

Caractérisation de l'acier inoxydable après trempe superficielle à basse température

Thomas Christiansen et
Marcel A. J. Somers

STR UCT URE

Revue de
Matérialographie
Struers
9/2006



Struers

Rédaction:

Knud Foldschack (responsable)
Bente Freiberg
Michael Rückert

e-Structure est distribué aux lecteurs dans le domaine de la métallographie.

Struers A/S

Pederstrupvej 84
DK-2750 Ballerup
Danemark

Téléphone +45 44 600 800
Télécopie: +45 44 600 801
e-mail: application@struers.dk
Internet: www.struers.com

Nos lecteurs sont invités à nous envoyer leurs contributions écrites sur la préparation des échantillons métallographiques, minéralogiques et céramiques ou sur tous sujets y relatifs.

Les articles que nous jugerons pertinents seront publiés gratuitement dans Structure avec toutes les illustrations les accompagnant en noir et blanc ou en couleur.

Les articles devront être adressés à la rédaction de Structure, imprimés sur papier ou gardés sur disquette. Si un article est envoyé sur disquette, le texte et les images devront être gardés en mémoire sur fichiers séparés.

Nous préférons les formats suivants:

Texte: MS Word

Images: TIF ou JPG en haute définition

Dessins: Corell Draw (CDR 10 ou antérieure)

ou Adobe Illustrator (AI 9 ou antérieure)

Caractérisation de l'acier inoxydable après trempe superficielle à basse température

*Thomas Christiansen, tc@ipl.dtu.dk et
Marcel A. J. Somers, somers@ipl.dtu.dk*

*Université Technique du Danemark,
Département d'ingénierie des procédés de fabrication et gestion
Kemitorvet b. 204
DK-2800 Kgs. Lyngby
Danemark*

1. Introduction

L'acier inoxydable est un matériau très largement utilisé dans les applications où la résistance à la corrosion est un facteur important. Les aciers inoxydables ont une nature résistante à la corrosion, découlant de la présence de l'élément d'alliage Cr, formant une couche passive très stable protégeant l'acier. Malheureusement, l'acier inoxydable subit une usure considérable, par exemple des rayures, mettant une entrave à une applicabilité plus étendue du matériau et pouvant causer des problèmes dans les applications existantes. La pratique courante permettant l'amélioration des propriétés de surface des aciers, en matière d'usure, implique un traitement de surface. Les traitements thermo-chimiques gazeux traditionnels pour les traitements de surface sont, de façon typique, accomplis en gaz de support de carbone et/ou de azote, et sont généralement associés aux températures supérieures à 773 K, par exemple, la nitruration, la carburation et la nitrocarburation. L'amélioration des propriétés d'usure (et de dureté) va dépendre du développement d'une couche de combinaison et d'une couche de diffusion sous-jacente dans la région superficielle adjacente à l'échantillon. Cependant, l'acier inoxydable pose deux problèmes sous ce rapport: premièrement, il est difficile de durcir la surface par traitement thermo-chimique gazeux, car la couche passive naturelle est impénétrable par les atomes de azote et de carbone; deuxièmement, le traitement thermo-chimique gazeux (traditionnel) est associé à une perte de résistance à la corrosion, car le azote et le carbone réagissent au chrome pour former des carbures/nitrides, rééti-rant ainsi le chrome de la solution solide. En conséquence, le durcissement superficielle de l'acier inoxydable par traitement thermo-chimique a été considéré comme mauvaise pratique, ou comme un compromis entre propriétés corrosives et propriétés tribologiques, vu que le traitement de surface diminue invariablement la résistance à la corrosion.

Au milieu des années 80, l'on s'est aperçu qu'à des températures inférieures à environ 723 K, il était possible de dissoudre de grandes quantités de azote ou de carbone dans l'acier inoxydable par nitruration ou carburation par plasma. Les structures de surface de l'acier inoxydable obtenues après traitement au plasma se sont montrées exceptionnellement résistantes à l'usure et leur résistance à la corrosion est restée non-altérée ou même améliorée. Les techniques basées sur le plasma/ l'implantation résolvent le problème de l'impénétrabilité de la couche passive, vu que la couche d'oxyde est éliminée par pulvérisation comme

partie intégrante du processus. Cependant, les techniques basées sur le plasma/l'implantation souffrent, en particulier, des propriétés thermodynamiques et des contraintes mal définies sur la géométrie de l'échantillon. Les processus thermochimiques gazeux ne subissent pas de tels désavantages.

Le facteur microstructurel responsable de la combinaison très demandée de performances excellentes en matière de corrosion et d'usure est la dite austénite expansée, γ_x ($X=N,C$), jusqu'à présent également connue comme la phase S [1,2,3]. L'austénite expansée sans nitrures/carbures est obtenue lorsque des quantités élevées de azote atomique et/ou de carbone sont dissoutes dans l'acier inoxydable à des températures inférieures à 723 K pour le azote et à environ 823 K pour le carbone. Les atomes de azote/de carbone sont présumés résider dans les interstices octaédriques du réseau cubique à face centrée [3]. L'ordre à longue portée parmi les atomes de azote/de carbone n'a, jusqu'à présent, pas été confirmé grâce aux techniques de diffraction des rayons X. De façon typique, le contenu en azote dans l'austénite expansée s'étend de 20 à 30 % at. N; le contenu en carbone va de 5 à 12 % at. C [4,5,6]. Quant au taux N:Cr l'ordre d'homogénéité de l'austénite expansée au azote s'étend d'environ 1:1 à 3:1 [7]. L'austénite expansée est métastable et a tendance à développer des carbures/nitrures de chrome [8,9,10]. Le contenu interstitiel élevé du C/N est obtenu en raison de l'affinité relativement forte des atomes Cr avec les atomes N et (à moindre degré) avec les atomes C, menant à un ordre à courte portée anticipé de Cr et N/C. En raison de la faible mobilité des atomes Cr, comparé aux atomes N/C interstitiels à des températures de traitement thermique faibles, les carbures/nitrures de chrome ne sont précipités qu'après de longs délais d'exposition et le N/C est maintenu en solution solide par les "pièges" du Cr.

Des valeurs de dureté atteignant 1700 HV ont été rapportées pour l'acier inoxydable austénitique [11,12]; le mécanisme de renforcement n'a pas encore été élucidé. Le plus probable est que la solution solide durcissant par le contenu élevé d'atomes interstitiels soit dominante; l'accumulation d'une densité de défaut d'empilement prononcée dans l'austénite peut contribuer au renforcement.

Des réductions d'usure spectaculaires de plusieurs décades ont été rapportées pour les aciers inoxydables nitrurés dans les conditions où l'austénite expansée se développe [13,14]. Dans le pire des cas, les propriétés électrochimiques restent non altérées, mais elles peuvent être améliorées, en particulier au niveau du potentiel de rupture [15,16].

Récemment, un pré-traitement ex-situ de l'acier inoxydable a été développé, permettant une nitruration et/ou une carburation gazeuses subséquentes à basse température et une formation contrôlée d'une couche d'austénite expansée [17]. Ce pré-traitement entraîne l'élimination superficielle de la couche d'oxyde passive et le dépôt d'une mince couche ca-

talytique mesurable en nanomètres, par exemple du Ni. Le rôle de cette couche catalytique est double: empêcher la repassivation superficielle en acier inoxydable et catalyser la dissociation des espèces de gaz à la surface, favorisant ainsi la cinétique superficielle et permettant un traitement à des températures plus basses.

Cet article clarifie les possibilités de cette méthode nouvellement développée pour le traitement thermochimique gazeux.

2. Expériences

Un travail expérimental a été accompli sur des échantillons représentatifs de quelques millimètres et des films minces de quelques micromètres.

Les films minces ont été appliqués pour les expériences de nitruration, c'est à dire pour synthétiser l'austénite expansée homogène.

Les compositions (nominelles) des échantillons d'acier inoxydable représentatifs examinés sont indiquées au Tableau 1 et les compositions des minces films d'acier inoxydable homologués sont indiquées au Tableau 2.

Les échantillons représentatifs ont été tranchés en disques, généralement d'un diamètre de 13 mm et une épaisseur de 2-3 mm, puis ils ont été prépoli/polis au papier abrasif/pâte diamantée à grains de plus en plus fins (voir plus bas, la préparation pour la microscopie à lumière réfléchie). Tous les échantillons n'ont pas été polis à la pâte diamantée; SAF 2507 n'a été ni prépoli, ni poli. Le mince film d'acier inoxydable a été austénitisé à 1343 K en H₂ pur. Lors de l'austénitisation, la martensite créée par la déformation, introduite par le laminage à froid lors de la fabrication des feuilles, a été intégralement transformée en austénite.

Les échantillons de feuilles minces et représentatifs ont été prétraités pour permettre un traitement thermochimique gazeux en atmosphère contenant du carbone et/ou du azote [17].

La nitruration a eu lieu dans des mélanges de NH₃ et H₂ (et un petit

Alliage	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Autre	Fe
AISI 304	2	1	18-20	8-10.5	-	-	Équilibre
AISI 316	2	1	16-18	10-14	2.00-3.00	-	Équilibre
AISI 329	1	0.75	23-28	2.50-5.00	1.00-2.00	-	Équilibre
SAF 2507	1.20	0.80	25.00	7.00	4.00	N: 0.30	Équilibre
Uddeholm Corrax®	0.30	0.30	12.00	9.20	1.40	Al: 1.6	Équilibre
Sandvik Nanoflex®	0.50	0.50	12.00	9.00	4.00	Cu: 2.00 Ti: 0.90 Al: 0.40	Équilibre

Tableau 1: Composition nominale des aciers inoxydables de masse examinés en % par poids.

Alliage	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
AISI 304L	19.45	9.49	0	1.17	0.98	Équilibre
AISI 316L	18.93	13.55	1.69	1.76	0.62	Équilibre

Tableau 2: Composition de feuilles minces d'acier inoxydable en % atomique. Les compositions ont été certifiées par Sandvik Materials Technology

écoulement de N_2 dans la thermobalance), les pressions partielles de H_2 et NH_3 déterminent le dit potentiel de nitruration, $K_N = p_{NH_3} / p_{H_2}^{3/2}$; la dimension du potentiel de nitruration est de $^{-1/2}$ bar. La carburation a été accomplie dans des mélanges de CO et H_2 , les pressions partielles de CO et H_2 sont contenues dans le potentiel dit de carburation, $K_C = p_{CO} p_{H_2} / p_{H_2O}$; la dimension du potentiel de carburation est en bar. Vu que la pression partielle du H_2O n'a pas été ajustée et reste donc inconnue, le potentiel de carburation n'est pas connu. Dans le cas spécial d'une carburation dans 100% de CO, le potentiel de carburation correspond à l'infini, pourvu qu'il n'y ait pas de suie qui se forme lors de la carburation, ce qui réduirait à 1 l'activité du carbone imposée sur la surface en acier inoxydable (en faisant référence au graphite). La nitrocarburation a eu lieu dans une atmosphère de NH_3 , C_3H_6 , H_2 et N_2 .

Un analyseur thermique Netzsch STA 449C capable d'effectuer une analyse différentielle et thermogravimétrique simultanément a été utilisé pour le traitement thermo-chimique et l'analyse thermique. Occasionnellement, un four construit sur mesure avec 6 zones de réchauffement a été employé pour le traitement thermo-chimique.

Les échantillons traités thermo-chimiquement ont été tronçonnés à la transversale et enrobés à chaud dans la Prontopress de Struers. La résine noire DuroFast de Struers a été utilisée pour l'enrobage à chaud pour une netteté des bords optimale. La procédure d'enrobage à chaud consiste d'un pré-chauffage sans pression pendant 4 minutes (453 K), suivi d'un chauffage à une pression de 20 kN/zone d'enrobage pendant 6 minutes (453 K), et finalement de 5 minutes de refroidissement. Le prépolissage et le polissage ont été accomplis sur Abramin de Struers. La procédure de préparation métallographique est indiquée au Tableau 3. Le réactif d'attaque employé pour révéler la microstructure dans l'acier inoxydable austénitique et duplex était une solution nouvellement mélangée de 50 % vol. HCl, 25 % vol. HNO_3 et 25 % vol. H_2O . L'attaque a duré de 10 à 25 secondes à température ambiante. Les aciers inoxydables durcis par précipitation ont été attaqués au réactif d'attaque de Kalling no.1 (100 ml d'éthanol, 100 ml de HCl 32%, 100 ml de H_2O et 4,5 g de $CuCl_2$) pendant 3 à 4 secondes à température ambiante. Un microscope à lumière réfléchie Neophot 30 (Carl Zeiss), équipé d'une caméra CCD Photometrics nous a permis de recoder les micrographies numériques.

Les empreintes de microdureté ont été accomplies sur un Neophot 32 (Carl Zeiss) équipé d'un appareil de test de la microdureté Hanemann de Carl Zeiss. Une charge

Tableau 3: Procédure pour la préparation métallographique

Prépolissage sur papier SiC					
Grain	t/m	Force (max.)		Temps [min.]	
120	125	150 N / 3 échantillons		A la zone de travail	
220	125	150 N / 3 échantillons		3	
320	125	150 N / 3 échantillons		3	
500	125	150 N / 3 échantillons		3	
1000	125	150 N / 3 échantillons		3	
2400	125	150 N / 3 échantillons		3	
4000	125	150 N / 3 échantillons		3	
Polissage aux diamants polycristallins					
Drap	DP-Suspension P	Lubrifiant	t/m	Force (max.)	Temps [min.]
DP-Mol	3 μm	Vert	125	150 N / 3 échantillons	3
DP-Nap	1 μm	Vert	125	150 N / 3 échantillons	3

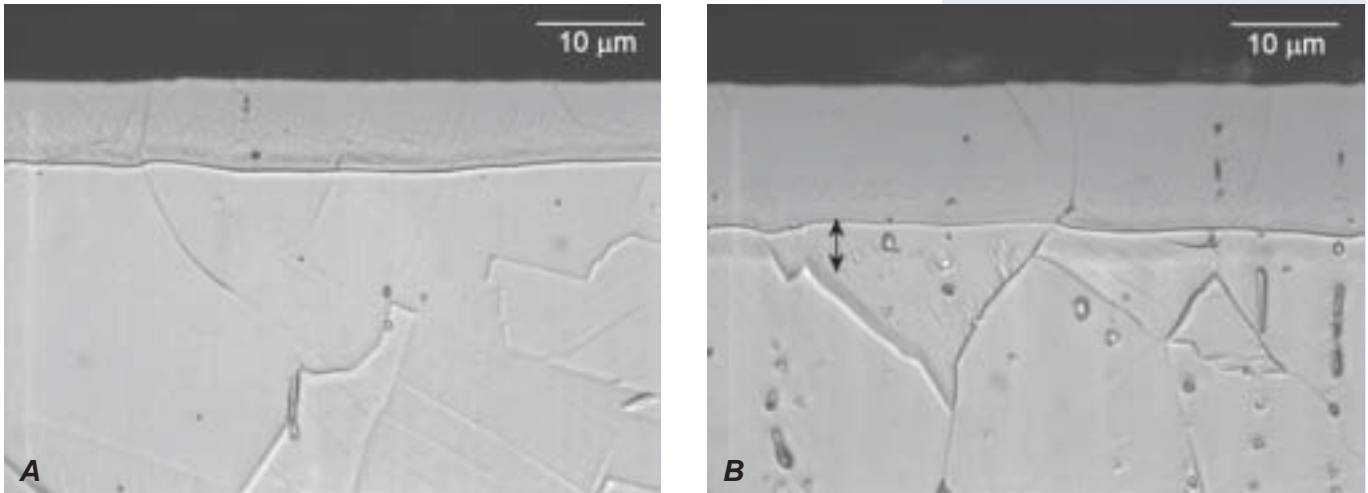


Fig.1: Micrographies de l'AISI 316 nitruré (718 K / 22 h). A) $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$ et B) $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$

de 6,25 g a été utilisée. Des micrographies des empreintes ont été prises à la lumière monochromatique polarisée et un objectif à immersion homogène de 100x sur le Neophot 30 sus-mentionné. La longueur des diagonales des empreintes a été mesurée à partir des micrographies enregistrées numériquement.

Un diffractomètre à rayons X Bruker AXS D8, équipé d'une anode Cr et d'un jeu de miroirs Göbel dans le faisceau incident a servi pour l'identification des phases cristallographiques présentes dans les échantillons et pour la détermination de la déformation sous charge du réseau (causée par la contrainte résiduelle).

3. Résultats et discussion

3.1. Acier inoxydable austénitique AISI 304 & AISI 316

3.1.1. Nituration

Les aciers inoxydables austénitiques sont les nuances d'acier les plus communément utilisées, particulièrement les nuances d'acier AISI 304 et AISI 316. La différence majeure entre AISI 304 et AISI 316 est la présence de l'élément d'alliage de Mo dans ce dernier; le Mo garantit une plus grande résistance à la corrosion, en particulier dans les atmosphères contenant du chlorure. Les microstructures obtenues après la nituration gazeuse du AISI 316 à 718 K à deux potentiels de nituration différents – mais dans des conditions autrement identiques - sont illustrées à la Fig.1. La région adjacente à la surface est transformée en γ_N après nituration. Le poli miroir des surfaces non-traitées a été préservé après la nituration. De façon évidente, le développement du γ_N dépend fortement du potentiel de nituration appliqué, en particulier lorsque l'on prend en considération l'épaisseur de la couche. Si toutefois l'équilibre localisé entre le azote dans le mélange de gaz et le azote à l'état solide (à la

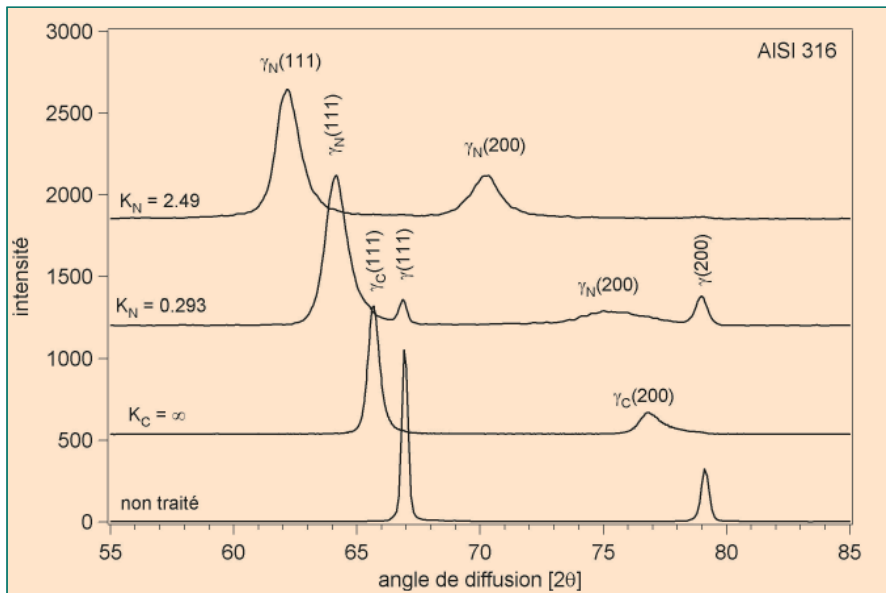


Fig. 2: Diffractogrammes aux rayons X d'AISI 316 nitruré et carburé, mesuré avec radiation Cr K_N . Nitruration: 22 h / 718 K avec les potentiels de nitruration $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$ et $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$. Carburage: 6 h. / 780 K / $K_C = \infty$.

surface), en utilisant un potentiel de nitruration plus élevé, correspond à un contenu en azote plus élevé à l'état solide [7]. En conséquence, une énergie motrice plus élevée pour une diffusion vers l'intérieur du azote est obtenue. Les couches de γ_N apparaissent pratiquement sans particularités, alors que le substrat de l'austénite contient des particularités microstructurelles bien distinctes, à savoir les limites de grains. Cette différence d'aspect est causée par une attaque sélective du substrat, c'est à dire que γ_N a un potentiel électrochimique plus élevé que le substrat austénitique exempt de azote. Ce qui semble être une limite de phase parallèle à la surface n'est en fait qu'une interface aigue causée par une attaque sélective. La constitution à phase unique superficielle modifiée est observable au microscope; les limites de grains sont discernables dans l'austénite expansée proche de l'interface du substrat – s'atténuant lentement à l'approche superficielle et au fur et à mesure de l'augmentation du contenu en azote (ceci n'est pas observable à la Fig.1A). La microstructure à la Fig.1B affiche une particularité intéressante à l'interface γ_N / austénite (indiquée): une zone de quelques microns clairement visible est représentée, qui n'est pas un artefact causé par l'attaque. Cela pourrait être expliqué par le produit de solubilité pour le captage du azote par le chrome. Une petite quantité de azote peut être dissoute dans l'austénite avant qu'ait lieu le captage du azote par le chrome, c'est

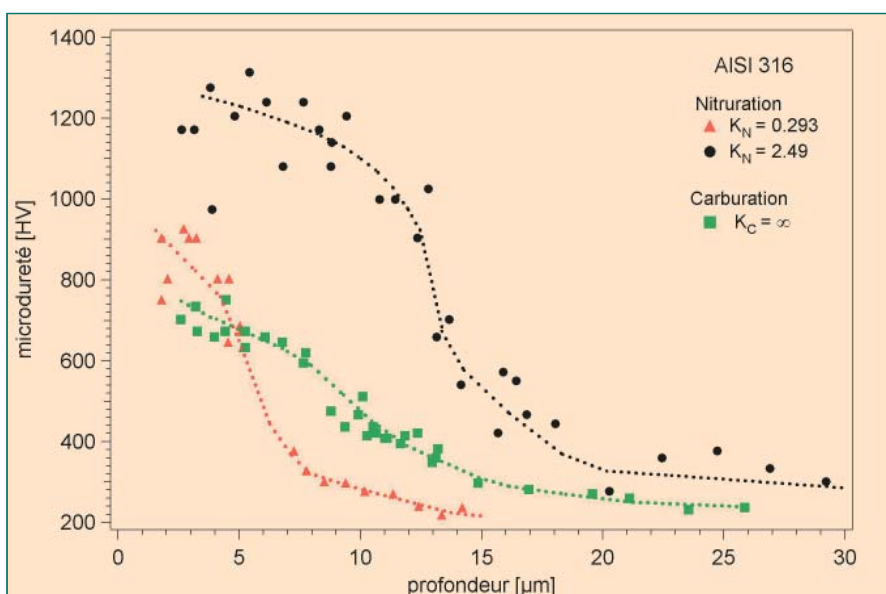


Fig. 3: Profils de dureté-profondeur de l'AISI 316 nitruré et carburé.

Nitruration: 22 h / 718 K avec les potentiels de nitruration $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$ et $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$; la dureté superficielle mesurée par empreinte dans la surface était de 1417 HV et 1585 HV pour $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$ et $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$, respectivement.

Carburage: 6h / 780 K / $K_C = \infty$; la dureté superficielle mesurée par empreinte à la surface était de 926 HV. Des lignes ont été tracées pour guider le regard.

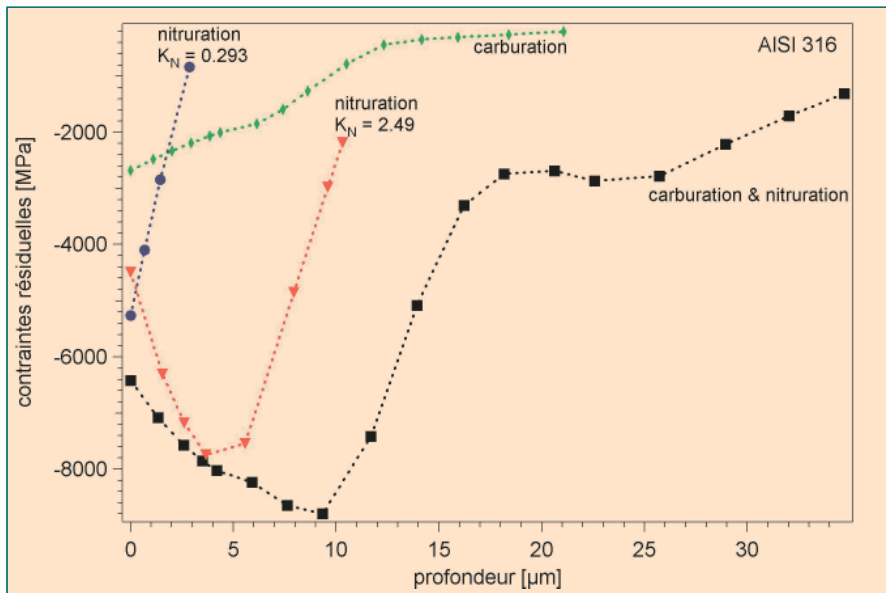


Fig. 4: Profils de contrainte résiduelle pour les couches de γ_N et γ_C dans l'AISI 316 obtenu par diffraction aux rayons X. Carburation: 793 K / 2,5 h / 90% CO+10% H₂. Nitruration: 22 h / 718 K avec les potentiels de nitruration $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$ et $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$. Carburation et nitruration: 793 K / 2 h / 30% CO + 70% H₂ et 713 K / 23 h / $K_N = 1,14$.

à dire avant que le produit de solubilité soit excédé. En conséquence, la zone observée est probablement de l'austénite avec un contenu faible en azote. Lorsque le produit de solubilité est excédé, le captage se produit et un soudain accroissement de la concentration a lieu, visible comme la "limite" aigue observée dans les micrographies.

L'analyse par diffraction aux rayons X a montré que le contenu en azote était considérablement plus élevé dans l'échantillon nitruré au potentiel de nitruration le plus élevé (Fig.2). Une comparaison des diffractogrammes des échantillons nitrurés et celui du matériau non-traité montre clairement que les réflexions de Bragg (crêtes) sont déplacés d'angles 2θ plus bas. Ceci est causé – principalement – par une dissolution du azote causant une dilatation du réseau f.c.c. – craquage catalytique - (de là le nom d'austénite expansée), bien que la contrainte résiduelle et les défauts d'empilement ont également un rôle à jouer à ce niveau. En conséquence, le contenu en azote le plus élevé se trouve dans l'échantillon nitruré au potentiel de nitruration le plus élevé. Les crêtes provenant du substrat austénitique sont visibles dans l'échantillon nitruré à $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$, indiquant ainsi que l'épaisseur de la couche γ_N n'est pas aussi grosse que pour l'échantillon nitruré à $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$. L'élargissement des crêtes pour les échantillons nitrurés est une conséquence du gradient de concentration du azote dans le volume analysé et une densité élevée prévisible des défauts microstructuraux dans la couche de γ_N , c'est à dire les défauts d'empilement, les dislocations, etc.

Les profils de dureté-profondeur représentés à la Fig. 3 montrent une grande différence entre les échantillons nitrurés à différents potentiels de nitruration en terme de dureté et de profondeur maximum. Cependant, les formes des profils sont similaires: un léger décroissement à proximité superficielle, suivi d'une chute nette de la dureté à une position proche de l'interface "couche/substrat" (Fig. 3). Pour un potentiel de nitruration de $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$ la dureté chute d'environ 1000 HV à 500 HV en quelques micromètres. Les valeurs de dureté mesurées directement à la surface avec la même charge donnent 1585 HV et 1417 HV pour $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$ et $K_N = 0,293 \text{ bar}^{-1/2}$, respectivement. De façon évidente, une couche d'austénite expansée est très dure, et la transition de la zone durcie au substrat (tendre) aura lieu en quelques microns, comme le montrent les micrographies de la Fig.1. La valeur de dureté systématiquement plus élevée, déterminée à la surface, comparée à celle proche

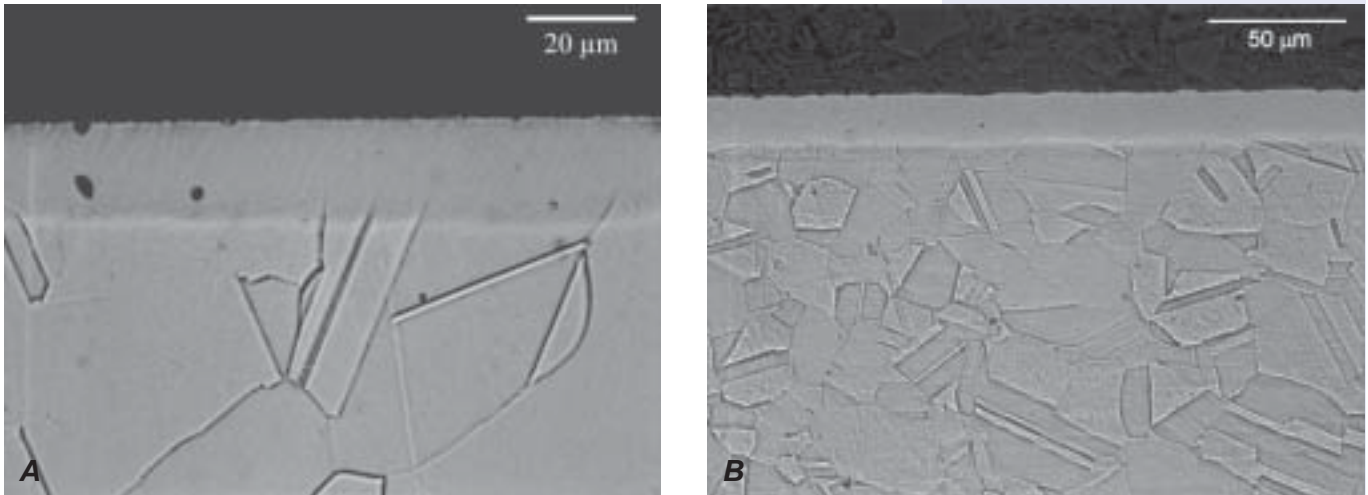


Fig. 5: Micrographies d'un acier inoxydable carburé. A) AISI 316 / 780 K / 6 h / $K_C = \infty$.
B) AISI 316L / 783 K / 4 h / 40 vol. % CO + 60 vol. % H₂.

superficielle dans une coupe transversale, s'explique par les contraintes résiduelles de compression énormes dans la couche (voir plus bas). Ces contraintes résiduelles de compression élevées affectent l'empreinte à la surface, mais sont relaxées dans les coupes transversales.

Les profils de profondeur de la contrainte résiduelle obtenus par l'analyse de contrainte par diffraction aux rayons X sont indiqués à la Fig. 4. D'énormes contraintes de compression sont présentes dans les couches de γ_N atteignant même 8 GPa pour un potentiel de nitruration de $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$. Pareillement aux profils de profondeur de dureté, les profils de profondeur de contrainte montrent une chute brusque lorsque l'on se rapproche de l'interface du substrat. Pour le potentiel de nitruration le plus élevé de $K_N = 2,49 \text{ bar}^{-1/2}$ la contrainte chute réellement dans la zone adjacente à la surface; l'origine de ce phénomène peut être, en particulier, attribué à la formation d'un début de fissure. Cependant, d'autres mécanismes de relaxation de la contrainte, tels que la production de défauts d'empilement dans le γ_N et éventuellement dans le substrat, devront aussi être pris en compte. Il est normalement reconnu que les contraintes de compression imposent des propriétés de fatigue favorables dans le traitement des surfaces. Dans le cas présent, des contraintes de compression exceptionnelles de l'ordre de plusieurs GPa sont obtenues, pouvant impliquer une amélioration des propriétés de fatigue de l'acier inoxydable austénitique traité thermochimiquement.

3.1.2. Carburation de l'AISI 316

Les coupes transversales de l'AISI 316 et AISI 316L carburés sont représentées à la Fig. 5. Il est évident que les couches relativement épaisses d'environ 20 μm d'austénite expansée au carbone (γ_C) ont été obtenues en un temps de carburation relativement court (par exemple 4 heures). La transition du substrat à la zone transformée (γ_C) n'est pas aussi prononcée que pour la nitruration, qui est probablement due à un contenu

plus faible en atomes interstitiels dans γ_C comparé à γ_N et à une transition plus douce de la couche cémentée traitée au coeur. Les limites de grains du substrat se prolongent dans le γ_C – se réduisant en intensité au fur et à mesure de leur approche superficielle (contenu en C plus élevé) (Fig. 5A). Le γ_C n'est pas attaqué par le réactif d'attaque appliqué, comme cela apparaît clairement à la Fig. 5B. Ceci, tout comme pour la nitruration, insinue un potentiel électrochimique plus élevé du γ_C comparé à l'austénite.

Le diagramme de diffraction aux rayons X du AISI 316 carburé est montré à la Fig. 2. Le γ_C est identifié comme la seule phase présente dans la région adjacente à la surface, c'est à dire dans la profondeur d'information du faisceau rayons X de sondage. Une différence marquée est observée, comparé au AISI 316 nitruré; une variation plus petite des crêtes d'austénite à moins de 2θ , ce qui indique un contenu considérablement inférieur en atomes dissouts interstitiellement, si toutefois le azote et le carbone occasionnent une distortion similaire dans le réseau f.c.c. La crête d'austénite asymétrique (200) à la Fig. 2 indique un gradient de la profondeur du contenu en carbone dans la zone à proximité superficielle. Les crêtes distinctes pour l'échantillon carburé indiquent un léger gradient de concentration et une fréquence des défauts inférieure dans les couches de γ_C , comparé aux couches de γ_N .

Le profil de dureté-profondeur du AISI 316 carburé est caractérisé par une transition relativement douce superficielle au substrat (Fig. 3). La dureté est considérablement inférieure à celle de la nitruration, mais toutefois beaucoup plus élevée que la dureté du substrat. Mesurée directement à la surface avec la même charge, une valeur de 926 HV a été obtenue, qui, comparée à une dureté du substrat de 200-300 HV, représente une augmentation considérable.

Les profils de contrainte-profondeur de l'acier inoxydable carburé montrent une transition douce superficielle au substrat (Fig. 4) contrairement aux profils de contrainte-profondeur des échantillons nitrurés. La contrainte de compression maximum est aussi considérablement inférieure, ce qui peut être directement attribué à un contenu bien moins élevé en carbone interstitiel comparé au azote.

3.1.3. Nitrocarburation et combinaisons de carburation et nitruration

Des micrographies de AISI 316 consécutivement carburé et nitruré, et de AISI 304 nitrocarburé (écroui) sont représentées à la Fig. 6. Ce traitement combiné produit une couche d'austénite expansée relativement épaisse d'environ 25 à 30 μm (Fig. 6A). Cette couche consiste en fait de deux zones séparées avec une interface quelque peu diffuse (ce qui a clairement pu être observé au microscope, mais est difficile à voir dans la micrographie présente); la zone extérieure est du γ_N et la zone interne est du γ_C . Réciproquement, l'échantillon nitrocarburé montre une séparation distincte des couches de γ_N et de γ_C , avec la couche de γ_C plus pro-

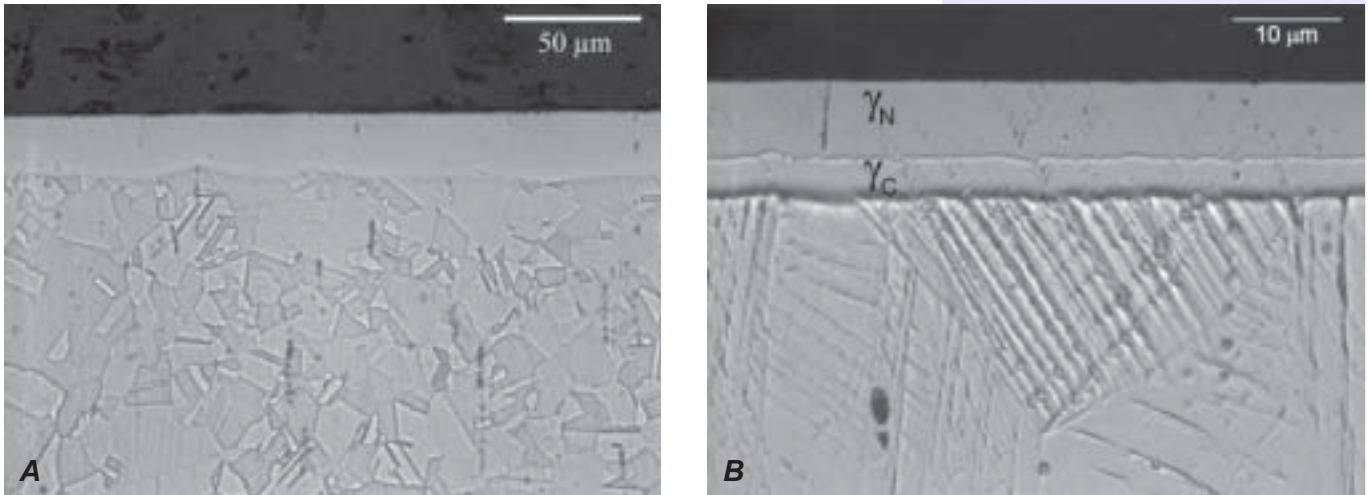


Fig. 6. Micrographies de A) AISI 316 carburé et par la suite nitruré B) AISI 304 nitrocarburé.
 A) carburation: 773 K / 4 h / $K_C = \infty$, suivi d'une nitruration: 713 K / 18,5 h / $K_N = \infty$.
 B) 693 K / 19 h / 10% Ar + 54% NH_3 + 22% H_2 + 14% C_3H_6 .

che du substrat d'austénite (comme l'indique la micrographie à la Fig. 6B).

Le diffractogramme aux rayons X du AISI 316 carburé et nitruré montre que deux types différents d'austénite expansée sont présents (Fig. 7). Les crêtes de γ_N sont plus variées que γ_C et sont plus dominantes, car le γ_N a le contenu le plus élevé en atomes interstitiels et est localisé plus près superficielle. Les crêtes d'austénite expansée (sans distinction entre l'austénite expansée au carbone ou au azote) sont larges, ce qui indique une très vaste étendue de composition. Le spectre de diffraction aux rayons X n'indique pas le développement de carbures ou nitrures lors du traitement.

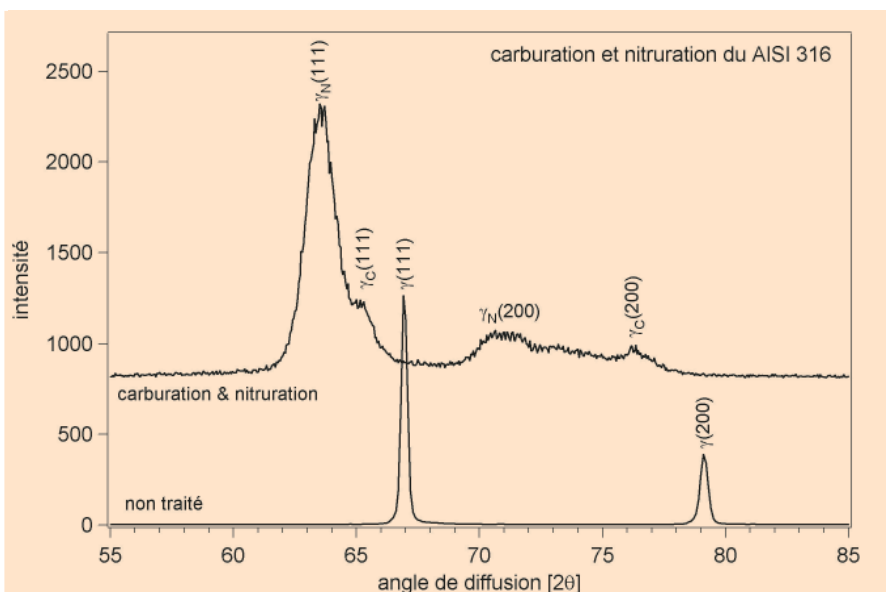


Fig.7: Diagramme de diffraction aux rayons X de l'AISI 316 carburé (773 K / 4 h / $K_C = \infty$) et par la suite nitruré (713 K / 18,5 h / $K_N = \infty$). Radiation $Cr K_\alpha$.

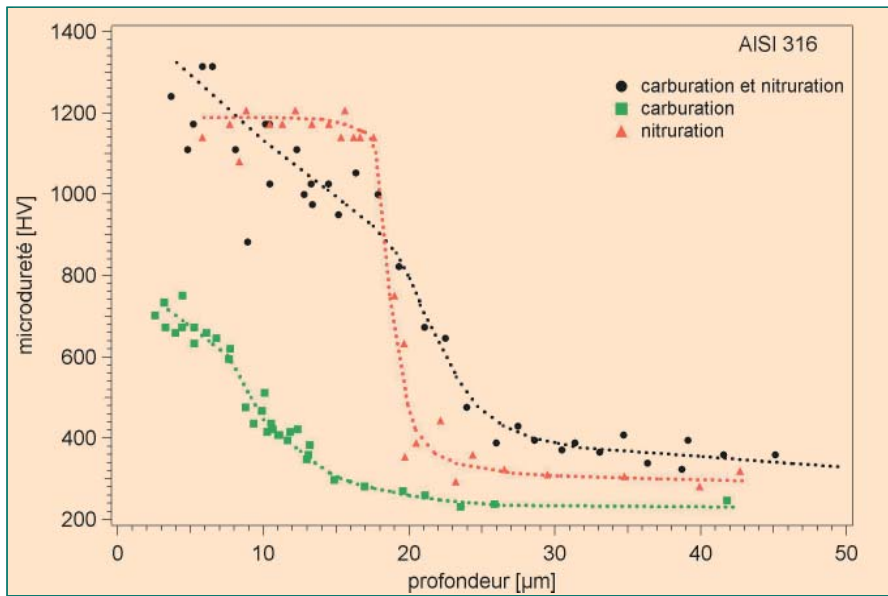


Fig. 8. Profil de dureté-profondeur de l'AISI 316 carburé (773 K / 4 h / $K_C = \infty$) et par la suite nitruré (713 K / 18.5 h / $K_N = \infty$). La dureté superficielle, mesurée par empreinte dans la surface, était de 1635 HV. Les profils de dureté-profondeur pour les échantillons carburés et nitrurés sont donnés en comparaison (pour les mêmes compositions gazeuses et des températures et durées pratiquement similaires). Des lignes ont été tracées pour guider le regard.

Le profil de profondeur de la dureté illustré à la Fig. 8 montre l'effet combiné de l'austénite expansée au azote et au carbone. Dans la région proche superficielle, la dureté est d'environ 1200 HV, la même chose que pour la nitruration, mais seulement dans des conditions similaires. La dureté diminue légèrement à une profondeur d'environ 18 μm , suivi d'une transition plus brusque à la faible dureté du substrat. Les profils de nitruration et de carburation sont ajoutés de façon effective pour donner ce profil caractéristique. Ainsi, le γ_C joue le rôle d'une zone de transition entre la zone de γ_N très dure et le substrat tendre. La chute de la dureté de 1200 à 400 HV a lieu sur une région beaucoup plus vaste dans le cas du traitement combiné que dans celui de la nitruration uniquement (voir Fig. 8).

Le profil de la profondeur de contrainte résiduelle montre une image similaire: le profil de contrainte est moins abrupt comparé à celui de la nitruration seulement (Fig. 4). La couche de γ_C se trouvant entre la couche de γ_N et le substrat d'austénite sert de zone de transition, c'est à dire qu'elle lisse le gradient de contrainte inhérent aux couches de γ_N / austénite. En comparant les différents profils à la Fig. 4, il est évident que le profil de contrainte du traitement de combinaison peut être raccordé aux profils individuels de nitruration et carburation. Les aspects technologiques d'une combinaison de couches de γ_N et de γ_C comprend une capacité de charge augmentée, due à la couche de γ_C sous-jacente (l'épaisseur de la couche en général est grandement améliorée), et une transition couche cémentée/coeur plus douce, anticipée pour offrir des propriétés de fatigue plus favorables et pour prévenir le soulèvement de la "couche" γ_N dure.

Il est évident qu'une combinaison d'austénite expansée au azote et au carbone, soit par une combinaison de nitruration et de carburation, soit par nitrocarburation, permet une personnalisation du profil de profondeur d'une ou plusieurs propriétés de matériau (par exemple, la dureté et la contrainte résiduelle). Un paramètre de processus important pour une telle personnalisation est le potentiel de carburation/nitruration.

3.2. Acier inoxydable duplex

La nitruration des alliages d'acier inoxydable duplex est également possible comme le prouvent les micrographies à la Fig. 9. La microstructure de base de l'acier inoxydable duplex consiste de grains d'austénite dispersés dans une matrice ferritique. Les régions d'austénite et ferrite ont différentes compositions en conséquence d'une segmentation des éléments

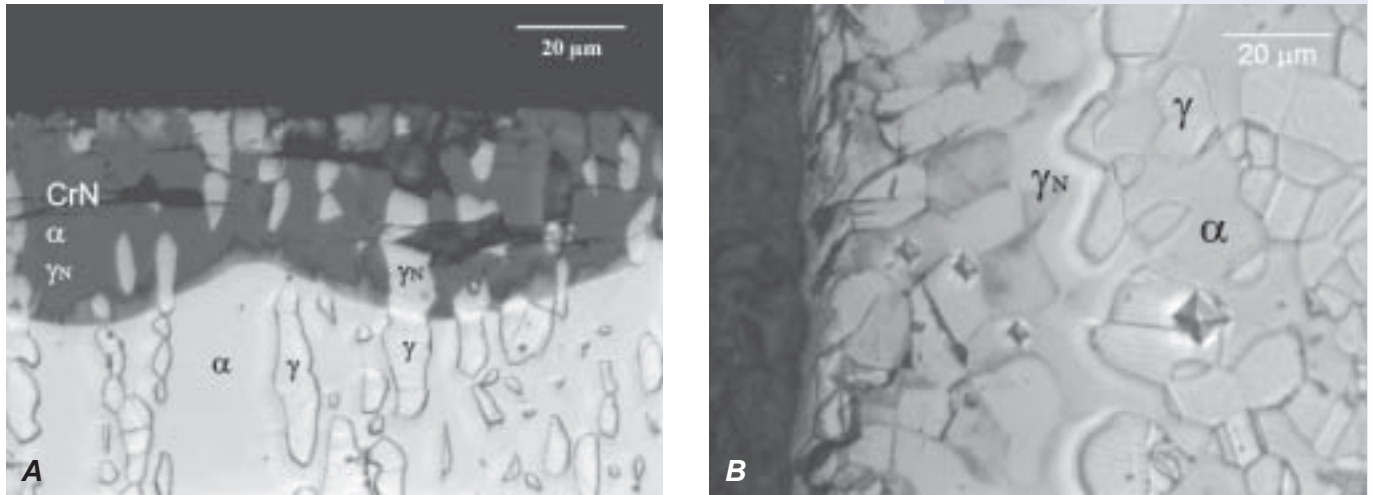


Fig. 9: Micrographies d'acier inoxydable duplex nitruré. A) AISI 329 / 723 K / 23 h / $K_N = \infty$. B) SAF 2507 / 708 K / 17 h / $K_N = \infty$.

d'alliage formant la ferrite et l'austénite lors du traitement thermique (refroidissement).

La nituration du AISI 329 à 723 K a produit une couche épaisse avec des différences marquées entre l'austénite et la ferrite (Fig. 9A). La température de nituration de 723 K est clairement trop élevée par rapport au développement de γ_N dans la ferrite, mais la température plus élevée montre clairement les différences entre la ferrite et l'austénite (une nituration en-dessous de 698 K produit du γ_N dans l'austénite et la ferrite). La région sombre à la Fig. 9A est une ancienne phase α ; cet assombrissement est attribué à la présence de précipités de CrN plus petits que la résolution de la microscopie à lumière réfléchie ($= 0,15 \mu\text{m}$ pour les conditions présentes). De façon évidente, ces précipités se sont développés avant la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, car une ombre grise est également visible comme une couche mince avant l'interface α/γ (Fig. 9A), alors qu'un tel effet d'ombrage est absent pour le γ_N sur l'ancien γ . Le développement des précipités de CrN dans une phase α (et non dans une phase γ) correspond au contenu plus élevé de Cr dans α , ce qui implique une énergie motrice plus élevée pour le développement du CrN, et la possibilité d'une nucléation cohérente du CrN dans α par une relation d'orientation cristallographique favorable entre le CrN et α (voir Réf. 18).

Le superduplex SAF 2507 montre une réponse de nituration différente que l'AISI 329 (Fig 9B). Une épaisse couche de γ_N s'est formée dans la matrice de ferrite et dans les grains d'austénite. Les grains d'austénite montrent des signes évidents de déformation plastique (glissement), due en partie, aux très grosses contraintes de compression se développant dans la couche de γ_N . La microstructure qui en résulte suggère clairement que le potentiel de nituration appliqué ainsi que la température de nituration ont été trop élevés. Très probablement, les précipités de CrN

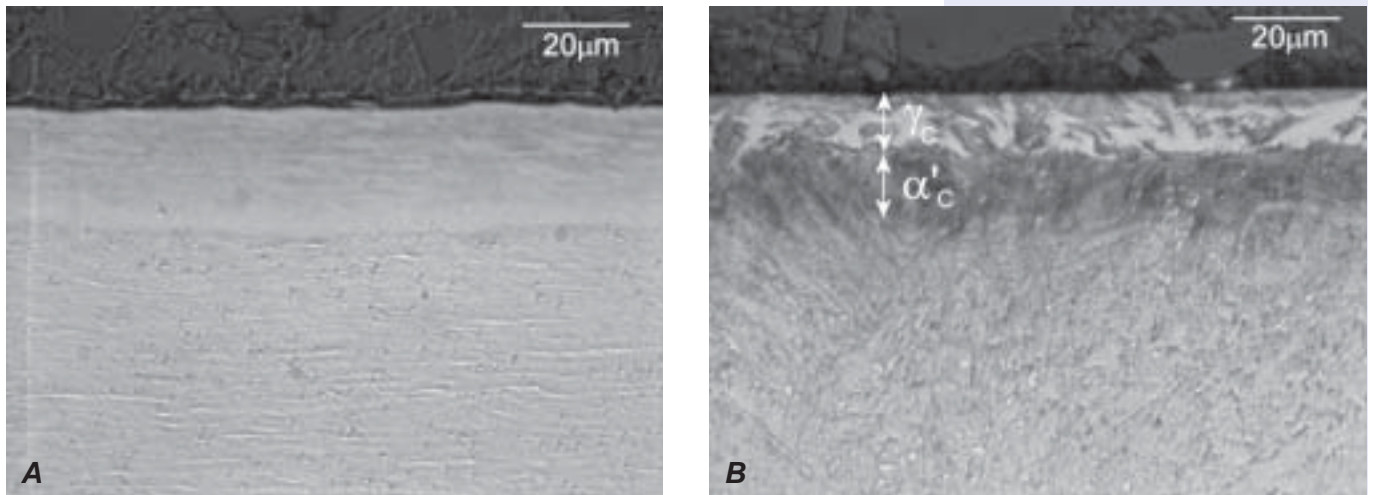


Fig:10: Micrographies de A) Nanoflex® nitruré (698 K / 16 h / KN = inf) et B) Corrax® carburé (781 K / 19 h / KC = inf).

se sont formés dans la région adjacente à la surface (le γ_N premièrement formé), qui a été fortement affecté mécaniquement avant la nitruration (structure après travail à froid). L'augmentation énorme de la dureté (jusqu'à 1500 HV) est évidente aux marques d'empreinte de dureté (Fig 9B.).

3.3. Acier inoxydable à durcissement par précipitation

Les aciers inoxydables à durcissement par précipitation sont des aciers ayant été soumis à un traitement de recuit afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques, c'est à dire leur dureté. La question du traitement thermo-chimique gazeux de l'acier inoxydable à durcissement par précipitation sera traitée plus en détails à la référence [19]. Le degré du durcissement de la masse dépend du temps/de la température de recuit (et du degré de déformation).

Il est intéressant de constater que la température/le temps nécessaires au durcissement superficielle à basse température coïncident avec la température/le temps pour une dureté de la masse maximum [19]. Ceci permet de procéder simultanément à un durcissement de la masse et superficielle, c'est à dire en une étape de processus unique.

Les microstructures du Sandvik Corrax® nitruré et du Uddeholm Nanoflex® carburé sont illustrées à la Fig.10. La nitruration de Nanoflex® donne une épaisseur de couche de plus de 20 μm . La couche superficielle est en fait constituée de deux phases, l'austénite expansée au azote, γ_N , et la dite martensite expansée au azote α'_N [19]. Le potentiel de nitruration appliqué détermine les phases formées; un potentiel de nitruration élevé favorise la formation de γ_N alors qu'un potentiel de nitruration faible favorise la formation de α'_N . La formation de α'_N aura probablement lieu avant la formation de γ_N . La dissolution du azote en martensite (cubique) cause une expansion tétraogonale aboutissant à une martensite expansée au azote. A un certain contenu seuil de azote, le α'_N se transforme en γ_N , en

raison du fort effet stabilisant de l'austénite qu'a le azote. Cette valeur de seuil du azote n'est atteinte que pour des potentiels de nitruration élevés. Un mécanisme de transformation similaire prévaut lors de la carburation, ce qui est clairement observé pour la carburation du Corrax® (Fig.10B). La séparation de l'austénite expansée au carbone, γ_C , et de la martensite expansée au carbone, α'_C , est clairement visible (comme le montre également la Fig.10B).

La dureté superficielle des aciers inoxydables durcis par précipitation, nitrurés ou carburés, est en général considérablement plus élevée que celle des aciers inoxydables austénitiques; les valeurs de dureté excédant 2000 HV ne sont pas inhabituelles. Les profils de profondeur de dureté du Nanoflex® et du Corrax® sont visibles à la Fig.11. La nitruration du Nanoflex® donne une dureté de surface supérieure à 2000 HV à une profondeur d'environ 20 μm , suivi d'une chute relativement brusque de la dureté. La dureté de la masse a augmenté d'une dureté de 400 HV à la livraison, à 684 HV. Cette augmentation de la dureté de la masse est causée par le durcissement par précipitation simultané de la masse lors du traitement de nitruration.

Le profil de profondeur de la dureté du Corrax® carburé montre une dureté superficielle similaire à celle du Nanoflex®, c'est à dire 2200 HV dans la région proche superficielle. Cependant, pour le Corrax®, nous pouvons clairement observer la présence d'austénite et de martensite expansées au carbone; une chute sensible de la dureté est observée à l'interface entre le γ_C et le α'_C (comme l'indique la Fig.11). Le profil de profondeur de la dureté s'atténue lentement, offrant des valeurs de dureté supérieures à 1000 HV à une profondeur de 30 μm . La dureté de la masse d'un matériau augmente d'une dureté de 330 HV à la livraison, à 540 HV après carburation. La transition d'une dureté de surface très élevée à la dureté de la masse apparaît sur une région s'étendant sur plusieurs micromètres (de

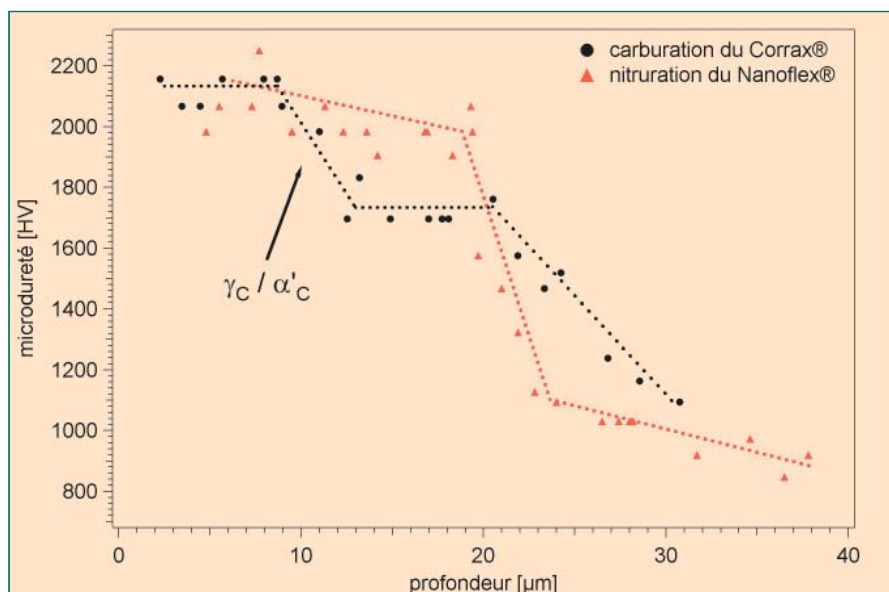


Fig.11: Profils de dureté-profondeur du Corrax® carburé (781 K / 19 h / $K_C = \text{inf}$) et du Nanoflex® nitruré (698 K / 16 h / $K_N = \text{inf}$). Des lignes ont été tracées pour guider le regard.

façon analogue à la combinaison de γ_C et γ_N dans les aciers inoxydables austénitiques). Donc, en ajustant le potentiel de nitruration/carburage, le profil de profondeur de la dureté peut être personnalisé par un contrôle des quantités d'austénite et de martensite expansées.

3.4. Stabilité thermique de l'austénite expansée

La stabilité thermique de l'austénite expansée est un facteur important, car les pièces en acier inoxydable, dont la surface a été traitée, peuvent être exposées thermiquement. La décomposition de l'austénite expansée, qui est un processus activé thermiquement, implique la précipitation des nitrures ou carbures de chrome. En conséquence, le chrome est rétracté de la solution solide et les propriétés favorables de corrosion de l'acier inoxydable (austénite expansée) sont perdues. Un autre aspect de la stabilité thermique de l'austénite expansée est en rapport avec le processus de nitruration/carburage; si la température est trop élevée ou si le temps de processus est trop long, les nitrures/carbures de chrome se déposent lors du processus. La Fig.12 montre un exemple d'AISI 316 de nitruration à température de nitruration trop élevée – des précipités de CrN se sont développés le long des limites de grain et, de façon plus homogène, en adjacence à la surface.

Afin de caractériser la cinétique de décomposition de l'austénite expansée au azote, du γ_N homogène synthétisé de détente a été produit par une nitruration complète de la fine feuille d'acier inoxydable ne mesurant que quelques micromètres. Les γ_N AISI 304L et 316L dont le contenu en azote est contrôlé ont été soumis à une analyse thermique dans un analyseur thermique capable de réaliser une analyse ther-

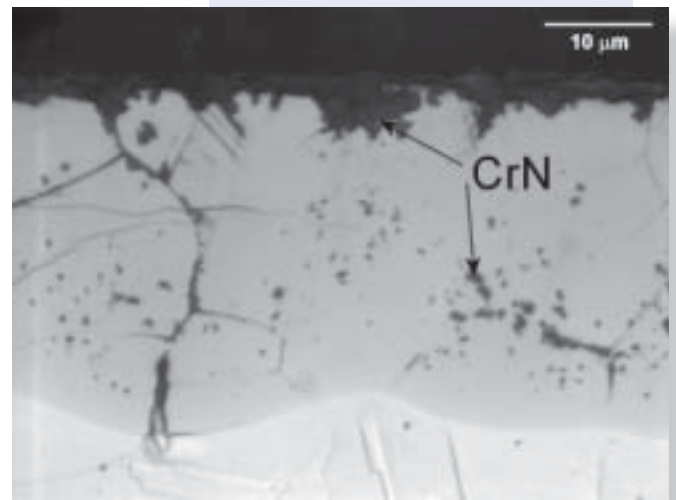


Fig.12: Micrographies de l'AISI 316 nitruré ($T=753\text{ K} / 21\text{ h} / K_N = \text{inf}$).

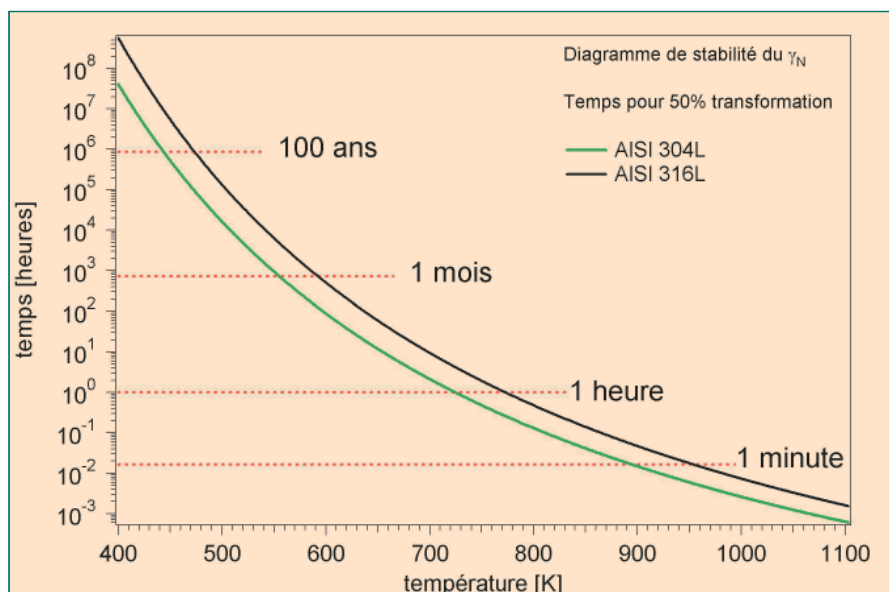


Fig.13: Tracé de stabilité (température-temps) du γ_N dans l'AISI 304L et AISI 316L.

mique différentielle simultanée ainsi qu'une analyse thermogravimétrique (le lecteur intéressé est prié de se reporter au point [8] où ce sujet est traité plus en détails). Basé sur des résultats expérimentaux non-isothermiques, la stabilité isothermique de l'austénite expansée au azote a été calculée (Fig.13).

Il est évident que la présence de Mo dans l'AISI 316L, par rapport à l'AISI 304L, a un effet considérable sur la stabilité thermique du γ_N , car la température de décomposition passe à des températures plus élevées. Le tracé de stabilité de l'AISI 316L indique qu'il faudra au γ_N 100 ans pour se décomposer, s'il est exposé à une température de 473 K (200°C). Toutefois, à des températures plus élevées, par exemple 800 K (527°C), la décomposition a lieu en quelques minutes. Il apparaît également à la Fig. 13 que les paramètres de processus de température et de temps pour la nitruration sont un compromis entre un développement rapide d'une zone de γ_N et un développement lent des précipités de CrN lors du traitement. (Notez, dans cet ordre d'idées, que les feuilles utilisées pour le calcul de la Fig.13 ont été nitrurées pendant 22 heures, puis refroidies à température ambiante avant d'être analysées par analyse thermique).

Dans l'AISI 304L, le γ_N s'est décomposé en CrN et ferrite (α) après le recuit, alors que dans l'AISI 316L, le γ_N s'est décomposé en CrN et austénite (γ). Cette différence peut avoir un rapport avec la plage de stabilité thermodynamique de l'austénite dans ces matériaux et la température à laquelle la décomposition commence [8].

4. Conclusions

Le traitement thermochimique gazeux à basse température des aciers inoxydables provoque une transformation de la région adjacente à la surface en azote et/ou en austénite expansée au carbone. Les couches d'austénite expansée sont dures et affichent des propriétés tribologiques et électrochimiques excellentes. L'austénite expansée au azote peut être formée en plusieurs nuances d'aciers inoxydables, c'est à dire l'acier inoxydable austénitique, duplex et de durcissement par précipitation. Technologiquement, les profils de profondeur des propriétés d'un matériau peuvent être personnalisés; particulièrement, une combinaison de carburation et de nitruration, ou une nitrocarburation, semble prometteuse. L'acier inoxydable de durcissement par précipitation est un cas spécial, car le durcissement superficiel et de la masse a lieu simultanément. La dureté superficielle dans ces aciers peut excéder 2000 HV et une personnalisation des profils de dureté est possible par un contrôle de la quantité de l'austénite et de la martensite expansées. L'austénite expansée n'est pas une "phase" stable et va se décomposer lorsque thermiquement recuite pendant des périodes de temps prolongées. La présence de Mo comme élément d'alliage dans l'acier inoxydable fait augmenter la température de décomposition de l'austénite expansée.

Références

- [1] K. Ichii, K. Fujimura et T. Takase: Technology Reports of Kansai University, 1986, 27, 135-144.
- [2] S. Thaiwatthana, X.Y. Li, H. Dong and T. Bell: Surface Engineering, 2002, 18(6), 433-437.
- [3] T. Christiansen et M.A. J. Somers: Scripta Materialia, 2004, 50, 35-37.
- [4] Y. Sun, X. Li et T. Bell: Materials Science and Technology, 1999, 15, 1171-1178.
- [5] Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary et J. Flis: Heat Treatment of Metals, 1999, 1, 9-16.
- [6] C. Blawert, H. Kalvelage, B. L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jirásková and O. Schneeweiss: Surface and Coatings Technology, 2001, 136, 181-187.
- [7] T. Christiansen et M.A.J. Somers: Controlled dissolution of colossal quantities of nitrogen in stainless steel, Submitted to Metallurgical Transactions A.
- [8] T. Christiansen et M.A.J. Somers: De composition kinetics of expanded austenite with high nitrogen contents, accepted for publication in Zeitschrift für Metallkunde.
- [9] X. Y. Li, Y. Sun et T. Bell: Z. Metallkd., 1999, 90(11), 901-907.
- [10] Y. Jirásková, C. Blawert et O. Scheeweiss: Phys. Stat. Sol. (a), 1999, 175, 537-548.
- [11] E. Menthe et K.-T. Rie: Surface and Coatings Technology, 1999, 116-119, 199-204.
- [12] X.Y. Li: Surface Engineering, 2001, 17(2), 147-152.
- [13] Y. Sun et T. Bell: Wear, 1998, 218, 34-42.
- [14] S. Mändl, R. Günzel, E. Richter et W. Möller: Surface and Coatings Technology, 1998, 100-101, 372-376.
- [15] X. Tian et P. Chu: Scripta Materialia, 2000, 43, 417-422.
- [16] B. Normand, A. Pierre et J. Pagetti: Corrosion Science, 1995, 37(10), 1537-1549.
- [17] M.A. J. Somers, T. Christiansen et P. Møller: Case hardening of stainless steel, Danish Patent DK174707 B1 and PCT/DK03/00497
- [18] M.A.J. Somers, R.M. Lankreijer et E. J. Mittermeijer: Philosophical Magazine A, 1989, 59(2), 353-378.
- [19] R.B. Frandsen, T. Christiansen, M.A. J. Somers; Surface and Coatings Technology, 2005, In Press.

Remerciements

Les auteurs désirent remercier Steffen Sonne Munch (IPL-DTU) pour son assistance précieuse en microscopie en lumière optique.