

# Carbonituration basse pression à haute teneur en austénite résiduelle.

## Méthodologie de mise au point du traitement

À la demande du CETIM, l'IRT-M2P a mis au point un traitement thermo-chimique de carbonituration à basse pression pour obtenir au moins 50 % d'austénite résiduelle après trempe sur l'acier 23MnCrMo5. L'objectif de cet article est de décrire la méthodologie développée à l'IRT-M2P pour mettre au point le traitement de carbonituration basse pression afin d'obtenir une fraction d'austénite résiduelle supérieure à 50 %. La méthodologie repose sur deux approches : une approche expérimentale et une approche simulation afin de limiter le nombre de traitements à réaliser au laboratoire. Cette méthodologie a été développée dans l'optique de l'appliquer à d'autres aciers et limiter ainsi le nombre d'essais expérimentaux. Elle a conduit à la mise au point d'un traitement de carbonituration basse pression qui a permis d'obtenir 60 % d'austénite résiduelle sur une profondeur d'environ 100 µm : l'objectif initial de plus de 50 % d'austénite résiduelle a été atteint.

Jacky Dulcy<sup>(a)</sup>,  
David Maréchal<sup>(a)</sup>,  
Julien Valette<sup>(a)</sup>,  
Marc Buvron<sup>(b)</sup>

<sup>(a)</sup>IRT M2P

<sup>(b)</sup>CETIM

### INTRODUCTION

L'objectif de cet article est de décrire la méthodologie développée à l'IRT-M2P pour obtenir une haute fraction d'austénite résiduelle à partir d'un traitement thermo-chimique de carbonituration à basse pression. Cette étude, demandée par le CETIM, vise à atteindre au moins 50 % d'austénite résiduelle après trempe. L'intérêt d'un tel enrichissement en austénite n'est pas décrit dans cet article, mais dans l'article consécutif<sup>[1]</sup>. La méthodologie déployée pour mettre au point le traitement de carbonituration en basse pression repose sur le schéma suivant :

- Localisation de l'azote et du carbone en phase austénitique,
- Identification expérimentale des flux de matière en carbone et azote,
- Prévission des profils de fractions massiques en carbone et en azote en phase austénitique à partir d'un modèle simplifié considérant qu'en première approximation, l'interaction carbone-azote peut être négligée. Résolution de la seconde loi de Fick pour le carbone et l'azote par une méthode numérique par différence finie implicite,
- Prévission du profil de fraction d'austénite résiduelle en fonction de la profondeur,
- Prévission du profil de dureté en fonction de la profondeur à partir d'un modèle simplifié utilisant la loi des mélanges entre l'austénite résiduelle et la martensite formée.

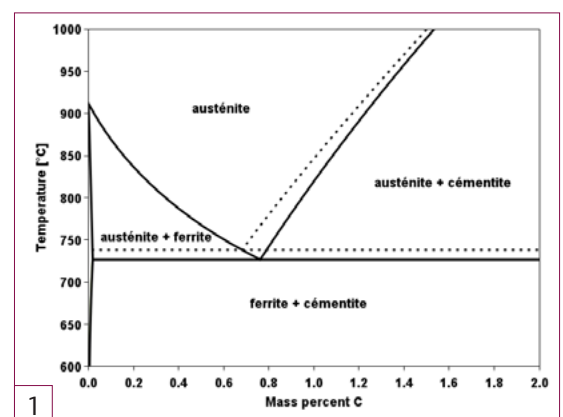
### LOCALISATION DE L'AZOTE ET DU CARBONE EN PHASE AUSTÉNIQUE

Pour calculer les profils azote et carbone, la première étape consiste à identifier la localisation des atomes de carbone et d'azote. Du point de vue cristallographique, ces atomes, chacun pris séparément, occupent les sites octaédriques de la structure cubique face centrée de l'austénite. La répartition du carbone et de

l'azote présents simultanément dans l'austénite, peut être analysée par une approche thermodynamique : elle permet de cerner le comportement de ces atomes au travers de leur activité.

### a) Localisation du carbone dans le système binaire fer-carbone

Concernant le carbone, les diagrammes fer-graphite et fer-cémentite sont rappelés sur la figure 1. Il est intéressant de remarquer que pour une température comprise entre 800 °C et 1000 °C les diagrammes fer-graphite et fer-cémentite sont bien distincts<sup>[2]</sup>.



Bien souvent, l'activité du carbone en phase austénitique ( $A_c$ ) est calculée à partir de la relation de Ellis<sup>[3][4][5]</sup>.

$$A_c = 1,07 \cdot \exp\left(\frac{4798}{T}\right) \cdot \left(\frac{\%C}{100-19,6\%C}\right)$$

Avec :

$T$  la température en K.

$\%C$  la fraction massique de carbone dissous dans la phase austénitique.

L'activité en carbone dans le système Fe-C, décrite par relation de Ellis<sup>[3]</sup>, est construite à partir d'un modèle d'exclusion géométrique proposé par L. Kaufman<sup>[6]</sup>.

Figure 1  
Diagramme binaire  
Fer-carbone<sup>[2]</sup>.  
Trait pointillé :  
fer-graphite,  
trait plein :  
fer-cémentite

L'état standard pour le carbone est le graphite. Ainsi, lorsque l'activité du carbone vaut 1 dans le diagramme fer-graphite (trait pointillé), le carbone précipite sous forme de graphite car la fraction massique en carbone dans l'austénite atteint la limite de solubilité, soit % C = 1,07%. Cependant lorsque l'activité du carbone vaut 1 dans le diagramme fer-cémentite (trait plein), le carbone ne précipite pas sous forme de Fe<sub>3</sub>C, car la limite de solubilité du carbone n'est pas atteinte: elle ne sera atteinte que pour une activité de 1,07 soit %C = 1,22%. La relation de Ellis est en parfait accord avec le calcul fait avec le logiciel Thermo-Calc pour le système fer-graphite<sup>[2]</sup> (figure 3).

Pour les aciers faiblement alliés, il convient de corriger la relation d'Ellis en tenant compte des éléments d'alliage par la relation :

$$\frac{Ac_{allié}}{Ac} = Q$$

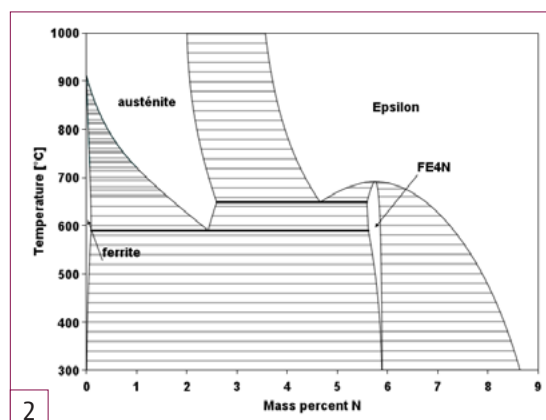
avec Q : facteur d'éléments d'alliage proposé par S. Gunnarson<sup>[7]</sup>

$$Q = 1 + \%Si (0,15 + 0,033 \%Si) - 0,0365 \%Mn - \%Cr (0,13 - 0,0055 \%Cr) + \%Ni (0,03 + 0,00365 \%Ni) - \%Mo (0,025 + 0,01 \%Mo)$$

Il est à noter que souvent en pratique les utilisateurs considèrent que pour une activité en carbone de 1, la limite de solubilité est atteinte pour précipiter la cémentite dans le cas du fer pur. Mais ce n'est qu'une approximation.

**b) Localisation de l'azote dans le système fer-azote**

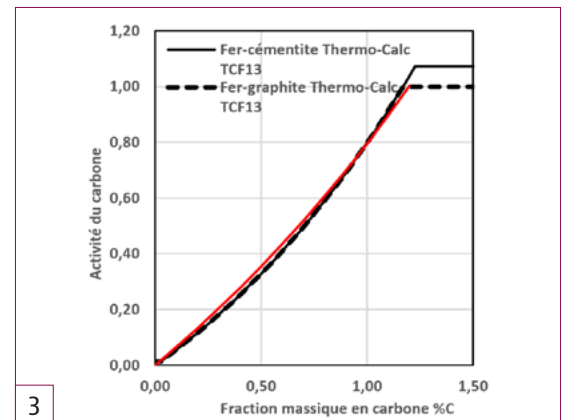
La figure 2 présente le diagramme binaire fer-azote. La phase austénitique peut dissoudre beaucoup d'azote avant d'atteindre la limite de solubilité pour précipiter le nitrure de fer ε (exemple à 900 °C soit %N = 2%)



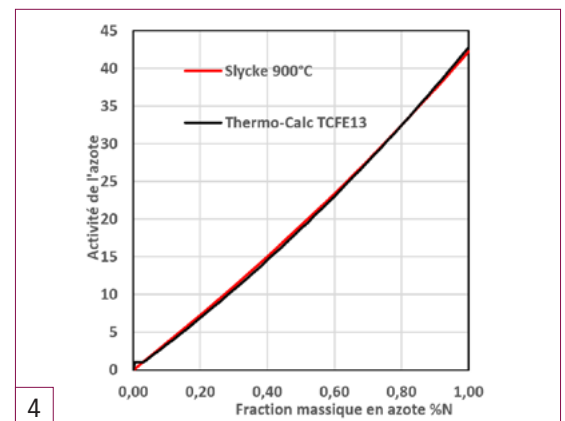
2

L'activité en azote dans l'austénite dans le système Fe-N est construite à partir d'un modèle d'exclusion géométrique proposé par L. Kaufman<sup>[6]</sup>. L'état standard pour l'azote est l'azote gazeux N<sub>2</sub> sous une pression de 1 bar. L'article de Slycke sur ses travaux sur la carbonituration décrit ce formalisme<sup>[8]</sup> (cf. Tableau 1, page suivante). Pour calculer l'activité en azote dans le binaire Fe-N, il suffit de mettre la fraction molaire en carbone à zéro

dans le Tableau 1. L'activité en azote dans l'austénite dans le binaire Fe-N, tel que décrit par Slycke<sup>[8]</sup>, est en parfait accord avec la base TCFE13 de Thermo-Calc<sup>[2]</sup> (Figure 4).



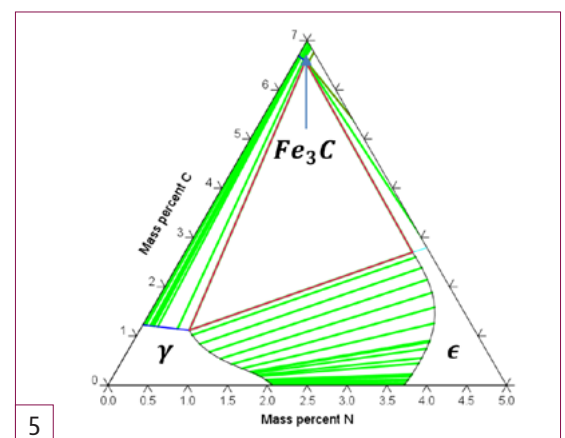
3



4

**c) Localisation de l'azote et du carbone dans le système ternaire fer-azote-carbone**

La localisation de l'azote et du carbone dans le diagramme ternaire Fe-C-N en phase austénitique est présentée sur la Figure 5, coupe calculée avec Thermo-Calc à 900 °C<sup>[2]</sup>. La Figure 5 montre parfaitement que plus la fraction massique en azote augmente et plus la fraction massique en carbone diminue, d'où le modèle d'exclusion géométrique proposé par L. Kaufman<sup>[6]</sup>



5

Les activités en azote et en carbone en phase austénitique sont très bien décrites par les équations qui apparaissent dans l'article de Slycke<sup>[8]</sup>.

**Figure 2**  
Diagramme binaire fer-azote<sup>[2]</sup>

**Figure 3**  
Activité du carbone en phase austénitique à 900 °C<sup>[2]</sup>  
État standard : graphite

**Figure 4**  
Activité de l'azote en phase austénitique à 900 °C<sup>[2]</sup>  
État standard : azote gazeux P = 1 bar

**Figure 5**  
Coupe ternaire à 900 °C système Fe-C-N<sup>[2]</sup>

$a_i = \frac{X_i}{1-5(X_C+X_N)} \gamma_i^0(T)$	$a_i$ : activité du carbone ou de l'azote	$i = C$ ou $N$
$\gamma_i^0(T)$	$\gamma_i^0(T)$ coefficient d'activité	
$\log_{10} \gamma_N^0(T) = \frac{-789}{T} + 3.615$	L'état standard pour l'azote est l'azote gazeux $P^0 = 1$ bar.	
$\log_{10} \gamma_C^0 = \frac{2084}{T} - 0.6387$	L'état standard pour le carbone est le graphite	

**Tableau 1**

Activités carbone et azote en phase austénitique dans le ternaire Fe-C-N<sup>[8]</sup>

Les figures 6 et 7 illustrent le caractère exclusif entre l'azote et le carbone en phase austénitique :

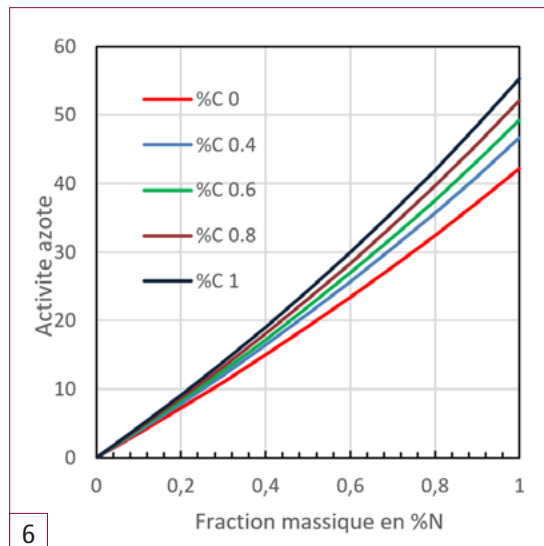
- à activité constante en azote, plus la fraction massique en carbone augmente et plus la fraction massique en azote est faible,
- à activité constante en carbone, plus la fraction massique en azote augmente et plus la fraction massique en carbone est faible.

Ainsi dans le système ternaire Fe-C-N, la phase austénitique peut dissoudre potentiellement beaucoup d'azote avant d'atteindre la précipitation du nitrure  $\epsilon$ . Exemple à 900 °C à partir de la figure 5 :

- pour un % C = 1%, la limite de solubilité en azote est de % N = 0,71%,
- pour un % C = 0,5 %, la limite de solubilité en azote est de % N = 1,27 %

**Figure 6**

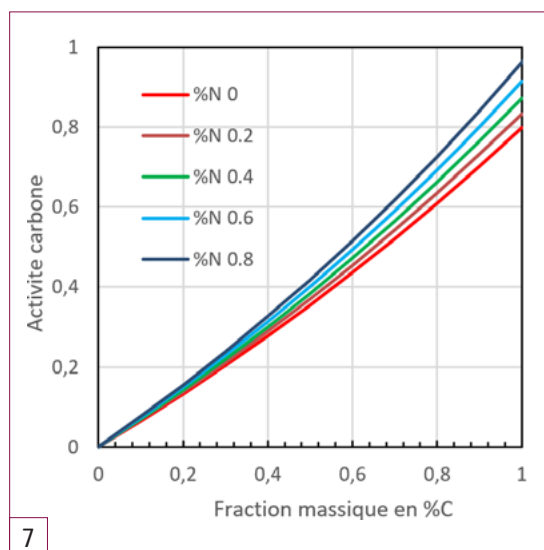
Activité azote en fonction de la fraction massique en azote à % C constants



6

**Figure 7**

Activité carbone en fonction de la fraction massique en carbone à % N constants



7

**d) Localisation de l'azote et du carbone dans le cas de l'acier faiblement allié 23MnCrMo5**

Après avoir identifié la localisation de l'azote et du carbone en systèmes binaire et ternaire, étudions avec Thermo-Calc le diagramme de phase de l'alliage 23MnCrMo5 pour identifier la localisation de l'azote. La composition de cet acier est donnée dans le tableau 2. La coupe isoplethe (figure 8) entre 800 °C et 1000 °C présente la nature des phases en fonction de la température, notamment les phases MN et Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en plus de l'austénite. Le nitrure MN est principalement le nitrure CrN. Notons que, pour la composition du tableau 2, seuls ces deux nitrures sont présents dans Thermo-Calc base TCFE13.

Comme le montre la figure 8, la limite de solubilité de l'azote dans l'austénite est très faible à cause de la présence du chrome. À 900 °C la limite de solubilité est de 0,08 %, et au-delà de cette concentration en azote, le nitrure MN précipite. Comme l'alliage contient plus de 3 éléments, les conodes donnant les phases à l'équilibre ne sont plus dans le plan. Par conséquent, il n'est pas possible de lire sur la figure 8 la fraction d'azote à l'équilibre avec MN lorsque le point de composition moyenne en azote se situe dans le domaine biphasé austénite + MN. Pour accéder à cette donnée il faut calculer point par point l'équilibre entre l'austénite et la phase MN.

La figure 9 donne l'évolution de la fraction massique en azote dans l'austénite en fonction de la fraction massique d'azote à 900 °C pour l'alliage MnCrMo5 avec 0,23 % C et 1 % C. Cette courbe présente trois régions :

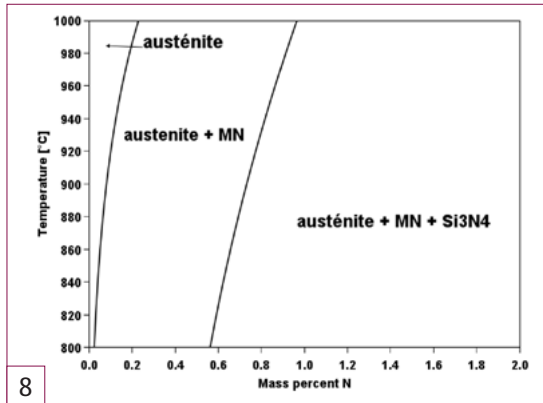
- domaine monophasé : seule l'austénite est présente.
- domaine biphasé : austénite + MN.
- domaine triphasé : austénite + MN + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Tableau 2**

Composition en fraction massique de l'acier 23MnCrMo5

Eléments	Fe	C	Mn	Cr	Si	Ni	Mo
23MnCrMo5	Bal.	0,23	1,21	1,23	0,23	0,17	0,10

**Figure 8**  
Coupe Isoplèthe acier  
23MnCrMo5<sup>[2]</sup>



- Augmenter la fraction précipitée de nitrures MN, point plutôt défavorable si l'objectif est de limiter la précipitation de nitrures, notamment aux joints de grains.

Par conséquent, un compromis sur la fraction massique en azote est nécessaire pour disposer de suffisamment d'azote dissous en phase austénitique, tout en acceptant une fraction acceptable de nitrures précipités (Cf. Tableaux 3 et 4).

Le calcul pour une fraction massique en carbone de 1% conduit à très peu de différence concernant la fraction massique en azote dissous dans l'austénite (tableau 4) car la fraction massique en azote en solution solide est faible par rapport à l'azote précipité sous forme de MN. En conséquence, nous pouvons considérer que le carbone et l'azote en solution dans l'austénite ne sont pas couplés. Cette observation nous permet de résoudre la seconde équation de Fick pour le carbone et l'azote de façon indépendante.

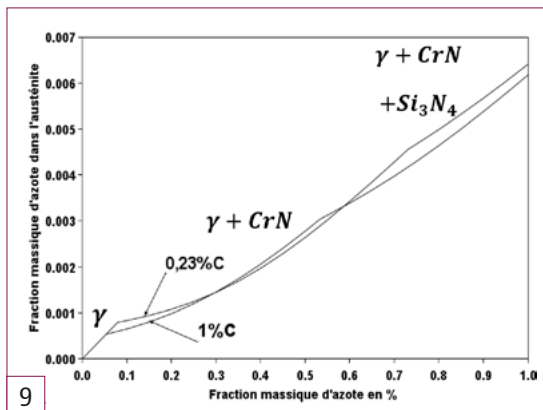
Comme pour le ternaire Fe-C-N, les figures 10 et 11, page suivante, montrent le caractère exclusif entre le carbone et l'azote dans l'alliage MnCrMo5.

- À activité constante en azote, plus la fraction massique en carbone augmente et plus la fraction massique en azote est faible,
- À activité constante en carbone, plus la fraction massique en azote augmente et plus la fraction massique en carbone est faible.

*En résumé :*

La description de la localisation du carbone et l'azote à partir du concept de l'activité en carbone et en azote dans le système ternaire Fe-C-N et dans l'alliage MnCrMo5 décrit très bien le caractère exclusif du carbone et de l'azote qui occupent les mêmes sites octaédriques de l'austénite.

**Figure 9**  
Fraction massique en azote dans l'austénite en fonction de la fraction massique en azote % N<sup>[2]</sup>, à 900 °C, pour % C = 0,23 et % C = 1%



La figure 9 est très intéressante: les courbes étant croissantes, cette figure montre que plus la fraction massique en azote augmente, plus la fraction massique d'azote dans l'austénite augmente. Le caractère exclusif entre l'azote et le carbone en phase austénitique est moins marqué que dans le ternaire Fe-C-N, mais il existe.

La figure 9 a deux conséquences importantes:

- Favoriser la formation d'austénite résiduelle lors de la transformation martensitique lors de la trempe, point favorable compte tenu que notre objectif est d'obtenir une fraction d'austénite dépassant 50%.

% N	0,2	0,4	0,6	0,8	1
% N dans austénite	0,11	0,196	0,34	0,49	0,64
Fraction molaire précipitée de MN en %	0,81	1,70	2,11	2,27	2,33
Fraction molaire précipitée de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en %	0	0	0	0,15	0,48

**Tableau 3 :** Calcul de la fraction massique en azote dans l'austénite, de la fraction molaire de MN et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la fraction massique en azote à 900 °C pour l'alliage MnCrMo5 avec 0,23% C<sup>[2]</sup>.

% N	0,2%	0,4%	0,6%	0,8%	1%
% N dans austénite	0,098%	0,20%	0,33%	0,46%	0,61%
Fraction molaire précipitée de MN en %	1,05%	1,79%	2,07%	2,18%	2,25%
Fraction molaire précipitée de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> en %	0%	0%	0,16%	0,53%	0,74%

**Tableau 4 :** Calcul de la fraction massique en azote dans l'austénite, de la fraction molaire de MN et de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en fonction de la fraction massique en azote à 900 °C pour l'alliage MnCrMo5 avec 1% C<sup>[2]</sup>.

Figure 10

Activité azote en fonction de la fraction massique en azote pour %C = 1 et %C = 0,23

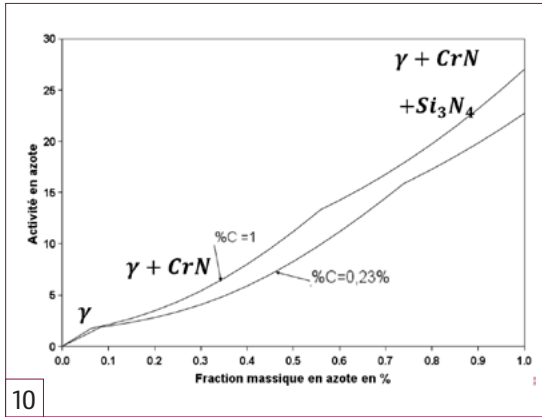
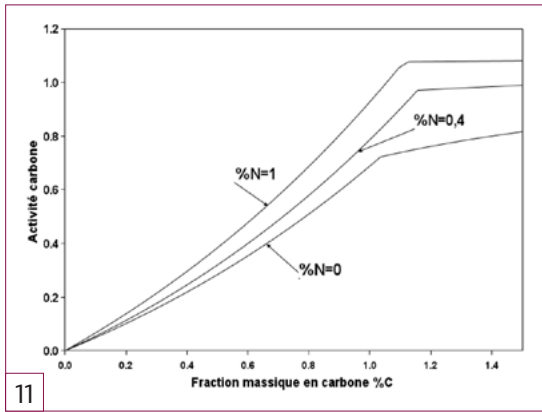


Figure 11

Activité carbone en fonction de la fraction massique en carbone pour %N = 1, 0,4 et 0%



**FORMATION DE L'AUSTÉNITE RÉSIDUELLE**

Après avoir décrit la localisation de l'azote et du carbone dans l'alliage MnCrMo5, présentons la méthodologie pour prévoir une fraction d'austénite résiduelle d'au moins 50% après trempe. Pour cela, nous considérons qu'après trempe, les phases obtenues sont la martensite et l'austénite résiduelle.

Pour prévoir la quantité d'austénite résiduelle, deux approches sont utilisées :

- La première utilise le modèle de Koistinen-Marburger pour calculer la fraction d'austénite résiduelle,<sup>[9]</sup>
- La deuxième utilise le module « Steel Model Library » de Thermo-Calc<sup>[2]</sup>, pour calculer la fraction massique de martensite. En considérant que la somme des fractions de martensite et d'austénite résiduelle est égale à 1, nous pouvons en déduire la fraction d'austénite résiduelle.

Pour ces deux approches et pour un acier de composition chimique fixée (MnCrMo5), la quantité d'austénite résiduelle dépend essentiellement de deux paramètres indépendants à savoir la composition chimique en azote – carbone, et la température de trempe.

En ce qui concerne l'Installation de Carbonituration Basse Pression (ICBP) de l'IRT-M2P, la température de trempe ne peut pas être contrôlée. Elle est, en effet, fixée à  $T_{trempe} = 36^{\circ}C$ . De ce fait, la température de trempe n'est plus un degré de liberté. Seule reste la composition chimique en azote et carbone. Comme mentionné précédemment **figure 10**, si la fraction massique en azote visée est trop importante alors apparaît une

fraction importante de nitrures précipités MN, et ceux-ci sont non souhaités pour l'objectif visé. Donc le seul levier qui reste est d'augmenter la fraction massique en carbone dans l'austénite, en évitant néanmoins la précipitation de la cémentite en surface.

Donc pour une température de trempe fixée, la fraction d'austénite dépend essentiellement du couple carbone-azote, au travers du paramètre Ms qui est la température de début de la transformation martensitique. Dans la littérature, beaucoup d'expressions sont publiées pour prévoir un Ms.

Le modèle de Koistinen-Marburger décrit la fraction d'austénite ( $f_{\gamma}$ ) par :

$$f_{\gamma} = \exp(-0,01 (Ms - T_{trempe}))$$

où  $T_{trempe}$  est la température de trempe.

Pour calculer Ms, nous avons choisi :

- les valeurs calculées par Thermo-Calc avec le module « Steel Model Library ».
- la relation d'Andrews<sup>[10]</sup>

$$Ms (^{\circ}C) = 539 - 423 \%C - 30,4 \%Mn - 17,7 \%Ni - 12,7 \%Cr - 11 \%Si - 7,5 \%Mo$$

Pour des teneurs supérieures à 0.6 %C, il est nécessaire de corriger par le coefficient de Parrish<sup>[11][12]</sup>, noté CP :

$$Ms (^{\circ}C) = 539 - 423 \%C - 30,4 \%Mn - 17,7 \%Ni - 12,7 \%Cr - 11 \%Si - 7,5 \%Mo + CP$$

où  $CP = 6,15 - 100 \%C + 161,6 \%C^2$

Pour tenir compte de la fraction massique en azote, nous avons utilisé la relation d'équivalence entre carbone et azote, estimée dans la thèse de Yahia<sup>[13]</sup> :

$$C_{equivalent} = \frac{\%N}{0,55\%N + 0,82}$$

pour une fraction massique en azote entre 0,33% et 1%

Cette méthodologie est synthétisée dans le schéma de la **figure 12** (page suivante).

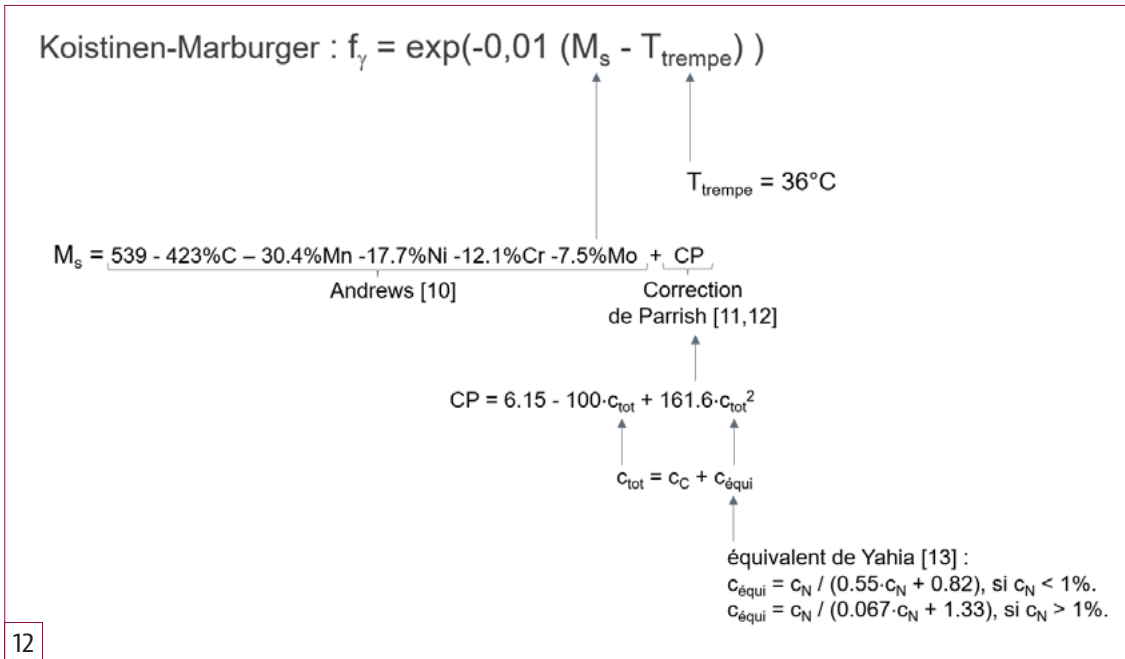
À partir de ces prérequis, nous allons comparer les valeurs de Ms selon ces deux approches pour deux configurations: sans azote et avec azote. Ces résultats sont représentés sur la **figure 13**.

• Sans azote :

Les valeurs de Ms en fonction de la fraction massique en carbone selon (Andrews + Parrish) sont très similaires à celles calculées par Thermo-Calc<sup>[2]</sup>.

• Avec azote :

Les valeurs de Ms en fonction de la fraction massique en carbone selon (Andrews + Parrish + Correction Yahia) sont très proches de celles calculées par Thermo-Calc<sup>[2]</sup>, notamment pour le couple %C = 1 et %N = 0,22. Ces valeurs de Ms permettent de calculer, à partir du modèle de Koistinen-Marburger, la fraction en austénite résiduelle. Ces fractions d'austénite résiduelle apparaissent dans la **figure 14**.



**Figure 12**  
Synoptique de la méthodologie employée.

12

La valeur en azote de 0,22%, sélectionnée pour la **figure 14**, correspond à celle mesurée par le CETIM<sup>[1]</sup> pour obtenir 60% d'austénite résiduelle pour 0,85% C à 25 µm sous la surface. (cf. **figures 19 et 20**).

Remarques :

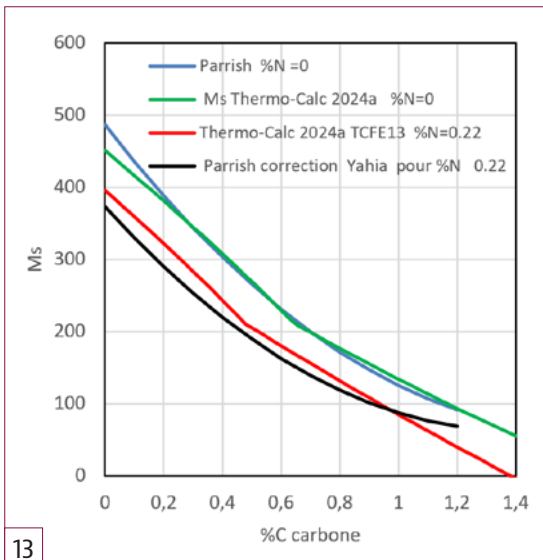
- Le couple %C=1 et %N=0,22 conduit, pour une température de trempe de 36 °C, à 60% d'austénite résiduelle. C'est au-delà de la valeur visée initialement de 50%.
- Pour obtenir une fraction d'austénite supérieure à 50% en proche surface, il faut viser au moins une fraction massique en carbone de 1% et au moins une fraction massique en azote de 0,22%.

- Le couple %C=1 et %N=0 conduit à 40% d'austénite résiduelle selon Parrish. D'où l'importance de la présence de l'azote soit %N=0,22 pour le cas étudié.
- Le calcul à partir du module «Steel Model Library» de Thermo-Calc, conduit à 60% d'austénite résiduelle pour le couple %C=0,9 et %N=0,22%, pour une température de trempe de 36 °C.

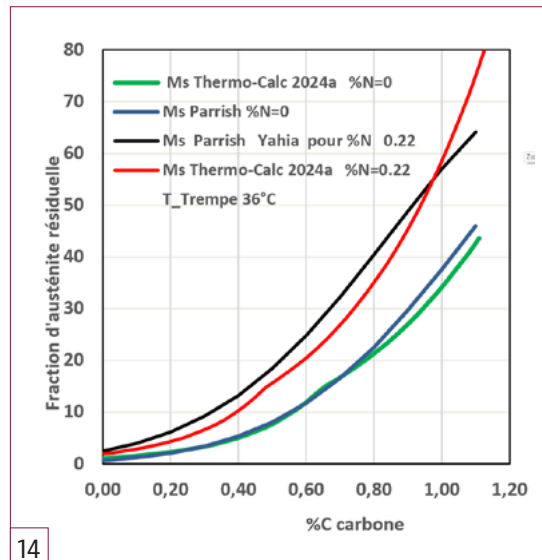
Globalement un bon accord est observé entre ces deux types d'approches: celle de (Koistinen-Marburger + Andrews + coefficient de Parrish +  $C_{\text{équivalent}}$ ) et celle du module «Steel Model Library» de Thermo-Calc (**figure 15**, page suivante).

Température	900 °C		920 °C	
%N	0 %	0,22 %	0 %	0,22 %
%C <sub>sat</sub>	1,04 %	1,14 %	1,10 %	1,20 %

**Tableau 5**  
Limite de solubilité %C<sub>sat</sub> en carbone dans l'austénite pour %N = 0 et %N = 0,22 à 900 °C et 920 °C<sup>[2]</sup>



13



14

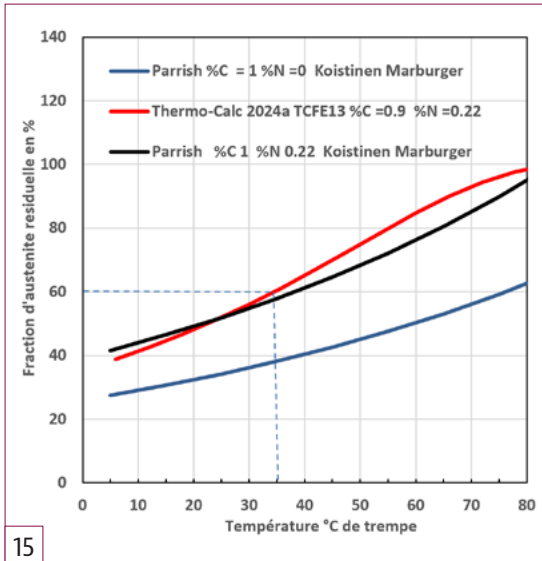
**Figure 13**  
Évolution de Ms en fonction du %C selon Andrews avec coefficient de Parrish et selon Thermo-Calc TCFE13

**Figure 14**  
Fraction d'austénite résiduelle en fonction du %C selon Andrews avec coefficient de Parrish et Ms selon Thermo-Calc TCFE13: Modèle de Koistinen-Marburger



**Figure 15**

Fraction d'austénite résiduelle en fonction de la température de trempé : Modèle de Koistinen-Marburger et Modèle Thermo-Calc 2024a TCFE13.



15

**Figure 16**

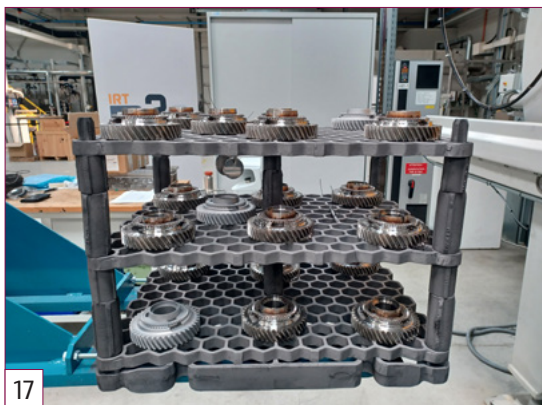
Installation ICBP de l'IRT-M2P.



16

**Figure 17**

Exemple d'une charge usuelle.



17

**Tableau 6**

Caractéristiques du four ICBP DUO 644.

Cellule de chauffe	
Plage de température	[700°C - 1100°C]
Carburation	Gaz : acétylène (C2H2) Pression : [3 mbars - 21 mbars] Débit : [200 NL/h - 4000 NL/h]
Nitruration	Gaz : ammoniac (NH3) Pression : [3 mbars - 45 mbars] Débit : [200 NL/h - 4500 NL/h]
Injection de gaz non actif (=diffusion)	Gaz : diazote (N2) Pression : [3 mbars - 45 mbars] Débit : [200 NL/h - 7500 NL/h]
Cellule de trempé	
Trempé gaz diazote	Pression = 20 bars

En conclusion, pour obtenir une fraction d'austénite résiduelle d'au moins 50% proche surface dans l'alliage MnCrMo5, il est nécessaire de viser un couple carbone-azote d'au moins 1%C et 0,22% N dissous dans l'austénite. Ces valeurs sont pour une température de 900 °C. Le **tableau 5** donne la limite de solubilité du carbone dans l'austénite à 900 °C et 920 °C pour %N=0 et %N=0,22.

La présence de l'azote (0,22%) augmente la limite de solubilité du carbone à température donnée (**tableau 5**) par un effet indirect : pour une fraction de %N=0,22, CrN précipite (cf. **Figure 8**) donc le %Cr en solution dans l'austénite diminue, d'où l'augmentation de la limite de solubilité en carbone dans l'austénite.

## PROCÉDÉ BASSE PRESSION

### a) Description de l'installation de l'IRT- M2P

Le traitement de carbonituration basse pression a été réalisé dans l'installation de Carbonituration Basse Pression (ICBP) DUO 644 disponible à l'IRT M2P (Metz). Cette installation industrielle est une solution commercialisée par la société ECM. Elle comprend une cellule de chauffe, où est réalisée l'injection des gaz, et une cellule de trempé, où est réalisée la trempé par gaz N2 qui termine le traitement. Les caractéristiques principales de cette installation sont résumées dans le **tableau 6**.

Cette installation permet une grande variété de types de traitements (nitruration, carburation, carbonituration). Toute combinaison est possible, le seul interdit est l'injection simultanée d'acétylène et d'ammoniac pour éviter de former du gaz HCN. Par exemple, la nitruration peut être suivie de carburation ou inversement.

- La phase de nitruration peut être réalisée à débit constant, pendant un temps t donné, à une température T donnée.
- La phase de nitruration peut être réalisée sous une séquence de pulses : injection - diffusion
- La phase de carburation peut être réalisée sous une séquence de pulses : injection - diffusion

Pour la mise en place du traitement de carbonituration, le choix des températures est capital, pour deux raisons principales :

- Pour augmenter la fraction d'austénite résiduelle, il est nécessaire d'augmenter la fraction en carbone dans l'austénite : dans cette installation, le seul degré de liberté est d'augmenter la température pour augmenter la limite de solubilité en carbone.
- Thermodynamiquement, la molécule de NH<sub>3</sub> devrait être complètement dissociée aux températures T > 700 °C considérées ici. Il se trouve qu'en enrichissement continu, la cinétique de décomposition de NH<sub>3</sub> permet tout de même de conserver une partie de gaz sous forme ammoniac. En revanche, plus la température sera haute, et plus la fraction d'ammoniac décomposé sera grande. Ainsi, pour assurer l'enrichissement en azote dans le matériau, il est nécessaire d'atteindre une température de compromis.

- Pour la phase de nitruration dans cette installation, la température optimale a été déterminée proche de 900°C. Cette température est un bon compromis: ni trop basse pour permettre la diffusion du N, ni trop haute pour conserver du NH<sub>3</sub>. Des mesures par chromatographie montrent qu'il subsiste 4% de NH<sub>3</sub> à 900°C.
- Pour la phase de carburation, la température peut dépasser 900°C.

**b) Cycle de carbonituration basse pression**

Nous avons montré **Figure 14** que pour atteindre au moins 50% d'austénite en surface du matériau sur une profondeur d'au moins 100 µm, il faut viser une fraction massique en carbone d'au moins 1% pour une fraction massique en azote d'au moins 0,22%.

La séquence retenue pour la mise en place du traitement de carbonituration est une combinaison d'une nitruration à 900°C, et d'une carburation à 960°C et 980°C. Cette hausse de la température est programmée pour profiter de l'augmentation de la limite de solubilité du carbone dans l'austénite, afin de favoriser la présence d'austénite résiduelle après trempe à 36°C.

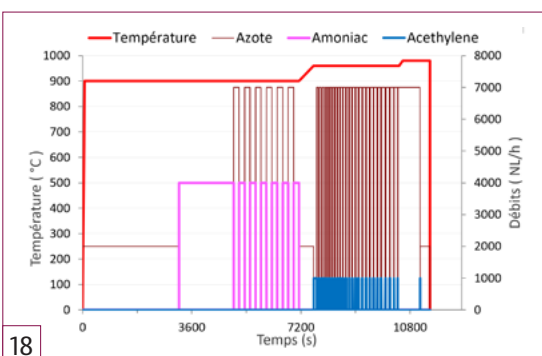
Comme l'objectif est de limiter la présence du réseau de nitrures, le seul degré de liberté est la fraction massique en carbone pour une température de trempe de 36°C. Pour prévoir ce traitement thermochimique de carbonituration basse pression, nous proposons un modèle simplifié:

- pour calculer les profils de fractions massiques en carbone et en azote. Pour ce faire, la diffusion du carbone et de l'azote dans l'austénite sont considérées non couplées, comme décrit précédemment.
- pour calculer le profil de la fraction d'austénite résiduelle, suivant l'approche décrite au paragraphe 3,
- pour calculer le profil de dureté obtenu après trempe à 36°C.

Le cycle de carbonituration est décrit sur la **figure 18**. Il consiste en:

- Un cycle de nitruration de 66 minutes,
- Un cycle sous N<sub>2</sub> de 10 minutes pour passer de 900° à 960°C,
- Un cycle de carburation pulsée de 56 minutes dont 44 minutes à 960°C, 2 minutes pour passer de 960°C à 980°C, et 10 minutes à 980°C et,
- Un cycle de diffusion sous N<sub>2</sub> de 6 minutes avant trempe.

Soit un temps total de 138 minutes, hors montée en chauffe.



18

**PROFILS DE FRACTION MASSIQUE EN CARBONE ET EN AZOTE**

Pour calculer les profils de fraction massique en carbone et en azote, il convient de résoudre la seconde équation de Fick pour le carbone et pour l'azote soit:

$$\frac{\partial \%C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_c \frac{\partial \%C}{\partial x} \right)$$

avec  $D_c$  coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite

$$\frac{\partial \%N}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_N \frac{\partial \%N}{\partial x} \right)$$

avec  $D_N$  coefficient de diffusion de l'azote dans l'austénite

$$D_c \text{ en } \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} = 16,2 \exp\left(-\frac{137800}{8,314}\right)^{[5]}$$

$$D_N \text{ en } \frac{\text{mm}^2}{\text{s}} = 91 \exp\left(-\frac{168600}{8,314 \times T}\right)^{[14]}$$

où T est en Kelvin, et ( $D_c$ ,  $D_N$ ) sont exprimés en  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Pour résoudre ces équations, il faut définir des conditions limites à l'interface gaz-solide. Seules trois conditions limites existent:

- Soit la fraction massique en surface est constante,
- Soit le flux en surface est constant,
- Soit le flux en surface est variable.

Ces deux équations sont résolues numériquement, en utilisant une méthode implicite.

Le traitement de carbonituration basse pression retenu est une nitruration suivie d'une carburation. Dans ce qui suit, nous allons détailler ces deux traitements séparément.

**Cycle de nitruration**

Le cycle de nitruration à 900°C est une suite de périodes d'injections de NH<sub>3</sub> et de diffusion sous N<sub>2</sub> soit 66 minutes.

La condition limite utilisée pour la période d'injection en NH<sub>3</sub> est à flux constant. Ce flux a été identifié lors de plusieurs essais à débit constant. Soit :

$$\text{Flux } N = 3,27 \cdot 10^{-9} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La condition limite utilisée pour la période de diffusion sous N<sub>2</sub> est:  $\text{Flux } N = 0 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

*Remarque:* Pendant le cycle de carburation, la diffusion de l'azote est simulée à flux nul, en tenant compte d'une dé-nitruration observée lors de l'analyse expérimentale<sup>[1]</sup> du profil azote, Cf. **figure 19**.

**Cycle de carburation**

Le cycle de carburation est une suite de périodes d'injections de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et de diffusion sous N<sub>2</sub>, pour un total de 62 minutes. La condition limite utilisée pour la période d'injection en C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est une condition à concentration constante correspondant à la limite de solubilité du carbone dans l'austénite à la température considérée, la température retenue étant 960° et 980°C.

**Figure 18**  
Cycle de carbonituration basse pression four ICBP.



g/m <sup>2</sup> en azote Simulation	g/m <sup>2</sup> en carbone Simulation	g/m <sup>2</sup> carbone + azote Simulation	g/m <sup>2</sup> en azote Analyse CETIM	g/m <sup>2</sup> en carbone Analyse CETIM	g/m <sup>2</sup> carbone + azote Analyse CETIM	g/m <sup>2</sup> Moyenne sur 19 éprouvettes Étendue de mesure entre 32 – 34
4,6	28,46	33,06	1,84	23,09	24,93	33

**Tableau 7**  
Comparaison des prises de masse simulées, calculées à partir des profils carbone et azote mesurés par le CETIM et mesures expérimentales IRT-M2P.

Le calcul Thermo-Calc<sup>[2]</sup> fait état de limites de solubilité :  
 • % Csat= 1,25 % à 960 °C  
 • % Csat= 1,32 % à 980 °C.  
 La condition limite utilisée pour la période de diffusion sous N<sub>2</sub> est Flux = 0.

La **figure 19** compare les profils de fraction massique en carbone et azote obtenus après le traitement de carbonituration entre la simulation et les mesures par microsonde électronique réalisées par le CETIM et détaillées dans la publication<sup>[1]</sup>.

Le **tableau 7** compare les prises de masse pour l'azote, pour le carbone, et pour le système {azote+carbone} obtenues par simulation, mesure par microsonde électronique (détaillée dans<sup>[1]</sup>) et mesures sur les 19 éprouvettes présentes dans le four. Ce **tableau 7** montre que les simulations sont en accord avec la prise de masse totale azote+carbone mesurées expérimentalement, soit 33g/m<sup>2</sup>. Il semble que la microsonde minore la valeur en carbone en proche surface. Une mesure du carbone surface faite par SDL à l'IRT-M2P donne une valeur de %C=1,04 (**figure 19**) proche de %C=1,07 simulée. Cette valeur apparait plus en accord avec la valeur de 60% de l'austénite mesurée par le CETIM (**figure 20**) et en accord avec l'approche théorique présentée sur la **figure 14**.

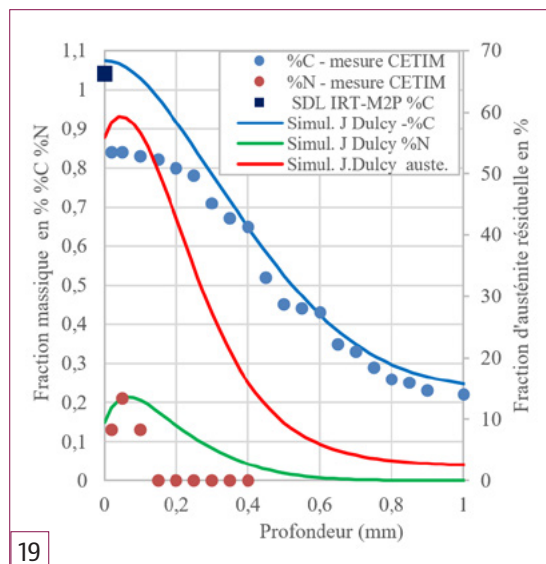
**PROFIL DE FRACTION D'AUSTÉNITE RÉSIDUELLE**

La **figure 20** compare les profils de fraction d'austénite obtenus après le traitement de carbonituration entre (i) la simulation, (ii) le profil mesuré ([1]) et (iii) la mesure faite à 25µm sous la surface, soit 60%. Cette dernière mesure a été effectuée par Ascometal CREAS, avec la technique d'analyse décrite dans<sup>[15]</sup>.

**Figure 19**  
Profils de fraction massique en azote et carbone simulés et expérimentaux, profil de fraction d'austénite simulé.

**Figure 20**  
Profils de fraction d'austénite simulé et expérimental.

**Figure 21**  
Micrographie du 23MnCrMo5 après le traitement de carbonituration détaillé dans cette étude. L'austénite résiduelle apparait en clair. Sa fraction volumique est de 60 % proche surface.



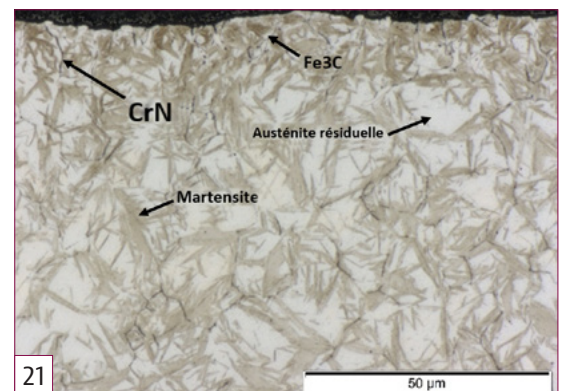
19

La simulation (Koistinen-Marburger + Andrews + coefficient de Parrish+ *C<sub>equivalent</sub>*) est en accord avec les mesures expérimentales.

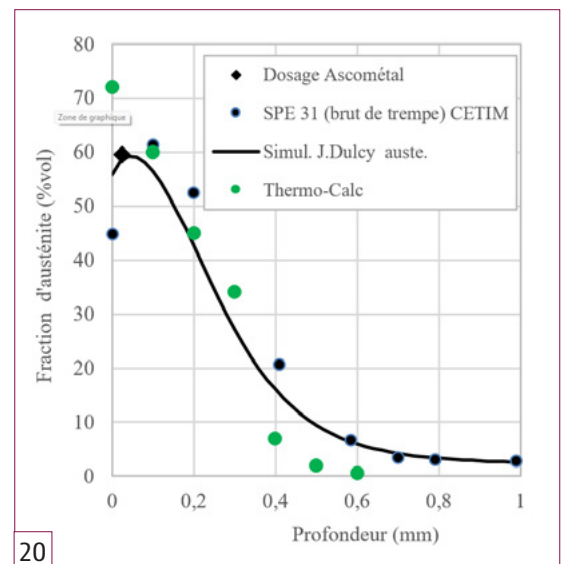
Le calcul de la fraction d'austénite résiduelle à partir du module Thermo-Calc « Steel Model Library » pour une fraction massique en azote de 0,1% correspondant à la limite de solubilité (**Figure 9**) est comparé à la simulation proposée avec l'approche (Koistinen-Marburger + Andrews + coefficient de Parrish+ *C<sub>equivalent</sub>*) dans la **Figure 20**. Le module Thermo-Calc prévoit environ 70 % d'austénite en surface. A noter qu'à 100 µm, il prévoit bien 60 % d'austénite comme prévu sur la **Figure 14**.

La micrographie optique (**figure 21**) présente la microstructure obtenue après traitement. Les zones claires correspondent à l'austénite résiduelle, dont la teneur est 60 % proche surface. Le reste est majoritairement de la martensite. On peut distinguer deux autres phases très minoritaires :

- de la cémentite Fe<sub>3</sub>C en surface.
- des nitrures, très probablement les CrN décrits en **figure 8**.



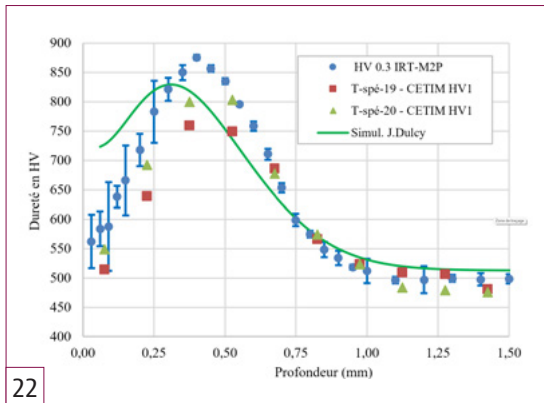
21



20

**PROFIL DE DURETÉ**

La **figure 22** compare les profils de dureté obtenus après le traitement de carbonituration entre la simulation et le profil mesuré par le CETIM<sup>[1]</sup> et par l'IRT-M2P. Les simulations sont en accord avec les mesures expérimentales. Il est à noter que les mesures faites à l'IRT-M2P sont sous une charge de 0,3kg alors que celles du CETIM sont sous une charge de 1kg, ce qui peut expliquer la différence observée. La prévision par la simulation est entre les deux.



22

Le calcul de la dureté de l'alliage est estimé à partir d'une loi des mélanges:

$$HV_{tot} = (1 - f_{\gamma}) \cdot HV_{\alpha'}(\%C) + f_{\gamma} \cdot HV_{\gamma}$$

avec  $f_{\gamma}$  fraction d'austénite,  $HV_{\gamma}$  dureté intrinsèque de l'austénite = 400 Hv (valeur mesurée par le CETIM<sup>[1]</sup>),  $HV_{\alpha'}$  dureté intrinsèque de la phase martensitique.

La dureté de la martensite  $HV_{\alpha'}$  est estimée à partir du modèle de Norstrom<sup>[16]</sup>, confirmé dans la thèse de Walter Dal'Maz Silva<sup>[17]</sup>. Selon ce modèle la dureté de la martensite est proportionnelle à la racine carrée de la somme des interstitiels en carbone et azote exprimés en fraction molaire: <sup>[17]</sup><sup>[18]</sup>:

$$HV_{\alpha'} = 5000 \sqrt{X_C + X_N}$$

Le calcul pour un point à 40µm sous la surface prévoit une dureté de 1191Hv, ce qui est en accord avec la mesure réalisée par le CETIM par nano-indentation<sup>[1]</sup>, soit 1200 Hv. Le **tableau 8** synthétise ces mesures de dureté.

**DIFFUSION CARBONE – AZOTE COUPLÉE ET NON-COUPLÉE**

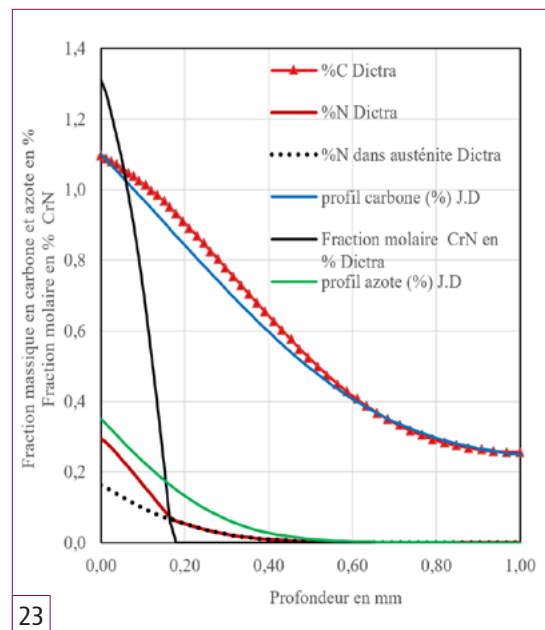
Toute la méthodologie développée au cours de cet article pour prévoir une fraction d'austénite donnée considère que la diffusion du carbone et de l'azote dans l'austénite sont non-couplées. Néanmoins, cette méthodologie serait aussi valable en considérant que la diffusion du carbone et celle de l'azote sont couplées.

Le développement d'un code de calcul pour la résolution des équations de diffusion-précipitation pour l'azote et le carbone couplées est plus compliqué mais tout à fait possible. Actuellement le module DICTRA de Thermo-Calc, construit sur la théorie de la diffusion (Darken) en système multi-phasé et multi-éléments, est parfaitement adapté pour résoudre ces équations. Le **figure 23** présente un exemple de comparaison entre le cas d'une diffusion carbone-azote couplée et non-couplée.

Remarques sur la **figure 23**:

- Dictra simule le profil azote: azote dans l'austénite + azote précipité dans CrN,
- J.Dulcy simule le profil azote dans l'austénite,
- Dictra simule le profil azote dans l'austénite,
- Dictra simule le profil de fraction molaire de CrN précipité.

Le profil carbone simulé avec Dictra<sup>[2]</sup> présente une concavité qui est justifiée par le fait que le carbone et l'azote se repoussent ou s'excluent mutuellement (cf. **Figures 6** et **7**).



23

**Figure 22**

Profils de dureté : expérimentaux et simulé. Pour la dureté HV 0.3 kg, les barres d'incertitude représentent l'amplitude de la mesure (un écart-type de part et d'autre du point de mesure), qui a été répétée 5 fois pour une même profondeur.

**Figure 23**

Diffusion azote couplée Thermo-Calc/DICTRA (TCFE13 MOBFE8) et non couplée (Simulation J.Dulcy).

**CONCLUSION**

Cet article décrit la méthodologie développée à l'IRT-M2P pour mettre au point un traitement de carbonituration basse pression afin d'obtenir une haute fraction d'austénite résiduelle (supérieure à 50%), sur un acier 23MnCrMo5, demande formulée par le CETIM.

La méthodologie repose sur deux approches: une approche expérimentale et une approche simulation, afin de limiter le nombre de traitements et surtout de pouvoir appliquer cette méthode à d'autres aciers tout en limitant l'approche expérimentale.

**Tableau 8**

Dureté intrinsèque de la martensite à 40 µm sous la surface : Comparaison simulation et mesure expérimentale nano-indentation (CETIM).

%C	%N	X <sub>C</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>C</sub> + X <sub>N</sub>	Dureté HV <sub>α'</sub> (modèle Norstrom) <sup>[18]</sup>	Mesure par nano-indentation <sup>[1]</sup>
1,07 %	0,20 %	0.04758 %	0.00916 %	0.05674 %	1191 HV	1200 HV

La méthodologie mise en place est la suivante :

- Localisation de l'azote et du carbone dans l'acier MnCrMo5,
- Détermination du triplet (fraction massique en carbone – fraction massique en azote – température de trempe) pour atteindre au moins 50 % d'austénite résiduelle,
- Identification expérimentale des flux d'azote et de carbone,
- Prédiction des profils de fractions massiques en carbone et azote par simulation numérique,

- Prédiction du profil d'austénite résiduelle par simulation numérique,
- Prédiction du profil de dureté obtenu après trempe par simulation numérique sous diazote à 20 bars pour une température de trempe de 36 °C.

Cette approche a conduit à la mise au point d'un traitement de carbonituration basse pression qui a permis d'obtenir 60 % d'austénite résiduelle sur une profondeur d'environ 100 µm. Les propriétés de cet acier carbonitruré (y compris après revenu et grenailage) sont détaillées dans l'article<sup>[1]</sup>, disponible à la suite du présent article. ■

RÉFÉRENCES

[1] M. Buvron, M. Labonne, R. Collet, D. Maréchal, A. Philippot et C. Grosjean, « Caractérisation d'une carbonituration basse pression à haute teneur en austénite résiduelle, » *Traitements & Matériaux*, 2025.

[2] Thermo-Calc, TCFE13 2024b.

[3] T. Ellis, « Some Thermodynamic properties of carbon in Austenite, » *Journal of the Iron Steel Institut*, n° 1201, pp. 582-587, 1963.

[4] J. Slycke et T. Ericsson, « A study of reactions occuring during the carbonitriding process. Part I, » *Journal of Heat Treatment*, vol. 2, pp. 3-19, 1981.

[5] M. Gantois et J. Dulcy, « Théorie des traitements thermochimiques -cémentation carburation, » *Techniques de l'ingénieur*, vol. M1222, 2007.

[6] L. Kaufman, « Decomposition of Austenite by Diffusional Process, » Ed. V.F. Zackay and H.I Aaronson, *Interscience Publisher*, New York, pp. 313-352, 1962.

[7] S. Gunnarson, « Einfluss von Legierungss-toffen auf den C-Gehalt von aufgekohlten Einsatzstählen, » *Häterei Technische Mitteilungen*, vol. 22, pp. 292-295, 1967.

[8] J. Slycke et T. Ericsson, « A study of reactions occuring during the carbonitriding process. Part II, » *Journal of Heat Treatment*, vol. 2, pp. 97-112, 1981.

[9] D. Koistinen et R. Marburger, « A general equation prescribing the extent of austenite-martensite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steels, » *Acta metallurgica*, vol. 7, pp. 59-50, 1959.

[10] K. W. Andrews, « Heat Treatment for Improvement in Low Temperature Mechanical Properties of 0.40 pct C-Cr Steels, » *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 203, p. 721, 1965.

[11] G. Parrish, « The influence of microstructure on the properties of case carburized components, » *Heat treatment of metals* 76, pp. 101-109, 1976.

[12] D. Eyzop, *Thèse Université de Lille*, 1996.

[13] M. Yahia, *Thèse Institut Polytechnique de Lorraine*, 1995.

[14] A. Saker, « Properties of sputtered stainless steel nitrogen nitrided layers austenitic, » *Materials Science and Engineering*, vol. A140, pp. 702-708, 1991.

[15] T. Sourmail et V. Smagio, « Influence of Cobalt on Bainite Formation Kinetics in 1 Pct C Steel, » *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 44, 2013.

[16] L. Norström, « On the yield strength of quenched low-alloy lath martensite, » *Scand. J. Metall.*, vol. 5, pp. 159-165, 1976.

[17] W. Dal'Maz Silva, *Thèse Université de Lorraine, Nancy*, 2017.

[18] W. Dal'Maz Silva, J. Dulcy, J. Ghanbaja, A. Redjaimia, G. Michel, S. Thibault et T. Belmonte, « Carbonitriding of low alloy steels : mechanical and metallurgical responses, » *Materials Science et Engineering A*, vol. A 693, pp. 225-232, 2017.

# Ne manquez plus un numéro, abonnez-vous !

6 numéros an + accès illimité au site web et ses archives.

Réalisez jusqu'à 50 % d'économie !

## Nos formules

<b>France</b>	<b>Dom-tom</b>
• 1 an : 190 €	• 1 an : 230 €
• 2 ans : 330 €	• 2 ans : 400 €
<b>Étranger</b>	
• 1 an : 220 €	
• 2 ans : 370 €	



01 42 47 80 69

service-clients@ppimedias.com

www.traitementsetmatériaux.fr