficace pour améliorer la durée de vie en fatigue [Inglebert *et al.*, 2009 - Roland, 2006]. Afin d'évaluer les contraintes résiduelles en surface avant et après le traitement de nanocrystallisation superficielle, la méthode de diffraction des rayons X a été utilisée, en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du Cr en appliquant la méthode classique des $\sin^2 \psi$ (annexe A). Comme présenté précédemment au chapitre I, le traitement SMAT conduit à des déformations isotropes dans le plan. Toutefois, vue la forme de l'éprouvette de fatigue, trois zones de l'échantillon (figure V.8) ont été analysées afin d'étudier l'effet de la forme de l'éprouvette de fatigue sur les contraintes résiduelles induites par le traitement SMAT.

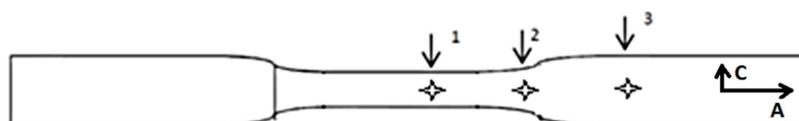


Figure V.8 : Représentation graphique des trois zones analysées par DRX (les directions axiale (A) et circonférentielle (C) sont indiquées sur l'éprouvette à droite).

Pour les différentes zones analysées, le tableau V.3 montre l'évolution des contraintes résiduelles axiales et circonférentielles en fonction des différents traitements.

Echantillons	Zones d'analyse des contraintes résiduelles [MPa]					
	1		2		3	
	Circonférentielle	Axiale	Circonférentielle	Axiale	Circonférentielle	Axiale
Brut d'usinage	-106	-284	-95	-303	-18	-143
SMAT High	-271	-415	-289	-417	-400	-434
SMAT Very High	-273	-457	-294	-433	-396	-488

Tableau V.3 : Distributions des contraintes résiduelles [MPa] pour différentes conditions de traitement.

Ce tableau montre l'introduction de contraintes résiduelles superficielles de compression, suite à l'opération d'usinage des éprouvettes de fatigue, même si ces valeurs restent relativement faibles. Le traitement SMAT High augmente les contraintes de compression, de l'ordre de 150 MPa. Quant au traitement SMAT « Very High », il génère simplement une légère augmentation des contraintes résiduelles de compression par rapport au traitement précédent. Ces observations permettent de mettre en évidence le fait que le traitement SMAT permet d'introduire des contraintes résiduelles de compression de manière homogène dans les trois zones analysées. La légère augmentation des contraintes résiduelles de compression pour la zone 3 peut être expliquée par la distance plus faible entre la surface traitée et la sonotrode.

V.2.3.3 Comportement en traction

Pour évaluer les propriétés mécaniques de l'acier 316L après les deux conditions SMAT, des essais de traction ont été réalisés avec une vitesse de déformation imposée de 10^{-3} s^{-1} . La figure V.9 illustre le comportement mécanique en traction de l'acier 316L traité selon les deux conditions SMAT choisies précédemment ainsi que le comportement du matériau brut. Comme il peut être observé sur cette figure, l'amélioration des propriétés mécaniques induites par le traitement SMAT sont plutôt modestes (de l'ordre de 2 à 5% pour la contrainte à la rupture). Dans les deux conditions de traitement « SMAT High » et « SMAT Very High », une légère augmentation de la résistance à la rupture est accompagnée d'une faible perte de ductilité en comparaison avec le matériau de base. Toutefois, d'après des observations réalisées à l'aide du MET par [Roland, 2006], l'épaisseur de la couche nanocristalline est seulement de 5 μm environ. Comparé à la section totale des éprouvettes utilisées, l'épaisseur de cette couche nanométrique est très faible, il n'est donc pas si surprenant d'obtenir une amélioration des propriétés globales relativement modeste.

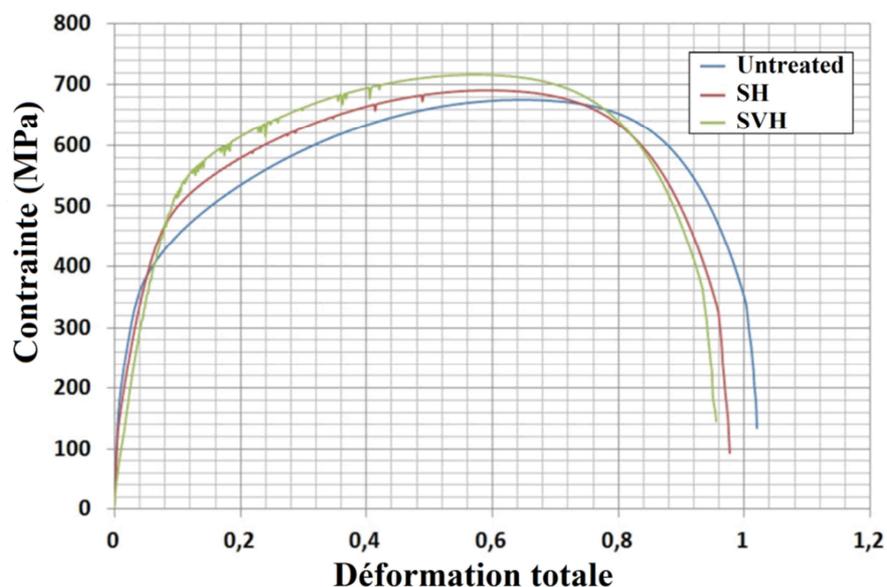


Figure V.9 : Comportement mécanique en traction pour les éprouvettes en 316L non traitée et traitées par SMAT selon deux conditions.

Par ailleurs, l'échantillon traité avec un traitement SMAT plus intense (SVH) présente une amélioration légèrement plus importante des propriétés mécaniques comparé au traitement moins intense (SH).

V.2.4 Résultats et analyses

V.2.4.1 Comportement en fatigue en flexion rotative

Les essais de flexion rotative ont été réalisés au CRITT-MDTS de Charleville-Mézières. Les courbes obtenues pour l'acier inoxydable 316L recuit et traité par SMAT (SL) sont présentées sur la figure V.10. Il peut être observé tout d'abord que la courbe obtenue après le traitement SMAT a la même tendance que celles obtenues par [Roland *et al.*, 2006]. On peut constater que dans la zone à faible nombre de cycles, la courbe de Wöhler des échantillons SMATés selon la condition SL se situe à des niveaux de contraintes comparables, voire légèrement inférieurs à la courbe de l'échantillon brut, ce qui est en accord avec ce qui était présenté dans la littérature [Mughrabi *et al.*, 2004].

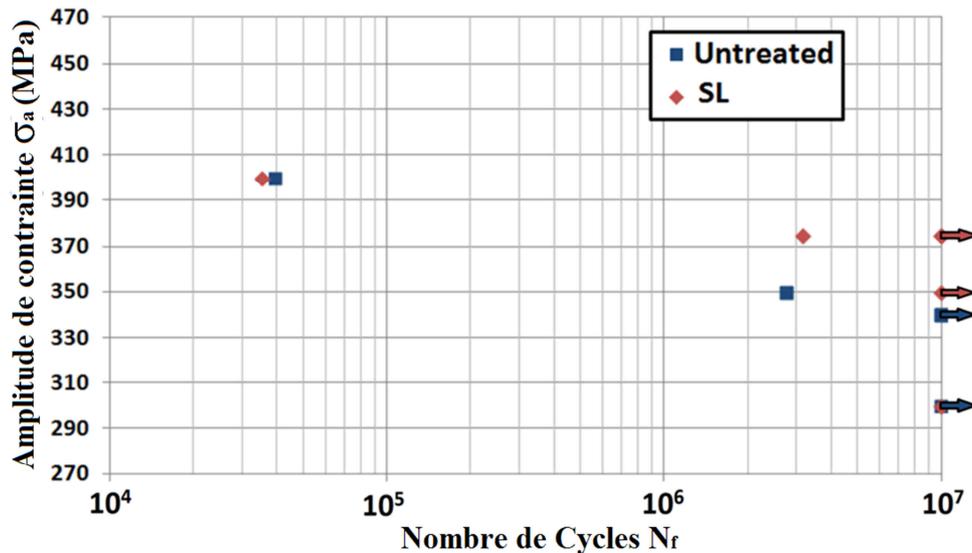


Figure V.10 : Courbes de Wöhler en flexion rotative pour l'acier inoxydable 316L (état recuit), traité par SL et la courbe du matériau brut d'usinage.

En revanche, dans la zone de durée de vie plus importante, la courbe est située à un niveau de contrainte plus élevé que celle de l'échantillon brut (passage d'environ 320 MPa à 380 MPa, soit environ 19% d'augmentation). Cette augmentation est en accord avec les résultats présentés par [Roland *et al.*, 2006] pour des tests de fatigue en traction-compression, les niveaux des contraintes sont proches également, même si les types de sollicitations sont différents entre les deux cas. Pour cette raison, par la suite, une troisième condition (SVH) a été utilisée dans le but d'introduire des déformations plastiques à la surface des éprouvettes beaucoup plus sévères permettant aussi de comparer directement les résultats avec ceux de [Roland, 2006].

V.2.4.2 Comportement en fatigue en traction-compression

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement mécanique cyclique en traction-compression des éprouvettes en 316L suite au SMAT. Ces essais ont été réalisés par Z. Sun du LASMIS.

L'évolution de l'amplitude de contrainte en fonction du nombre de cycles est présentée sur la figure V.11 pour des éprouvettes traitées selon les deux conditions SMAT. Le cyclage a été réalisé avec une déformation totale imposée $\Delta\varepsilon/2 = 0,8\%$, avec une vitesse de déformation imposée de $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pendant 1000 cycles. Pour comparaison, le comportement des éprouvettes non traitées est également reporté. Pour les trois courbes de la figure V.11, le comportement cyclique des éprouvettes est caractérisé par une courte période de durcissement suivie d'une période d'adoucissement puis d'une quasi stabilisation de la contrainte.

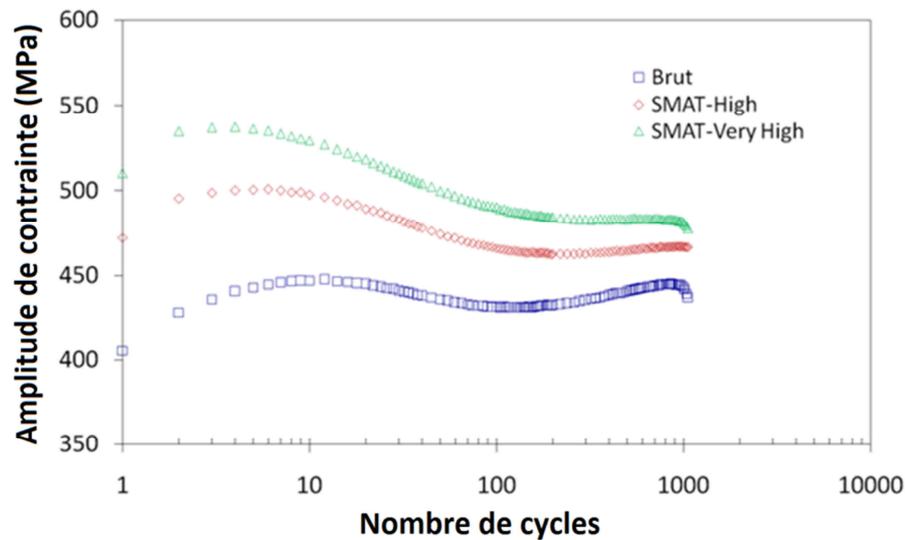


Figure V.11 : Effet du SMAT sur l'évolution de la contrainte ($R_e = -1$), $\Delta\epsilon/2 = 0,8\%$ en fonction du nombre de cycles pour l'acier inoxydable 316L.

Un phénomène observable sur les courbes de comportement cyclique du 316L après SMAT est l'augmentation de l'amplitude de contrainte en comparaison avec le matériau brut. Cet effet est d'ailleurs plus marqué pour la condition SVH. Ainsi, plus le traitement est intense, plus l'augmentation de la contrainte est importante et cet effet perdure sur tout le domaine cyclique des 1000 cycles explorés.

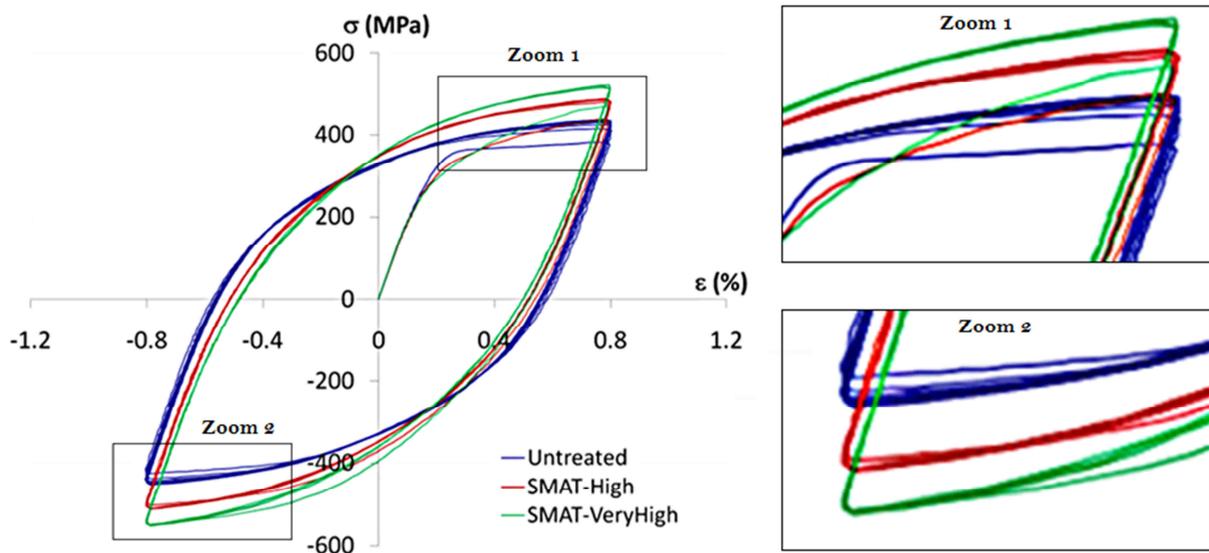


Figure V.12 : Boucles d'hystérésis contrainte-déformation totale pour les trois conditions d'étude.

Dans le but de préciser l'effet de l'augmentation de l'amplitude de contrainte au cours des cycles en fonction de l'intensité du traitement SMAT, les trois boucles d'hystérésis ont été étudiées. La figure V.12 représente l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation totale au cours d'un cycle en fatigue. Les dix premières boucles d'hystérésis pour une éprouvette non traitée et pour des éprouvettes SMATées SH et SVH montrent clairement que les contraintes maximales en traction et en compression augmentent avec l'intensité du traitement SMAT. De plus, pour les éprouvettes SMATées, on peut remarquer une légère dissymétrie du comportement entre les contraintes maximales en compression et en traction, avec une augmentation plus importante en compression (de l'ordre de ~ 50 MPa). Ce phénomène est aussi observé dans d'autres aciers inoxydables [Lambers *et al.*, 2012], mais dans le cadre de cette thèse, le mécanisme sous-jacent n'a pas été élucidé faute d'observations supplémentaires par manque de temps.

Des observations des faciès de rupture ont été également réalisées afin de préciser la nature des sites d'amorçage des fissures de fatigue. La figure V.13 présente un exemple pour une éprouvette SMATée selon la condition SH. L'allure générale de ce faciès est classique pour le 316L puisque on retrouve notamment la forme semi-elliptique habituelle correspondant à la propagation de la fissure principale. En revanche, le lieu exact de l'amorçage n'est pas facilement visible, puisque les deux faciès de ruptures sont matés.

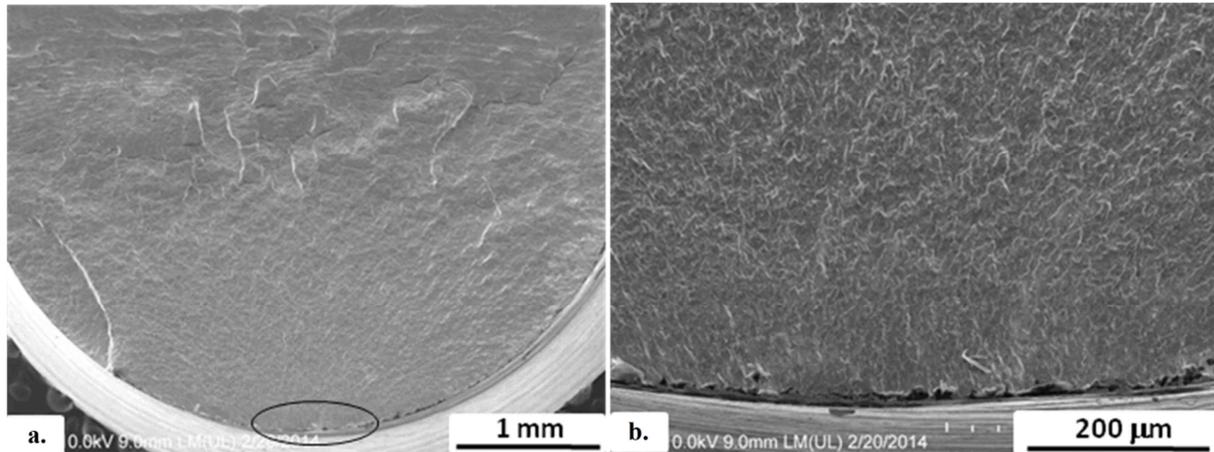


Figure V.13 : Faciès de rupture d'une éprouvette SMATée avec la condition SMAT High. a. Vue d'ensemble de l'éprouvette. b. Visualisation du site d'amorçage de fissure à l'aide d'un plus fort grossissement.

V.2.4.3 Conclusion

Dans cette partie, une étude du comportement macroscopique monotone et cyclique (en flexion rotative et en traction-compression) des éprouvettes SMATées a été entreprise. Les fortes déformations plastiques induites par SMAT en surface des échantillons mènent à l'introduction de contraintes résiduelles de compression menant à une amélioration de la durée de vie. Par ailleurs, en comportement cyclique, l'augmentation de l'amplitude de contrainte due au traitement SMAT, en comparaison avec le matériau brut est nettement visible. En revanche, l'introduction d'une couche superficielle de nanostructure de quelques micromètres d'épaisseur ne modifie que légèrement le comportement monotone des éprouvettes traitées. De plus, le comportement cyclique macroscopique en traction-compression de la totalité des éprouvettes (SMATées ou non) est de même nature, et se caractérise par une étape de durcissement durant les premiers cycles, suivie d'une deuxième étape d'adoucissement puis d'une stabilisation de l'amplitude de contrainte.

V.3 Etude du comportement tribologique de l'acier inoxydable après le traitement duplex SMAT/nitruration

V.3.1 Introduction

Dans cette partie, une étude des propriétés tribologiques de l'acier inoxydable avant et après le traitement duplex est entreprise. L'intérêt d'un tel couplage est soutenu par de nombreuses études [Lin *et al.*, 2006] pour limiter l'usure et réduire le frottement. Cette étude permettra de déceler les paramètres optimaux des deux traitements afin d'améliorer la dureté, le coefficient de frottement et la tenue à l'usure. Elle s'est portée principalement sur la variation du coefficient de frottement et sur l'évaluation du volume d'usure afin de comprendre les mécanismes de dégradation des surfaces. Pour ce faire, une série d'essais tribologiques a été effectuée à l'aide d'un système « pion/disque » avec deux types de mouvements (alternatifs et rotatifs) pouvant travailler sous deux conditions différentes : avec lubrifiant et à sec.

V.3.2 Description du dispositif expérimental

Pour caractériser les phénomènes d'usure et de frottement, un dispositif a été utilisé (CRITT-MDTS de Charleville-Mézières) présenté sur la figure V.14. Il est constitué de plusieurs éléments : une partie motrice, deux parties porte-échantillons (porte-bille et porte-plan), une chaîne de contrôle, de mesure et d'acquisition des données. Ce tribomètre consiste à mettre en contact deux matériaux et à étudier leur comportement en frottement. C'est un tribomètre CSM instruments de type « ball-on-disc », dans lequel l'échantillon testé tourne en frottant contre une bille, souvent réalisée en alumine ou en acier dur. Cet appareil permet d'étudier la résistance au frottement des surfaces, de mesurer le coefficient de frottement entre les deux matériaux et son évolution au cours du temps et aussi d'estimer le taux d'usure. Le coefficient de frottement est calculé au cours de l'expérience en appliquant une force normale connue, à l'aide d'un poids, et en mesurant les forces tangentielles sur la bille à l'aide de deux capteurs piézoélectriques. Les taux d'usure sont calculés en déterminant la perte de volume durant le test et en mesurant l'aire de la section transverse des sillons d'usure.

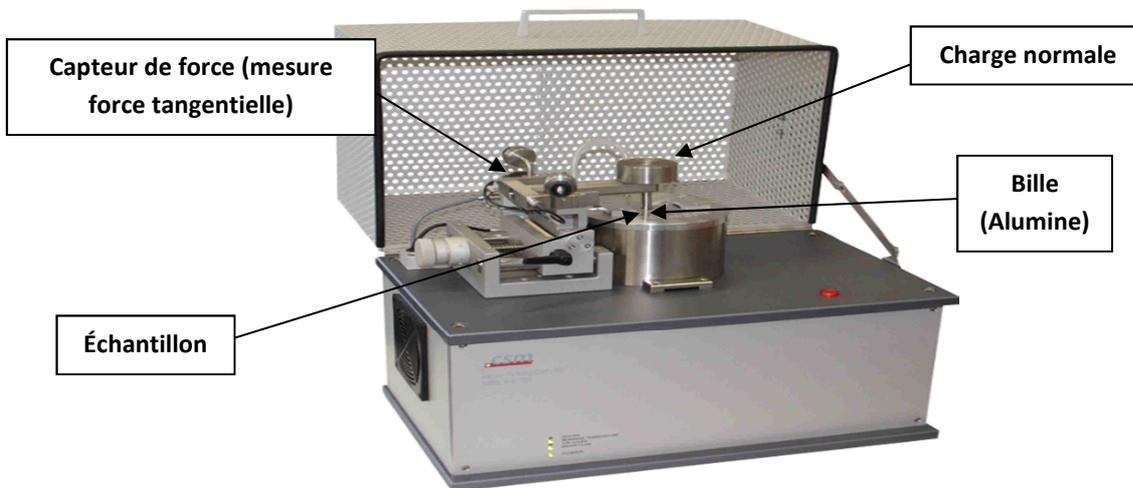


Figure V.14 : Image globale du tribomètre.

Ce tribomètre permet de caractériser les frottements dans une configuration de contact sphère/plan. Le tribomètre permet d'étudier une grande variété de couples de matériaux, avec ou sans agent de lubrification. Le contrôle des paramètres de test tels que la vitesse, la pression de contact, la durée du test ainsi que les paramètres environnementaux (température, hygrométrie, lubrification), permettent de reproduire des conditions les plus proches possibles des sollicitations réelles [NF ISO, 2012] d'utilisation de ces matériaux dans une prothèse de hanche. Le matériau antagoniste utilisé est une bille en alumine de 3 mm de rayon. Elle est fixée à l'aide d'une vis sur le bras porteur du module de positionnement. Les principales caractéristiques du tribomètre sont les suivantes :

- Force normale maximale: 60 N,
- Force tangentielle maximale : 10 N,
- Mode rotatif ou alternatif,
- Milieu lubrifié, à sec et en température (jusqu'à 1000°C),
- Vitesse rotative : 0,3 à 500 tr/mn,
- Couple maximal : 450 mN.

V.3.3 Résultats et analyses

Dans cette partie, les essais tribologiques effectués seront décrits. Les essais sont regroupés en deux campagnes : d'abord les échantillons de la pré-étude avec la nitruration à 425°C (tableau III.1) et ensuite la deuxième campagne d'essais réalisés à 380°C et à 410°C (tableau III.6). Pour chaque campagne, les comportements des différents échantillons ont été comparés et discutés.

V.3.3.1 Evolution du coefficient de frottement en mouvement rotatif

Des analyses préliminaires ont été conduites permettant d'avoir une première idée sur le comportement tribologique des échantillons traités. Pour ces essais de frottement, le contact est de type pion/plan et le mouvement est réalisé en rotatif, avec le pion fixe et le disque en rotation. La charge normale est constante durant l'essai. Les paramètres opérationnels du tribomètre sont regroupés dans le tableau V.4.

Fréquence	3 Hz (3 tours/seconde)
Condition d'arrêt	15000 tours
Type de bille	Alumine
Diamètre de la bille	6 mm
Environnement	air ambiant

Tableau V.4 : Paramètres expérimentaux des essais de frottement avec le tribomètre en mouvement rotatif.

L'effet des traitements de surface sur l'évolution du coefficient μ de frottement apparent ou encore dit de Coulomb en fonction du nombre de tours est représenté sur la figure V.15. L'effort normal a été fixé à 2 N au cours de ces expériences.

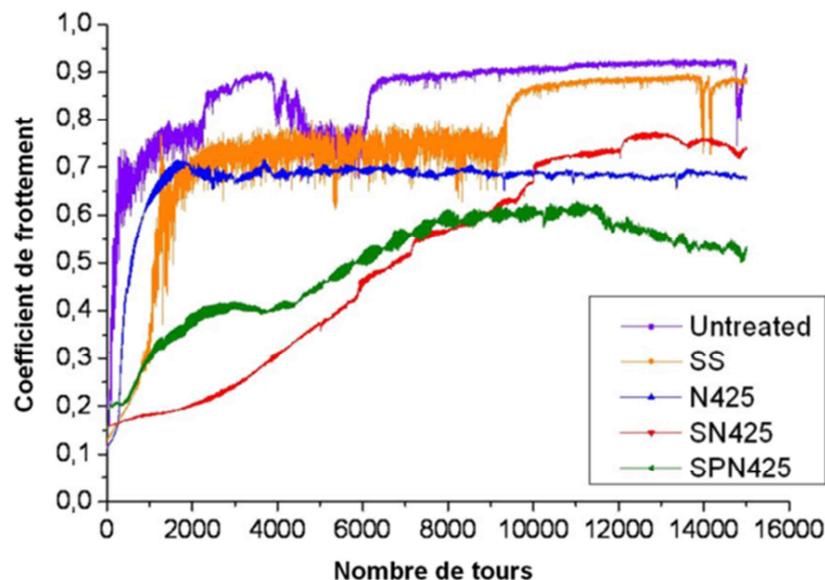


Figure V.15 : Evolution du coefficient de frottement μ en fonction de nombre de tours et pour les différents traitements étudiés.

Les courbes tracées sur la figure V.15 mettent en évidence à la fois la période transitoire en début d'essai et le régime stabilisé. Pour les différentes conditions, le coefficient de frottement μ augmente au cours d'une phase initiale de rodage, puis tend vers une valeur quasi-constante en phase d'utilisation normale, à part pour l'échantillon SPN425 pour lequel μ diminue légèrement à la fin de l'essai. La valeur de μ est déterminée sur cette partie stable et en début de cette partie pour éviter les phénomènes d'usure de la bille en alumine.

Comme on peut le voir sur la figure V.15, la valeur du coefficient de frottement apparent est très sensible aux conditions de traitements subies par l'échantillon en 316L. De plus, des fluctuations de coefficient de frottement peuvent être observées aussi bien au début qu'à la fin des tests. Cela pourrait être dû à la formation des débris d'usure qui s'incrustent entre la bille et l'échantillon testé, ce qui modifierait localement la surface de contact et, par conséquent, la mesure de l'effort tangentiel. On peut aussi observer que ces fluctuations ne sont pas de la même amplitude entre les différentes conditions. Cela peut être interprété par la différence des états de la surface en fonction des traitements appliqués et ainsi par les mécanismes d'arrachement de la matière. Cette hypothèse pourrait être confirmée par des analyses des pistes d'usure qui peuvent renseigner sur ces mécanismes.

L'analyse de ces coefficients permet de comprendre et de quantifier l'influence des différents traitements appliqués. Par exemple, pour l'échantillon non traité, le coefficient de frottement est d'environ $\mu \sim 0,9$. On remarque une légère baisse pour les échantillons SMATés seul (SS) pour lesquels $\mu \sim 0,87$. Par contre, le coefficient de frottement diminue nettement lorsque les échantillons ont subi une nitruration plasma à 425°C. Dans la littérature, [Ko *et al.*, 2008] dans leur travaux sur l'acier AISI 1045 ont signalé que le coefficient de frottement est de 0,8 à 1 pour la nitruration gazeuse et 0,6 à 0,8 pour la nitruration plasma. Cette diminution est expliquée en général par la formation de l'austénite expansée en surface qui possède une dureté très importante, ce qui permet de diminuer la pénétration de la bille. Par conséquent, cela diminue la valeur de la force tangentielle. Ceci est cohérent avec la diminution du coefficient de frottement de l'échantillon nitruré ($\mu \sim 0,7$) par rapport à l'échantillon non traité ($\mu \sim 0,9$). La figure V.15 montre également que pour l'échantillon SN425, le coefficient de frottement diminue ($\mu \sim 0,75$) en raison de la dureté en surface qui est plus élevée comparée à celle de l'échantillon SS ($\mu \sim 0,87$). Cependant, le coefficient de frottement de ce dernier reste plus élevé que l'échantillon nitruré seul (N425), ce qui pourrait être lié à l'hétérogénéité de la couche nitrurée pour l'échantillon (SN425) comme la figure III.8 l'avait mis en évidence. Enfin, la plus nette diminution de μ est notée pour l'échantillon SMATé poli et nitruré (SPN425) : le coefficient de frottement passe de $\mu = 0,9$ pour le brut à $\mu \sim 0,57$ dans ce cas.

L'ensemble de ces observations est compatible avec les valeurs de micro-dureté en surface présentées dans la figure III.9, reprise ici dans la figure V.16.

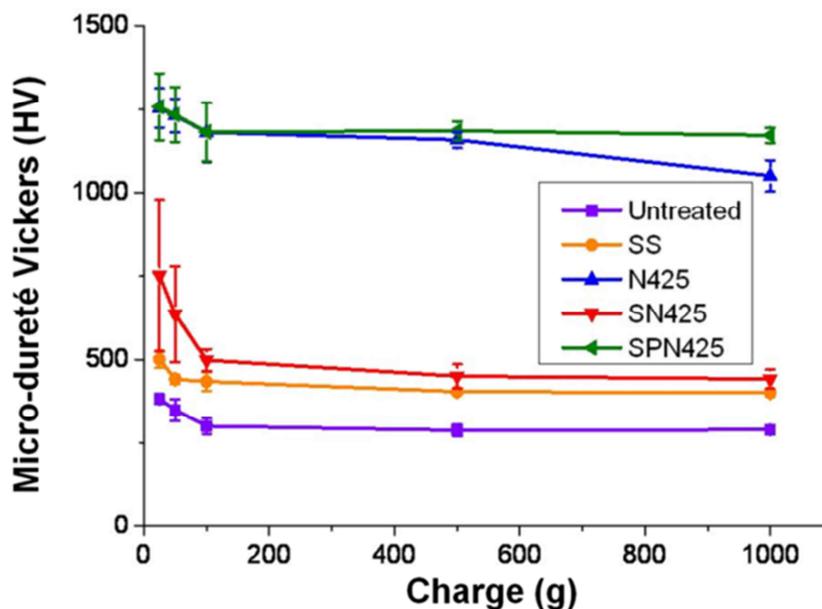


Figure V.16 : Evolution de la micro-dureté Vickers en fonction de la charge appliquée.

Le coefficient de frottement est inversement proportionnel à la dureté des échantillons, car lorsque l'échantillon est plus dur, la profondeur de pénétration de la bille dans l'échantillon est plus faible. Une fois encore, ceci confirme que le SMAT sans le polissage avant la nitruration (SN425) augmente le coefficient de frottement de la couche nitrurée par rapport à l'échantillon nitruré seul (N425), tandis que l'ajout d'un polissage intermédiaire (SPN425) entre le SMAT et la nitruration permet de diminuer μ . Ainsi, la diminution du coefficient de frottement peut être attribuée à la plus grande dureté et à l'épaisseur de la couche nitrurée plus importante.

Il est à noter que dans la suite du manuscrit, les performances tribologiques après traitements de surface ne seront plus comparées avec celles du matériau brut, puisque dans la totalité des cas, ces traitements donnent des résultats nettement meilleurs au cas brut d'usinage.

V.3.3.2 Evolution du coefficient de frottement en mouvement linéaire alternatif

Au début de cette partie, l'évolution du coefficient de frottement met en évidence les différences de comportement en fonction des conditions de traitement appliquées. Par la suite, une étude du coefficient de frottement de matériaux placés dans des conditions de contact les plus proches du cas réel est proposée. Les essais de frottement et d'usure ont été menés sur un tribomètre linéaire avec une configuration bille-disque, placés dans une solution de Ringer qui simule le liquide physiologique du corps humain. Cette solution est l'une des solutions artificielles les plus employées pour étudier la corrosion, en milieu physiologique simulé, de différents alliages pour les applications biomédicales, notamment les prothèses de hanche [Sinnnet, 2005]. Ces essais sont des tests simples qui permettent d'évaluer l'effet des traitements SMAT et/ou nitruration sur le comportement tribologique. Ainsi, les conditions de test ont été choisies de façon à ce que la profondeur des sillons soit de l'ordre de grandeur des épaisseurs des couches traitées. Cependant, pour mettre en place ces essais sur un temps raisonnable, il a été nécessaire d'utiliser une charge élevée. Les essais ont été réalisés en utilisant les paramètres expérimentaux résumés dans le tableau V.5.

Charge normale	18 N
Type de bille	Alumine
Diamètre bille	6 mm
Condition d'arrêt	1500 m
Longueur de trace	5 mm
Environnement	Solution de Ringer
Durée de l'essai	~ 10 h

Tableau V.5 : Paramètres expérimentaux des essais de frottement avec le tribomètre en mouvement linéaire alternatif.

Les essais de frottement en glissement alternatif ont été effectués sur le tribomètre CSM instruments de type « ball-on-disc » présenté précédemment. Le tribomètre linéaire assure un déplacement alternatif reproduisant ainsi les sollicitations suggérées par la norme [NF ISO, 2012] pour les prothèses de hanches. Le choix de 18 N de charge normale avait pour objectif de tester l'intégralité de la couche nitrurée pour les différents traitements. Pour cela, les paramètres des essais (tableau V.5) ont été augmentés de manière à ce que le sillon atteigne une profondeur de 40 μm sur l'échantillon N410. Voici un extrait visuel des résultats obtenus sur ce dernier qui a servi de mise au point des paramètres.

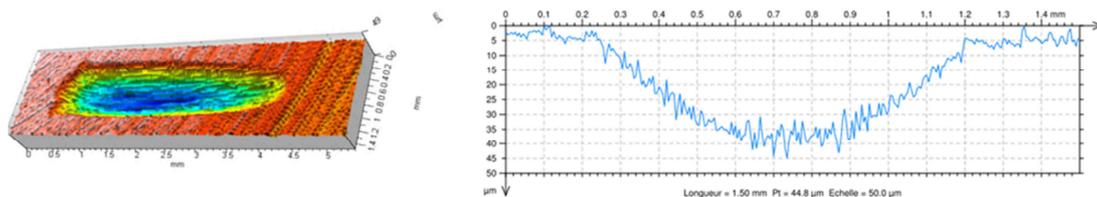


Figure V.17 : Vue tridimensionnelle et en coupe (au milieu) d'un sillon, réalisé à l'aide de la plateforme Altisurf sur l'échantillon N410.

Une mesure des coefficients de frottement μ a été entreprise en temps réel lors de chaque essai. Pour chacune des conditions du tableau III.5, un seul essai a été effectué. Pour chacune des alternances, le tribomètre mesure le coefficient de frottement μ induit. Les moyennes et les écarts types de μ sont illustrées sur la figure V.18. Une baisse du coefficient de frottement par rapport aux tests réalisés précédemment à sec, explicable par la présence de la solution de Ringer, peut être observée.

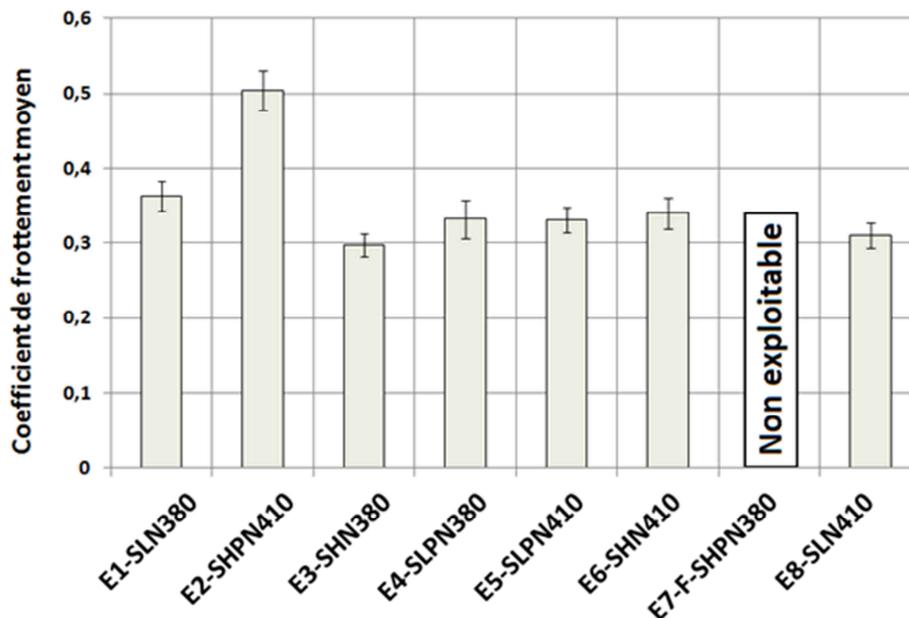


Figure V.18 : Variations du coefficient de frottement moyen en fonction des différentes conditions de traitement.

La figure montre une variation de μ en fonction des conditions de traitement, sauf pour l'échantillon 7 pour lequel les résultats ne sont pas exploitables car il y a eu un glissement de l'échantillon et ainsi une sortie de la bille de la piste d'usure. Donc, hormis l'échantillon E2, qui présente un coefficient de frottement plus élevé d'environ 0,5, les autres échantillons traités ont des coefficients de frottement semblables, compris entre 0,3 et 0,36, sans qu'aucune tendance particulière ne se dégage.

V.3.3.3 Evaluation de l'usure

L'usure est la conséquence directe du frottement. Elle est définie en général par le mécanisme de dégradation de surface, avec ou sans détachement de matière. L'usure est donc essentiellement contrôlée par les mécanismes de rupture puisque il y a enlèvement de matière. Même si l'usure a fait l'objet de plusieurs travaux pendant les cinquantes dernières années, la compréhension et les mécanismes d'usure sont aujourd'hui encore en cours d'investigation. Dès les années 50, [Archard, 1953] a approfondi le sujet en formalisant une loi d'usure reliant une constante d'usure K avec le volume enlevé V [mm³], la force normale appliquée F_N [N], la distance parcourue d [mm] et la dureté du matériau H [GPa] :

$$V = K \frac{F_N \cdot d}{H} \quad \Leftrightarrow \quad K = \frac{V \cdot H}{F_N \cdot d} \quad (\text{V.1})$$

Cependant, lors d'un essai de frottement entre un couple de matériaux, le volume usé ne sera pas forcément identique au volume usé lorsqu'on remplace l'un des deux matériaux par un autre de même dureté H . Pour ces raisons, il existe d'autres approches, notamment l'approche énergétique de la loi d'Archard qui présente un taux d'usure estimé par le volume enlevé sur l'énergie fournie (charge appliquée multipliée par la distance parcourue), selon :

$$K_\mu = \frac{V}{F_N \cdot d} \quad (\text{V.2})$$

avec K_μ [mm³N⁻¹m⁻¹] le taux d'usure énergétique.

Ces deux relations ont l'avantage d'introduire des grandeurs physiques facilement identifiables et mesurables, mais elles demeurent plus ou moins simplistes car l'évaluation quantitative de ces coefficients d'usure est beaucoup plus délicate en intégrant les différents mécanismes d'usure (adhésion, abrasion ou encore usure par fretting-corrosion). C'est pour cette raison que, dans cette partie, le volume d'usure sera évalué et considéré identique pour l'approche classique et énergétique.

Les valeurs des volumes perdus permettent également la comparaison entre les différents traitements de surfaces appliqués. Pour ce faire, les traces d'usures sont observées à l'aide de la plateforme de topographie optique Altisurf au CRITT. Les échantillons usés présentent un sillon de 5 mm de long et de profondeur variable. Les données exploitées sont le volume d'usure et la profondeur maximum au centre des sillons. Les observations de la topographie des disques révèlent des aspects topographiques variables en fonction des conditions de traitement utilisées (tableau V.6).

Les figures V.19 et V.20 montrent respectivement le maximum des profondeurs des sillons et l'évolution des volumes d'usure en fonction des conditions. Ces valeurs sont obtenues au milieu des pistes d'usure (généralement à la profondeur maximale du sillon) à l'aide de l'exploitation des topographies présentées avec les surfaces des sillons dans le tableau V.6.

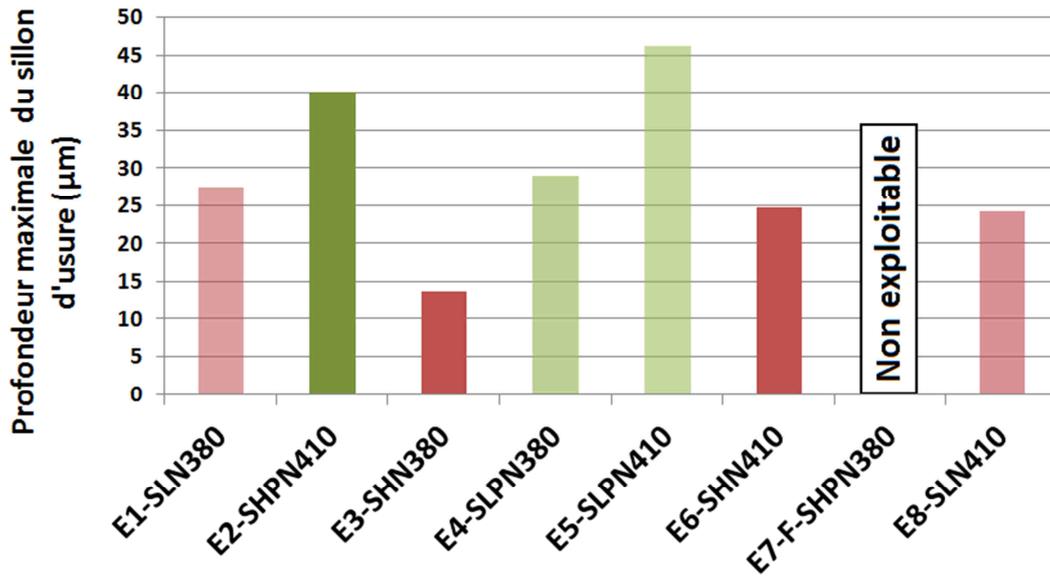


Figure V.19 : Profondeurs d'usure en fonction des différentes conditions de traitement.

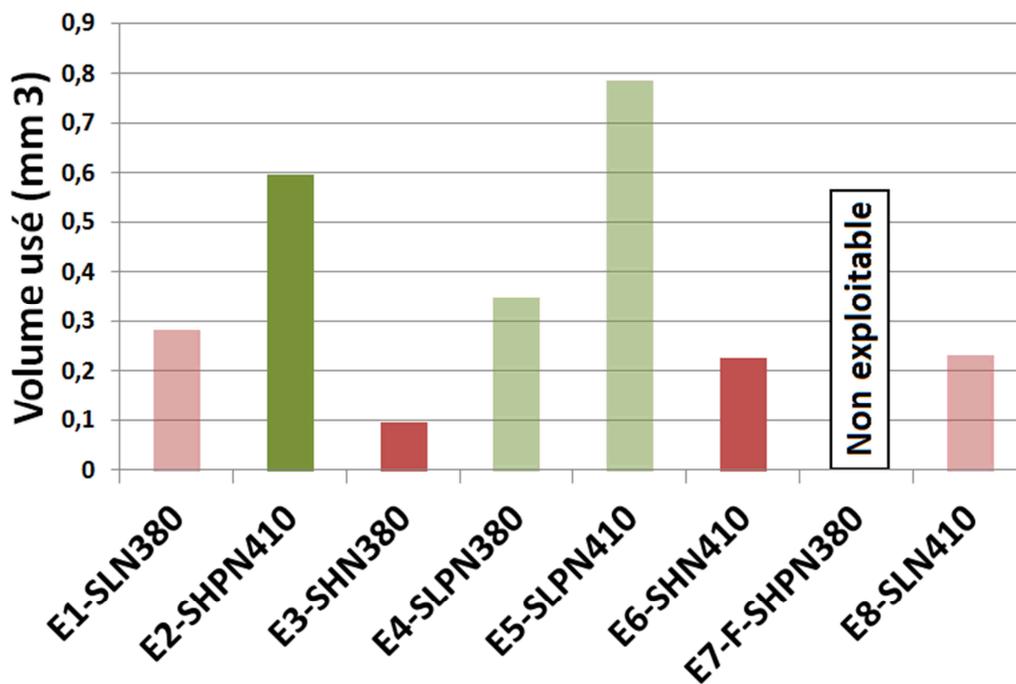


Figure V.20 : Volumes d'usure en fonction des différentes conditions de traitement.

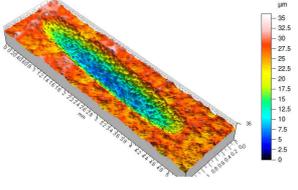
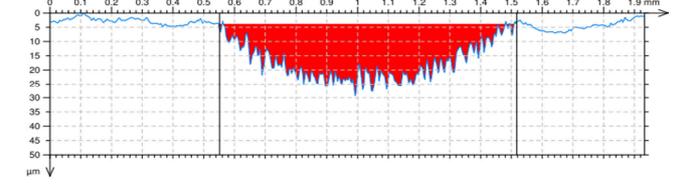
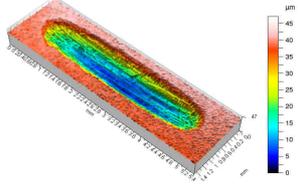
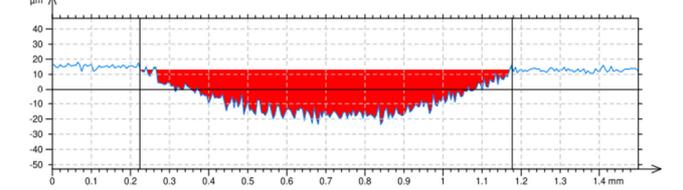
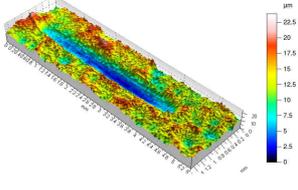
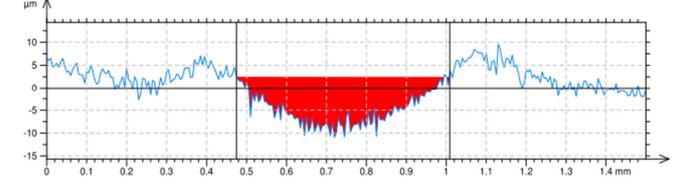
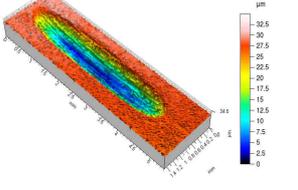
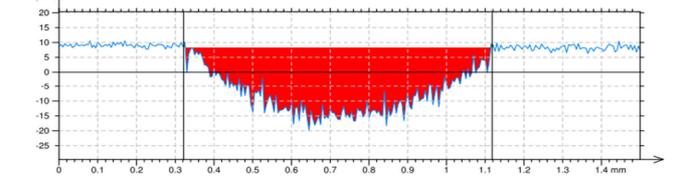
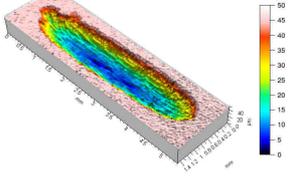
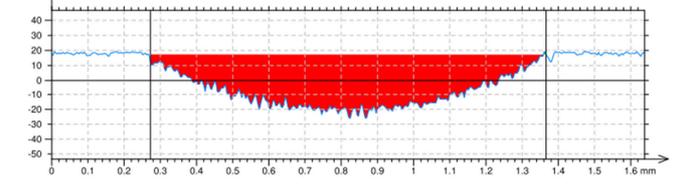
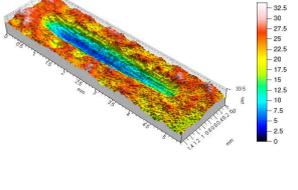
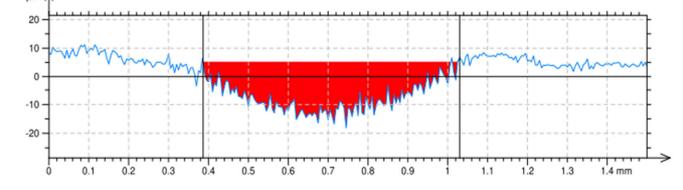
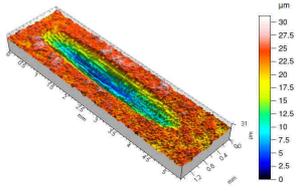
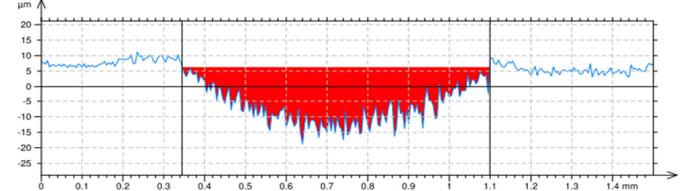
Nom des échantillons	Topographie générale des traces d'usure	Surfaces en coupe des sillons (aux profondeurs maximales)
E1-SLN380		
E2-SHPN410		
E3-SHN380		
E4-SLPN380		
E5-SLPN410		
E6-SHN410		
E7-SHPN380		
E8-SLN410		

Tableau V.6 : Topographie et surface d'usure des différents échantillons traités.

V.3.4 Discussion

Avant d'interpréter les résultats, une analyse des contraintes de cisaillement lors des tests d'usure a été entreprise. Le logiciel « InstrumX » fourni par « CSM Instruments » du tribomètre pion-disque a permis, en post-traitement, d'évaluer la contrainte équivalente de Von Mises en se basant sur la théorie du contact de Hertz. Les contraintes de Von Mises sont représentées sur la figure V.21 en prenant en compte la nature du contact (bille-disque) et les propriétés des deux matériaux (le module d'Young et le coefficient de Poisson) [Hamilton et Dec, 1983]. Les courbes de champ de contraintes de contact en statique présentées sur la figure V.21 montrent un contact à l'arrêt (l'analyse proposée par le logiciel ne prend pas en compte le coefficient de frottement). Avec un effort normal de 18 N, le champ de contrainte équivalente de Von Mises atteint sa valeur maximale à une profondeur d'environ 30 μm sous la surface.

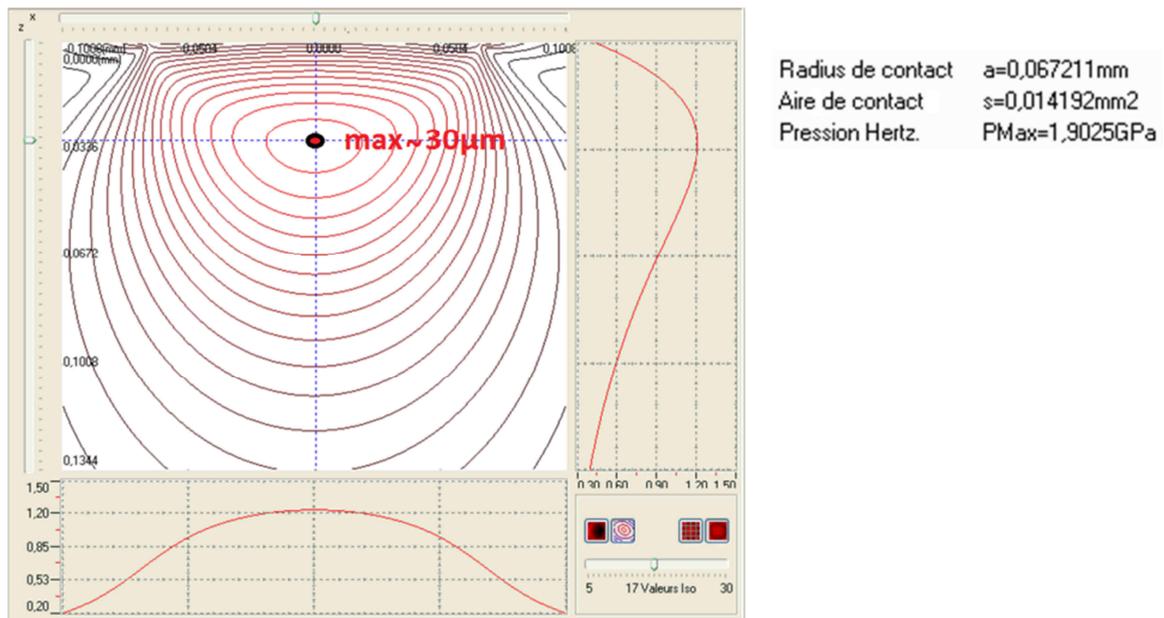


Figure V.21 : Modélisation simplifiée des contraintes de Von Mises lors du contact bille-disque.

De plus, la pression de contact maximale P_{max} induite par la force normale concentrée F_N de 18 N peut être déterminée aussi en utilisant le logiciel « InstrumX ». Cela permet de calculer analytiquement la pression de contact maximale, appelée aussi « pression hertzienne », moyennant la connaissance de la force normale de contact ainsi que des caractéristiques géométriques de contact et des propriétés des deux matériaux. Ainsi, cette pression maximale est exprimée en fonction de la charge (F_N), de la largeur de contact $2a$ et du rayon de courbure de la bille r_b utilisé lors des tests. Cette pression est égale à 1,9 GPa (voir figure V.21). En revanche, dans la littérature [Meng *et al.*, 2013], les valeurs de pression de contact maximales, relevées in vivo pour les prothèse de hanche, sont de l'ordre de 100 MPa. Par conséquent, avant d'analyser les résultats des tests par la suite, il faut prendre en compte le fait que le chargement est excessif par rapport au chargement habituel sur les prothèses totales de hanche.

Les résultats de caractérisation des surfaces obtenus sur les huit conditions étudiées sont résumés dans le tableau V.7.

Nom de l'échantillon	Rugosité de surface Ra (μm)	Micro-dureté en surface ($HV_{0,025}$)	Epaisseur de la couche nitrurée (μm)	Volume usé (mm^3)	Profondeur d'usure (μm)
E1-SLN380	0,82	490	11	0,28	27,5
E2-SHPN410	0,25	1103	36	0,6	41
E3-SHN380	0,9	414	0,5	0,09	12
E4-SLPN380	0,2	656	16,5	0,35	28
E5-SLPN410	0,15	1074	40,2	0,78	46
E6-SHN410	0,91	433	2	0,22	24
E7-SHPN380	0,27	677	16,2	-	-
E8-SLN410	0,69	753	13	0,23	24

Tableau V.7 : Caractéristiques des surfaces traitées et traces d'usure des différentes conditions étudiées.

Les observations des traces d'usure et les relevés topographiques effectués sur les huit conditions du plan d'expérience du chapitre III permettent de faire les déductions suivantes :

- Les mesures des volumes d'usure et des profondeurs maximales des traces d'usure suivent la même tendance.

- L'évolution des volumes d'usure est quasiment identique à l'évolution des épaisseurs de la couche nitrurée présentées précédemment sur la figure III.17. De la même manière, les valeurs des volumes d'usure et les profondeurs suivent l'allure des valeurs de la micro-dureté en surface. Pourtant, théoriquement, la résistance à l'usure, suite à l'augmentation de la dureté de surface devrait être améliorée. Les informations des volumes usés et des épaisseurs des couches nitrurées ont été rassemblées afin de trouver une corrélation entre les deux. Une relation a ainsi pu être établie et présentée sur la figure V.22.

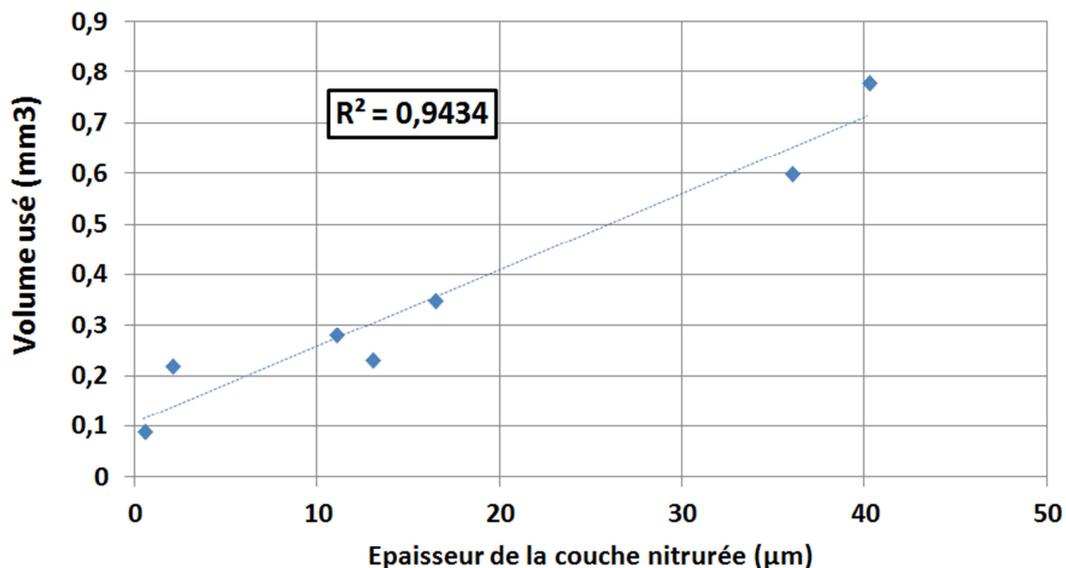


Figure V.22 : Courbe de corrélation entre les volumes d'usure et l'épaisseur de la couche nitrurée.

Les deux quantités peuvent être corrélées avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,943. De ces valeurs, on peut conclure que le matériau devient moins résistant à l'usure après la diffusion d'azote en surface. Ces résultats sont inattendus puisque l'objectif était d'améliorer les propriétés de la couche superficielle du matériau en introduisant de l'azote. D'ailleurs, d'après ces résultats, il y a eu un enlèvement quasi-total des couches nitrurées pour les différents échantillons traités. L'épaisseur seule ou la dureté seule de cette couche de nitruration ne permet donc pas d'expliquer ces résultats.

Afin de trouver une explication à l'évolution de l'usure, on peut considérer l'hypothèse [Sinnnet, 2005] que le maintien de l'échantillon en acier inoxydable dans une solution de Ringer, riche en ions chlorures, peut provoquer l'endommagement de la couche superficielle. En effet, les ions chlorures attaquent la surface et peuvent créer une fragilité de la couche et ainsi favoriser l'apparition de cavités et microfissures [Ayel, 2004]. Il s'agirait donc de fissures qui se propagent dans la couche nitrurée jusqu'à une phase d'écaillage. Par ailleurs, [Yang *et al.*, 2010] ont étudié la résistance de la couche nitrurée lors d'essais d'usure sur un acier 2Cr13 en fonction de la charge normale et de la vitesse de glissement. Ainsi, la figure V.23 montre que pour deux vitesses de glissement différentes (0,2 et 1,6 $m.s^{-1}$), le taux d'usure a considérablement augmenté lors de l'utilisation de charges supérieures à 50 N.

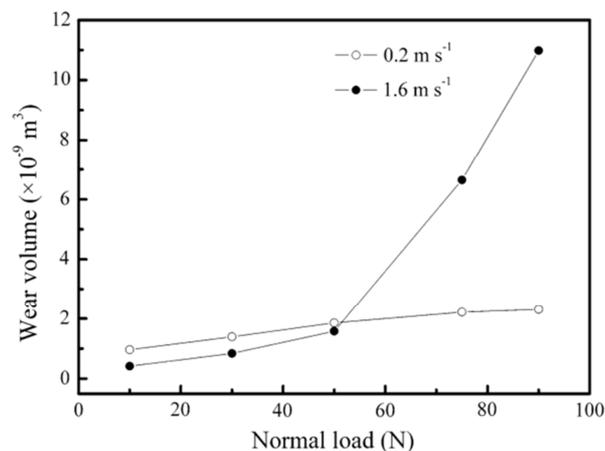


Figure V.23 : Influence de la charge normale N sur le volume d'usure pour deux vitesses de glissement 0,2 $m.s^{-1}$ et 1,6 $m.s^{-1}$ [Yang *et al.*, 2010].

Dans cette étude, l'accent est mis sur l'importance de la charge normale et de la vitesse de glissement sur le comportement et l'arrachement de la couche nitrurée. En analysant aussi les coupes transverses après les tests d'usure de la figure V.24, deux mécanismes d'usure apparaissent clairement : le premier correspond à un mécanisme abrasif doux avec la vitesse de glissement de 0,2 $m.s^{-1}$ (figure V.24.a) et le deuxième à un mécanisme abrasif sévère avec 1,6 $m.s^{-1}$ (figure V.24.b).

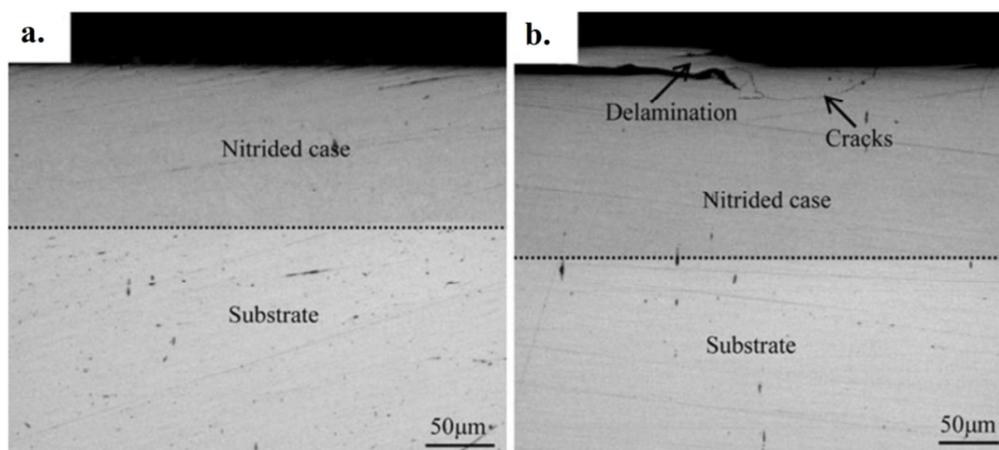


Figure V.24 : Micrographies optiques en coupe transverse (parallèle à/selon la direction de frottement) de la couche nitrurée sur un acier 2Cr13 avec deux vitesses de glissement a. 0,2 $m.s^{-1}$ b. 1,6 $m.s^{-1}$ [Yang *et al.*, 2010].

D'après l'étude des pistes d'usure, l'usure abrasive sévère dans le deuxième cas devient adhésive par délaminage lorsque la charge est augmentée de 10 N à 90 N [Yang *et al.*, 2010]. De plus, ils expliquent cette délaminage par l'augmentation de la température lors de l'utilisation de la charge la plus importante.

Un autre exemple (figure V.25) relatif à des tests de frottement et d'usures sur des échantillons en acier martensitique AISI 410 ayant subi des traitements de nitruration plasma à 400°C pendant 20h est présenté par [Corengia *et al.*, 2006].

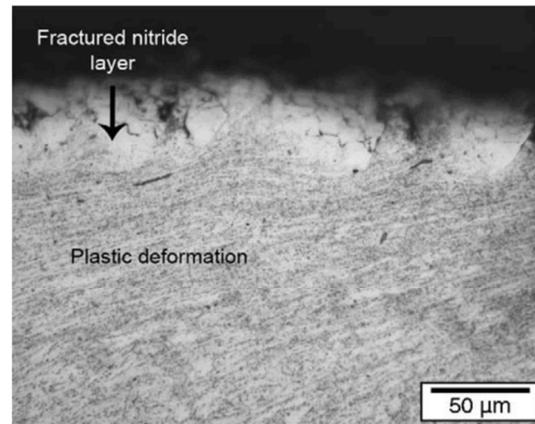


Figure V.25 : Micrographie optique en coupe transverse (selon la direction de frottement) de la couche nitrurée sur un acier martensitique AISI 410 [Corengia *et al.*, 2006].

Pour ces tests d'usure, une bille en alumine de 6,33 mm de diamètre et une vitesse de glissement de $0,7 \text{ m s}^{-1}$ ont été utilisées avec de très fortes charges allant jusqu'à 1961 N. La figure V.25 montre la formation de plusieurs fissures sur la couche nitrurée ainsi que des traces de déformation plastique après 24 000 cycles d'usure. Ces travaux sur la nitruration gazeuse et plasma réalisés sur deux matériaux différents (2Cr13 et AISI410) peuvent permettre d'établir une analogie avec les tests d'usure de cette thèse. L'utilisation d'une charge très élevée de 18 N conduisant à l'arrachement de la couche nitrurée par délaminage pourrait expliquer l'accélération de la dégradation de la couche suite à l'utilisation de cette charge combinée à la réaction de la solution de Ringer dans notre cas. Aussi, d'après la théorie de Hertz, les zones fortement cisailées sont souvent en sous-couche. Basée sur la déformation plastique en sous-couche des surfaces en contact et l'écrasement des aspérités, [Nielias, 1999] propose des schématisations (figure V.26) des efforts en fonction de la charge et de la rugosité de surface.

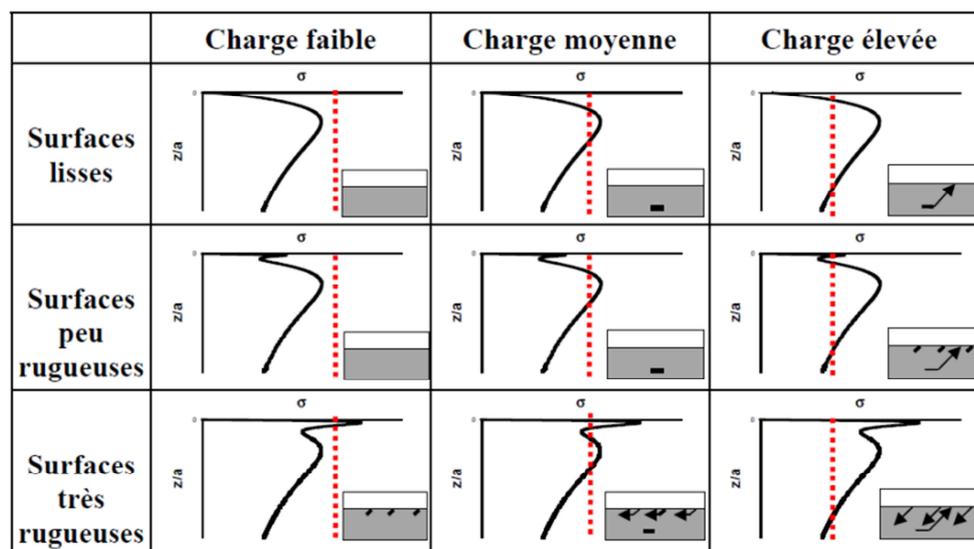


Figure V.26 : Les risques de formation de fissures en sous-couche en fonction de la charge et de l'état de surface (le trait en pointillé en rouge correspond au niveau de contraintes minimum pour amorcer une fissure) [Nielias, 1999].

La délamination dans le cas de cette thèse est favorisée par le choix de l'effort maximal, imposé par les contraintes de temps. De la même manière, la théorie de délamination proposée par [Suh, 1977] s'appuie sur la déformation plastique générée en sous-couche des surfaces en contact, impliquant le cisaillement et l'écrasement des aspérités et provoquant la propagation et la jonction des fissures en sous-couche.

Ici, à cause de la présence de la solution de Ringer, il peut être supposé que les fissures générées peuvent se propager dans l'épaisseur de la couche nitrurée jusqu'à être bloquées par l'interface entre la couche nitrurée et le matériau à cœur. Cette phase est schématisée sur la figure V.27 par la phase d'amorçage. Dès lors, à cause des efforts en sous-couche, la propagation s'effectue dans le sens longitudinal et lorsque la fissure rejoint une autre, la délamination se produit. Cette hypothèse pourrait expliquer les résultats expérimentaux des tests d'usure réalisés dans une solution de Ringer, puisque le passage de la fissure transversale à une fissure longitudinale semble se produire à une distance voisine de l'interface substrat/couche nitrurée.

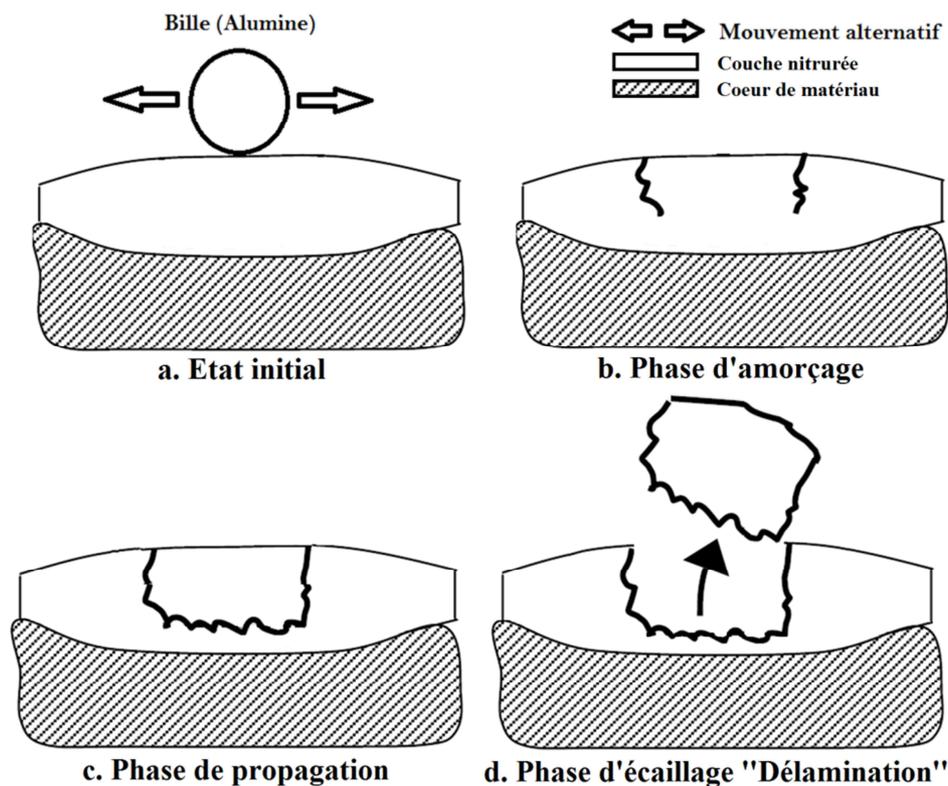


Figure V.27 : Illustration de l'hypothèse de la dégradation de la surface.

V.3.5 Conclusion

Le comportement tribologique de l'acier inoxydable 316L après différents traitements de surface, a d'abord été étudié pendant des tests d'usure rotatifs et alternatifs. Les quantités mesurées (coefficient de frottement, taux d'usure, volume usé et profondeurs des sillons), ont servi d'outils pour décrire les mécanismes d'usures. Dans cette partie, il ressort que les propriétés tribologiques sont très sensibles aux changements de la structure générés par le SMAT et la nitruration plasma. Concernant tout d'abord le cas des tests rotatifs dans l'air (à sec), le traitement duplex a permis d'obtenir des valeurs de dureté augmentées pour les échantillons traités par rapport à l'état brut. Une amélioration des propriétés tribologiques est alors observée. En effet, une diminution du coefficient de frottement et du volume usé a été constatée. Ceci s'est produit pour les échantillons ayant une dureté élevée et avec une couche nitrurée uniforme et plus épaisse. Cependant, avec le changement des sollicitations et le passage d'essais rotatifs à alternatifs et avec la présence de la solution de Ringer, la deuxième série de tests montre une détérioration des propriétés tribologiques des échantillons traités. Il est à noter cependant que les paramètres des traitements de surfaces dans cette deuxième campagne d'essais étaient différents de la première. Par ailleurs, pour mettre en place des tests sur un temps raisonnable,

il a été nécessaire d'utiliser une charge élevée. Or, les contraintes appliquées sont également très importantes (pression de Hertz de près de 2 GPa). Ainsi, puisque la charge normale était fixée à un niveau trop élevé, il serait intéressant d'étudier l'impact de la charge et aussi de poursuivre cette étude par des tests complémentaires avec les mêmes conditions mais en utilisant des charges plus faibles, plus représentatives des efforts de sollicitation subis par les prothèses totale de hanche implantées.

V.4 Conclusion

L'étude entreprise dans ce chapitre avait pour objectif principal d'évaluer les effets du traitement duplex sur les propriétés tribologiques de l'acier inoxydable 316L ASTM F138. Il est apparu que la modification des régions superficielles de l'acier inoxydable par SMAT renforce la dureté de ces régions et induit un champ de contraintes résiduelles de compression à la surface. Par ailleurs, des analyses de comportement de l'acier traité sous sollicitations monotone et cyclique ont été entreprises. Ainsi, les essais de fatigue menés sur des éprouvettes de flexion rotative présentent une amélioration de la limite de fatigue de l'acier inoxydable suite au traitement SMAT. Parallèlement, lors d'essais de fatigue en traction-compression, une augmentation de l'amplitude de contrainte au cours du nombre de cycles est observée suite au traitement SMAT.

Par ailleurs, l'étude tribologique entreprise dans ce chapitre, sans l'utilisation d'un lubrifiant, a renforcé l'hypothèse que la présence des nanograins et l'incorporation de l'azote dans les régions superficielles de l'acier, renforcent sa résistance à l'usure et diminuent son coefficient de frottement. Néanmoins, avec l'utilisation d'une solution de Ringer comme lubrifiant, une détérioration des propriétés tribologiques des échantillons traités a été montrée. Les principales causes de cette détérioration par délamination pourraient être dues à la présence de l'agent corrosif qui favoriserait le déchaussement (écaillage) de la couche nitrurée lors de ces tests d'usure. L'utilisation d'une charge très importante (équivalente à une pression de Hertz de près de 2 GPa) pourrait être une deuxième explication possible de la fragilisation des couches nitrurées rencontrée ainsi que de l'usure par délaminage. Il serait ainsi très intéressant comme perspectives d'effectuer des tests d'usure sous des conditions de sollicitation plus adaptées aux « chargements réels » des prothèses de hanches (c.à.d. avec des contraintes appliquées en tribologie de l'ordre de 100 MPa). Il pourrait être aussi intéressant de mener des tests d'endurance en frottement sous petits débattements.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de ce travail était d'explorer l'effet d'un traitement préalable de génération de nanostructures superficielles par déformation plastique sévère (SMAT) pour améliorer les performances de la nitruration plasma sur un alliage métallique de grade médical, utilisé pour des implants chirurgicaux : l'acier inoxydable 316L ASTM F138. Il s'agissait d'une part de proposer une caractérisation expérimentale, d'autre part de modéliser numériquement ce traitement afin de pouvoir calculer des profils de concentration d'azote en profondeur.

Dans un premier temps, l'influence des différents paramètres du traitement SMAT sur les caractéristiques de la surface traitée a été analysée, ce qui a permis d'identifier un jeu de paramètres optimal afin d'augmenter l'aptitude de l'azote à diffuser lors de la nitruration plasma réalisée après SMAT. De la même manière, en se basant sur la littérature, les valeurs optimales des paramètres de la nitruration plasma ont été identifiées, afin d'avoir une diffusion significative pour faciliter la comparaison avec les échantillons préalablement SMATés, tout en évitant la formation de nitrures de chrome. Dans un second temps, la stabilité des nanostructures soumises aux sollicitations thermiques associées à la nitruration plasma a été étudiée. D'après les analyses de micro-dureté, d'EBSD et de MET, la nanostructure semble rester stable dans la gamme de températures et de temps envisagée lors de la nitruration plasma.

L'étude du couplage des deux traitements SMAT et nitruration plasma a ensuite été entreprise. Afin de répondre à des interrogations soulevées dans la littérature, différentes analyses et caractérisations expérimentales ont été réalisées. Il en ressort que l'existence d'un effet bénéfique du SMAT sur la diffusion de l'azote est conditionnée par un polissage intermédiaire. Avec cette étape de polissage, une amélioration notable de la capacité de l'azote à diffuser sous la surface de l'acier SMATé a été démontrée : dans certaines conditions, l'épaisseur des couches nitrurées peut être augmentée de 60%. Par ailleurs, la formation d'une couche d'oxyde TiO_2 suite au SMAT a été mise en évidence par des analyses chimiques EDS et XPS. Cette couche d'oxyde semble être à l'origine d'un éventuel blocage de la diffusion de l'azote suite au SMAT.

Les résultats de DRX ont montré la présence de nitrures de chrome (CrN) lors de la nitruration à 425°C, suite à la réaction de l'azote avec le chrome, ce qui est défavorable pour l'application biomédicale envisagée. Le traitement duplex SMAT/nitruration plasma a ensuite été optimisé en se basant sur la méthode des plans d'expériences. En effet, l'analyse des résultats expérimentaux confirme non seulement l'effet positif de l'opération de polissage en termes de diffusion de l'azote au sein du matériau, mais aussi que la formation de nitrures de chrome n'a plus lieu à 410°C, comme c'était le cas dans les tests de la pré-étude à 425°C. Il a été par ailleurs démontré qu'il existe une dépendance de type exponentielle entre l'épaisseur des couches nitrurées et la micro-dureté mesurée en extrême surface des échantillons nitrurés. Cette relation permet de prédire les épaisseurs de ces couches.

Par la suite, une analyse numérique a été entreprise, en parallèle des analyses expérimentales, à travers un modèle multi-échelles de la diffusion. La simulation de la concentration d'azote dans la couche nanostructurée suite au traitement SMAT a été décrite. Le modèle théorique utilisé est basé sur les deux lois de Fick et l'analyse de Boltzmann-Matano. Il permet de prédire la concentration en azote en fonction de la profondeur. Le modèle développé tient compte du gonflement de la maille suite à l'insertion de l'azote dans les sites interstitiels ainsi que de la modification de la microstructure suite au traitement SMAT à travers différents profils de tailles de grains. Malgré une légère différence dans la partie proche de la surface, les profils de concentration d'azote simulés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Enfin, des informations complémentaires ont été recueillies sur le comportement en fatigue des échantillons. Par faute de temps, des essais ont été uniquement effectués sur des échantillons SMATés, et non sur des échantillons soumis au traitement duplex. A travers ces essais de fatigue, une amélioration de la limite de fatigue de ~20% de l'acier inoxydable SMATé en comparaison avec l'état brut d'usinage a été observée pour les essais de fatigue en flexion rotative, ainsi qu'une légère augmentation de l'amplitude de contrainte au cours du nombre de cycles pour les essais de fatigue en traction-compression. De plus, des essais d'usure à sec démontrent que le coefficient de frottement est nettement réduit après le traitement duplex SMAT/nitruration. En revanche, avec l'utilisation d'une solution de Ringer, une détérioration des propriétés tribologiques des échantillons traités a été montrée. Les principales causes de cette détérioration par délamination pourraient être l'agent corrosif qui favoriserait le déchaussement (écaillage) de la couche nitrurée et le choix d'une charge trop élevée lors de ces tests d'usure par rapport aux conditions de sollicitations des prothèses de hanche implantées.

À l'issue du projet NANOSURF, dans lequel cette thèse a été effectuée, plusieurs projets ont vu le jour, que ce soit de maturité industrielle ou de recherche scientifiques (Nanoindus et Nanotribo, respectivement). Cela met en évidence les multiples ouvertures vers d'autres applications en s'appuyant sur les résultats obtenus, ce qui vient conforter les originalités que ce travail de thèse a apporté. Par conséquent, les perspectives de ce travail peuvent être présentées des points de vue industriels et scientifiques.

Ce travail de thèse a par ailleurs ouvert de nombreuses perspectives. Ainsi, le modèle prédictif de la diffusion de l'azote à la surface d'un matériau nanocristallisé pourrait être amélioré en prenant en compte d'autres paramètres d'entrée en lien avec le traitement SMAT, comme l'état de surface, la dureté ou encore l'état des contraintes résiduelles. Concernant la tenue en fatigue plusieurs pistes peuvent être développées pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'endommagement, que ce soit pour les couches nanostructurées seules ou après traitement duplex. Concernant la résistance à la corrosion, il serait intéressant d'approfondir l'étude des propriétés anticorrosives des échantillons SMATés seuls et de ceux traités par le traitement duplex à travers l'analyse de courbes *i-E* (corrosion humide). Par ailleurs, dans le but d'ouvrir les champs d'application du traitement duplex développé, il pourrait être pertinent d'étudier également l'effet du traitement duplex sur l'oxydation en atmosphère corrosive à haute température (corrosion sèche), notamment avec des tests de variation de masse des échantillons qui peuvent donner des indications sur la vitesse d'oxydation.

D'un point de vue industriel, il serait intéressant d'appréhender les démarches nécessaires pour adapter le protocole de traitement développé dans cette thèse au traitement des prothèses totales de la hanche (PTH). Pour ce faire, une machine de traitement SMAT transportable a été développée dans le projet Nanosurf en parallèle de cette thèse, machine équipée de différentes enceintes pour traiter des pièces

de géométrie complexe comme les PTH. En effet, dans le cadre de cette thèse des tests de faisabilité ont été effectués sur un prototype de laboratoire, et des adaptations et des améliorations y ont été apportées comme la conception des différentes enceintes permettant de traiter ces pièces d'une manière homogène.

Un autre point intéressant sur lequel travailler serait l'optimisation de l'étape de polissage sur des surfaces non planes des PTH, afin d'avoir un procédé d'enlèvement de matière répétable et qui préserve les nanostructures créées lors du SMAT. Ces deux challenges constituent un des volets du projet Emergence Nanotribo et du projet Maturation Nanoindus, deux projets qui ont fait suite au projet Nanosurf. D'autres tests d'usure sous des conditions de sollicitation plus adaptées aux chargements réels subis par les PTH pourraient être menés. De tels essais sont envisagés là encore dans le projet Nanotribo grâce à un simulateur multi-postes développé au CRITT MDTS de Charleville-Mézières destinée à solliciter des prothèses dans des conditions réelles de marche. De plus, il serait nécessaire de déterminer par la suite l'influence du traitement duplex sur la biocompatibilité du matériau à travers des tests *in vitro* voire *in vivo*.

Références bibliographiques

A

- [Adda et Philibert, 1966] Y. Adda, J. Philibert, *La Diffusion dans les solides*, Saclay, Institut national des sciences et techniques nucléaires; Paris, Presses universitaires de France, 1966.
- [Alain *et al.*, 1997] R. Alain, P. Violan, J. Mendez, *Low cycle fatigue behavior in vacuum of a 316L type austenitic stainless steel between 20 and 600C Part I: Fatigue resistance and cyclic behavior*, Materials Science and Engineering A 229 (1997), pp. 87–94.
- [Altenberger, 2005] I. Altenberger, In A. Niku-Lari Editor: 9th International Conference on Shot Peening, Paris, 2005.
- [Amontons, 1699] G. Amontons. *Du frottement de diverses matières les unes contre les autres*, Histoire de l'académie des sciences, Paris, 1699.
- [Anand Kumar *et al.*, 2012] S. Anand Kumar, S. Ganesh Sundara Raman, T.S.N. Sankara Narayanan, R. Gnanamoorthy, *Fretting wear behaviour of surface mechanical attrition treated alloy 718*, Surf. Coat. Technol. 206 (2012), pp. 4425–4432.
- [Archard, 1953] J. F. Archard. *Contact and rubbing of flat surfaces*. Journal of Applied Physics 24 (1953), pp. 981–988.
- [Arifvianto *et al.*, 2011] B. Arifvianto, M. Mahardika, P. Dewo, P.T. Iswant, U.A. Salim, *Effect of surface mechanical attrition treatment (SMAT) on microhardness, surface roughness and wettability of AISI 316L*, Mater Chem Phys 125 (2011), pp. 418–426.
- [Arifvianto *et al.*, 2009] B. Arifvianto, Suyitno, *Surface Roughness and Wettability of AISI 316L Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment with Different Milling Ball Diameter*, Instrumentation, Communications, Information Technology, and Biomedical Engineering (2009), pp. 1–4.
- [Ayel, 2004] J. Ayel, *Usure dans les moteurs – Formes fondamentales*, Technique de l'ingénieur, bm2753, 2004.

B

- [Bagherifard *et al.*, 2010] S. Bagherifard, I. Fernández Pariente, R. Ghelichi, M. Guagliano, *Fatigue properties of nanocrystallized surfaces obtained by high energy shot peening*, Proc. Enging 2 (2010), pp. 1683–1690.
- [Barrallier, 1992] L. Barrallier, *Genèse des contraintes résiduelles de nitruration : Etude expérimentale et modélisation*, Thèse de doctorat, Laboratoire MécaSurf, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers d'Aix-en-Provence, 1992.
- [Bell, 2002] T. Bell. *Surface engineering of austenitic stainless steel*, Surf. Eng 18 (2002), pp. 415–422.
- [Belmonte *et al.*, 2001] T. Belmonte , M. Gouné, H. Michel. *Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. Application to iron nitriding*, Materials Science and Engineering, A302 (2001), pp. 246–257.
- [Bernard, 2005] R. Bernard, *États de surface – Caractérisation*, Référence R1230, Technique de l'ingénieur, décembre 2005.
- [Blawert *et al.*, 1999] C. Blawert, B.L. Mordike, Y. Jirásková, O. Schneeweiss, *Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253*, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999), pp. 189–198.
- [Borgioli *et al.*, 2005] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, *Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature*, Surf. Coat. Technol. 200 (2005), pp. 2474–2480.
- [Borgioli *et al.*, 2006] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, G. Pradelli, *Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure*, Surf. Coat. Tech. 200 (2006), pp. 5505–5513.
- [Bories et Prat, 1995] S. Bories, M. Prat, *Transferts de chaleur dans les milieux poreux*, Techniques de l'ingénieur, Ref, b 8250 (1995).
- [Bourgdira *et al.*, 1991] J. Bourgdira, G. Henrion, M. Fabry. M. Remy, J. R. Cussenot, *Low frequency d.c. pulsed plasma for iron nitriding*, Material. Sci and Eng. A 139 (1991), pp. 15–19.
- [Bowden et Tabor, 1958] F. P. Bowden, D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Oxford, 1958.
- [Brand *et al.*, 1992] A. Brand, J. F. Flavenot, R. Gregoire, C. Tournier, *Données technologiques sur la fatigue*, Ed. Centre technique des industries mécaniques, 1992.
- [Brossard, 2004] J.-M. Brossard, *Influence d'un film PVD d'aluminium sur le comportement à haute température d'un alliage Ni-Cr. Effet de*

l'introduction d'élément réactif, thèse de doctorat, Université de la Rochelle, 2004.

- [Buffière *et al.*, 2001] J.-Y. Buffière, S. Savelli, P.H. Jouneau, E. Maire, R. Fougères, *Experimental study of porosity and its relation to fatigue mechanisms of model Al-Si7-Mg0.3 cast Al alloys*, Mater. Sci. Eng. A316 (2001), pp. 115–126.
- [Buhagiar *et al.*, 2006] J. Buhagiar, H. Dong and T. Bell, *Low Temperature Plasma Surface Alloying of Medical Grade Austenitic Stainless Steel with Carbon and Nitrogen*, BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte 151 (2006), pp. 446–450.

C

- [Capolungo *et al.*, 2005] L. Capolungo, C. Jochum, M. Cherkaoui, J. Qu, *Homogenization method for strength and inelastic behavior of nanocrystalline materials*, International Journal of Plasticity 21 (2005), pp. 67–82.
- [Cemin *et al.*, 2010] F. Cemin, F.G. Echeverrigaray, A.C. Rovani, C.L.G. Amorim, R.L.O. Basso, I.J.R. Baumvol, C.A. Figueroa, *Influence of atomic and mechanical attrition on low temperature plasma nitriding of ferrous alloys*, Mater. Sci. Eng. A 527 (2010), pp. 3206–3209.
- [Chen et Richard, 2011] Y.-M. Chen, C. Richard, *Tribomètres et essais tribologiques*, Techniques de l'ingénieur, Référence TRI2010, 2011.
- [Cheng et Jiang, 2014] F. Cheng, S. Jiang, *Cavitation erosion resistance of diamond-like carbon coating on stainless steel*, Appl surf science 292 (2014), pp. 16–26.
- [Chokshi *et al.*, 1989] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter, *On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials*, Scripta. Mater. 23 (1989), pp. 1679–1683.
- [Christiansen et Somers, 2006] T. Christiansen, M.A.T. Somers, *Caractérisation de l'acier inoxydable après trempe superficielle à basse température*, e-Revue de Matérialographie Struers 9 (2006), 1–17220.
- [Christiansen et Somers, 2008] T. Christiansen, M.A.J. Somers, *Determination of the concentration dependent diffusion coefficient of nitrogen in expanded austenite*, International journal of materials research 99 (2008), pp. 999–1005.
- [Christiansen et Somers, 2010] T. Christiansen, M.A.J. Somers, *The Influence of stress on Interstitial Diffusion-carbon Diffusion Data in Austenite Revisited*, Defect and Diffusion Forum 297-301 (2010), pp. 1408–1413.
- [Corengia *et al.*, 2006] P. Corengia, F. Walther, G. Ybarra, S. Sommadossi, R. Corbari, E. Broitman, *Friction and rolling-sliding wear of DC-pulsed plasma*

nitride AISI 410 martensitic stainless steel / Wear 260 (2006), pp. 479–485.

- [Cornet *et al.*, 2002] A. Cornet, J.-M. Meyer, *Corrosion des biomatériaux, Chapitre 7 : Corrosion et anticorrosion : pratique industrielles*, Ed, Scie.GBéranger et H.Mazille, Série Alliages métalliques, Hermès Sciences Publication, (2002), pp. 129–134.

D

- [Daffos, 2004] C. Daffos, *Endommagement des outillages de forgeage traités par nitruration : Etude et modélisation*, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, 2004.
- [Dai *et al.*, 2004] K. Dai, J. Villegas, Z. Stone, L. Shaw, *Finite element modeling of the surface roughness of 5052 Al alloy subjected to a surface severe plastic deformation process*, *Acta Materialia* 52 (2004), pp. 5771–5782.
- [Dawson, 1979] D. Dowson, *History of tribology*, Longman G. UK, 1979.
- [De Sousa *et al.*, 2009] R.R.M. de Sousa, F.O. de Araújo, J.A.P. da Costa, T. Dumelow, R.S. de Oliveira, C. Alves, Jr, *Nitriding in cathodic cage of stainless steel AISI 316: Influence of sample position*, *Vacuum* 83 (2009), pp. 1402–1405.
- [Denape, 2001] J. Denape, *Science Friction – introduction à la tribologie*, DEA sciences des matériaux, 2001.
- [Desforges, 1996] J.R. Desforges, *Programmation en fatigue des fissures courtes dans les alliages d'aluminium*, Thèse de doctorat, ENSMA Poitiers, 1996.
- [Dingley *et al.*, 1992] D.J. Dingley, V. Randle, *Microtexture determination by electron back-scatter diffraction*, *J. Mat. Sci.* 27 (1992), pp. 4545–4566.
- [Dorr *et al.*, 1996] L.D. Dorr, K. R. Hilton, Z. Wan, G.D. Markovich and R. Beloebaum, *Modern Metal on Metal Articulation for Total Hip Replacements*, *Clinical Orthopaedics and Related Research* 333 (1996), pp. 108–117.
- [Dong, 2010] H. Dong, *S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys*, *Int. Mat. Rev.* 55 (2010), pp. 65–98.

E

- [Euler, 1750] L. Euler, *Sur la friction des corps solides*, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences et Belles Lettres* 4 (1750), pp. 122–132.

F

- [Feng *et al.*, 1996] Z. Feng, J. Zhang, X. Chen, *Fatigue Crack Propagation Behaviours in Shot Peened Layers of Metals*, Papers presented at ICSP-6 in San Francisco (1996).
- [Ferkel *et al.*, 2002] H. Ferkel, M. Glatzer, Y. Estrin, R.Z. Valiev, *RF plasma nitriding of a severely deformed high alloyed steel*, *Scr. Mater.* 46 (2002), pp. 623–628.
- [Flavenot *et al.*, 1976] J.F. Flavenot, A. Niku-Lari, *Le grenailage de précontrainte*, CETIM, 1976.
- [Fleishauer *et al.*, 1989] P. D. Fleischauer, J. R. Lince, P. A. Bertrand and R. Bauer. *Electronic structure and lubrication properties of MoS₂ : a qualitative molecular orbital approach*. *Langmuir*,5 (1989), pp. 1009–1015.
- [Fossati *et al.*, 2006] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, *Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment time*, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006), pp. 3511–3517.
- [Frêne, 2001] J. Frêne. *La tribologie de l'antiquité à nos jours*. *Mécanique et Industries* 2 (2001), pp. 263–282.

G

- [Gleiter, 1989] H. Gleiter, *Nanocrystalline materials*, *Prog. Mater. Sci.* 33 (1989), pp. 223–315.
- [Godet, 1984] M. Godet. *The Third-body approach: a mechanical view of wear*, *Wear* 100 (1984), pp. 57–68.
- [Glickman, 2000] M. E. Glicksman. *Diffusion in Solids - fields theory*, Solid-state principles and applications. Wiley InterScience, 2000.
- [Gräfen et Edenhofer, 2005] W. Gräfen, B. Edenhofer. *New developments in thermo-chemical diffusion processes*. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005), pp.1830–1836.
- [Grossiord, 1998] C. Grosiord, *Mécanismes tribochimiques de réduction du frottement limite : Cas des aditifs au molybdène*, Thèse de doctorat, École Centrale de Lyon, 1998.

H

- [Hamilton et Dec, 1983] Hamilton, G. M., Dec. 1983. *Explicit equations for the stresses beneath a sliding spherical contact*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers C: Journal of Mechanical Engineering Science 197 (1983), pp. 53–59.
- [Hannula *et al.*, 1989] S.-P. Hannula, P. Nenonen, J.-P. Hirvonen, *Surface structure and properties of ion-nitrided austenitic stainless steels*, Thin Solid Films 181(1-2) (1989), pp. 343-350.
- [Hayashi *et al.*, 2006] M. Hayashi, K. Enomoto, *Effect of preliminary surface working on fatigue strength of type 304 stainless steel at ambient temperature and 288°C in air and pure water environment*, Int. J. of Fatigue, 28 (2006), pp. 1626–1632.
- [Hekker *et al.*, 1985] P. M. Hekker, H. C. F. Rozendaal, E. J. Mittemeijer, *Excess nitrogen and discontinuous precipitation in nitrided iron-chromium alloys*, J. Mater. Sci, 20, (1985), pp. 718–729.
- [Hertz, 1882] H. Hertz. *Über die Berührung fester elastischer Körper*, Journal für reine und angewandte Mathematik 92 (1882), pp. 156–171.
- [Hertz *et al.*, 2006] D. Hertz, J.P. Lebrun, H. Michel, *Principes et technologies des traitements de nitruration et cémentation à basse température*, A3TS, Bordeaux, octobre (2006).
- [Hien Bui, 2008] Q. Hien Bui, *Polycristaux à grains ultrafins élaborés par métallurgie des poudres : Microstructure, propriétés mécaniques, modélisation micromécanique*, thèse de doctorat, Université de Paris 13, 2008.
- [Hosseini et Ashrafizadeh, 2009] S.R. Hosseini, F. Ashrafizadeh, *Accurate measurement and evaluation of the nitrogen depth profile in plasma nitrided iron*, Vacuum 83 (2009), pp. 1174–1178.

I

- [Inglebert *et al.*, 2009] G. Inglebert, I. Caron, T. Da Silva Botelho, M. Quillien, *Mechanical surface treatments and life improvement*, Limit States of Materials and Structures: Direct Methods (2009), pp. 221–232.
- [ISO4507. 2007] Norme internationale ISO4507, *Matériaux ferreux frittés, cémentés ou carbonitrurés - Détermination et vérification de la profondeur de cémentation par mesurage de la microdureté*, Norme internationale, 2007.

- [Irwin, 1957] G.R. Irwin, *Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate*, Journal of Applied Mechanics 24, (1957), pp. 361–364.

J

- [Jegou, 2009] S. Jegou, *Influence des éléments d'alliage sur la genèse des contraintes résiduelles d'acier nitrures*, thèse doctorale, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2009.
- [Jeong et Kim, 2001] B. Y. Jeong, M. H. Kim, *Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrated stainless Steel*, Surf. Coat. Technol., 137 (2001), pp. 249–254.
- [Jones et Wykes, 1989] R. Jones et C. Wykes, *Holographic and Speckle Interferometry, volume 6 de Cambridge Studies in Modern Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2e édition, 1989.

K

- [Kikuchi *et al.*, 1989] M. Kikuchi, M. Kajihars, and K. Frisk, *Solubility of Nitrogen in Austenitic Stainless Steels*, High Nitrogen Steels, edited by J. Foct and A. Hendry, Conference proceeding of 1st Int. Conf. on High Nitrogen Steels (London, Inst. Met., 1989), pp. 63–70.
- [Ko *et al.*, 2008] Y.K. Ko, S. Yoo, K.I. Moon, W.B. Lee, S.W. Kim, Y.Z. You, *Plasma nitrosulfurizing techniques for low friction coefficient with H₂S and C₃H₈ gas addition*, Surf. Coat. Tech. 202 (2008), pp. 5501–5504.
- [Kumar *et al.*, 1983] D. Kumar, A.D. King, T. Bell. *Mass transfer of nitrogen from N₂-H₂ atmospheres into Fe-18Cr-Ni-Mn alloys*. Metal Science 17 (1983), pp. 32–40.

L

- [Lambers *et al.*, 2012] H.-G. Lambers, C.J. Rüsing, T. Niendorf, D. Geissler, J. Freudenberger, H.J. Maier, *On the low-cycle fatigue response of pre-strained austenitic Fe₆₁Mn₂₄Ni_{6.5}Cr_{8.5} alloy showing TWIP effect*, International Journal of Fatigue 40 (2012), pp. 51–60.

- [Lanroze, 2012] *La prothèse totale de hanche*, Centre orthopédique Pasteur Lanroze, [En ligne] Adresse URL: <http://www.chirurgie-orthopedique-pasteur-brest.fr/prothese-65.html> (2012).
- [Laude et Chapon, 2006] J. Laude, P. Chapon, *Spectrométrie de décharge lumineuse (GDOS et GDMS)*, Techniques de l'ingénieur, p2715, 2006.
- [Lehrer, 1930] E. Lehrer, *Über Das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht*, Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie 36 (6) (1930), pp. 383–392.
- [Legrand, 2013] E. Legrand, *Approche numérique des transitions d'échelles appliquées à la diffusion et au piégeage de l'hydrogène dans des métaux de structures hétérogènes*, thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2013.
- [Lei et al., 1999] M.K. Lei, *Phase transformations in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel at low temperature*, J. Mater. Sci. 34 (24) (1999), pp. 5975-5982.
- [Leroux, 2012] C. Leroux, *Nitruration et nitrocarburation – Procédés et pratiques industrielles*, Techniques de l'ingénieur, Ref, m1227 (2012).
- [Levesque et Mantovani, 2003] J. Levesque, D. Mantovani, *Les biomatériaux métalliques : de l'industrie à la salle d'opération*. Le médecin du Québec 38 (8), (2003), pp 91–93.
- [Li et al., 1992] J.K. Li, M. Yao, D. Wang, R. Wang, *An analysis of stress concentration caused by shot peening and its application in predicting fatigue strength*, Fatigue Fracture Engng Mater. Struct. 15 (1992), pp. 1271–1279.
- [Li et al., 2002] C.X. Li, J. Georges and X.Y. Li, *Active screen plasma nitriding of austenitic stainless steel*, Surface Engineering, 18 (6) (2002), pp. 453–458.
- [Li et al., 2008] Gui-jiang Li, Qian Peng, Cong Li, Ying Wang, Jian Gao, Shu-yuan Chen, Jun Wang, Bao-luo Shen, *Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel*, Surf. Coat. Technol. 202 (2008), pp. 2749–2754.
- [Li et Bell, 2004] C.X. Li, T. Bell, *Sliding wear properties of active screen plasma nitride 316 austenitic stainless steel*, Wear 256 (2004), pp. 1144–1152.
- [Lieurade, 1982] H.P. Lieurade, *La pratique des essais de fatigue*, PYC Edition Paris, 1982.
- [Lin et al., 2006] Y. Lin, J. Lu, L. Wang, T. Xu, Q. Xue, *Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrided AISI 321 stainless steel*, Acta Mater. 54 (2006), pp. 5599–5605.
- [Lu, 1996] J. Lu (Ed.), *Handbook of Measurement of Residual Stress*, Society for Experimental Mechanics, USA, 1996.

- [Lu et Lu, 2002] K. Lu, J. Lu, *Surface nanocrystallization (SNC) of materials and its Effects on Mechanical Behavior, Encyclopedia of Comprehensive Structural Integrity (CSI) 8* (2002), pp. 1–35.
- [Lu et Lu, 2004] K. Lu, J. Lu, *Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment*, Mater. Sci. Eng. A 375–377 (2004), pp. 38–45.

M

- [Manova *et al.*, 2007] D. Manova, S. Mändl, H. Neumann, *Influence of grain size on nitrogen diffusivity in austenitic stainless steel*, Surf. Coat. Technol. 201 (2007), pp 6686–6689.
- [Massalski, 1990] T.B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, 2nd edition, 1990.
- [Mändl *et al.*, 1998] S. Mändl, R. Giinzel, E. Richter, W. Möller, *Nitriding of austenitic stainless steels using plasma immersion ion implantation*, Surf. Coat. Technol., 100-101 (1998), pp. 371-376.
- [Mändl *et al.*, 2003] S. Mändl, F. Scholze, H. Neumann, B. Rauschenbach, *Nitrogen diffusivity in expanded austenite*, Surf. Coat. Technol., 174-175 (2003), pp. 1191-1195.
- [Mckee *et al.*, 1996] G. K. Mckee, J. Watson-Farrar, *Replacement of Arthritic hips by the Mskee-farrar prosthesis*. J. Bone Jt Surg. 48 B (1966), pp. 245–259.
- [Meguid et Chee, 1983] S.A. MEGUID, E.B. CHEE, *The effect of peening and re-peening upon partially fatigued components*. J Mech Work Technol 8 (2–3), (1983), pp. 129–146.
- [Meng et al., 2013] Q. Meng, F. Liu, J. Fisher, Z. Jin, *Contact mechanics and lubrication analyses of ceramic-on-metal total hip replacements*, Tribology International 63 (2013), pp.51–60.
- [Menthe *et al.*, 1999] E. Menthe, K.-T.Rie, *Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999), pp. 199-204.
- [Merhaj, 2008] R. Merhaj, *Impact de la taille du contact sur le comportement tribologique du contact 100Cr6/100Cr6 soumis à des sollicitations de fretting*, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2008.
- [Moskalioviene *et al.*, 2011] T. Moskalioviene, A. Galdikas, J.P. Rivière, L. Pichon, *Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding*, Surface & Coatings Technology 205 (2011), pp. 3301–3306.

- [Mozgovoi et Samarin, 1950] V. S. Mozgovoi and A. M. Samarin, *Solubility of nitrogen in liquid chromium and melts of chromium and silicon*, Doklady Akad. Nauk S. S. R. 74 (4), (1950), pp. 729–732.
- [Mughrabi *et al.*, 2004] H. Mughrabi, H.W. Hoppel and M. Kautz, *Fatigue and microstructure of ultrafine-grained metals produced by severe plastic deformation*, Scripta Mater. 51 (2004), pp. 807–812.
- [Mura, 1987] Mura T. *Micromechanics of Defects in Solids (second edition)*. Martinus Nijhof, Netherlands, 1987.

N

- [Nelias, 1999] D. Nelias, *Contribution à l'étude des roulements. Modélisation globale des roulements et avaries superficielles dans les contacts EHD pour des surfaces réelles ou indentées*, Dossier d'habilitation à diriger des recherches. INSA de Lyon, 1999.
- [NF AFNOR, 2003] Norme AFNOR ; FD X 06-081, *Guide pour le choix d'un plan d'expériences*, 2003.
- [NF ISO, 2012] NF ISO 14242-1, *Implants chirurgicaux ; Usure des prothèses totales de l'articulation de la hanche, Partie 1 : Paramètres de charge et de déplacement pour machines d'essai d'usure et conditions environnementales correspondantes d'essai*, Mars 2012.

O

- [Ortiz *et al.*, 2010] A.L. Ortiz, J.W. Tian, L. Shaw, P.K. Liaw, *Experimental study of the microstructure and stress state of shot peened and surface mechanical attrition treated nickel alloys*, Scripta Mater 62 (2010), pp. 129–132.

P

- [Panicaud *et al.*, 2012] B. Panicaud, M. Chemkhi, A. Roos, D. Reiraint, *Theoretical modelling of iron nitriding coupled with a nanocrystallisation treatment. Application to numerical predictions for ferritic stainless steels*, Applied Surface Science 258 (2012), pp. 6611–6620.

- [Panicaud, 2012] B. Panicaud, *Contribution à des modélisations avancées en physique et mécanique des matériaux hétérogènes (endommagement, diffusion, oxydation et objectivité...)*, Mémoire HDR, Université de Technologie de Troyes, 2012.
- [Parascandola *et al.*, 2000] S. Parascandola, W. Möller, D. L. Williamson, *The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperatures*, Appl. Phys. Lett., 76 (2000), pp. 2194–2196.
- [Parker, 1998] S. Parkers, *Le corps humain, les clés de la connaissance*, Editions Nathan, Paris (18), (1998), pp 60–61.
- [Philibert, 1985] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de Physique, 1985.
- [Pickering *et al.*, 1988] F.B. Pickering, "Some beneficial effects of nitrogen in steel", *Proceedings of the high nitrogen steel conference*, Lille, 1988.
- [Pilé, 2005] C. Pilé, *le grenailage ultrasons : caractérisation du procédé et influence sur la fatigue d'alliage TiAl*, Thèse de doctorat, LASMIS, Université de Technologie de Troyes, 2005.
- [Podornik *et al.*, 2001] B. Podgornik, J. Vižintin, *Wear resistance of pulse plasma nitrided AISI 4140 and A355 Steels*, Mater. Sci and Eng., 315 (1) (2001), pp. 28–34.

R

- [Rastogi, 2001] P.K. Rastogi, éditeur. *Digital Speckle Pattern Interferometry and Related Techniques*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001.
- [Rivière, 2001] J.P. Rivière, *Implantation ionique et les dépôts assistés par faisceau d'ions*, Editions Hermès, 2001.
- [Roland *et al.*, 2005] T. Roland, D. Retraint, J. Lu, K. Lu, *Generation of nanostructures on 316L stainless steel and its effect on mechanical behavior*, Mater. Sci. Forum, Volume 490–491 (2005), pp. 625–630.
- [Roland, 2006] T. Roland, *Génération de nanostructures par traitement de nanocristallisation superficielle SMAT sur matériaux métalliques et étude des propriétés mécaniques associées*, Thèse de doctorat, Université de Technologie de Troyes, 2006.
- [Roland *et al.*, 2006] T. Roland, D. Retraint, K. Lu, J. Lu, *Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment*, Scripta Mater. 54 (2006), pp. 1949–1954.

- [Roland *et al.*, 2007] T. Roland, D. Reirant, K. Lu, J. Lu, *Enhanced mechanical behavior of nanocrystallised stainless steel and its thermal stability*, Mater. Sci. and Eng. A 445–446 (2007), pp. 281–288.

S

- [Saatdjian, 1998] E. Saatdjian, *Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques*, Polytechnica, 1998.
- [Sado et Sado, 1991] G. Sado, M.-C. Sado, *Les plans d'expériences : de l'expérimentation à l'assurance qualité*, Collection Afnor Gestion, Paris, 1991.
- [Sado et Sado, 2000] G. Sado, M.-C. Sado, *Les plans d'expériences, « De l'expérimentation à l'assurance qualité »*, AFNOR, 2000.
- [Saker, 1993] A. Saker, *Etude des produits de pulvérisation cathodique magnétron et de nitruration à basse température des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs contenant de l'azote*, Thèse de doctorat, INPL Nancy, 1993.
- [Singh *et al.*, 2006] G. P. Singh, J. Alphonsa, P.K. Barhai, P.A. Rayjada, P.M. Raole, S. Mukherjee, *Effect of surface roughness on the properties of the layer formed on AISI 304 stainless steel after plasma nitriding*, Surf. Coat. Tech. 200 (2006), pp. 5807–5811.
- [Sinnnet *et al.*, 2005] P.E. Sinnnet-Jones, J.A. Wharton, *Micro abrasion corrosion of CoCrMo alloy in simulated artificial hip joint environments*, University of Southampton, UK, 2005.
- [Stachowiak et Batchelor, 2001] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, *Engineering Tribology (Second Edition)*. Butterworth Heinemann, 2001.
- [Somers et Christiansen, 2005] M.A.J. Somers, T. Christiansen, *Kinetics of Microstructure Evolution during Gaseous Thermochemical Surface Treatme*, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 26, (2005), pp. 520–528.
- [Stachowiak et Batchelor, 2001] G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, *Engineering Tribology (Second Edition)*. Butterworth Heinemann, 2001.
- [Stinville, 2010] J-C. Stinville, *Evolution des microstructures et textures locales par nitruration plasma de l'acier 316L. Répercussion sur sa durabilité en fatigue*, Thèse de doctorat, ENSMA-Université de Poitiers, 2010.
- [Stinville *et al.*, 2010] J.C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J.P. Riviere, M. Drouet, *Plasma nitriding of 316L austenitic stainless steel: Experimental investigation of fatigue life and surface evolution*, Surf. Coat. Tech. 204 (2010), pp. 1947–1951.

- [Sun *et al.*, 1999] Y. Sun, X.Y. Li, T. Bell, *X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels*, J. Mater. Sci. 34 (1999), pp. 4793–4802.
- [Sun et Bell, 1997] Y. Sun, T. Bell, *A numerical model of plasma nitriding of low alloy steels*, Materials Science and Engineering A224 (1997), pp. 33–47.
- ## T
- [Tao *et al.*, 1999] N.R. Tao, M.L. Sui, J. Lu, K. Lu, *Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening*, Nanostruct. Mater. 11 (1999), pp. 433–440.
- [Tao *et al.*, 2002] N.R. Tao, Z.B. Wang, W.P. Tong, M.L. Sui, J. Lu, K. Lu, *An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment*, Acta. Mater. 50 (2002), pp. 4603–4616.
- [Techno-Science, 2014] Techno-Science. *Microscopie électronique en transmission*, [En ligne] Adresse URL: <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=4605> (2014)
- [Templier *et al.*, 2010] C. Templier, J.C. Stinville, P. Villechaise, P.O. Renault, G. Abrasonis, J.P. Rivière, A. Martinavičius, M. Drouet, *On lattice plane rotation and crystallographic structure of the expanded austenite in plasma nitrided AISI 316L steel*, Surf. Coat. Technol., 204 (2010), pp. 2551–2558.
- [Terres et Sidhom, 2012] M.A. Terres et H. Sidhom, *Fatigue life evaluation of 42CrMo4 nitrided steel by local approach: Equivalent strain-life-time*, Materials and Design 33 (2012), pp. 444–450.
- [Thiriet *et al.*, 2012] T. Thiriet, T. Czerwiec, D. Hertz, G. Marcos, T. Toll-Duchanoy, S. Migot, B. Brugier, M. Foucault, T. Belmonte, *Nitrogen diffusion at low temperature in fcc materials deformed by attrition peening*, Defect and Diffusion Forum 323-325 (2012), pp. 471–476.
- [Thomas et Lewis, 1983] W. Thomas, E. Lewis, *Two vectorized algorithms for the solution of three dimensional neutron diffusion equations*, Nuc. Sci. Eng. 84 (1984), pp. 67–71.
- [Todaka *et al.*, 2004] Yoshikazu Todaka, Minoru Umemoto and Koichi Tsuchiya, *Comparison of Nanocrystalline Surface Layer in Steels Formed by Air Blast and Ultrasonic Shot Peening*, Mater T 45(2) (2004), pp. 376–379.
- [Tokajii *et al.*, 2004] K. Tokaji, K. Kohyama, M. Akita, *Fatigue behaviour and fracture mechanism of a 316 stainless steel hardened by carburizing*, International Journal of Fatigue 26 (2004), pp. 543–551.

- [Tong *et al.*, 2007] W.P. Tong, C.Z. Liu, W. Wang, N.R. Tao, Z.B. Wang, L. Zuo, J.C He, *Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer*, Scr. Mater., 57 (2007), pp. 533–536.
- [Tong *et al.*, 2008] W.P. Tong, Z. Han, L.M. Wang, J. Lu, K. Lu, *Low-temperature nitriding of 38CrMoAl steel with a nanostructured surface layer induced by surface mechanical attrition treatment*, Surf. Coat. Technol., 202 (2008), pp. 4957–4963.

U

- [Umemoto, 2003] M. Umemoto, *Nanocrystallization of Steels by Severe Plastic Deformation*, Special Issue on Nano-Hetero Structures in Advanced Metallic Materials, Mater. T, 44 (10) (2003), pp. 1900–1911.
- [Udy, 1956] Marvin J. UDY, *Metallurgy of Chromium and Its Alloys*, Chromium Volume II, American Chemical Society, Monograph Series, CHAPMAN & HALL, LTD., LONDON, 1956.

V

- [Vigneron, 2009] S. Vigneron, *Analyse thermomécanique multi-échelle de la transformation de phase dans les alliages à mémoire de forme*, Thèse de doctorat, L'Université Montpellier 2, 2009.

W

- [Waltz *et al.*, 2007] L. Waltz, D. Retraint, A. Roos, P. Olier, J. Lu, *Comportement mécanique d'une structure multicouche obtenue par colaminage de tôles nanostructurées par SMAT*, 18ème Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 2007.
- [Waltz, 2009] L. Waltz. *Comportement mécanique de structures multicouches obtenues par co-laminage de tôles nanostructurées : essais et simulation*. Thèse de doctorat. Université de Technologie de Troyes, 2009.
- [Waltz *et al.*, 2009] L. Waltz, D. Retraint, A. Roos, *Combination of surface nanocrystallization and co-rolling: Creating multilayer*

- nanocrystalline composites*, P. Olier, *Scr. Mater.*, 60 (2009), pp. 21–24.
- [Wang *et al.*, 1995] N. Wang, Z. Wang, K.T. Aust, U. Erb, *Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials*, *Acta metal mater* 43 (1995), pp. 519–528.
- [Wang and Yang, 2004] H. Wang, W. Yang, *Nitriding simulation for polycrystals of grain size gradient*, *Scripta Materialia* 50 (2004), pp. 529–532.
- [Wriedt *et al.*, 1987] H.A. Wriedt, N.A. Gokcen and R.H. Nafziger, *The Fe-N (Iron-Nitrogen) system*, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987), pp. 355–377.
- [Wills, 1980] J.G. Wills, *Lubrication Fundamentals*, Marcel Dekker, New York, 1980.
- [Wriedt *et al.*, 1987] H.A. Wriedt, N.A. Gokcen and R.H. Nafziger, *The Fe-N (Iron-Nitrogen) system*, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 8 (1987), pp. 355–377.
- [Wu *et al.*, 2002] X.L. Wu, N.R. Tao, Y. Hong, B. Xu, J. Lu, K. Lu, *Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of Al-alloy subjected to USSP*, *Acta. Mater.*, 50 (2002), pp. 2075–2084.

X

- [Xinyang, 1996] L. Xinyang, *Microstructural characterisation of nitrogen implanted and plasma nitrided austenitic stainless steel*, Thèse de doctorat, Department of Materials Engineering, University of Wollongong, 1996.
- [Xiong, 2008] X. Xiong, *Elaboration et genèse des microstructures dans les « aciers » fer-azote*, Thèse de doctorat, Université INPL de Nancy, 2008.

Y

- [Yamauchi *et al.*, 2000] N. Yamauchi, N. Ueda, A. Okamoto, et K. Demizu, *Effect of Peening on Formation of S-Phase in Plasma Nitrided 304 Austenitic Stainless Steel*, *Reports of Industrial Technology Research Institute*, 15 (2001), pp. 70–75.
- [Yana *et al.*, 2009] W. Yana., Liang Fang, Z. Zheng, K. Sun, Y. Xu, *Effect of surface nanocrystallization on abrasive wear properties in Hadfield steel*, *Tribology International* 42 (2009), pp. 634–641.

- [Yang *et al.*, 2010] J. Yang, Y. Liu, Z. Ye, D. Yang, S. He, *A Study of Friction and Wear Behavior of Nitrided Layer on 2cr13 Steel in Vacuum*, Tribol Lett 40 (2010), pp. 285–294.
- [Yong *et al.*, 2003] X. Yong, *Characterization and Properties of Nanostructured Surface Layer in a Low Carbon Steel Subjected to Surface Mechanical Attrition*, J. Mater. Sci. Technol. 19 (2003), pp. 1–4.

Z

- [Zambelli et Vincent, 1998] G. Zambelli, L. Vincent. *Matériaux et contact : une approche tribologique*, Lausanne, 1998.
- [Zhang *et al.*, 2003] H.W. Zhang, Z.K. Hei, G. Liu, J. Lu, K. Lu, *Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment*, Acta Mater., 51(7) (2003), pp. 1871–1881.
- [Zhang et Bell, 1985] Z. Zhang, T. Bell, *Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel*, Surface Eng, 1 (1985), pp. 131–136.
- [Zhou *et al.*, 2003] F. Zhou, X.Z. Liao, Y.T. Zhu, S. Dallek, E.J. Lavernia, *Microstructural evolution during recovery and recrystallization of a nanocrystalline Al-Mg alloy prepared by cryogenic ball milling*, Acta Mater. 51 (2003), pp. 2777–2791.
- [Zhou *et al.*, 2013] C. Zhou, M. Wang, W. Hui, H. Dong, L. Wang, R. Wu, *Rotating bending fatigue properties of two case hardening steels after nitriding treatment*, Materials and Design 46 (2013), pp. 539–545.
- [Zum Gahr, 1987] K.-H. Zum Gahr, *Microstructure and Wear of Materials*, Elsevier, Tribology series, Mar 1, 1987 - Technology & Engineering, 1987.

Annexes

Annexe A : Techniques de caractérisation

Les différentes techniques d'analyses et de caractérisation utilisées lors de cette thèse sont abordées dans cette partie, afin de faciliter la compréhension et l'interprétation des résultats de ce manuscrit.

A.1 Micrographie Optique (MO)

La Micrographie Optique (MO) permet d'examiner la structure du matériau. Dans le cadre de cette thèse, un certain nombre de paramètres de cette structure ont ainsi été déterminés comme la morphologie, la taille des grains, l'épaisseur de la couche nitrurée, etc., avant et après un traitement de surface.

Les échantillons ont été découpés à l'aide d'un disque de tronçonnage de type A600 (spécialement adapté pour la métallographie et la dureté de l'acier inoxydable afin d'éviter un échauffement du matériau qui pourrait modifier sa structure), puis enrobés à 180°C avec une résine conductrice. Ensuite, afin d'avoir des échantillons polis miroir, deux étapes ont été effectuées :

1. Un polissage mécanique sous l'eau, pour éviter l'échauffement et permettre l'élimination des produits d'abrasion, sur des papiers abrasifs SiC de granulométrie décroissante de grades 320, 400, 800, 1200.
2. Une opération de finition effectuée sur des feutres successifs avec de la pâte diamantée 6 μm , 3 μm et 1 μm , pour finir avec une suspension d'alumine de granulométrie 0,5 μm .

Une attaque électrolytique est réalisée après le polissage des échantillons. Elle a pour but de révéler les joints de grains, les précipités, les phases, etc. Pour obtenir ces informations, un montage a été mis en place de manière à pouvoir effectuer l'attaque chimique nécessaire pour révéler les joints de grains (figure A.1).

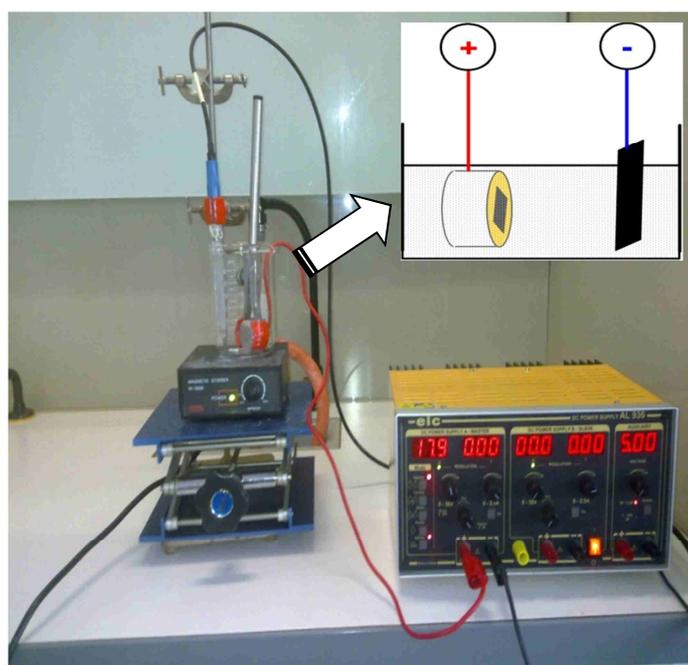


Figure A.1 : Montage d'attaque électrolytique.

Ce montage est constitué d'une cathode en platine, immergée avec l'échantillon à analyser dans une solution composée en volume de 50% d'acide chlorhydrique et de 50% d'acide nitrique sous une tension de ~ 5-6 V. Les attaques micrographiques sont souvent réalisées par l'action d'un milieu corrosif soigneusement choisi en fonction de ce que l'on veut observer.

A.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'intérêt de la microscopie électronique à balayage (MEB) est de réaliser des observations en imagerie de meilleure résolution de la surface d'un échantillon. De plus, elle possède une profondeur de champ beaucoup plus importante que le MO. Le MEB crée des images agrandies d'une zone de l'échantillon, suite à l'interaction élastique et inélastique des électrons du faisceau incident avec l'échantillon. Les rayonnements émis suite au contact des électrons premiers (incidents) avec l'échantillon sont : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés ou photons X (voir figure A.2). Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur l'échantillon par l'intermédiaire de différents détecteurs. Les principes des techniques d'analyse couplées au MEB utilisées lors de cette thèse sont décrits dans les sections suivantes.

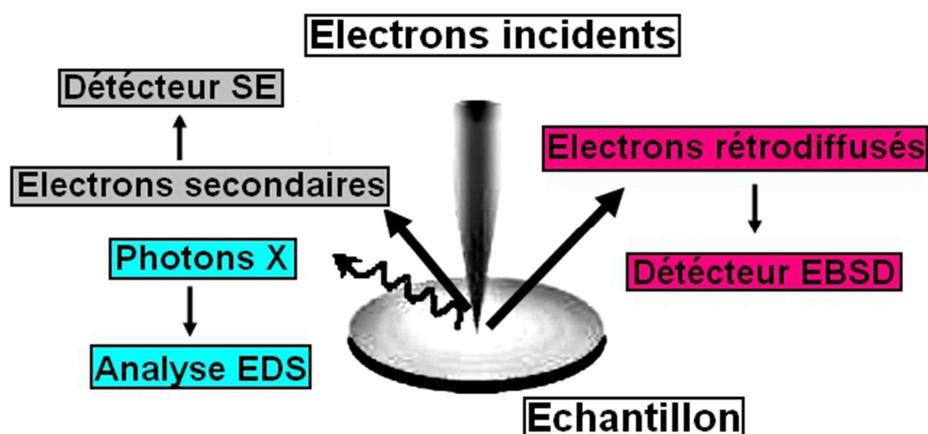


Figure A.2 : Principe de bombardement d'un échantillon par un faisceau d'électrons et les détecteurs utilisés.

A.2.1 Analyse des électrons secondaires (SE)

Les électrons secondaires (Secondary Electron ou SE) sont ceux générés par l'atome cible après collisions avec le faisceau incident. Ces électrons donnent directement des informations topographiques dans la zone d'interaction avec la matière. L'imagerie est réalisée à l'aide d'un MEB Léo 1450 avec un détecteur d'électrons secondaires à pression variable.

A.2.2 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

Suite à la même interaction du faisceau incident (avec une inclinaison adaptée), et en se reposant sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés (Electron Back-Scattering Diffraction – EBSD) ainsi que la reconnaissance des lignes de Kikuchi [Dingley *et al.*, 1992], ceci donne une superposition de bandes sombres alternées avec des bandes de plus forte intensité. Les divers points d'intersection ainsi que les espacements de ces lignes de Kikuchi permettent de construire une cartographie des orientations cristallographiques de l'ensemble des points d'analyse, jusqu'à quelques cm².

A.2.3 Spectromètre de rayons X dispersif en énergie (EDS)

Le faisceau d'électrons peut exciter les atomes de la couche supérieure en un état de plus haute énergie. Pour revenir à un état de moindre énergie, des photons X peuvent être émis. L'analyse de ce rayonnement émis permet de déterminer la nature des éléments présents. L'énergie de chaque photon X étant caractéristique d'un niveau d'énergie d'un élément chimique, il est possible de classer le nombre d'éléments en fonction de leur énergie et d'identifier les éléments contenus dans la matière.

Cette technique, appelée Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), permet donc de reconstituer le spectre d'émission pour chaque point de l'échantillon et ainsi de construire des cartes de répartitions des éléments chimiques en fonction des énergies, pour donner des informations morphologiques (images) et chimiques (composition élémentaire) d'un échantillon.

A.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) est basée sur le principe de diffraction des électrons lors de leur traversée d'un échantillon de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Elle permet d'obtenir des informations structurales, morphologiques et chimiques à l'échelle atomique, à l'aide de ses deux principaux modes de formation d'images (voir figure A.3) :

Mode diffraction : lorsque le faisceau électronique rencontre la matière cristallisée, les électrons seront diffractés dans plusieurs directions. Cela permet de former un cliché, en observant les directions de propagation des électrons. Sachant que les électrons vont être diffractés en plusieurs faisceaux qui seront recombinaés grâce aux lentilles magnétiques, et en se plaçant dans le plan focal du faisceau, il est possible de caractériser les structures cristallines du matériau étudié.

Mode image : le faisceau électronique interagit avec l'échantillon, pour former une image contrastée à l'aide de la projection des électrons sur l'écran fluorescent (le plan image). Les contrastes observés sont liés aux électrons projetés de l'échantillon, cette corrélation change suivant ses caractéristiques comme l'épaisseur, la densité ou sa nature chimique.

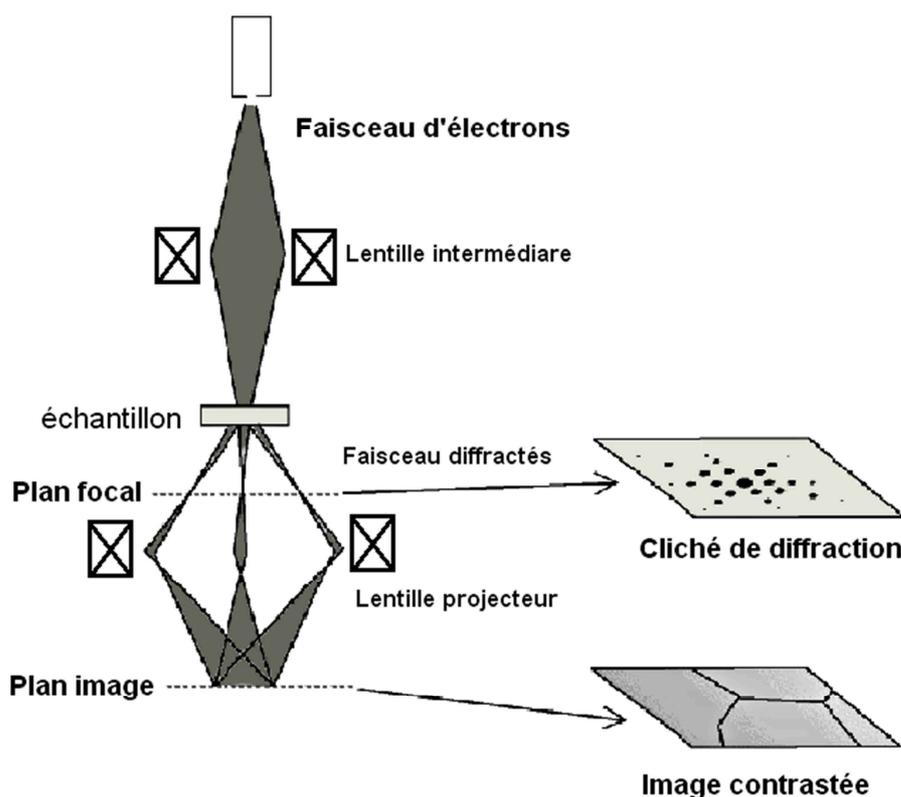


Figure A.3 : Les deux principaux modes de fonctionnement du Microscope Electronique à Transmission (MET) d'après [Techno-Science, 2014].

A.4 Diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Pour ce faire, un diffractomètre de type Seifert PTS-3000 a été utilisé en configuration Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) avec une source de rayonnement CrK_α de longueur d'onde $\lambda = 2,2909 \text{ \AA}$.

Comme présenté dans la figure A.4, le principe consiste à envoyer sur le matériau un faisceau de rayons X (RX incident), dans lequel diffracte une partie du rayonnement émis (RX diffracté) selon des angles propres au matériau. L'interférence constructive apparaît selon certains angles suivant la loi de Bragg :

$$n * \lambda = 2d_{hkl} * \sin(\theta_{hkl}) \quad (\text{A.1})$$

où n est l'ordre de la diffraction, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance entre deux plans réticulaires (hkl) et θ_{hkl} l'angle d'incidence des rayons X.

Ainsi, lorsque l'angle du faisceau incident augmente progressivement, jusqu'à ce quela condition de diffraction soit vérifiée pour la première famille de plans réticulaires (hkl), alors, un faisceau diffracté sera capté par le détecteur, ce qui permet de représenter l'intensité des rayons diffractés en fonction de la position angulaire (2θ), par des pics de diffraction (diffractogramme).

L'angle 2θ de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la structure cristalline de l'échantillon, donc à chaque phase cristalline correspond une signature unique ; c'est l'ensemble caractéristique de pics de diffraction. La comparaison de ces derniers avec la base de données qui fournit un fichier de référence J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) permet une caractérisation et une identification de la structure cristalline de toutes les phases présentes dans le matériau avec celles de la base de données de référence. Le dépouillement des diffractogrammes permet de suivre l'évolution d'une structure cristalline du matériau de base en fonction de différents types de traitement (mécanique, thermochimique...).

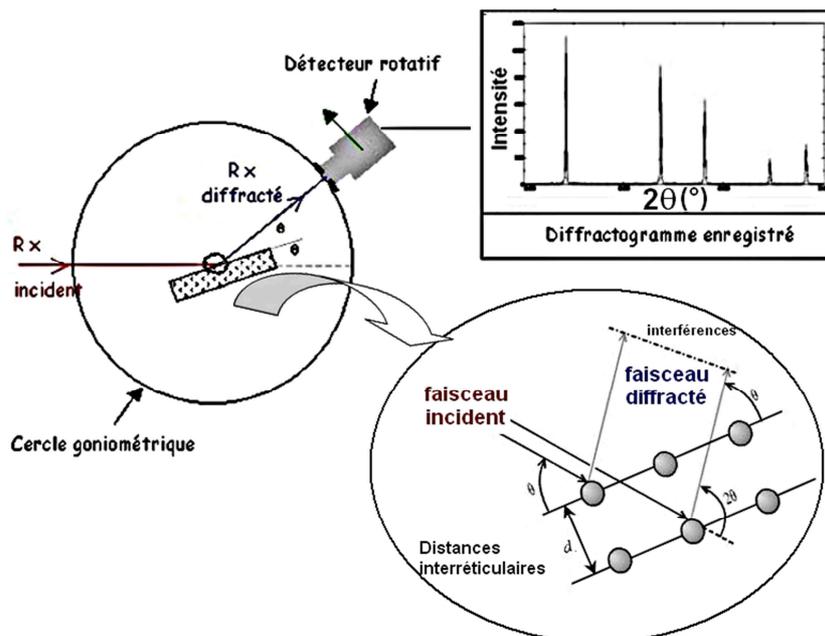


Figure A.4 : Schéma de principe de la technique d'analyse par diffraction des RX (DRX).

De plus, de la même manière que l'EBSD, la diffraction des rayons X, grâce à ses axes d'inclinaison φ (en rotation de 360°) et ψ ($\pm 90^\circ$), permet de caractériser la texture cristallographique. Cette technique consiste en la construction de figures de pôles, reposant sur la projection stéréographique des intensités diffractées par des familles de plans cristallographiques, dans toutes les directions de l'espace.

Outre l'analyse de s en configuration Bragg-Brentano, ce type d'appareil (Seifert PTS-3000) permet aussi d'accéder aux contraintes résiduelles. Ces analyses se basent sur le suivi des variations des distances interréticulaires d d'une famille de plans cristallins. Cette variation est proportionnelle à la contrainte produite par la variation de l'espace occupée suite à une action extérieure au matériau. Par exemple, lors de la nitruration plasma, la variation des distances interréticulaires Δd est engendrée par

l'implantation d'azote dans le matériau, qui produit une variation de l'espace occupé (expansion de la maille). Cela conduit à une variation de la position des pics diffractés $\Delta\theta$. En se reposant sur la loi des $\sin^2 \psi$ [Lu, 1996] ainsi que la différentiation de la loi de Bragg, les contraintes peuvent être liées à la déformation, à l'aide des équations de la mécanique des milieux continus (ci-dessous). La déformation est déduite à partir de la relation entre le déplacement des pics et la déformation normale aux plans réticulaires (à l'aide de la différentiation de la loi de Bragg).

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\varphi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} \text{Tr}(\sigma) = \frac{1}{2} S_2^* \sin^2 \psi + S_1^* \text{Tr}(\sigma) \quad (\text{A.2})$$

avec S_1 et S_2 les coefficients de proportionnalité qui dépendent du module de Young E et du coefficient de Poisson ν .

A.5 Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL)

La Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL ; GD-OES en anglais) permet d'analyser la composition chimique d'un échantillon, en se basant sur la spectroscopie d'émission optique. Durant la mesure, le matériau est pulvérisé de façon continue et uniforme. Cela consiste à appliquer une différence de potentiel entre l'anode et la surface de l'échantillon (cathode) sous une pression d'argon contrôlée (voir figure A.5).

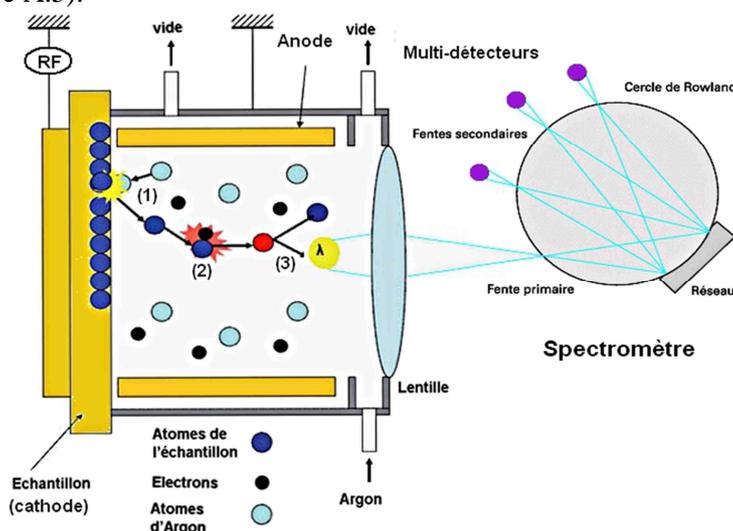


Figure A.5 : Schéma de principe du fonctionnement de la SDL d'après [Laude et Chapon, 2006].

Une tension continue est appliquée entre deux électrodes, l'échantillon faisant office de cathode et les parois de la cuve d'anode. Cela provoque une décharge luminescente, à l'origine de la formation d'un état plasmagène. Après cette décharge, des ions positifs générés par le plasma bombardent l'échantillon, attirés par le potentiel négatif, lui détachant des atomes qui se trouvent alors excités dans ce même plasma. Lorsque ces atomes reviennent à un état de moindre énergie, ils émettent des photons dont les longueurs d'onde sont caractéristiques des atomes d'origine. Dans la figure A.5, la phase (1) correspond à la pulvérisation par bombardement ionique de la surface de l'échantillon, ensuite la phase (2) consiste à l'excitation de l'atome dans le plasma. Elle est suivie de la phase (3) qui est une désexcitation radiative, c'est-à-dire l'émission d'un photon de longueur d'onde λ .

Le rayonnement émis est focalisé par une première fente, puis un réseau holographique la disperse en différentes longueurs d'ondes. Les fentes secondaires filtrent les raies sélectionnées, qui sont ensuite collectées par des photomultiplicateurs. Ces derniers, représentés par des points violets sur la figure A.5, transforment les signaux lumineux en signaux électriques. En suivant ces signaux électriques dans le temps, les profils de répartition des atomes peuvent être construits parce que l'intensité des raies caractéristiques des éléments est directement proportionnelle à la concentration de l'élément détecté dans l'échantillon, et varie en fonction de temps d'érosion. La proportionnalité est établie par un étalonnage de la concentration par rapport à l'intensité à la sortie du spectromètre, et du temps par rapport à la profondeur analysée par SDL.

A.6 Micro-dureté Vickers

La micro-dureté est la résistance qu'oppose un matériau à une force constante P exercée par l'intermédiaire d'un pénétrateur de forme pyramidale (pour les essais Vickers), pendant un temps donné (voir figure A.6). Sous l'action de P , des déformations élastiques ainsi que plastiques se produisent en laissant une empreinte pyramidale à base carrée dans l'échantillon. Plus la charge appliquée est élevée, plus la taille de l'empreinte est grande. La surface S est déduite à partir des diagonales d_1 et d_2 de l'empreinte, mesurée à l'aide d'un microscope optique. La dureté est alors inversement proportionnelle à la surface de l'empreinte et proportionnelle à la charge appliquée. La relation entre la diagonale et la profondeur de l'empreinte permet ensuite de déterminer la profondeur de la zone caractérisée.

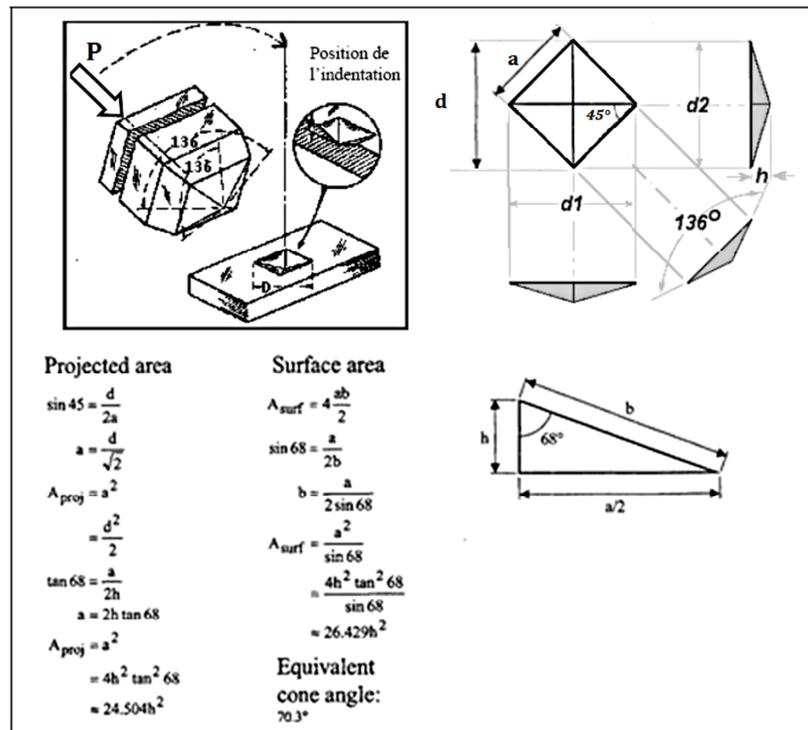


Figure A.6 : Schéma de l'indenteur Vickers ainsi que les relations entre la diagonale d et la profondeur de l'empreinte h .

A.7 L'interférométrie de Speckle et méthode du trou incrémentale

L'interférométrie de Speckle, plus couramment appelée ESPI (Electronic Speckle Pattern Interferometry) est une technique optique de mesure de déplacement surfacique sans contact. Le déplacement est obtenu lorsqu'on illumine avec un laser, une surface de rugosité supérieure à la longueur d'onde de ce dernier. L'interférométrie de Speckle est couplée à la méthode du trou incrémentale pour permettre la détermination du champ de déplacement induit par le perçage d'un trou dans la pièce analysée. En enlevant de la matière par le perçage, l'équilibre mécanique de la structure est modifié ce qui engendre un déplacement de la matière autour du trou.

La technique de Speckle repose sur le principe d'interférences entre deux faisceaux laser de longueur d'onde ~ 633 nm, comme le montre la figure A.7. Les propriétés de cohérence de ces deux faisceaux permettent d'accéder à la mesure des déplacements sans contact, avec une résolution de $0,1 \mu\text{m}$. Les enregistrements étant réalisés directement à l'aide d'une caméra CCD sur un ordinateur équipé d'un moniteur vidéo, il est possible de visualiser en temps réel les déplacements pendant l'application de la contrainte. Ici, après chaque profondeur de perçage, une image de la surface est enregistrée par la caméra. Elle permet d'enregistrer non seulement l'intensité mais aussi la variation de phase de Speckle (champ de grains speckle). Par la suite, la différence des deux images avant et après le perçage génère des franges qui contiennent les informations de déplacement entre les deux états de surface.

Ensuite, le traitement d'images (dérivation spatiale) à partir de la carte des déplacements issue de l'analyse des franges d'interférence et de leur évolution, permet d'accéder aux champs surfaciques de déformation. Ils sont obtenus par la soustraction de deux images de la surface de la structure, avant puis après le perçage (état non déformé et état déformé). Le tenseur des contraintes en tout point de la surface est alors déterminé à partir de la loi de comportement. La méthode nécessite de travailler sur une pièce rugueuse et diffusante pour résoudre les franges d'interférence. Pour plus de détails sur le phénomène du speckle, le lecteur pourra se reporter aux références [Jones et Wykes, 1989 – Rastogi, 2001].

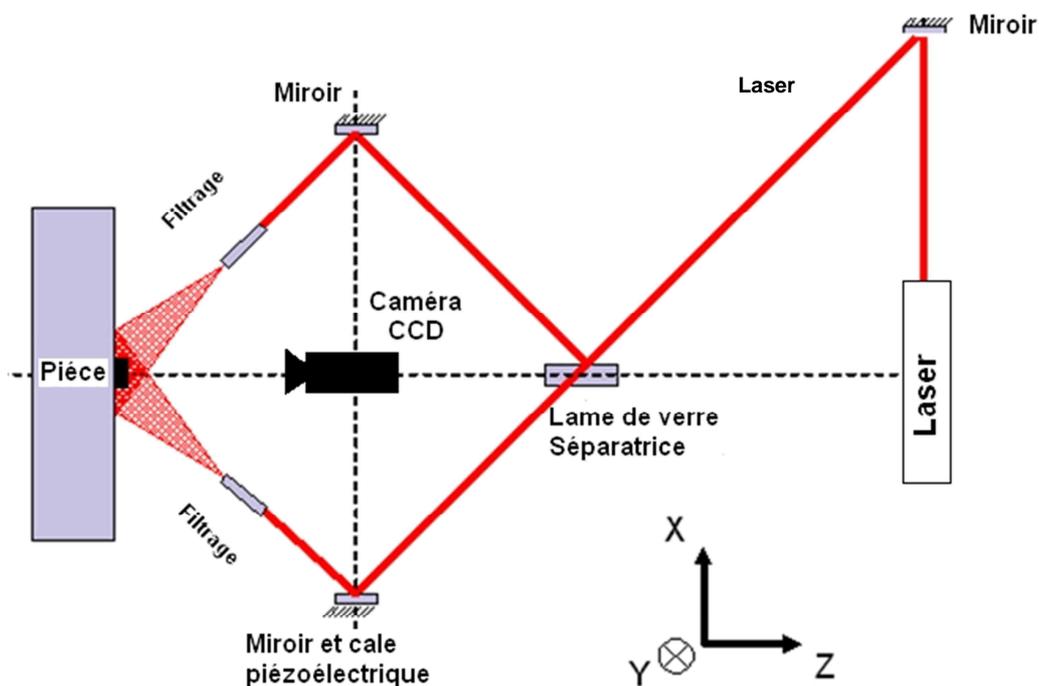


Figure A.7 : Schéma de principe de l'interféromètre utilisé.

Annexe B : Résultats des analyses par X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Afin d'analyser et d'identifier la nature exacte des formes chimiques (oxydes) formées sur les surfaces des échantillons traités (tableau III.1), les surfaces ont été caractérisées par XPS au CRITT-MDTS de Charleville-Mézières dans le cadre du projet NANOSURF.

B.1 Introduction

Dans la partie discussion du chapitre III.3.6, des observations micrographiques, des profils de concentration en titane et en azote ont été analysés et les surfaces des échantillons ont été caractérisées chimiquement par spectrométrie à dispersion en énergie des rayons X (MEB-EDS) pour les cinq échantillons traités présentés dans le tableau III.1. Dans cette partie, l'objectif est d'obtenir des informations complémentaires de celles présentées précédemment. L'idée est d'obtenir des valeurs quantitatives concernant la position en énergie des liaisons entre atomes présentes à la surface des échantillons. Par conséquent, des analyses XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été entreprises en réalisant des spectres de haute résolution des éléments détectés. Cette technique est basée sur la détection de photoélectrons éjectés suite à l'irradiation de la surface par un faisceau de rayons X. Ceci donne accès à des données quantitatives sur la composition des couches de surface à travers l'énergie de liaison des électrons collectés.

B.2 Équipement utilisé

L'appareil utilisé est un Escalab 250 (figure B.1) à haute résolution utilisant une source Al K α qui dispose d'une platine motorisée interfacée à un ordinateur et permettant l'analyse chimique de l'extrême surface des matériaux et de mémoriser la position d'un point d'analyse avec une précision de l'ordre du micron. Les zones à analyser sont visualisées au moyen d'une caméra optique. Un profil en profondeur (de 2 à 10 nm) permet le suivi d'un gradient de concentration. La limite de détection de l'appareil est de 0,05%.



Figure B.1 : ESCALAB 250 - CRITT MDTS.

En analysant les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon, cet appareil permet d'obtenir la composition élémentaire de la surface, une cartographie des éléments présents à la surface, la caractérisation des liaisons chimiques et un profil en profondeur (de 2 à 10 nm) pour le suivi de gradient de concentration.

B.3 Résultats et discussions

La surface de l'acier inoxydable a été analysée après chacune des trois étapes successives qui constituent le protocole de couplage des deux traitements. Plusieurs érosions ont été réalisées sur les cinq échantillons, et un spectre général a été enregistré pour chaque échantillon. Celui-ci permet d'identifier tous les éléments présents en surface. Les spectres se définissent comme suit :

-Axe des abscisses : énergie de liaison des électrons collectés. L'énergie de liaison de l'électron est spécifique de son atome émetteur.

-Axe des ordonnées : nombre d'électrons collectés en fonction de leur énergie de liaison. Chaque pic correspond donc à un élément atomique.

Pour identifier les éléments chimiques présents à la surface des échantillons et analyser la nature exacte des oxydes et des nitrures formés dans les conditions décrites précédemment, l'analyse XPS permet ainsi d'identifier les éléments chimiques présents à la surface des échantillons. En réalisant des spectres de haute résolution des éléments détectés, les énergies de liaison correspondantes peuvent être analysées et des hypothèses sur la nature des oxydes et des nitrures peuvent être proposées.

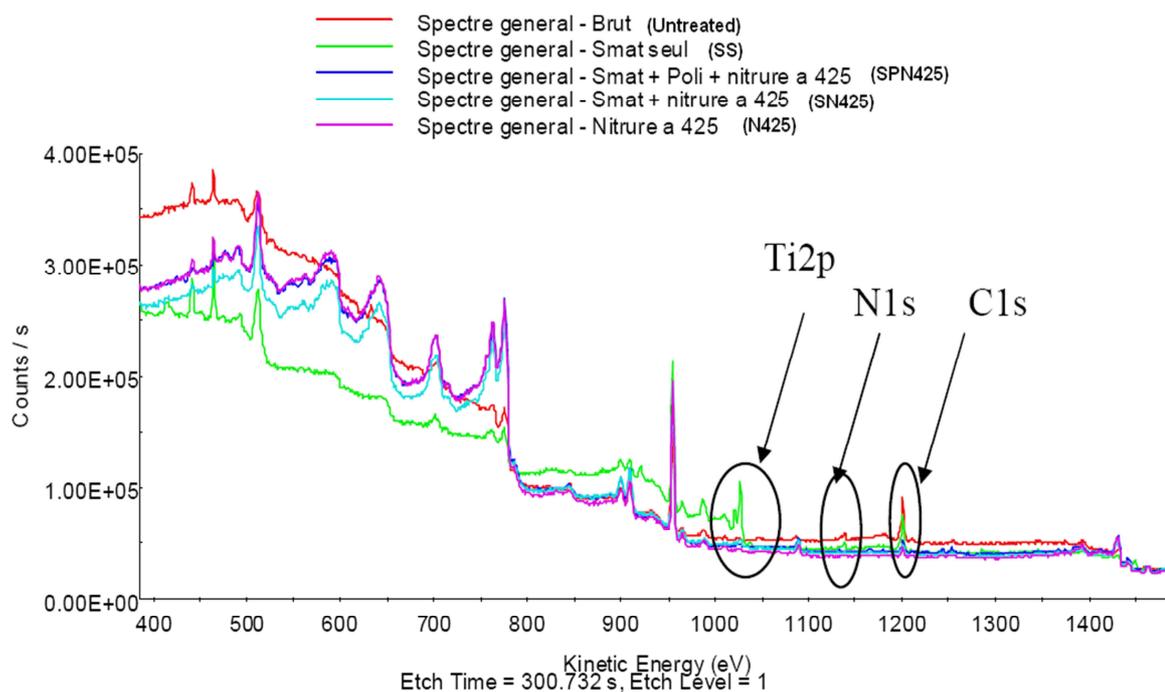


Figure B.2 : Comparaison des spectres généraux obtenus par XPS pour les cinq échantillons étudiés.

Les valeurs des énergies de liaison issue de chacun de ces échantillons ont permis la réalisation des différents spectres de la figure B.2. L'analyse des éléments détectés sur les cinq échantillons après les érosions a été effectuée en vue de vérifier la présence ou non d'oxydes et d'en déduire leurs profils de composition comme le montrent les spectres en fonction de l'énergie de liaison.

Le graphique de la figure B.2 montre une comparaison entre les différents spectres généraux englobant tous les éléments analysés pour les cinq échantillons étudiés. Outre la différence de teneur en éléments, on peut observer un pic de titane (Ti2p) pour l'échantillon SMATé seul, ce qui est en accord avec les analyses de composition obtenues par SDL dans le chapitre III. Ceci est confirmé par la composante caractéristique des électrons de l'oxyde de titane qui est relevée pour l'échantillon SMATé Seul. En ce qui concerne l'échantillon SN425, le pic correspondant au titane (identifiable par

les analyses précédentes) est difficile à détecter sur le spectre général réalisé par XPS. Ceci peut être expliqué par l'hétérogénéité de la contamination de surface, comme déjà présentée lors des observations micrographiques en surface de cet échantillon, qui révèlent une variation de couleur de surface (III.3.6).

En résumant, les résultats issus de ces analyses restent cohérents avec les tests de SDL et MEB-EDS. L'analyse des liaisons chimiques entre les éléments présents en surfaces confirme la présence de Ti sous forme d'oxyde métallique (TiO_2). Cet oxyde est très probablement le responsable du blocage de la diffusion de l'azote dans l'acier inoxydable suite au traitement SMAT.

Annexe C : Tribologie

C.1 Introduction

La tribologie est une discipline qui regroupe les sciences et les technologies qui s'intéressent aux interactions entre les surfaces en contact et en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle englobe les problèmes de contact, de frottement, d'usure et de lubrifications. La tribologie touche à plusieurs disciplines scientifiques, notamment à la mécanique des solides et de fluide, à la connaissance des matériaux, à la physique et aussi à la chimie, car il y a beaucoup d'actions physico-chimiques en surface. Dans cette Annexe C, différents aspect liés à l'usure et au frottement sont présentés pour faciliter l'analyse et la discussion des résultats pour le chapitre IV.

C.2 Différentes configurations de contact

Les contacts réels lors du frottement sont généralement complexes et souvent difficiles à définir. Par conséquence des géométries plus simples ainsi que faciles à analyser sont généralement choisies, notamment les trois configurations présentées dans la figure C.1. La surface réelle de contact change en fonction des géométries des corps en contact : plan (plan/plan), linéaire (cylindre/plan), ponctuel (sphère/sphère, sphère /plan...).

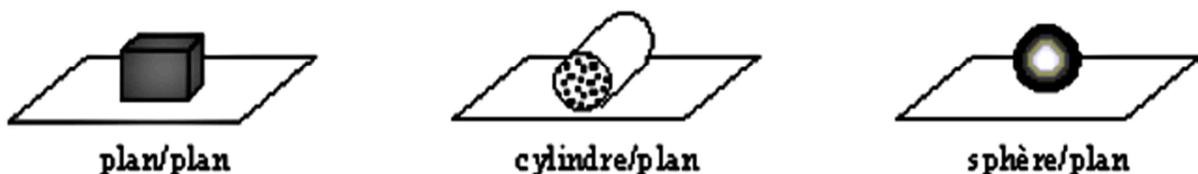


Figure C.1 : Configurations de contact [Merhaj, 2008].

Plusieurs types de banc d'essais standardisés existent pour représenter et étudier les systèmes réels de contact. Le tableau C.1 présente ces tribomètres les plus utilisés pour les tests d'usure et frottement. Les configurations de contact possèdent différents avantages et inconvénients. Notamment pour la configuration plan/plan les surface de contact restent constantes quelle que soit l'usure des interfaces. Par contre, la distribution de cisaillement se caractérise par une discontinuité en bordure de contact [Merhaj, 2008]. Pour ces raisons les deux autres configurations sont plus utilisées que la configuration plan/plan. Le contact sphère-plan est généralement le plus utilisé car il est plus simple à mettre en œuvre puisque il facilite la comparaison lors des études d'usure et de frottement. Le pion-disque est un des modèles de tribomètre les plus courants dans les laboratoires de par sa simplicité. Des informations plus complètes sur les différentes configurations de contact peuvent être trouvées dans [Chen et Richard, 2011].

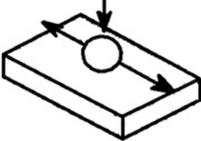
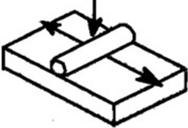
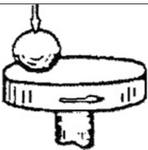
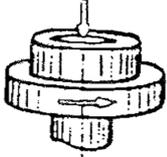
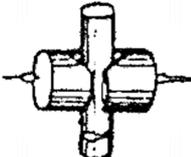
Tribomètre	Schéma	Contact	Caractéristique de test
Unidirectionnel alternatif Pion/Plan		Ponctuel	-Test adapté à l'analyse du matériau et du lubrifiant
Unidirectionnel alternatif Cylindre/Plan		Linéique	-Zone de traitement large - Test extrême pression avec montée en charge
Rotatif Pion/Plan		Ponctuel	-Test adapté à l'analyse du matériau et du lubrifiant
4 billes		Ponctuel à 3 points	-Test anti-usure à charge constante - Test extrême pression avec montée en charge
Rotatif Plan/Plan		Surfacique	-Large zone de frottement -Tests à chaud
Falex Pion/Blocs en vé		Linéique à 4 zones de contact	-Test anti-usure à charge constante -Test extrême pression avec montée en charge

Tableau C.1 : Exemple de tribomètres utilisés pour mesurer les performances tribologique d'après [Grossiord, 1998].

C.3 Mécanismes de frottement

Dans la littérature, il existe plusieurs approches développées pour essayer de décrire les différents phénomènes liés à la compréhension des mécanismes de coefficient de frottement. Dans ce domaine, il semble que Léonard de Vinci (1452-1519) a été le premier à rationaliser les phénomènes de frottement et à introduire un coefficient de frottement dans l'un de ses carnets récemment découvert (figure C.2) [Zambelli et Vincent, 1998]. Il dessinait des schémas de mécanisme et aurait constaté qu'il pouvait y avoir des résistances mécaniques, des frottements.

Cependant, grand nombre de ses inventions sont restées théoriques et certaines n'ont été réinventées que récemment. Par la suite, [Amontons, 1699] a évoqué l'indépendance entre la force de frottement et la surface de contact et surtout il a mis en évidence la première loi empirique qui présente une relation de proportionnalité entre la force de frottement et force appliquée. La définition du coefficient de frottement été complétée par la suite par [Euler, 1750] qui a évoqué une distinction entre le frottement statique et le frottement dynamique et d'angle de frottement.

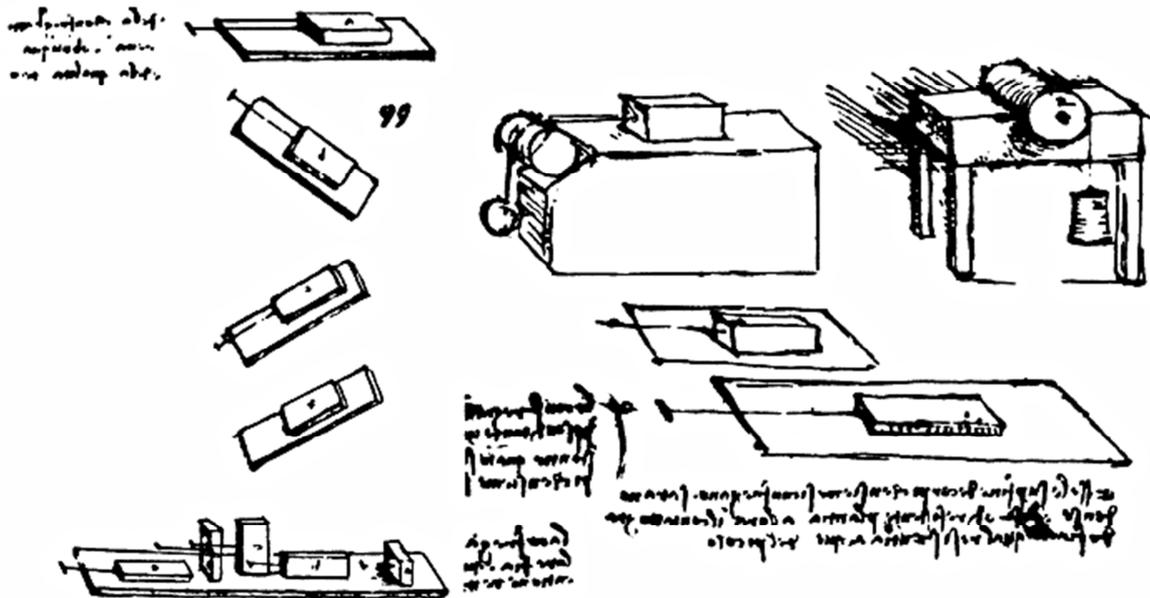


Figure C.2 : Dispositifs d'essais pour étudier le frottement, proposé par Léonard de Vinci [Wills, 1980].

Le domaine de la tribologie a été très marqué aussi par Coulomb (1736-1806). Ces travaux ont servi de référence pendant plus de 150 ans, en particulier avec la distinction entre le frottement de glissement et celui de roulement [Dawson, 1979]. D'ailleurs, dans son travail publié en 1782, il a conçu plusieurs dispositifs et a réalisé de nombreuses expériences sur l'influence de cinq paramètres (nature de matériaux, lubrifiant, surface de contact, charge appliquée et même le temps de repos pendant lequel les surfaces restent en contact avant l'expérience) sur le frottement de glissement et parfois sur le frottement de roulement. Plus tard, [Bowden et Tabor, 1958] ont élaboré une théorie pour expliquer le mécanisme de frottement en définissant la notion de surface réelle du contact, plus petite de l'aire définie auparavant par [Hertz, 1882] à travers son approche géométrique.

Après de nombreux travaux menés dans ce domaine et progressivement, l'introduction du phénomène d'adhésion dans les modèles tribologiques commence à s'opérer. En 1984, [Godet, 1984] a introduit dans son modèle la notion de troisième corps. Ce modèle est désormais unanimement accepté. Cette théorie permet aux mécaniciens, habitués à analyser le substrat et la surface des matériaux, d'étudier la dynamique de l'interface et si la présence de débris d'usure à l'interface du frottement peut effectivement modifier les mécanismes du contact. On parle d'interface solide-gaz, solide-liquide, solide-solide.

C.4 Les principaux modes d'usure

L'usure est définie en général par le mécanisme de dégradation de surface, avec ou sans détachement de matière, qui est une conséquence directe du frottement. La complexité du phénomène vient de la multitude des paramètres influençant le processus d'usure, notamment la topographie des surfaces, la géométrie des pièces, les propriétés mécaniques ainsi que les caractéristiques physico-chimiques résultant de l'environnement.

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles proposés afin de décrire et évaluer l'usure. Le plus connu est la loi d'Archard [Archard, 1953] qui donne une relation empirique entre le volume de matière enlevée en fonction du coefficient d'usure et de la force normale appliquée, la distance parcourue et la dureté des matériaux. Ils existent d'autres lois dérivées de celle d'Archard, voir section V.4.3.3.

D'une manière générale, l'usure subie par les pièces en contact et en mouvement relatif peut être décrite par trois phases, comme l'indique la figure C.3 :

- OA : usure rapide avec une vitesse d'usure régulièrement décroissante (rodage).
- AB : usure normale de fonctionnement (utilisation normale).
- BC : usure destructive avec une vitesse d'usure croissante (vieillesse rapide ou usure catastrophique).

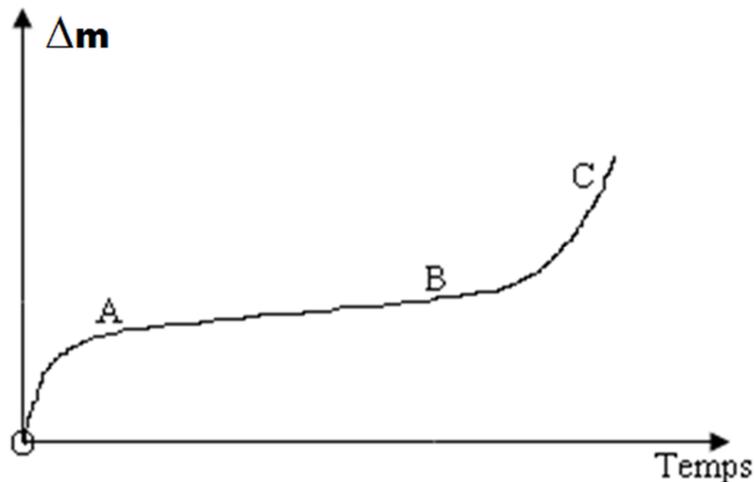


Figure C.3 : Perte de matière cumulée Δm en fonction du temps de fonctionnement.

Dans la partie suivante, les principaux mécanismes d'usure responsables de l'endommagement de surface sont présentés.

C.4.1 Usure par abrasion

L'usure abrasive est souvent définie comme étant l'endommagement par des aspérités ou des particules dures. On l'appelle aussi usure par formation de troisième corps, car elle est due aux aspérités qui se détachent de la surface par coupe. Comme illustré sur la figure C.4, ce mécanisme de dégradation initialement de deux corps devient rapidement de trois corps. Le troisième corps peut se trouver entre les deux surfaces en mouvement relatif ou il peut aussi se trouver encastré sur l'une des deux surfaces. Ce troisième corps qui est un débris d'usure est de forte dureté, ayant subi une forte déformation plastique (et donc écrouissage) avant la découpe.

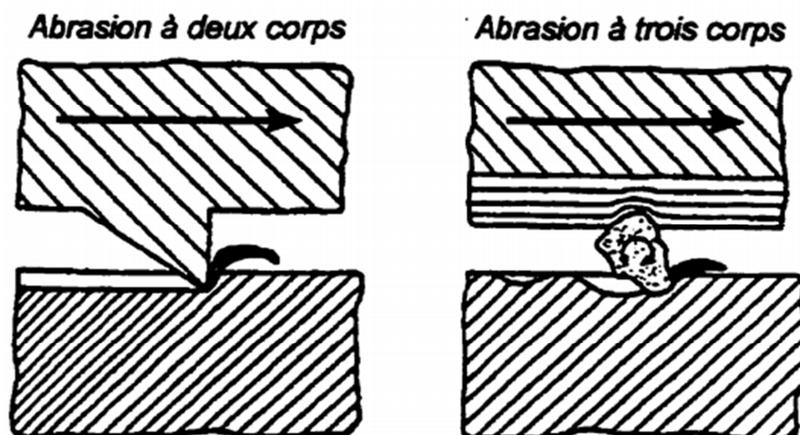


Figure C.4 : Mécanismes de l'usure abrasive à deux et à trois corps [Zum Gahar, 1987].

C.4.2 Usure par adhésion

L'usure par adhésion est caractérisée par le transfert de matière d'une surface à l'autre lors de leur mouvement relatif. Ce transfert est dû à la formation de microsoudures au niveau du contact. Ces microsoudures proviennent généralement du matériau le moins dur. L'usure par adhésion est donc définie lorsqu'il y a arrachement et ensuite collage des matériaux, comme illustré sur la figure C.5.

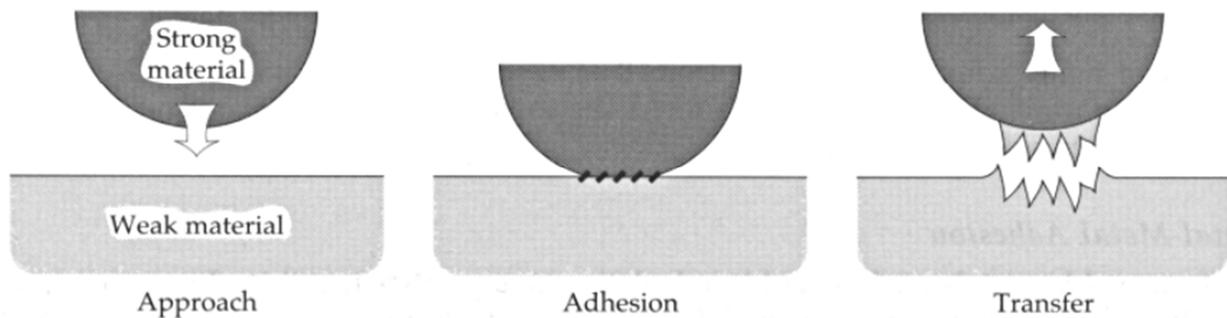


Figure C.5 : Transfert de matière par adhésion [Stachowiak et Batchelor, 2001].

C.4.3 Usure par fatigue

Lors de l'usure par fatigue, la combinaison des efforts cycliques avec l'augmentation locale de la température induit une déformation plastique qui peut provoquer des fissures au sein de pièces en mouvement. En général, la rupture par fissuration (ou mécanisme de délaminage) a lieu en sous-couche où les contraintes de cisaillement sont maximales d'après la théorie de Hertz [Hertz, 1882]. La figure C.6 illustre les mécanismes pouvant être à l'origine de l'usure par fatigue.

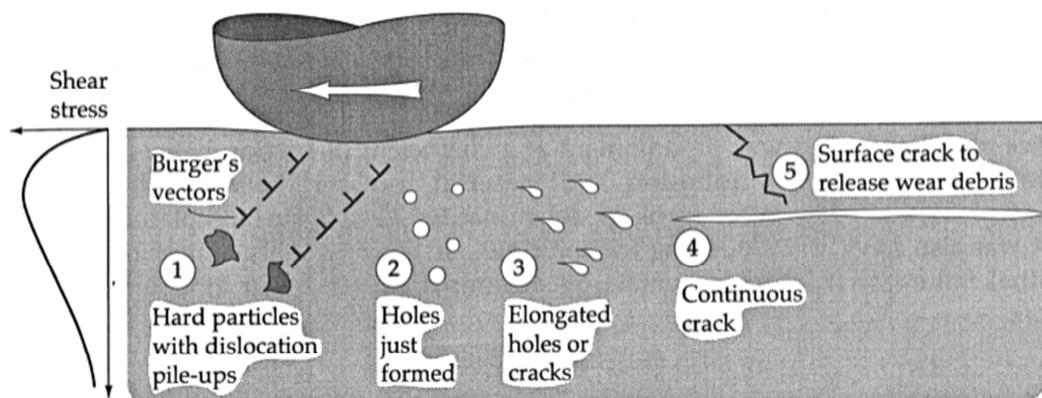


Figure C.6 : Mécanisme d'amorçage des fissures à partir des défauts ou d'impuretés [Stachowiak et Batchelor, 2001].

Lorsque la fissure est amorcée, elle peut se propager soit parallèlement à la surface, soit par la formation d'un cratère par la jonction des fissures (c'est l'écaillage ou la délaminage), comme le montre la figure C.7.

D'une manière générale, l'usure par délaminage (fatigue) est causée par trois facteurs :

- Facteurs mécaniques : la géométrie du contact, la courbure des surfaces, la vitesse de glissement, la pression de contact, la rugosité de surface et les conditions de lubrification ;
- Facteurs physico-chimiques : la nature de l'atmosphère ou du lubrifiant dans le contact et la compatibilité des surfaces antagonistes ;
- Facteurs métallurgiques : la microstructure des solides en contact et la stabilité de cette microstructure dans les conditions de chargement cyclique, la dureté superficielle, l'état inclusionnaire, la nature et la distribution des contraintes résiduelles.

C.4.4 Usure par réaction tribochimique

L'usure tribochimique (tribo-corrosion) est caractérisée par un effet conjugué des sollicitations mécaniques et de l'action d'un agent corrosif venant de l'environnement ou du lubrifiant. Il existe une interaction forte entre les deux. Lors des essais de frottement, l'ajout d'un agent corrosif accélère l'oxydation des aspérités enlevées pour produire des débris en général plus stables et plus durs comparés à ceux enlevés lors d'usure abrasive. Par conséquent, l'usure est accélérée par ces débris oxydés.

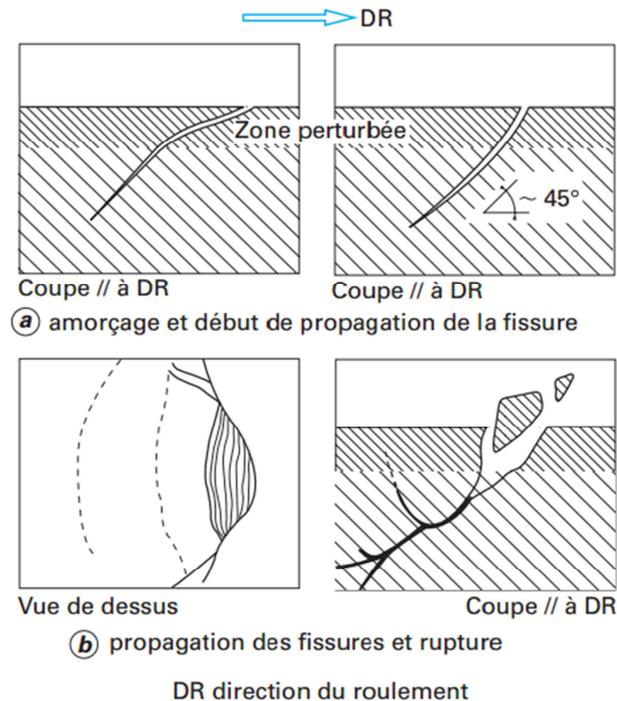


Figure C.7 : Propagation des fissures de fatigue [Ayel, 2004].

Annexe D : Comportement des éprouvettes « écroui » en fatigue en flexion rotative

Les essais de flexion rotative ont été réalisés au CRITT-MDTS de Charleville-Mézières et se sont déroulés en deux temps : une première série d'éprouvettes en acier 316L écroui a été testée, puis, après l'analyse des premiers résultats, un autre lot d'éprouvettes en acier recuit (hypertrempé) a été testé. Ces dernières ont été testées dans le but d'enlever tout écrouissage préalable au traitement SMAT et afin de bien mettre en évidence la différence entre les différents paramètres de traitements choisis. Les essais de fatigue sur les éprouvettes en acier inoxydable recuit (présentés dans la section IV.3.4.1) ont été réalisés dans les mêmes conditions que les tests réalisés sur l'acier écroui. En revanche, puisque le lot de matière de ce dernier (écroui) n'a pas le même état initial que celui utilisée partout ailleurs dans cette thèse, et par souci de lisibilité, les tests de flexion rotatives sur l'acier inoxydable écroui sont présentés dans cette annexe.

Ainsi, sur la figure D.1 les trois courbes de Wöhler obtenues pour l'acier inoxydable brut d'usinage et traité selon les conditions SL et SH sont présentées. D'après ces premiers résultats, aucune différence notable n'apparaît sur la limite de fatigue entre les trois conditions. En effet, la limite de fatigue pour le matériau brut d'usinage est estimée à $\sigma_D = 550$ MPa.

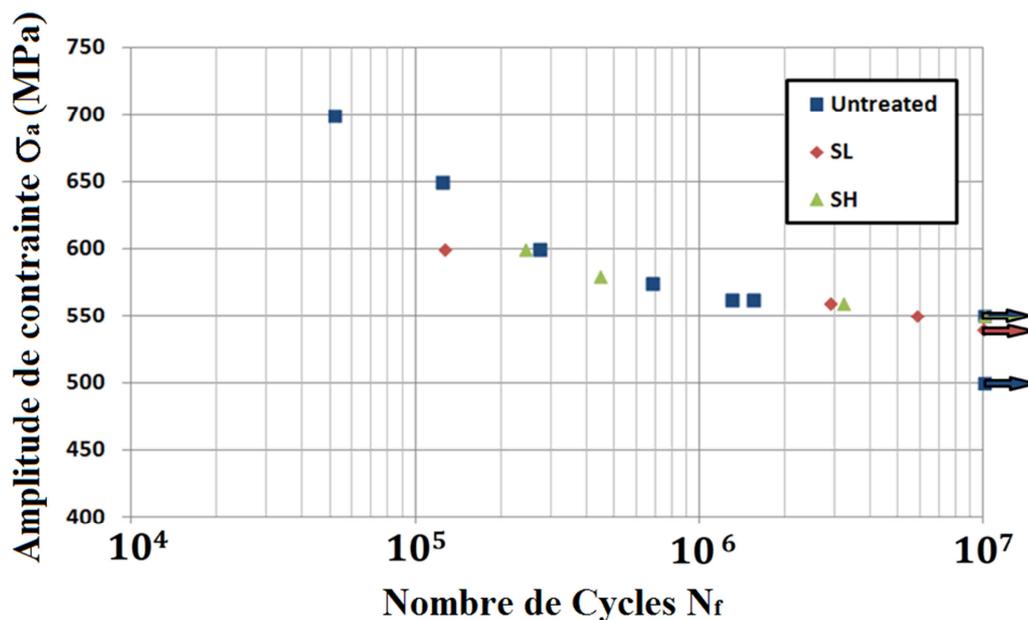


Figure D.1 : Courbes de Wöhler en flexion rotative pour l'acier inoxydable 316L (état écroui) traité par SMAT selon deux conditions différentes et la courbe du matériau brut d'usinage.

En revanche, pour les deux conditions de traitement SL et SH, les valeurs ont été estimées respectivement à 540 et 550 MPa. Par conséquent, les traitements SL et SH n'améliorent ni dégradent la limite de fatigue de l'acier. A priori, puisque le matériau était déjà écroui à l'état initial, il est possible que les conditions de traitement choisis (SL et SH) ne peuvent plus introduire des déformations plastique supplémentaires et qu'une phase de saturation est atteinte. Ou encore, cela peut être dû à l'augmentation de la rugosité (voir chapitre II) après les deux traitements SMAT qui cacherait l'effet bénéfique apporté par la nanostructure en surface [Bagherifard *et al.*, 2010].

Au cours de ce paragraphe le traitement SMAT ne permet pas d'améliorer la durée de vie de l'acier à l'état écroui mais ne la détériore pas non plus. En revanche, ceci est différent des résultats obtenus par [Roland *et al.*, 2006], présentés la partie étude bibliographique du chapitre V, mais cela pourrait être dû à la différence entre les deux aciers étudiés (état recuit et écroui – acier non biomédical pour Roland).

Mahdi CHEMKHI

Doctorat : Systèmes Mécaniques et Matériaux

Année 2014

Nanocristallisation superficielle couplée à la nitruration plasma pour augmenter les propriétés de fatigue et d'usure d'alliages métalliques

Le couplage des traitements de surface mécaniques et thermochimiques a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. L'objectif d'un tel couplage est l'amélioration des cinétiques de diffusion d'espèces chimiques résultant en une augmentation des profondeurs de diffusion, et/ou une diminution de la température du traitement thermochimique sur les matériaux prétraités mécaniquement. Dans cette thèse, le procédé SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) de nanocristallisation superficielle par déformation plastique sévère a été combiné avec la nitruration plasma sur un acier inoxydable 316L de qualité médicale. Ce procédé duplex permet une amélioration notable sur la capacité de diffusion de l'azote sous la surface de l'acier SMATé. Une étape intermédiaire entre le SMAT et la nitruration plasma a été proposée ; son rôle significatif pour la diffusion de l'azote a été démontré. Ainsi, la comparaison des résultats obtenus après la nitruration plasma sur les échantillons SMATés avec ceux uniquement nitrurés a permis de constater une augmentation jusqu'à 60% de l'épaisseur des couches nitrurées. Par ailleurs, de nombreux moyens de caractérisation ont été mis en œuvre à travers divers essais mécaniques de fatigue et de tribologie. Un modèle numérique multi-échelle de diffusion a également été développé pour simuler les profils de concentration d'azote après traitement duplex. Les profils de concentration d'azote simulés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : traitements de surface – nitruration - matériaux nanostructurés - acier inoxydable austénitique - analyse multiéchelle – simulation - usure (mécanique), matériaux fatigue.

Improving Fatigue and Wear Properties of Metallic Alloys by Combining Superficial Nanocrystallisation with Plasma Nitriding

Coupled mechanical and thermochemical surface treatments have been the subject of much research effort in recent years. The goal of such a coupling is to improve diffusion kinetics leading to increased penetration depths, and/or to decrease the treatment temperature for mechanically pretreated materials. In this work, SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment), used to refine the grain size by severe plastic deformation, is combined with plasma nitriding of a 316L medical-grade stainless steel. This duplex process significantly improves nitrogen diffusion. An intermediate treatment between SMAT and plasma nitriding is also proposed and its significant effect on the nitrogen diffusion is demonstrated. Comparisons between nitrided-only samples and duplex-treated samples have shown up to 60% increase of the nitrided layer thickness. In order to better understand the link between the generated microstructures and the mechanical fatigue and tribological responses, the samples have been characterised by many different techniques. Also, a multiscale numerical model of the diffusion process is proposed in order to simulate the nitrogen concentration profiles after duplex treatment. The simulated and experimental profiles correspond rather well.

Keywords: surface treatment – nitriding - nanostructured materials - austenitic stainless steel - scale transition – simulation - mechanical wear – materials, fatigue.

Thèse réalisée en partenariat entre :

