

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Présentée par : **DJEGHLAL Mohamed Elamine**
Ingénieur d'Etat en Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique
Magister en Physique des Matériaux de l'U.S.T.H.B.

Thème

**Etude des phénomènes de diffusion, précipitation
et évaluations thermodynamiques des phases
formées lors de la nitruration gazeuse des
alliages binaires synthétiques et des aciers
alliés au Cr-Mo-V.**

Directeurs de thèse :

KADI HANIFI Mouhyddine
CASTEX Louis

Professeur à la Faculté de Physique, U.S.T.H.B.
Professeur E..N.S.A.M., AIX-EN-PROVENCE

Jury :

Mme KESRI Rafika
Mr, KADI HANIFI Mouhyeddine
Mr CASTEX Louis
Mr MESRATI Nadir
Mr SALHI Essaid
Mr BOUABDALLAH Mabrouk

Professeur, Institut de Chimie, U.S.T.H.B.
Professeur, Faculté de Physique, U.T.H..B.
Professeur, E.N.S.A.M., Aix-en-Provence
Professeur, Département de Métallurgie, E.N.P.
M.C, Département de Métallurgie, E.N.P.
M.C, Département de Métallurgie, E.N.P.

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

ملخص:

هدف هذا العمل هو دراسة كل الظواهر المتعلقة بانتشار الأزوت أثناء عملية النتردة للخلائط الثنائية الإصطناعية، Fe-Cr، Fe-Mo، Fe-V، والفولاذ السبائكي Cr-Mo-V.

لقد طبقنا نموذج الشبكتين لأجل دراسة الاستقرار النسبي للأطوار وحساب الطاقة بالنسبة للخلائط الثنائية وقمنا بتطبيق النموذج الأول لانتشار الأزوت في حالة الحديد النقي والنموذج الثاني الذي يأخذ بعين الاعتبار ظاهرة الترسيب على السبائك الثنائية.

وقد قمنا بتقويم هذين النموذجين باستعمال نتائجنا التجريبية والواردة من القراءات.

قد استعملنا وسائل التجريب منها المجهر الضوئي والإلكتروني، انعراج الأشعة X، تحليل الأطوار، قياس الصلادة، تحليل الصور وكذا الإجهادات المتبقية وهذا من أجل التشخيص الميكانيكي والفيزيائي للطبقات المتردة.

النتائج التجريبية المحصلة عليها بينت قيمة الخواص الميكانيكية ومقاومة التلف مترفعة بالنسبة للفولاذ

السبائكي 32CrMoV13.

الكلمات المفتاحية:

النتردة الغازية، النتردات، نموذج الانتشار، الترسيب، التصليد البني، التحليل الديناميكي الحراري، الإجهادات المتبقية.

Résumé:

Notre travail a pour objectif l'étude de tous les phénomènes se rattachant à la diffusion de l'azote au cours de la nitruration gazeuse des alliages binaires synthétiques Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V et des aciers alliés au Cr-Mo-V.

Nous avons appliqué le modèle des deux sous-réseaux afin d'étudier la stabilité relative des phases et la minimisation des énergies de Gibbs pour le cas des binaires nitrurés.

Un premier modèle de diffusion basé sur les lois de Fick est appliqué pour l'étude de la croissance des couches nitrurées du fer pur. Un deuxième modèle couplé au phénomène de précipitation a été appliqué pour les alliages binaires. Ces deux modèles ont été validés par les résultats de nos expériences et ceux de la littérature.

Afin de caractériser mécaniquement et métallurgiquement les couches nitrurées des alliages binaires et des aciers étudiés, nous avons utilisé les moyens expérimentaux qui sont le M.E.B, le M.E.T, la D.R.X, la microdureté, l'analyse des phases, l'analyse d'image ainsi que celle des contraintes résiduelles. Les résultats expérimentaux obtenus ont montré la haute performance des propriétés mécaniques et tribologiques de l'acier nitruré 32CrMoV13.

Mots clés

Nitruration gazeuse, Nitrures, Modèle de diffusion, Précipitation, Durcissement structural, Analyse thermodynamique, Contraintes résiduelles.

Abstract:

Our work aims to study all phenomena linked to nitrogen diffusion during the gas nitriding of synthetic binary alloys and Cr-Mo-V steels grade.

The thermodynamic model based on two sublattice model is applied in order to study a relative phase stability and a minimization of Gibbs energies in case of binary alloys.

The first diffusion model based on Fick's laws is applied for studying the nitrided layers growth in case of pure iron. The second diffusion model coupled to the precipitation phenomenon is applied to the binary alloys. These two models have been validated by our experimental results and those taken from literature.

Finally, The experimental facilities, such as S.E.M, T.E.M, X.R.D, microhardness test, phase analysis, image analysis as well as residual analysis have been used, in order to characterize mechanically and metallurgically the nitrided layers from binary alloys and studied steels. Our experimental results have showed the mechanical and tribological performance of 32CrMoV13 nitrided steel grade.

Key words:

Gas nitriding, Nitrides, Diffusion model, Precipitation, Structural hardening, A thermodynamic analysis, Residual stresses.

Remerciements

Le cadre de mes activités a été le laboratoire MécaSurf du Centre d'Enseignement et de Recherche de l'École Nationale Supérieure d'arts et Métiers d'Aix-en-Provence et le laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux du Département de Métallurgie de l'École Nationale Polytechnique. Monsieur Gérard BARREAU, Directeur du laboratoire MécaSurf, je tiens à le remercier de toute la confiance et de la liberté d'action qu'il a bien voulu m'accorder.

Je voudrais remercier le Professeur Louis CASTEX, qui a dirigé cette thèse pour tous les conseils prodigués, de m'avoir permis d'intégrer le laboratoire MécaSurf et surtout pour la confiance qu'il a placé en moi.

Je tiens ensuite à remercier Laurent BARRALLIER pour la très grande autonomie qu'il m'a accordé tout au long de mes séjours au laboratoire MécaSurf et de la mise à ma disposition des moyens nécessaires au bon déroulement de mon travail.

Je ne saurais oublier le Professeur KADI-HANIFI pour m'avoir inscrit, encadré et pour sa très grande compréhension et son dévouement.

Je voudrais remercier Madame Rafika KESRI, Rectrice de l'Université de Boumerdès et Professeur à l'Institut de Chimie de l'USTHB, de l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Que Messieurs Essaid SALHI, Mabrouk BOUABDALLAH et Nadir MESRATI trouvant ici l'expression de ma très haute reconnaissance et mes remerciements les plus sincères en acceptant de juger mon travail.

Je voudrais également remercier Monsieur le Professeur CABANE pour m'avoir permis d'élaborer les binaires dans son laboratoire de l'Université de Saint- Jérôme.

Je remercie également Nicole MASSICOT pour toutes les discussions concernant mon travail et sa très grande disponibilité.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Jean BARRALIS auprès de qui j'ai appris beaucoup de choses, le Professeur Jean Michel SPRAUEL pour sa très grande disponibilité sans oublier les autres membres du laboratoire.

Je remercie vivement Mourad KEDDAM qui durant toutes ces années à travailler à mes côtés dans les moments difficiles et n'a cessé d'apporter un plus dans le cadre de la nitruration, ce qui nous a permis de publier et de participer à des congrès de très haut niveau.

Je souhaite enfin remercier de tout mon cœur ma femme Lila qui m'a toujours aidé et poussé dans les moments difficiles et sans qui ce travail ne serait pas ce qu'il est.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

✧ *A ma chère femme lila ;*

✧ *Mes chers enfants ;*

✧ *Chems-eddine ;*

✧ *Abdeldjallil ;*

✧ *Noufel -Anis ;*

➤ *A ma chère et regrettée sœur Sabiha ;*

➤ *Mes défunts parents ;*

➤ *Mes sœurs ;*

➤ *Ma belle famille ;*

Sommaire

Introduction générale

Chapitre 1 : Généralités sur la nitruration	1
I.1 Introduction.....	2
I.2 Différents modes de durcissement.....	3
I.2.1 Phénomène de durcissement	3
I.2.2 Durcissement par la martensite à l'azote.....	4
I.2.3 Durcissement par trempe, trempe et revenu ou par refroidissement lent d'une solution solide d'azote dans la ferrite.....	5-9
I.2.4 Durcissement par précipitation de nitrures d'élément d'alliage.....	10
I.2.4.1 Aspect thermodynamique.....	10
I.2.4.1.1 prévision sur la formation d'un nitrure.....	10
I.2.4.1.2 Interaction azote- élément d'alliage et mécanisme du durcissement.....	10-12
I.2.5 formation de zones G.P en régime diffusionnel	13-17
I.3 Principe de la nitruration	18
I.4 Procédés de nitruration.....	19
I.5 Nitruration gazeuse.....	20
I.6 La couche nitrurée.....	20
I.7 Morphologie de la couche nitrurée.....	20
I.8 Etude des diagrammes d'équilibre.....	21-23
I.9 Phénomène de diffusion.....	24
I.9.1 Influence des éléments d'alliage sur la précipitation des nitrures de fer.....	24-26
I.9.2 Interprétation.....	27
I.9.3 Mécanisme de diffusion de l'azote.....	29
I.9.4 Lois de Fick.....	29
I.10 Modélisation du phénomène de diffusion dans les aciers.....	30
I.10.1 Introduction.....	30
I.10.2 Insuffisance des lois de Fick	30
I.11 Théorie phénoménologique de la diffusion.....	31
I.11.1 Application des équations phénoménologiques aux systèmes ternaires.....	32
I.11.2 Application des équations de diffusion à l'étude de la nitruration dans un système ternaire.....	33
I.12 Généralités sur les contraintes résiduelles	33
I.12.1 Contraintes résiduelles.....	33
I.12.2 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration	34
Chapitre II : Etude thermodynamique de la nitruration	36
II.1 Introduction.....	36
II.2 Aspect thermodynamique de la nitruration.....	36
II.3 Tracé des diagrammes de phases.....	37
II.3.1 Le logiciel Thermocalc.....	38

II.3.2 Calculs d'équilibres et tracé des diagrammes de phases.....	38
II.4 Résultats et interprétations.....	39-53

Chapitre III : Modélisation thermodynamique.....55

III.1 Introduction.....	55
III.2 Modèle des solutions régulières	55
III.3 Calcul des différentes énergies.....	56
III.3.1 Energie de Gibbs de l'état de référence.....	56
III.3.2 Energie de mélange idéal et énergie d'excès.....	56
III.3.3 Energie de la contribution magnétique	57
III.3.4 Energie de Gibbs totale.....	57
III.4 Implémentation du modèle	57
III.5 Evaluation du système ternaire Fe-M-N.....	58
III.6 Algorithme de calcul	59-60
III.7 Résultats et interprétations	61
III.7.1 Système Fe-Cr-N.....	61-67
III.7.2 Système Fe-Mo-N.....	68-72
III.7.3 Système Fe-V-N.....	73-77
III.8 Tracés des potentiels chimiques des éléments.....	78-80
III.9 Conclusion.....	80-81

Chapitre IV : Modélisation du phénomène de diffusion.....84

IV.1 Introduction	84
IV.2. Présentation du modèle dans le cas du fer pur.....	84
IV.3 Conditions d'application du modèle dans le cas du fer pur.....	85-86
IV.4 Expression des profils de concentration	87
IV.5 Application du modèle au cas du fer pur nitruré.....	88-89
IV. 6 Résultats et interprétations.....	90
IV.6.1 Evolution des épaisseurs des couches nitrurées.....	90
IV. 6.2 Evolution du gain de masse de l'échantillon.....	91-93
IV.6.3 Evolution de la concentration en azote en fonction de la profondeur.....	94-95
IV.6.4 Cinétique de croissance des couches ϵ et γ'	96-100
IV.7 Comparaison entre les modèles analytique et numérique et l'expérience	101
IV.8 Nitruration des alliages synthétiques binaires ferreux.....	102
IV.8.1 Introduction.....	102
IV.8.2 Le modèle de diffusion- précipitation.....	103
IV.8.3 Calcul du flux superficiel d'azote.....	103
IV.8.4 Gain massique en azote.....	103
IV.8.5 Simulation de la diffusion.....	104
IV.8.5.1 Méthode des différences finies.....	104
IV.8.5.2 Modélisation de la précipitation des nitrures.....	104
IV.9 Présentation des résultats	105-109
IV.10 Interprétations	110
IV. 10.1 Système Fe-Cr.....	110
IV.10.2 Système Fe-Mo.....	110
IV.10.3 Système Fe-V	111
IV.11 Conclusion.....	111-112

Chapitre V : Etude expérimentale	113
V.1 Techniques expérimentales.....	114
V.1.1 Microscopie optique.....	114
V.1.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	114
V.1.3 Mesure de la microdureté.....	114
V.1.4 Microscopie électronique à transmission (M.E.T).....	114
V.1.5 Analyse des phases par diffraction des rayons X.....	115
V.1.5.1 Principe	115
V.1.5.2 Analyse Quantitative.....	115
V.1.5.3 Facteurs K_{ij}	115
V.1.5.4 Limitation.....	116
V.1.5.5 Analyse de phases dans la couche nitrurée.....	116
V.1.5.6 Calcul des facteurs R_{ij}	116
V.1.6 Analyse des contraintes par diffraction des rayons X.....	117
V.1.6.1 Origine des contraintes résiduelles	117
V.1.6.2 Approche physique.....	117
V.1.6.3 Principe de détermination des contraintes résiduelles.....	118
V.1.6.4 Calcul de la déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$	118
V.1.6.5 Cas de l'analyse par rayons X - loi des $\sin^2 \psi$	119
V.1.6.6 Relation avec les distances interréticulaires.....	120
V.1.6.7 Principe de mesures.....	121
V.1.6.8 Méthodes de détermination de σ_{ϕ}	121
V.1.6.9 Limitation de la méthode.....	122
V.1.6.10 Conditions opératoires.....	123
V.1.7 Analyse des élargissements des profils de diffraction.....	123
V.1.8 Analyse d'images.....	124
V.1.9 Analyse chimique de la couche de combinaison.....	124
V.2 Etude expérimentale des alliages binaires.....	124
V.2.1 Microstructure.....	125-127
V.2.2 Allure des profils de microdureté.....	128-129
V.3 Profils des contraintes résiduelles.....	130-137
V.4 Etude expérimentale des aciers étudiés.....	137
V.4.1 Gamme des traitements thermiques utilisée.....	138
V.5 Etude métallurgique.....	139
V.5.1 Etude microstructurale des couches formées.....	140-141
V.6 Etude des profils de microdureté.....	142-144
V.7.1 Analyse des contraintes résiduelles.....	145
V.7.1.1 Mesure des contraintes résiduelles de nitruration par diffraction des rayons X.....	145
V.7.1.2 Etude des profils de contraintes.....	146-149
V.7.1.3 Répartition des contraintes dans l'épaisseur des couches nitrurées.....	150
V.7.2 Détermination des fractions volumiques par D.R.X.....	150-154
V.7.2.1 Phases présentes dans la couche nitrurée.....	155
V.7.3 Analyse des courbes des largeurs intégrales.....	157
V.7.4 Microanalyse de la couche nitrurée.....	161
V.7.4.1 Analyse chimique de la couche nitrurée.....	161
V.8 Microscopie électronique à transmission	163
V.8.1. Le matériau de base	163
V.8.2 La transformation « in situ » du carbure de type $M_{23}C_6$ en CrN	164
V.8.3 La transformation « in situ » du carbure de type M_4C_3 en V(C,N)	165

V.8.4 Les nitrures semi-cohérents	165
V.8.5 L'analyse d'image.....	167
V.8.6 Conclusion partielle.....	170
Conclusion générale	
Références bibliographiques	
Annexes	

Introduction générale

La nitruration est un procédé très répandu industriellement, dans le domaine des traitements de surface; il est plus judicieux de parler des nitrurations tant les modalités d'applications peuvent être différentes, liées aux différents procédés existants dont les avantages et les inconvénients permettent d'avoir des caractéristiques différentes.

Dans le cadre de cette étude, nous avons comme objectif d'appréhender l'influence des éléments d'addition sur les propriétés des couches nitrurées et d'étudier le durcissement structural ainsi que la précipitation des nitrures.

Le premier chapitre rassemble des généralités sur la nitruration en présentant brièvement le principe du traitement, ses inconvénients et avantages ainsi que les phénomènes physico-chimiques relatifs à ce procédé.

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté les différents résultats obtenus par le logiciel Thermocalc dans le cas des alliages binaires nitrurés suivi d'une analyse thermodynamique des phases.

Dans le troisième chapitre, nous avons appliqué le modèle thermodynamique des deux sous-réseaux afin d'étudier la stabilité relative des phases présentes en fonction de la température, des taux massiques en azote et des éléments d'alliage. Les résultats obtenus ont permis d'approcher les énergies de Gibbs des différents phases dans les systèmes étudiés.

Les différents modèles de diffusion appliqués au fer pur et aux alliages binaires Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V ont fait l'objet du quatrième chapitre afin d'optimiser les paramètres de nitruration.

Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié les caractéristiques intrinsèques des couches nitrurées des alliages binaires et des aciers 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13.

En effet, la connaissance de la microstructure des couches nitrurées apporte des données qui permettent d'apprécier le durcissement structural apporté par la précipitation des nitrures.

Différentes méthodes d'investigation ont été utilisées (D.R.X, Analyse de phases, Microdureté , M.E.B, M.E.T, Analyse d'image), pour :

- apprécier le durcissement structural apporté par la précipitation des nitrures
- suivre le degré de précipitation dans la zone de diffusion
- évaluer le champ de contraintes de compression généré par le traitement
- caractériser les microstructures du matériau
- quantifier la répartition des nitrurés dans la couche nitrurée.

Ce chapitre a fait l'objet d'une interprétation générale des différents phénomènes observés. Enfin, une conclusion générale et quelques perspectives terminent cette étude.

CHAPITRE I

Généralités sur la nitruration

I.1 Introduction

La nitruration est un procédé industriel déjà ancien. Les premiers travaux de FREMY, en 1861, ont montré la possibilité de fixer de l'azote à la surface de l'acier, mais il faudra attendre les différentes publications de FRY, en 1921[1] pour assister à un véritable essor de la nitruration.

Suivant les conditions de traitement, la composition chimique de l'acier et le procédé de nitruration, on peut obtenir les principales configurations, on peut obtenir les principales configurations suivantes :

- Une couche de combinaison suivie d'une couche de diffusion : suivant la nature du procédé, on peut obtenir une couche de combinaison monophasée (ϵ ou γ') ou une couche de combinaison biphasée ϵ plus γ' .
- Une couche de diffusion seule : l'azote est en solution solide interstitielle ou combiné avec le fer. La dureté de la couche de diffusion est fonction de la teneur en éléments d'alliage et des conditions de traitement.

La nitruration permet de développer des couches de diffusion associées le plus souvent à des transformations de phase qui mettent les surfaces sous contrainte de compression. Cette contrainte représente la somme des contraintes de premier ordre dites macrocontraintes et de contraintes de troisième ordre dites microcontraintes (classification proposée par MAEDER [2]).

Les macrocontraintes, sont le résultat de la dilatation, donc d'un changement du volume spécifique de la partie extérieure de la pièce enrichie en azote et qui n'est pas libre de se faire vis-à-vis du cœur de celle-ci.

Les microcontraintes, sont le résultat de microdéformations qui introduisent des variations dans le paramètre du réseau de base provoquées par exemple par la formation d'une nouvelle phase précipitée.

Les domaines d'application de la nitruration sont essentiellement la résistance à l'usure et la résistance à la fatigue des pièces de mécanique.

Les avantages et les inconvénients des différents procédés sont donnés au tableau I.1. Le traitement de nitruration par voie ionique et gazeuse est le plus souvent employés. Ils donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations.

- Les paramètres de traitement importants par la nitruration gazeuse sont :
- La température T,
- Le temps t,

- Le taux dissociation $\zeta = \frac{P_{NH_3}}{\sqrt{P_{H_2}}}$ qui représente le pouvoir nitrurant de l'ammoniac,

où P_{NH_3} et P_{H_2} sont respectivement la pression partielle d'ammoniac et d'hydrogène dans le four de nitruration.

La nitruration ionique permet d'obtenir des configurations de couches très variées suivant les paramètres choisis. Son développement est en progression constante ces dernières années [3].

PROCEDES	AGENTS NITRURANTS	T (°C)	t (H)	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Nitruration solide	Cyanamide Calcique + activateur	470 à 570	1 à 25	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité • Sécurité 	<ul style="list-style-type: none"> • Petites pièces • Peu mécanisable
Nitruration liquide	Cyanures Cyanates	570	1 à 5	<ul style="list-style-type: none"> • Traitements courts, peu onéreux. • Simplicité. • Mise en œuvre facile, économique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pollution • Peu mécanisable • Température de traitement fixe. • Nettoyage des pièces après traitement.
Nitruration Ionique	Ammoniac Azote Azote + méthane	350 à 600	0.25 à 40	<ul style="list-style-type: none"> • Faible consommation d'énergie. • Propreté. • Automatisation possible. • Bonne maîtrise de la nature de la couche superficielle. 	<ul style="list-style-type: none"> • Matériel et traitement onéreux • Faibles charges • Nitruration de pièce à géométrie complexes.
Nitruration gazeuse	Ammoniac Ammoniac + gaz	510 à 570	10 à 100	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes pièces. • Simplicité de mise en œuvre. • Traitement peu onéreux. 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement long. • Gaz toxique. • Consommation de gaz élevée.

Tableau I.1 : Comparaison entre les différents procédés de nitruration [3].

I.2 Différents modes de durcissement

I.2.1 Phénomène de durcissement

La diffusion d'azote dans les alliages ferreux conduit à un durcissement seulement dans le cas où l'alliage contiendrait des éléments d'addition susceptibles de former des nitrures avec l'azote. Ces nitrures conduisent à un durcissement structural qui engendre une amélioration de la limite d'endurance grâce à une augmentation de la dureté superficielle.

Le tableau I.2 donne la liste des nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition. On remarque que le nickel ne forme pas de nitrures, d'où le choix de la nitruration d'aciers ne contenant pas de nickel. Les éléments d'alliages ont une affinité standard d'autant plus grande que leur chaleur de formation est élevée. Les structures cristallographiques des nitrures et leurs paramètres cristallins nous donnent une information sur les sites dont ils peuvent germer et croître dans la matrice ferritique. Les

nitrides Hexagonaux précipitent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et sur les joints de grains ; ils participent peu au durcissement. Les nitrides CFC précipitent sous forme de particules cohérentes sur les faces du cube de la ferrite conduisant à une augmentation de volume, amènent un durcissement important. On note qu'il y a une apparition des contraintes de compression élevées .

Nitrides	Phases	Réseau de Bravais	Enthalpie de formation ΔH°_{298}	Paramètres cristallins (Å)
ϵ	Fe_{2-3}N	HC	-3.76	a=4.787 c=4.422
ξ	Fe_2N	Orthorhombique	--	a=5.524 b=4.827 c=4.422
γ'	Fe_4N	CFC	-10.9 ± 8.4	a=3.79
γ	Mo_2N	CFC	-69.4 ± 2.1	a=4.16
-	Cr_2N	HC	-105.3 ± 12.6	a=4.796 b=4.47
ϵ	CrN	CFC	-118 ± 10.5	a=4.149
ϵ	Mn_4N	CFC	-130.4 ± 12.6	a=3.865
η	Mn_3N_2	TFC	-191.4	a=4,194 c=4,031
-	VN	CFC	-251 ± 21	a=4.169
-	AlN	Hexagonal	-320 ± 4.2	a=3.104 b=4.965
-	TlN	CFC	-336 ± 3.3	a=4.237
α	Si_3N_4	Hexagonal	-748 ± 33.4	a=7.748 b=5.617
α''	Fe_{16}N_2	Quadratique centré	--	--

Tableau I.2 : Liste des nitrides susceptibles de se former à partir des éléments d'addition [4,5].

Un autre mécanisme de durcissement est la formation des zones GUINIER-PRESTON précédant la formation des nitrides.

I.2.2 Durcissement par la martensite à l'azote

Lorsque l'austénite enrichie en azote est refroidie rapidement, l'arrangement atomique des atomes de fer (cubique à faces centrées) change par une transformation martensitique. Le changement de structure s'effectue par un déplacement coopératif des atomes (cisaillement), le déplacement de chaque atome étant inférieur à une distance interatomique (transformation sans diffusion).

La martensite à l'azote α' , non stable à la température ambiante, possède la maille du fer α sursaturée en azote, avec une déformation tétragonale. La valeur du paramètre c évolue de façon importante avec le taux d'interstitiels [6].

$$a = 2.865 - 0.0019 X_N$$

$$c = 2.868 + 0.024 X_N$$

Où X_N est le nombre d'atomes d'azote pour 100 atomes de fer. (a et c sont donnés en Å).
On peut donc réaliser une couche d'austénite à l'azote à la surface de l'acier au cours d'un traitement de diffusion à une température comprise entre 590°C et Ac_1 de l'acier puis, effectuer une trempe martensitique pour obtenir un durcissement comme dans le cas de structure du cœur de la pièce traitée.

Ce durcissement superficiel est rarement utilisé par suite de l'instabilité thermique de la structure obtenue et de la discontinuité créée entre la couche et la matrice non transformée.

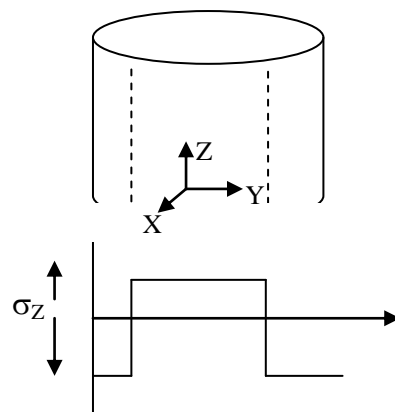
I.2.3 Durcissement par trempe, trempe et revenu ou par refroidissement lent d'une solution solide d'azote dans la ferrite

Au cours d'une expérience de diffusion, lorsqu'on introduit de l'azote dans le réseau cristallin du fer α à une température supérieure à la température ordinaire mais inférieure à 590°C, les atomes de cet élément s'insèrent dans les interstices du réseau métallique formant ainsi une solution solide d'insertion avec augmentation du paramètre réticulaire.

Un refroidissement rapide de l'échantillon provoque des distorsions locales dans le réseau cubique de la ferrite provoquant un durcissement du volume spécifique de la couche superficielle la plus enrichi en azote, qui est mise sous contrainte par le cœur de la pièce. De cette façon il y a création de contraintes de compression dans la couche nitrurée et de contraintes de tension dans la partie non nitrurée.

Dans la couche nitrurée d'une éprouvette cylindrique (Figure I.1), les contraintes longitudinales et tangentielles sont plus importantes que les contraintes radiales qui peuvent être relaxées par le gonflement perpendiculaire à la surface libre [7].

Fig. I.1 : Diagramme schématique montrant la répartition des contraintes résiduelles après nitruration d'une éprouvette cylindrique



CONFENTE [8] a nitruré pendant une heure à 570°C un échantillon de fer pur (figure I.3a). Le durcissement de la zone de diffusion n'est pas négligeable, il est plus important au voisinage de la couche de combinaison où la concentration de l'élément interstitiel dissous dans la matrice ferritique atteint son maximum (0.1% en poids d'azote).

Phases	Structure cristalline	Paramètres cristallins à 20°C (nm)	Teneurs (m.%N)

	Symbole de Pearson	Type	Groupe spatial		
α ou ferrite à l'azote	cI2	W (C.C)	Im3m	0,2866 0,28648(0,11 m.% N)	0,10% à 590°C 0,003% à 590°C
γ	cF4	Cu (C.F.C)	Fm3m	0,361 (1,42 m.%N) 0,365 (2,76 m.% N)	- -
γ'	cF8	Nacl		$0,37988+42,92.10^{-4}$ (m.%N-5,9)	max. 5,75% à T<590°C min. 5,3% à T=500°C
ε (Fe ₂₋₃ N)	hF4	AsNi	P6 ₃ /mmc	a=0,442; c=0,437 a=0,441; c=0,448	7,25% 10,75%

Tableau I.3 : Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-N [4].

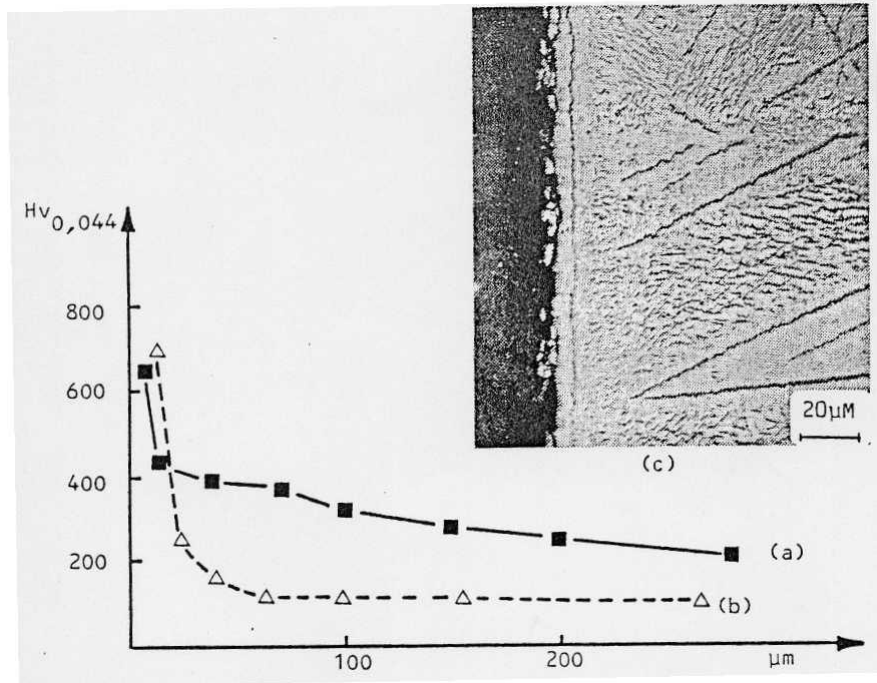


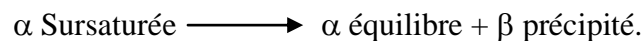
Fig. I.3 Profils de microdureté en fonction de la profondeur sur un échantillon de fer ayant subi:

- (a) Une nitruration à 570°C suivie d'une trempe.
- (b) une nitruration à 570°C suivie d'une trempe et d'un revenu de 4 heures à 300°C.
- (c) Aiguilles de nitrures γ' -Fe₄N et α'' -Fe₁₆N₂ dans la couche de diffusion du fer nitruré et refroidi lentement.

En réalité, cet état de sursaturation est instable même à la température ambiante et conduit à un retour à l'équilibre par précipitation des nitrurés de fer avec une évolution consécutive de la dureté.

Le phénomène de précipitation dans les solutions solides cubiques à faces centrées est un mode de durcissement employé pour obtenir des alliages à haute résistance (aciers maraging, alliages Al-Cu).

Le retour à l'équilibre de la solution solide:



S'effectue souvent par l'intermédiaire de plusieurs étapes de précipitation :

- formation de pré-précipités (amas ou zones G-P)
- précipitation de phases métastables transitoires
- Précipitation continue ou précipitation discontinue (ou cellulaire).

Comme dans ces alliages, le retour à l'équilibre d'une solution solide fer-azote sursaturée débute à la température ordinaire avec la formation d'atomes d'azote constituant des zones de GUINIER-PRESTON se transformant par la suite en précipités intermédiaires α'' -Fe₁₆N₂ donnant eux-mêmes naissance aux précipités d'équilibre γ' -Fe₄N (figure I.3c).

Pour expliquer la formation de ces zones, imaginons le diagramme hypothétique enthalpie libre- concentration (figure I.4). Les zones G.P. sont toujours métastables par rapport au précipité d'équilibre.

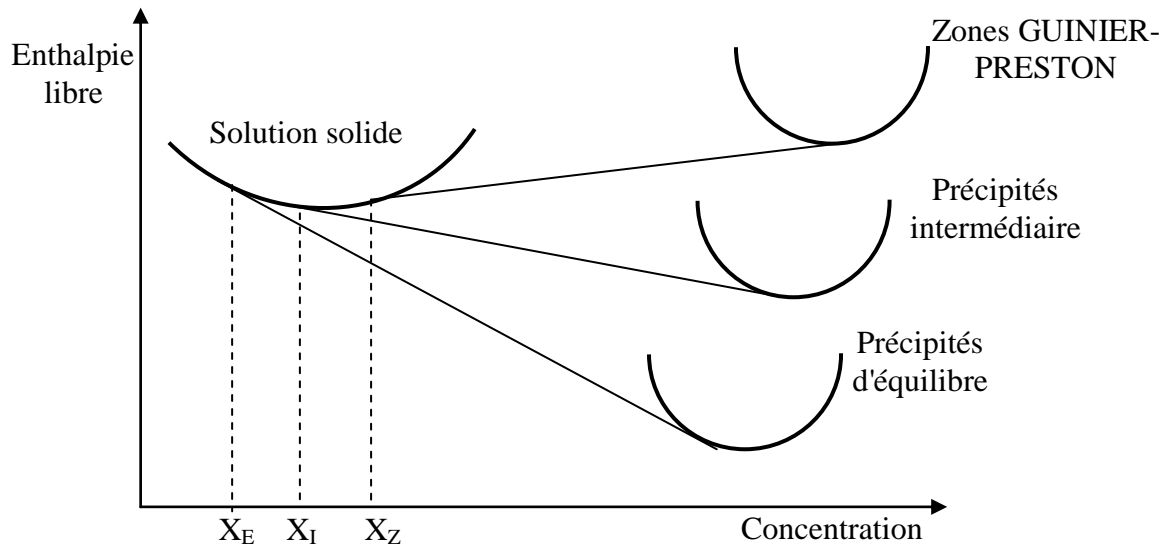


Fig. I.4 : Diagramme hypothétique enthalpie libre- concentration.

Il est évident, d'après le tracé des tangentes communes, que la limite de solubilité X_Z de la phase en équilibre avec les zones est plus élevée que X_I pour les précipité intermédiaire qui est à la fois plus grande que X_E pour le précipité d'équilibre.

Seuls les alliages qui ont une concentration en soluté supérieur à X_Z peuvent former des zones. Les alliages dont la concentration est comprise entre X_I et X_Z doivent se décomposer en donnant directement le précipité intermédiaire et les alliages de concentration comprise entre X_E et X_I doivent donner la phase la plus stable.

L'établissement de tels diagrammes à différentes températures conduit à la formation d'un diagramme de phases sur lequel on peut représenter les limites de solubilité par lesquelles la solution solide devient sursaturée (Figure I.5).

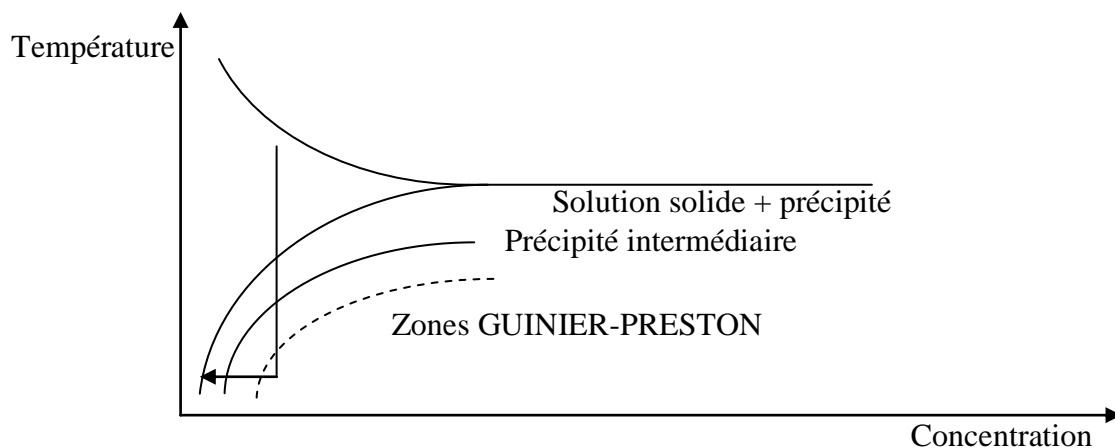


Fig. I.5: Principe de la formation de zones G-P par trempe et revenu.

Au cours d'un vieillissement de la solution solide sursaturée d'azote dans le fer par exemple, au-dessous de la ligne en pointillés, la formation de zones peut avoir lieu si la température de revenu est faible. Le prolongement du vieillissement devrait conduire à la formation du précipité intermédiaire puis à celle du précipité d'équilibre.

Dans le système Fe-N, on obtient un durcissement relativement important lors de la formation à la température ordinaire de ces zones. Leur durée de vie est cependant très limitée (figure I.6).

Le durcissement passe par un maximum puis décroît, ce phénomène est lié au changement de mode de franchissement des précipités par les dislocation. Jusqu'à une certaine taille, les zones G.P (durcissement maximal) sont cisailées par les dislocation. Au-delà du maximum, elles sont contournées comme le sont les précipités de nitrure α'' ou γ' .

La courbe de dureté (figure I.3a) proposée par CONFENTE correspond plus vraisemblablement à un état métastable de ce type (zones G-P ou α'') plutôt qu'à un état sursaturé car les mesures ont été effectuées plusieurs heures après la trempe.

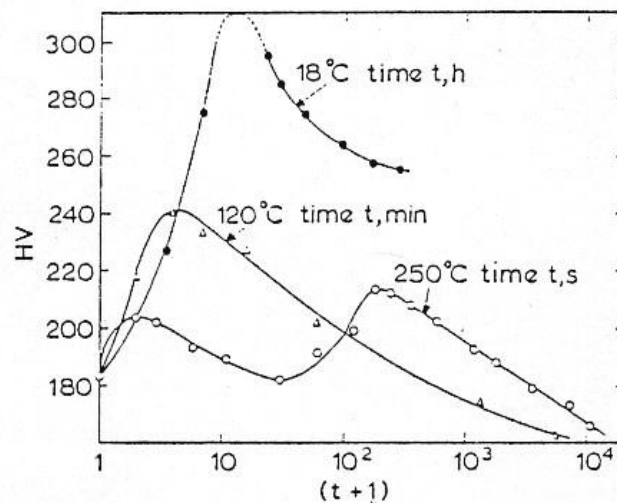


Fig. I.6: Profils de dureté d'une ferrite à l'azote initialement trempée en fonction de différents temps et températures de revenu [9].

Si le revenu est effectué entre 300 et 400 °C après trempe, on observe un adoucissement rapide de la zone de diffusion.

Il est provoqué par la précipitation directe de nitrures α'' -Fe₁₆N₂ puis γ' -Fe₄N. Ces derniers se présentant sous forme de grandes aiguilles ayant perdu leur cohérences avec la matrice (figure I.3b et I.6).

La précipitation des nitrures α'' et γ' à partir d'une solution solide sursaturée en azote, ne produit pas une variation du volume significative [10] dans la couche superficielle, si bien les macro-contraintes créées ne sont pas très importantes. Pour la même raison, le niveau de durcissement reste très faible lorsque l'échantillon de fer pur nitruré est refroidi lentement dans le réacteur. Dans ce dernier cas, la solution solide α sursaturée en azote évolue suivant la courbe limite de solubilité α /Fe₄N (Figure I.7).

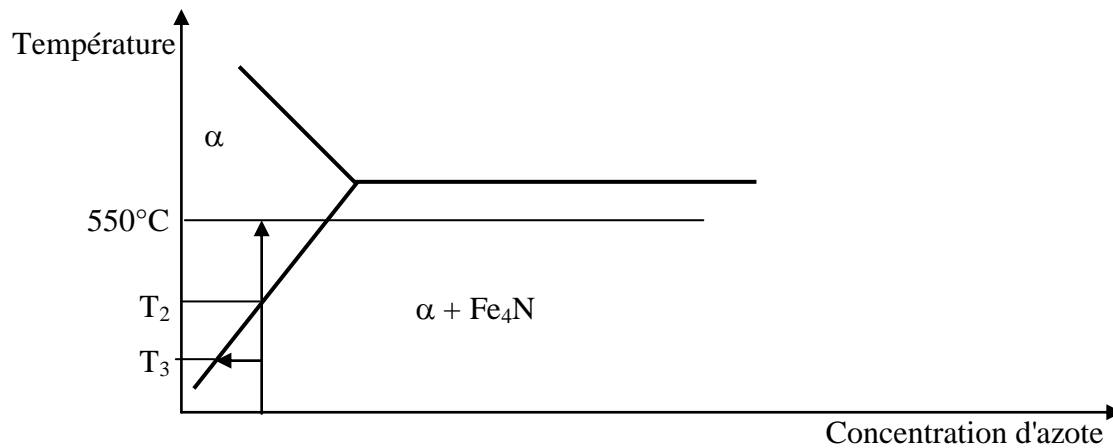


Fig. I.7: Transformation de la solution solide α au cours d'un refroidissement lent.

Depuis la température de traitement de 550°C à la température T_2 , l'alliage reste homogène. Au-dessous de cette température, par désaturation de la ferrite, il apparaît au sein de la solution solide une nouvelle phase constituée par le nitrure d'équilibre $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$. A partir d'une certaine température, la force motrice qui entraîne l'azote vers les précipités n'est plus suffisante et le nitrure métastable $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (petites aiguilles) précipite dans les zones qui ne sont pas encore appauvries en azote. Aux plus basses températures (T_3) dans la zone la plus pauvre en azote de la couche de diffusion, seule la phase α peut se former.

Les niveaux de dureté obtenus par sursaturation de la ferrite ou précipitation des nitrures de fer dans le système Fe-N et l'instabilité des couches durcies en limitent l'utilisation dans l'industrie, mais le gain en endurance qu'il est possible d'avoir peut être malgré tout significatif dans le cas des pièces en acier peu allié soumises à des effets d'entaille.

I.2.4 Durcissement par précipitation de nitrures d'élément d'alliage

I.2.4.1 Aspect thermodynamique

I.2.4.1.1 prévision sur la formation d'un nitrure

La nitruration des alliages ferreux fait le plus souvent intervenir un ou plusieurs éléments en substitution qui interagissent avec l'azote interstitiel pour former des nitrures. Les éléments d'alliage les plus couramment utilisés sont le Mo, Cr, Mn, V, Al et Ti. Les nitrures formés par ces éléments sont données dans le tableau I.2.

Lorsque les diagrammes d'équilibre prévoient l'existence de plusieurs nitrures (Mn_3N_2 , Cr_2N et Mn_5N_2 dans le système Mn-N, Cr_2N et CrN dans le système Cr-N), ces nitrures n'ont pas la même stabilité relative et le précipité qui se formera dans la matrice ferritique sera fonction des variables thermodynamiques du système.

I.2.4.1.2 Interaction azote- élément d'alliage et mécanisme du durcissement

Les données relatives à la chaleur de formation des nitrures des éléments d'alliage les plus couramment utilisés ainsi que leur structure cristallographique sont rassemblées au tableau I.2.

D'un point de vue thermodynamique, la valeur de l'enthalpie de formation des nitrures nous permet de classer la force d'interaction entre l'azote et ces éléments d'alliage, plus la chaleur de formation est négative, plus l'interaction entre les éléments correspondants est forte.

On pourrait s'attendre à ce qu'une forte interaction provoque une précipitation intense dans les zones nitrurées, mais en réalité la valeur de l'interaction n'est pas suffisante pour prévoir la vitesse à laquelle la précipitation doit se produire. Il faut aussi prendre en compte la structure cristallographique du nitrure et le taux de dilution de l'alliage.

La structure cristallographique et les paramètres des nitrures donnent une idée de la facilité avec laquelle ils pourront germer dans la matrice ferritique. Les nitrures qui ont une structure cubique 4.05 \AA précipitent en relation de Baker-Nutting sous forme de particules cohérentes sur les faces du cube de la ferrite, par contre les nitrures hexagonaux ne pourront germer et croître que sur les défauts du réseau de la ferrite et les joints de grains.

Vers 550°C , il suffit par exemple d'une faible teneur en titane ou vanadium (forte interaction, plus une germination facile) dans le fer pour provoquer la précipitation des nitrures TiN ou VN qui cristallisent dans le système C.F.C. par contre, les alliages Fe-Al, pour lesquels les conditions de germination des nitrures AlN hexagonaux sont difficiles, ne conduirait à un durcissement significatif qu'à partir d'un pourcentage élevé en aluminium et une forte sursaturation en azote.

Lorsque les interactions sont faible (Mo-N), il faut une très forte teneur en élément d'alliage et/ou une forte sursaturation en azote pour faire apparaître les premiers germes de nitrures, bien que la structure cristallographique de ces nitrures soit favorable.

Dans le cas des alliages Fe-Cr qui conduisent à la formation du nitrure CrN, on peut considérer que l'interaction est moyenne entre N et Cr, le durcissement est alors conditionné par la teneur en chrome ou plutôt par la valeur du produit de solubilité:

$$K_s = [\% Cr] * [\% N]$$

La figure I.9 montre la variété de profils de dureté que l'on peut réaliser en nitrurant des alliages binaires Fe-Cr.

Elle permet d'imaginer l'exploitation qui peut en être faite dans le cas des aciers au chrome à diverses teneurs en chrome et en carbone qui ont été abordés dans un grand nombre d'études métallurgiques.

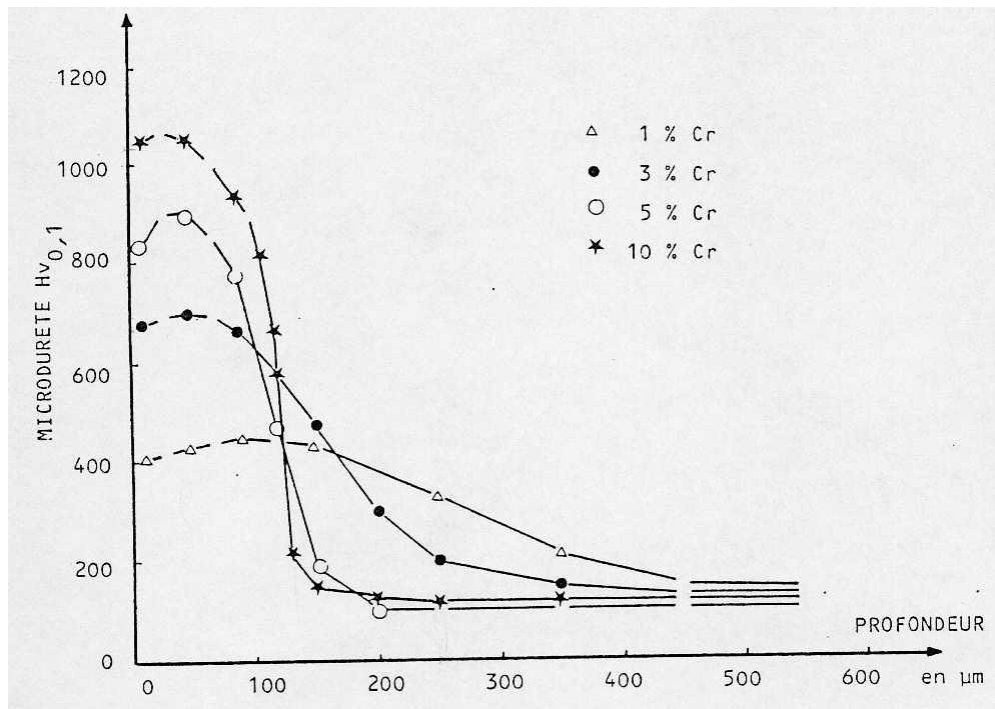


Fig. I.9: Influence de la teneur en chrome sur le profil de microdureté d'alliages binaires Fe-Cr pour un temps de nitruration de 4 heures à 570°C [11].

En plus de l'augmentation de dureté de la couche superficielle, le phénomène de précipitation des nitrures entraîne l'apparition de contraintes de compression. MITTEMEIJER [10] a pu constater que la formation des nitrures de chrome dans un alliage à 3.8% de Cr provoque une importante variation du volume spécifique de la couche de diffusion. Il a mesuré les valeurs de la macrocontrainte et des microcontraintes résiduelles par analyse radiocristallographique. Il observa que ces dernières sont dix fois supérieures aux autres et que les valeurs les plus élevées correspondent aux temps de traitement courts, ce qui nous paraît normal, puisque de longs temps de traitement font augmenter la taille des précipités et diminuent le durcissement.

Par la diversité des profils de dureté qu'il permet d'obtenir mais aussi parce que le chrome est un élément universellement rencontré dans les aciers (élément carburigène qui élève également la trempabilité des pièces), les aciers de nitruration les plus courants sont des aciers au chrome. Pour que les caractéristiques au moins 3% de chrome (30CrMo12, 0.3%C, 3%Cr, 0.4%Mo, 0.55%Mn); ainsi que certains éléments d'alliages présentent une forte interaction avec l'azote comme le vanadium et l'aluminium (30CrAlMo 6-12, 0.3%C, 1.65%Cr, 1.1%Al, 0.23%Mo, 0.56%Mn) sans que le rôle de ce dernier élément soit clairement bien défini. Les nuances moins alliées représentées par les aciers de type CD4 et MC5 sont souvent à la limite inférieure à ce que l'on peut attendre d'un acier de nitruration du point de vue dureté de la couche de diffusion.

S'il est vrai que dans le domaine de températures comprises entre 500 et 570°C, le durcissement des alliages Fe-Cr est provoqué par la précipitation directe des nitrures de chrome, les études structurales et les études cinétiques effectuées par thermobalance et frottement intérieur sur différents autres systèmes Fer - élément d'alliage- Azote, prouvent qu'un autre mécanisme est susceptible de contribuer à ce durcissement.

Il s'agit de la formation de zones G.P constituées à la fois par l'azote et l'élément d'alliage représentant une étape intermédiaire avant la précipitation des nitrures d'équilibre pendant le traitement de nitruration lui-même.

I.2.5 formation de zones G.P en régime diffusionnel

Nous proposons dans ce qui suit, de donner les conditions nécessaires pour former des Zones GUINIER-PRESTON dans les alliages cubiques centrés en cours de nitruration.

Les zones sont métastables par rapport au précipité d'équilibre et ainsi possèdent une plus grande solubilité, c'est à dire que leur formation nécessite une sursaturation en azote.

A la figure I.10, nous représentons schématiquement un diagramme température-concentration divisé en trois domaines.

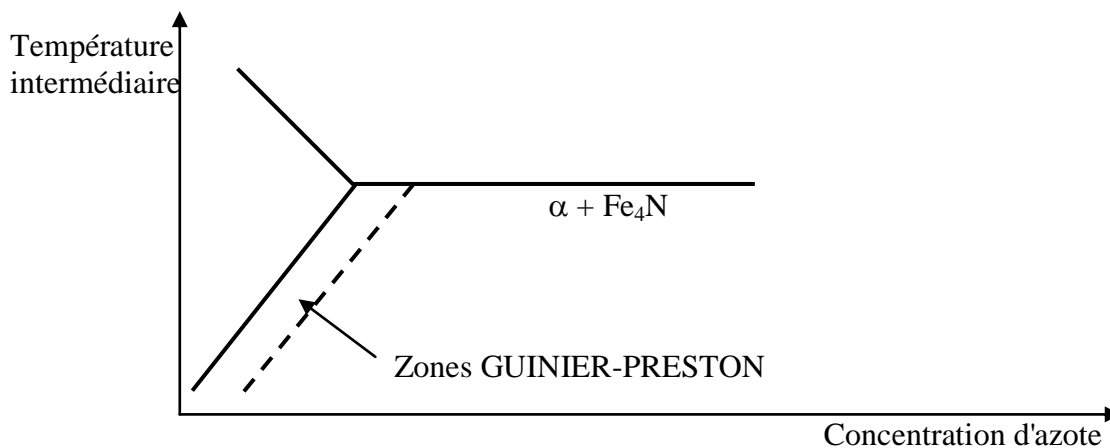


Fig. I.10 :Représentation schématique du diagramme d'équilibre Fe-N.

A droite de la ligne en pointillés, le nitrure de fer est formé (avec formation d'une couche d'austénite à l'azote si la température de nitruration est supérieure à la température eutectoïde).

Entre cette ligne et la ligne en traits continus (si les conditions de nitruration sont favorables), les atomes d'azote et des éléments d'alliage sont sous forme de zones GUINIER-PRESTON. Du fait que les précipités d'équilibre (par exemple Mn_3N_2 , TiN , VN ,...etc.) ont une plus faible solubilité, ceux-ci se forment aux environs de la ligne en traits continus et enfin entre cette ligne et l'axe des ordonnées, on rencontre les éléments en solution solide.

En définitive, la condition primordiale pour former des zones GUINIER-PRESTON est d'attendre un état de sursaturation en azote dans la ferrite. Cette sursaturation est conditionnée dans notre cas par la présence d'éléments d'alliage qui font augmenter la solubilité de l'azote dans la ferrite.

JACQEMOT et GATELIER [12] ont rassemblé dans leur travail les données disponibles sur la solubilité de l'azote dans le fer à l'état liquide.

Ils ont porté sur une courbe la logarithme du coefficient d'activité en fonction de la teneur en éléments d'alliage. La plupart des éléments utilisés couramment dans les aciers de nitruration (Ti, V, Cr, Mn, Mo...etc.), possèdent un gradient négatif et conduisent à la température de 1600°C à une élévation de la solubilité de l'azote dans le fer.

Nous avons rassemblé dans le tableau I.4 les valeurs du coefficient d'activité de l'azote en fonction de la concentration en éléments d'addition à la température de 500°C qui est très proche de celle utilisée dans nos traitements de nitruration (510, 560°C), nous les avons reportées dans la figure I.11.

X	Coefficients d'activité de N affectés par la présence de l'élément d'addition X			
	Concentration % poids	Log f_N^x	Concentration % poids	Log f_N^x
Cr	0 à 5%	$-0,54(\%Cr)^{0,5}$	0 à 5%	-0,47%Cr
	5 à 13 %	- 0,0085(137% Cr)	5 à 13 %	-0,32%Cr
Si	--	--	0 à 3%	$(0,5 \pm 0,1).\%Si$
Mo	0 à 5%	-0,29%Mo	0 à 3%	$(-0,21 \pm 0,04).\%Mo$
Mn	--	--	0 à 3% 0 à 4%	$(-0,35 \pm 0,07).\%Mn$ -0,21%Mn
W	0 à 8,8%	-0,118%W		
V	0 à 2,05%	$0,895(\%V)^{0,4}$		
C	0 à 1%	0,41.%C		
Al		0		
Ni	0 à 5%	-0,019.%Ni		
Ti	0 à 2%	-0,588.%Ti		

Tableau I.4 : Valeurs du coefficient d'activité de l'azote à la température de 500°C [12]

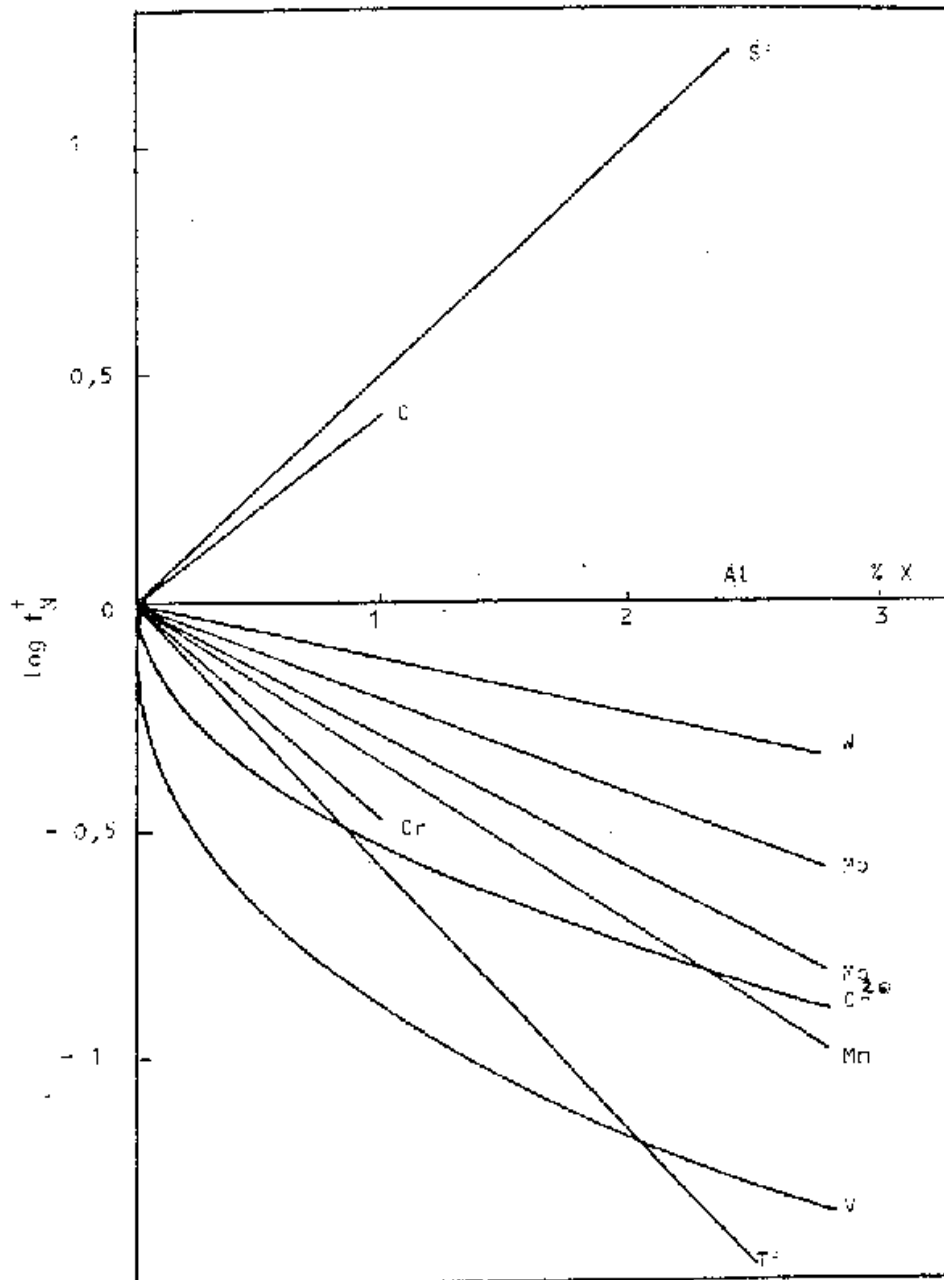


Fig. I.11 Effets des éléments d'alliages sur le coefficient d'activité d'azote à 500°C [12].

Le manque de données sur les coefficients d'interaction à la température de traitement (510, 560°C) ne permet pas d'évaluer correctement la solubilité de l'azote. Mais les observations faites à l'état liquide et le comportement semblable des éléments d'alliage vis-à-vis du coefficient d'activité aux deux températures considérées nous laissent supposer que tous les éléments qui ont un gradient négatif, conduisent à une élévation de la solubilité de l'azote dans la ferrite, ce qui est confirmé expérimentalement.

TURKDOGAN et IGNATOWICZ [13,14,15] ont étudié l'effet de deux éléments d'addition et ils sont arrivés à la conclusion que le vanadium, à de très faibles teneurs ne modifie pas beaucoup la solubilité de l'azote par rapport à celle du fer pur; par contre eux ont trouvé que le chrome augmente considérablement la solubilité de l'azote dans la ferrite, dans l'austénite et à l'état liquide.

Une étude plus approfondie sur l'effet du vanadium (0 à 5%) a été effectuée par FOUNTAIN et CHIPMAN [16] dans un intervalle de température compris entre 750°C et 1200°C. Les résultats montrent que le vanadium fait décroître le coefficient d'activité de l'azote dans le fer à l'état solide comme dans le fer à l'état liquide.

PIPKIN et al. [17] ont trouvé que la solubilité de l'azote dans la ferrite est augmentée par la présence de manganèse et molybdène et qu'elle est abaissée par le silicium.

Dans une étude reprise, LAKHTIN [18] a comparé la solubilité de l'azote à la température de 500°C de plusieurs aciers nitrurés avec différentes teneurs en éléments d'alliage. Il conclut que la solubilité de l'azote est fortement augmentée en présence d'une teneur élevée en chrome (13%) dans l'acier et qu'elle est augmentée considérablement dans le cas d'aciers faiblement alliés contenant du manganèse, du chrome, du molybdène et du vanadium.

D'après ce qui précède, lors de la nitruration d'alliages binaires Fe-M, des éléments tels que le Ti, V, Mn, Cr, ...etc., vont conduire, sous certaines conditions de températures et potentiel azote, à une sursaturation de la ferrite en azote. Ils permettent de remplir la condition de base pour assurer la formation d'un nouveau type de zones GP, composées d'atomes en substitution et d'atomes en insertion (figure I.12).

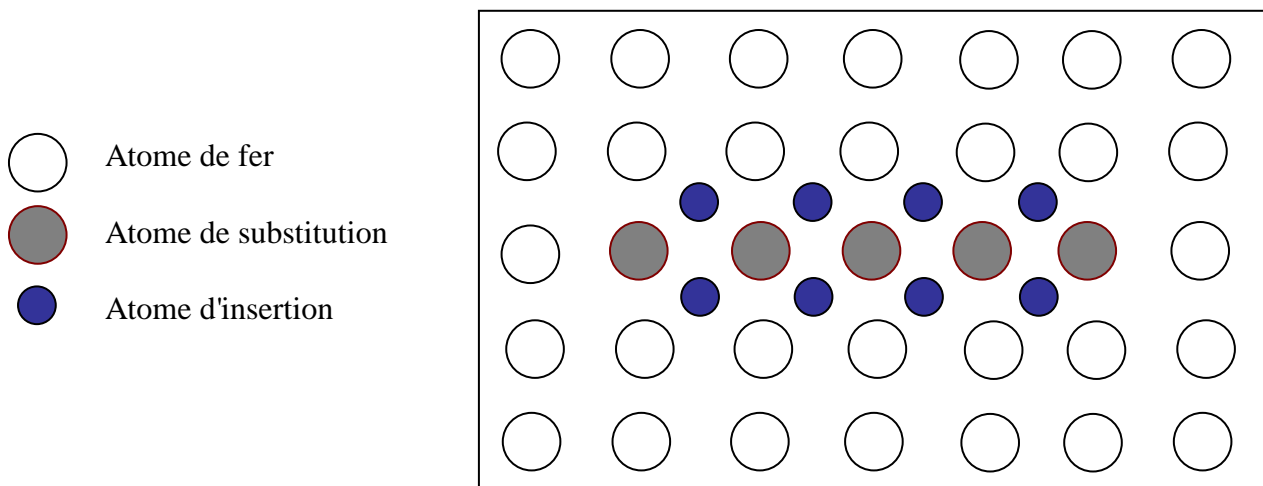


Fig. I.12 : Représentation schématique des zones d'après JACK [9].

D'autres conditions s'imposent et en particulier ces zones ne se produisent de façon isotherme que dans un domaine où la température soit suffisamment élevée pour qu'il y ait un court déplacement des atomes en substitution et où elle sera suffisamment basse pour empêcher de grands déplacements qui pourraient conduire à la germination et croissance des nitrures d'équilibre (figure I.13).

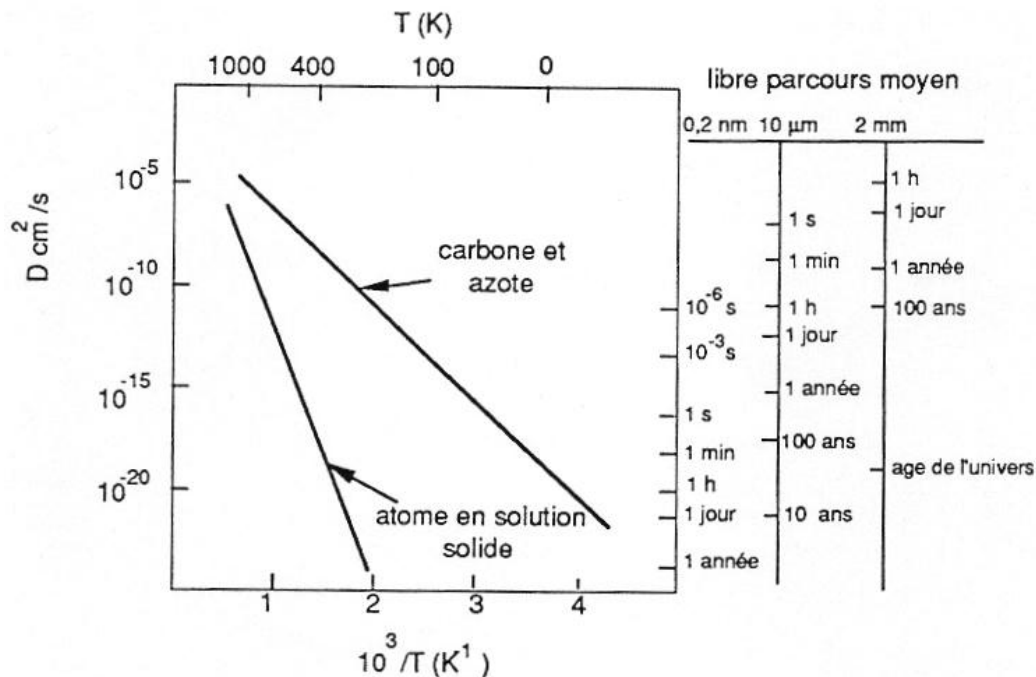


Fig. I.13 Diffusion d'atomes en solution solide d'insertion ou en substitution dans le fer [4].

Il faut évidemment que le potentiel azote de l'atmosphère permette de maintenir de façon continue le processus de formation des zones pendant le traitement jusqu'à épuisement du soluté dans la matrice, mais la diffusion de l'azote n'est pas un paramètre limitatif car cet élément peut diffuser assez rapidement dans tout le domaine de température utilisé pour effectuer la nitruration.

Autour de chaque zone il se crée un champ de déformation qui conduit à une distorsion du réseau de la ferrite. Les microcontraintes qui en résultent ne peuvent être que favorables à la tenue en fatigue des pièces. Ces zones représentent également un obstacle pour les dislocations et favorisent le durcissement des couches nitrurées.

L'apparition des zones a été mise en évidence sur un certain nombre d'alliages binaires nitrurés avec des éléments qui favorisent leurs formation (Tableau I.5); ces zones peuvent donner naissance à la formation de précipités intermédiaires comme cela a été observé pour le Fe-Mo et Fe-W.

ALLIAGES	TEMPERATURE DE NITRURATION	PRE-CONCENTRATION	PRECIPITE INTERMEDIAIRE	PRECIPITE D'EQUILIBRE	REF.
Fe-3%Mo Fe-5%Mo	500 à 600°C	Zones	Mo ₂ N	Fe ₃ Mo ₃ N	19
Fe-1.2%Cr A Fe-39%Cr	>475°C	--	--	CrN	20
Fe-5%V	580°C	Zones	--	VN	21
Fe-4à5%W	615°C	Zones	Fe-W-N	WN	22
Fe-0.4%Ti Fe-0.86%Ti Fe-1.7%Ti	350 à 700°C	Zones	--	TiN	23
Fe-2%Mn	<540°C	Zones	--	Mn ₃ N ₂	24

Tableau I.5 : Mécanisme de précipitation de plusieurs alliages binaires nitrurés.

I.3 Principe de la nitruration

La nitruration est un traitement thermochimique superficiel de durcissement, obtenu par enrichissement en azote des zones superficielles de l'acier. Elle concerne aussi d'autres alliages comme les fontes, les alliages de titane et certains alliages d'aluminium.

L'introduction de l'azote a lieu à des températures telles que l'acier est à l'état ferritique et non à l'état austénitique comme le cas de la cémentation par le carbone, dans le but de faire apparaître des nitrures très durs en surface.

Les aciers de nitruration sont à teneur en carbone moyenne (0.3 à 0.4 %C en général) et contiennent des éléments nitrurigènes tels que Cr, Al, V, et Mo [25]. La nitruration est généralement effectuée sur des aciers à l'état trempé et revenu entre 550 et 680°C, domaine de températures situé au-dessus du domaine de nitruration [3, 26]. Le choix de cet intervalle de températures de revenu garantit la stabilité du cœur de la pièce au cours de la nitruration car le traitement de nitruration est effectué le plus souvent entre 500 et 570°C. Donc, la température de revenu est supérieure à celle de nitruration et il n'y a pas d'évolution de la structure durant le traitement de nitruration.

I.4 Procédés de nitruration

L'apport d'azote aux couches superficielles des métaux peut se faire par quatre procédés. Le choix d'un procédé de nitruration est conditionné par les possibilités de réalisation de la structure souhaitée et par les critères économiques. Les procédés de nitruration sont [25] :

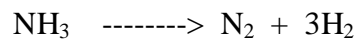
- Nitruration solide (poudre)
- Nitruration liquide en bain de sels
- Nitruration gazeuse par dissociation d'ammoniac gazeux
- Nitruration ionique par dissociation d'azote dans un plasma.

Les nitrurations par voies ionique et gazeuse sont les plus souvent utilisées. Elles donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations.

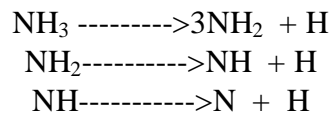
Ces quatre procédés sont résumés dans le tableau I.1 en spécifiant les agents nitrurant, la gamme de températures utilisées, les durées de traitements ainsi que les avantages et inconvénients de chaque procédé.

I.5 Nitruration gazeuse

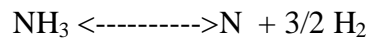
A une température contrôlée précisément ($\pm 3^\circ\text{C}$), on injecte du gaz ammoniac en légère suppression dans un four électrique. L'ammoniac est dissocié partiellement [27] selon la réaction:



Seule la fraction du gaz non dissociée aura une action nitrurante selon le mécanisme suivant : au contact de l'acier la molécule de NH_3 subit un craquage catalytique :



Donc on a l'équation d'équilibre suivante :



Une partie de l'azote atomique a contribué à la diffusion vers l'intérieur de la pièce traitée, tandis que l'autre partie forme des molécules N_2 .

I.6 La couche nitrurée

La pénétration de l'azote provoque un changement microstructural responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques des pièces nitrurées. L'épaisseur de la couche nitrurée obtenue est conventionnellement définie comme la zone pour laquelle la dureté est augmentée de 100 points Vickers par rapport au cœur de la pièce^[2] ($\text{HV} = \text{HV} (\text{à cœur}) + 100$). Suivant le procédé, les conditions de traitement et la composition chimique de l'acier, on peut réaliser les configurations de couches suivantes [28] :

1. **Couche de combinaison** : couche superficielle, de faible épaisseur variant de 10 à 50 μm . Elle peut être monophasée contenant ε ou γ' ou biphasée contenant les deux à la fois.
2. **Couche de diffusion** : elle est sous-jacente à la couche de combinaison ou seule en surface d'épaisseur typique de quelques dixièmes de millimètres.

I.7 Morphologie de la couche nitrurée

La morphologie de la couche nitrurée dépend essentiellement de la concentration superficielle d'azote et du prétraitement de la surface de l'acier. La concentration en azote de la couche nitrurée diminue à partir de la surface au fur et à mesure de la progression en passant des nitrures de fer ξ et γ à la couche de combinaison à la nitroferrite de la couche de

diffusion avant de retrouver la composition initiale de l'acier de base. La morphologie d'une couche nitrurée est représentée sur la figure I.14.

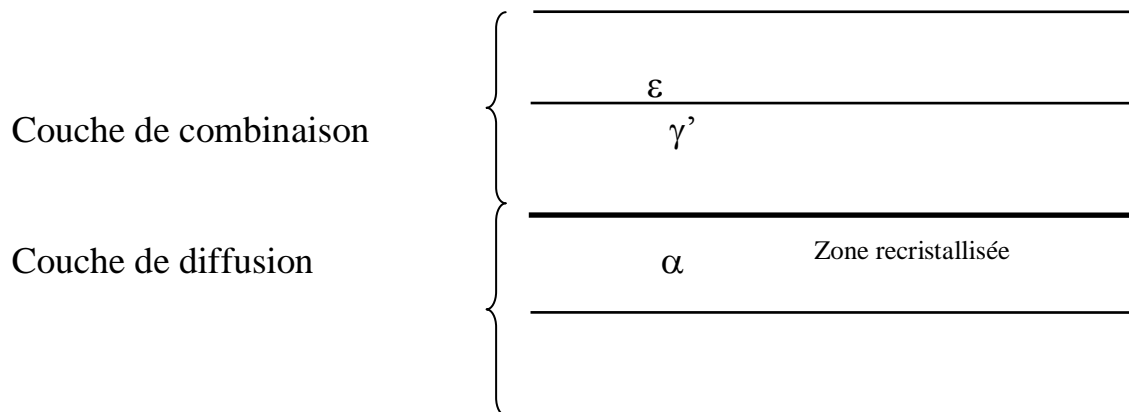


Figure I.14- morphologie d'une couche nitrurée [29]

I.8 Etude des diagrammes d'équilibre

L'intérêt principal de la nitruration réside dans le fait qu'il est possible d'exploiter toutes les possibilités offertes par les diagrammes d'équilibre entre les éléments que contient l'alliage et l'azote.

La réalisation du traitement de nitruration à des températures comprises entre 450 et 590°C s'interprète facilement en considérant le diagramme d'équilibre binaire Fe-N indiqué sur la figure I.15.

La lecture de ce diagramme montre l'existence de trois domaines monophasés au-dessous de la température palier eutectoïde, de l'austénite γ et du nitruire ξ [3,25]. Ces différentes phases sont représentées sur la figure I.16.

- Une solution solide d'azote dans le fer- α stable jusqu'à 0.08% en poids à 570°C, qui est la base du processus de durcissement ;
- La phase γ (ou austénite à l'azote), les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrées. L'azote occupe les sites octaédriques de façon aléatoire. A chaque atome de fer correspond un site ;
- Le nitruire γ' , de formule Fe_4N stable entre 5.50 et 7.75% d'azote en poids à 570 °C. Il permet d'assurer une protection très efficace des pièces en alliages ferreux contre l'usure et le frottement ;
- Le nitruire ε de formule $Fe_{2,3}N$ stable à partir de 7.35% d'azote en poids. Il est performant que la phase γ' contre l'usure et la corrosion d'aciers ;
- Le nitruire ξ cristallise dans le système orthorhombique à faces centrées. Il est de formule chimique Fe_2N .

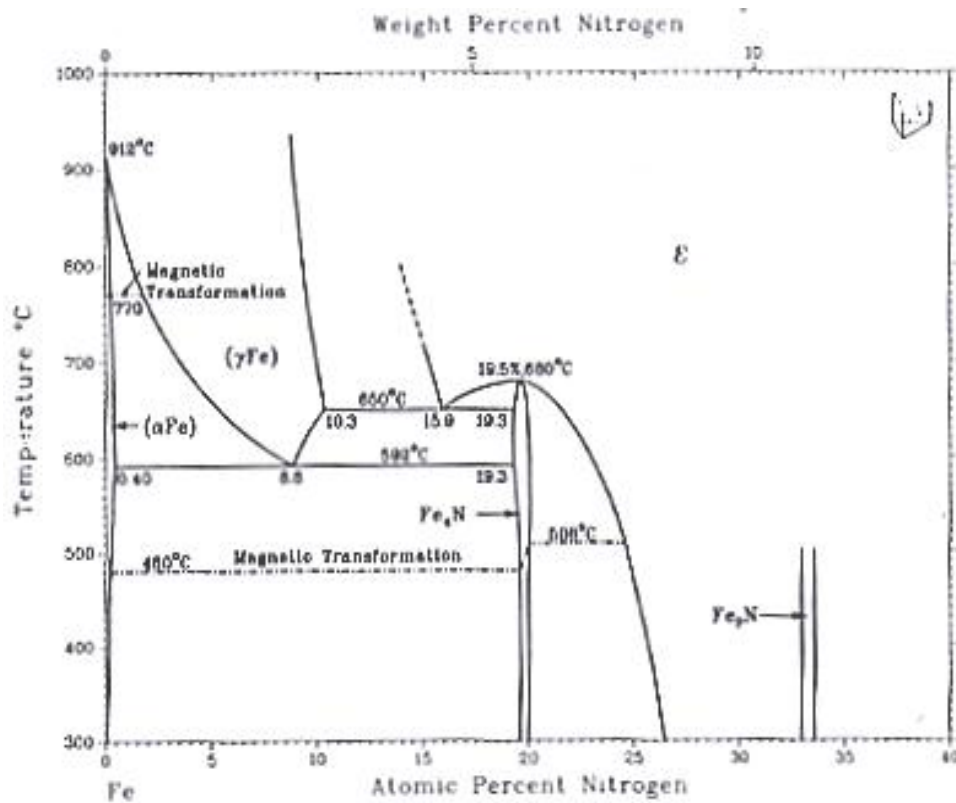


Fig. I.15 : Diagramme d'équilibre Fer-Azote [25].

Comme la nitruration est un traitement généralement appliqué aux aciers, il est intéressant d'étudier l'influence du carbone. La coupe isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C à 580°C (figure I.17) montre que le carbone accroît le domaine de stabilité de la phase ϵ , ce qui est mis à profit dans la pratique en associant le carbone à l'azote comme élément réactif par addition d'un agent carboné dans le milieu nitrurant (principalement le méthane et le propane).

Le carbone en solution dans l'acier joue également un rôle sur la nature de la couche obtenue : plus la matrice est riche en carbone, moins l'apport extérieur doit être important. Un excès de carbone peut amener à la formation de cémentite qui bloque la cinétique de formation des nitrures [30]. De la coupe isotherme, on remarque que le carbone est peu soluble dans le nitrure γ' et que l'azote est très peu soluble dans le carbure de fer.

Généralement, en industrie, la nitruration s'applique aux aciers comportant des éléments d'addition susceptibles de former des nitrures avec l'azote atomique, c'est à dire des éléments nitrurigènes tels que le Chrome, le Molybdène et le Vanadium. L'étude des diagrammes d'équilibre Fe-N et Fe-N-C ne suffisent pas pour la compréhension de tous les phénomènes mis en jeu lors de la nitruration des aciers alliés. Pour cela, il faut étudier le diagramme de phases entre l'azote et tous les éléments que contient l'alliage.

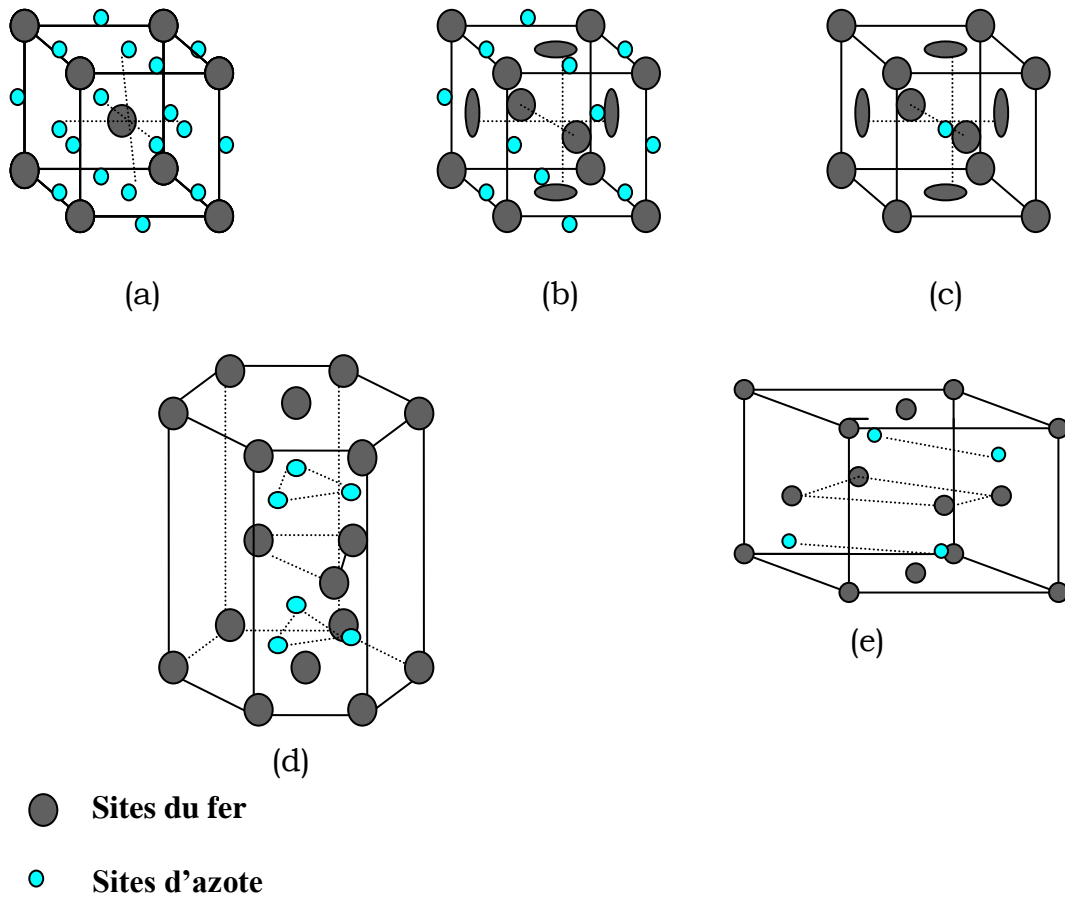


Fig. I.16 : Structures cristallographiques des nitrures ϵ, γ' et ξ et des phases α, γ

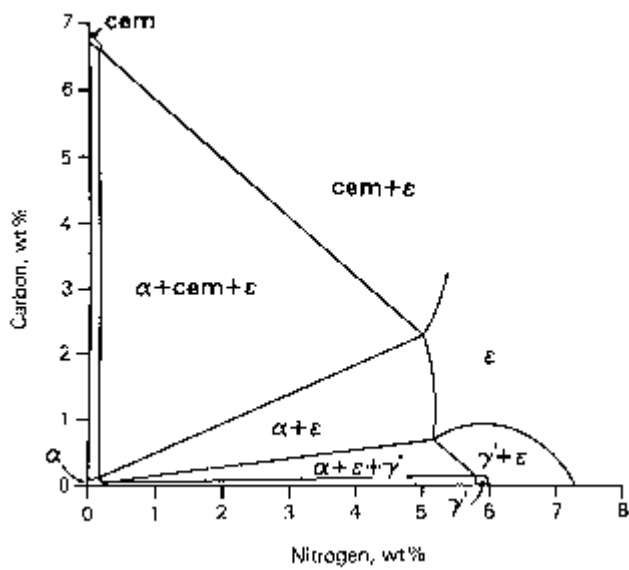


Fig. I.17 : Coupe isotherme à 580°C du diagramme d'équilibre Fe-N-C [31].

I.9 Phénomène de diffusion

Le traitement de nitruration des aciers met en jeu le phénomène de diffusion non seulement d'une seule espèce mais nécessairement plusieurs. Donc pour bien étudier ce phénomène, il faut prendre en compte tous les éléments de l'acier, tous les défauts ponctuels qui participent à la diffusion et les processus aux interfaces décrits en terme de réactions chimiques.

Des phénomènes de diffusion sont présents dans de très nombreux domaines de la physique. La diffusion peut toujours être considérée selon deux approches : du point de vue ondulatoire, et du point de vue particulière. Dans le premier cas, la diffusion de la chaleur constitue le meilleur exemple. L'approche particulière concerne davantage la diffusion d'un gaz ou d'un corps en solution. Dans ce deuxième cas, la diffusion se caractérise par un transfert de matière, qui est la réponse du milieu à toute modification de la répartition des concentrations. Même à l'équilibre, les échanges de matière se poursuivent continuellement à l'échelle moléculaire : on parle alors d'auto diffusion.

I.9.1 Influence des éléments d'alliage sur la précipitation des nitrures de fer

Avec les teneurs en éléments d'alliage qui ont été retenues dans ce travail, on observe toujours une précipitation des nitrures de fer au cours de refroidissement lent de l'échantillon après le traitement de nitruration.

La taille et la densité de ces précipités varient en fonction des éléments associés au fer selon qu'ils entraînent une augmentation ou une diminution de la solubilité de l'azote dans la ferrite. La figure I.18 rappelle la morphologie et la répartition des précipités dans le cas du fer pur nitruré. La taille des grandes aiguilles de γ' varie entre 20 et 150 μm , et celle de la phase α'' entre 1 et 10 μm .

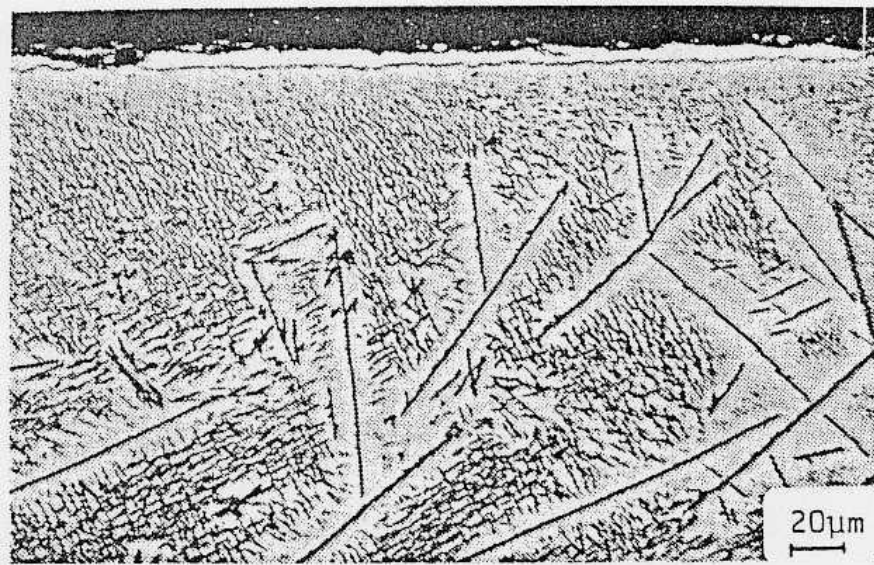


Fig. I.18 : Précipitation des nitrures de fer γ' - Fe_4N et α'' - Fe_{16}N_2
Dans le fer pur nitruré à 560°C et refroidi lentement [5].

Le carbone augmente le coefficient d'activité de l'azote (f_N^C)

En présence de carbone la taille des précipités des nitrures de fer γ' et α'' (entre 5 et 20 μm par γ') est très réduite par rapport à celle que l'on a pu mesurer dans le cas du fer pur. Ils sont cependant plus nombreux et plus disséminés.

En réalité les aiguilles du nitrure de fer α'' (taille inférieure à 1 μm) ne peuvent plus réellement être observées que par microscopie électronique.

En pratique le tracé des profils de concentration en carbone et azote de la zone de diffusion des aciers nitrurés nous permettra de montrer que l'azote modifie l'activité thermodynamique du carbone et par conséquent le potentiel chimique du carbone qui migre en avant du front de diffusion. Un premier exemple est donné à la figure I.19.

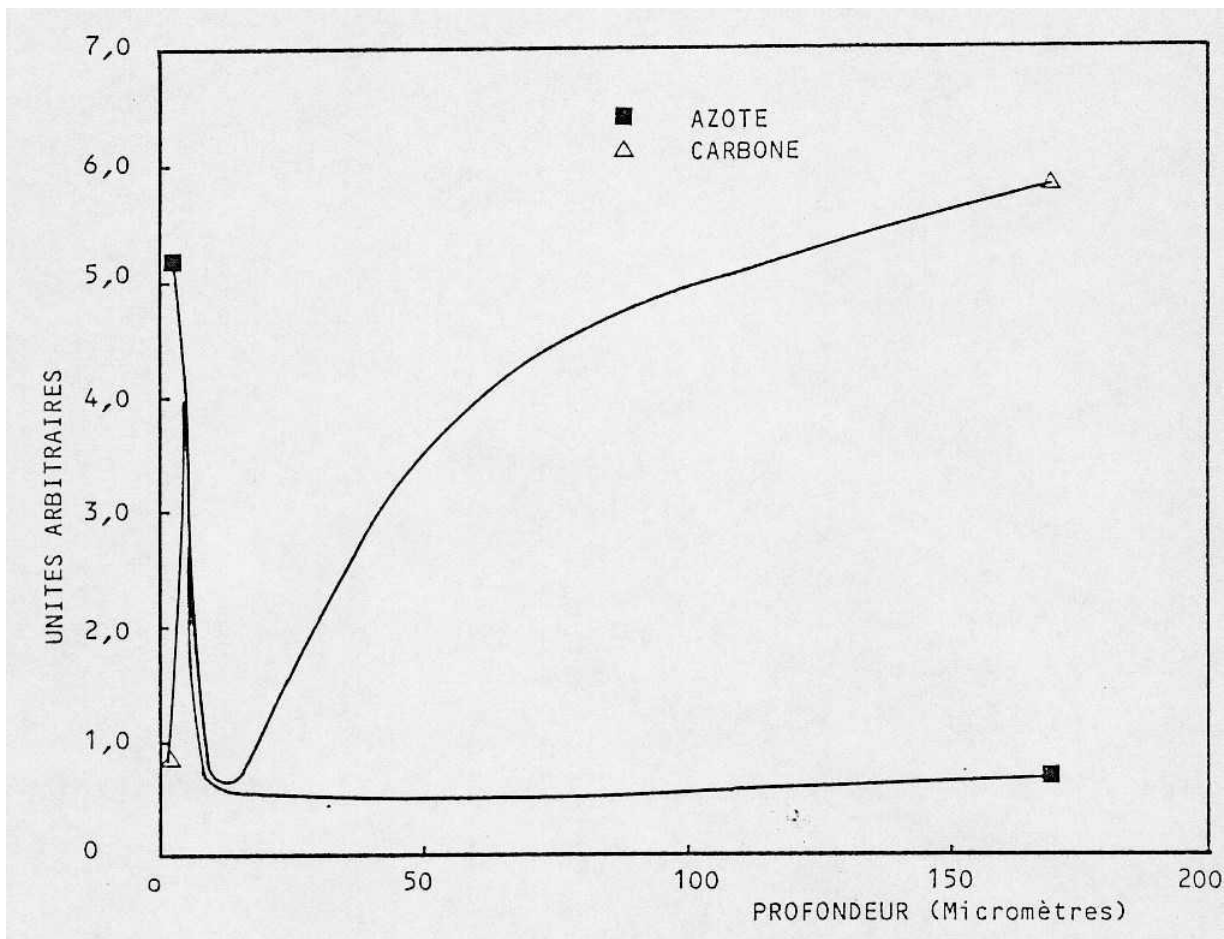


Fig. I.19 : Profil de concentration obtenu par spectrométrie à émission optique sous décharge lumineuse d'un acier XC18 (0.19%C, 0.63%Mn, 0.25%Si, 0.25%Cr principalement) nitruré 4 heures à 550°C [5].

Le silicium augmente le coefficient d'activité de l'azote (f_N^{Si}):

La figure I.20 montre qu'une précipitation abondante de nitrides γ' et α'' qui apparaissent dans la zone de diffusion de l'alliage binaire Fe-0.7%Si nitruré. La taille des nitrides γ' est comprise entre 15 et 50 μm ; celle des nitrides α'' étant de l'ordre de 1 à 3 μm .

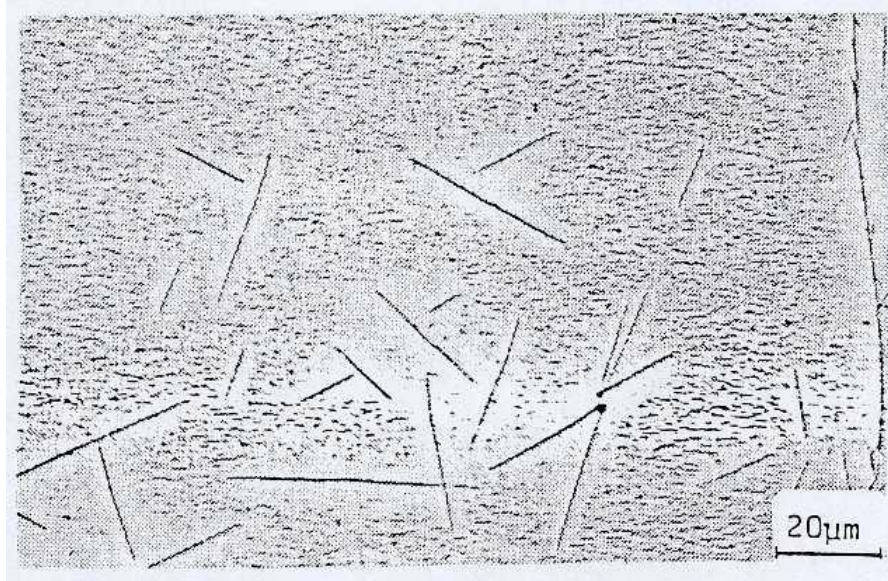


Fig. I.20 : Aspect de la couche de diffusion (légèrement au-dessous de la couche de combinaison) de l'alliage Fe-Si nitruré à 550°C et refroidi lentement [5].

l'aluminium ne modifie pas f_N^{Al} :

Dans le cas de l'alliage Fe-0.78%Al nitruré, la morphologie de la zone de diffusion est sensiblement identique à celle que l'on peut observer par le fer pur (figure I.21). La taille du nitride γ' varie entre 15 et 110 μm et celle de α'' entre 1 et 3 μm .



Fig. I.21 : Micrographie optique de l'alliage Fe-0.78%Al nitruré à 550°C et refroidi lentement [5].

Le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium...etc. sont des éléments qui font très fortement diminuer f_N^x :

Aux teneurs les plus faibles, ils ralentissent le processus de formation des aiguilles de nitrides de fer qui deviennent moins nombreuses, principalement le nitride α'' . La figure I.22 montre un exemple de ce phénomène dans le cas d'un alliage Fe-1%Mo nitruré.

I.9.2 Interprétation:

L'étude de la théorie classique de la germination homogène d'une plaquette est suffisante en première approximation pour nous permettre de dégager les renseignements nécessaires à la compréhension des différences de morphologie des nitrides de fer observés dans tous ces alliages.

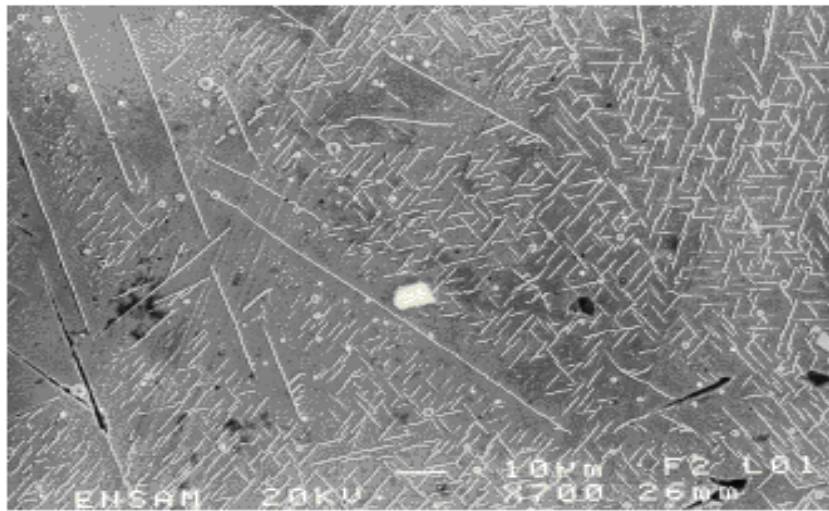


Fig. I.22 : Aiguilles de γ' précipités lors du refroidissement d'un alliage Fe-1%Mo nitruré à 520°C et refroidi lentement.

Si l'on néglige l'énergie de déformation liée à la formation de précipités, l'enthalpie libre critique ΔG_c pour la formation d'un germe est:

$$\Delta G_c = \frac{32 \gamma^3}{\Delta G_v^2}$$

ΔG_v est la différence des enthalpies libres de volume (que nous appellerons force motrice) entre la nouvelle phase et la phase mère, et γ est l'énergie interfaciale.

La vitesse de germination des précipités s'écrit:

$$I = A \exp - \left(Q + \frac{\Delta G_c}{RT} \right)$$

où A est la fréquence maxima de germination et Q l'énergie d'activation.

Si le coefficient d'activité augmente, la force motrice de précipitation augmente par rapport à celle du fer pur et il y aura une germination initiale importante et la vitesse de germination des précipités du nitrure de fer seront élevées. Par contre, si le coefficient d'activité décroît, la force motrice de précipitation diminuera et le processus de précipitation sera ralenti.

Nitrure	% massique d'azote	Structure cristalline	Enthalpie de formation ΔH_{298}^0 (kJ.mol ⁻¹)	Paramètre cristallin (nm)
Fe ₂ N	11,2	hP3 W ₂ C P6 ₃ /mmc	-3,76	-
Fe ₄ N	5,9	cP5 Fe ₄ C P4 ₃ m	-10,9±8,4	0,379
Cr ₂ N	11,8	hP9 NV ₂ P3 ₁ m	-114	a=0,4796 c=0,4470
CrN	21,2	cF8 NaCl Fm3m	-118±10,5	0,4149
Mo ₂ N	6,8	CFC	-69,4±2,1	0,4160
MoN	12,7	H	-	-
Mn ₄ N	-	cP5 Fe ₄ C P4 ₃ m	-127	0,3865
Mn ₃ N ₂	-	tI2 -	-191	a=0,4194 c=0,4031
VN	21,6	cF8 NaCl Fm3m	-251±21	0,4169
AlN	34,1	hP4 ZnS P6 ₃ mc	-320±4,1	a=0,3104 c=0,4965
TiN	22,6	cF8 NaCl Fm3m	-336±3,3	0,4237
Ti ₂ N	11,4	tI12 TiN L ₄₁ /amd	-	a=0,414 c=0,8805
Si ₃ N ₄	39,9	hP14 Si ₃ N ₄ P3 ₁ c	-748±33,4	a=0,7748 c=0,5617
Ni ₃ N	-	hP8 P6 ₃ 22	0,84	-

Tableau I.6 : Données thermodynamiques et cristallines de quelques nitrures [4].

Carbure	Structure cristalline	Enthalpie de formation ΔH_{298}^0 (kJ.mole ⁻¹)	Paramètre cristallin (nm)
V ₂ C	hP3 W ₂ C P6 ₃ /mmc	-	a=0,2902 c=0,4577
VC/V ₄ C ₃	cF8 NaCl Fm3m	-102	0,41655-0,41310
Cr ₂₃ C ₆	cF116 Cr ₂₃ C ₆ Fm3m	-68,5	1,066
Cr ₇ C ₃	hP8 Cr ₇ C ₃ P3 ₁ c	-178	a=0,453 c=1,401
Cr ₃ C ₂	oP20 Cr ₃ C ₂ Pnam	-87,8	a=0,282 b=0,553 c=1,147 c=0,47188
Mn ₂₃ C ₆	cF116 Cr ₂₃ C ₆ Fm3m	-	1,0586
Fe ₃ C	oP16 Fe ₃ C Pnma	10,5	a=0,5088 b=0,6744 c=0,4524

Tableau I.7 : Données thermodynamiques et cristallines de quelques carbures [4].

Les considérations dégagées ci-dessous sont vérifiées pour les alliages Fe-C et Fe-Si où la vitesse de précipitation conduit à une grande densité de nitrures de fer.

L'alliage Fe-0.78%Al se comporte comme un fer pur puisque l'aluminium n'a pratiquement pas d'effet sur le coefficient d'activité de l'azote.

Pour l'alliage Fe-Mo, cette interprétation est moins évidente car on observe une faible densité de nitrures de fer, mais ceci est conforme aux observations de ENRRIETO[32] qui avait déjà remarqué qu'une concentration de 0.15% en manganèse retardait également le vitesse de précipitation des nitrures de fer.

Lorsque la teneur en élément d'alliage est suffisamment élevée, par exemple Fe-2% Cr, la précipitation des nitrures de fer au cours du refroidissement des alliages nitrurés est un phénomène qui devient secondaire par rapport aux réactions de combinaisons entre l'élément d'alliage et l'azote (Notons qu'à partir de 3% de chrome, on n'observe plus les nitrures γ' [33]).

I.9.3 Mécanisme de diffusion de l'azote

L'azote a un rayon atomique plus faible que celui du carbone. Il diffuse plus facilement dans les aciers pour se combiner au fer et aux éléments d'alliage pour former des nitrures et carbonitrures [34].

Le phénomène de diffusion se complique par modification de la cinétique par l'effet :

- Du ralentissement de ce phénomène par réduction du nombre de sites interstitiels ;
- De la modification du gradient de concentration liée à la fixation sélective de l'azote en entraînant un ralentissement de la diffusion.

L'évolution de la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur x peut être établies par les lois de Fick.

I.9.4 Lois de Fick

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, en présence d'un gradient de concentration $\partial c/\partial x$, il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient. Dans le cas de la nitruration, on peut exprimer la densité du flux d'azote J_d pour de faibles concentrations d'azote :

$$J_d = - D \frac{dc}{dx} \dots \dots \dots (I.1)$$

Où :

D : coefficient de diffusion macroscopique [cm^2/s]. Ce coefficient varie selon une loi type Arrhenius en fonction de la température comme suit :

$$D = D_0 \exp (-\Delta H/RT) \dots \dots \dots (I.2)$$

Où :

ΔH : enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer- α [Joule]

R : constante des gaz parfaits, $R = 8.314 \text{ J/K.mol}$;

T : température [Kelvin]

D_0 : coefficient initial de l'azote, $D_0 = 6.67 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

On définit le flux de diffusion comme la quantité de matière qui traverse par seconde l'unité d'aire d'une surface normale au mouvement de transfert étudié. Il est aussi appelé densité de courant de particule.

La relation (I.1) est la première loi de Fick, elle constitue l'équation fondamentale de la diffusion de molécules. Elle s'applique aussi bien aux gaz qu'aux liquides ou solides. La deuxième loi est obtenue par les lois de conservation de la matière. Cette loi est écrite dans le cas uni axial comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} (D \frac{\partial c}{\partial z}) \dots \dots \dots (I.3)$$

En supposant que D est constant au cours du traitement, l'équation (I.3) devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \dots \dots \dots (I.4)$$

La résolution de cette équation pour les conditions initiales et aux limites suivantes : $t=0, c(z, 0)=0$ et $c(0, t)=c_0, t>0$, donne dans le cas d'un milieu semi-infini l'expression suivante :

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}[x/2(Dt)^{1/2}] \dots \dots \dots (I.5)$$

Avec erfc la fonction erreur complémentaire et c_0 la concentration d'azote initiale.

L'équation de la diffusion est une équation aux dérivées partielles de type parabolique, qui caractérise un processus irréversible : l'amortissement progressif des hétérogénéités spatiales des concentrations. Elle intervient ainsi dès que l'on s'intéresse à la diffusion en tant que processus spatio-temporel.

I.9.5 Equations de Darken

Généralement, les équations de Fick ne suffisent pas pour résoudre un problème réel c'est à dire dans le cas d'une diffusion dans des systèmes complexes. Dans le cas d'un système binaire A-B, le flux de l'élément A est donné par :

$$J'_A = - \bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \dots \dots \dots (I.6)$$

Ici, \bar{D} est le coefficient d'interdiffusion, qui est exprimé en fonction des coefficients de diffusion et des fractions massiques des constituants comme suit : $\bar{D} = X_B D_A + X_A D_B$

I.10 Modélisation du phénomène de diffusion dans les aciers

I.10.1 Introduction

Le traitement de nitruration met en jeu des processus de diffusion, la modélisation de ce procédé exige non seulement la connaissance des équations de diffusion et de leurs résolutions mais une analyse pertinente des processus mis en jeu. Les difficultés résident dans la connaissance des paramètres pertinents à introduire dans le modèle.

I.10.2 Insuffisance des lois de Fick

Les équations classiques, c'est à dire les équations de Fick sont insuffisantes du fait que le processus mettent en jeu des flux de diffusion et des processus aux interfaces, alors on a affaire souvent à plusieurs étapes de diffusion et de réactions et aucune ne doit être négligée

puisque ces étapes doivent s'appliquer mutuellement afin que leurs vitesses soient tout égales pour assurer un état stationnaire.

Considérant la deuxième loi de Fick sous sa formule générale, c'est à dire avec un coefficient de diffusion D dépendant de la composition :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad } c) \dots \dots \dots (I.7).$$

Cette équation est déduite de l'expression du flux de l'espèce chimique diffusante :

$$J = -D \text{grad } c$$

et de la loi de conservation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } J$$

Mais l'espèce diffusante ne se conserve pas nécessairement [35] car les atomes ou les molécules peuvent se trouver piégés localement, par exemple sur les défauts de la microstructure ou disparaître en formant un composé avec un autre élément présent ou être engendrés soit par décomposition de composés soit par injection ou absorption à partir des surfaces ou les joints de grains.

La modélisation du comportement de l'acier lors de la nitruration impose une simplification du problème du fait que dans un alliage il n'y a pas une seule espèce diffusante mais plusieurs, alors il faudrait prendre en compte toutes les espèces chimiques de l'alliage ainsi que tous les défauts ponctuels qui participent à la diffusion, et de ce fait il y a interaction, entre les différentes espèces ; une interaction qui se traduit à trois niveaux :

- 1) L'interaction des flux est décrite par une généralisation de la première loi de Fick en tenant compte des gradients des diverses espèces diffusantes ;
- 2) Le potentiel chimique de chaque espèce est une fonction des concentrations de toutes les espèces présentes et qui se modifie au cours de la diffusion;
- 3) Les modifications de composition produisent une variation des paramètres de la maille cristalline, ce qui engendre des contraintes élastiques de cohérence qui assurent la continuité du réseau cristallin. Ces contraintes agissent sur les flux de diffusion.

Pour cela, la diffusion s'opère non dans un milieu continu, mais dans une microstructure avec ses interfaces, ses défauts, ses précipités ou inclusions,... etc.

Dans le cas de la nitruration, les modèles sont bien connus pour les cas classiques (nitruration du fer pur par exemple) mais dès que plusieurs éléments d'alliage entrent en jeu, la situation devient complexe et tout l'art pour modéliser réside dans le choix de bonnes approximations, c'est à dire introduire dans l'algorithme de calcul des coefficients d'interdiffusion propres à chaque élément, les concentrations en azote relatives à chaque profondeur et la mise en jeu des interactions binaires au cours du processus.

I.11 Théorie phénoménologique de la diffusion

Cette théorie découle de deux analyses thermodynamique et atomique sur les bases physiques des lois de Fick qui ont été proposées par Fick par analogie avec la loi d'écoulement de la chaleur de Fourier. Toutes les expériences de diffusion ne peuvent d'ailleurs s'interpréter par la loi classique de Fick.

L'expérience de Darken sur la diffusion entre l'alliage Fe-C et Fe-C-Si de même teneur en carbone, montre qu'il y a une redistribution du carbone alors que la loi de Fick ne prévoit aucune diffusion du fait qu'il n'y a pas de gradient de concentration en carbone. De ce fait, il est logique de penser que le système évolue sous l'effet des gradients de potentiels chimiques donc on est amené à remplacer la loi de Fick par l'équation :

$$J = -Ld\mu/dx.....(I.8)$$

Où :

L : coefficient phénoménologique

J : flux de diffusion

dμ/dx : gradient du potentiel chimique

I.11.1 Application des équations phénoménologiques aux systèmes ternaires

Les équations phénoménologiques pour une diffusion ternaire isotherme et unidirectionnelle sont données par le système d'équations suivant :

$$\left. \begin{aligned} -J_1 &= (L_{11}/T)d/dx(\mu_1-\mu_i) + (L_{12}/T)d/dx(\mu_2-\mu_i) + (L_{13}/T)d/dx(\mu_3-\mu_i) \\ -J_2 &= (L_{21}/T)d/dx(\mu_1-\mu_i) + (L_{22}/T)d/dx(\mu_2-\mu_i) + (L_{23}/T)d/dx(\mu_3-\mu_i) \\ -J_3 &= (L_{31}/T)d/dx(\mu_1-\mu_i) + (L_{32}/T)d/dx(\mu_2-\mu_i) + (L_{33}/T)d/dx(\mu_3-\mu_i) \\ J_1 &= -(J_1 + J_2 + J_3) \end{aligned} \right\} (I.9)$$

Ces équations ne sont valables que dans le cas d'une solution diluée des constituants 1 et 2 dans le solvant 3. En première approximation, on néglige l'effet Kirkandall. Pour déterminer facilement ce grand nombre de coefficients, on néglige les lacunes en tant que constituant, ce qui permet d'écrire :

$$\left. \begin{aligned} -J_1 &= (L_{11}/T)d/dx(\mu_1-\mu_3) + (L_{12}/T)d/dx(\mu_2-\mu_3) \\ -J_2 &= (L_{21}/T)d/dx(\mu_1-\mu_3) + (L_{22}/T)d/dx(\mu_2-\mu_3) \dots\dots\dots(I.10) \\ J_3 &= -(J_1 + J_2) \end{aligned} \right\}$$

Où :

μ_i est le potentiel chimique du constituant i

Les coefficients L_{ij} (i, j = 1,2) désignent les coefficients phénoménologiques, ils satisfont en général la relation réciprocity d'Osanger : L_{ij} = L_{ji}.

En éliminant μ₃ par application de la relation de Gibbs-Duhem :

n₁dμ₁ + n₂dμ₂ + n₃dμ₃ = 0 , la première équation du système (I.10) devient :

$$\begin{aligned} -J_1 &= (L_{11}/T)d/dx(\mu_1+(n_1/n_3)+(n_2/n_3)\mu_2) + (L_{12}/T)d/dx(\mu_2+(n_1/n_3) \\ &\mu_1+(n_2/n_3)\mu_2).....(I.11) \end{aligned}$$

Comme le système ne dépend que de deux variables indépendantes n₁ et n₂ , on ait :

$$d\mu_i/dx = \partial\mu_i/\partial n_1 . dn_1/dx + \partial\mu_i/\partial n_2 . dn_2/dx$$

De sorte que l'équation (I.11) et par analogie avec la première loi de Fick s'écrit :

$$J_1 = -D_{11}(\partial n_1/\partial x) - D_{12}(\partial n_2/\partial x)$$

Avec D_{11} et D_{12} , les coefficients d'interdiffusion qui peuvent être calculés à partir des potentiels chimiques et des concentrations.

I.11.2 Application des équations de diffusion à l'étude de la nitruration dans un système ternaire

Dans un système ternaire la diffusion est régie par le système d'équations différentielles suivant^[10]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_1}{\partial t} &= D_{11}(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2}) + D_{12}(\frac{\partial n_2}{\partial x}) \\ \frac{\partial n_2}{\partial t} &= D_{21}(\frac{\partial n_1}{\partial x}) + D_{22}(\frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2})\end{aligned}$$

La solution de ce système d'équations a été donnée par les auteurs Gosting - Fujita comme suit :

$$\begin{aligned}n_1(x,t) &= a \operatorname{erf}(\lambda/2u^{1/2}) + b \operatorname{erf}(\lambda/2v^{1/2}) + c \\ n_2(x,t) &= d \operatorname{erf}(\lambda/2u^{1/2}) + e \operatorname{erf}(\lambda/2v^{1/2}) + f\end{aligned}$$

Où :

erf : la fonction erreur

n_1 et n_2 les concentrations des constituants 1 et 2

λ : variables de la transformation de Boltzman, $\lambda = x/t^{1/2}$

Les constantes a, b, c, d, e, et f sont à déterminer à partir des conditions initiales et aux limites et sont données par :

$$\begin{aligned}a &= 1/2D[D_{12}(C_{21} - C_{20}) - (D_{21} - D_{11} - D)(C_{11} - C_{10})/2] \\ b &= (C_{11} - C_{10})/(2 - a) \\ c &= (C_{11} + C_{10})/2 \\ d &= 1/2D[D_{21}(C_{11} - C_{10}) - (D_{11} - D_{22} - D)(C_{21} - C_{20})/2] \\ e &= (C_{21} + C_{20})/2 \\ D^2 &= (Dd_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21} \\ u &= (D_{11} + D_{22} + D)/2 \\ v &= (D_{11} + D_{22} - D)/2\end{aligned}$$

Les coefficients d'interdiffusion D_{ij} ($i, j = 1, 2$) sont dits coefficients partiels de diffusion et les concentrations C_{ij} ($i = 1, 2 ; j = 0, 1$) sont les concentrations aux extrémités de l'alliage ternaire considéré.

Avec :

$$\begin{aligned}n_1(-\infty, t) &= C_{10} ; n_1(+\infty, t) = C_{11} \\ n_2(-\infty, t) &= C_{20} ; n_2(+\infty, t) = C_{21}\end{aligned}$$

Ce modèle diffusionnel nous permet, dans le cas d'un traitement de nitruration, l'étude des profils de concentrations en fonction du temps et de la profondeur. Un sérieux problème qu'on rencontre est le manque de données numériques sur les coefficients partiels de diffusion. C'est ce qui nous pousse à utiliser certaines hypothèses simplificatrices en vue d'établir le profil de concentration en fonction de la profondeur de nitruration.

I.12 Généralités sur les contraintes résiduelles

I.12.1 Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes mécaniques internes dans le matériau.

On distingue trois ordres suivant la déformation.

1. Contraintes d'ordre I

C'est des contraintes existantes au niveau de plusieurs grains qui ont subi des déformations uniformes. Elles engendrent un déplacement des pics de diffraction dû à une déformation des distances interréticulaires d telle que :

$$\varepsilon = \Delta d/d_o$$

2. Contraintes d'ordre II

Ces contraintes correspondent à des déformations uniformes. Elles sont différentes selon les grains, contribuent à l'élargissement du pic de diffraction.

3. Contraintes d'ordre III

Les atomes en insertion ou les dislocations entraînent des variations à petites échelles, elles élargissent les pics de diffraction.

Sous l'effet des contraintes d'ordre I, le déplacement du pic de diffraction est donné par :

$$\Delta\theta = - \operatorname{tg}\theta(\Delta d/d)$$
$$\Delta\theta = - \varepsilon \operatorname{tg}\theta$$

I.12.2 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration

La précipitation des différents nitrures conduit à une augmentation de volume et à des microdéformations du réseau de la ferrite et engendre un durcissement important avec apparition de contraintes de compressions élevées [4]. Ces contraintes ne sont déterminées que dans la couche de diffusion car la couche de combinaison est trop mince pour être accessible à des méthodes de relaxation.

L'origine de ces contraintes est la diffusion de l'azote dans la ferrite qui engendre deux effets importants :

- La dilatation de la couche par l'insertion de l'azote dans le réseau cristallin.
- La formation des nitrures et carbonitrures ayant des volumes massiques différents de celui de la ferrite.

La répartition des contraintes dépend de la nature de l'acier traité et bien évidemment des paramètres de nitruration.

CHAPITRE II

Etude thermodynamique de la nitruration

II. ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA NITRURATION

II.1 Introduction

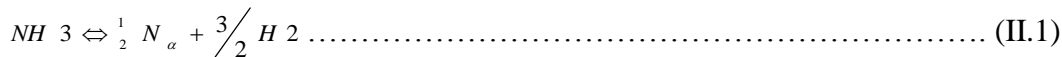
Lorsqu'un traitement de nitruration est réalisé à partir d'une phase gazeuse susceptible de libérer l'azote, la quantité de celui-ci, sa vitesse de transfert dans le solide et la nature des phases formées dépendent des équilibres thermodynamiques qui peuvent exister dans la phase solide qui est l'acier à nitrurer ou dans le milieu réactionnel ainsi que des vitesses de réactions dans la phase gazeuse, des conditions de transfert à l'interface gaz-solide et des vitesses de transport dans le solide.

Pour cela, l'étude du traitement de nitruration dans un point de vue thermodynamique est d'une grande importance. En effet, en fonction des différents paramètres de nitruration, différentes configurations peuvent se présenter et il sera impossible de les étudier par des moyens expérimentaux.

II.2 Aspect thermodynamique de la nitruration

Des diverses lectures, il en ressort que le traitement de nitruration obéit aux lois de la thermodynamique. Par la thermodynamique du système étudié, nous pouvons prédire les phases susceptibles de se former au cours du traitement.

Au cours de la nitruration, le passage de l'azote dans l'acier à partir d'un gaz constitué de NH_3 , N_2 et H_2 , résulte de la réaction suivante :



Où N_α représente l'azote dissous situé dans les sites octaédriques du réseau cubique centré de la ferrite.

La variation de l'énergie de Gibbs ΔG_T qui accompagne une telle réaction à température et à pression constante, est liée à la variation de l'énergie de Gibbs standard ΔG°_T , à l'activité de l'azote a_N et aux pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène par la relation ^[15]:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \left(\frac{a_N \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}} \right) \dots\dots\dots (\text{II.2})$$

De cette relation, on remarque que trois cas peuvent se présenter :

- Si $\Delta G_T < 0$: la réaction (1) est thermodynamiquement possible dans le sens 1,
- Si $\Delta G_T > 0$: la réaction (1) a lieu dans le sens 2,
- Si $\Delta G_T = 0$: l'équilibre de la réaction (1) est réalisé à la température de traitement et la relation de ΔG_T devient :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln\left(\frac{a_N P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}}\right) \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

Comme la variation de l'énergie de Gibbs standard est en relation directe avec la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$, il s'ensuit alors :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ + -RT \ln(K_{\text{éq}}) \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

Où $R=1.987$ [Cal.mol.K⁻¹] est la constante des gaz parfaits et :

$$\ln K_{\text{éq}} = -\frac{6769}{T} + 14.251 \text{ atm}^{1/2} \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

La fonction $\Delta G_T^\circ = f(T)$ obtenue à partir de l'équation (II.3) est donc une droite d'équation $\Delta G_T^\circ = 13450 - 28.32 \text{ cal/mol} \dots\dots\dots(\text{II.6})$

La pente de cette droite et l'ordonné à l'origine représentent respectivement l'effet thermique ΔH_T° et l'entropie ΔS_T° associés à la réaction (II.1) :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = 13450 - 28.32 T \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

$$\Delta H_T^\circ = 13450 \text{ (Cal / mol) et } \Delta S_T^\circ = 28.32 \text{ (Cal / mol .K)}$$

Ainsi, connaissant la constante d'équilibre de la réaction (II.1), nous pouvons par conséquent calculer l'activité de l'azote dissout dans le matériau à partir de la relation suivante :

$$a_N = K_{\text{éq}} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}$$

II.3 Tracé des digrammes de phases

Toute étude du traitement de nitruration requiert la connaissance des diagrammes d'équilibres relatifs aux systèmes étudiés. Pour cela, nous avons tracé les différents diagrammes de phases nécessaires à notre étude.

Les diagrammes de phases sont d'une importance majeure dans la compréhension des phénomènes liés au traitement de nitruration. Ils donnent des informations sur les températures où le traitement est possible ainsi que les phases susceptibles de se former après nitruration.

Des diagrammes de phases ont été tracés, pour les systèmes étudiés, à l'aide du logiciel Thermocalc.

II.3.1 Le logiciel Thermocalc [36]

Le Thermocalc est un logiciel performant et flexible destiné aux calculs thermodynamiques et les tracés des diagrammes de phases. Il est spécialement conçu pour les systèmes avec des phases non idéales.

Développé en 1981, il est le seul logiciel qui peut tracer arbitrairement des sections de diagrammes de phases d'un système polyconstitué à plus de cinq variables indépendantes.

Il est utilisé avec des bases de données exactes et validées. On peut utiliser des bases de données de plusieurs sources en utilisant différents modèles pour chaque phase du système. En particulier, il y a la base de données de SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), une base de données des solutions avec près de 200 systèmes évalués et 3000 éléments. Pour des applications spéciales, il y a la base de données d'IRSID pour les laitiers, FE pour les aciers et la base de données du groupe III-V des matériaux semi-conducteurs,... etc. Un grand nombre de modèles thermodynamiques a été implémenté pour l'utilisation avec les différentes bases de données.

Le Thermocalc est délibérément utilisé pour des calculs d'équilibre mais il est possible de l'utiliser comme sous-routine pour des simulations des transformations de phases lors de la diffusion.

La connaissance des équilibres thermodynamiques est un facteur très important pour la compréhension des propriétés des matériaux et processus. Avec une base de données de paramètres d'un modèle thermodynamique, il est possible de prédire les propriétés. Avec le Thermocalc, il est possible de calculer plusieurs types d'équilibres, en particulier le tracé des diagrammes de phases d'un système polyconstitué à condition de trouver les bons paramètres décrivant les différents équilibres.

Le logiciel Thermocalc est une banque de données pour la chimie inorganique et la métallurgie développé à la Division des Sciences et Ingénierie des matériaux de l'Institut Royal de Technologie à STOCKHOLM. Son objectif principal est de faire des applications appropriées dans la science et l'industrie. Il donne des informations sur l'état d'équilibre des systèmes qui sont essentielles pour résoudre quelques problèmes rencontrés dans l'industrie chimique ou métallurgique. Comparativement à un travail expérimental, le Thermocalc donne un chemin facile de trouver comment l'équilibre peut être affecté par différents facteurs externes. Pour cela, il est utilisé pour réduire le besoin de nouvelles expériences coûteuses puisque par calcul, il est possible de prédire les résultats d'une expérience ce qui peut limiter le nombre d'expériences éventuelles à faire.

II.3.2 Calculs d'équilibres et tracé des diagrammes de phases

Pour les calculs relatifs aux équilibres et diagrammes des systèmes par le Thermocalc, on suit les étapes suivantes :

- 1) Récupération des données thermodynamiques du système dans le module de la base de données ;
- 2) Quand les données thermodynamiques sont disponibles, l'utilisateur doit donner un nombre de conditions dans le but d'avoir le degré de liberté du système égal à zéro. Ces conditions sont déclarées par la commande SET_CONDITION ;

- 3) La commande COMPUTE_EQUILIBRIUM va essayer ensuite de trouver l'ensemble des phases stables pour ces conditions. Le résultat peut être obtenu par la commande LIST_EQUILIBRIUM. Si un calcul ne converge pas, il faut essayer de modifier les conditions pour être simples que possible. Les conditions les plus simples sont trouvées lorsque la température et la pression sont fixées et pour une composition générale.
- 4) Quand le calcul converge, la prochaine étape est le tracé des graphes par l'utilisation des commandes STEP et MAP.

II.4 Résultats et interprétations

Pour une bonne maîtrise des traitements de nitruration, le diagramme d'équilibre entre les éléments qui forment le matériau et l'azote constitue un outil indispensable. Pour cela, nous avons pu tracer avec le logiciel Thermocalc les diagrammes de phases qui nous sont nécessaires ainsi que des coupes isothermes à la température de traitement.

La figure II.1 représente le diagramme de phase binaire Fe-N [37] tracé avec le Thermocalc.

Nous remarquons que ce diagramme est presque identique à celui que nous retrouvons dans la théorie avec quelques différences constatées dues aux conditions initiales. C'est un diagramme complet donnant toutes les transformations et leurs températures pour des concentrations d'azote allant jusqu'à 15% en masse.

Les figures II.2 à II.10 représentent les diagrammes de phases pseudo-binaires Fe-N avec des concentrations différentes de l'élément d'addition M (Cr, Mo ou V), on peut voir facilement que ces éléments sont vraiment des éléments alphas puisque'ils favorisent la formation de la phase α . Quand le taux de l'un de ces trois éléments augmente, le domaine de stabilité de la phase α augmente.

Par suite de la formation des nitrures de ces éléments qui constituent une entrave à la diffusion de l'azote, nous pouvons dire qu'une grande quantité de ces éléments est déconseillée. Les alliages binaires étudiés sont ceux dont la teneur de l'élément d'addition M est de 1, 2, 3 et 4 % (M = Cr, Mo ou V). Nous remarquons que dans tous les diagrammes il y a formation des même phases : ϵ , γ' et α avec les nitrures de l'élément correspondant. L'augmentation de la quantité de l'élément M conduit à la formation d'une grande quantité de nitrures qui, par conséquent, ralentissent le phénomène de diffusion. Ce qui se traduit dans le diagramme d'équilibre par une modification du domaine d'existence des phases. Dans le cas du système Fe-Cr-N, pour des proportions élevées de Cr, il y a formation du nitrure Cr_2N .

Nomenclatures des phases cristallines :

- HCP_A3+A2 : Désigne la phase Fe_{2-3}N / Fe_2N ;
- FCC_A1+2 : Désigne la phase Fe_{2-3}N / (CrN, VN ou Mo_2N) ;
- BCC_A2 : Désigne la phase alpha (α) ;
- FCC-A1 : Désigne la phase CrN, VN ou Mo_2N ;
- HCP_A3 : Désigne la phase Fe_{2-3}N ;
- LIQUID : Désigne la phase liquide.

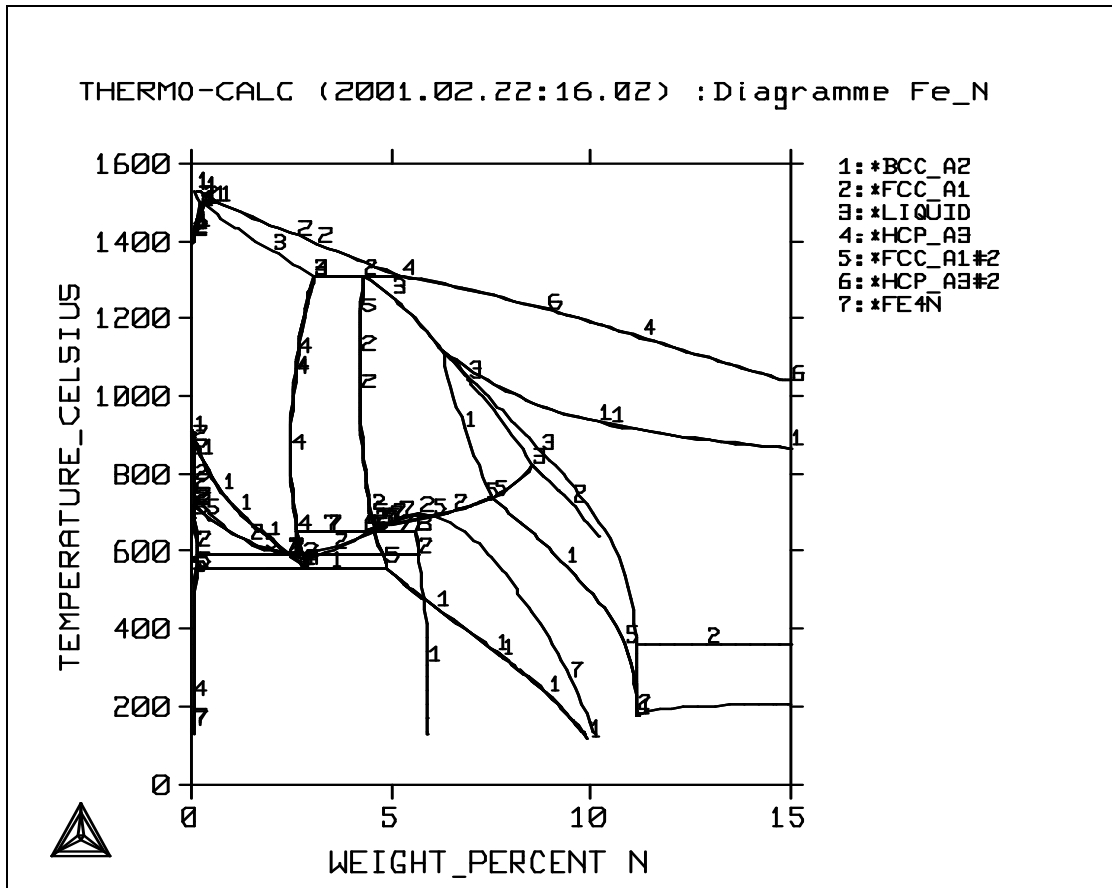


Fig. II.1 : Diagramme d'équilibre Fer-Azote.

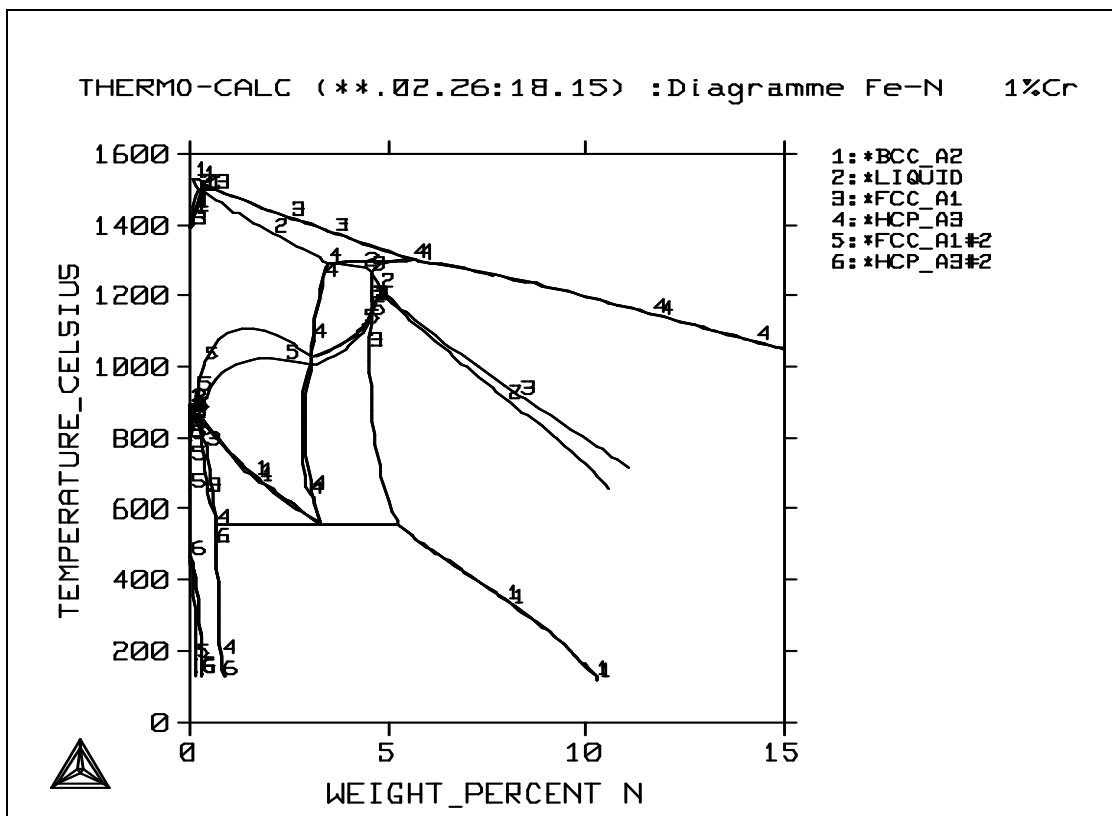


Fig. II.2 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 1% Cr.

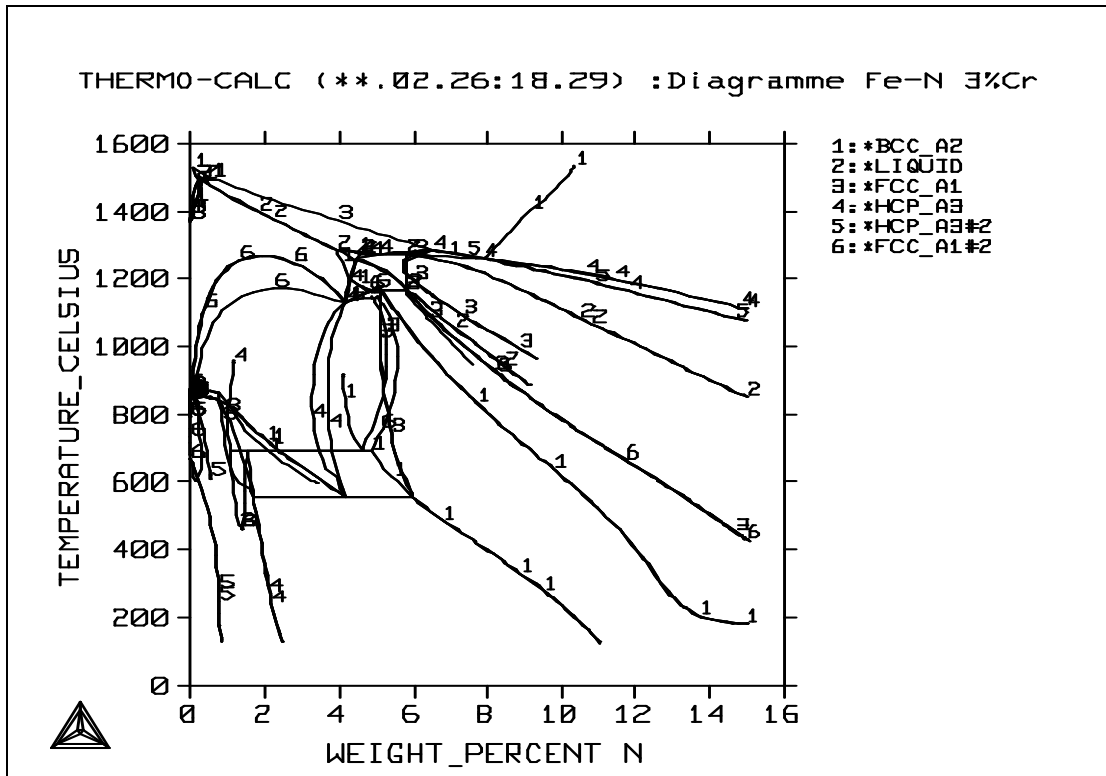


Fig. II.3 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3%.

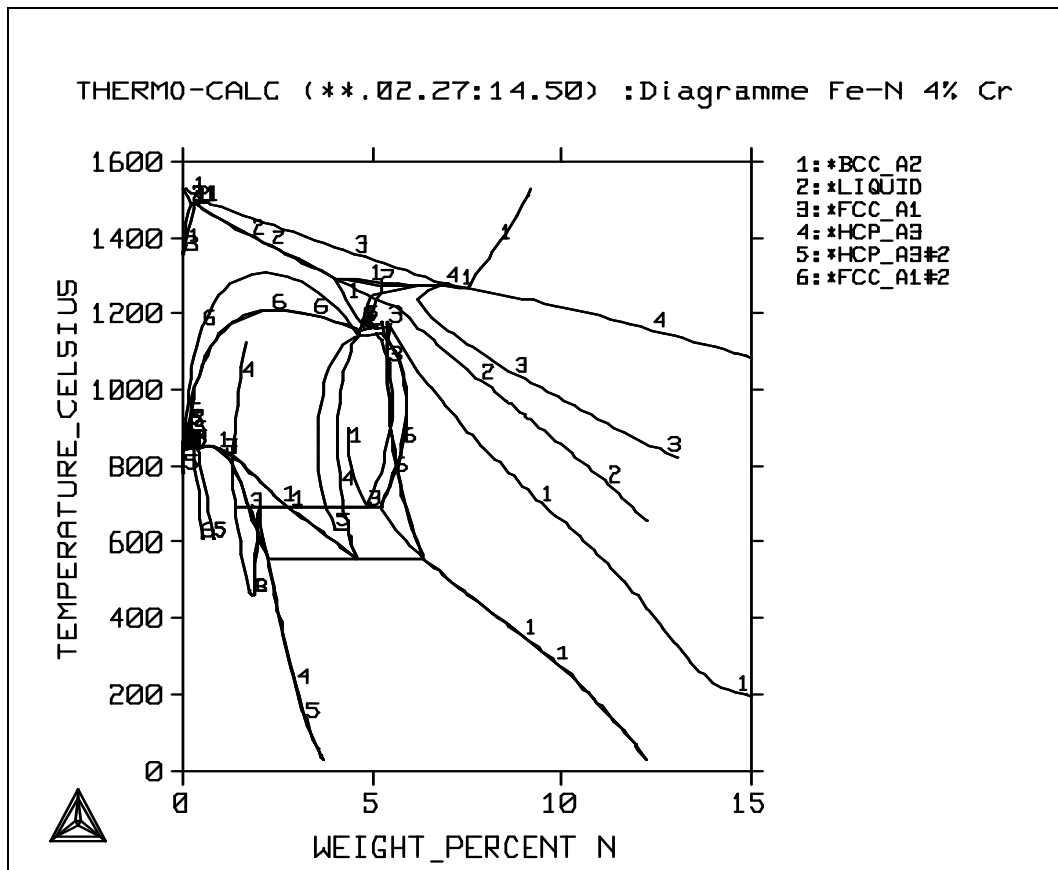


Fig. II.4 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 4% Cr.

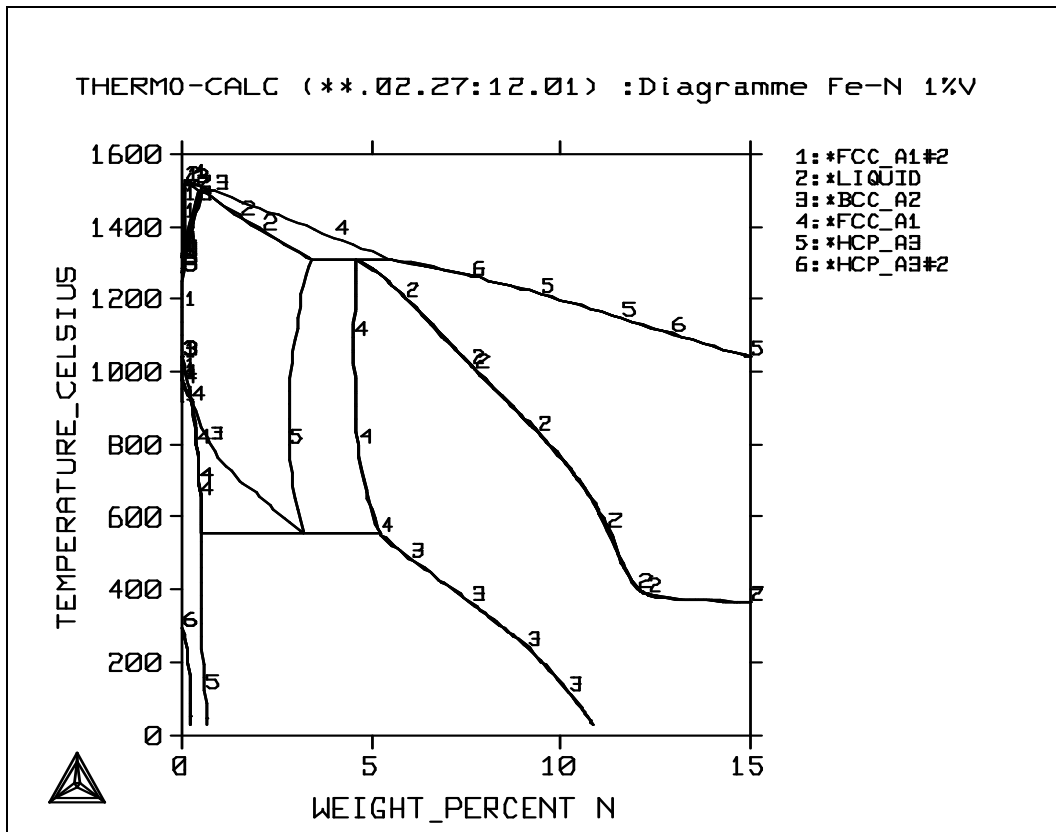


Fig. II.5 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 1% V.

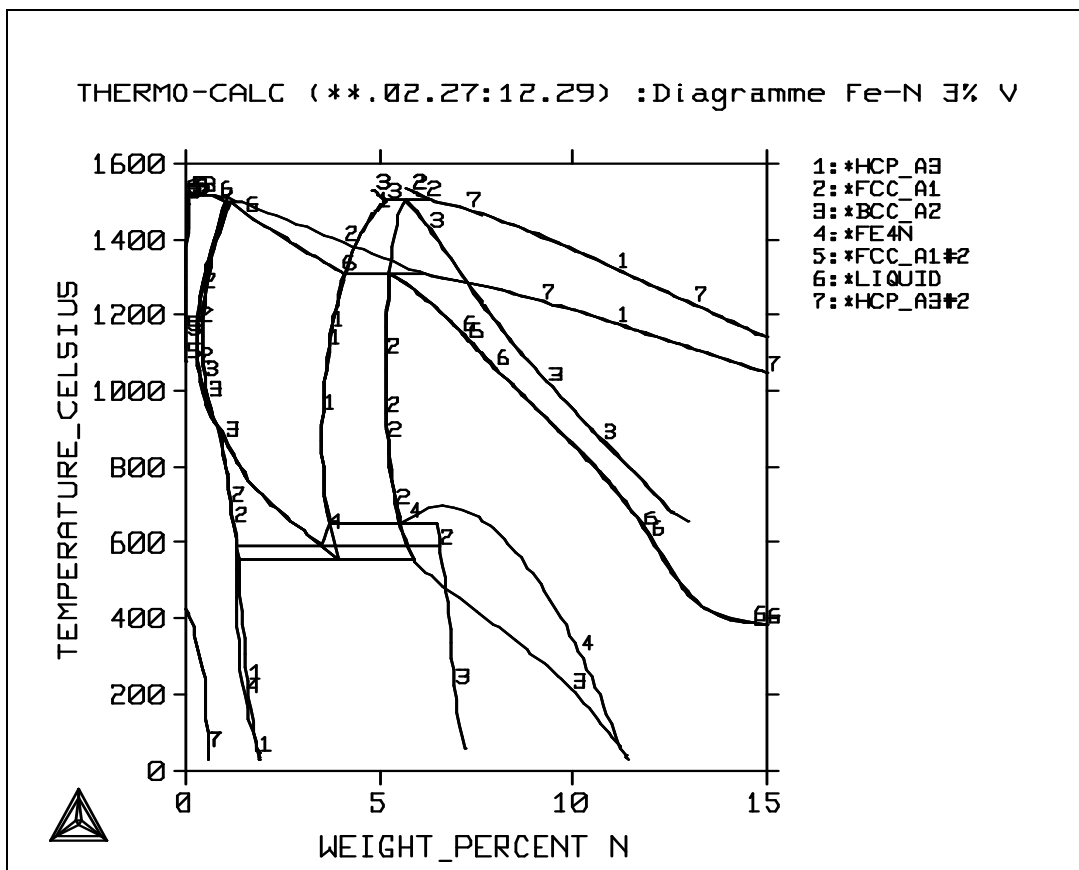


Fig. : II.6 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3% V.

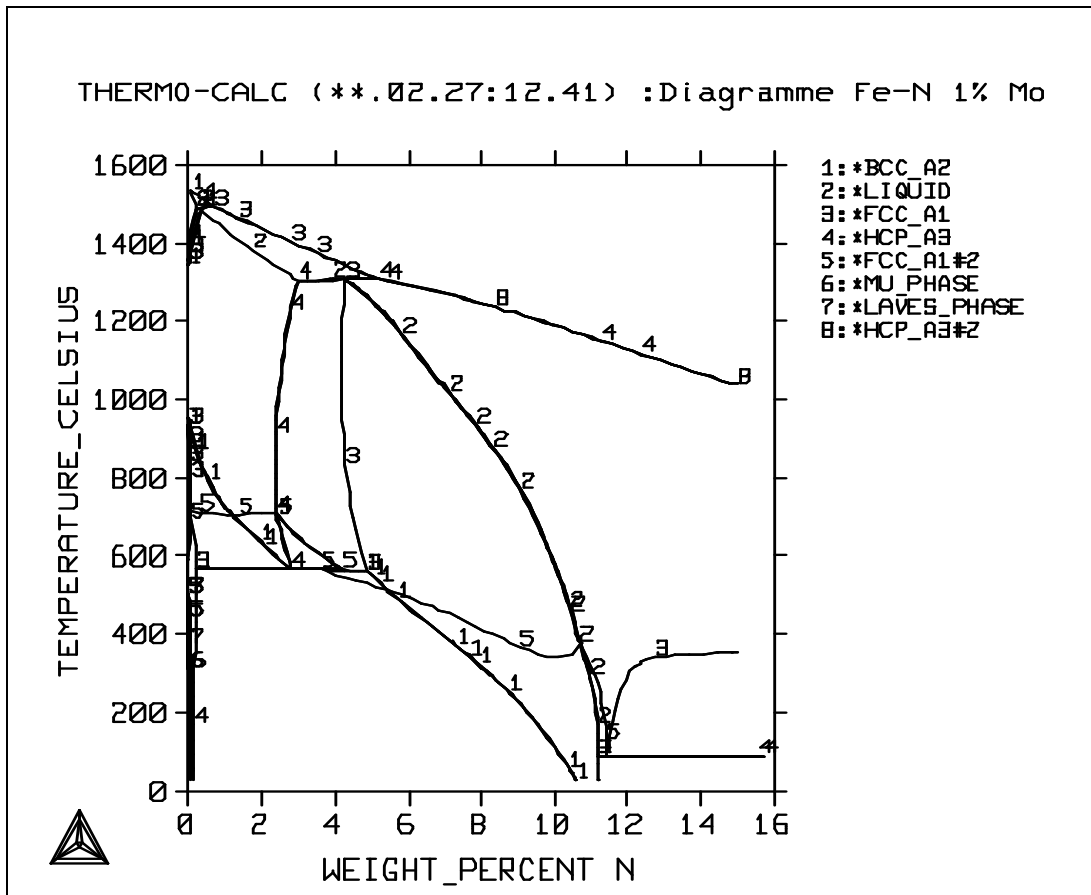


Fig. : II.8 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 1% de Mo

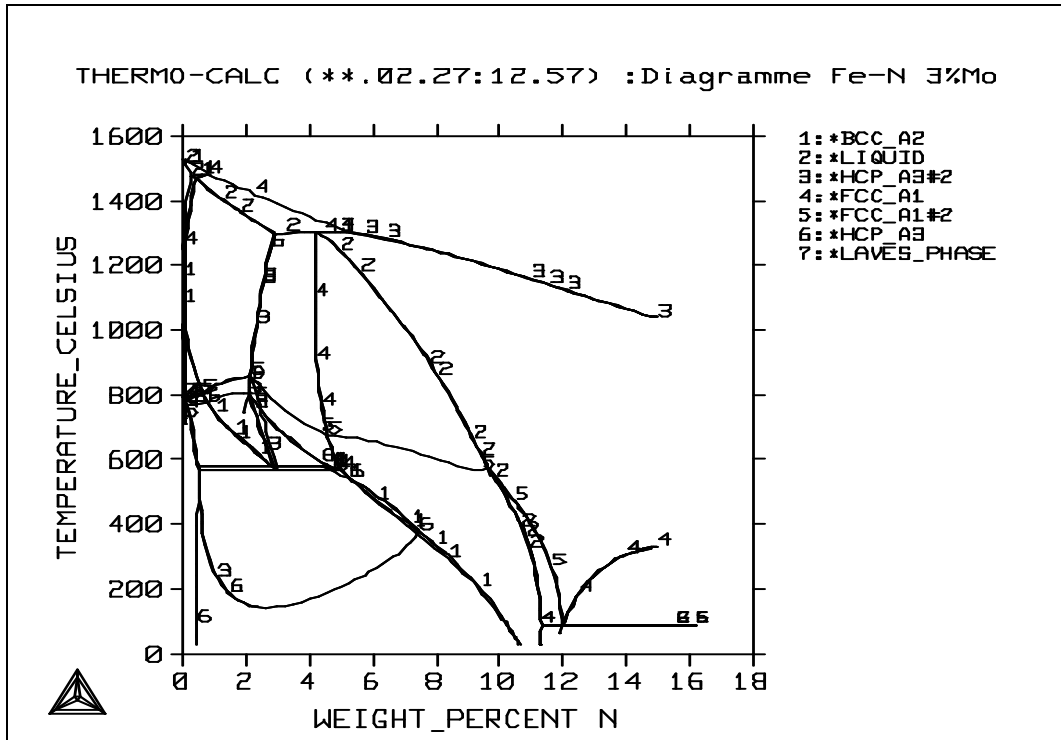


Fig. II.9 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3% de Mo.

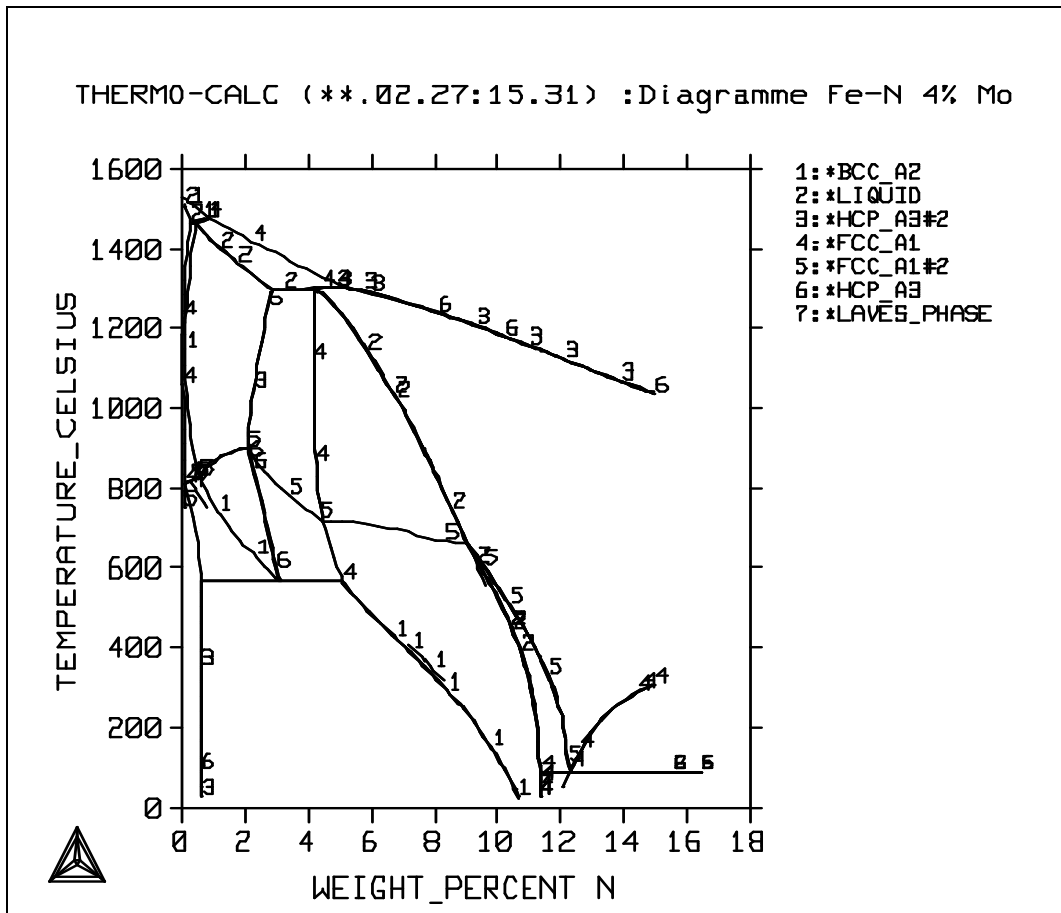


Fig. II.10 : Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3% de Mo.

Les coupes isothermes des systèmes Fe-N-M données par les figures II.11, II.12 et II.13 à la température de 843 K, peuvent aussi nous renseigner sur les différentes phases qui seront en mesure de se former lors de la nituration à la température de traitement. Nous pouvons voir l'effet de l'élément d'alliage M sur les phases qui se forment dans le système Fe-N.

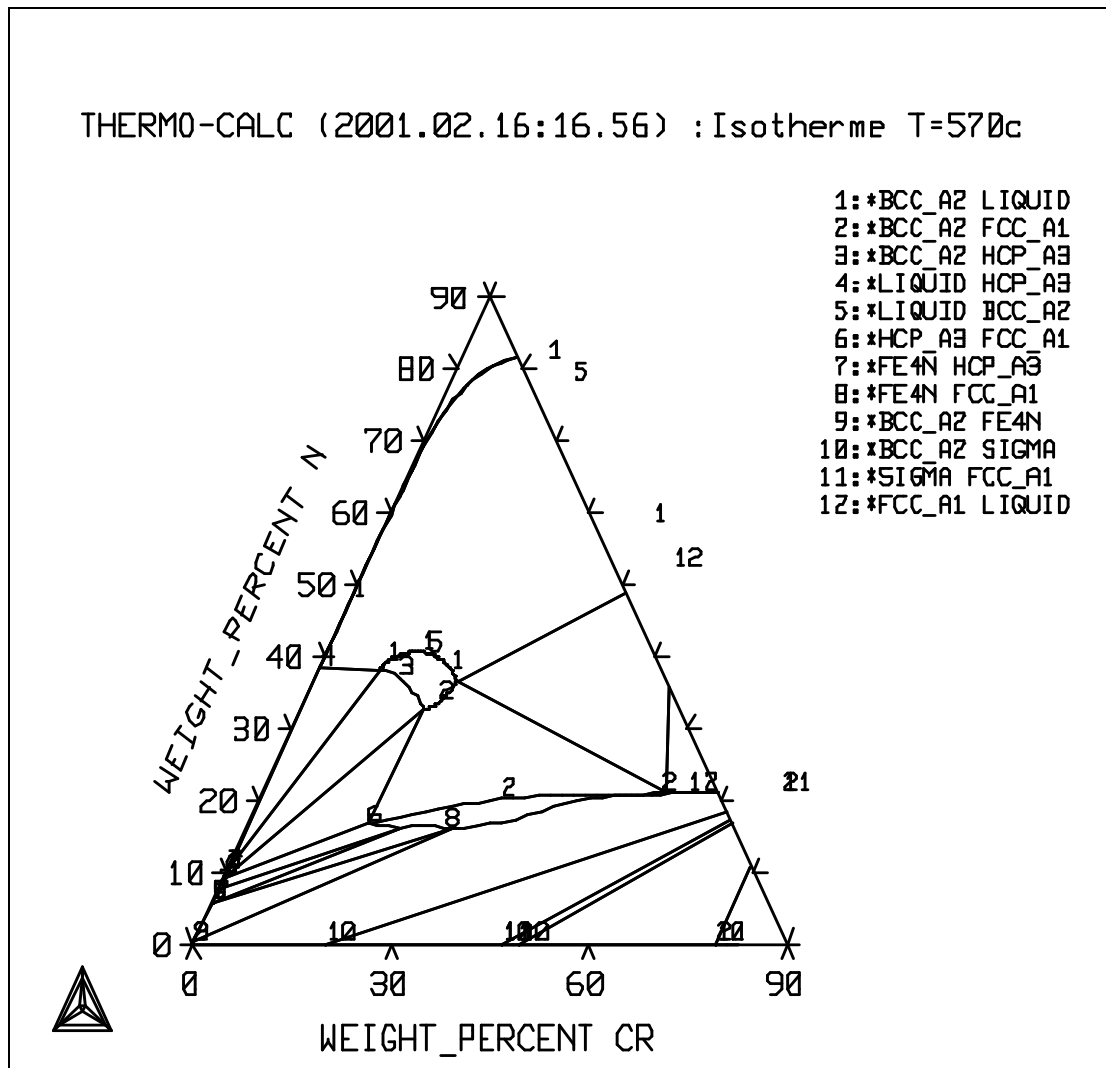


Fig. II.11 : Coupe isotherme du système Fe-Cr-N à la température de 570°C

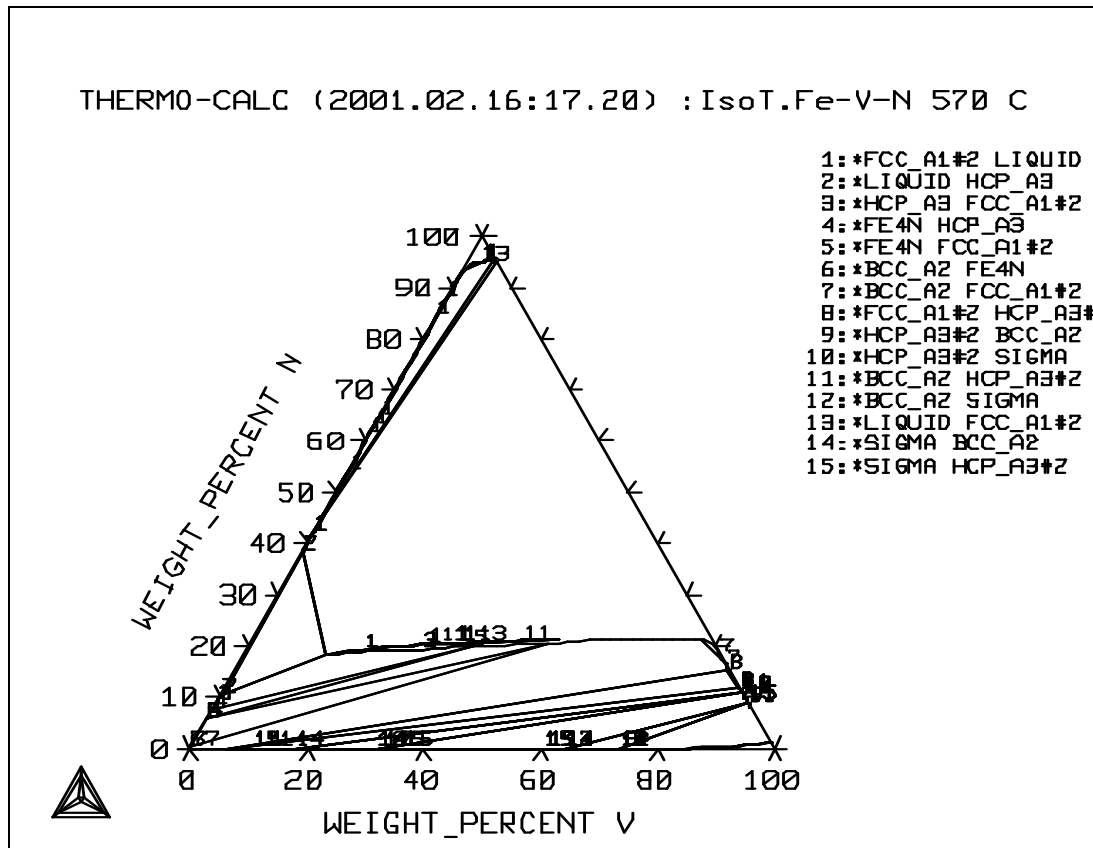


Fig. II.12 : Coupe isotherme du système Fe-V-N à la température de 570°C.

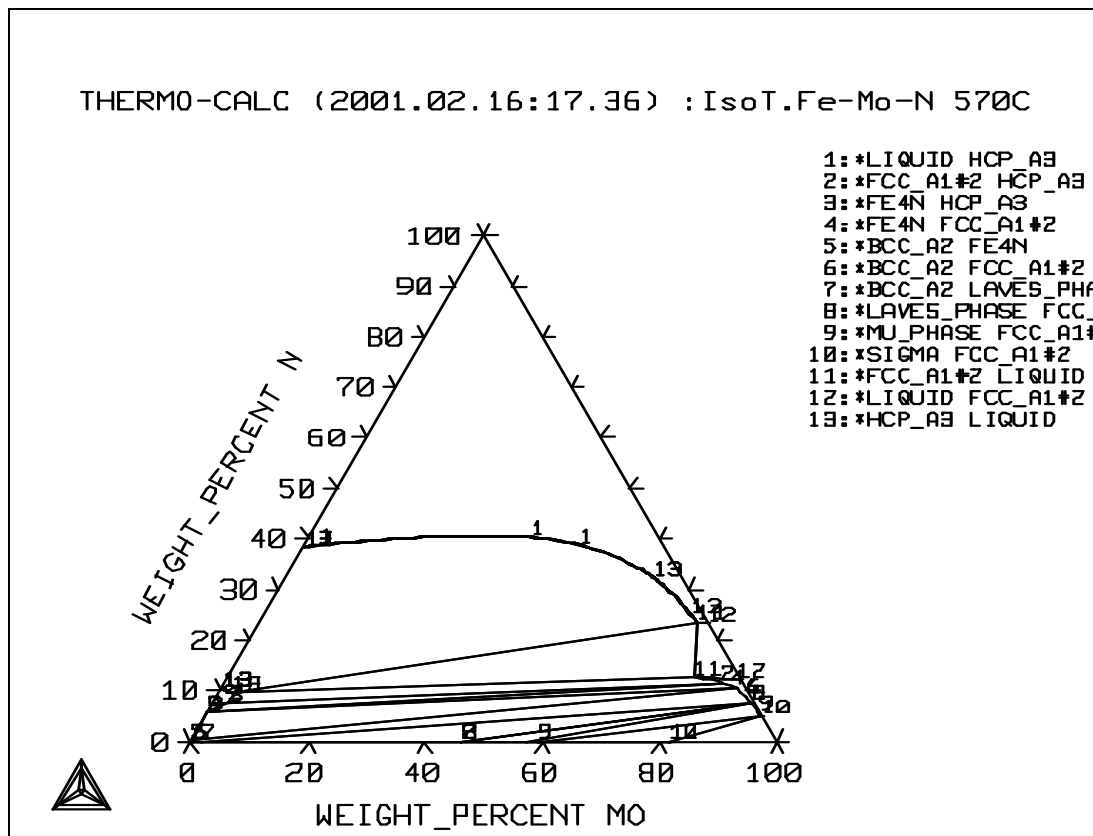


Fig. II.13 : Coupe isotherme du système Fe-Mo-N à la température de 570°C

L'énergie de Gibbs des diverses phases formées dans les systèmes étudiés est tracée pour une température constante ($T=570^{\circ}\text{C}$) en fonction de la fraction de l'azote en poids et pour des taux différents de l'élément d'addition. Les résultats sont donnés sur les figures II.14a à II.14f. On remarque que l'énergie de Gibbs de toutes les phases augmentent en fonction du taux d'azote et que la plus petite énergie est enregistrée pour la phase γ' (FCC-A1). L'augmentation du taux de l'élément d'addition conduit aussi à une diminution de l'énergie de Gibbs donc à une meilleure stabilité des phases.

Cette influence du taux d'azote sur les énergies de Gibbs est expliquée par une grande activité d'azote quand sa quantité augmente comme montré sur la figure II.15.

Comme le montrent les figures II.16, II.17 et II.18, l'augmentation du taux de l'élément d'addition conduit à une diminution de l'activité de l'azote dans la ferrite ce qui est expliqué par la formation des nitrures qui gênent la diffusion de ce dernier.

De ces mêmes figures, on constate aussi que l'augmentation de la température mène à une élévation de l'activité de l'azote dans la ferrite. En effet, le phénomène de diffusion est thermiquement activé et effectivement une grande quantité d'azote diffuse à travers l'interface gaz-solide à chaque fois que la température augmente.

Les figures II.19, II.20 et II.21 représentent respectivement l'évolution de l'activité d'azote en fonction de la température pour les trois systèmes ternaires étudiés Fe-Cr-N [38,39], Fe-Mo-N [40] et Fe-V-N [41]. On remarque que l'activité augmente en fonction de la température jusqu'à ce que cette dernière atteigne le palier eutectoïde où l'activité de l'azote décroît rapidement car la diffusion de ce dernier se fait dans l'austénite et on sait que le coefficient de diffusion de l'azote dans l'austénite est plus faible que celui dans la ferrite. Le plus important est d'évaluer l'activité de l'azote dans le domaine de température où le traitement de nitruration est effectué.

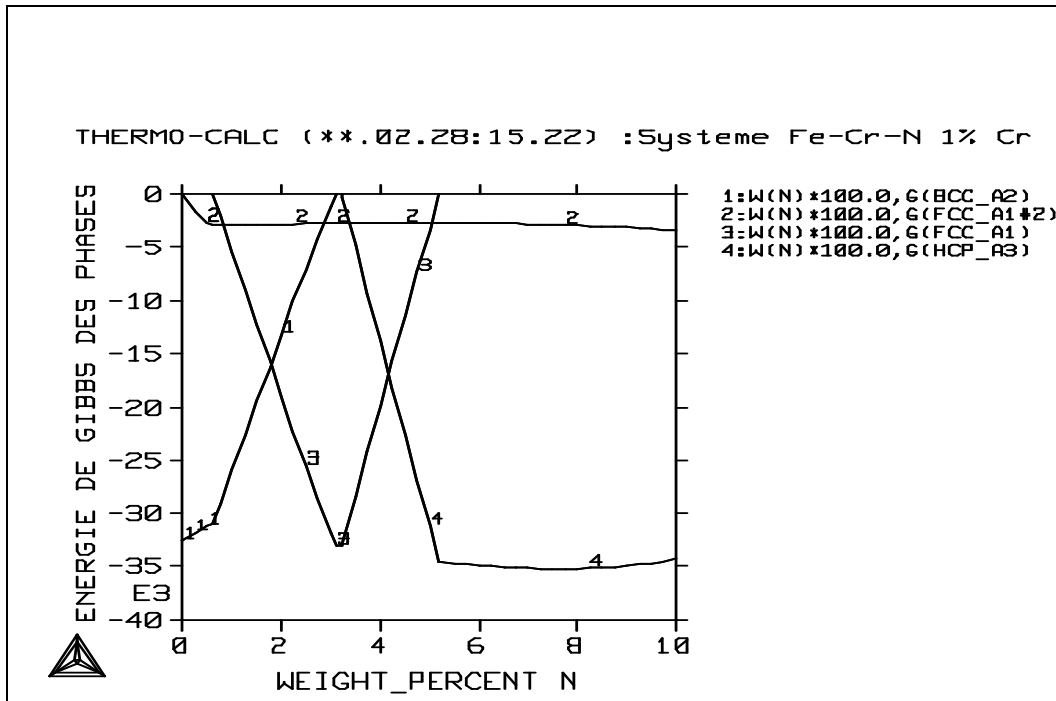


Fig. II.14.a : Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-Cr à 1%Cr.

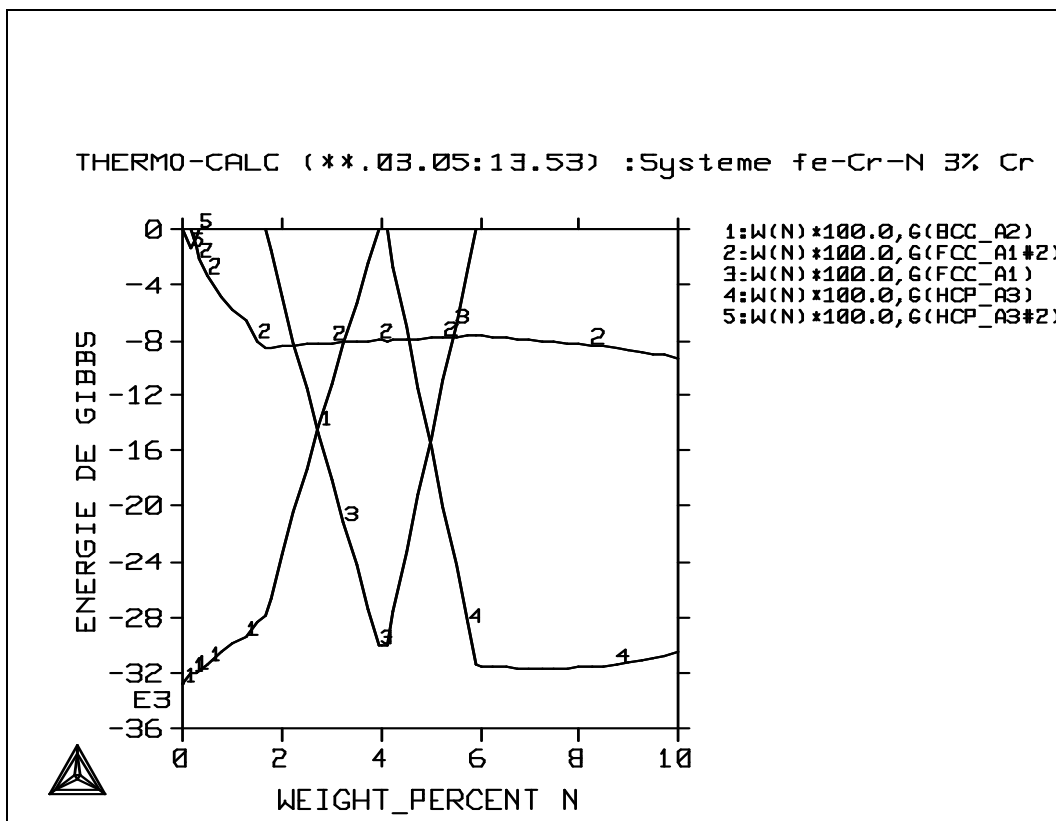


Fig. II.14.b : Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-Cr à 3%Cr.

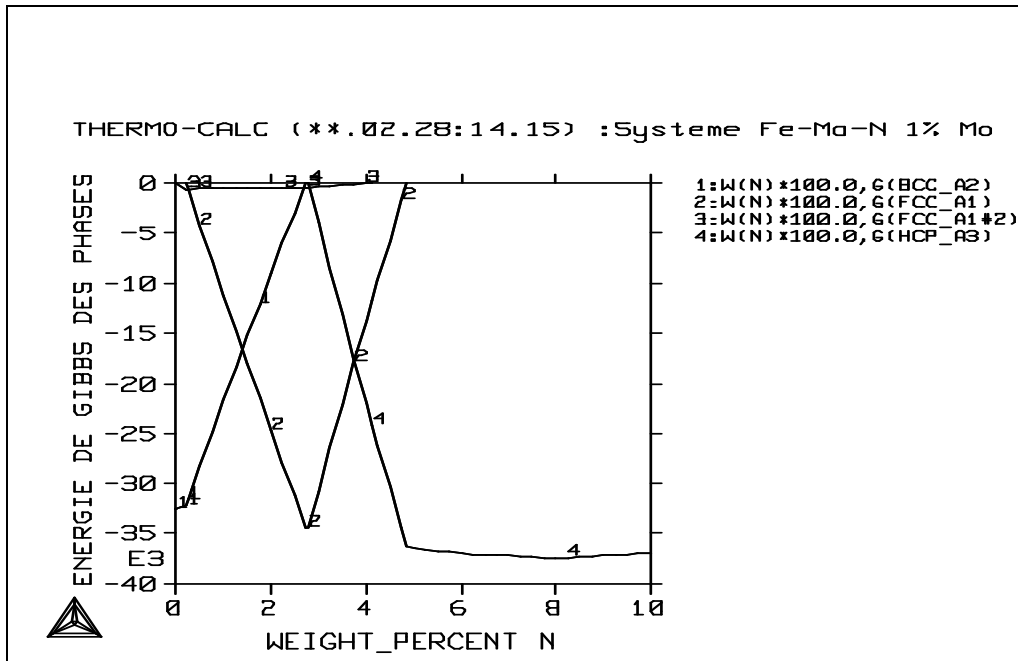


Fig. II.14.c : Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-Mo à 1%Mo.

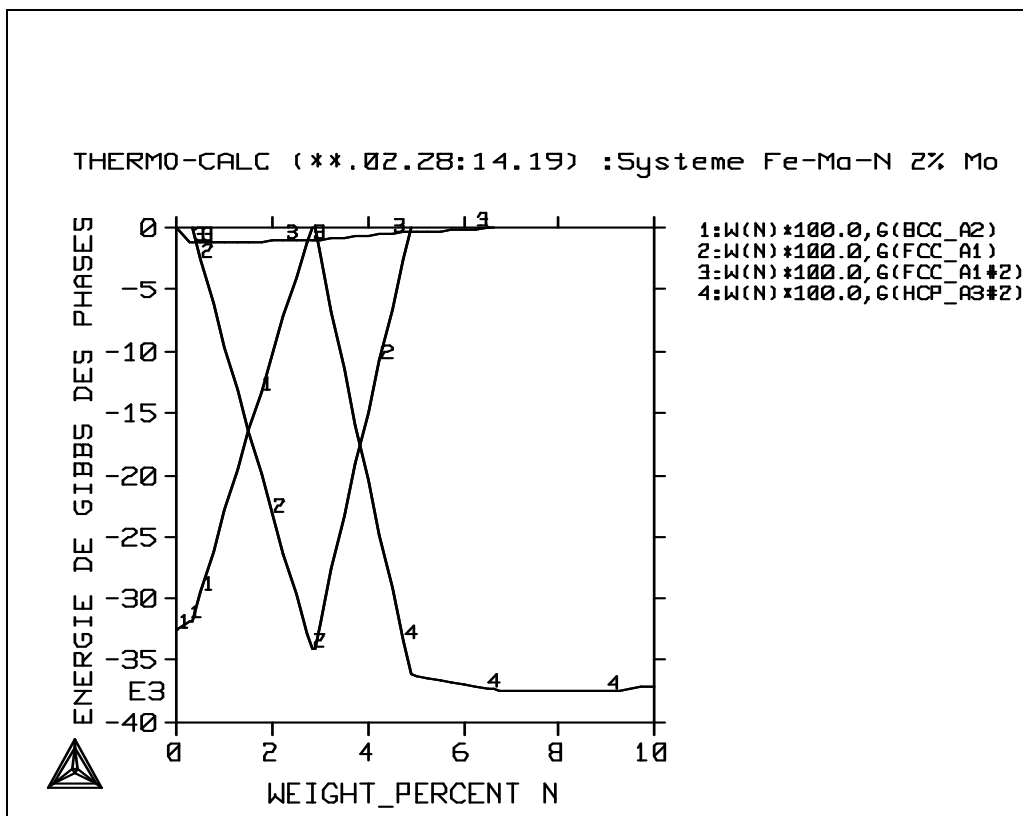


Fig. II.14.d : Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-Mo à 2%Mo.

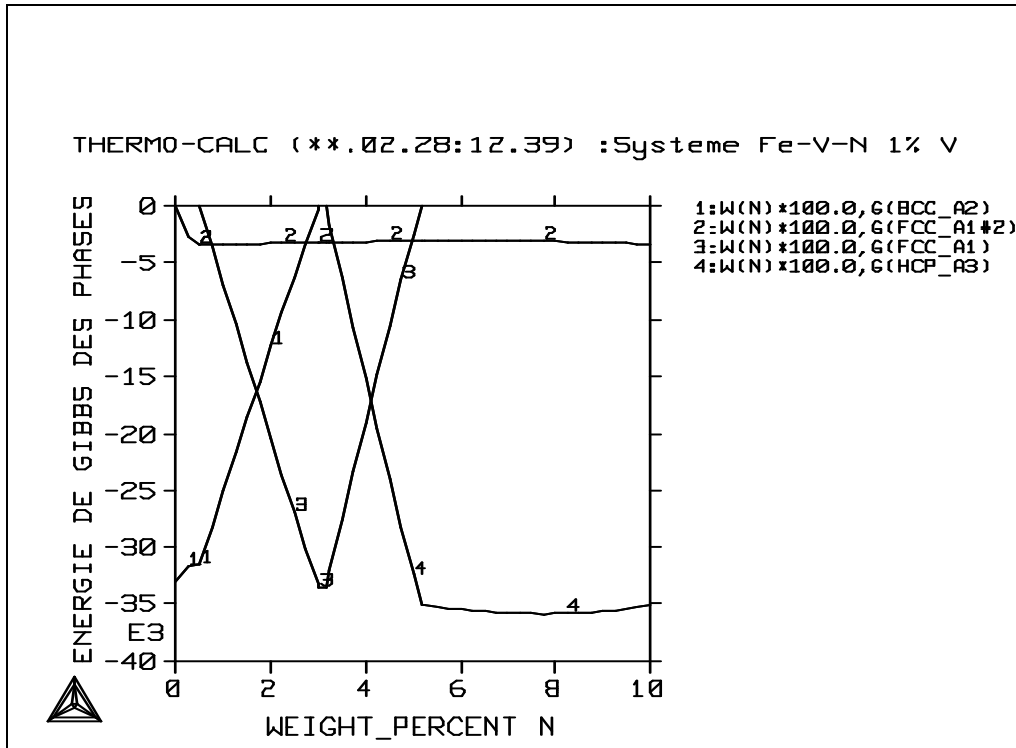


Fig. II.14.e : Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-V à 1% V.

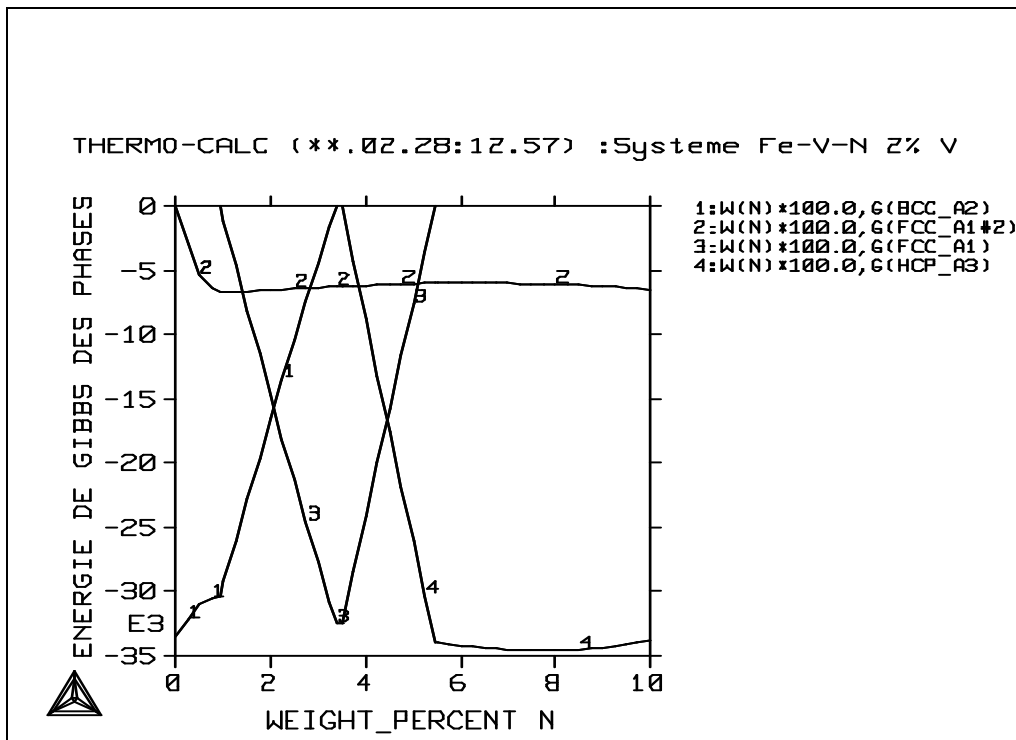


Fig. II.14.f : Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-V à 2% V.

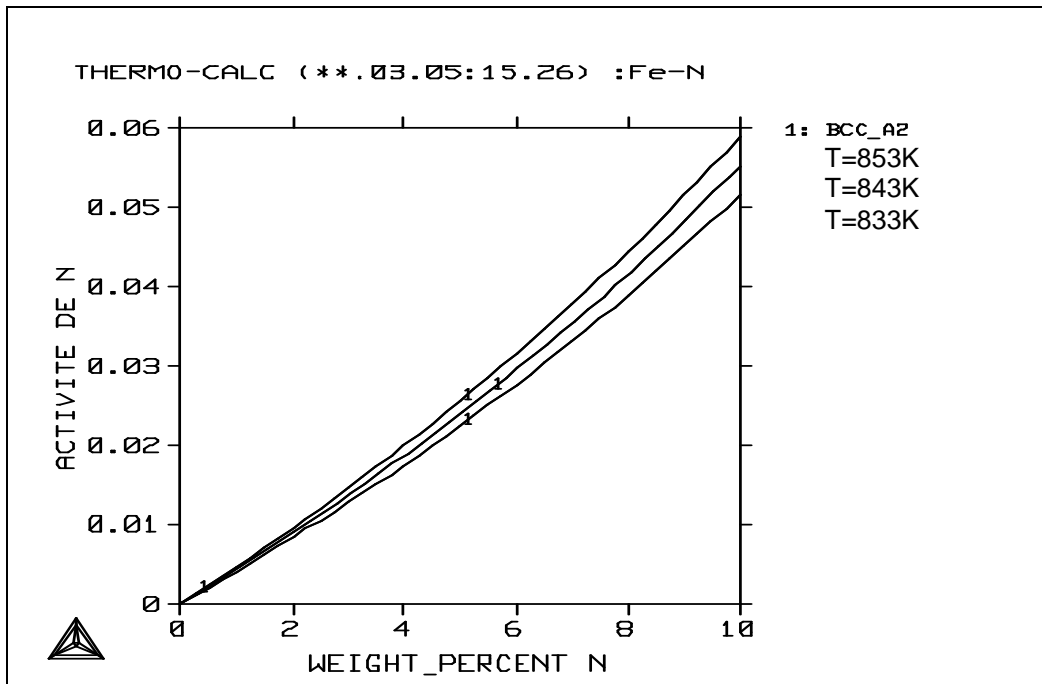


Fig. II.15 : Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du taux d'azote introduit pour différentes températures.

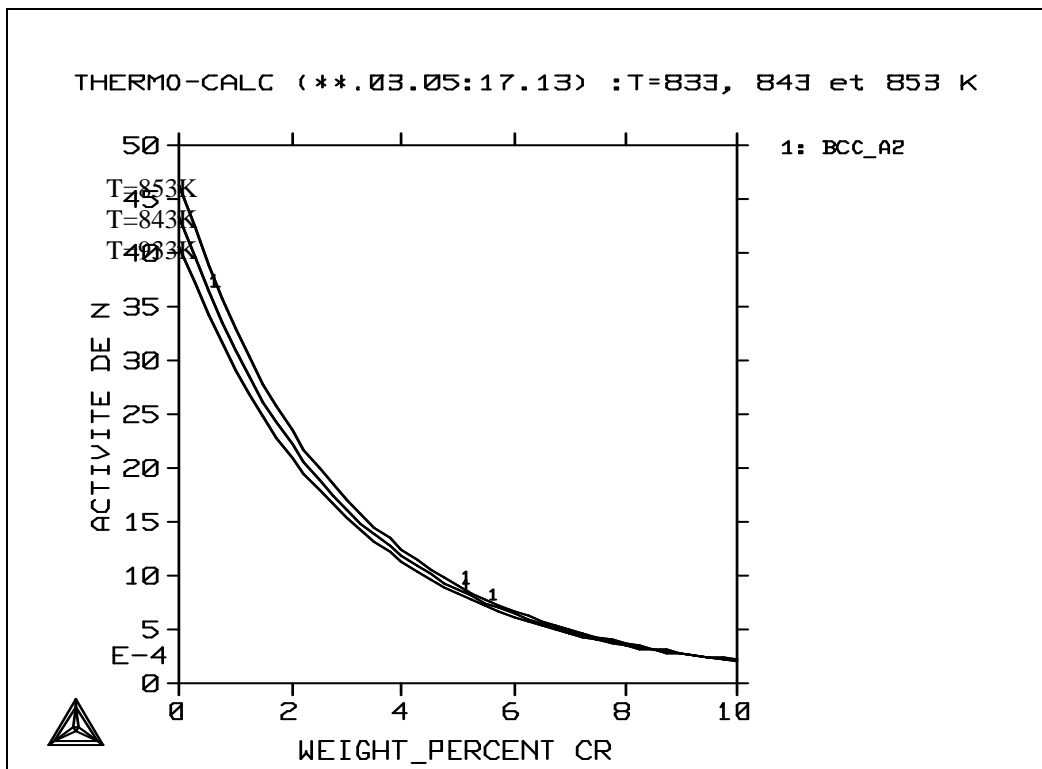


Fig. II.16 : Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du taux de Cr pour différentes températures.

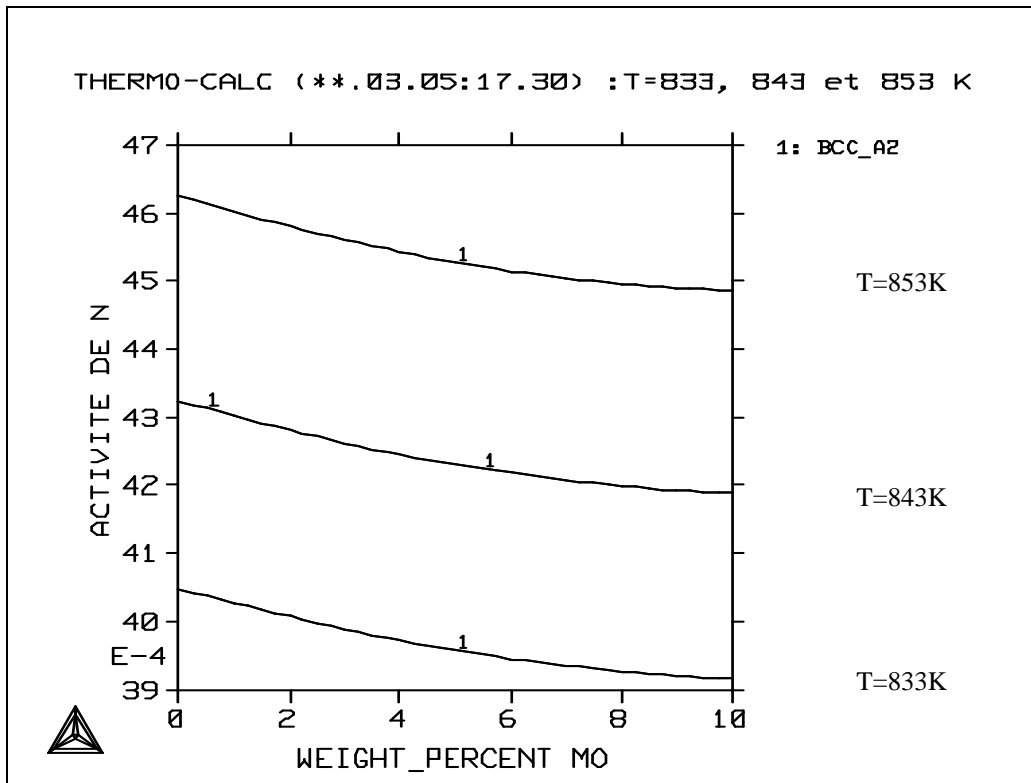


Fig. II.17 : Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du taux de Mo pour différentes températures.

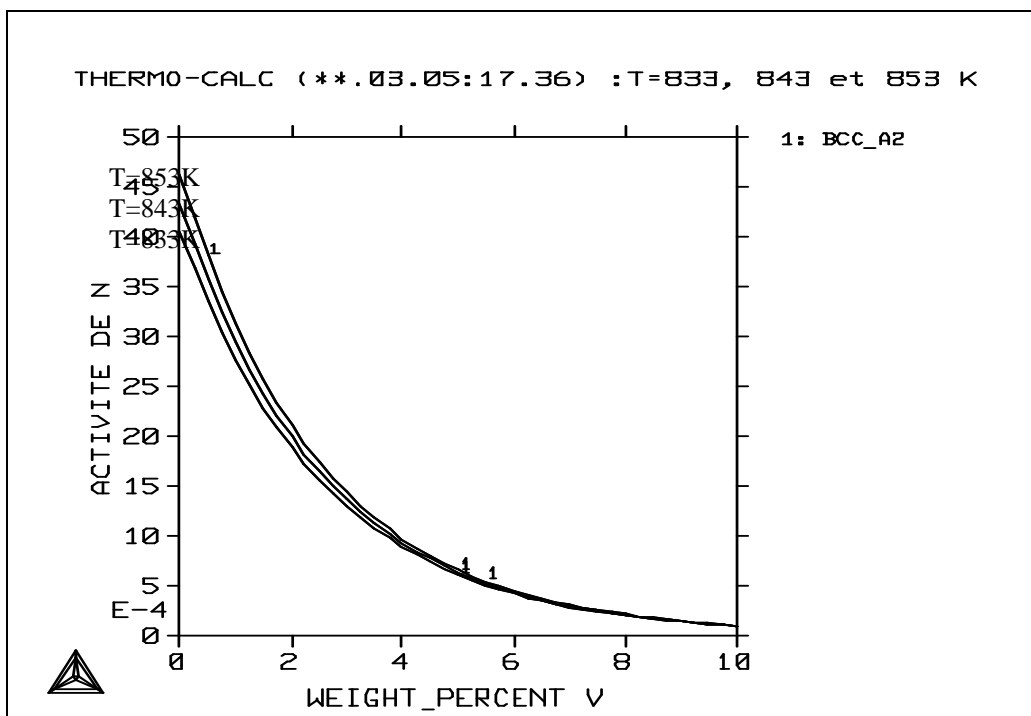


Fig. II.18 : Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du taux de V pour différentes températures.

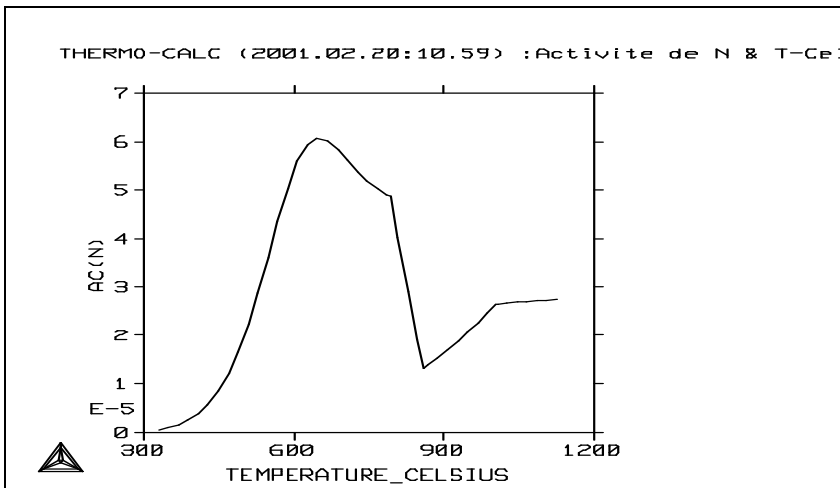


Fig. II.19 : Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la température pour le système Fe-Cr.

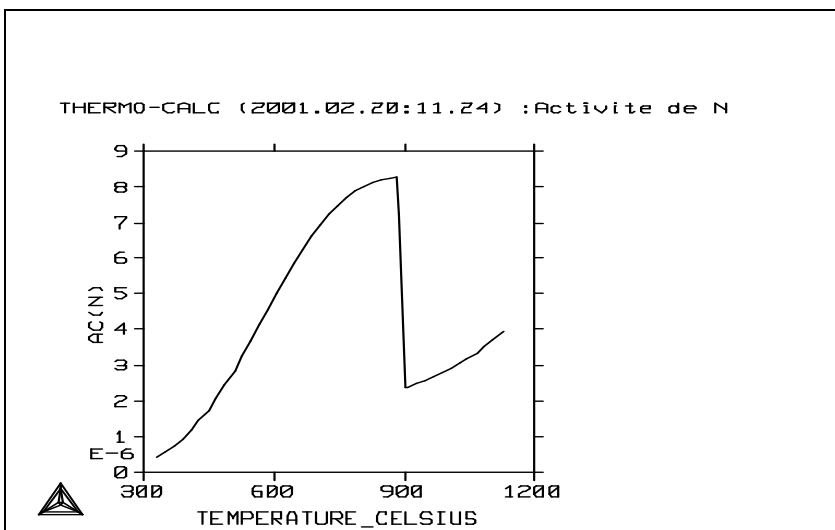


Fig. II.20 : Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la température pour le système Fe-V.

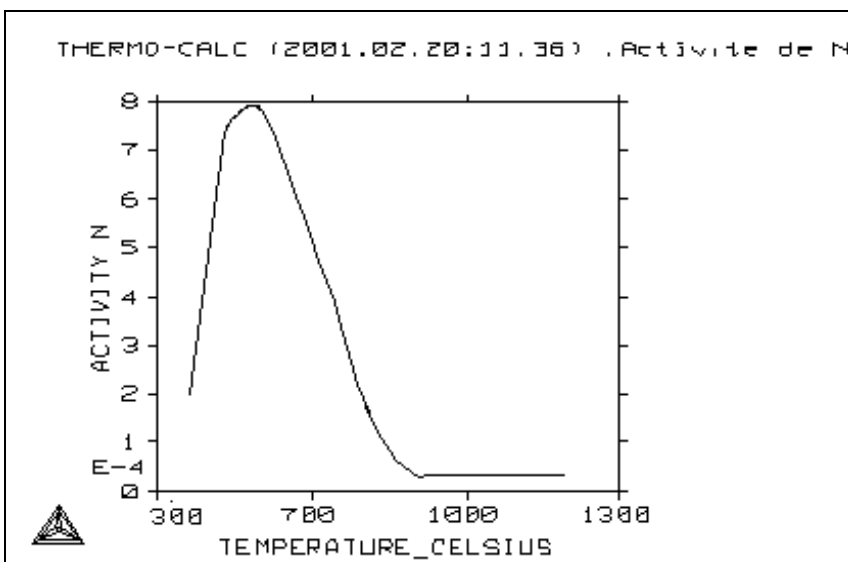


Fig. II.21 : Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la température pour le système Fe-Mo.

CHAPITRE III

Modélisation thermodynamique

III. Modélisation thermodynamique

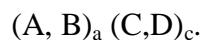
III.1 Introduction

La thermodynamique des systèmes métallurgiques est d'une importance capitale compte tenu des résultats qu'elle peut nous fournir. En effet, la cinétique des réactions qui se déroulent à la surface des matériaux destinés à la nitruration est gérée par les lois de la thermodynamique.

Pour cela, l'étude du traitement de nitruration d'un point de vue thermodynamique est d'une grande utilité. En effet, en fonction des différents paramètres de nitruration, différentes configurations peuvent se présenter et il sera impossible de les étudier par des moyens expérimentaux, l'étude de la stabilité des phases formées après nitruration peut être faite par l'utilisation du modèle de HILLERT.

III.2 Modèle des solutions régulières

Une phase stœchiométrique peut être vue comme composée de deux sous-réseaux ; les sites de chacun sont occupés par un certain élément. Il est souvent possible de dissoudre une certaine quantité d'un nouvel élément par la substitution de l'un ou de l'autre à l'un des principaux éléments. Nous pouvons donc produire un système ternaire composé de deux sous-réseaux, l'un d'eux est rempli par un mélange de deux éléments et l'autre rempli par le troisième élément. Il a été suggéré par Hillert [42] que les propriétés thermodynamiques d'un tel système peuvent être décrites par le modèle classique des solutions régulières s'il est appliqué au sous-réseau contenant deux éléments. Ce système peut être représenté par la formule :



Où : a et c représentent le nombre de sites dans chaque sous-réseau, A et B les atomes du premier sous-réseau et C et D les atomes en insertion du deuxième sous-réseau.

Dans ce cas, les nombres de moles de chaque type d'atomes n_A , n_B , n_C et n_D sont reliés par l'équation suivante :

$$\frac{n_A}{a} + \frac{n_B}{a} = \frac{n_C}{c} + \frac{n_D}{c} \dots\dots\dots(III.1)$$

La concentration d'un élément peut être exprimée par la fraction molaire comme suit :

$$x_i = \frac{n_i}{n_A + n_B + n_C + n_D} \text{ où } i = A, B, C \text{ ou } D \dots\dots (III.2)$$

Et $\sum x_i = 1$

Il est parfois plus pratique de définir les fractions molaires séparément pour les atomes des deux sous-réseaux.

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \dots\dots\dots(III.3)$$

$$y_c = \frac{n_c}{n_c + n_D}, \quad y_D = \frac{n_D}{n_c + n_D} \dots\dots\dots(III.4)$$

$$\text{Avec : } Y_A + Y_B = 1 \text{ et } Y_C + Y_D = 1 \dots\dots\dots(III.5)$$

Des relations (1) à (5) nous pouvons estimer les Y_i en fonction des x_i par :

$$Y_A = \frac{X_A}{1 - (X_C + X_D)} \quad Y_B = 1 - Y_A \dots\dots\dots(III.6)$$

$$Y_C = \frac{a}{b} \frac{X_C}{(X_C + X_D)} \quad Y_D = 1 - Y_C \dots\dots\dots(III.7)$$

Dans le cas de la nitruration des alliages binaires Fe-M, nous aurons : A ≡ Fe, B ≡ M, C ≡ N et D ≡ Va (lacunes). Par la suite, Y_A et Y_B sont les fractions molaires ou fractions de sites du fer et de l'élément d'addition M dans le premier sous réseau. Y_C et Y_D sont les fractions molaires ou fractions de sites de l'élément interstitiel N et des lacunes Va dans le deuxième sous- réseau.

Ce modèle des deux sous-réseaux est utilisé pour décrire l'énergie de Gibbs des phases formées pour les systèmes étudiés. L'énergie de Gibbs totale G d'un système condensé est la somme de plusieurs termes [37] qui sont l'énergie de référence $G_{\text{réf}}$, l'énergie de mélange idéal $G_{\text{idéal}}$, l'énergie d'excès G_{ex} et l'énergie de contribution magnétique G_{mag} ; elle est donnée par la relation suivante:

$$G = G_{\text{réf}} + G_{\text{idéal}} + G_{\text{ex}} + G_{\text{mag}} \dots\dots\dots(III.8)$$

III.3 Calcul des différentes énergies

III.3.1 Energie de Gibbs de l'état de référence

Pour un système contenant deux sous-réseaux, HILLERT et STAFFANSON [42] ont estimé l'énergie de référence dans le cas où chaque sous-réseau contient deux éléments. Ils ont suggéré l'expression suivante :

$$G_{\text{réf}} = Y_A Y_C {}^\circ G_{A:C} + Y_B Y_C {}^\circ G_{B:C} + Y_A Y_D {}^\circ G_{A:D} + Y_B Y_D {}^\circ G_{B:D} \dots\dots\dots(III.9)$$

où :

${}^\circ G_{I:J}$ est l'énergie libre de $I_i J_j$, I représente un élément du premier sous-réseau et J un autre du deuxième sous-réseau et Y_I , Y_J sont les fractions de sites des atomes de I et de J respectivement.

III.3.2 Energie de mélange idéal et énergie d'excès

Pour un système à deux sous-réseaux, (A,B)_a (C,D)_c, l'énergie de mélange idéal s'écrit :

$$G_{\text{idéal}} = aRT (\sum Y_i \ln Y_i) + cRT (\sum Y_j \ln Y_j) \dots\dots\dots(\text{III.10})$$

où I représente les éléments du premier sous- réseau et J ceux du deuxième sous- réseau .

L'énergie d'excès dans un même système a été donnée par SUNDMAN et AGREN [43] par la relation suivante :

$$G_{\text{ex}} = G_{\text{réff}} - T S_{\text{idéal}} + G^E \dots\dots\dots(\text{III.11})$$

G^E est composée des énergies d'interaction entre les différents éléments dans le même sous-réseau. Les interactions entre les atomes voisins dans deux sous-réseaux différents sont essentiellement décrites par l'énergie de référence $G_{\text{réf}}$. L'interaction entre les atomes de deux éléments peut être exprimée par :

$$G^E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j K_{ij} \dots\dots\dots(\text{III.12})$$

K_{ij} représente l'énergie d'interaction et l'énergie s'écrit alors :

$$G_{\text{ex}} = \sum x_i x_j K_{ij} \dots\dots\dots(\text{III.13})$$

III.3.3 Energie de la contribution magnétique

Cette énergie est liée à l'état magnétique du matériau qui, dans plusieurs cas, dépend de la température. A chaque état ou transformation magnétique correspond une énergie G_{mag} . Elle s'écrit [44] :

$$G_{\text{mag}} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{T}{T_c} \dots\dots\dots(\text{III.14})$$

Où : T_c est la température critique de mise en ordre magnétique appelé température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques et température de Néel (T_N) pour les antiferromagnétiques, et β étant le moment magnétique moyen par atome.

III.3.4 Energie de Gibbs totale

En additionnant les termes, nous trouvons la relation suivante de l'énergie de Gibbs G :

$$\begin{aligned} G = & Y_A Y_C G_{A:C} + Y_B Y_C G_{B:C} + Y_A Y_D G_{A:D} + Y_B Y_D G_{B:D} \\ & + RT [a(Y_A \ln Y_A + Y_B \ln Y_B) + c(Y_C \ln Y_C + Y_D \ln Y_D)] \\ & + Y_A Y_C [Y_B L_{B:A:C} + Y_D L_{A:C:D}] + Y_B Y_D [Y_C L_{B:D,C} + Y_A L_{B:A:N}] + G_{\text{mag}} \dots\dots(\text{III.15}) \end{aligned}$$

Notons que la virgule « , » montre que les éléments sont du même sous-réseau et que les deux points « : » montrent que les éléments sont dans deux sous-réseaux différents.

III.4 Implémentation du modèle

Les évaluations thermodynamiques sont d'un besoin considérable dans les calculs relatifs aux problèmes des équilibres chimiques et cinétiques. Pour simplifier de tels calculs, il faut avoir une bibliothèque de procédures pour l'évaluation des diverses quantités thermodynamiques complexes.

Pour avoir un minimum de procédures, il faut que chaque procédure soit plus générale que possible. Ce modèle doit être programmé d'une manière générale tel qu'un utilisateur du programme d'application n'a qu'à spécifier la phase en donnant le nombre d'éléments et de sites sur chaque sous-réseau.

III.5 Evaluation du système ternaire Fe-M-N

A cause de l'importance de l'effet de l'azote dans les aciers, plusieurs études ont eu lieu sur les apports de phases dans le système Fe-M-N où M=(Cr, Mo ou V). Le but des évaluations thermodynamiques de ce système est l'étude de la stabilité des phases formées après nitruration.

Dans ce qui suit nous allons présenter les expressions mathématiques du modèle de calcul appliqué pour les systèmes Fe-Cr-N, Fe-Mo-N et Fe-V-N.

III.5.1 Système Fe-Cr-N

En appliquant le modèle précédent au système Fe-Cr-N, l'énergie libre de Gibbs pour une mole et pour la formule (Fe, Cr)_a(N, Va)_c est donnée par :

$$\begin{aligned}
 G = & Y_A Y_C \circ G_{A:C} + Y_B Y_C \circ G_{B:C} + Y_{Fe} Y_N \circ G_{Fe:N} + Y_{Cr} Y_N \circ G_{Cr:N} \\
 & + RT [a(Y_{Fe} \ln Y_{Fe} + Y_{Cr} \ln Y_{Cr}) + c(Y_N \ln Y_N + Y_{Va} \ln Y_{Va})] \\
 & + Y_{Fe} Y_{Va} [Y_{Cr} L_{Cr,Fe:Va} + Y_N L_{Fe:Va,N}] + Y_{Cr} Y_N [Y_{Va} L_{Cr:Va,N} + Y_{Fe} L_{Cr,Fe:N}] + G_{mag} \dots \\
 & \dots \dots \dots (III.16)
 \end{aligned}$$

Où $\circ G_{Fe:Va}$ et $\circ G_{Cr:Va}$ sont les énergies de Gibbs du fer et du chrome purs dans la phase considérée, $\circ G_{Fe:N}$ et $\circ G_{Cr:N}$ sont les énergies de Gibbs pour les états hypothétiques où tous les sites interstitiels sont remplis par N. les paramètres L représentent les énergies d'interaction qui varient avec la composition selon l'expression polynomiale suivante :

$$L = \sum_{b=0}^b (Y_{Cr} - Y_{Fe})^b L_{Cr,Fe:Va} \dots \dots \dots (III.17)$$

avec b le degré du paramètre.
 Les fractions de sites Y sont liés à la fraction molaire X par :

$$\begin{aligned}
 Y_N &= \frac{a x_N}{c(1-x_N)} \\
 Y_{Cr} &= \frac{x_{Cr}}{(x_{Fe} + x_{Cr})} \\
 Y_{Fe} &= \frac{x_{Fe}}{(x_{Fe} + x_{Cr})} \dots \dots \dots (III.18)
 \end{aligned}$$

G_{mag} est définie comme précédemment et représente la contribution d'ordre magnétique à l'énergie de Gibbs. Il est supposé que l'azote n'ait pas un effet sur les propriétés magnétiques des phases et les nitrures ϵ et CrN seront traités comme des phases amagnétiques.

Les symboles a et c sont définis pour chaque phase comme suit :

$$\begin{aligned}\gamma : a=c=1 \\ \alpha : a=1, c=3 \\ \varepsilon : a=2, c=1\end{aligned}$$

Pour le nitrure CrN, ($a=c=1$) le modèle est simplifié du fait que d'habitude il n'y a pas de lacunes dans le sous-réseau de N et l'énergie de Gibbs s'écrit alors :

$$G_m = y_{Fe} \circ G_{Fe:N} + y_{Cr} \circ G_{Cr:N} + RT (y_{Fe}^{1/n} y_{Fe} + y_{Cr}^{1/n} y_{Cr}) + y_{Fe} y_{Cr} L_{Fe,Cr} \dots \dots \dots (III.19)$$

Les fractions de sites Y ne sont pas utilisés dans la construction des diagrammes de phase car ils varient avec la phase. Il est plus commode d'utiliser les paramètres de concentration suivants, qui sont définies indépendamment de la structure :

$$\begin{aligned}U_{Cr} &= X_{Cr} / (1 - X_N) \\ U_N &= X_N / (1 - X_N) \dots \dots \dots (III.20)\end{aligned}$$

Par le calcul de l'énergie de Gibbs des phases du système Fe-M-N (avec M=Cr, Mo ou V). Nous pouvons alors étudier leur stabilité. L'énergie de Gibbs de chaque phase peut être calculée, par l'application du modèle en fonction de la température, du taux de l'élément d'addition M % ou du taux d'azote N %.

III.6 Algorithme de calcul

Pour l'application du modèle et le calcul de l'énergie de Gibbs des systèmes, nous avons établi des programmes en Turbo Pascal 7.1 et en Delphi 5.0 . Ils nous ont permis de calculer l'énergie de Gibbs de toutes les phases en fonction de la température, du taux d'azote et du pourcentage massique de l'élément d'alliage M.

La figure III.1 représente l'algorithme permettant le calcul de l'énergie de Gibbs des différentes phases dans chaque système et ce en fonction de la température, du taux d'azote et du taux de l'élément d'addition.

Les calculs de l'énergie se font en fixant deux variables et en faisant varier la troisième.

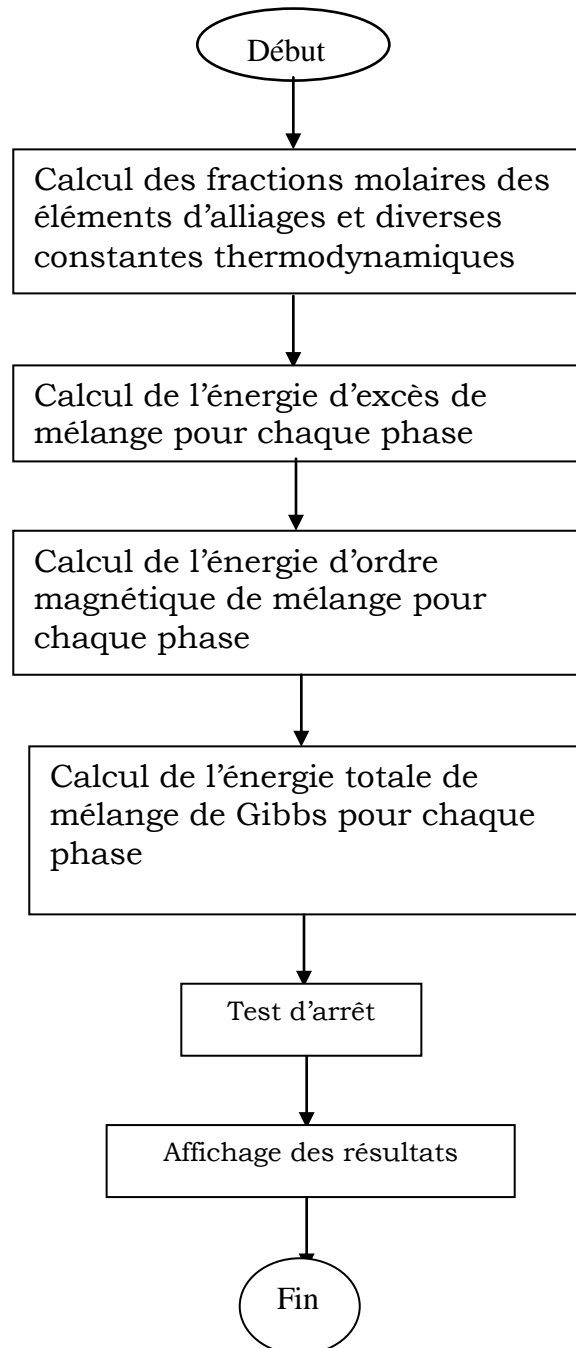


Fig. III.1 : Organigramme de calcul de l'énergie de Gibbs des phases

III.7 Résultats et interprétations

III.7.1 Système Fe-Cr-N

Les figures III.2 à III.5 représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température pour des compositions différentes en chrome de 1 et 5% et pour des taux d'azote de 0.05 et 0.1 %. Nous pouvons bien remarquer que l'énergie de Gibbs de toutes les phases diminue avec l'augmentation de la température.

Dans la gamme de température choisie ($T < 1000$ K), l'énergie de Gibbs des différentes phases ne dépasse pas -45 KJ/mol sauf celle de γ' qui atteint -160 KJ/mol à 1000 K. De ce fait, γ' est la phase la plus stable (elle a l'énergie la plus faible). La phase α est la plus stable parmi les autres phases (γ , ε et CrN) quelle que soit la température. Nos résultats sont en accord avec les résultats d'autres chercheurs [45, 46].

Nous remarquons que l'augmentation du taux de chrome, malgré son effet ferritisant, conduit à des énergies plus élevées de la phase α .

L'effet du chrome est bien mis en évidence sur les figures III.6 et III.7. Ces figures représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs des différentes phases en fonction du pourcentage massique de chrome pour 0.1 et 1 %N à une température de 843 K. Pour la phase α , pour des taux de chrome inférieurs à 10%, l'énergie diminue donc α tend vers la stabilité. Mais quand le taux de Cr dépasse les 10%, l'énergie augmente ce qui veut dire que la phase α tend vers l'instabilité. A l'opposé du chrome, l'augmentation du taux d'azote, conduit à une meilleure stabilité des phases (figures III.8 à III.11). La meilleure stabilité des phases est obtenue pour différents teneurs en Cr. A une concentration d'azote de 0.05% pour la phase α , elle est de 10%Cr ; elle est de 30% Cr pour la phase γ ; 3% pour la phase γ' ; 35%Cr pour ε et elle est 25%Cr pour la meilleure stabilité du nitrure de chrome CrN.

Les tracés des évolutions de l'énergie de Gibbs des différentes phases montrent que l'augmentation du taux d'azote a un effet positif sur la stabilité des phases donc une diminution de l'énergie de Gibbs, mais en dépassant un certain seuil du taux d'azote, nous aurons un effet négatif où nous remarquons que l'énergie des différentes phases augmente.

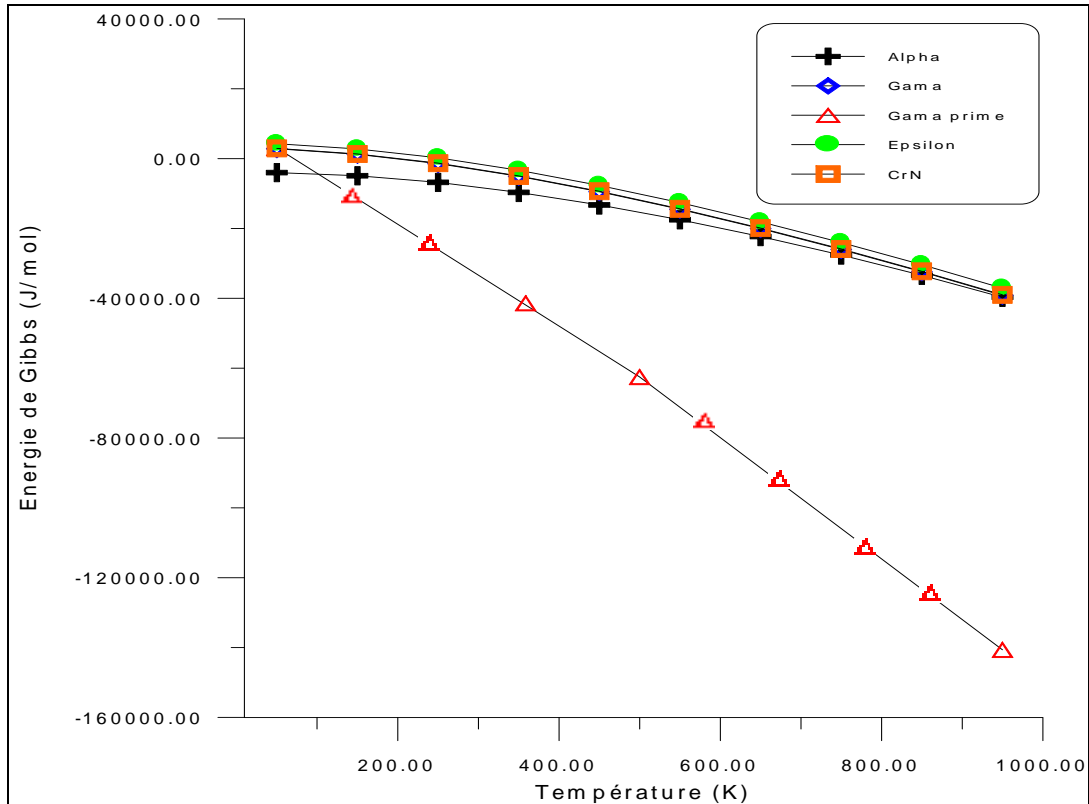


Fig. III.2 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 1%Cr et 0.05%N.

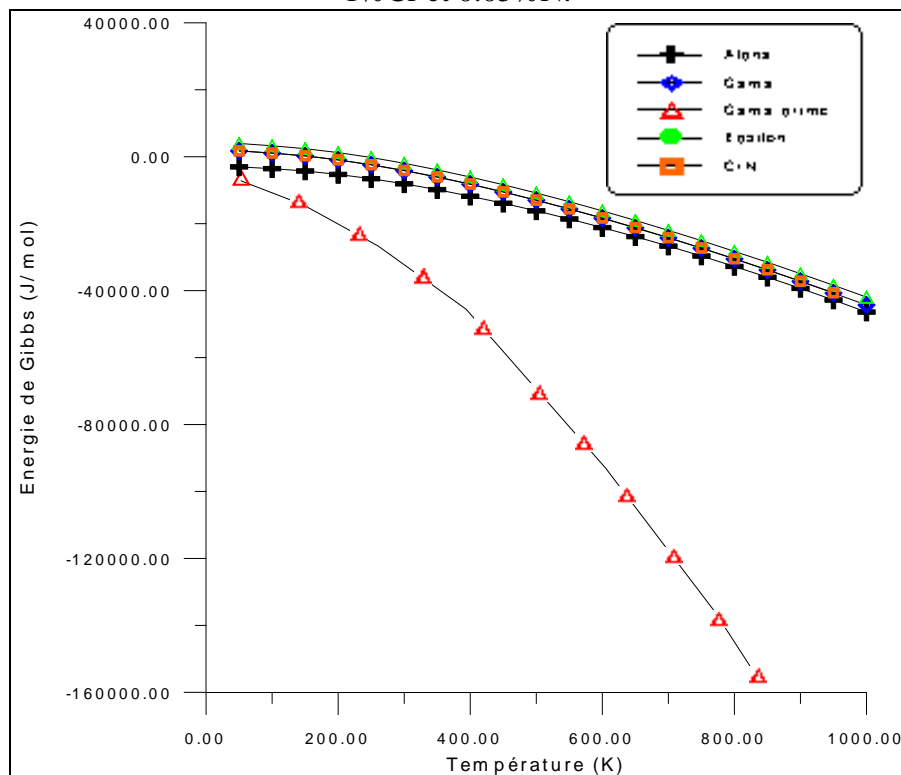


Fig. III.3 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 1%Cr et 0.5%N.

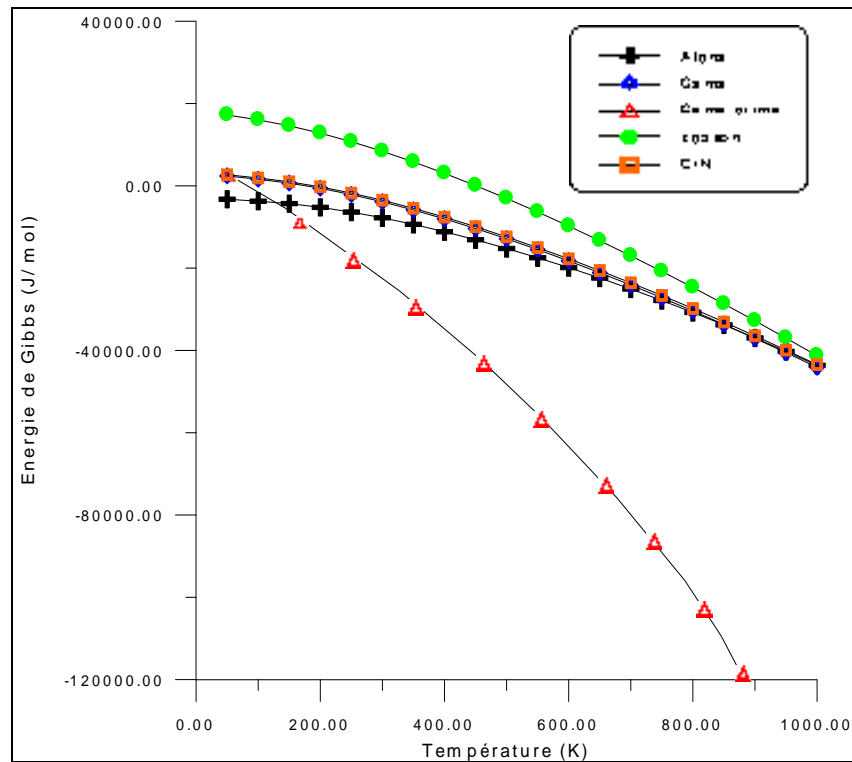


Fig. III.4 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 5%Cr et 0.05%N.

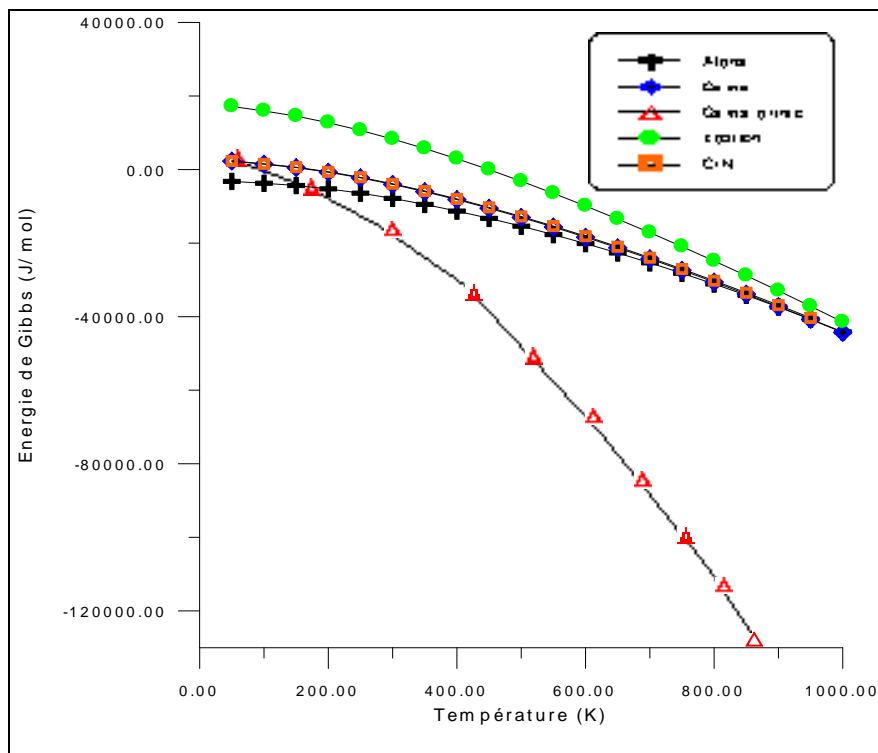


Fig. III.5 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 5%Cr et 0.1N.

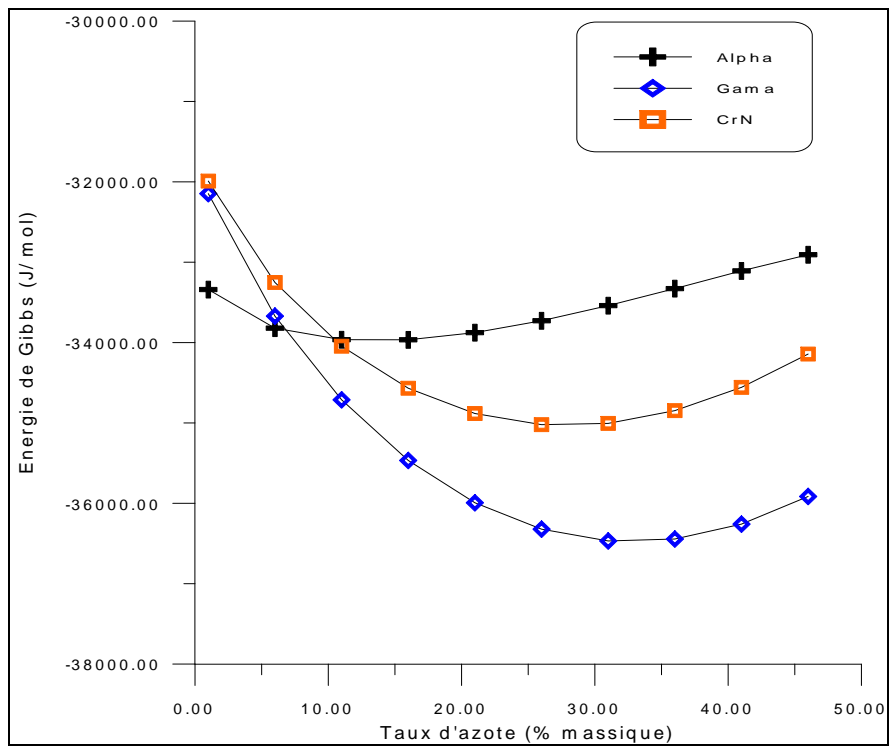


Fig. III.6a : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 0.1%N pour les phases α , CrN et γ .

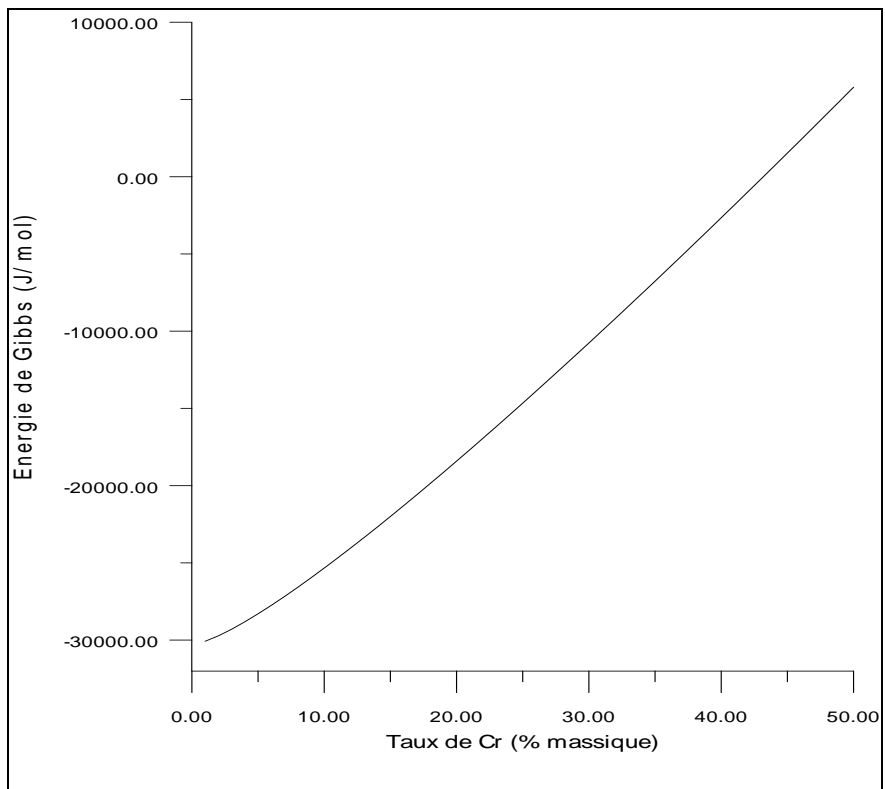


Fig. III.6b : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 0.1%N pour la phase ϵ .

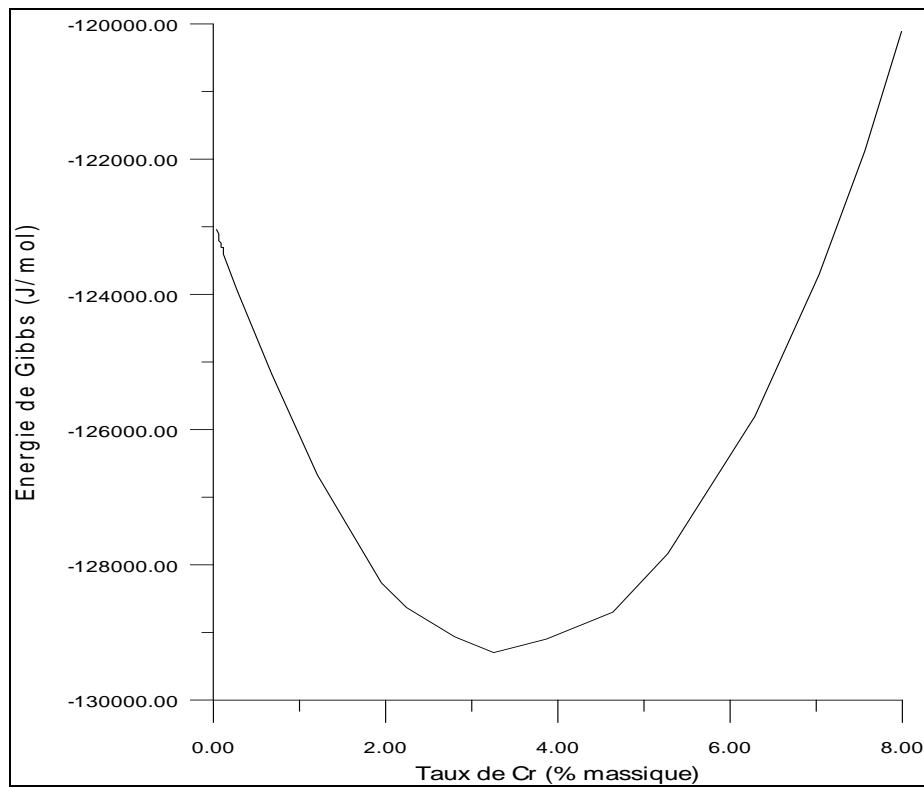


Fig. III.6c : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 0.1%N pour la phase γ' .

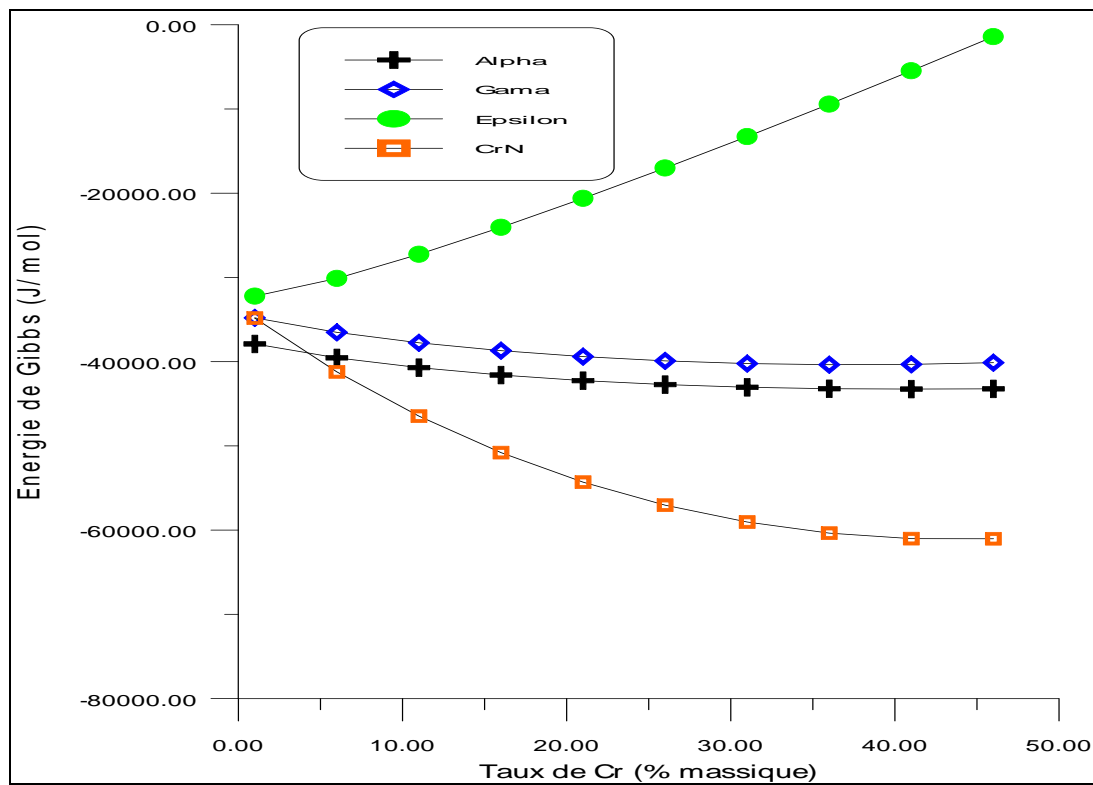


Fig. III.7a : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 1%N pour les phases α , CrN, ϵ et γ .

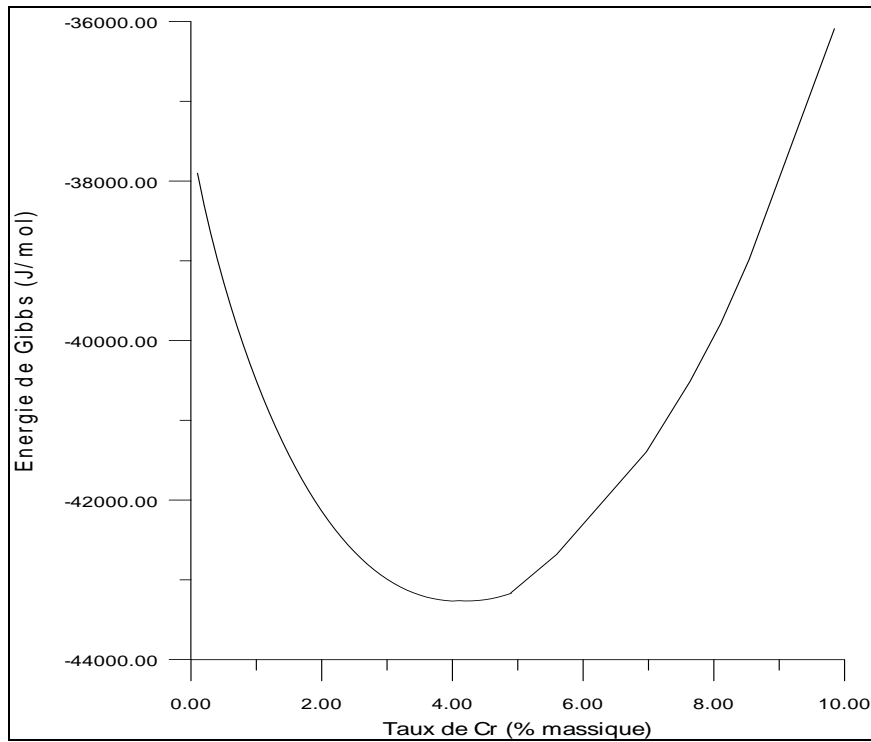


Fig. III.7b : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 1%N pour la phase γ' .

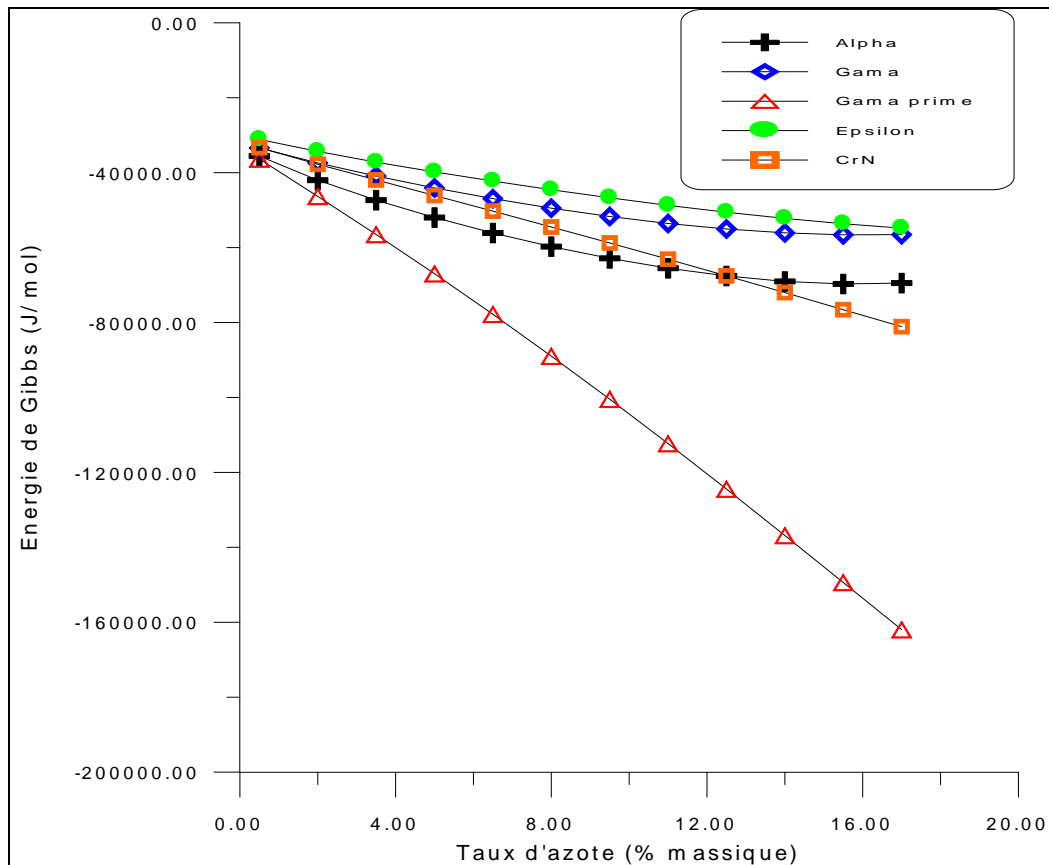


Fig. III.8 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 1%Cr.

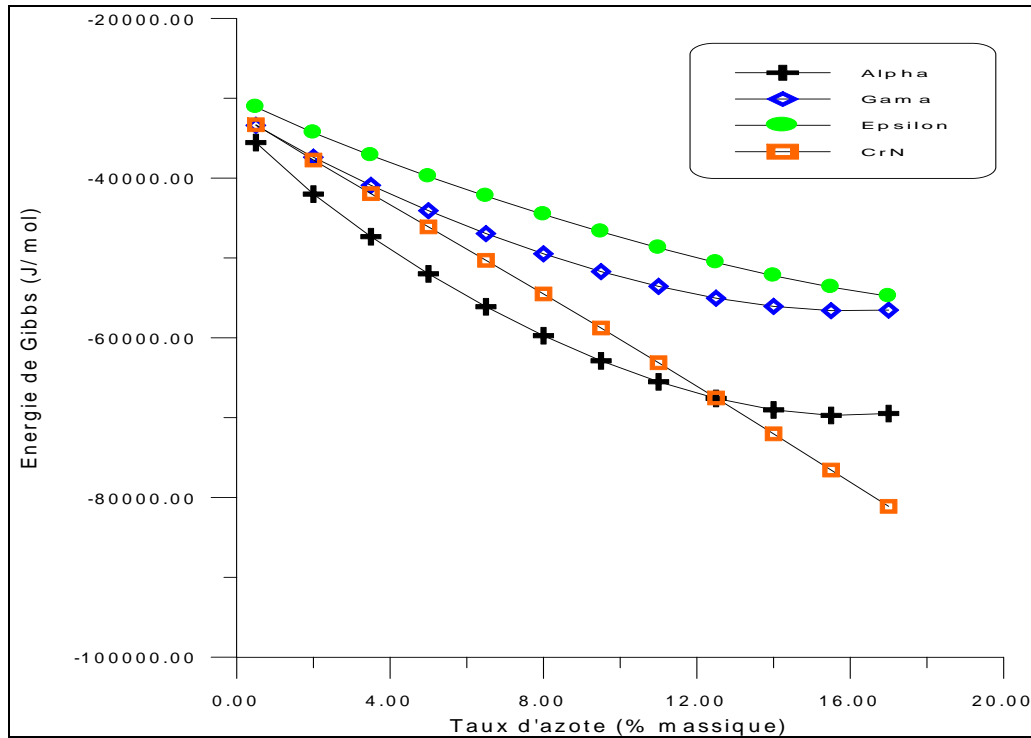


Fig. III.9 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases α , γ , ϵ et CrN en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 1%Cr.

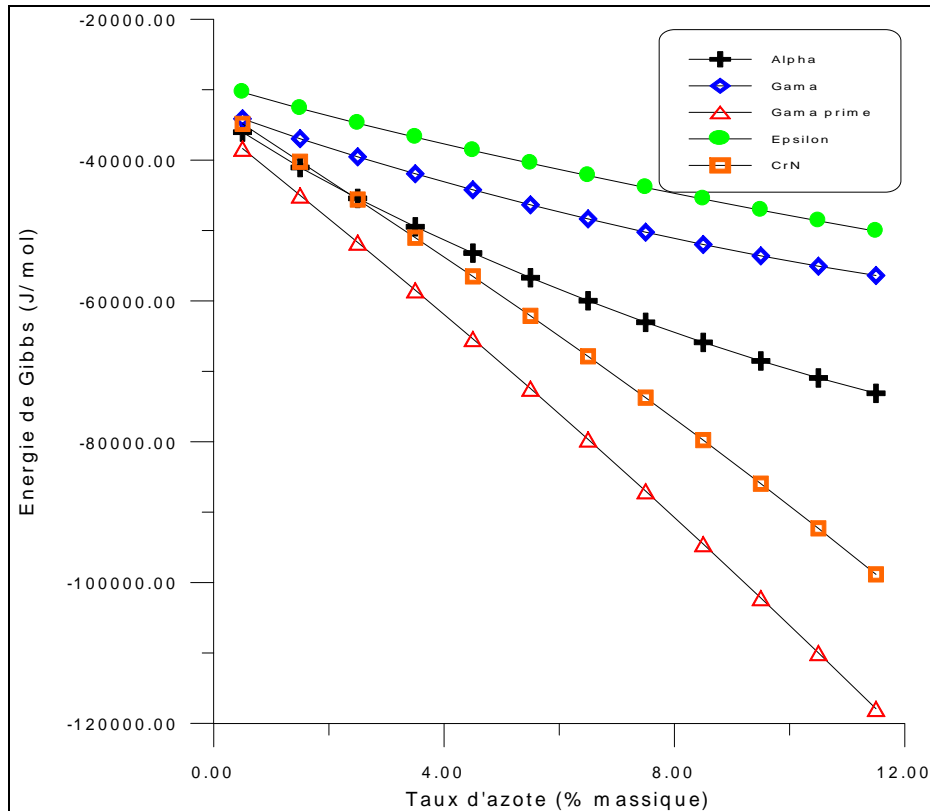


Fig. III.10 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 2%Cr.

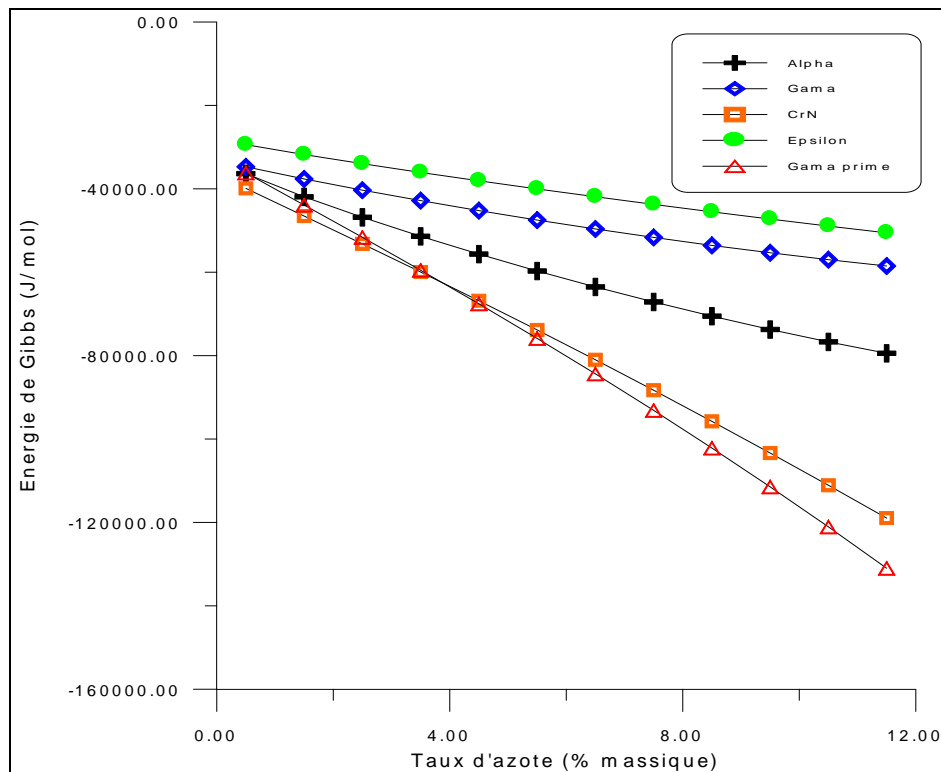


Fig. III.11 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 5%Cr.

III.7.2 Système Fe-Mo-N

La même démarche que celle adoptée au système Fe-Cr-N a été effectuée pour l'étude du système Fe-Mo-N. Nous avons calculé l'énergie totale de Gibbs de chaque phase en fonction du taux d'azote, de la température et du taux de molybdène.

L'évolution de l'énergie de Gibbs des diverses phases en fonction de la température est représentée sur les figures III.12 et III.13. Nous remarquons que la température a un même effet que sur l'énergie de Gibbs totale des phases du système Fe-Cr-N. L'augmentation de la température conduit à des chutes continues de l'énergie totale de Gibbs où de meilleures stabilités sont retrouvées vers les hautes températures. Comme dans cas du système Fe-Cr-N, la phase γ' s'avère la plus stable thermodynamiquement, elle a l'énergie de Gibbs minimale quelle que soit les paramètres température, taux de Mo et taux de N.

Une remarque peut être faite sur la stabilité des nitrures de molybdène et que le nitrure Mo_2N s'avère plus stable thermodynamiquement que le MoN .

A un taux d'azote de 0.05% et pour une température de 843 K, l'énergie totale de Gibbs des phases est calculée en fonction du taux de molybdène. Les résultats sont portés sur les figures III.14a à III.14d. Notons que quel que soit le taux de molybdène, à 843 K, le nitrure Mo_2N est plus stable que MoN et que la phase α est plus stable que la phase γ .

La figure III.14c qui représente l'énergie de Gibbs des phases α et γ en fonction du taux de molybdène, montre que ces phases ont une tendance vers l'instabilité au fur et à mesure que les pourcentages de Mo ou de N augmentent.

Les tracés des énergies de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à 843 K sont portés sur les figures III.15 et III.16 pour 1 et 2%Mo respectivement. On remarque que l'énergie diminue quand le pourcentage d'azote augmente donc la stabilité des phases est favorisée par un taux d'azote élevé.

Dans l'ensemble, nos résultats sont concordants. Certains auteurs [47, 48] ont signalé que le taux de Mo conduit à des instabilités de certaines phases et que le nitrure Mo_2N est plus stable que le nitrure MoN.

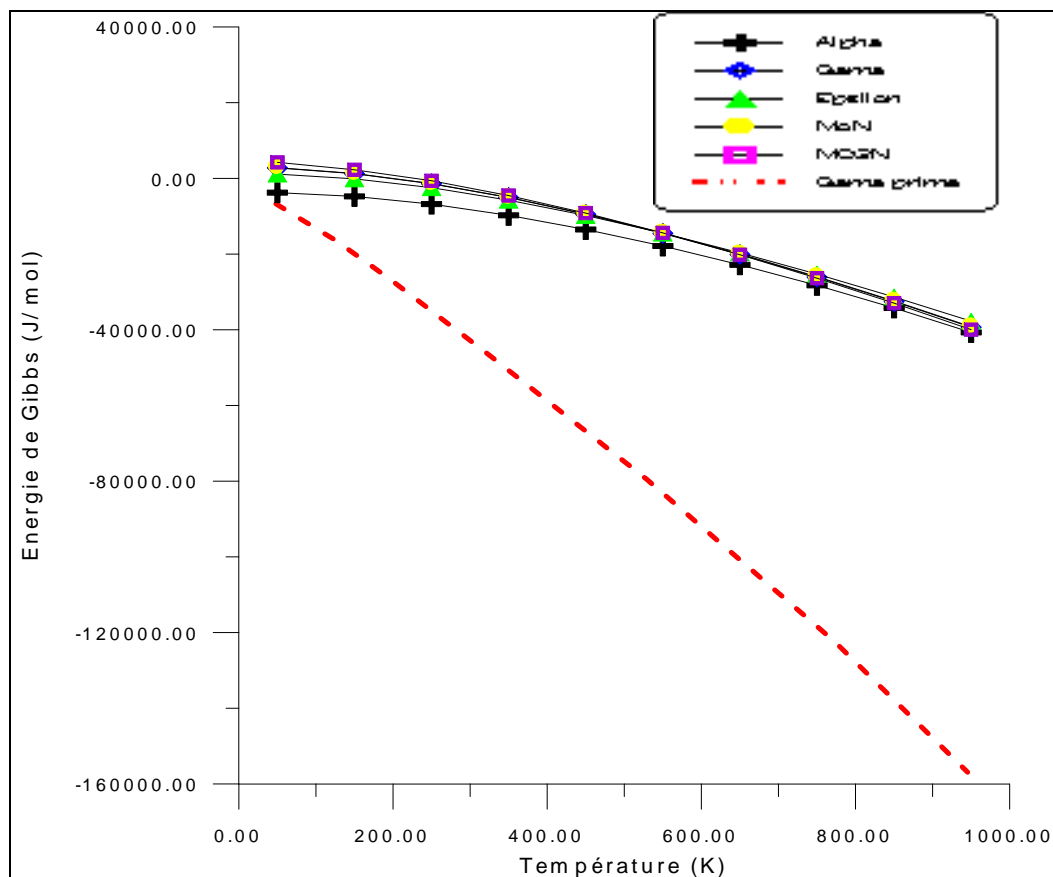


Fig. III.12 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 1% Mo et 0.05% N.

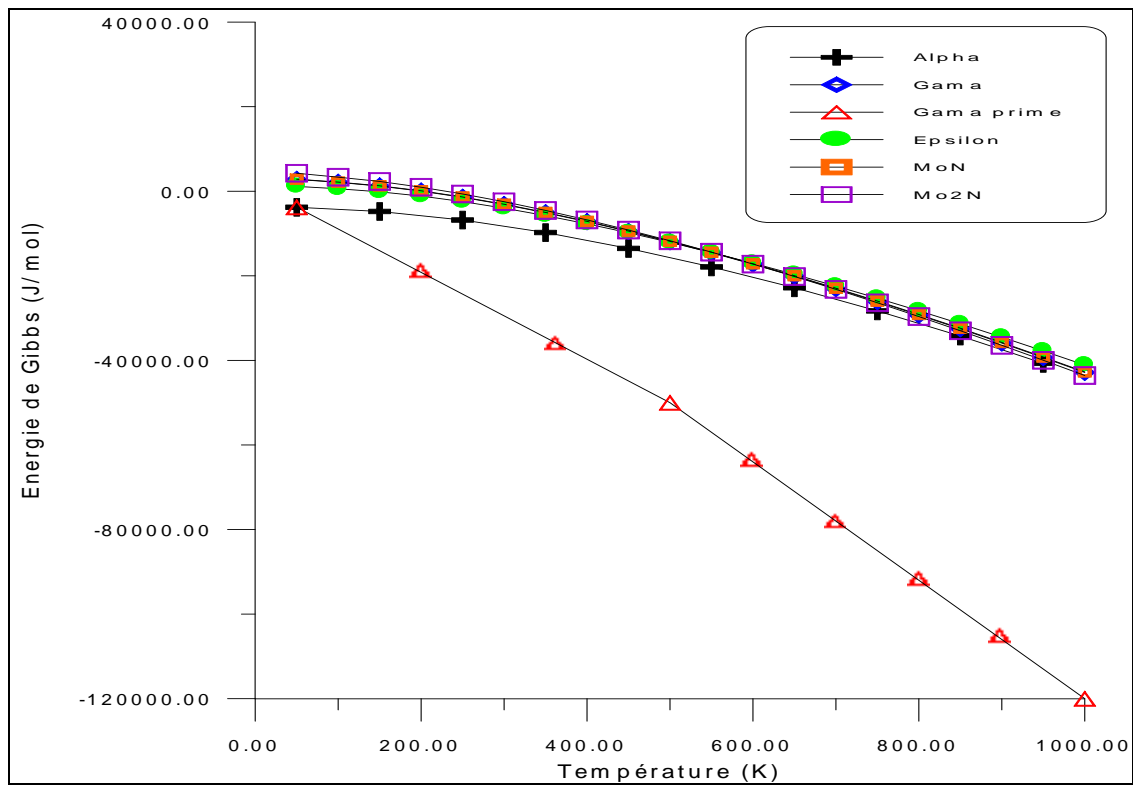


Fig. III.13 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 2%Mo et 0.1%N.

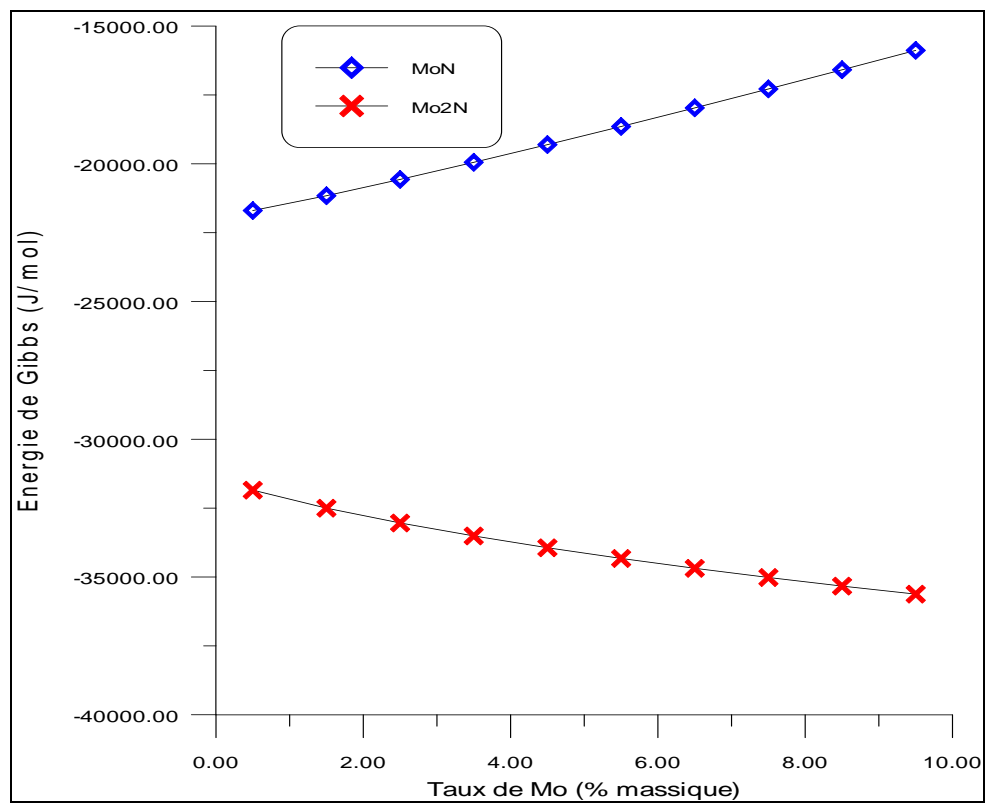


Fig. III.14a : Evolution de l'énergie de Gibbs nitrures MoN et Mo₂N en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0.05%N.

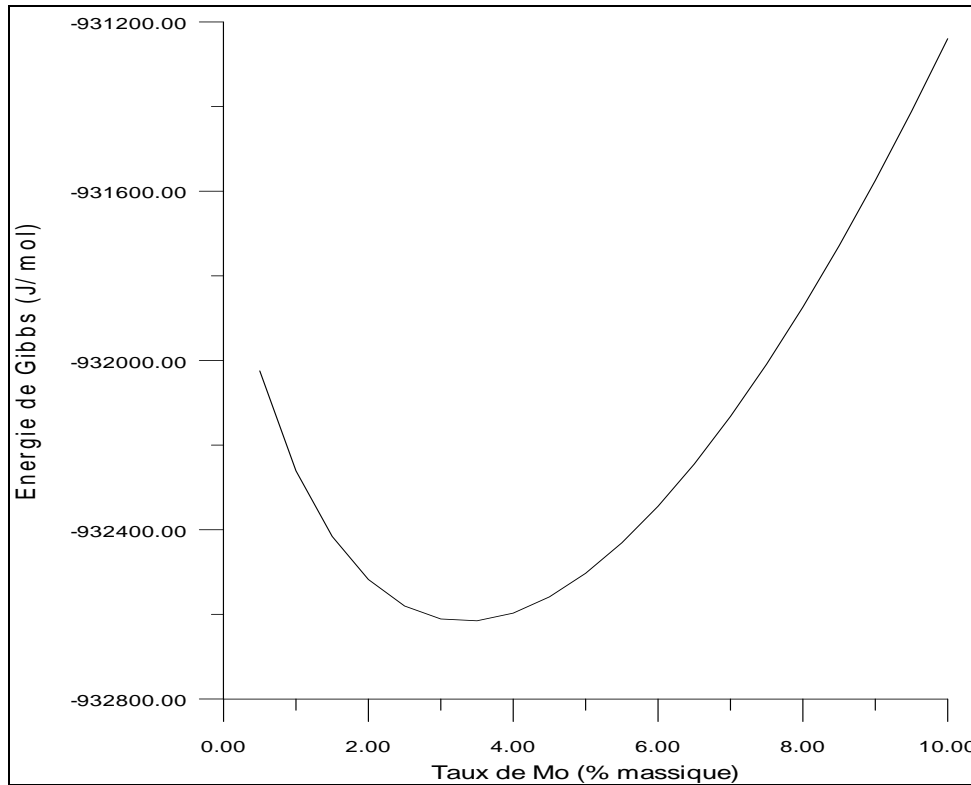


Fig. III.14b : Evolution de l'énergie de Gibbs de la phase γ' en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0.05%N.

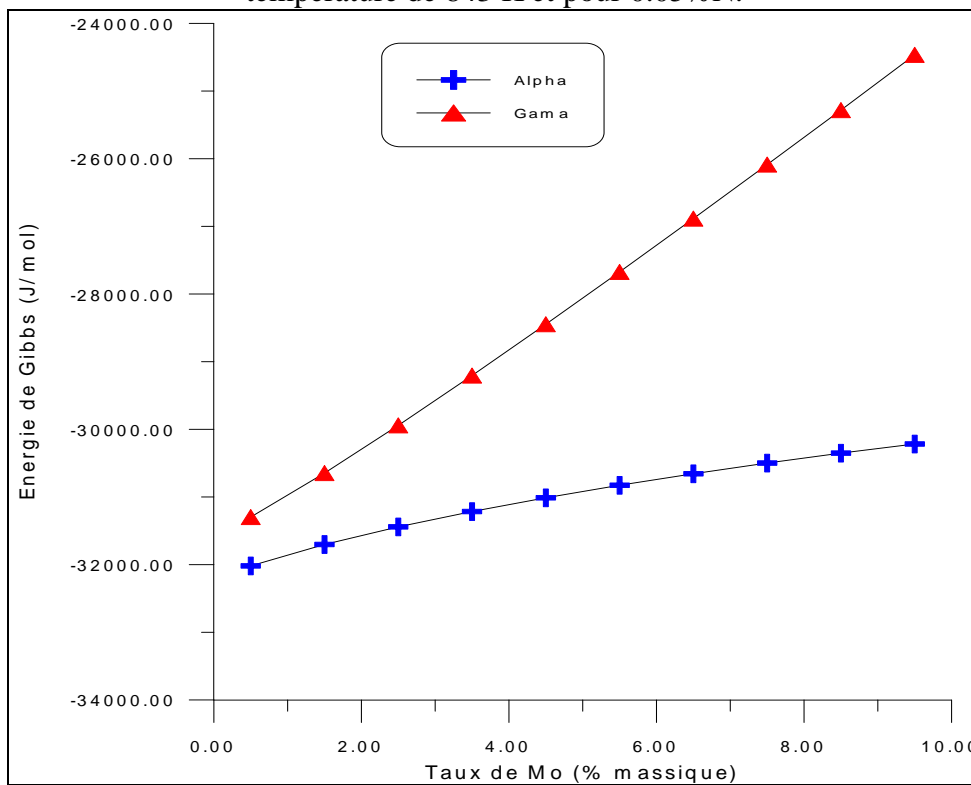


Fig. III.14c : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases α et γ en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0.05%N.

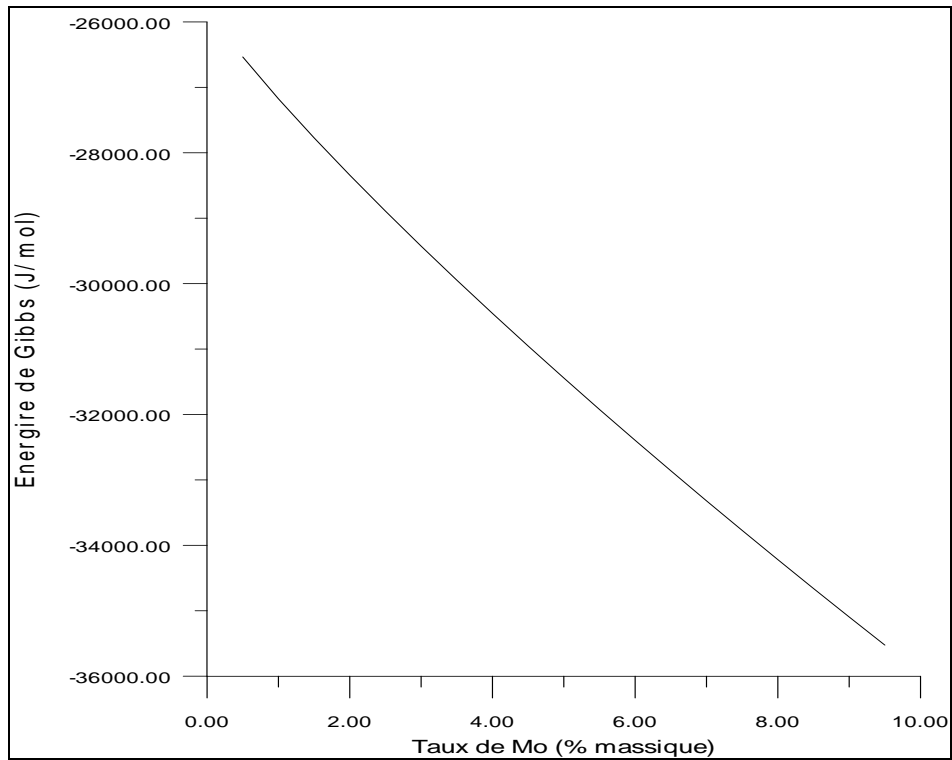


Fig. III.14d : Evolution de l'énergie de Gibbs de la phase ϵ en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0.05%N.

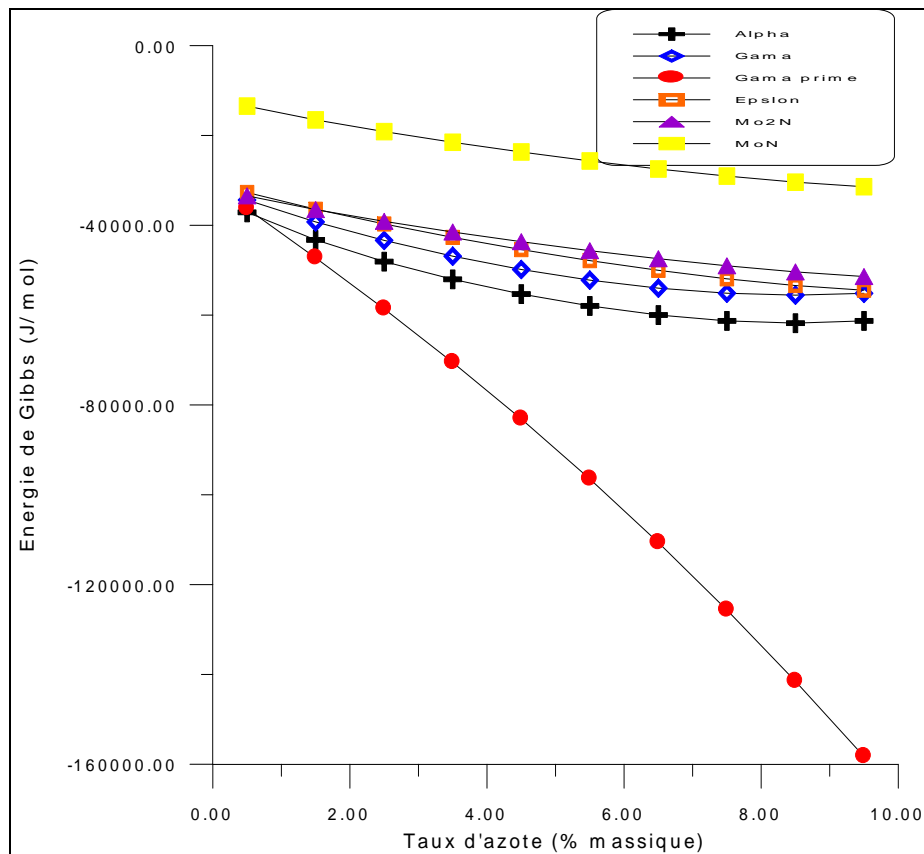


Fig. III.15 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 1%Mo.

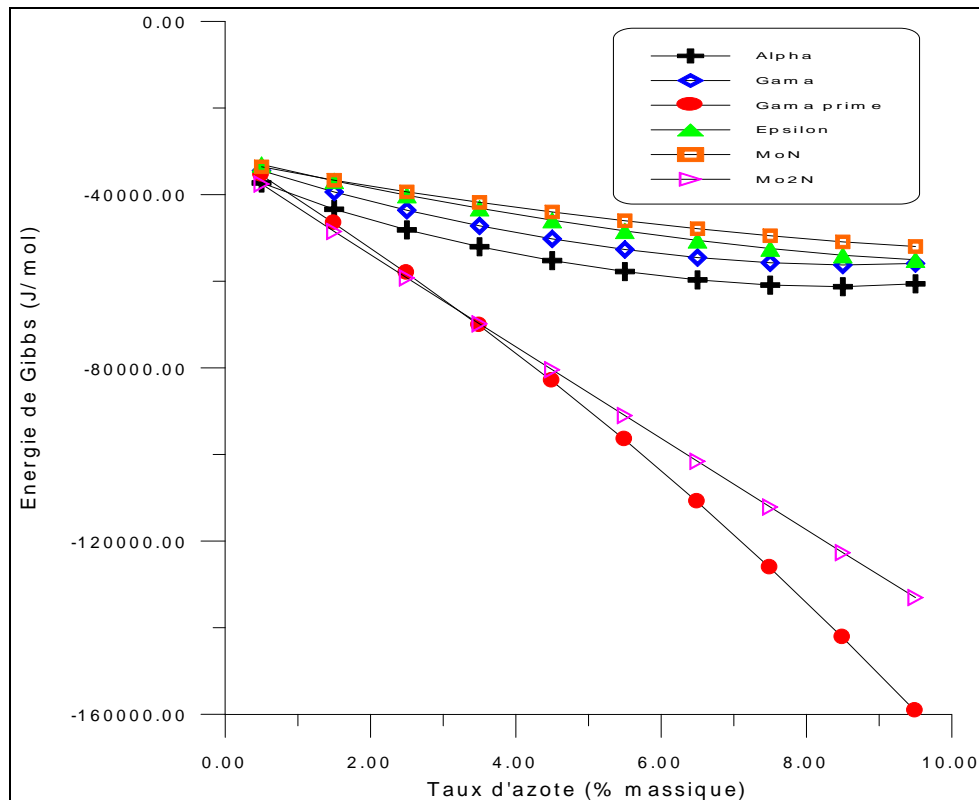


Fig. III.16 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 2% Mo.

III.7.3 Système Fe-V-N

Comme pour les deux systèmes précédents, l'énergie de Gibbs des différentes phases susceptibles de se former dans le système Fe-V-N en fonction de la température, du taux de vanadium et du taux d'azote, est calculée.

En fonction de la température, nous avons tracé les figures III.17 et III.18 qui donnent l'évolution de l'énergie de Gibbs des phases pour des taux de vanadium et d'azote différents. De ces figures, nous pouvons déduire que la phase γ' est la plus stable par rapport aux autres phases. L'effet de la température sur l'énergie de Gibbs des phases donc sur leur stabilité est bien révélé sur ces figures où nous remarquons que plus la température augmente, l'énergie de Gibbs de toutes les phases y compris celle de γ' diminue. De ce fait, pour avoir une grande stabilité des phases, il faut utiliser de hautes températures.

Une autre remarque aussi importante peut être tirée de ces figures est que le nitrure V_2N est plus stable que le nitrure VN. En réalité et d'après certains auteurs [41, 49, 50] le nitrure VN est plus stable que le V_2N . Ce paradoxe est dû au fait que les paramètres d'interaction sont définis à hautes températures.

Notons aussi qu'après la phase γ' , c'est la phase α qui est la plus stable. Au voisinage de 1000 K et en s'approchant d'une teneur en vanadium de 5%, l'énergie de la phase α devient quasiment identique à celle des autres phases V_2N , ϵ et γ .

L'évolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de vanadium est donnée sur les figures III.19 et III.20. Nous remarquons que l'énergie de Gibbs de la phase γ' augmente tandis que celle des autres phases diminue.

Les figures III.21a à III.21c représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote. Nous constatons que l'énergie de Gibbs de toutes les phases diminue avec le taux d'azote à l'exception de celle du nitrure VN qui augmente.

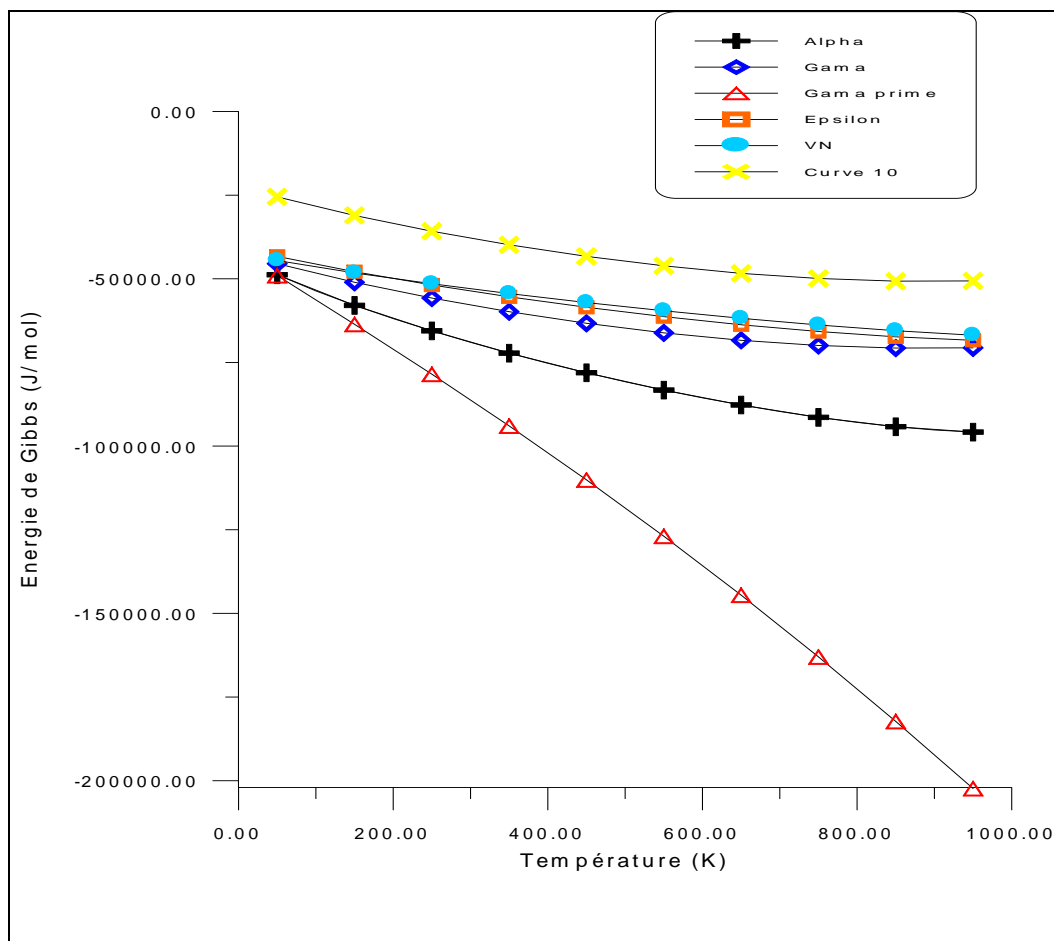


Fig. III.17 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 0.5% V et 0.5% N.

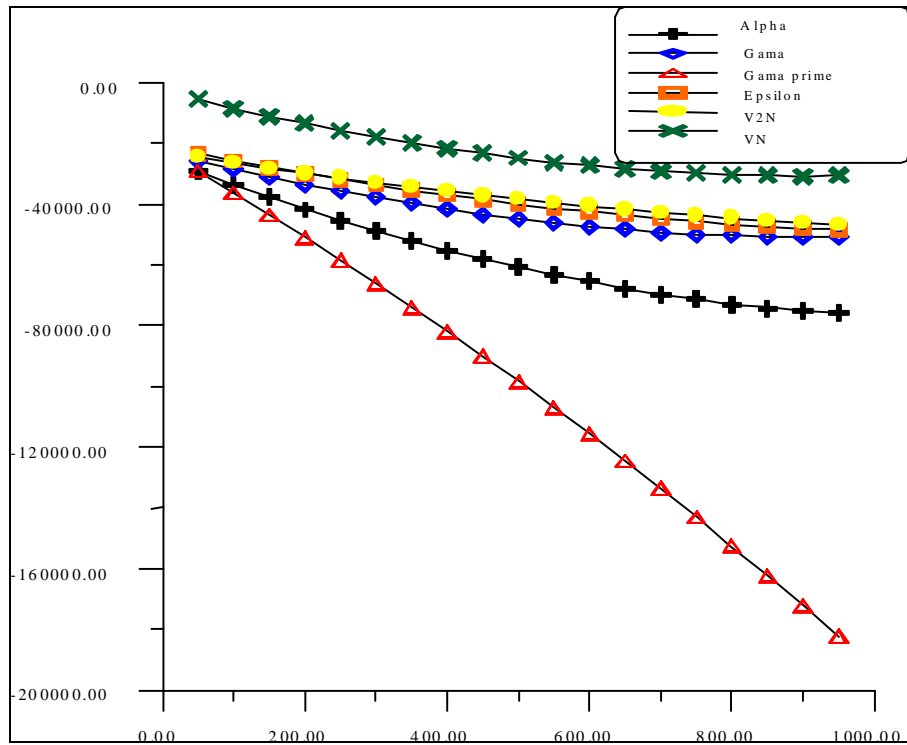


Fig. III.18 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 1% V et 1%N.

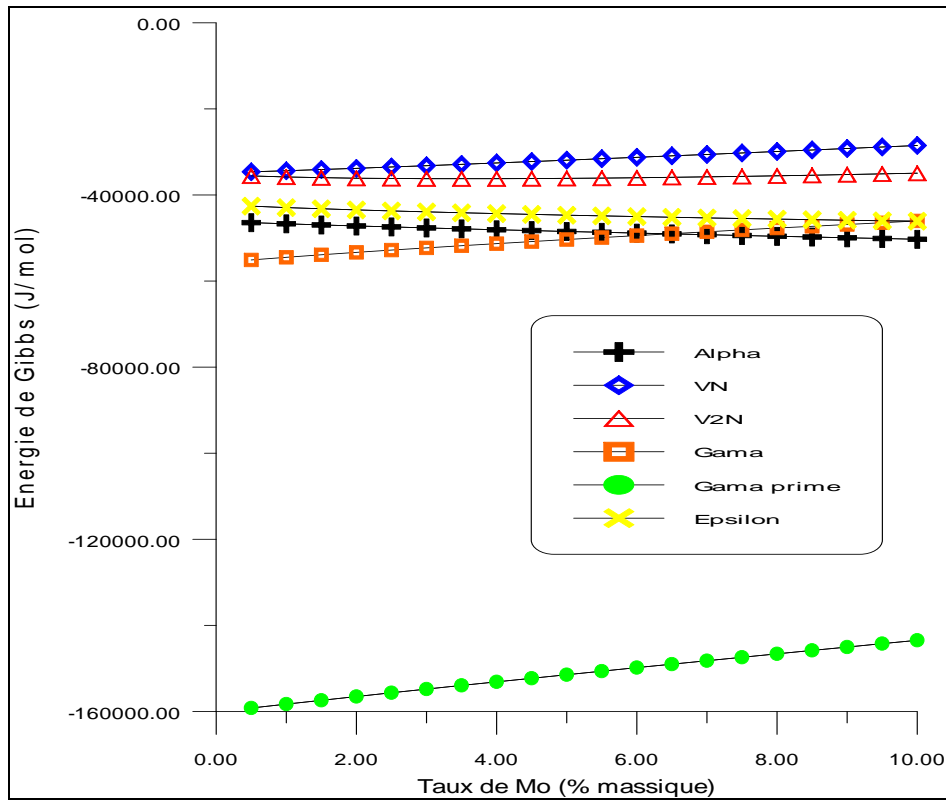


Fig. III.19 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de V à une température de 843 K pour 1%N.

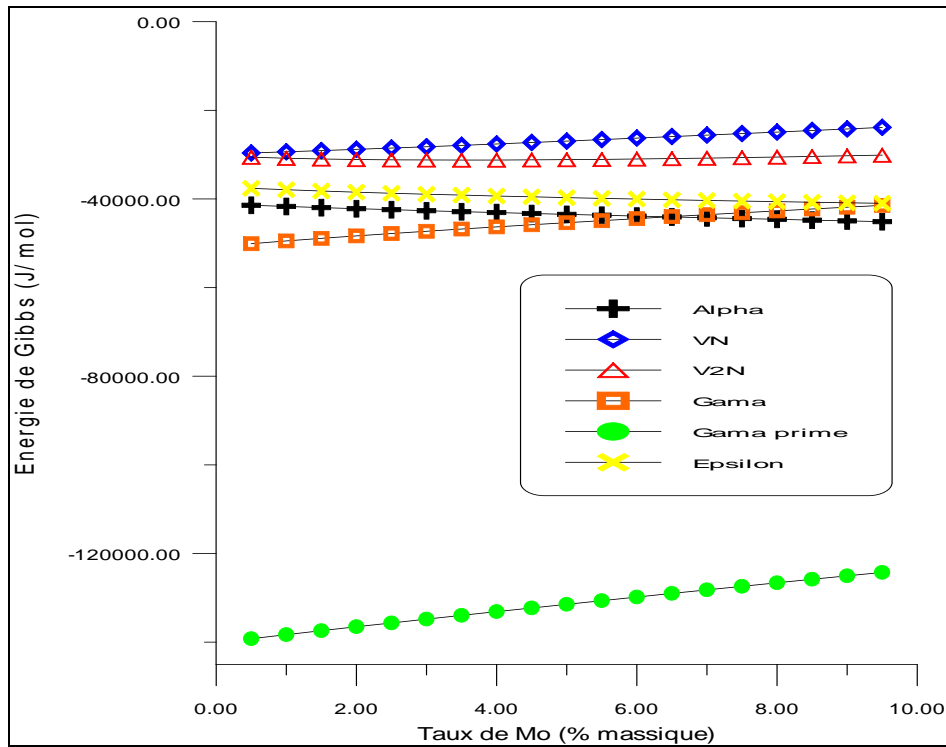


Fig. III.20 : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de V à une température de 843 K pour 0.5%N.

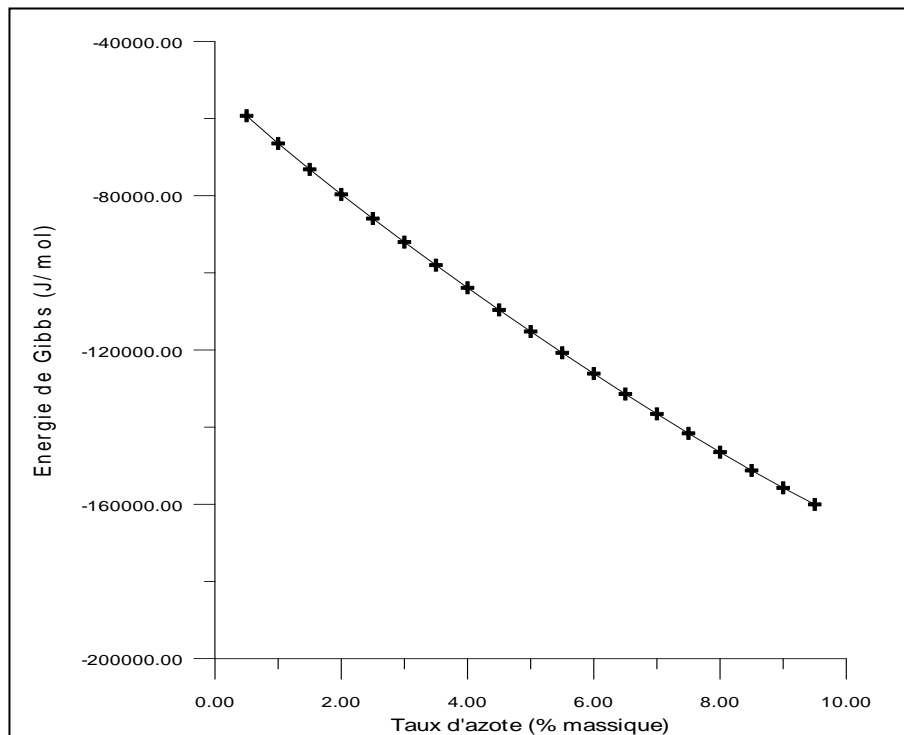


Fig. III.21a : Evolution de l'énergie de Gibbs de la phase γ' en fonction du taux d'azote à une température de 843 K pour 1% V.

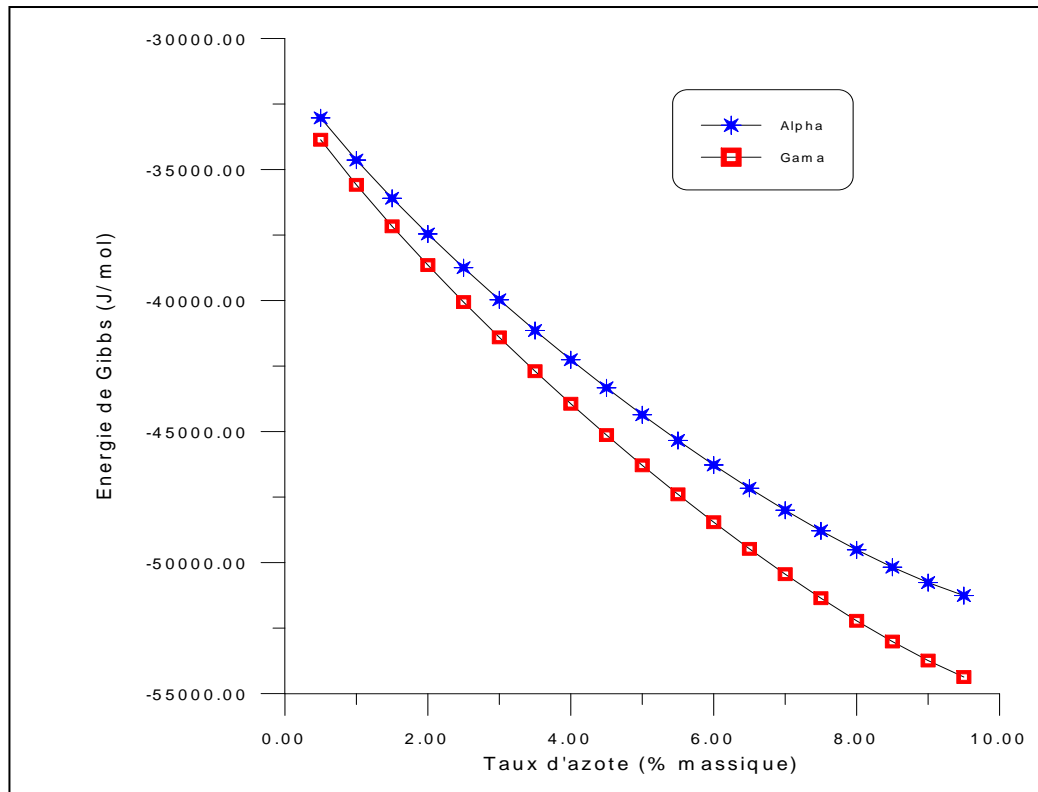


Fig. III.21b : Evolution de l'énergie de Gibbs des nitrures VN et V₂N fonction du taux de V à une température de 843 K pour 1% V.

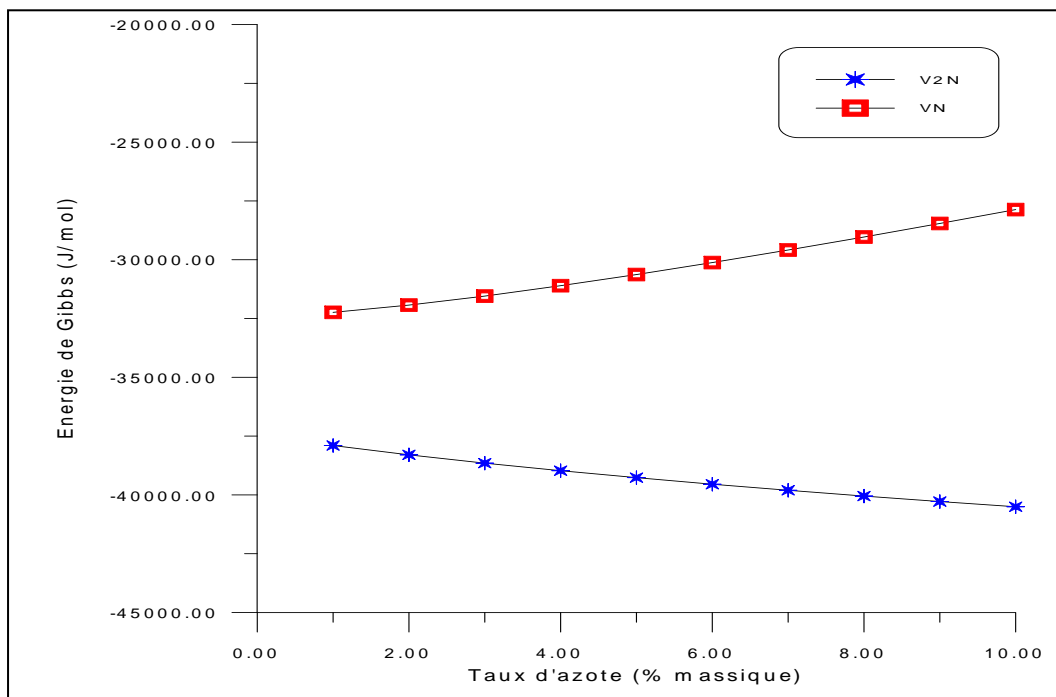


Fig. III.21c : Evolution de l'énergie de Gibbs des phases α et γ en fonction du taux de V à une température de 843 K pour 1% V.

III.8 Tracés des potentiels chimiques des éléments :

En vue de déterminer les limites de solubilité de l'azote aux frontières des phases du système Fe-X-N où X = (Cr,Mo ou V) ; il est indispensable de dériver les expressions des potentiels chimiques relatifs aux éléments considérés Fe,X et N.

Pour se faire, nous avons utilisé les expressions trouvés par HILLERT par différentiation de l'expression de l'énergie de Gibbs par rapport à la fraction de site de l'élément Y_i , $i=(Fe,X \text{ ou } N)$.

$$\bar{G}(i) = \mu_i(i) = \frac{\partial G(i)}{\partial Y_i} \dots \dots \dots (III.21)$$

Les expressions du potentiel chimique utilisées sont :

$$\bar{G}_{Fe} = G_{Fe}^0 + RT \ln Y_{Fe} + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_C) + G_{Fe}^{Exc}$$

$$\bar{G}_X = G_X^0 + RT \ln Y_X + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_N) + G_X^{Exc}$$

$$\bar{G}_N = G_N^0 + RT \ln Y_N / (1 - Y_N) + G_N^{Exc}$$

où:

$$a \ G_{Fe}^{Exc} = -Y_X Y_N (\Delta G + L_{FeXN} - L_{FeXVa} + L_{XNVa} - L_{FeNVa}) + Y_X^2 L_{FeXVa} + Y_N^2 L_{FeNVa} + Y_X^2 Y_N^2 (L_{FeXN} - L_{FeXVa}) + Y_X Y_N^2 (L_{XNVa} - L_{FeNVa}).$$

$$a \ G_X^{Exc} = Y_{Fe} Y_N (\Delta G + L_{FeXVa} - L_{FeXN} + L_{XNVa} - L_{FeNVa}) + Y_{Fe}^2 L_{FeXVa} + Y_N^2 L_{XNVa} + Y_{Fe}^2 Y_N^2 (L_{FeXN} - L_{FeXVa}) + Y_{Fe} Y_N^2 (L_{FeNVa} - L_{XNVa}).$$

$$c \ G_N^{Exc} = Y_X (\Delta G + L_{FeXN} - L_{FeXVa} + L_{XNVa} - L_{FeNVa}) + Y_N^2 L_{FeNVa} + Y_X Y_N^2 (L_{FeNVa} + L_{XNVa}) + Y_X^2 (L_{FeXVa} - L_{FeXN}).$$

$$\text{Où } \Delta G = G_{FeaVac}^0 + G_{XaNc}^0 - G_{FeaNc}^0 - G_{XaVac}^0.$$

.....(III.22)

Nous avons alors élaboré un programme informatique nous permettant d'évaluer ces potentiels chimiques, qui pourront être utilisés pour:

- Déterminer la distribution des éléments entre les phases en équilibre.
- Le pourcentage des phases présentes.

Les résultats du calcul sont représentés dans les figures (III.22 a) à (III.22 c).

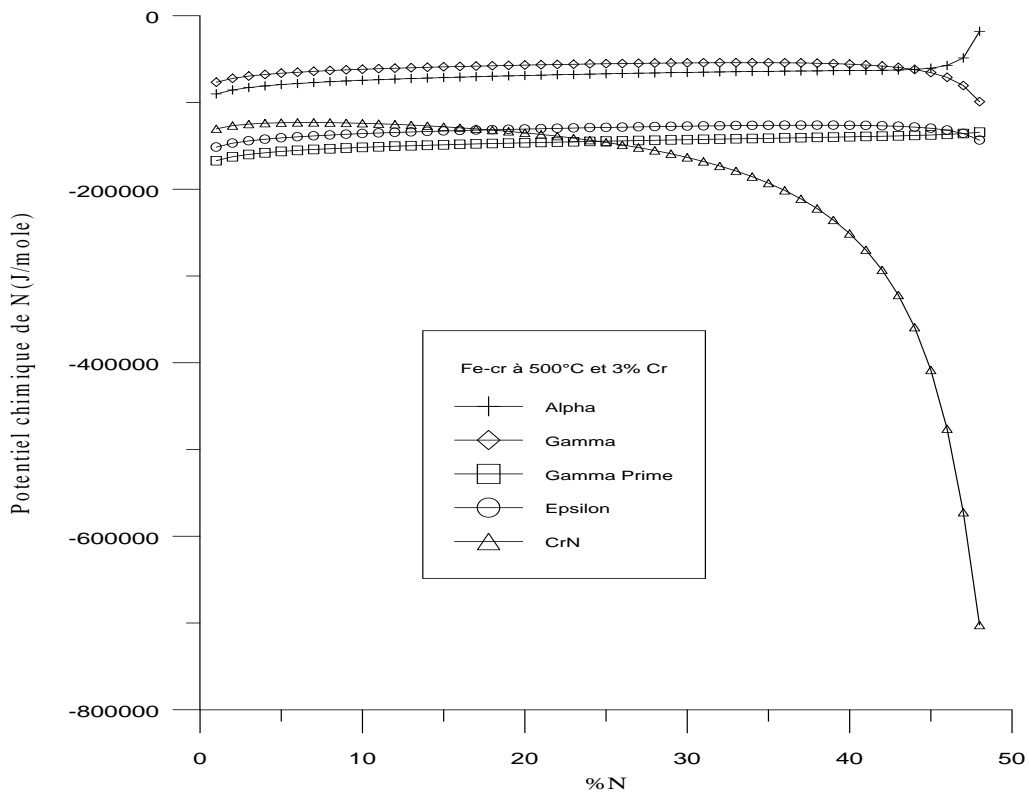


Fig. III.22 a : Variation du potentiel chimique des phases en fonction du taux massique de l'azote pour 3% de Cr et à 500°C.

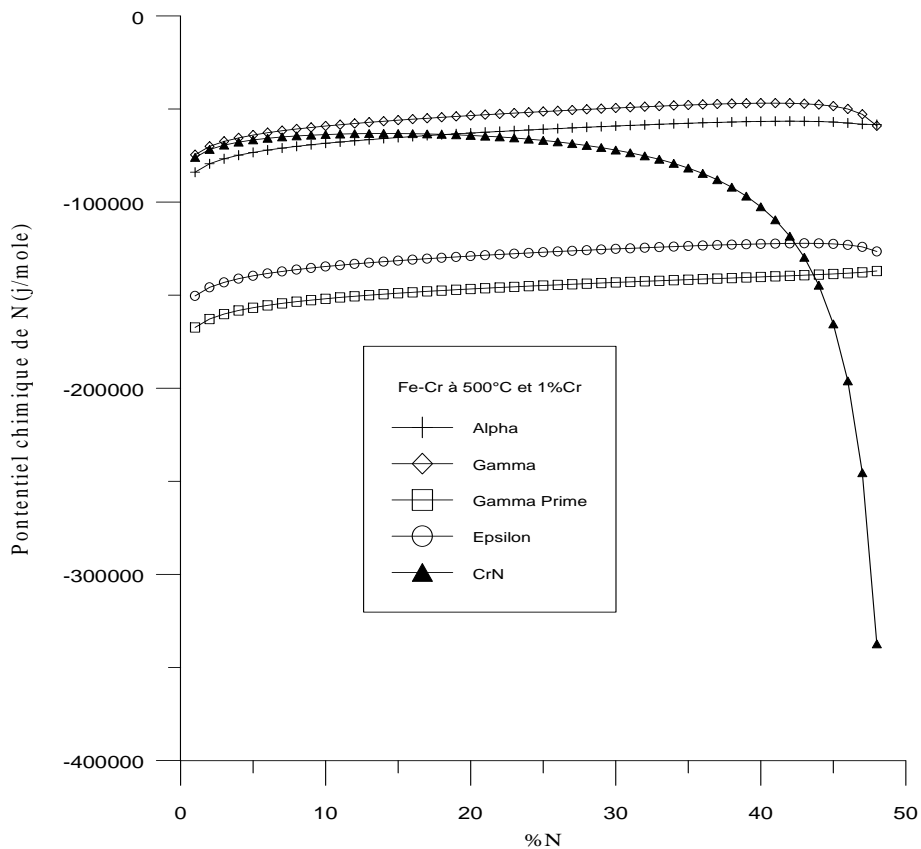


Fig. III. 22 b : Variation du potentiel chimique des phases en fonction du taux massique de l'azote pour 1% de Cr et à 500°C.

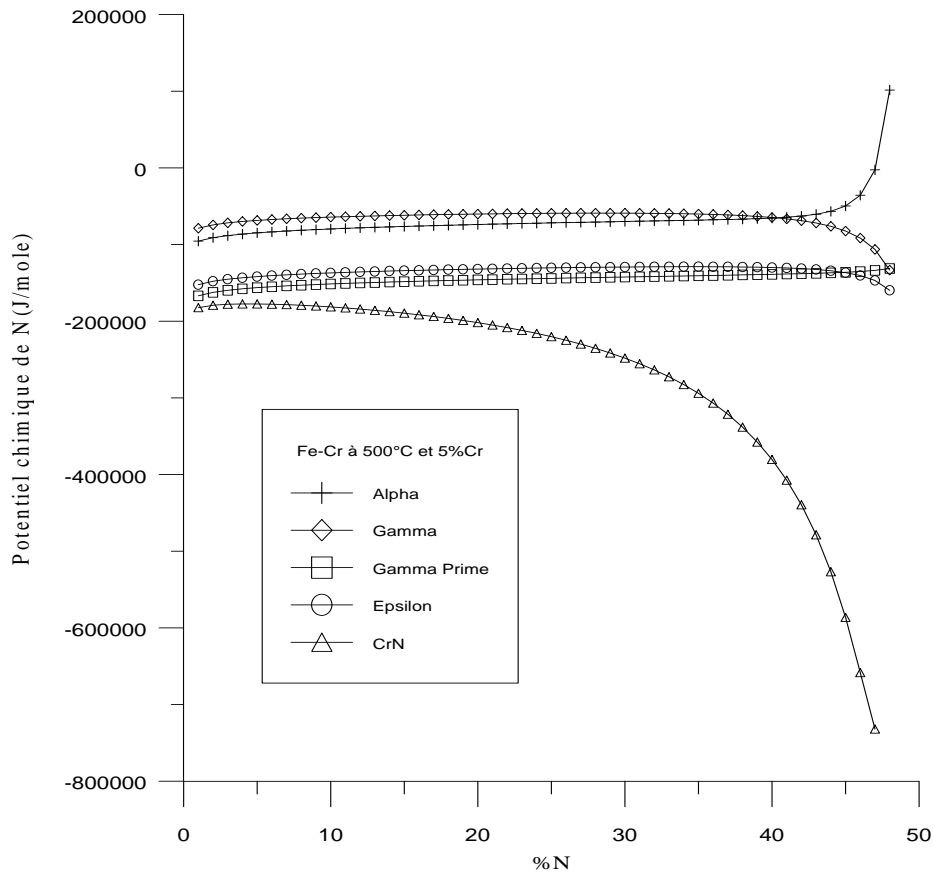


Fig. III.22c : Variation du potentiel chimique des phases en fonction du taux massique de l'azote pour 5% de Cr et à 500°C.

Le tracé des différentes courbes des précédentes figures n'est qu'approximatif pour les raisons suivantes:

- L'expression de l'énergie d'ordre magnétique a été prise indépendante de la fraction de site Y_N ;
- La dérivation des expressions du potentiel chimique s'est faite par rapport à Y_i au lieu de X_i ;
- Et surtout la dérivation des $G(i)$ par rapport aux Y_i au lieu des X_i pour simplifier les expressions des $G(i)$. Alors que sur les courbes les pentes des diagrammes $G = f(X_i)$, sont des dérivées par rapport à X_i .

III.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était tout à fait possible de prédire la configuration microstructurale multicouche résultant de la nitruration gazeuse avec une bonne précision en utilisant un modèle de diffusion applicable aux alliages binaires Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V. Les calculs thermodynamiques nous ont permis d'étudier l'effet des éléments d'addition sur la stabilité des phases et d'ajuster les compositions chimiques des alliages

étudiés. La comparaison de nos résultats avec ceux de plusieurs chercheurs pionniers dans la modélisation thermodynamique nous a permis de confirmer leur exactitude.

L'analyse thermodynamique de la stabilité des phases pour le système Fe-M-N avec M=(Cr, Mo ou V) qui a été faite et à la lumière des différents résultats obtenus, nous avons pu montrer que :

- Pour toutes les conditions, et dans tous les systèmes la phase γ' s'avère la plus stable thermodynamiquement ;
- Le nitrure CrN est plus stable que le nitrure Cr_2N ;
- Le nitrure Mo_2N est plus stable que le nitrure MoN ;
- Le nitrure V_2N est plus stable que le nitrure VN ;
- L'augmentation du taux d'azote conduit à une meilleure stabilité des phases ;
- La stabilité des phases est favorisée par les hautes températures ;
- Une teneur élevée de l'élément d'addition amène à une augmentation de l'énergie de Gibbs des phases qui tendent alors vers l'instabilité.

Excepté les résultats obtenus pour le cas de l'alliage Fe-V, où nous avons trouvé que l'énergie de Gibbs du nitrure V_2N est supérieure à celle du nitrure VN à 843 K, les autres résultats sont proches de la réalité et en concordance avec les résultats des autres auteurs. En réalité, le nitrure VN est plus stable que le nitrure V_2N à basse température. Ce dernier résultat peut être prouvé par les résultats expérimentaux où nous avons pu montrer que c'est le nitrure VN qui se forme à la température de traitement.

Pour mieux exploiter les résultats de la modélisation thermodynamique et pouvoir les utiliser en pratique industrielle, il faut faire une optimisation entre la température, le taux d'azote et le taux de l'élément d'addition pour avoir de meilleures propriétés. Une remarque pour atteindre des résultats satisfaisants est la redéfinition des coefficients d'interaction à moyennes températures, au calcul des coefficients stœchiométriques et des limites de solubilité de l'azote dans chaque phase.

CHAPITRE IV

Modélisation du phénomène de diffusion

V. Modélisation du phénomène de diffusion

IV.1 Introduction

Le traitement de nitruration met en jeu plusieurs phénomènes tels que le durcissement structural, la précipitation des différents nitrures et la génération des contraintes résiduelles. La cinétique de croissance des couches nitrurées est gouvernée par le phénomène de diffusion. La quantité d'azote qui diffuse, sa vitesse de transfert et la nature des phases qui vont se former après nitruration dépendent des équilibres thermodynamiques.

Une modélisation de la croissance des couches de nitrures s'avère indispensable quant à la bonne maîtrise du traitement de nitruration.

Les modèles développés prennent en compte certaines hypothèses simplificatrices. Le but de la modélisation est l'optimisation des paramètres de nitruration ainsi que la quantité des éléments d'alliage pour une meilleure qualité des couches nitrurées.

Les couches de nitrures obtenues par le traitement de nitruration présentent un intérêt technologique important grâce à leurs propriétés tribologiques ainsi que leur résistance à la corrosion. Cet intérêt a amené les chercheurs à trouver un moyen de contrôle de la croissance de ces couches. Ce moyen est un modèle de diffusion qui permet l'optimisation des différents paramètres de nitruration.

Les différents modèles mathématiques réalisés notamment par TORCHANE et al.[27, 51,52], DU et al.[53] et MITTEMEIJER et al.[54] reproduisent analytiquement la diffusion de l'azote dans le système Fe-N ainsi que ceux de FORTUNIER [55] et de SUN et BELL [56] qui incluent, en se servant de la méthode des éléments finis, l'influence des précipités de nitrures sur la cinétique de diffusion.

Dans cette partie, nous allons présenter le modèle analytique, selon une géométrie monodirectionnelle, pour la croissance des couches nitrurées pour des conditions aux interfaces identiques à celles du modèle analytique appliqué par TORCHANE et al. [27,51,52].

IV.2. Présentation du modèle dans le cas du fer pur

Dans cette étude, nous considérons la diffusion de l'azote à travers les différentes phases qui se forment dans le fer pur lors de la nitruration. Le modèle mathématique est basé sur les équations de diffusion de Fick en supposant que les coefficients de diffusion sont constants et que les conditions aux limites sont assez simples.

Considérons une phase β qui se développe dans une autre phase α alors la transformation de phase, si ces deux phases ont des compositions différentes, est accompagnée d'une diffusion à l'état solide.

Si nous appliquons la première loi de FICK, nous aurons une équation du flux massique [57] à l'interface des phases (β/α) :

$$\frac{v^{\beta/\alpha}}{V^\beta} (U_K^{\beta/\alpha} - U_K^{\alpha/\beta}) = J_K^\beta - J_K^\alpha \dots\dots\dots (IV.1)$$

Où :

$v^{\beta/\alpha}$ est la vitesse de migration de l'interface β/α ;

V^β est le volume molaire partiel de la phase β ;

$U_K^{\alpha/\beta}$ et $U_K^{\beta/\alpha}$ sont les concentrations d'équilibre aux interfaces des phases (α/β) et (β/α), respectivement.

La variable U_K est reliée à la fraction molaire par :

$$U_K = X_K / \sum X_j \dots\dots\dots (IV.2)$$

Où :

X_K la fraction molaire de l'élément K,

La sommation dans le dénominateur est seulement significative sur les constituants substitutionnels ;

J_K^β et J_K^α sont les flux de diffusion de K aux interfaces des phases (α/β) et (β/α), respectivement. Les flux peuvent être alors écrits en fonction du gradient de concentration, donnés par l'équation (IV.3).

$$J_K = - D_{Kj}^n / V_s \text{ grad } U_j \dots\dots\dots (IV.3)$$

Où D_{Kj}^n est le coefficient de diffusion de l'élément K et V_s est le volume molaire de la phase considérée.

Dans notre étude, qui portera sur le fer pur c'est à dire dans le système binaire, $U_K^{\alpha/\beta}$ et $U_K^{\beta/\alpha}$ peuvent être lues directement à partir du diagramme d'équilibre de phases pour une température et une pression données, et la vitesse de croissance peut être ensuite calculée à l'aide de l'équation (IV.1).

IV.3 Conditions d'application du modèle dans le cas du fer pur

Le système étudié dans notre cas est un substrat en fer pur dans lequel diffuse de l'azote à l'état atomique à pression et température constantes. Comme prévu par le diagramme d'équilibre binaire Fe-N, il se forme à partir de la surface du fer une succession de couches de moins en moins riches en azote qui sont ϵ -Fe₂₋₃N et γ' -Fe₄N.

On s'intéresse seulement à cette configuration de la couche nitrurée. Les épaisseurs de ces couches évoluent au cours du traitement par la diffusion de l'azote qui se produit dans un domaine monophasé pour une température et une pression fixées.

Selon l'activité d'azote imposée à la surface du fer pur, la couche de combinaison formée peut contenir soit la couche γ' ou la double couche ($\epsilon + \gamma'$) durant la nitruration.

Pour des raisons de simplification, les suppositions suivantes sont prises en compte :

- Toutes les interfaces sont planes et parallèles à la surface ;

- La matrice α -Fe est semi-infinie ;
- La surface du fer est en équilibre avec le milieu de nitruration, qui donne une activité constante d'azote et ainsi la croissance de la couche obéit à une loi parabolique ;
- Le volume molaire partiel est le même pour toutes les phases (ϵ , γ' et α) ;
- Ecarter l'analyse du phénomène de porosité des couches formée par effet KIRKENDAL et la formation des phases à l'échelle des joints de grains.

Les valeurs des limites de solubilité de l'azote atomique et les expressions des coefficients de diffusion de l'azote atomique dans les nitrures de fer et la phase α -Fe sont donnés dans le tableau (IV.1).

Expressions des coefficients de diffusion [58]		Valeurs
$D_{\epsilon} = 2.1 \cdot 10^{-8} \exp(-93517/RT)$		$3.40 \cdot 10^{-14}$
$D_{\gamma'} = 1.675 \cdot 10^{-9} \exp(-64000/RT)$		$1.82 \cdot 10^{-13}$
$D_{\alpha} = 6.60 \cdot 10^{-7} \exp(-77900/RT)$		$9.91 \cdot 10^{-12}$
Interfaces		Limites de solubilité de l'azote (% en poids)
Interface ϵ/γ'	Wt. N(ϵ/γ')	7.35
	Wt. N(γ'/ϵ)	5.75
Interface γ'/α	Wt. N(γ'/α)	5.50
	Wt. N(α/γ')	0.08

Tableau IV.1 Valeurs des données utilisées dans le modèle de diffusion.

IV.4 Expression des profils de concentration

L'allure des courbes concentration-pénétration peut être alors prévue à partir du diagramme d'équilibre Fe-N schématisé sur la figure (IV.1) où on remarque une discontinuité de concentration à chaque interface.

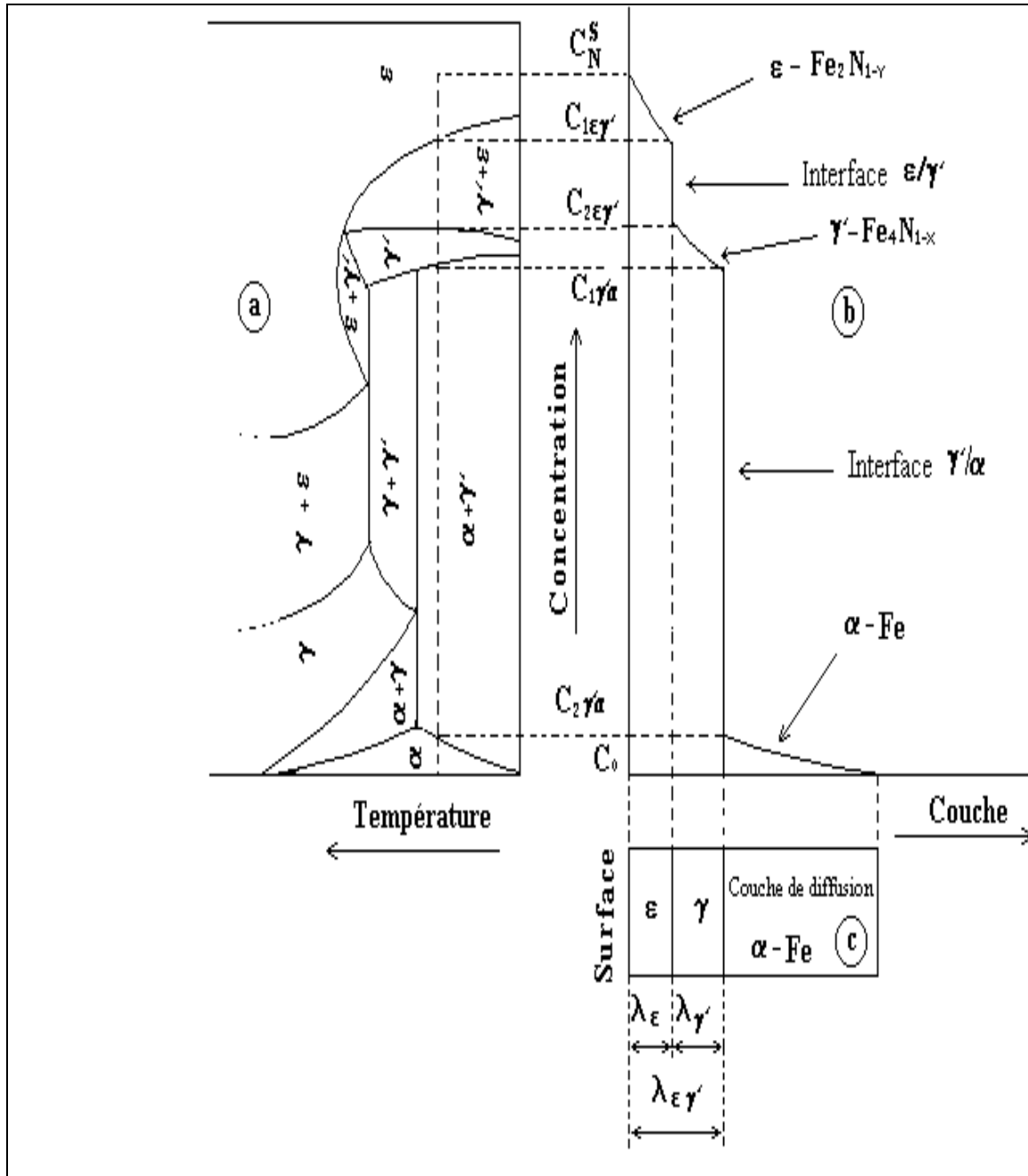


Fig.

IV.1 : Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et l'allure des courbes concentration - pénétration.

L'existence de ces discontinuités est expliquée par le concept du chemin de diffusion. Durant la nitruration, la phase gazeuse réagit dans un premier temps avec le fer pur pour former le nitrure ϵ à la surface et par suite du gradient de concentration en azote établi à la surface du fer, la diffusion ne pourra plus se poursuivre que dans un domaine monophasé, donc les concentrations aux deux interfaces ϵ/γ' et γ'/α varient brusquement, ce qui entraîne l'apparition des phases ϵ et γ' .

IV.5 Application du modèle au cas du fer pur nitruré

En appliquant l'équation IV.1 aux deux interfaces (ϵ/γ') et (γ'/α) dans le cas de la nitruration du fer pur, c'est à dire pour ($n = 2 ; K = N$), on trouve :

$$\underline{\epsilon/\gamma'} : \frac{v}{V_s} (U_N^{\epsilon/\gamma'} - U_N^{\gamma'/\epsilon}) = J_N^\epsilon - J_N^{\gamma'} \dots \dots \dots (IV .4)$$

$$\underline{\gamma'/\alpha} : \frac{v}{V_s} (U_N^{\gamma'/\alpha} - U_N^{\alpha/\gamma'}) = J_N^{\gamma'} - J_N^{\alpha'} \dots \dots \dots (IV .5)$$

Où :

$$J_N^\Phi = \frac{-D_{NN}^{Fe(\Phi)}}{v_s} \frac{\partial U_N}{\partial y} (\Phi = \epsilon, \gamma', \alpha) \dots \dots \dots (IV .6)$$

En supposant que $D_{NN}^{Fe(\Phi)}$ est constant au cours du traitement et que les conditions aux limites sont aussi constantes, on peut exprimer les profils de concentration dans toutes les phases au moyen de la fonction erreur comme suit :

$$U_N^\Phi = a_1^\Phi + a_2^\Phi \operatorname{erf} \frac{y}{\sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\Phi)} . t}} (\Phi = \epsilon, \gamma', \alpha) \dots \dots \dots (IV .7)$$

Où :

a_1^Φ et a_2^Φ sont des constantes à déterminer à partir des conditions initiales et aux limites de diffusion suivantes qui sont :

$$\left. \begin{aligned} U_N^\epsilon(y = 0) &= U_N^{\epsilon 0} ; \\ U_N^{\gamma'}(y = l^\epsilon) &= U_N^{\gamma'/\epsilon} ; \\ U_N^\alpha(y = l^\epsilon + l^{\gamma'}) &= U_N^{\alpha/\gamma'} ; \\ U_N^\epsilon(y = l^\epsilon + l^{\gamma'}) &= U_N^{\gamma'/\alpha} ; \\ U_N^{\epsilon'}(y = l^\epsilon) &= U_N^{\epsilon/\gamma'} ; \\ U_N^{\epsilon}(y = l^\alpha) &= U_N^{\alpha\infty} ; \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (IV.8)$$

Où :

$U_N^{\varepsilon 0}$ et $U_N^{\alpha\infty}$ sont les teneurs respectives de l'azote en surface et initiale dans la matrice du fer pur. Les concentrations d'équilibre $U_N^{\varepsilon/\gamma'}$, $U_N^{\gamma'/\varepsilon}$, $U_N^{\gamma'/\alpha}$ et $U_N^{\alpha/\gamma'}$ sont à déterminer à partir du diagramme d'équilibre binaire Fe -N.

De plus, en considérant la croissance parabolique des couches nitrurées, on peut écrire

$$\left. \begin{aligned} l^\varepsilon &= K_\varepsilon \sqrt{t} \\ l^{\gamma'} &= K_{\gamma'} \sqrt{t} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (IV.9)$$

Où :

K_ε et $K_{\gamma'}$ sont les constantes cinétiques (de diffusion) de croissance des couches ε et γ' respectivement et t le temps de diffusion.

Les quantités d'azote diffusant à travers les interfaces ε/γ' et γ'/α pendant un temps infinitésimal « dt » sont données respectivement par les équations suivantes :

$$(U_N^{\varepsilon/\gamma'} - U_N^{\gamma'/\varepsilon}) \frac{dl^\varepsilon}{dt} = \left[\left(-D_\varepsilon \frac{\partial U_N^\varepsilon}{\partial x} \right)_{x=K_\varepsilon} - \left(-D_{\gamma'} \frac{\partial U_N^\varepsilon}{\partial x} \right)_{x=K_\varepsilon} \right] \dots\dots\dots (IV.10)$$

$$(U_N^{\gamma'/\alpha} - U_N^{\alpha/\gamma'}) \frac{dl^{\gamma'}}{dt} = \left[\left(-D_{\gamma'} \frac{\partial U_N^{\gamma'}}{\partial x} \right)_{x=K_{\gamma'}} - \left(-D_\alpha \frac{\partial U_N^{\gamma'}}{\partial x} \right)_{x=K_{\gamma'}} \right] \dots\dots\dots (IV.11)$$

Les expressions du flux massique de l'azote relatif à chaque interface sont données par les équations qui suivent :

$$J_N^\varepsilon(\varepsilon/\gamma') = -\frac{1}{v_s} \frac{\sqrt{D_{NN}^{Fe(\varepsilon)}}}{\sqrt{\pi t}} \frac{(U_N^{\varepsilon/\gamma'} - U_N^{\varepsilon 0}) \exp \left[\frac{(-K_\varepsilon)^2}{4 D_{NN}^{Fe(\varepsilon)}} \right]}{\operatorname{erf} \left(K_\varepsilon / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\varepsilon)}} \right)} \dots\dots\dots (IV.12)$$

$$J_N^{\gamma'}(\varepsilon/\gamma') = -\frac{1}{v_s} \frac{\sqrt{D_{NN}^{Fe(\gamma')}}}{\sqrt{\pi t}} \frac{(U_N^{\gamma'/\alpha} - U_N^{\varepsilon/\gamma'}) \exp \left[\frac{(-K_\varepsilon)^2}{4 D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right]}{\operatorname{erf} \left[(K_\varepsilon + K_{\gamma'}) / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right] - \operatorname{erf} \left(K_\varepsilon / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right)} \dots\dots (IV.13)$$

$$J_N^{\gamma'}(\gamma'/\alpha) = -\frac{1}{v_s} \frac{\sqrt{D_{NN}^{Fe(\gamma')}}}{\sqrt{\pi t}} \frac{(U_N^{\gamma'/\alpha} - U_N^{\varepsilon/\gamma'}) \exp \left[\frac{(-K_\varepsilon + K_{\gamma'})^2}{4 D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right]}{\operatorname{erf} \left[(K_\varepsilon + K_{\gamma'}) / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right] - \operatorname{erf} \left(K_\varepsilon / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right)} \dots\dots (IV.14)$$

$$J_N^\alpha(\gamma'/\alpha) = -\frac{1}{v_s} \frac{\sqrt{D_{NN}^{Fe(\alpha)}}}{\sqrt{\pi t}} \frac{(U_N^{\alpha\infty} - U_N^{\alpha/\gamma'}) \exp \left[\frac{(-K_\varepsilon + K_{\gamma'})^2}{4 D_{NN}^{Fe(\alpha)}} \right]}{1 - \operatorname{erf} \left[(K_\varepsilon + K_{\gamma'}) / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\alpha)}} \right]} \dots\dots\dots (IV.15)$$

Par insertion des équations IV.12 à IV.15 dans les équations IV.4 et IV.5 et sachant que la vitesse d'avancement de l'interface (ε/γ') est donné par la relation ci-dessous :

$$v_{\varepsilon/\gamma'} = \frac{dl^\varepsilon}{dt} = \frac{K_\varepsilon}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} v_{\gamma'/\alpha} = \frac{d(l^\varepsilon + l^{\gamma'})}{dt} = \frac{(K_\varepsilon + K_{\gamma'})}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} \dots \dots \dots (IV.16)$$

On obtient les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{K_\varepsilon}{2} (U_N^{\varepsilon/\gamma'} - U_N^{\gamma'/\alpha}) &= - \frac{\sqrt{D_{NN}^{Fe(\varepsilon)}}}{\sqrt{\pi}} \frac{(U_N^{\varepsilon/\gamma'} - U_N^{\varepsilon 0}) \exp \left[(-K_\varepsilon)^2 / 4 D_{NN}^{Fe(\varepsilon)} \right]}{\operatorname{erf} \left(K_\varepsilon / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\varepsilon)}} \right)} \\ + \frac{\sqrt{D_{NN}^{Fe(\gamma')}}}{\sqrt{\pi}} &\frac{(U_N^{\gamma'/\alpha} - U_N^{\varepsilon/\gamma'}) \exp \left[(-K_\varepsilon)^2 / 4 D_{NN}^{Fe(\gamma')} \right]}{\operatorname{erf} \left[(K_\varepsilon + K_{\gamma'}) / \sqrt{D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right]} - \operatorname{erf} \left(K_\varepsilon / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right) \dots \dots \dots (IV.17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{K_\varepsilon}{2} (U_N^{\gamma'/\alpha} - U_N^{\varepsilon/\gamma'}) &= - \frac{\sqrt{D_{NN}^{Fe(\gamma')}}}{\sqrt{\pi}} \frac{(U_N^{\gamma'/\alpha} - U_N^{\gamma'/\varepsilon}) \exp \left[(-K_\varepsilon + K_{\gamma'})^2 / 4 D_{NN}^{Fe(\gamma')} \right]}{\operatorname{erf} \left((K_\varepsilon + K_{\gamma'}) / \sqrt{4 D_{NN}^{Fe(\gamma')}} \right)} \\ + \frac{\sqrt{D_{NN}^{Fe(\alpha)}}}{\sqrt{\pi}} &\frac{(U_N^{\alpha\infty} - U_N^{\alpha/\gamma'}) \exp \left[(-K_\varepsilon + K_{\gamma'})^2 / 4 D_{NN}^{Fe(\alpha)} \right]}{1 - \operatorname{erf} \left[(K_\varepsilon + K_{\gamma'}) / \sqrt{D_{NN}^{Fe(\alpha)}} \right]} \dots \dots \dots (IV.18) \end{aligned}$$

Pour une activité d'azote donnée à la surface de l'échantillon du fer pur, $U_N^{\varepsilon 0}$ peut être calculée de la thermodynamique de la phase ε du système Fe-N. Les deux inconnues K_ε et $K_{\gamma'}$ peuvent aussi être déterminés de la solution des deux équations IV.17 et IV.18. Ces équations sont non linéaires et elles doivent être résolues numériquement. Pour se faire nous avons utilisé la technique de NEWTON-RAPHSON en vue d'accéder aux deux inconnues K_ε et $K_{\gamma'}$.

IV. 6 Résultats et interprétations

Le modèle est appliqué pour la configuration de la couche de combinaison biphasée ε/γ' et une couche de diffusion α -Fe dans le cas du fer pur.

IV.6.1 Evolution des épaisseurs des couches nitrurées

L'évolution des épaisseurs des couches nitrurées en fonction de la racine carrée du temps de traitement est donnée, pour un traitement réalisé à 570°C avec une concentration superficielle en azote de 8.5% (% massique), dans la figure IV.1. On remarque que les courbes épaisseur-racine carrée du temps sont des droites passant par l'origine des coordonnées. De ce fait, le régime de croissance de ces couches est parabolique, les équilibres aux interfaces ε/γ' et γ'/α sont bien établis et la cinétique de croissance est bien contrôlée par la diffusion.

En pratique, pour la nitruration du fer pur pendant des durées supérieures à 2 heures, la croissance des couches n'obéit pas à une simple loi de la racine carrée du temps [27].

Le courant du gaz N_2 entraîne l'apparition de la porosité dans la couche ε , ce qui provoque une croissance accélérée de cette couche non conforme à la loi parabolique de croissance des couches [38].

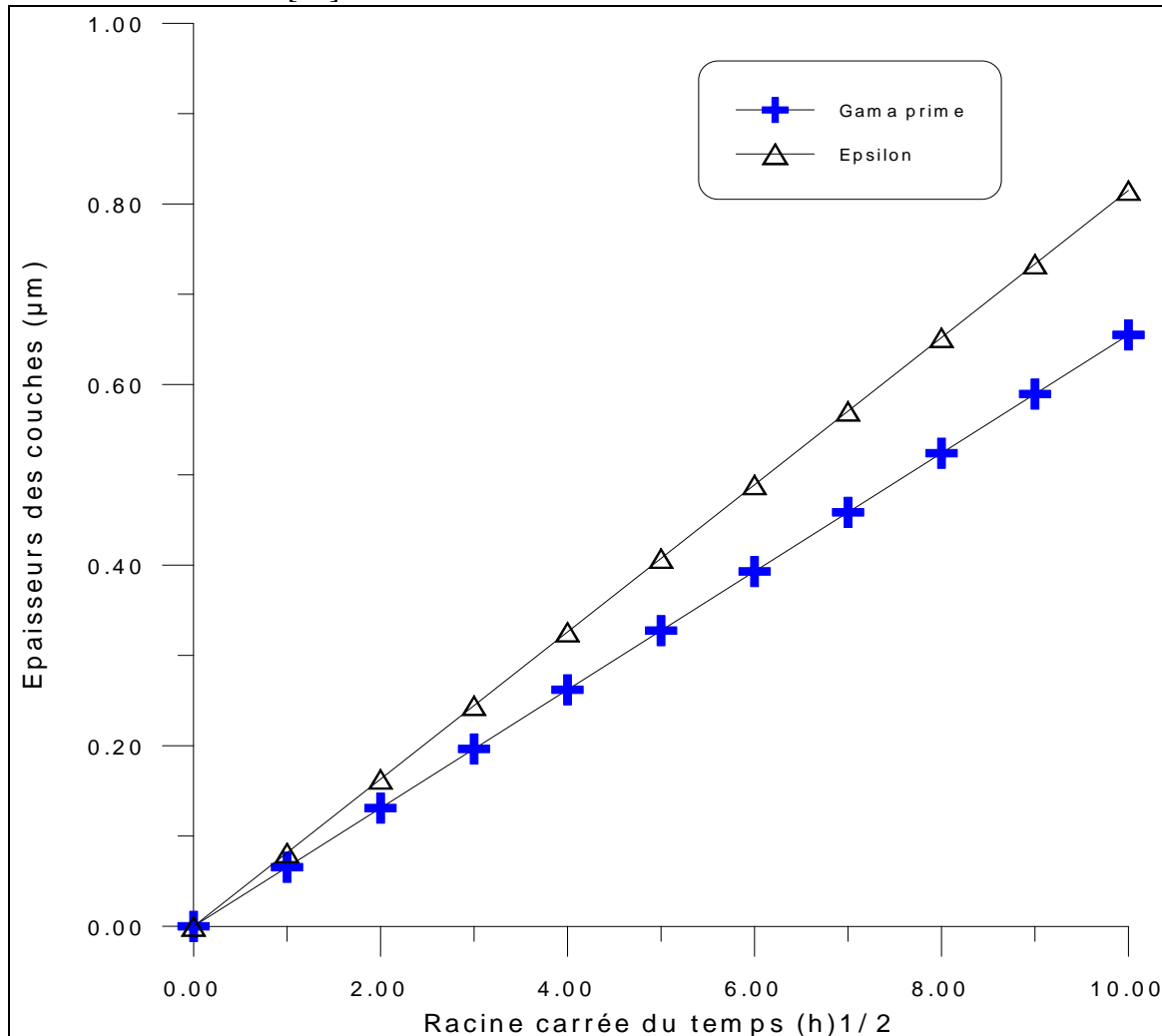


Fig. IV.1 : Evolution des épaisseurs des couches ε et γ' en fonction de la racine carrée du temps pour une température de 570°C et une concentration d'azote de 8.50%

IV. 6.2 Evolution du gain de masse de l'échantillon

Le modèle mathématique appliqué pour le système binaire Fe-N, dans le cas de la nitruration du fer pur, nous a permis de calculer le gain de masse de l'échantillon traité en fonction du temps de traitement pour un titre massique constant en azote imposé à la surface.

Les différents résultats de calculs sont donnés dans les tableaux suivants IV.1, IV.2 et IV.3. Les gains de masse sont calculés en fonction du temps de nitruration pour différentes concentrations superficielles en azote.

Une partie de la quantité d'azote qui diffuse dans l'échantillon du fer pur se met en insertion dans sa maille cristalline et l'autre partie forme des nitrures qui précipitent dans la matrice ferritique, ce qui conduit à un gonflement de l'échantillon d'où un gain de masse. Ce gain suit une évolution parabolique en fonction du temps de diffusion. Le gain augmente

avec l'augmentation de la température et de la concentration superficielle en azote, car la température accélère le phénomène de diffusion et quand la concentration superficielle augmente, la quantité d'azote diffusant dans l'échantillon augmente et on aura un gain de masse important, comme montré sur les figure IV.2a à IV.2c.

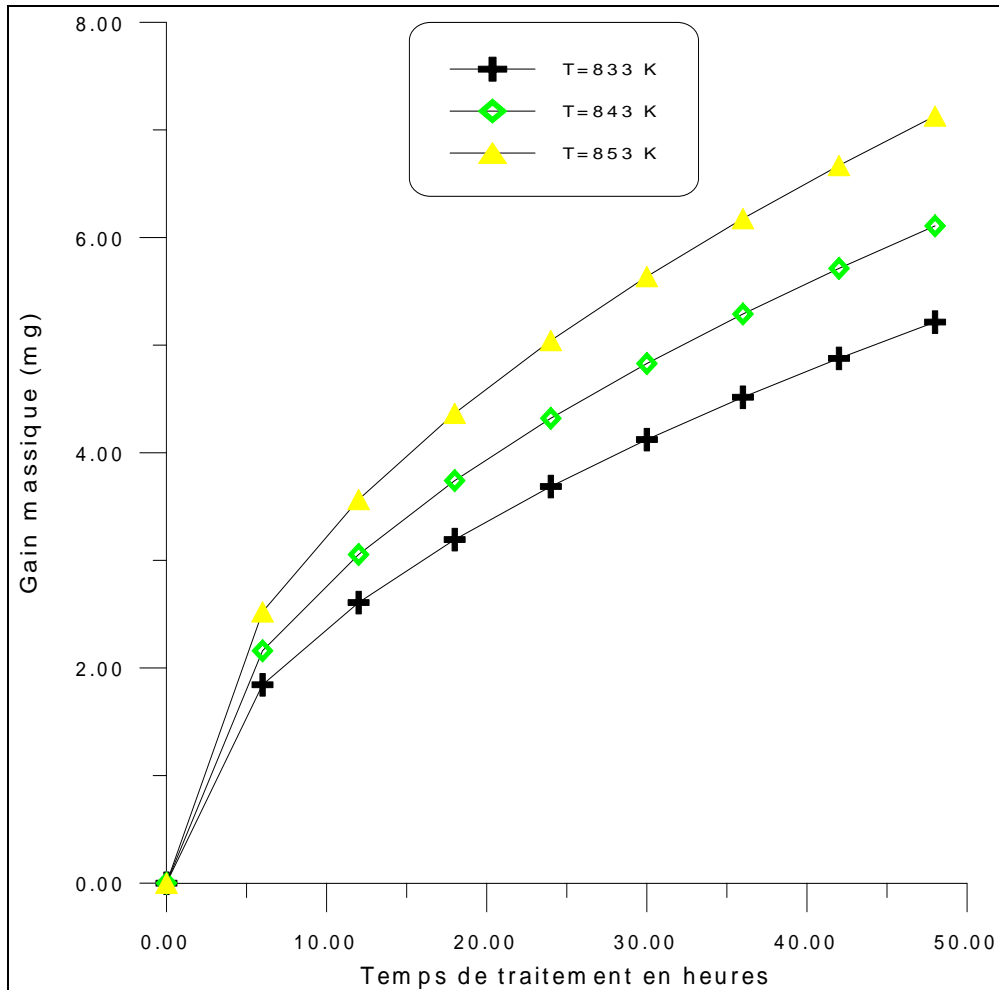


Fig. IV.2a : Evolution du gain en masse de l'échantillon du fer pur en fonction du temps de traitement pour différentes températures et une concentration superficielle en azote de 8%.

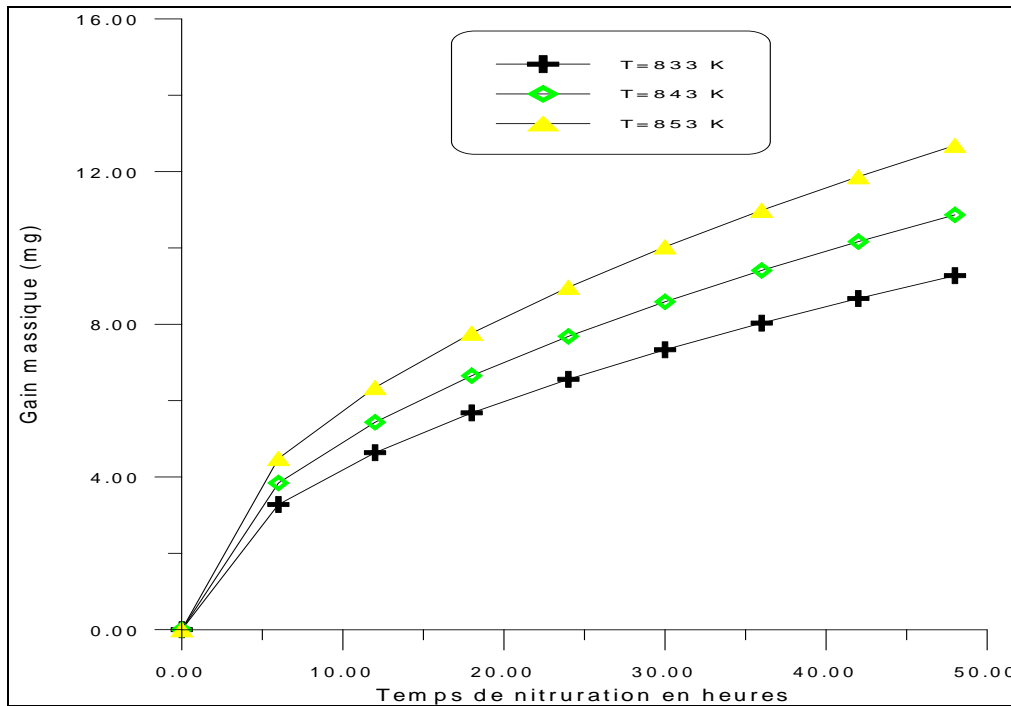


Fig. IV.2b : Evolution du gain massique de l'échantillon du fer pur en fonction du temps de traitement pour différentes températures et une concentration superficielle en azote de 8.50%.

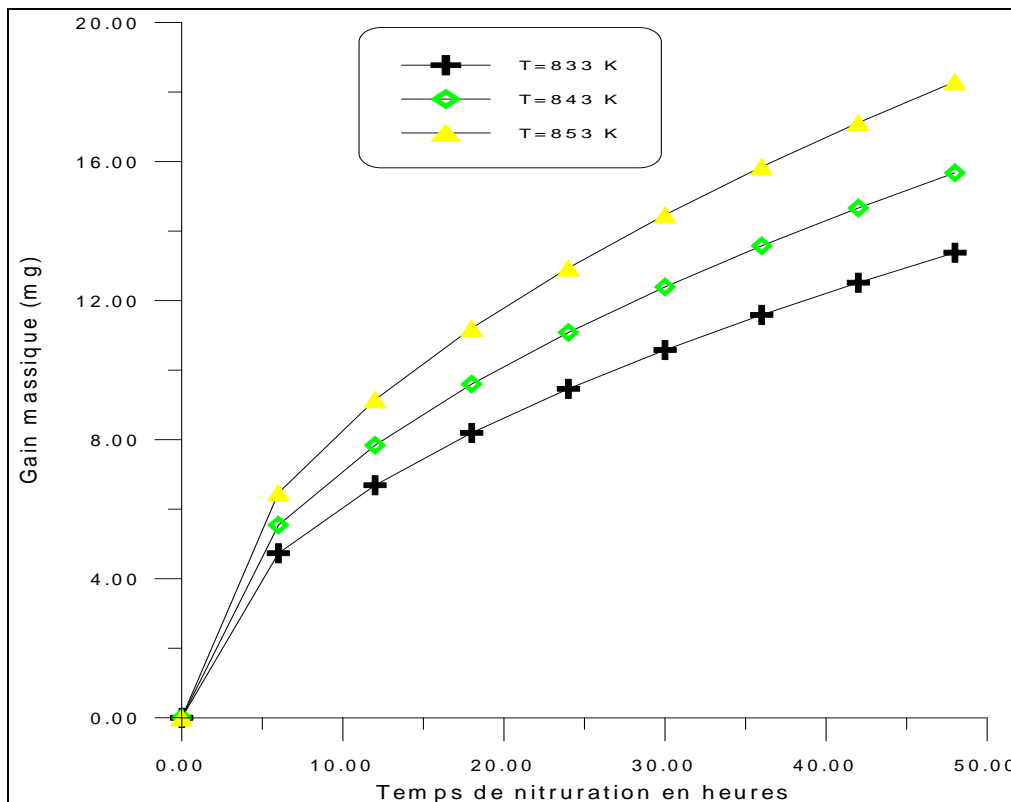


Fig. IV.2c : Evolution du gain en masse de l'échantillon du fer pur en fonction du temps de traitement pour différentes températures et une concentration superficielle en azote de 9%.

IV.6.3 Evolution de la concentration en azote en fonction de la profondeur

Pour confirmer l'allure des courbes concentration-pénétration, on applique le modèle pour le système Fe-N et on calcule les concentrations dans toutes les phases (ϵ , γ' et α). Les résultats sont présentés dans le tableau IV.4.

Les figures IV.3a à IV.3d représentent les variations de la concentration en azote, dans les trois phases du système Fe-N, en fonction de la profondeur nitrurée pour des durées de 1, 2, 4 et 70 heures respectivement. A partir de ces courbes, on peut facilement remarquer que la durée de maintien de l'échantillon dans le four de nitruration augmente la profondeur nitrurée qui est égale à 8.814, 12.465, 17.628 et 73.743 μm pour les durées de maintien de 1, 2, 4 et 70 heures respectivement. Les allures des courbes obtenues sont à celles trouvées par MARCENIAK [58].

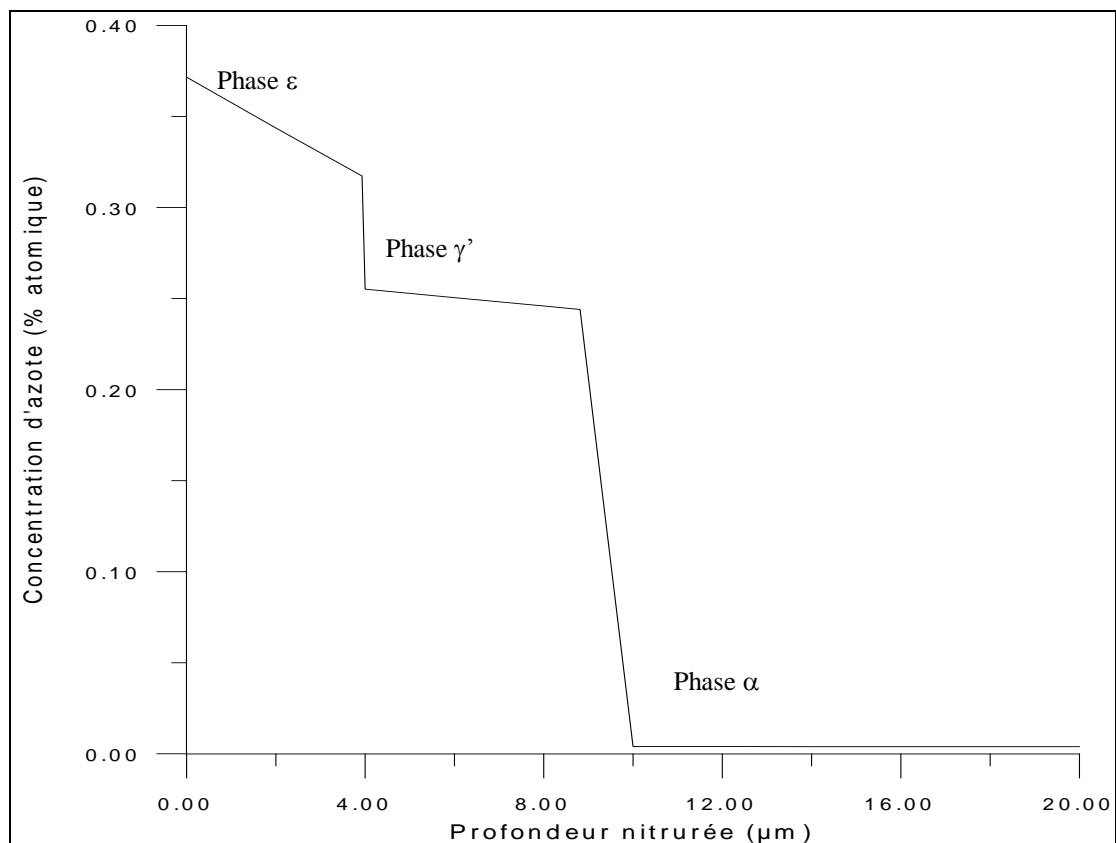


Fig.IV.3a : Evolution de la concentration d'azote en profondeur pour une durée de 1 heure à 570 °C et une concentration superficielle de 8.50 %.

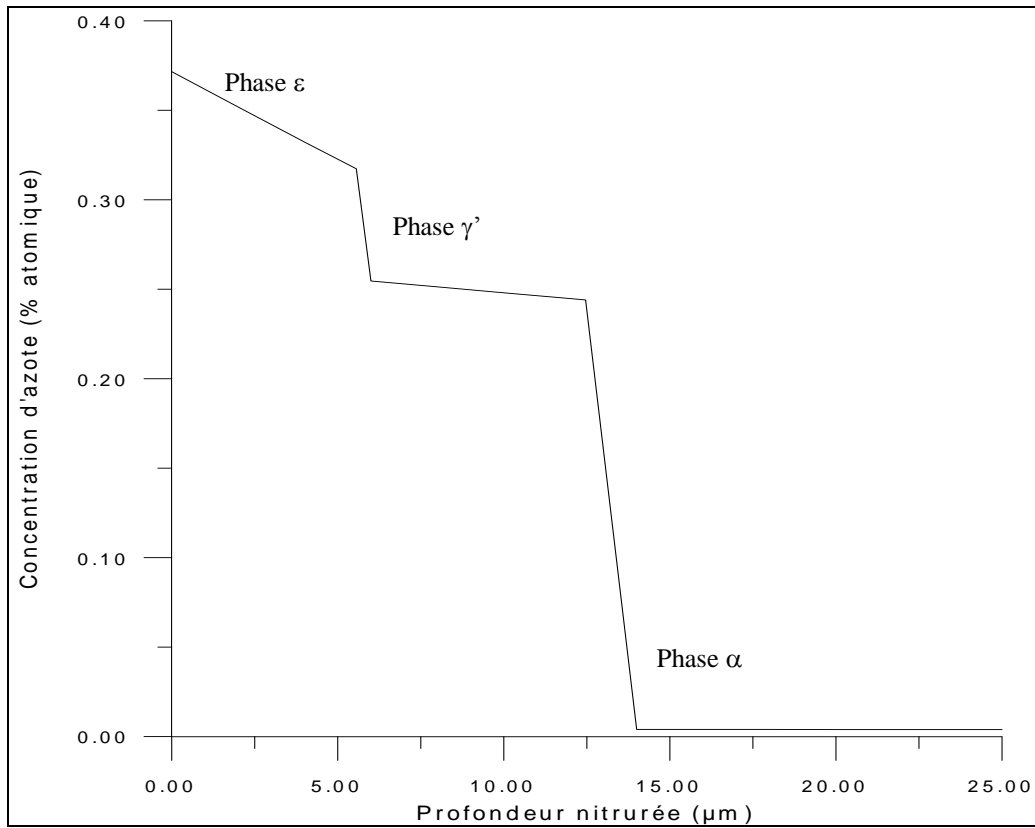


Fig. IV.3b : Evolution de la concentration d'azote en profondeur pour une durée de 2 heures à 570 °C et une concentration superficielle de 8.50 %.

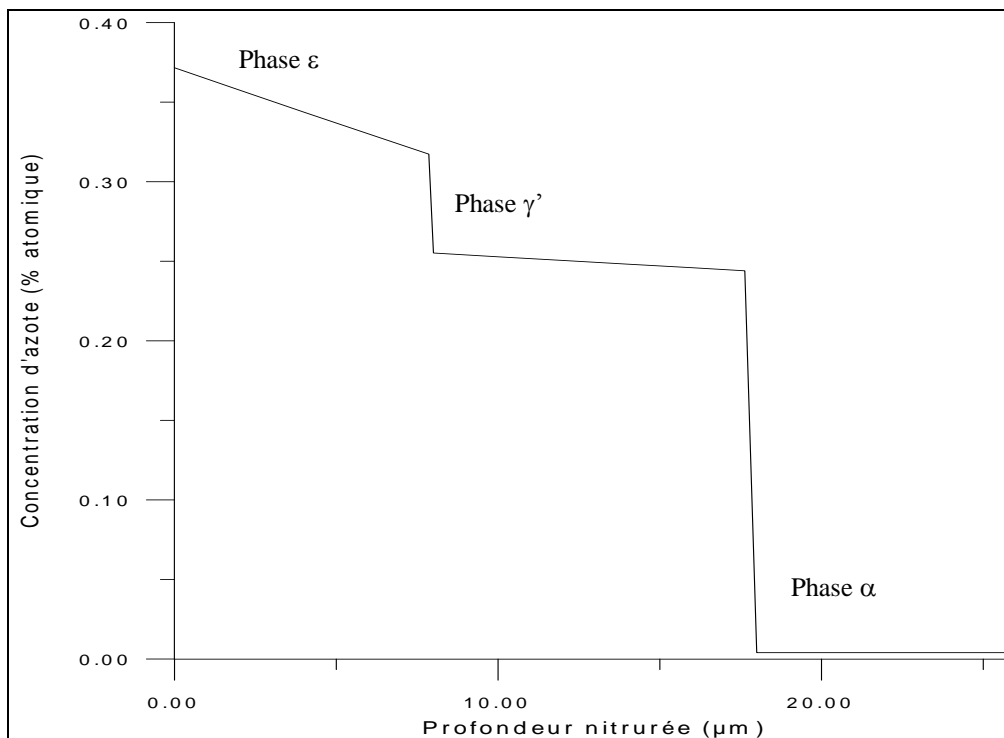


Fig. IV.3c : Evolution de la concentration d'azote en profondeur pour une durée de 4 heures à 570 °C et une concentration superficielle de 8.50 %.

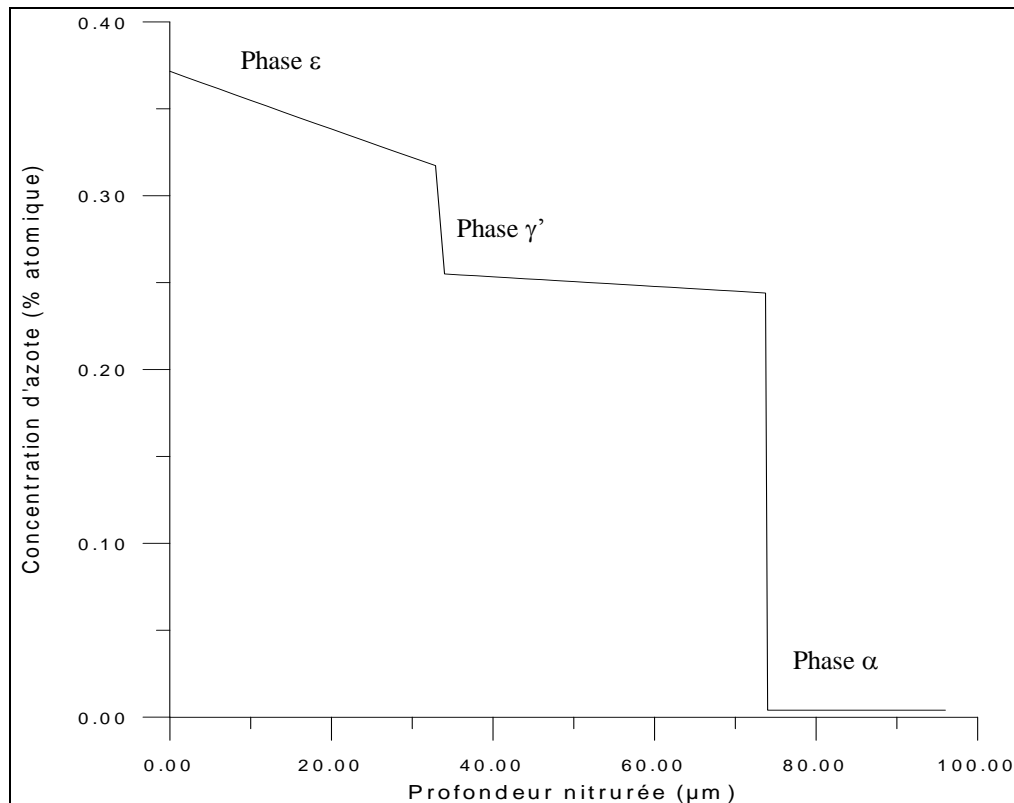


Fig. IV.3d : Evolution de la concentration d'azote en profondeur pour une durée de 70 heures à 570 °C et une concentration superficielle de 8.50 %.

IV.6.4 Cinétique de croissance des couches ϵ et γ'

a) Influence de la température sur les constantes cinétiques

Contrôler la cinétique de croissance des couches de nitrures ϵ et γ' est intéressant du fait des propriétés mécaniques importantes que présentent ces couches.

La croissance des couches de nitrures est un phénomène contrôlé par la cinétique de diffusion de l'azote dans le fer pur qui est thermiquement activé.

L'évolution des constantes cinétiques K_ϵ et $K_{\gamma'}$ en fonction de la température donne une information sur la croissance des couches. Le tableau IV.2 donne les valeurs de ces constantes en fonction de la température de nitruration pour une concentration superficielle en azote de 8.50%.

L'influence de la température de nitruration sur les constantes cinétiques K_ϵ et $K_{\gamma'}$ est illustrée sur la figure IV.4.

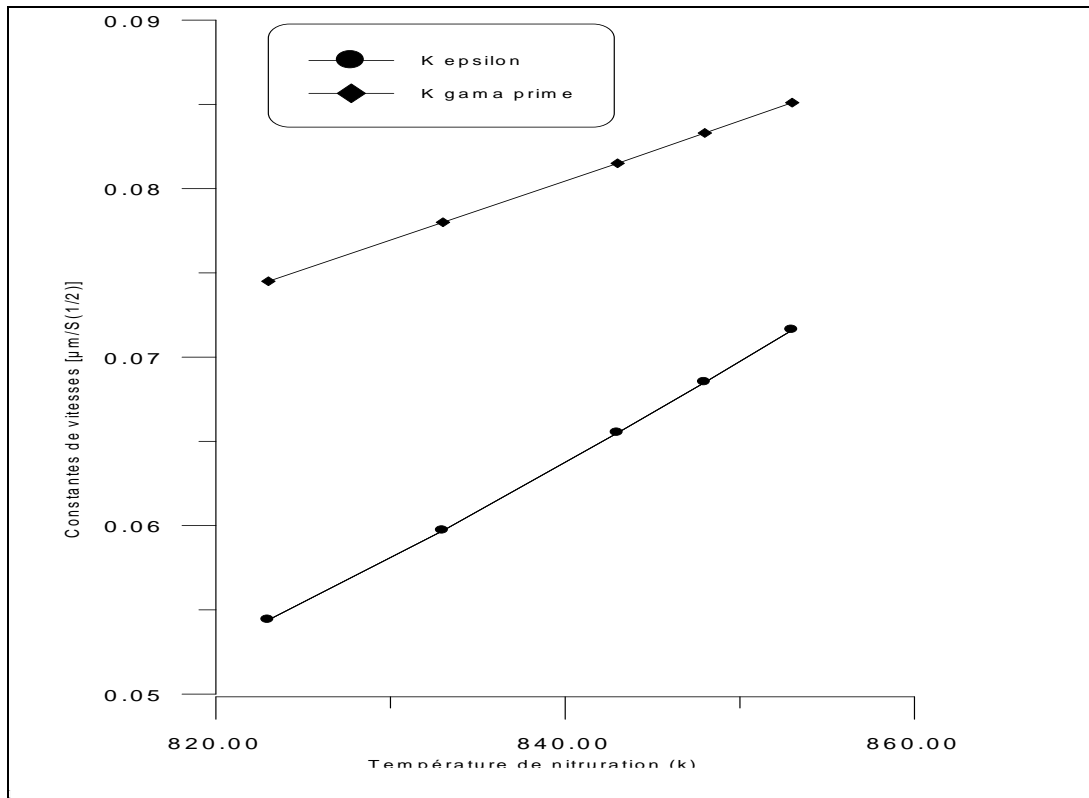


Fig. IV.4 : Evolution des constantes cinétiques K_{ϵ} et $K_{\gamma'}$ en fonction de la température.

Pour un temps de nitruration d'une heure, on calcule les vitesses d'avancement des interfaces (ϵ/γ') et (γ'/α) de l'équation IV.16 en fonction de la température. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.2.

T(K)	823	833	843	848	853
$V_{\epsilon/\gamma'}$ ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	0.000452	0.000497	0.000545	0.000566	0.000596
$V_{\gamma'/\alpha}$ ($\mu\text{m}/\text{sec}$)	0.00062	0.00065	0.000679	0.000691	0.000709

Tableau IV.2 Vitesses de déplacement des interfaces ϵ/γ' et γ'/α .

A partir des données de ce tableau, on trace la courbe de variation de la vitesse d'avancement des interfaces ϵ/γ' et γ'/α en fonction de la température pour une concentration superficielle massique en azote de 8.5%. On remarque que la vitesse d'avancement de l'interface γ'/α est supérieure à celle de l'interface ϵ/γ' , mais les deux vitesses augmentent en fonction de la température de traitement (figure IV.5).

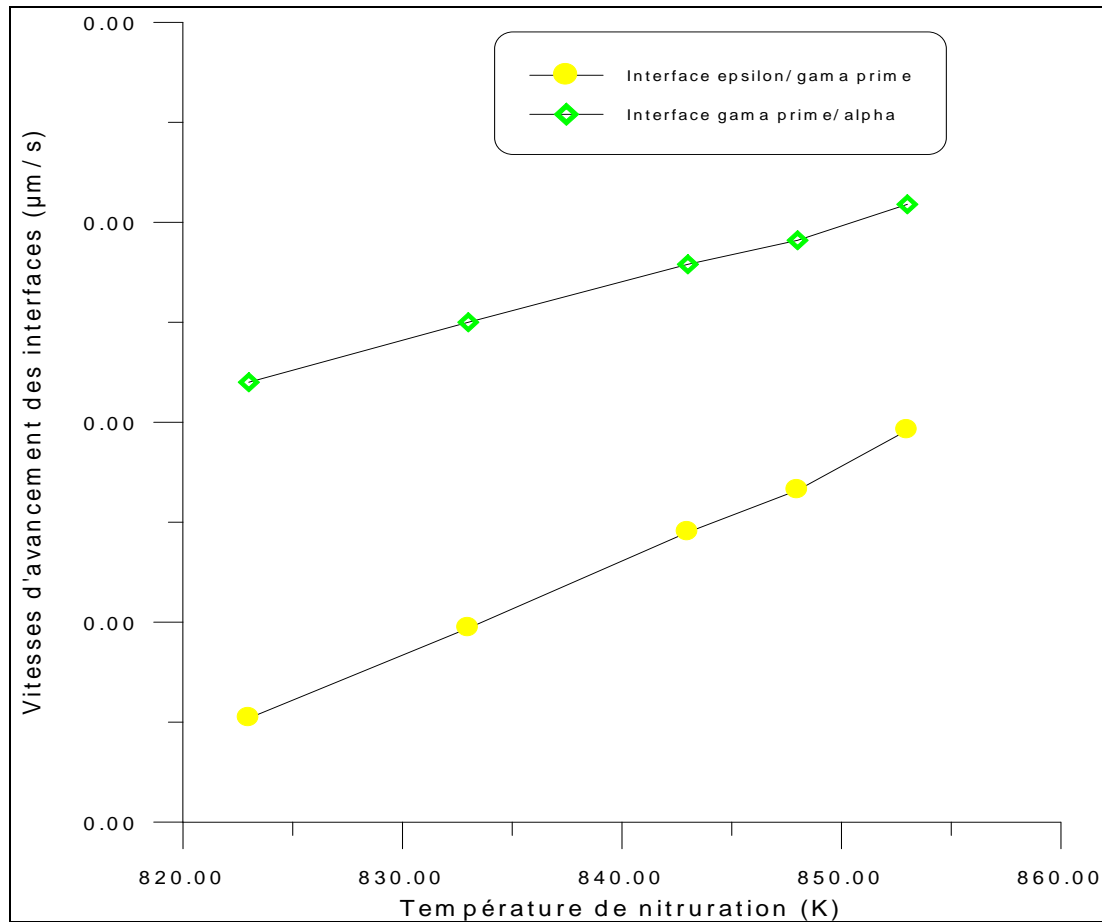


Fig. IV.5 : Evolution des vitesses d'avancement des interfaces (ϵ/γ') et (γ'/α) en fonction de la température.

La vitesse d'avancement de l'interface γ'/α est supérieure à celle de l'interface ϵ/γ' . Pour expliquer cela, on calcule les coefficients de diffusion de l'azote D^ϵ et $D^{\gamma'}$ dans les couches ϵ et γ' respectivement. Les valeurs de ces coefficients sont données dans le tableau IV.3.

Température (K)	823	833	843	848	853
D^ϵ (m^2/s). 10^{-14}	1.461	1.635	1.824	1.925	2.03
$D^{\gamma'}$ (m^2/s). 10^{-13}	2.469	2.861	3.392	3.676	3.979
$100(T_{\max} - T_{\min})/T_{\min} = 5.5\%$	$100[D_\epsilon(853) - D_\epsilon(823)]/D_\epsilon(823) = 61\%$				

Tableau IV.3 Valeurs des coefficients de diffusion dans les phases ϵ et γ' .

On remarque que le coefficient de diffusion D_ϵ est toujours inférieur à $D_{\gamma'}$ quelque soit la température et qu'un accroissement relatif de la température de 5.5% engendre une augmentation de 61% environ de D_ϵ .

b) Influence de la concentration superficielle sur les constantes cinétiques

La concentration superficielle en azote joue aussi un rôle dans la cinétique de croissance des nitrures ϵ et γ' .

Les figures IV.6 et IV.7 expriment la variation des constantes cinétiques K_ϵ et $K_{\gamma'}$ en fonction de la concentration superficielle en azote. On remarque que K_ϵ augmente et $K_{\gamma'}$ diminue avec l'augmentation de la concentration superficielle en azote. L'augmentation de K_ϵ est due au fait que l'augmentation de la concentration superficielle en azote accroît la quantité d'azote diffusant dans l'échantillon du fer pur alors, il y a tendance à la formation du nitrure ϵ qui est plus stable thermodynamiquement que le nitrure γ' vers des valeurs de concentration superficielle élevées [60], ce qui est conforme aux prévisions du diagramme d'équilibre Fe-N.

Lors de la diffusion de l'azote en profondeur, une grande quantité est combinée au fer pour former d'abord le nitrure ϵ suivi de la formation du nitrure γ' , l'autre quantité restante continue à diffuser à l'intérieur du substrat de sorte que la teneur d'azote à l'interface ϵ/γ' soit plus grande qu'à l'interface γ'/α , ce qui se traduit par une diminution graduelle du gradient chimique de l'azote depuis la surface jusqu'au cœur de la matrice ferritique.

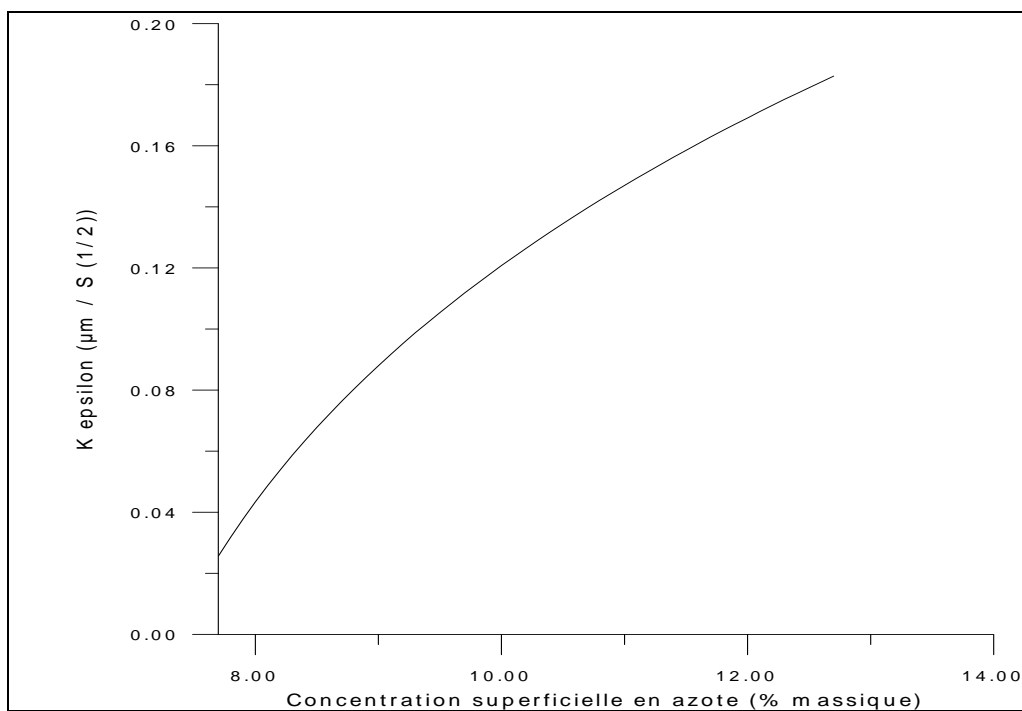


Fig. IV.6 : Evolution de la constante cinétique K_ϵ en fonction de la concentration superficielle d'azote.

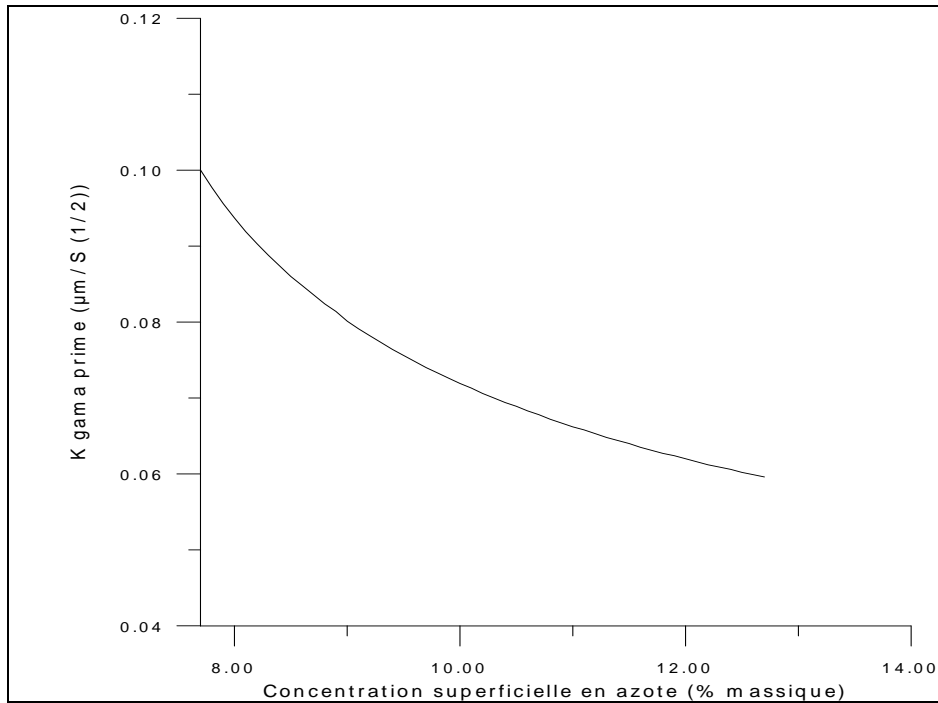


Fig. IV.7 : Evolution de la constante cinétique $K_{\gamma'}$, en fonction de la concentration superficielle d'azote.

c) Influence du temps de traitement sur l'épaisseur des couches

La figure IV.8 représente les résultats donnés par le modèle analytique de la position des interfaces ϵ/γ' et γ'/α en fonction du temps, pour des conditions du titre massique constant en surface pour une température de 570°C , en imposant un titre massique de 8.5% en surface.

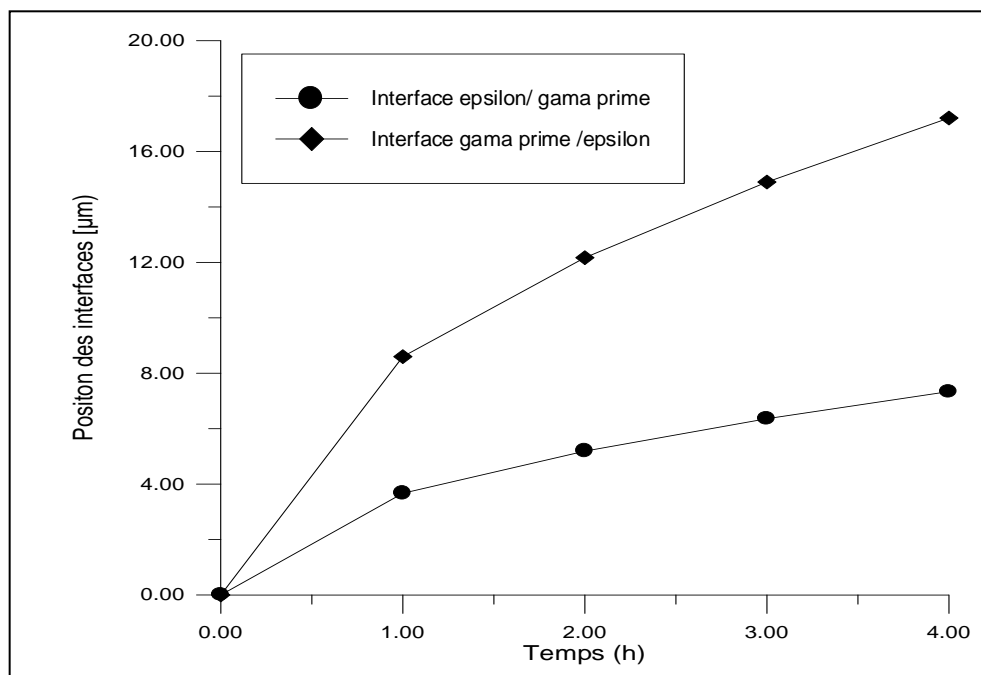


Fig. IV.9 : Position des interfaces ϵ/γ' et γ'/α en fonction du temps de traitement pour une température de 570°C et une concentration superficielle en azote de 8.5 (% massique). 98

A Partir de la figure IV.8, on peut facilement confirmer que la croissance des couches suit une loi parabolique en fonction du temps de traitement c'est à dire qu'elle est proportionnelle à la racine carrée du temps.

IV.7 Comparaison entre les modèles analytique et numérique et l'expérience

Pour s'assurer de la validité de nos résultats, on les compare à des résultats expérimentaux obtenus par TORCHANE et numériques tirés de la référence [41]. Le tableau IV.4 donne l'épaisseur des couches ε et γ' en fonction de la concentration superficielle en azote, et cela par application du modèle présenté et par des expériences réalisées par TORCHANE, pour des durées de traitement différentes.

La figure IV.9 représente les positions des interfaces ε/γ' et γ'/α en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations superficielles en azote obtenues par voie expérimentale par TORCHANE et al. [27] , ainsi que celles calculées à partir du modèle analytique [52] et celles déterminées au moyen du modèle numérique [61].

On a également tracé la courbe de la figure IV.10 illustrant la variation du rapport $e_\varepsilon/e_{\gamma'}$ des épaisseurs des couches ε et γ' . A partir de cette courbe, on remarque que pour une concentration de 8.87% en azote, ce rapport devient égal à un et pour des teneurs supérieures à 8.87%, l'épaisseur de la couche ε est supérieure à celle de γ' . On constate que les modèles analytique et numérique sont bien vérifiés dans l'intervalle de composition 5.50 à 5.75 %, correspondant au domaine de stabilité de la phase γ' . Pour des titres massiques compris entre 7.35 et 9.5%, nos résultats sont conformes à ceux trouvés expérimentalement [27]. Dans ce deuxième intervalle, le rapport entre l'épaisseur de la couche ε et celle de la couche γ' croît en fonction du titre massique en azote imposé en surface. Au-delà d'une teneur égale à 9.5 % en poids d'azote, nous constatons un écart important entre les résultats théoriques et expérimentaux, ce qui est attribué à notre sens à certains phénomènes physiques se produisant lors de la nitruration tels que la précipitation des nitrures de fer, le durcissement structural et la genèse des contraintes résiduelles de compression. La figure IV.10 nous permet aussi de vérifier que la croissance des couches est proportionnelle à la racine carrée du temps du fait que la position des interfaces suit une loi parabolique en fonction du temps.

T (mn)	Concentration superficielle en azote (%)			Epaisseur des couches (μm)								
				$\varepsilon + \gamma'$			ε			γ'		
	exp.	ana.	num.	exp.	ana.	num.	exp.	ana.	num.	exp.	ana.	num.
240	9.45	9.50	9.50	20.85	20.76	20.68	12.15	11.82	11.83	8.70	8.94	8.85
240	8.48	8.50	8.50	17.10	17.40	17.56	7.75	7.62	7.62	9.35	9.78	9.95
240	7.90	8.00	7.90	15.71	15.96	15.30	4.60	4.92	4.23	11.10	11.04	11.17
240	5.65	5.65	5.65	--	--	--	--	--	--	9.15	9.36	9.26
45	9.52	9.50	9.50	9.50	8.99	8.99	5.50	5.12	5.15	4.00	3.87	3.84
5	9.80	10.5	9.80	2.70	3.36	3.16	--	2.18	1.90	--	1.18	1.26

Tableau IV.4 Epaisseurs des couches γ' et ε pour une concentration superficielle en azote et une durée de traitement données.

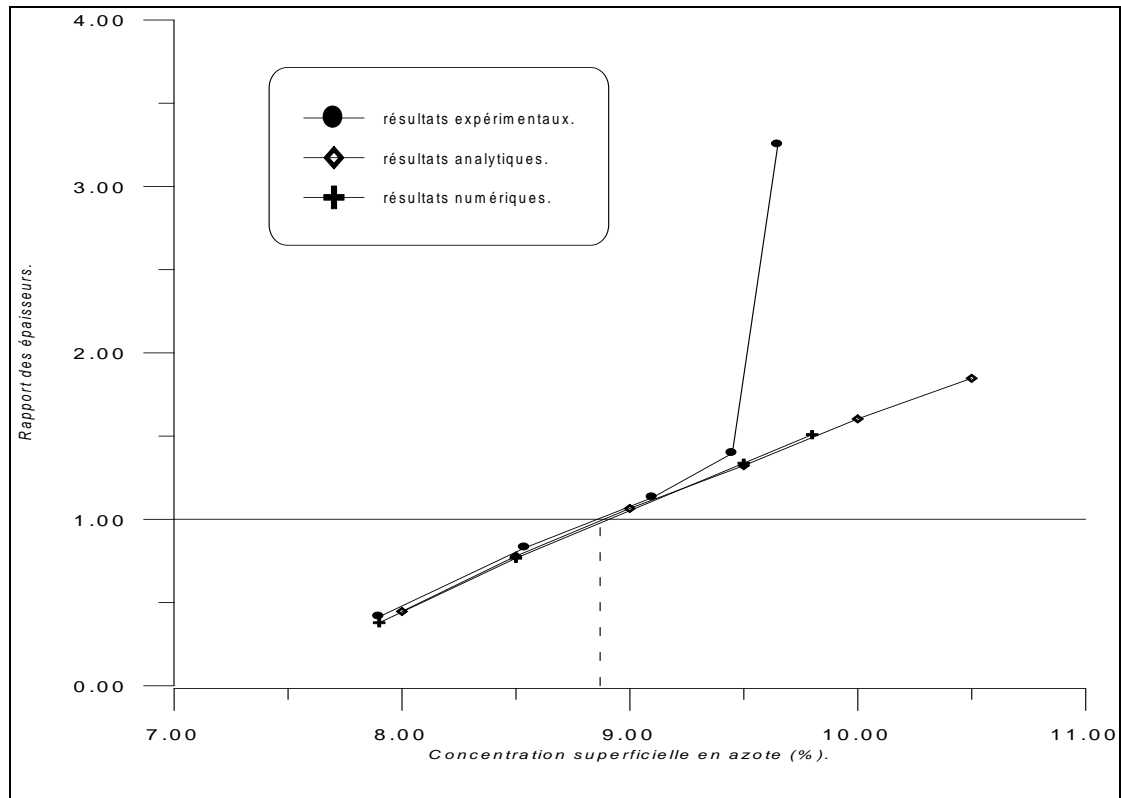


Fig. IV.10 : Evolution des proportions des couches en fonction de la concentration superficielle en azote.

IV.8 Nitruration des alliages synthétiques binaires ferreux

IV.8.1 Introduction

Le modèle présenté dans le cas de la nitruration du fer pur ne peut être applicable aux alliages binaires du fait qu'il ne prend pas en compte la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage.

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la diffusion de l'azote [51,62,63] avec une prédiction du profil de concentration de l'azote dans la ferrite, sans tenir compte de la précipitation des nitrures dans le cas de la nitruration des aciers alliés ou des alliages binaires. La précipitation étant le principal phénomène conduisant au durcissement des pièces nitrurées, son incorporation dans le modèle de diffusion est une nécessité.

Selon le diagramme d'équilibre Fe-N, la solubilité limite de l'azote dans la phase α est de l'ordre de 0.1 % en poids. Par contre, dans notre cas, au cours de la nitruration des alliages binaire Fe M (M = Cr, Mo ou V), la solubilité de l'azote est bien supérieure à celle prévue par le diagramme d'équilibre Fe-N. Ce résultat ne peut être expliqué par le modèle de diffusion précédent.

Dans le modèle que nous allons présenter, les lois classiques de diffusion seront modifiées pour pouvoir considérer les transformations de phases.

Pour la modélisation des transformations de phases en fonction de l'élément d'addition dans le cas de la nitruration des alliages binaires ferreux, nous avons utilisé le logiciel Thermocalc. Dans la simulation de la diffusion, il est possible de relier les données thermodynamiques au processus de diffusion.

IV.8.2 Le modèle de diffusion-précipitation

La simulation de la diffusion de l'azote dans la matrice ferritique peut se faire en deux parties :

1. Modélisation de l'interaction de l'azote et la surface du métal pour tenir compte des réactions chimiques entre le gaz de nitruration et la matrice ferritique dans le but d'estimer le flux superficiel d'azote.
2. L'approche mathématique de la diffusion de l'azote complétée par la formation des nitrures en utilisant la méthode des différences finies.

IV.8.3 Calcul du flux superficiel d'azote

La connaissance du flux superficiel d'azote est indispensable afin d'avoir les conditions aux limites des équations de diffusion. Pour calculer la masse transférée à travers l'interface gaz-solide, il faut connaître la cinétique des réactions dans le gaz et l'interaction entre le métal et l'ammoniac.

La réaction chimique principale est donnée par la dissociation de l'ammoniac en azote et hydrogène :



Le carré du potentiel nitrurant τ^2 peut être calculé par la relation :

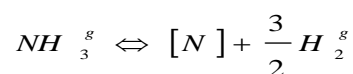
$$\tau^2 = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3} \dots\dots\dots (IV .a)$$

En effet, le potentiel d'azote est comme la température et le temps de nitruration, un paramètre fondamental du processus utilisé en industrie pour l'optimisation du procédé.

Avec la connaissance des réactions chimiques à l'interface gaz-solide, la relation entre ce paramètre et le flux superficiel d'azote peut être déterminée.

IV.8.4 Gain massique en azote

L'interaction entre l'ammoniac et le métal peut être décrite en supposant un système fermé à une dimension dans un équilibre thermodynamique. La réaction simplifiée à l'interface est donnée par :



En effet, cette réaction peut être décomposée en plusieurs stades. Le flux « J » d'azote est donné par la relation suivante [64] :

$$- D_N^\phi \frac{\partial w_N}{\partial x} = \beta_N \ln \frac{\pi_N}{\pi_N(w_N, T)} \dots \dots \dots (IV .b)$$

Où D_N^ϕ est le coefficient de diffusion de l'azote dans la phase ϕ .

IV.8.5 Simulation de la diffusion

La modélisation du phénomène de diffusion et la formation des précipités est basée sur la méthode des différences finies.

IV.8.5.1 Méthode des différences finies

Le point de départ du modèle de diffusion est la deuxième loi de Fick qui est résolue en utilisant la méthode des différences finies basée sur une grille à deux dimensions de points en distance x_i et en temps t_j .

La teneur de l'élément diffusant (l'azote), $W_N(x, t)$ est calculée par l'équation de diffusion de base en supposant que la concentration de l'azote n'influe pas sur le coefficient de diffusion effectif $\overline{D_N}$.

En effet, le coefficient de diffusion $\overline{D_N}$ peut être corrigé par un facteur f_l qui tient compte de la morphologie, de la taille, de la distribution et de la fraction massique des précipités.

Une bonne approximation du facteur de correction est donnée par le carré de la fraction massique de la phase α . Le coefficient de diffusion effectif peut être alors écrit de la manière suivante :

$$\overline{D_N} = w_{\alpha / Fe}^2 D_N \dots \dots \dots (IV .c)$$

L'équation IV.b peut être écrite dans le cas d'une géométrie plane et une discrétisation régulière en distance et dans le temps comme :

$$w_z(i, j+1) = \lambda_z [w_z(i-1, j) - 2w_z(i, j) + w_z(i+1, j)] + w_z(i, j) \dots (IV .d)$$

Où $\lambda_z = \frac{\Delta t \overline{D_z}}{\Delta x^2}$ doit être inférieure à 0.5 pour que l'algorithme de calcul converge.

IV.8.5.2 Modélisation de la précipitation des nitrures

La modélisation de la précipitation des nitrures utilise des calculs thermodynamiques pour déterminer les fractions massiques des phases en fonction de la fraction massique d'azote. Les calculs thermodynamiques sont obtenus par le Thermocalc et seront connectés au programme de calculs de la diffusion. Le programme est fait sous le langage de programmation ObjectAda. Il donne l'excès d'azote dans la ferrite qui nous permettra de tracer les profils de concentration d'azote en fonction de la profondeur ainsi que les fractions massiques des phases formées en fonction de la profondeur et de la fraction massique d'azote.

Considérons l'éniesième pas de calcul, l'évolution de la fraction massique d'azote dans la ferrite $w_N^{\alpha-Fe}$ est déterminée en utilisant l'équation IV.c et la nouvelle fraction massique dans la ferrite $w_N^{\alpha-Fe}$ peut être calculée. Avec la nouvelle valeur de la concentration d'azote w_N^T , un calcul thermodynamique est fait en utilisant le Thermocalc pour donner les nouvelles fractions massiques des phases et la composition des éléments dans la ferrite $w_N^{\alpha-Fe}$.

En résumé, l'équation principale est :

$$w_N^T(i, j+1) = w_N^T(i, j) + \overline{w_N^{\alpha-Fe}}(i, j) - w_N^{\alpha-Fe}(i, j)$$

$$w_N^{\alpha-Fe}(i, j+1) = T_c[w_N^T(i, j)] \dots (IV.e)$$

T_c est la fonction exécutable Thermocalc pour modéliser les transformation de phases et calculer la nouvelle fraction massique de l'élément diffusant (l'azote) dans la matrice.

La modélisation du phénomène de diffusion se fait à l'équilibre thermodynamique.

IV.9 Présentation des résultats

Nous avons appliqué le modèle présenté antérieurement pour la nitruration des alliages binaires Fe-M (M = Cr, Mo ou V). Les conditions imposées sont les suivantes:

- ✓ Coefficient de diffusion de l'azote dans la ferrite : $4.3 \cdot 10^{-8}$ cm²/s
- ✓ Concentration d'azote en surface : 8.50 %
- ✓ Concentration à cœur en azote : 0.02%
- ✓ Temps de nitruration : 70 heures
- ✓ Température de nitruration : 570 °C
- ✓ Profondeur maximale : 0.1 cm
- ✓ Pas de discrétisation de la profondeur : 200
- ✓ Conditions aux limites : C(z=0)=0
- ✓ Coefficient de diffusion : Variable
- ✓ Flux : Constant
- ✓ Taux d'ammoniac résiduel : 30%.

Pour l'exploitation des résultats donnés par le modèle, nous avons tracé le profil de concentration d'azote en fonction de la profondeur pour différents alliages. Pour illustrer l'influence du taux de l'élément d'addition, nous avons déterminé le profil de concentration de l'azote pour les alliages Fe-Cr et Fe-Mo à 1 et 2% et pour l'alliage Fe-V à 0.5 et 1%V. Les résultats sont portés sur les figures IV.11 à IV.16.

Pour établir ces profils, nous avons en premier lieu introduit nos systèmes dans le Thermocalc en précisant la température, la pression, les pourcentages en éléments d'addition

et en azote afin de déterminer les fractions massiques de toutes les phases et l'activité d'azote. Ces résultats sont par la suite introduits dans le programme de calcul.

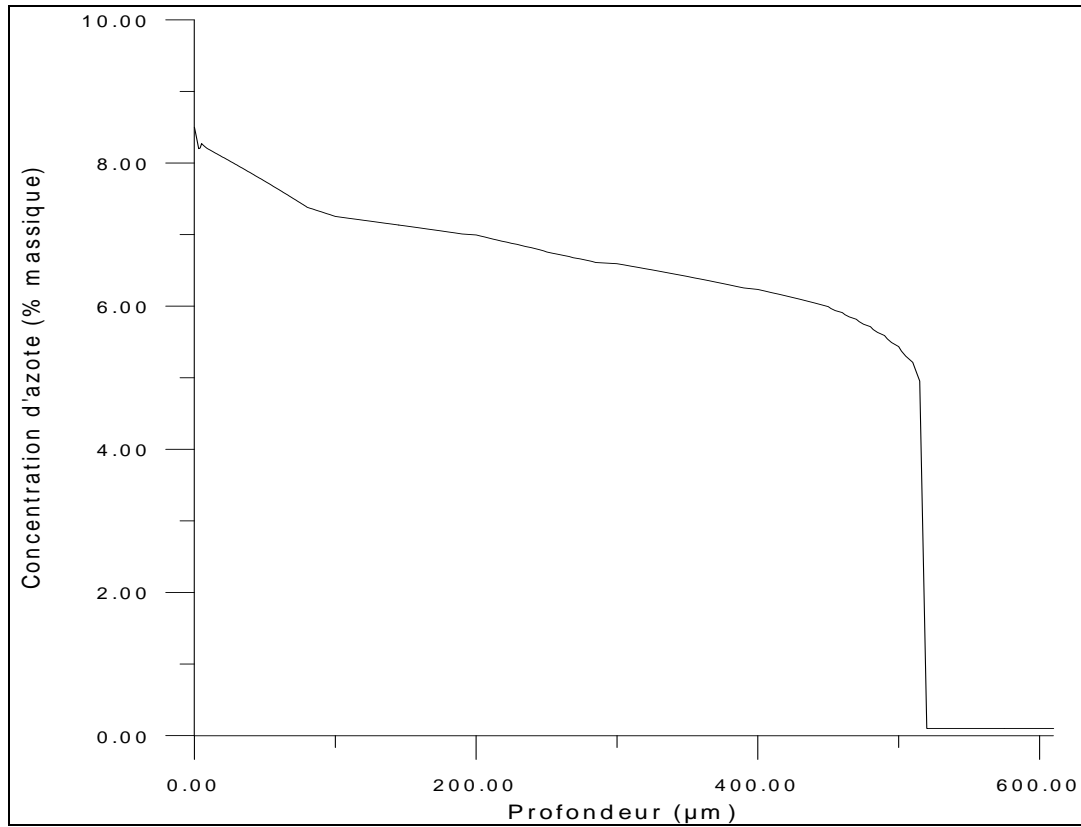


Fig. IV.11 : Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-Cr à 1%Cr.

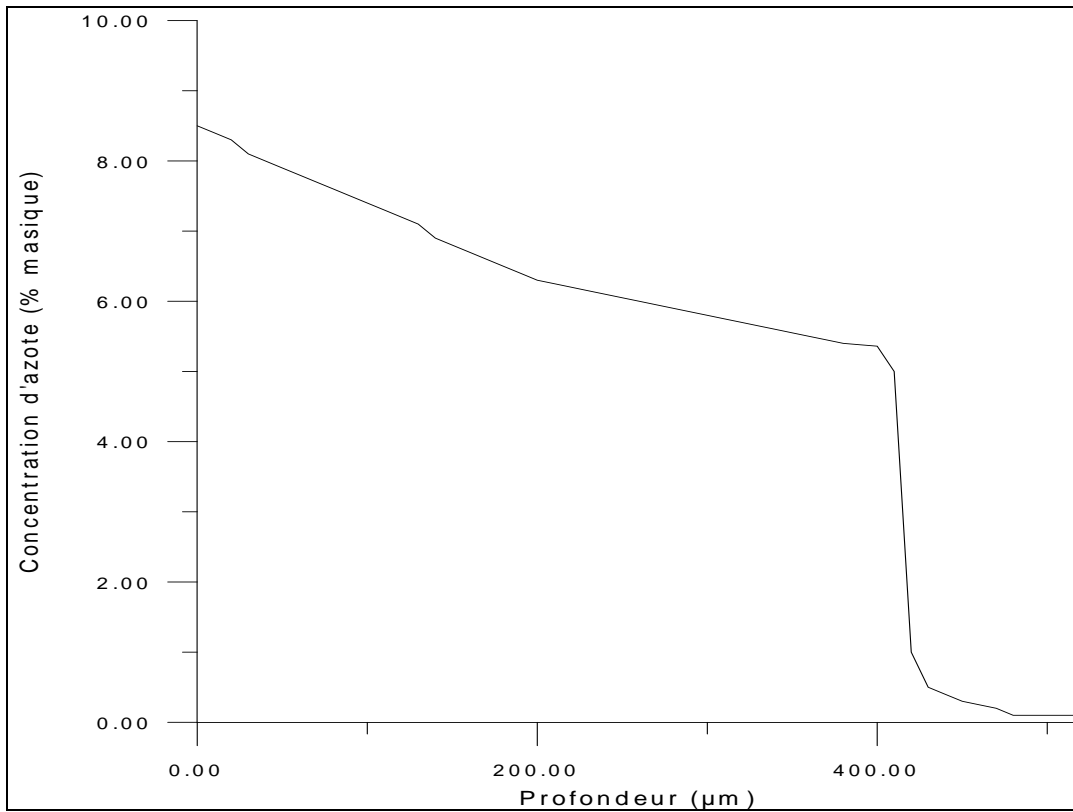


Fig. IV.12 : Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-Cr à 2%Cr.

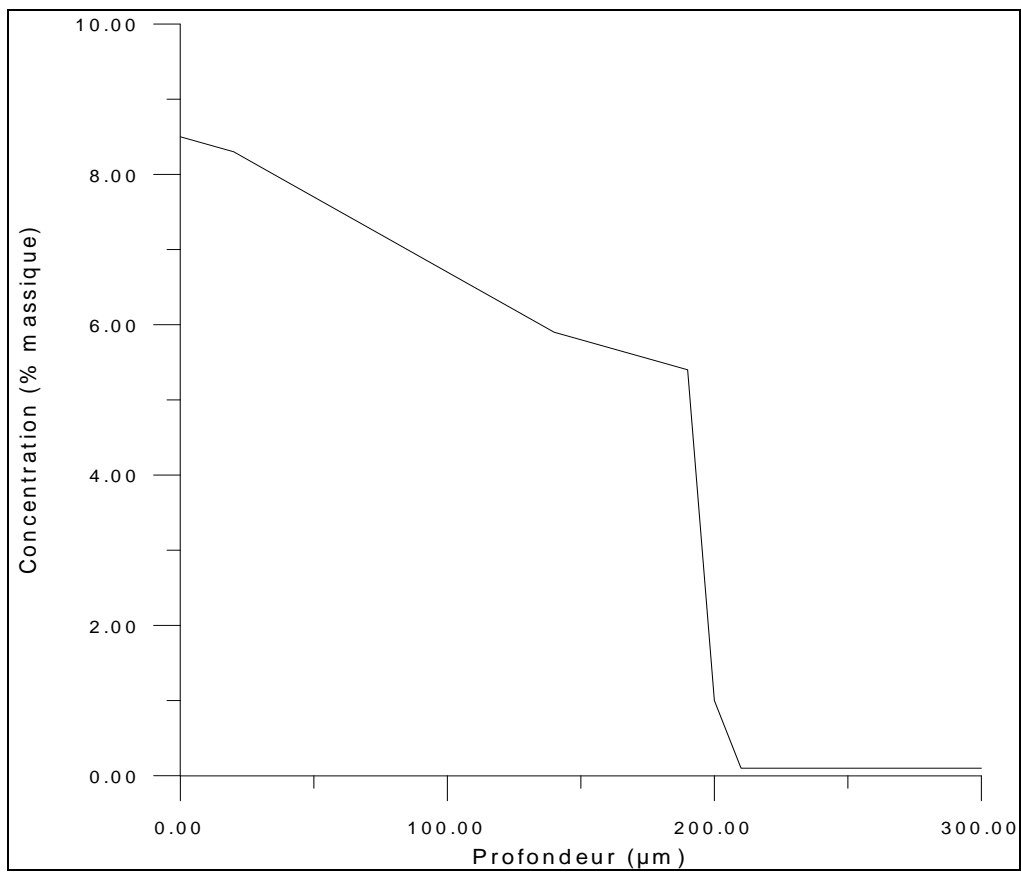


Fig. IV.13 : Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-Mo à 1%Mo.

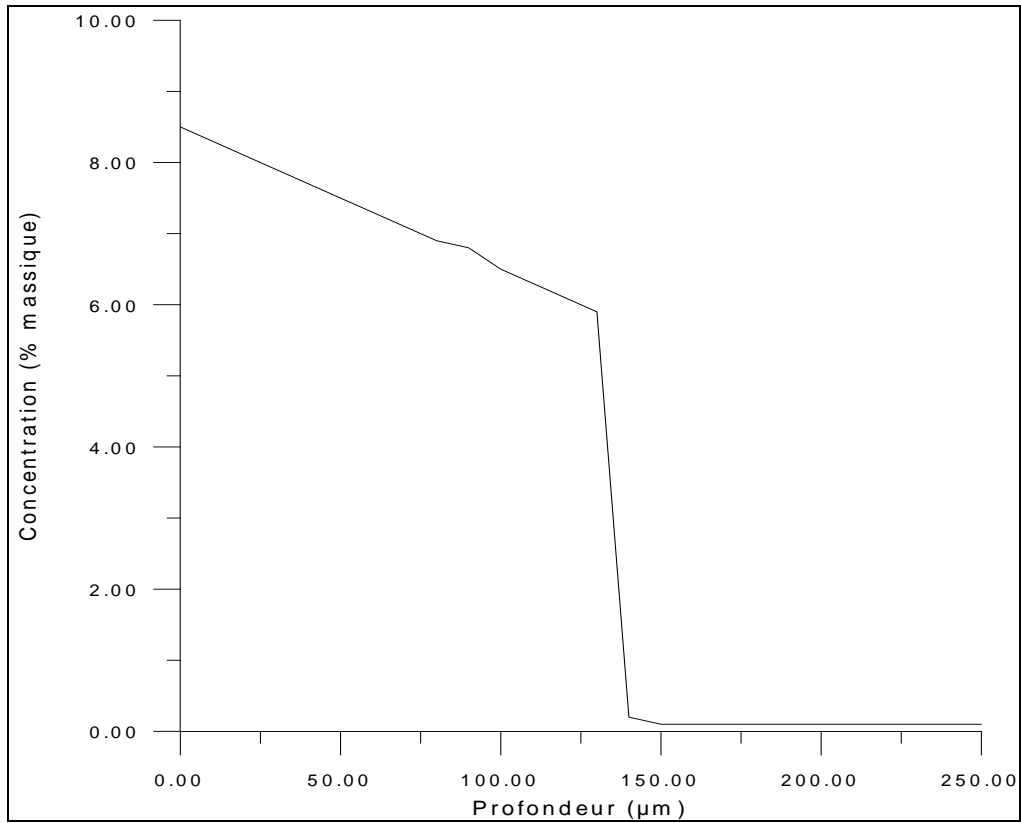


Fig. IV.14 : Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-Mo à 2% Mo.

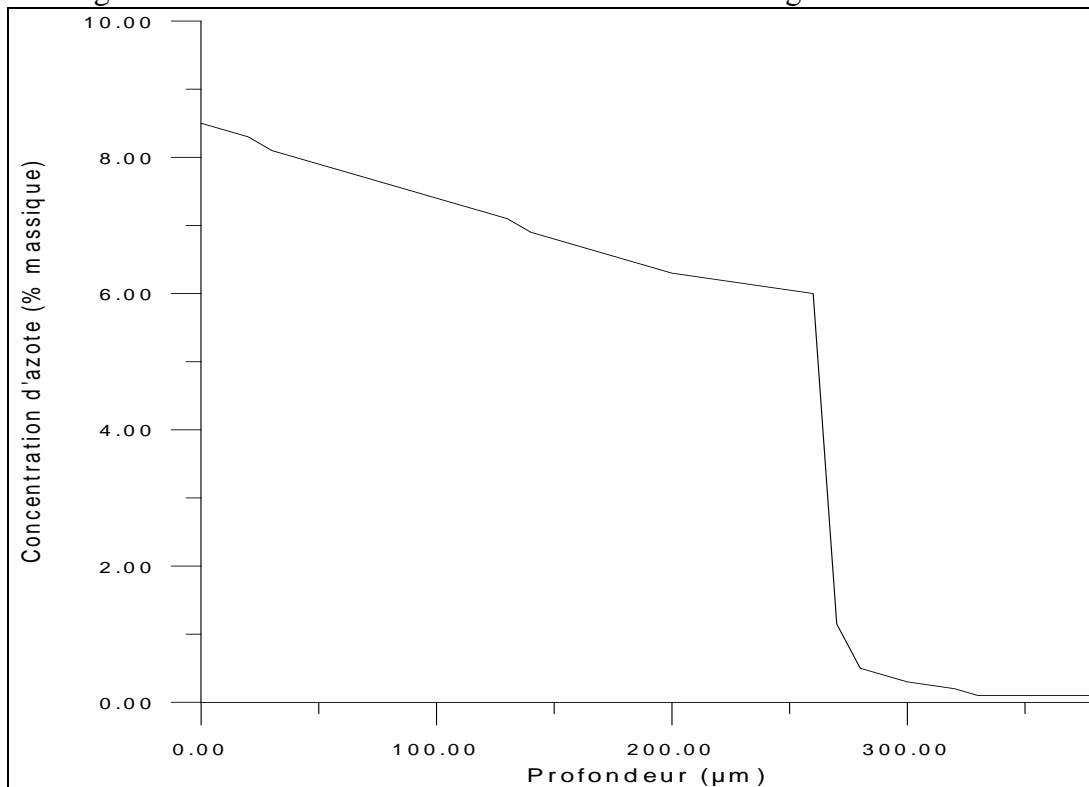


Fig. IV.15 : Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-V à 0.5% V.

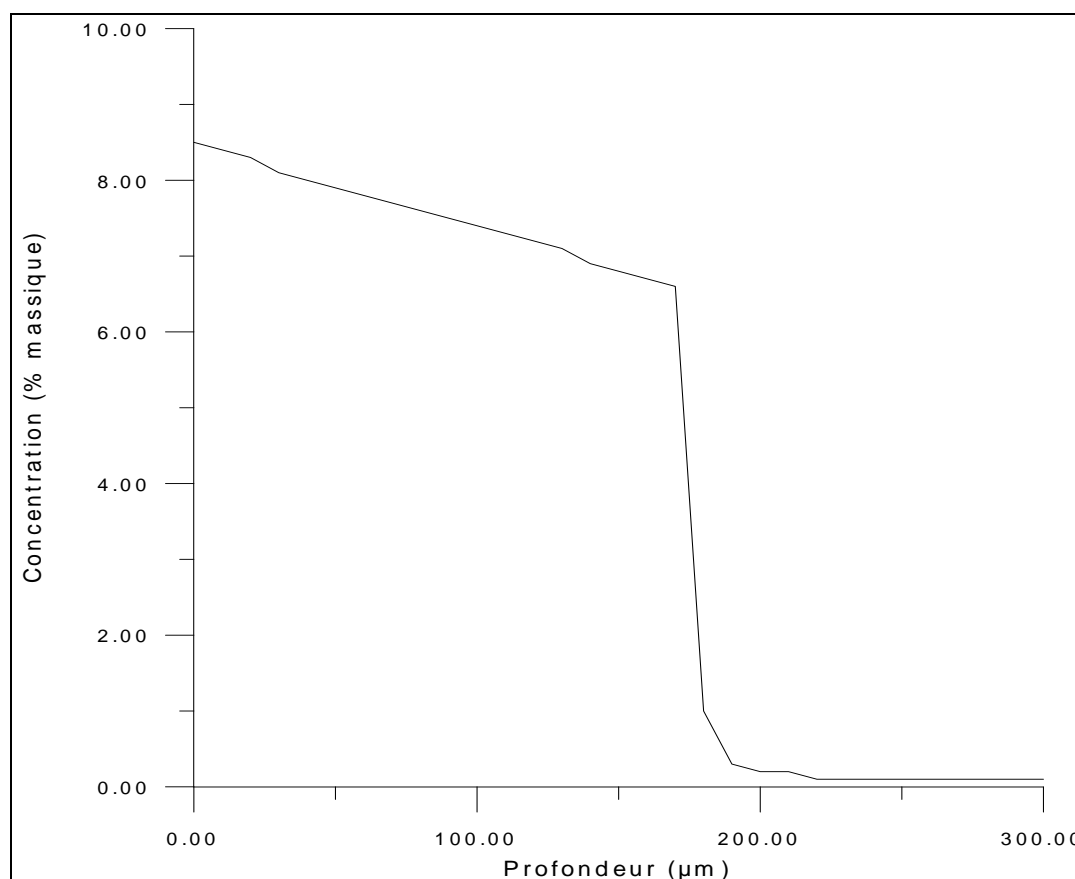


Fig. IV.16 : Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-V à 1% V.

D'après ces courbes, nous pouvons constater que l'augmentation du taux de l'élément d'alliage conduit à une diminution de l'épaisseur de la couche nitrurée. Les épaisseurs des couches nitrurées sont calculées à partir de ces courbes. Elles représentent la profondeur à laquelle l'excès d'azote est égal à la teneur initiale de l'alliage, elles sont résumées pour les différents alliages en fonction du taux de l'élément d'addition dans le tableau IV.4.

Alliage	Taux de l'élément d'addition (%)	Epaisseur (µm)
Fe-Cr	1	520
	2	415
Fe-V	0.5	270
	1	215
Fe-Mo	1	190
	2	150

Tableau IV. 4 : Epaisseurs des couches nitrurées pour les différents alliages.

IV.10 Interprétations

IV. 10.1 Système Fe-Cr

La présence de l'excès d'azote dans les alliages Fe-Cr nitrurés est reporté dans plusieurs références [19,20,21,67]. Lors de la nitruration du fer pur, l'azote occupe les sites interstitiels octaédriques du réseau cubique centré de la ferrite. Dans la nitruration des alliages binaires Fe-Cr, les atomes d'azote peuvent se combiner avec les atomes de chrome pour former des précipités cohérents qui sont les nitrures CrN par une précipitation continue qui succède à une précipitation discontinue débutant au premier stade de nitruration en proche surface [68,69]. Comme conséquence de ce phénomène, la quantité de l'excès d'azote sera fonction du temps de traitement.

Les tracés des profils de concentration d'azote en fonction de la profondeur, nous permettent d'estimer les épaisseurs des couches nitrurées en vue de les comparer à celles obtenus expérimentalement. Nous remarquons que l'épaisseur de la couche nitrurée est plus grande pour l'alliage Fe-Cr que pour les autres pour une même teneur de l'élément d'addition. L'influence de l'élément d'addition est bien mise en évidence par ces courbes. L'augmentation du taux de l'élément d'addition Cr conduit à une chute de l'épaisseur de la couche nitrurée. Ce qui s'explique par la formation des différents nitrures qui par conséquent constituent une barrière à la diffusion de l'azote. A la température de traitement définie qui est de 570°C, et d'après la référence [70] ainsi que notre étude sur la stabilité thermodynamique des phases pour le système Fe-Cr [48] le nitrure CrN est celui qui se forme le premier car il est plus stable thermodynamiquement que le nitrure Cr₂N.

IV.10.2 Système Fe-Mo

Au cours de la nitruration des alliages Fe-Mo, comme pour les alliages Fe-Cr, le phénomène d'excès d'azote est toujours présent suite à la diffusion de ce dernier. L'azote après sa diffusion à travers l'interface gaz-solide, peut soit occuper les sites octaédriques de la matrice ferritique, soit former des nitrures avec le molybdène ou encore être absorbé à l'interface nitrure-matrice. Pour cela, un excès d'azote dans la matrice est inévitable. Le tracé de cet excès en fonction de la profondeur est donné sur les figures IV.13 et IV.14. Nous remarquons sur ces figures que l'épaisseur de la couche nitrurée diminue lorsque le taux de molybdène augmente. En effet, pour une teneur de 1% de Mo elle est de 190 µm qui devient 150µm à 2% de molybdène. Donc cet élément joue un rôle défavorable pour la diffusion de l'azote par suite de la formation du nitrure Mo₂N qui entrave la diffusion. Nous remarquons que l'épaisseur de la couche nitrurée pour 1% de molybdène est très inférieure à celle obtenue pour un alliage Fe-Cr de même teneur (1% en chrome) ce qui s'explique par une diffusion plus facile de l'azote dans le cas où l'alliage serait à base de chrome que quand il est à base de molybdène. Par conséquent, les nitrures de molybdène sont plus fins que ceux de chrome. Aussi, le volume molaire du nitrure de chrome CrN est plus grand que celui de Mo₂N donc l'épaisseur de la couche nitrurée serait plus grande pour le cas du chrome car il y a un gonflement dû à la différence de volume.

IV.10.3 Système Fe-V

Comme pour les deux alliages précédents, la nitruration de l'alliage Fe-V conduit à un excès d'azote dans la matrice. Les figures IV.15 et IV.16 représentent les profils d'azote en fonction de la profondeur à 0.5 et 1%V respectivement. L'allure de ces figures est confirmée par SUN et al.[56]. Le pourcentage d'azote diminue depuis la surface jusqu'au cœur de la pièce où le taux d'azote devient égal à la teneur initiale de l'alliage. L'épaisseur de la couche nitrurée diminue en fonction du taux de vanadium ; elle est égale à 270 μm pour un alliage contenant 0.5% V et elle est de 215 μm pour un alliage contenant 1% V. Nous remarquons que pour 1%V, l'épaisseur de la couche nitrurée est supérieure à celle d'un alliage Fe-Mo à 1%Mo et inférieure à celle obtenue pour un alliage Fe-Cr à 1%Cr.

IV.11 Conclusion

L'étude du phénomène de diffusion a été abordée pour le cas du fer pur par utilisation d'un modèle mathématique relatif à la croissance des couches nitrurées par une approche analytique et dans le cas des alliages binaires, un modèle de diffusion plus complexe que le premier permet de coupler entre le phénomène de diffusion de l'azote et la précipitation, il a été résolu par l'emploi de la technique des différences finies.

Le modèle de diffusion appliqué au fer pur nitruré a permis de prévoir :

- La loi d'évolution du gain de l'échantillon du fer pur en fonction de la durée de traitement pour une température donnée ;
- L'évolution des épaisseurs des couches formées en fonction du temps ;
- Le profil de concentration de l'azote dans les couches formées ;
- La vitesse de croissance des nitrures de fer.

Les courbes qui représentent la variation de l'épaisseur des couches ε et γ' en fonction de la racine carrée du temps de traitement sont des droites passant par l'origine des abscisses. De ces courbes, on peut déduire que :

- Le début de la réaction de surface ne présente pas d'étapes transitoires ;
- Au niveau des interfaces ε/γ' et γ'/α , les équilibres chimiques sont bien établis ;
- La loi de croissance des couches ε et γ' est parabolique ;
- La cinétique est contrôlée par le phénomène de diffusion .

Les différents résultats obtenus par l'application du modèle permettent de conclure que :

- La croissance des couches est très sensible à la variation de la concentration superficielle en azote,
- La concentration d'azote en surface influe sur la proportion relative des couches ε et γ' pour une durée et une température fixées. Pour la valeur de 8.87% en poids de la concentration d'azote en surface, on aura l'égalité entre les épaisseurs de ces couches.

Au-delà de cette valeur, l'épaisseur de la couche ε est supérieure à celle de γ' .

Le modèle proposé présente des limitations car il ne prend pas en considération l'effet de la précipitation des nitrures de fer qui constitue une entrave effective à la diffusion de l'azote au-delà d'une certaine profondeur de diffusion [71], sans pour autant négliger un autre phénomène de grande importance se déroulant à l'interface solide-gaz qui est la formation de la porosité sur la surface de la couche externe formée essentiellement de la phase

nitride ϵ . Ce dernier phénomène est dû à l'effet KIRKENDALL qui modifie en conséquence le processus de diffusion de l'azote dans la couche ϵ .

L'exploitation du modèle de diffusion appliqué aux alliages binaires a donné lieu à la détermination des profils de concentration d'azote en profondeur. IL faut signaler que ce modèle a été interfacé avec les données thermodynamiques du logiciel Thermocalc pour permettre d'évaluer les limites de solubilité de l'azote dans chaque nitride en fonction de la température et du taux d'addition de l'élément d'alliage. Dans ce modèle, nous avons utilisé un coefficient de diffusion effectif de l'azote dans la ferrite proportionnel au carré de la fraction massique de l'azote mis en solution solide dans la ferrite car les coefficients intrinsèques de diffusion de chaque phase ne nous sont pas accessibles puis qu'ils varient en fonction de la profondeur avec la fraction des précipités.

CHAPITRE V

Etude

expérimentale

V.1 Techniques expérimentales

V.1.1 Microscopie optique

L'observation au microscope optique se fait après le traitement de nitruration et cela pour mettre en évidence la morphologie de la couche nitrurée, l'échantillon nitruré une fois tronçonné, poli mécaniquement et à la pâte diamantée (3 μm), est attaqué au nital (3% d'acide nitrique + 97% d'alcool éthylique) en vue de l'observation métallographique. Pour les alliages binaires, on utilise en plus du nital le picrate de sodium bouillant pour mettre en évidence les nitrides (2 g d'acide picrique, 25 g NaOH + eau distillée) pendant 5 à 10 mn d'attaque.

V.1.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

La préparation de l'échantillon pour une observation au M.E.B se fait de la même manière qu'au microscope optique. L'attaque au nital suffit mais pour des contrastes plus prononcés on utilise des réactifs adéquats. On obtient des images modulées par électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés. Le microscope utilisé est de type PHILIPS SEM 505.

V.1.3 Mesure de la microdureté

Le durcissement structural dû à la présence des nitrides et carbonitrides se traduit par une augmentation de la dureté. Pour suivre cette évolution, on mesure les valeurs à l'aide d'un microduromètre type « LEITZ DURIMET » sous une charge de 200 g suivant l'échelle Vickers $HV_{0.2}$ en faisant des coupes transversales en fonction de la profondeur. Pour l'obtention d'un profil de microdureté correct, la distance minimale à respecter entre deux de mesure doit être de 50 μm suivant la norme AFNOR A 04-204. L'essai de microdureté permet de visualiser la profondeur de nitruration. Les échantillons ont été enrobés à chaud dans la résine et polis automatiquement pour éviter de créer des zones non planes et fausser ainsi les résultats.

V.1.4 Microscopie électronique à transmission (M.E.T)

Les conditions expérimentales sont différentes que celles du M.E.B : les tensions sont plus importantes et qui peuvent aller jusqu'à 3 MV, les courants nettement plus faibles, ce qui implique une sonde très fine. La résolution devient de l'ordre de grandeur des dimensions des atomes (0.2 nm et moins), ce qui correspond à des agrandissements maximaux de plus d'un million [72]. Cependant pour acquérir de meilleures performances, il faut surmonter les contraintes importantes au niveau de la préparation de l'échantillon : lames minces ou répliques, une préparation délicate qui nécessite le découpage à la micro-tronçonneuse, polissage mécanique, polissage électrolytique jusqu'à la formation d'un trou dans les bords seront examinés, la meilleure épaisseur se situe de quelques angströms à quelques micromètres suivant la tension utilisée. Il faut noter que l'on peut passer au M.E.B n'importe quel échantillon et examiner avec exactitude une zone repérée à l'avance par un microscope optique, cette façon de faire n'est pas possible au microscope électronique à transmission. La microscopie électronique à transmission a permis de déterminer la nature des différents précipités dans le métal de base et dans la couche nitrurée.

Nous avons utilisé deux M.E.T, le JEOL 2010 F URP 22 de la Faculté de Saint-Jérôme (Marseille) pour l'identification des structures et PHILIPS CM10 du laboratoire ECF (Marignane) pour la détermination des distributions des tailles et des fractions volumiques.

V.1.5 Analyse des phases par diffraction des rayons X

V.1.5.1 Principe

L'analyse des phases par diffraction X s'effectue à l'aide d'un diffractomètre à montage Ω . L'identification des spectres de diffraction permet donc de connaître la nature des phases cristallines.

On peut faciliter l'identification en utilisant:

- Les données du fichier « Powder Diffraction Data » (PDF) de « International Centre for Diffraction Data » par voie manuelle ou automatique.
- La comparaison utilisée est automatique (SIEMENS type D500). Le spectre de diffraction est numérisé. Le détecteur est un compteur proportionnel à localisation linéaire comportant 512 canaux. On dispose d'un logiciel d'analyse de phases interfacé avec le fichier PDF pour l'identification des phases. Le pas d'acquisition est $2\theta = 0.032^\circ$.

V.1.5.2 Analyse Quantitative

L'intensité intégrée nette I_{ij} d'un pic de diffraction par les plans $\{h_i k_i l_i\}$ de la phase j est proportionnelle à la diffraction volumique y_j de la phase considérée:

$$I_{ij} = K_{ij} y_{ij} \quad \text{avec} \quad \sum_j y_j = 1. \quad (\text{V.1})$$

Il faut donc au moins un pic de diffraction par phase et dans ce cas utiliser les pics de diffraction les moins affectés par les effets éventuels de texture en ayant une intensité intégrée nette suffisante. Pour améliorer la sensibilité on est souvent amené à utiliser plusieurs pics pour chacune des phases constituant l'échantillon.

V.1.5.3 Facteurs K_{ij} :

Les facteurs K_{ij} dépendent du type de structure et des indices de Miller des plans diffractants sont calculés théoriquement. Ils tiennent compte en outre des conditions de propagation des rayons X dans la matière. Ils s'expriment sous la forme générale:

$$K_{ij} = k |F_{hkl}|^2 M LP A \exp(-2m) V_{\text{maille}}^{(-2)} = k A R_{ij} \quad (\text{V.2})$$

Il est à remarquer de nouveau que seul le rapport des K_{ij} intervient dans les calculs précédents.

- ❖ K: facteur instrumental constant.
- ❖ $|F_{hkl}|^2$: carré du module du facteur de structure, faisant intervenir le facteur de diffusion atomique f , indépendant de Z moyen et de $(\sin\theta/\lambda)$.
- ❖ M: multiplicité des plans $\{h k l\}$.
- ❖ LP: facteur de Lorentz

Avec $LP = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$.

- ❖ A: facteur d'absorption constant dans le montage à $\Psi = 0$, il s'élimine dans le rapport.
- ❖ $\exp(-2m)$: facteur thermique tenant compte de la vibration thermique des particules constituant la structure (ions, atomes, ...). Il dépend comme f de Z moyen et de $(\sin \theta / \lambda)$.
- ❖ V_{maille} : volume de la maille élémentaire.
- ❖

Phase	Numéro de la fiche PDF
Fe ₂₋₃ N	1-1236
Fe ₄ N	6-0627
Fe- α	6-0696
CrN	11-0065
Mo ₂ N	25-1368
VN	8-0380
V ₂ N- β	33-1439

Tableau 5-1: Nature des différents phases rencontrées lors des analyses par diffraction des rayons X.

V.1.5.4 Limitation

L'appareillage utilisé n'explorant que la partie équatoriale du cône de diffraction, la méthode préconisée n'est utilisable qu'en l'absence de texture cristallographique marquée de l'échantillon. Le seuil de détection d'une phase dans un mélange en utilisant la diffractométrie X est de l'ordre de 3 à 5% en volume.

V.1.5.5 Analyse de phases dans la couche nitrurée

Le tableau (5-2) donne les différentes phases cristallines présentes dans la couche nitrurée. Les limites de détection de la méthode ne permettent pas d'identifier la nature des différents précipités présents dans la couche de diffusion. Leur fraction volumique doit, très certainement, être inférieure à 5% et leur dimension, très petite, ne facilite pas leur détection. Seule la couche de combinaison peut être correctement analysée.

V.1.5.6 Calcul des facteurs R_{ij}

Le détail du calcul des différents facteurs de structure est résumé dans le tableau(5-3). Le choix des plans de diffraction a été effectué en évitant le chevauchement des différents pics correspondants afin d'éviter la déconvolution des spectres de diffraction.

Phase	Plan{hkl}	$ F_{hkl} ^2 \exp(-2m)$	M	LP	V_{maille}	R_{ij}
Fe ₂₋₃ N	{112}	281,1	12	3,106	0,009145	53300
Fe ₄ N	{200}	4865	6	3,69	0,05466	363300
Fe(α)	{200}	852	6	2,81	0,02355	258500
CrN	{111}	4324	8	6,41	0,07096	440500

Tableau 5-2 : Facteur de structure pour les plans de diffraction choisis.

V.1.6 Analyse des contraintes par diffraction des rayons X

V.1.6.1 Origine des contraintes résiduelles

On appelle « contraintes résiduelles » (parfois appelées contraintes internes, autocontraintes ...), des contraintes existant dans un corps en l'absence de toute sollicitation extérieure. L'étude de l'origine de ces contraintes résiduelles est relativement complexe. Elle peut être envisagée selon deux approches différentes: physique et mécanique, on représentera que l'approche physique.

V.1.6.2 Approche physique

Les contraintes résiduelles sont liées à l'existence dans la matière de défauts tels que les joints de grains de phases, sous-joints, dislocations, lacunes, interstitiels, etc... . Ces défauts constituent autant de sources de discontinuité de déformations (microdéformations) qui engendrent des champs de contrainte très variable localement. On définit trois ordres de contraintes :

a) Contraintes du troisième ordre

Le volume envisagé est de l'ordre de quelques Å^3 . Il s'agit de contraintes résultant de l'existence des défauts à l'échelle du réseau cristallin.

b) Contrainte du deuxième ordre

Le volume envisagé n'excède pas quelque (μm^3) . Il s'agit de la moyenne sur un grain des contraintes du troisième ordre. Les interactions entre grains, les désorientations cristallines provoquent une non homogénéité des déformations d'un grain à l'autre.

c) Contraintes du premier ordre

Elles sont la moyenne sur un grand nombre de grains des contraintes de deuxième ordre. Sur une pièce, les contraintes sont nulles en moyenne sur l'ensemble de la pièce, mais elles peuvent atteindre localement une grande intensité et ainsi être responsables de renforcements ou d'affaiblissements locaux du matériau. Les techniques classiques de détermination de contraintes ne donnent accès qu'aux contraintes du premier ordre.

Cependant, des techniques telles que la diffractométrie X permettent une estimation des phénomènes à l'échelle microscopique pour la détermination des macrodéformations non reliées à des microcontraintes. Cette approche ne peut permettre qu'une description qualitative de l'apparition des contraintes résiduelles.

V.1.6.3 Principe de détermination des contraintes résiduelles

L'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X est basée sur la mesure de la distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins.

Cette distance varie en fonction des contraintes volumiques. La loi de Bragg permet de déterminer les positions angulaires des pics de diffraction d'une phase cristalline.

L'expression de la déformation est alors:

$$\varepsilon = (d - d_0)/d_0 = \Delta d/d_0 \quad (\text{V.3})$$

En différenciant la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, on obtient:

$$\Delta d/d_0 = -\cotg\theta_0 \Delta\theta = \varepsilon \quad (\text{V.4})$$

Le champ de contraintes dans un polycristal se subdivise en deux composantes:

- Une composante à l'échelle macroscopique dite « macrocontrainte » à peu près constante dans les limites de la zone analysée et correspond à une variation globale ε des distances interréticulaires d_{hkl} , celle-ci provoque un déplacement du pic de diffraction.
- Une composante à l'échelle microscopique dite « microcontrainte » présentant localement des variations Δd_{hkl} autour de la valeur moyenne d_{hkl} qui se traduira par un élargissement du pic de diffraction. Cet élargissement est le résultat de ce que nous appellerons un effet de distorsion. L'application d'un champ de forces en conditions isothermes conduit à un déplacement $\Delta\theta$ du pic de diffraction considéré.

La mesure du déplacement $\Delta\theta$ du pic de diffraction permet donc de déterminer la déformation dans la direction incidente et la direction diffractée, direction imposée par le montage goniométrique.

V.1.6.4 Calcul de la déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$

Si l'on considère un solide homogène et isotrope (figure 5.1), et que l'on isole un volume sphérique auquel on fait subir une déformation élastique, on constate qu'il se déforme en un ellipsoïde.

En choisissant les axes de l'ellipsoïde parallèles aux déformations (ou aux contraintes) principales, on peut écrire que la déformation dans une direction quelconque définie par les angles ϕ et ψ est égale à:

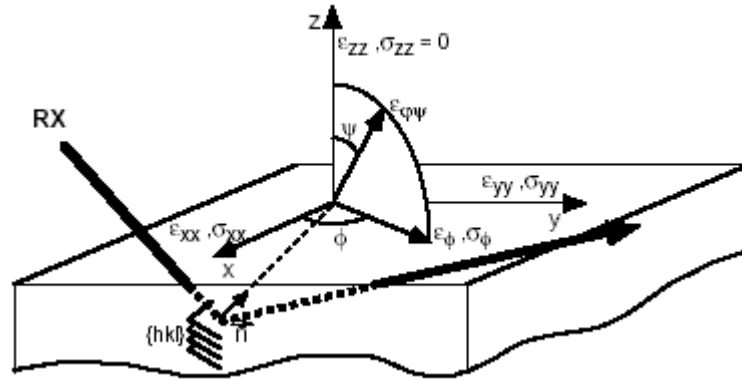
$$\varepsilon_{\phi\psi} = a_1^2 \varepsilon_1 + a_2^2 \varepsilon_2 + a_3^2 \varepsilon_3 \quad (\text{V.5})$$

a_1, a_2, a_3 sont les cosinus directeurs du vecteur déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$, soit:

$$a_1 = \sin\psi \cos\phi$$

$$a_2 = \sin\psi \sin\phi$$

$$a_3 = \cos\psi$$

Fig. 5.1 : Repérage des angles ψ et ϕ

On peut définir de la même façon un ellipsoïde des contraintes pour lequel la contrainte normale dans une direction $\phi\psi$ est:

$$\sigma_{\phi\psi} = a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3 \quad (\text{V.6})$$

Les relations contraintes-déformations principales sont les suivantes:

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 = \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_3 = \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{cases} \quad (\text{V.7})$$

En remplaçant ε_1 , ε_2 , ε_3 dans l'équation (V.5), il vient:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (1+\nu)/E [a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3] - \nu/E [\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] \quad (\text{V.8})$$

V.1.6.5 Cas de l'analyse par rayons X - loi des $\sin^2\psi$

A la surface du matériau, on considère qu'il existe un système de contraintes planes σ_1 et σ_2 avec ($\sigma_3 = 0$).

Les rayons X pénètrent peu dans le matériau, on suppose que l'on se trouve dans ce cas pour l'analyse des contraintes par diffraction des rayons X. Donc $\sigma_3 = 0$ (mais $\varepsilon_3 \neq 0$).

La relation (V.8) s'écrit:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (1+\nu)/E [a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2] - \nu/E [\sigma_1 + \sigma_2] \quad (\text{V.9})$$

En remplaçant a_1 et a_2 par leurs valeurs en fonction de ϕ et ψ et en écrivant que $\sigma_\phi = (\sigma_1 \cos^2\phi + \sigma_2 \sin^2\phi)$, il vient la relation suivante que l'on appelle loi des $\sin^2\psi$:

$$\sigma_\phi = (\sigma_1 \cos^2\Phi + \sigma_2 \sin^2\Phi)$$

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (1+\nu)/E \sigma_{\phi} \sin^2\Psi - \nu/E (\sigma_1 + \sigma_2)$$

soit:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_{\phi} \sin^2\Psi + S_1 (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{V.10})$$

où:

S_1, S_2 : sont des constantes radiocristallographiques.

C'est l'équation fondamentale reliant déformation et contrainte pour la mesure des contraintes.

V.1.6.6 Relation avec les distances interréticulaires

D'après l'équation (V.8), on voit que si l'on connaît ν et E , il suffit de mesurer $\varepsilon_{\phi\psi}$ pour deux valeurs de ψ pour déterminer σ_{ϕ} , et la mesure de $\varepsilon_{\phi\psi}$ revient à la mesure des distances interréticulaires.

Quand $\psi = 0$, la déformation normale à la surface de l'échantillon est égale à

$$\varepsilon_{\perp} = (d_{\perp} - d_0)/d_0$$

Si $\psi = 0$, d'après (V.8), on a aussi:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\perp} &= -\nu/E (\sigma_1 + \sigma_2) \\ \varepsilon_{\phi\psi} &= (1 + \nu)/E \sigma_{\phi} \sin^2\phi - \varepsilon_{\perp} \\ \sigma_{\phi} &= (\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp}) .E/(1 + \nu).(1/\sin^2\phi) \quad (\text{V.11}) \\ \varepsilon_{\phi\psi} &= (d_{\psi} - d_0) / d_0 \end{aligned}$$

d'où

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp} = (d_{\psi} - d_{\perp}) / d_0$$

On ne commet qu'une très faible erreur en remplaçant d_0 par d_{\perp} au dénominateur de telle sorte que:

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp} = (d_{\psi} - d_{\perp}) / d_{\perp} \quad (\text{V.12})$$

En combinant (V.9) et (V.10), il vient :

$$\sigma_{\phi} = \frac{(d_{\psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} \frac{E}{\sin^2\Psi} \frac{1}{(1 + \nu)} \quad (\text{V.13})$$

$$\Rightarrow \sigma_{\phi} = K' \frac{(d_{\psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} \quad \text{avec} \quad K' = \frac{E}{\sin^2\Psi} \frac{1}{(1 + \nu)}$$

Relation avec les angles de diffraction θ

On utilise la relation (V.4), au point de vue mesure, c'est plutôt l'angle 2θ qui est déterminé, si bien que l'on utilise la relation:

$$\Delta d/d = -\cotg\theta \Delta(2\theta)/2 \quad (\text{V.14})$$

On peut écrire que :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{(d_{\psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} = -\cot g \theta \frac{(2\theta_{\psi} - 2\theta_{\perp})}{2}$$

On considère en général que $\cot g \theta$ est constant et on choisit la valeur de $\cot g \theta_{\perp}$. Il vient donc à partir de l'équation (V.11), en exprimant θ en degrés:

$$\sigma_{\phi} = (2\theta_{\perp} - 2\theta_{\psi}) \frac{\cot g \theta}{2} \frac{E}{(1+\nu)} \frac{1}{\sin^2 \Psi} \frac{\pi}{180} \quad (\text{V.15})$$

$$\Rightarrow \sigma_{\phi} = K(2\theta_{\perp} - 2\theta_{\psi}) \quad \text{avec} \quad K = \frac{\cot g \theta}{2} \frac{E}{(1+\nu)} \frac{1}{\sin^2 \Psi} \frac{\pi}{180}$$

V.1.6.7 Principe de mesures

D'après l'équation $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2 \psi)$, il est possible de déterminer la position des pics de diffraction d'une même famille $\{hkl\}$ en fonction de l'angle ψ qui est l'angle que fait la normale à la surface de la pièce, avec la normale aux plans diffractants.

La méthode consiste à établir avec une précision suffisante le diagramme en $\sin^2 \psi$, en mesurant pour plusieurs valeurs de l'angle ψ , les valeurs des déformations $\varepsilon_{\phi\psi}$. Si l'on connaît la valeur de S_2 pour le matériau considéré, le diagramme $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2 \psi)$ permet de déterminer σ_{ϕ} . Théoriquement il suffit de choisir deux valeurs de l'angle ψ (généralement $0^\circ \leq \psi \leq 45^\circ$).

Dans la pratique on augmente le nombre de valeurs de l'angle ψ et on effectue une régression linéaire sur les points ainsi obtenus. Cette méthode permet une meilleure précision sur la détermination de σ_{ϕ} .

V.1.6.8 Méthodes de détermination de σ_{ϕ}

a) Méthode de double exposition:

Dans cette méthode on choisit deux angles particuliers $\psi = 0^\circ$ et $\psi = 45^\circ$ en vue de déterminer σ_{ϕ} :

$$\sigma_{\phi} = K(2\theta_{0^\circ} - 2\theta_{45^\circ})$$

où: K : constante dépendant du matériau et de l'angle de diffraction.

b) Méthode d'exposition multiple (ou des $\sin^2 \psi$):

Une méthode plus précise revient à augmenter le nombre d'angles ψ , de telle sorte que les valeurs de $\sin^2 \psi$ soient également réparties.

Pour parvenir à l'équation (V.16), on se réfère à l'équation de base (V.8):

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{(1 + \nu)}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \Psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{V.16})$$

En portant graphiquement $\varepsilon_{\phi\psi}$ en fonction de $\sin^2 \psi$, on doit d'après l'équation précédente obtenir une droite:

- de pente : $m = (1 + \nu)/E \cdot \sigma_{\phi}$
- d'ordonnée à l'origine : $h = -\nu/E \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)$

Cette droite est tracée par la méthode des moindres carrés et on obtient donc:

$$\sigma_{\phi} = m E / (1 + \nu) \quad \text{et} \quad (\sigma_1 + \sigma_2) = -h E / \nu$$

Notons que :

- Une déformation nulle a lieu pour un angle ψ tel que les valeurs de déformation devront être reportées en ordonnées sont $(d_{\psi} - d_0)/d_0$, c'est à dire que l'on fait référence à un état sans contrainte qu'il est difficile d'obtenir.
- Au lieu d'utiliser l'équation (V.8), on utilise l'équation (V.11) qui suppose que d_{\perp} est peu différent de d_0 . Il vient alors:

$$(\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp}) = \frac{(d_{\psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} = \frac{(1 + \nu)}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \Psi \quad (\text{V.17})$$

En portant graphiquement $(\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp})$ en fonction de $\sin^2 \psi$, on obtient comme dans le cas précédent une droite de pente $m = (1 + \nu)/E \cdot \sigma_{\phi}$ mais passant par l'origine. Cette deuxième méthode qui permet de ne pas déterminer d_0 est la méthode couramment employée.

N.B.: On porte en ordonnée plus généralement le angles des pics de diffraction suivant l'équation (V.15):

$$2(\theta_{\perp} - \theta_{\psi}) = \left(\frac{\cot g \theta \cdot \pi}{2 \cdot 180} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{1 + \nu}{E} \right) \cdot \sigma_{\phi} \sin^2 \Psi \quad (\text{V.18})$$

Dans ce cas :

$$\sigma_{\phi} \approx K_1 \cdot \ll \text{pente en degrés } 2\theta \gg$$

avec

$$K_1 = \frac{\cot g \theta \cdot \pi}{2 \cdot 180} \frac{E}{(1 + \nu)}$$

V.1.6.9 Limitation de la méthode

En toute rigueur, cette méthode est limitée au cas où les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- La mesure est superficielle, la composante σ_3 est considérée comme nulle.
- Les déformations et les contraintes sont homogènes dans l'ensemble du volume irradié.
- Le matériau est homogène, continu et isotrope.

- Les déformations et les contraintes sont de nature élastique.

V.1.6.10 Conditions opératoires

Le goniomètre utilisé est de type D-500 SIEMENS avec un détecteur à localisation linéaire. Le montage permet les rotations ϕ , le centrage de la surface de l'échantillon par rapport au centre du goniomètre est automatisé.

Les principaux paramètres expérimentaux sont, sauf mention contraire, les suivants:

- Montage de type Ω , automatique en ψ et ϕ .
- Générateur réglé sur 20-30KV et 30mA.
- Raie K_{α} du rayonnement du chrome.
- Filtre arrière de vanadium devant le détecteur linéaire.
- Famille de plans diffractants {211}, angle de diffraction $2\theta \approx 156^{\circ}$.
- $\frac{1}{2} S_2 = 6,19 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$, $S_1 = -1,43 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$.
- 9 angles ψ avec des oscillations de $\pm 3^{\circ}$.
- 30-60 secondes d'acquisition par pic (sauf à l'extrême surface où le temps d'acquisition par pic pouvait être de 300 à 600 secondes).
- Collimateur donnant une tâche de 3 mm de diamètre sur l'éprouvette.

Le flux de photons X était limité, dans tous les cas, pour que le nombre de coups par seconde soit inférieur à 10^4 afin de ne pas saturer le détecteur.

V.1.7 Analyse des élargissements des profils de diffraction:

L'acquisition des pics de diffraction renseigne, de par leur position angulaire, sur l'état de contrainte, l'étude de la forme des pics s'avère intéressante pour comprendre l'état microstructural du matériau étudié. La forme des pics de diffraction est le résultat d'un produit de convolution de trois types de facteurs:

- L'élargissement instrumental qu'il faut corriger avant toute analyse.
- La distribution des compositions et des déformations entre domaines cohérents. Ces effets sont appelés effets d'ordre 2. Ils sont négligeables et presque jamais pris en compte car peu de théories existent pour correctement les modéliser. La taille et les déformations des domaines cohérents (effets d'ordre 3).

On appelle domaine cohérent de diffraction tout volume d'une phase considéré « parfait » exempt de défauts (lacunes, dislocations, ...) où la diffraction se produit effectivement.

V.1.8 Analyse d'images

Cette technique a été utilisée dans le but d'automatiser la détermination des informations sur les précipités à partir des courbes micrographiques, entre le début de la couche de diffusion jusqu'à une profondeur de 350 μm par pas de 50 μm .

L'analyse d'images consiste à extraire et à traiter des informations quantitatives relatives à la morphologie des phases qui constituent les structures. Pour cela il est nécessaire de séparer du fond les objets à mesurer et de les représenter sous forme d'images binaires. La séparation des objets obtenue après seuillage peut être perturbée par la présence de bruits ou ne pas représenter correctement l'information à mesurer. Les informations quantitatives accessibles par l'analyse d'images se répartissent en centre d'intérêts [74]:

- La teneur
- La taille
- La forme
- L'anisotropie
- La distorsion.

Ces pôles d'intérêts sont accessibles des paramètres globaux qui sont :

- la fraction surfacique comme estimation de la teneur
- la surface spécifique comme estimateur de la taille
- les facteurs de forme tels que l'élongation ou la circularité
- l'orientation pour estimer l'anisotropie
- les fonctions de distribution ou de répartition des distances comme estimateur de la dispersion.

L'analyse d'images permet la corrélation entre la microstructure et la transformation thermomécanique du matériau.

V.1.9 Analyse chimique de la couche de combinaison

Nous avons procédé à cette analyse en utilisant un microanalyseur à dispersion d'énergie Link ex L-2 couplé à un microscope électronique à balayage dans le but de déterminer les profils des concentrations d'azote et de carbone dans la couche nitrurée.

V.2 Etude expérimentale des alliages binaires

Nous avons envisagé en parallèle une étude sur la nitruration d'alliages synthétiques binaires en vue de préciser le rôle de chaque élément d'alliage présent dans nos aciers industriels.

V.2.1 Microstructure

Par microscopie optique, il convient de remarquer que sauf dans quelques cas particuliers, les attaques métallographiques les plus souvent utilisées ne permettent pas de distinguer les proportions des différentes phases même de façon approximative ni même de les identifier. Pour le faire, il faut faire recours à l'analyse radiocristallographique.

De ces micrographies, nous pouvons remarquer l'existence de deux zones, une zone de combinaison ou couche blanche qui apparaît en blanc et une zone de diffusion. Dans le cas de la nitruration gazeuse, la couche de combinaison est de nature biphasée et elle est formée des nitrures ϵ et γ' .

La couche de diffusion est sous-jacente à la couche de combinaison ; ici l'azote est en solution solide avec le fer et avec l'élément d'alliage pour former les nitrures correspondants.

On rencontre successivement les phases de moins en moins riches en azote comme prévu par le diagramme d'équilibre Fe-N. La couche nitrurée de ces alliages comporte la phase ϵ en surface suivie de la phase γ' qui constituent la couche de combinaison, elle apparaît en couleur blanche, suivie de la couche de diffusion contenant les nitrures des éléments d'addition, ensuite vient le substrat.

L'étude de la nitruration des alliages binaires Fe-M (M = Cr, Mo et V) a permis de mettre en évidence la nature des nitrures des éléments d'alliages correspondants (CrN, Mo₂N et VN). Ces alliages sont composés avant nitruration d'une matrice ferritique.

Les nitrures vont alors précipiter à partir de cette solution solide suivant le réseau de la ferrite au cours de la nitruration. Ces nitrures possèdent tous la structure cristallographique cubique à faces centrées (C.F.C) et précipitent dans la ferrite de la même façon suivant les relations cristallographiques suivantes :

$$(00\ 1)_{\text{Fe}\alpha} // (00\ 1)_{\text{MN}}$$

$$[100]_{\text{Fe}\alpha} // [110]_{\text{MN}}$$

JACK [73] fut le premier à proposer un modèle phénoménologique à l'échelle atomique du mode probable de précipitation de ces nitrures. Il a mis l'hypothèse que la première étape de précipitation passe par la formation d'un amas possédant une épaisseur d'une couche monoatomique et de nature substitutionnel. Cet amas est ensuite transformé en un véritable précipité par les phénomènes de croissance.

Certains auteurs [19,20,21,22] annoncent que l'existence des amas n'est pas encore démontré expérimentalement de façon absolue. JACK a observé pour ce type d'alliages Fe-M ainsi que pour des aciers faiblement alliés que les couches nitrurées possèdent une teneur en azote toujours supérieure à celle prévue théoriquement. Cette concentration théorique étant calculée en posant l'hypothèse que tous les atomes susceptibles de former des nitrures étaient liés effectivement avec des atomes d'azote.

Par microscopie au M.E.B, nous avons pris des micrographies sur des sections droites des échantillons binaires Fe-M. Ces micrographies caractérisent la profonde modification de la couche nitrurée et elles sont données par les figures V.2 à V.5. Elles mettent en évidence une fine précipitation des nitrures d'éléments d'alliage suivant une relation d'épitaxie bien établie et nous pouvons distinguer trois cas :

a) Cas des binaires nitrurés Fe-Cr :

La présence d'une couche ε et d'une couche sous-jacente siège de précipitation des nitrures (γ' -Fe₄N) et CrN a été montrée.

Il est à noter que le nitrure Cr₂N est absent bien que prévu dans le diagramme d'équilibre [48].

b) Cas des binaires nitrurés Fe-Mo :

Une succession de couches, plus fines par rapport à celles obtenues dans les binaires Fe-Cr, est observée sur les binaires Fe-Mo nitrurés. Leurs épaisseurs décroissent avec l'augmentation du taux de molybdène. On note la présence du nitrure Mo₂N en parfaite adéquation avec les résultats des travaux de J.H.DRIVER [19].

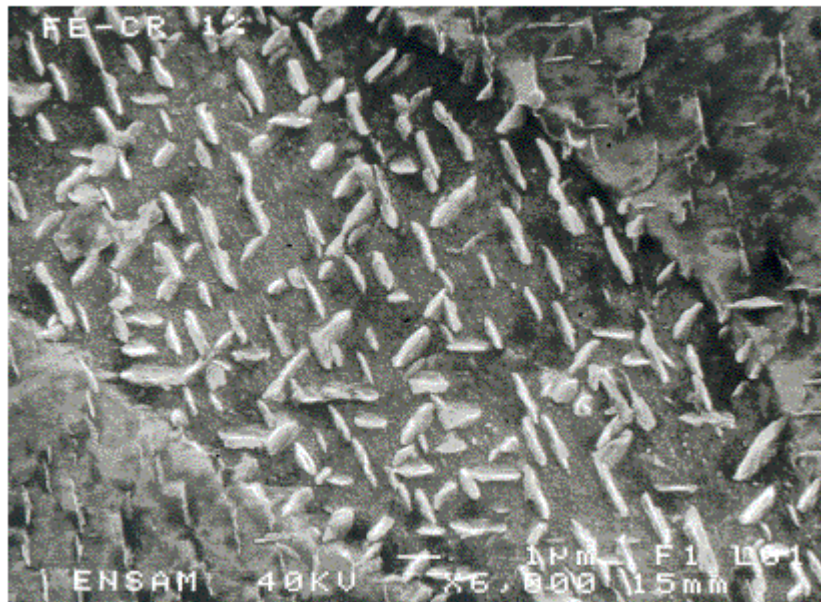


Fig. V.2 : Micrographie optique au M.E.B du binaire Fe-Cr à 1% Cr attaqué au Nital 3%.

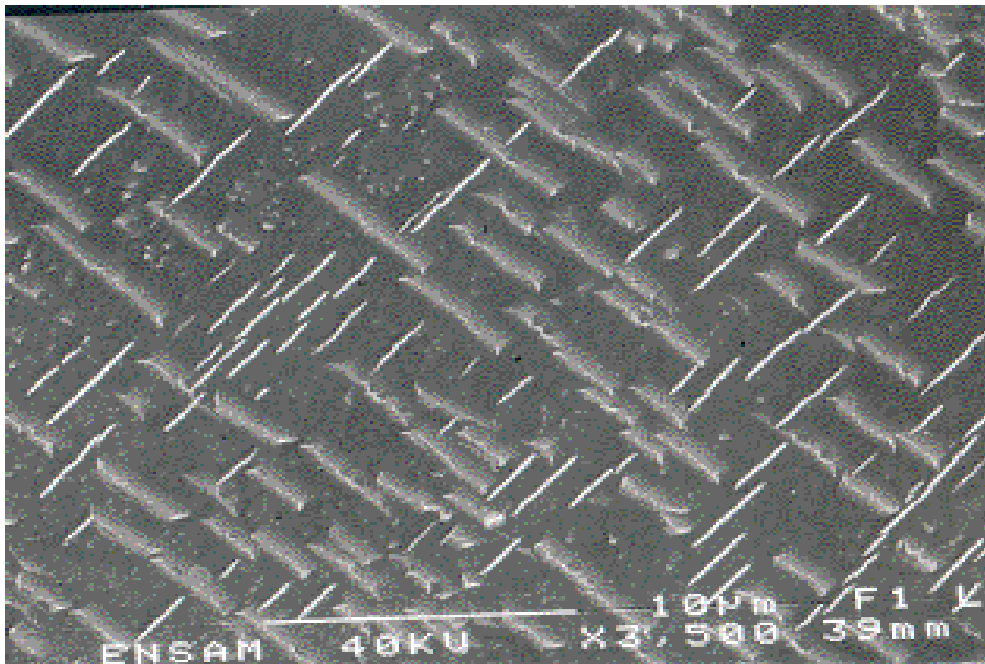


Fig. V.3 : Micrographie au M.E.B du binaire Fe-Mo à 0,5 % Mo attaqué au Nital 3%.

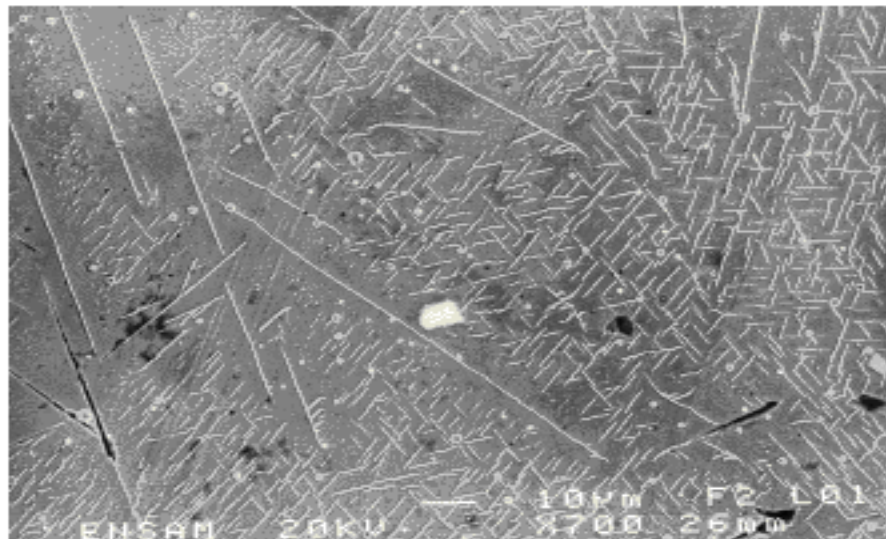


Fig. V.4 : Micrographie au M.E.B du binaire Fe-Mo à 1% Mo attaqué au Nital 3%.

c) Cas des binaires nitrurés Fe-V :

Une configuration multicouche a été mise en évidence dans le cas de ces binaires. L'analyse d'image de la micrographie réalisée sur le binaire Fe-0.5% V révèle une épitaxie marquée qui pourrait être celle signalée par M.POPE [21] suivant une orientation dite de Baker-Nutting:

$$(00\ 1)\alpha \ // \ (00\ 1)\text{VN} \ \text{et} \ [1\ 00]\alpha \ // \ [110]\text{VN}.$$

Notons l'absence de V_2N bien que prévu sur le diagramme d'équilibre. Cela a déjà été signalé par ATASOY [49] et LAKHTIN [18].



Fig. V.5 : Micrographie au M.E.B du binaire Fe-V à 0,5 % V attaqué au Nital 3%.

V.2.2 Allure des profils de microdureté

Les figures V.6, V.7 et V.8 représentent les évolutions des profils de microdureté des alliages Fe-M en nitruration conventionnelle (70 heures) en fonction de la profondeur. L'allure de ces courbes est presque identique. On remarque l'existence de trois domaines :

- Le domaine du cœur de la pièce ayant une dureté égale à celle du matériau de base, il n'est pas affecté par le traitement de nitruration. Sa dureté ne dépend que du traitement thermique avant la nitruration.
- Un domaine intermédiaire où la microdureté évolue rapidement et augmente en s'approchant de la surface de la pièce.

- Le domaine superficiel où la dureté atteint son maximum. Le durcissement de la zone de diffusion est plus important au voisinage de l'interface α/γ' car à cette profondeur la concentration en azote dissous dans la ferrite atteint son maximum. Ce durcissement est essentiellement provoqué par la présence du chrome qui forme les nitrures CrN avec l'azote et précipitent d'une façon cohérente avec la matrice dans l'alliage Fe-Cr. D'autre part, le molybdène et le vanadium interviennent dans le durcissement mais d'une manière moins notable que le chrome vu que le nitrure de chrome CrN est plus stable que les phases Mo_2N et VN à la température de traitement.

La dureté des couches nitrurées augmente avec l'augmentation de l'élément d'addition et principalement le chrome. En effet, la quantité des nitrures est liée à la quantité de l'élément d'addition dans l'alliage binaire. La dureté des couches nitrurées est principalement due au phénomène de précipitation qui est fonction de la taille et du volume massique des nitrures formés.

Avec un ajustement de la quantité de l'élément d'addition dans l'alliage binaire destiné à la nitruration, il est possible de contrôler la dureté des couches nitrurées et d'optimiser le traitement de nitruration pour obtenir un meilleur compromis entre les caractéristiques mécaniques et tribologiques de ces alliages.

En s'approchant de la surface, la dureté augmente depuis le cœur de la pièce. Cette dureté superficielle est due à la formation des nitrures ϵ et γ' ainsi que ceux de l'élément d'addition.

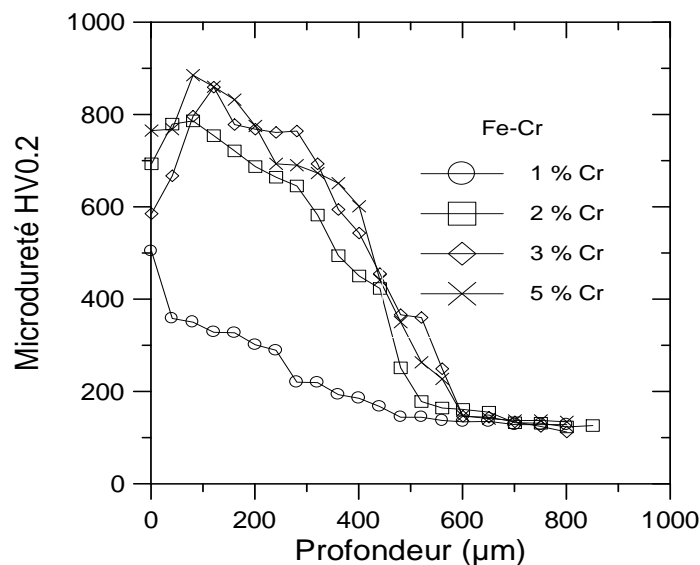


Fig. V.6 : Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur pour l'alliage Fe-Cr nitruré à 510°C pendant 70 heures.

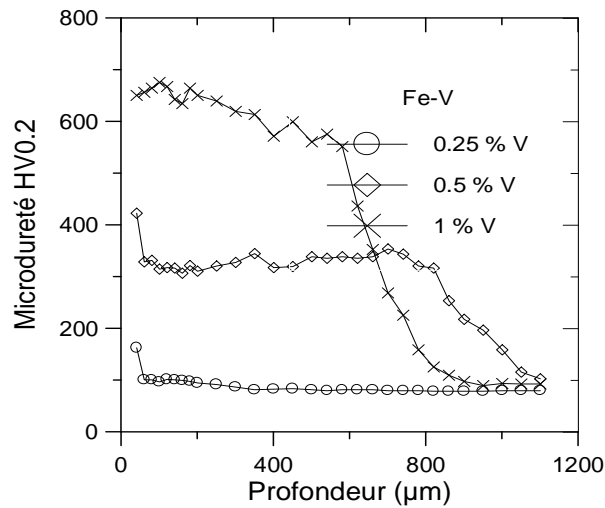


Fig. V.7 : Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur pour l'alliage Fe-V nituré à 510°C pendant 70 heures.

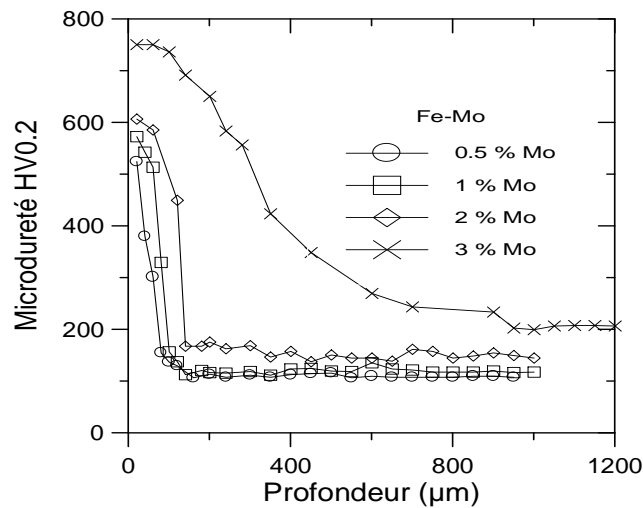


Fig. V.8 : Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur pour l'alliage Fe-Mo nituré à 510°C pendant 70 heures.

V.3 Profils des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles générées dans les couches niturées sont essentiellement dues à la formation des précipités (nitrides) qui ont des densités et des coefficients de dilatation thermique différents de ceux de la matrice ferritique. Durant la nituration, il y a une variation relative du volume en profondeur qui est fonction de la teneur en azote, ce qui génère la formation des contraintes résiduelles de compression. Cette variation du volume est

due à l'insertion de l'azote dans la matrice ferritique et la formation de nitrides. Par exemple, la masse volumique de CrN est de l'ordre de 6800 kg/m^3 en comparaison avec 7800 kg/m^3

pour le fer. Même si le pourcentage massique des précipités est très élevé, un changement local du volume génère des états de contraintes résiduelles qui sont fonction de l'épaisseur.

A un traitement de nitruration donné, et en fixant les paramètres de nitruration, le profil des contraintes résiduelles est donc fonction du type et de la quantité des nitrures formés. Dans notre cas, la difficulté rencontrée lors de l'élaboration des alliages binaires étant la grosseur du grain de la ferrite liée au type d'élaboration. C'est pour cette raison que nous avons effectué des traitements de recuit en vue d'affiner le grain, mais nous n'avons pu nous réüssir à avoir une structure à grains fins. En effet, il est très difficile d'avoir une taille fine du grain de la ferrite en utilisant un four à lévitation. En fonction de l'échantillon et de la composition, la taille des grains de la ferrite est de l'ordre de 200 à 800 μm . Avec ce type de structure, il est très difficile de déterminer avec précision les contraintes résiduelles dans la matrice. Malgré ce problème, il est possible de déterminer les contraintes résiduelles dans les nitrures du fait de leur semi-cohérence ou incohérence avec la matrice en utilisant un batch qui nous a permis d'approcher les valeurs des contraintes résiduelles.

Le niveau des contraintes résiduelles atteint des valeurs importantes au voisinage de la couche de diffusion où l'on retrouve une forte précipitation des nitrures. A la surface de la pièce, il y a une diminution des contraintes due au phénomène de relaxation et les précipités cohérents sont remplacés par des précipités de forme lamellaire.

Nous avons tracé les profils des contraintes résiduelles de toutes les phases formées en fonction de la profondeur pour les différents alliages étudiés pour montrer l'effet de la quantité de l'élément d'addition sur ces profils. En effet, l'augmentation du taux de Cr conduit à la formation d'une grande quantité de nitrures, ce qui provoquera des variations de volume plus importantes et donc des contraintes de compression plus élevées (figures V.9 à V.12). La même remarque à faire concernant l'augmentation du taux de Mo ou de V. Les figures V.13 à V.16 représentent l'évolution des contraintes résiduelles des différentes phases formées dans l'alliage Fe-Mo nitruré pour diverses teneurs en Mo. Pour l'alliage Fe-V à 0.25, 0.5 et 1% V, les profils des contraintes résiduelles sont tracés en fonction de la profondeur. Les résultats sont donnés sur les figures V.17 à V.20.

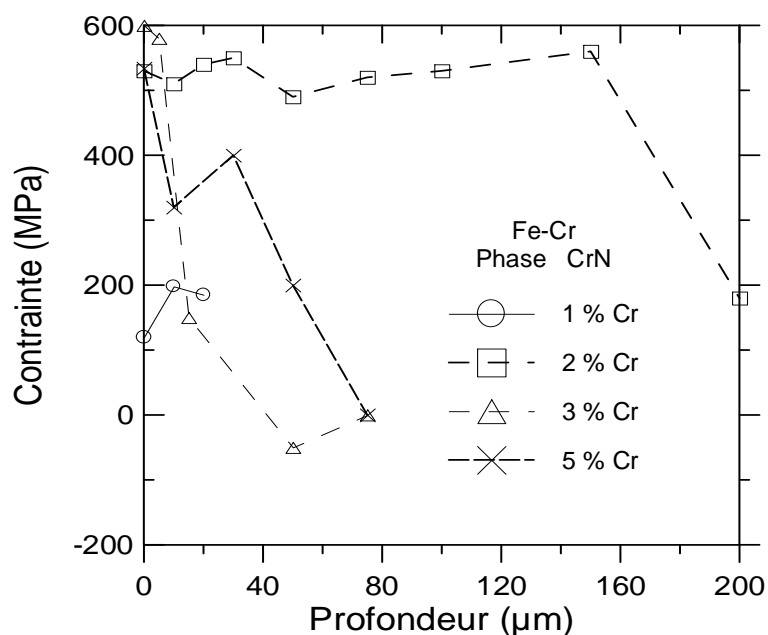


Fig. V.9 : Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur CrN (Fe-Cr).

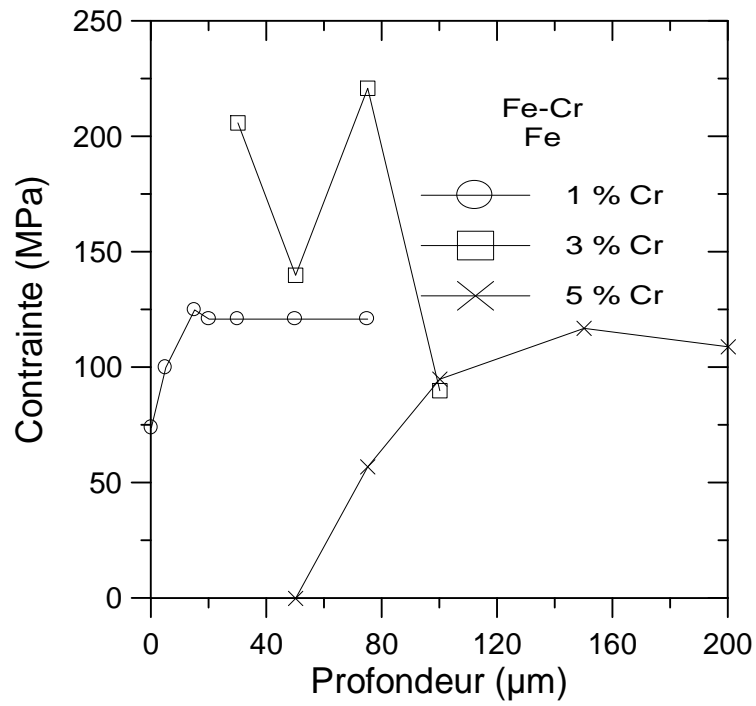


Fig. V.10 : Evolution des contraintes résiduelles pour α (Fe-Cr).

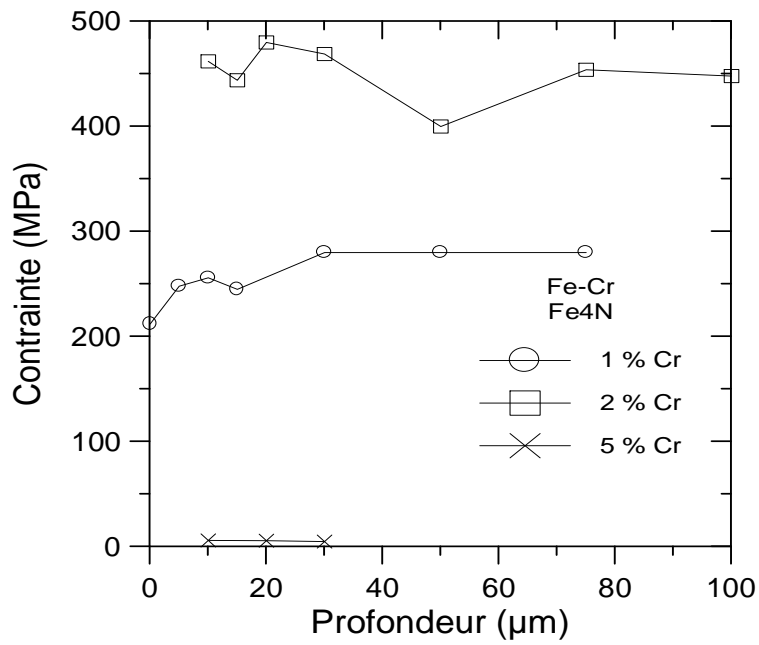


Fig. V.11 : Evolution des contraintes résiduelles pour la phase γ' (Fe-Cr).

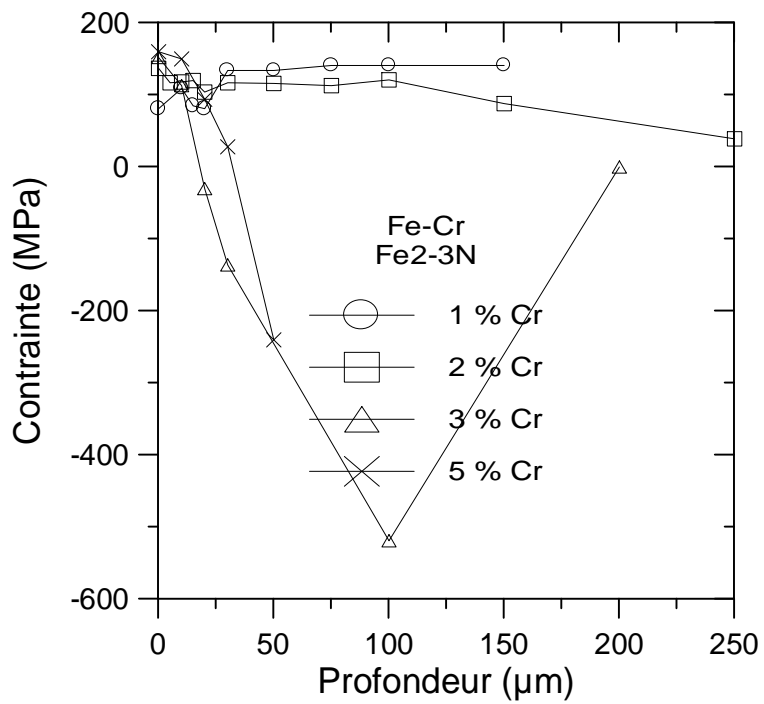


Fig. V.12 : Evolution des contraintes résiduelles pour la phase ϵ (Fe-Cr).

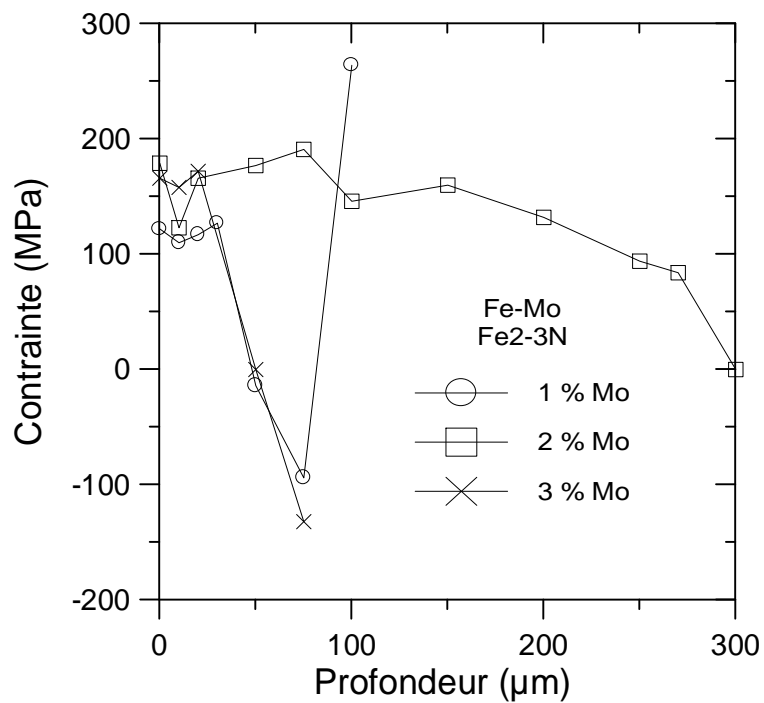


Fig. V.13 : Evolution des contraintes résiduelles pour la phase ϵ (Fe-Mo).

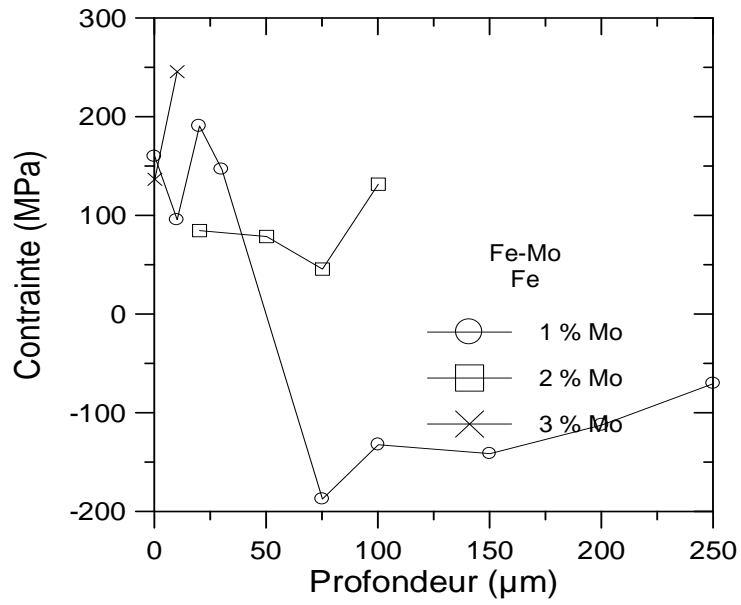


Fig. V.14 : Evolution des contraintes résiduelles pour α (Fe-Mo).

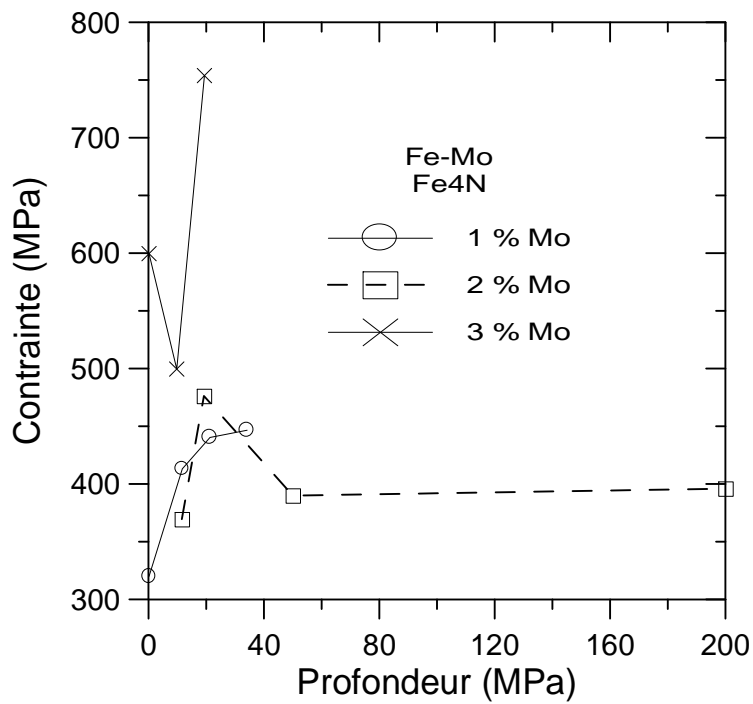


Fig. V.15 : Evolution des contraintes résiduelles pour la phase γ' (Fe-Mo).

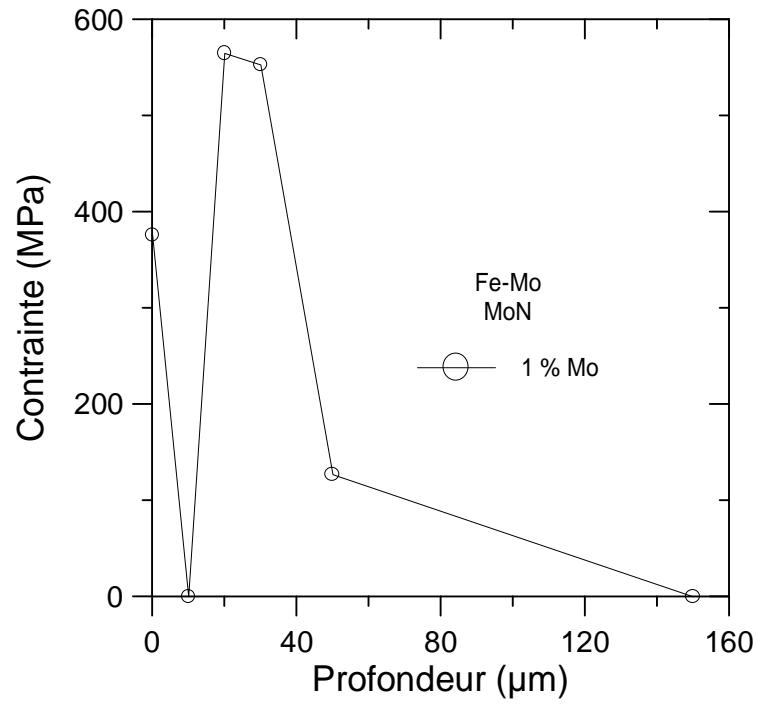


Fig. V.16 : Evolution des contraintes résiduelles pour la phase MoN (Fe-Mo).

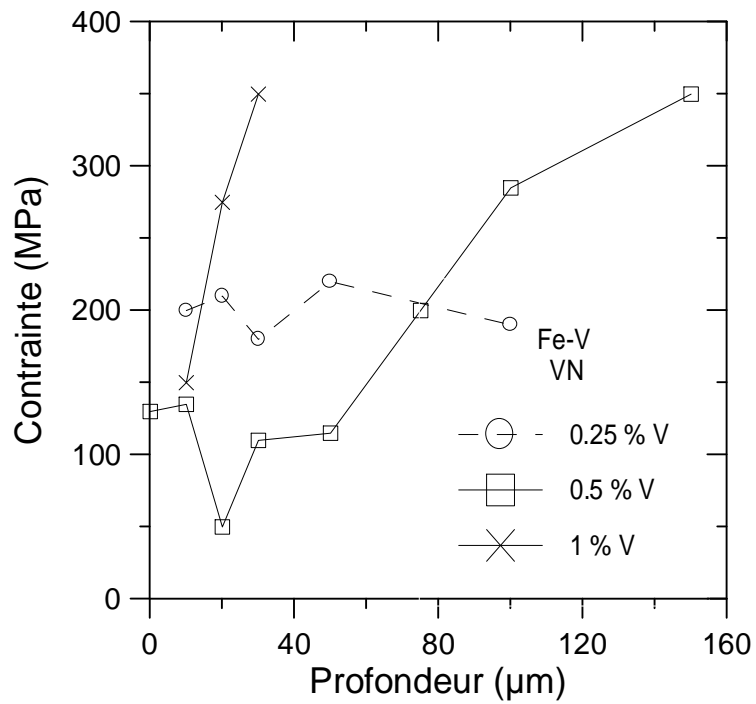


Fig. V.17 : Evolution des contraintes résiduelles pour VN (Fe-V).

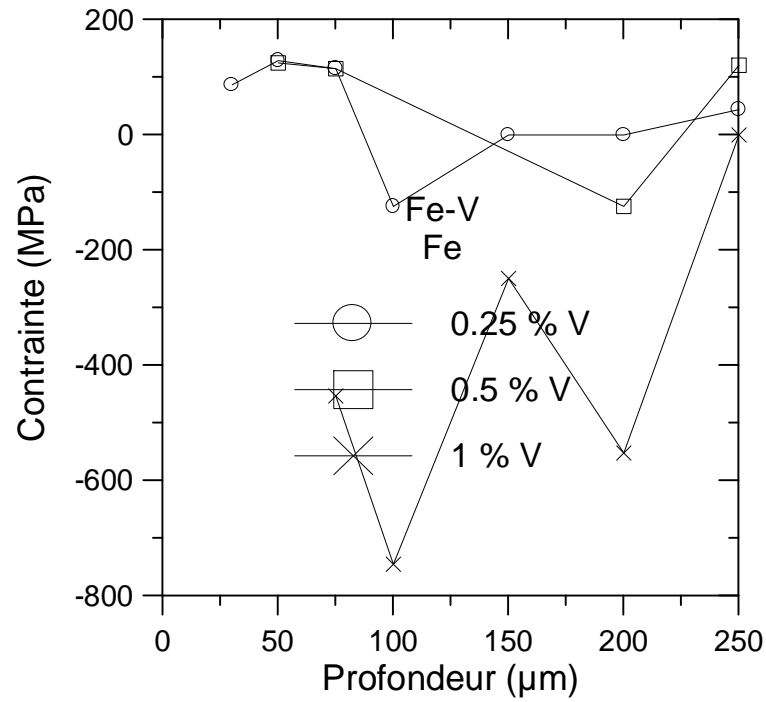


Fig. V.18 : Evolution des contraintes résiduelles pour α (Fe-V).

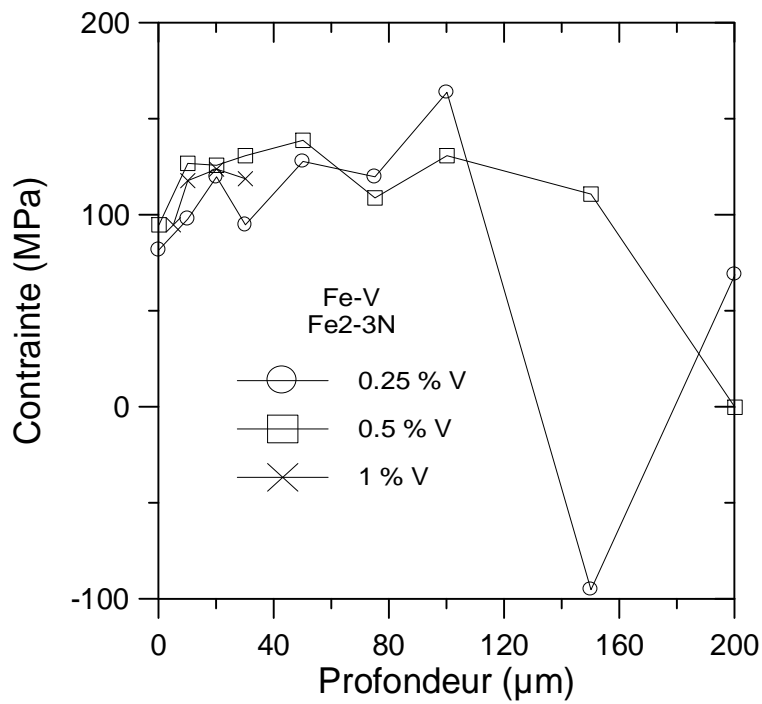


Fig. V.19: Evolution des contraintes résiduelles pour la phase ϵ (Fe-V).

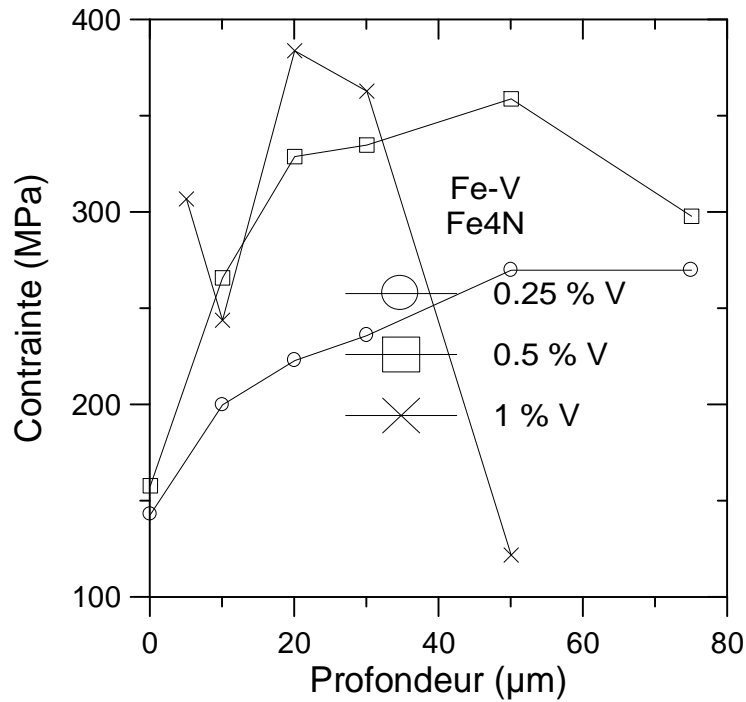


Fig. V.20 : Evolution des contraintes résiduelles pour la phase γ' (Fe-V).

V.4 Etude expérimentale des aciers étudiés :

Les aciers suivants 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13, ayant des teneurs en carbone à peu près comparables, ont été choisis pour le traitement de nitruration par voie gazeuse. Ces aciers ont été sélectionnés parmi les nuances les plus utilisées dans la fabrication des pièces mécaniques. Leurs compositions chimiques sont regroupées dans le tableau V.3

(% en poids)	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V
35CrMo4	0.35	0.39	0.62	0.007	0.007	1.1	0.27	0.23	--
30CrMo12	0.32	0.29	0.63	0.005	0.01	3.0	0.17	0.43	--
32CrMoV13	0.33	0.29	0.57	0.012	<0.003	3.0	0.16	0.83	0.30

Tableau V.3 : Composition chimique des aciers à nitrurer .

V.4.1 Gamme des traitements thermiques utilisée

La nitruration choisie est une nitruration gazeuse appartenant à la gamme industrielle des nitrurations de l'entreprise Française Aubert & Duval. Elle est d'une seule température 510°C et d'une durée de 35 heures avec un taux de dissociation de 10 à 15%. L'austénitisation a été effectuée dans un four à bain de sels de chauffe, la composition des sels de chauffe a été par rapport au diagramme de chauffe.

La composition retenue est la suivante: (Cl Na + Cl K + Cl₂ Ba) pour une température de travail de 1200°C. Les revenus ont été, pour leur part, effectués dans un four sous air.

Type d'aciers	T _a (C°)	t _a (mn)	R	T _r (C °)	t _r (mn)
35CrMo4	850	60	Huile	600(A) 650(B) 680(C)	180
30CrMo12	885	60	Huile	600(A) 650(B) 680(C)	180
32CrMoV13	930	90	Huile	600(A) 650(B) 680(C)	180

Tableau V.4 Traitements thermiques effectués sur les aciers avant nitruration.

avec $T_a = AC_3 + 50^\circ C$ (température d'austénitisation)

R = type de refroidissement pour la trempe.

T_r = température de revenu.

t_r = temps de maintien pendant l'austénitisation.

Les échantillons de type A ont subi un revenu à 600°C.

Les échantillons de type B ont subi un revenu à 650°C.

Les échantillons de type C ont subi un revenu à 680°C.

Nous avons fait varier un paramètre de revenu, la température, afin d'en étudier succinctement les influences sur la dureté, sur l'épaisseur de la couche nitrurée et sur la microstructure. Le choix des traitements thermiques est donné dans le tableau V.4

En comparant les résultats obtenus avec les nuances d'aciers 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13, on fait ressortir essentiellement l'influence des éléments nitrurigènes tels que le chrome, vanadium et le molybdène .

V.5 Etude métallurgique

V.5.1 Etude microstructurale des couches formées

La micrographie optique représentée sur la figure (V.21) de la nuance d'acier 32CrMoV13 montre la profonde modification microstructurale de la zone superficielle de l'échantillon traité.

La structure de la zone nitrurée correspond à celle qui est prévisible:

- ♦ La zone du cœur du matériau non affectée par le traitement de nitruration.
- ♦ Une zone intermédiaire, noircie par une attaque au Nital 3% (97 ml d'alcool éthylique + 3 ml d'acide nitrique).
- ♦ Une zone extérieure fine (quelques dizaines de μm) non attaquée par le Nital.

a) Le matériau de base:

La zone interne, non affectée par la nitruration, présente dans l'acier 32CrMoV13 une structure typique de trempe et revenu. La structure est aciculaire et fait rappeler les aiguilles de la phase martensitique. Un fin liseré sombre marque les anciens grains austénitiques.

b) La couche de diffusion:

La zone intermédiaire qui s'étend sur quelques centaines de micromètres est appelée couche de diffusion. Elle apparaît après attaque au Nital (3%), on peut remarquer la formation du nitrure γ' dans les anciens joints de grains austénitiques. La formation des différents nitrures est beaucoup marquée où les grains peuvent être complètement isolés du reste du matériau.

c) La couche de combinaison:

La couche blanche externe, présente un aspect différent selon la composition chimique de l'acier. La transition entre la couche de diffusion et la couche de combinaison est nette. Par endroits, la couche de nitrures projette des ramifications vers l'intérieur de la zone de diffusion. Elle semble relativement dense malgré une très légère porosité superficielle. Certains auteurs [75] attribuent l'existence de cette porosité à la formation d'azote moléculaire dans les atmosphères de Cottrell près des dislocations. Les pressions atteintes peuvent être importantes et ainsi provoquent l'apparition des pores.

Les auteurs Gluschenko et al. [76] observent que la présence des éléments chrome et molybdène réduit la porosité des couches de combinaison. Les couches de combinaison sont extrêmement fragiles. Cette cohésion se produit généralement à l'intérieur de la couche approximativement au niveau de la transition zone poreuse - zone compacte.

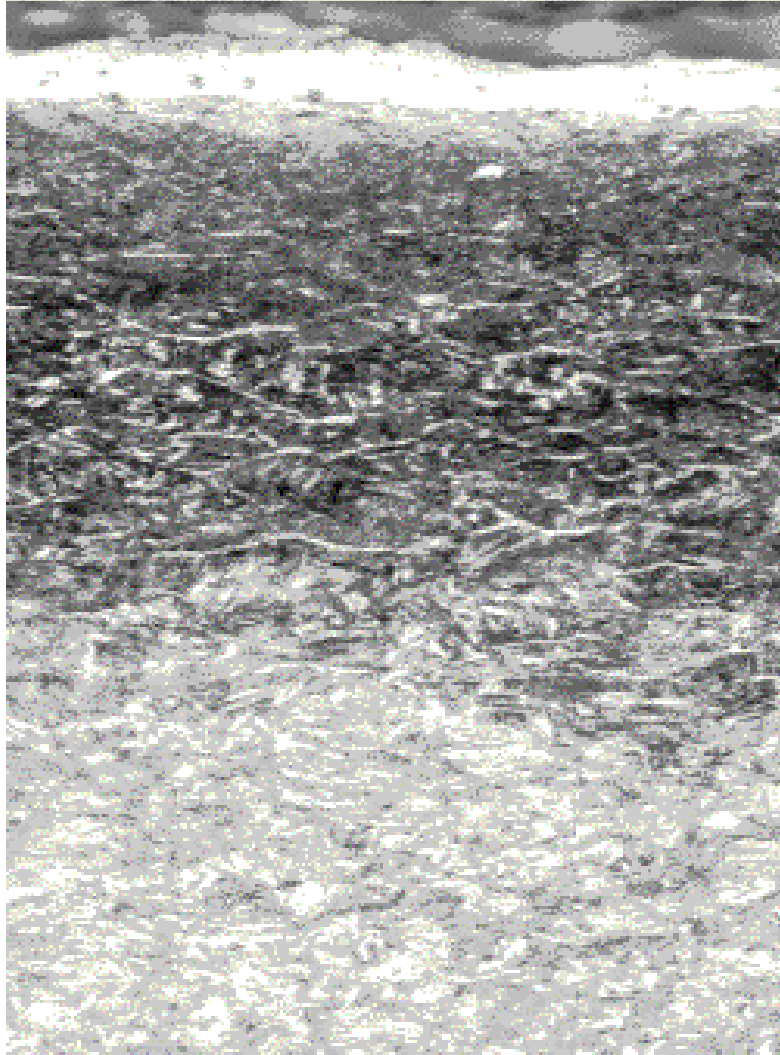


Fig. V.21 : Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier de nuance 32CrMoV13 revenu à 600°C, nitruré à 510°C pour $t = 35$ h, attaque au Nital (3%).

Les figures (V.22) et (V.23) représentent des micrographies prises au M.E.B des deux aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13 qui montrent la précipitation des nitrures aux joints de grains sous forme de petits précipités observables dans la matrice ferritique.

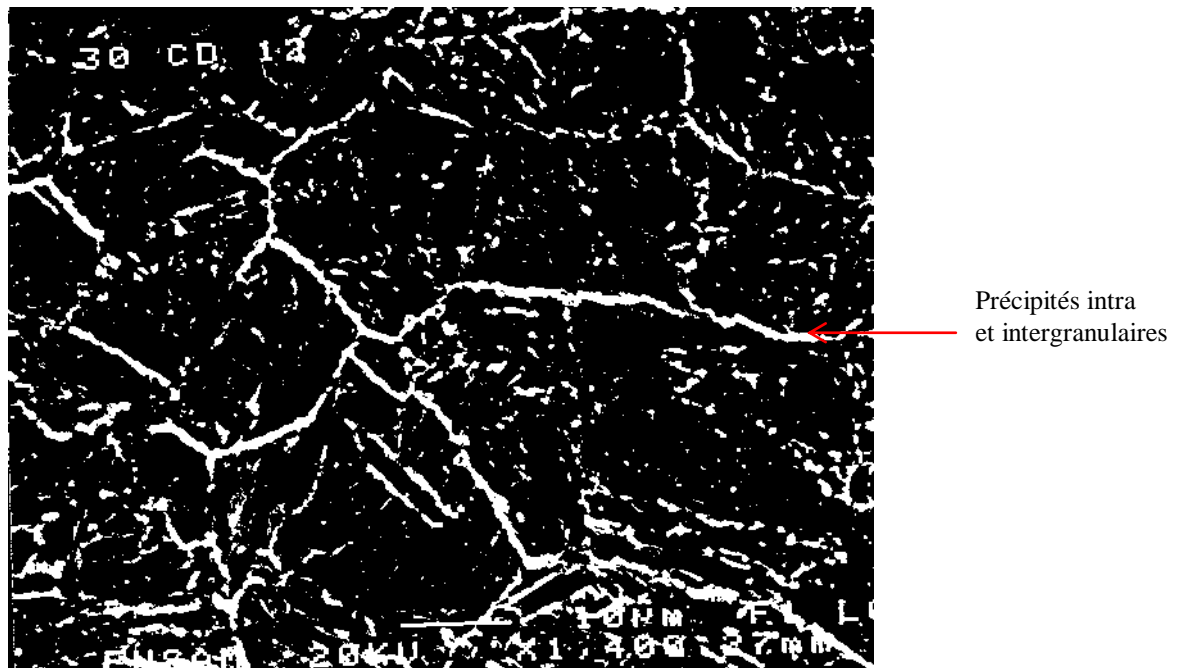


Fig. V.22 Micrographie au M.E.B. de la couche nitrurée de l'acier 30CrMo12.

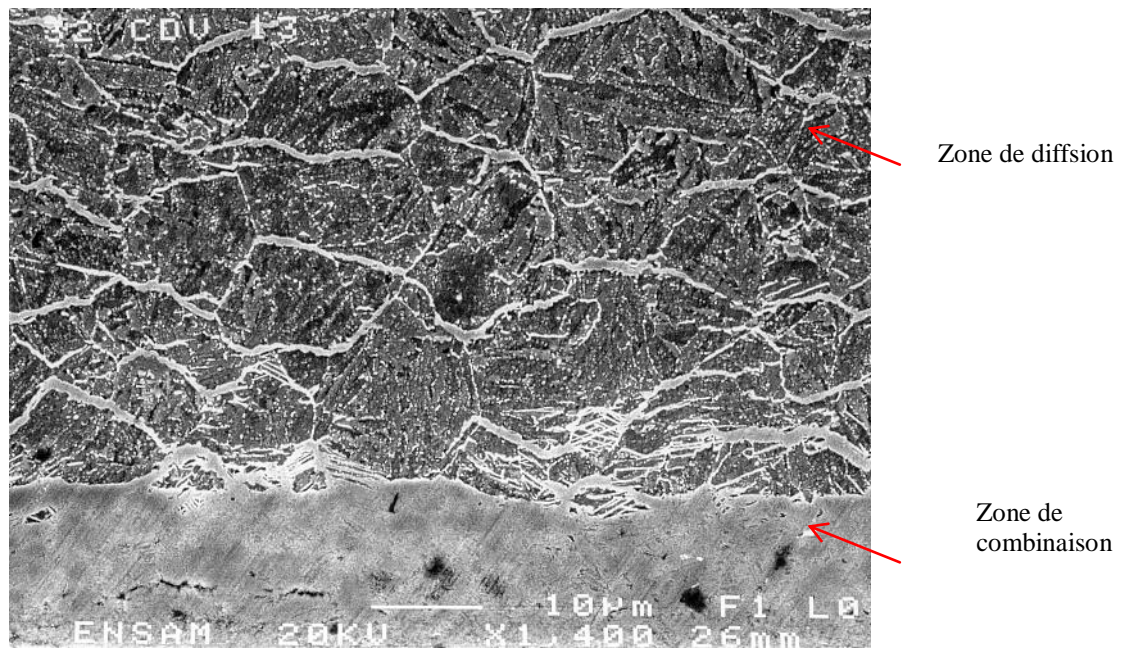


Fig. V. 23 Micrographie au M.E.B. de la couche nitrurée de l'acier 32CrMoV13.

V.6 Etude des profils de microdureté :

Les figures (V.24), (V.25) et (V.26) montrent l'évolution des profils de microdureté en fonction de la profondeur des aciers 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13, respectivement. On remarque que les profils de microdureté ont tous une allure quasi-identique quelle que soit la température de revenu, on distingue donc trois zones de caractéristiques différentes:

- La zone du cœur du matériau non affectée par la nitruration. Sa dureté est constante et dépend de la composition de l'acier et du traitement thermique avant nitruration.
- Une zone intermédiaire où la dureté augmente plus ou moins rapidement lorsque l'on s'approche de la surface de la pièce.
- Une zone superficielle où l'on observe une saturation de la dureté du matériau, elle est maximale et n'évolue plus jusqu'à la surface de la pièce.

Le phénomène de durcissement structural observé au cours de la nitruration des aciers alliés est bien connu.

Dans le cas des aciers alliés au Cr-Mo-V, l'affinité de l'azote pour le chrome provoque la précipitation cohérente de nitrures de chrome CrN de structure cubique à face centrée qui, en s'opposant au mouvement des dislocation, provoque un durcissement important du matériau. Le molybdène contenu dans l'acier 30CrMo12 n'intervient pas dans le durcissement parce que d'une part sa teneur est faible (0,23% en poids) et que d'autre part, à la température de 510°C, le nitrure du chrome (CrN) est beaucoup plus stable que le nitrure du molybdène Mo₂N [77].

La figure (V.27) permet de comparer les niveaux de dureté entre les trois aciers et il en résulte donc un durcissement structural plus important dans le cas de l'acier 32CrMoV13 dû à l'effet bénéfique de l'association des trois éléments d'alliages Cr, Mo et V.

La figure (V.28) représente l'évolution des filiations de microdureté de l'acier 32CrMoV13 en nitruration conventionnelle (70 heures) et profonde (120 heures) en fonction de la profondeur [78]. L'allure de ces deux courbes est presque identique. On remarque l'existence des trois domaines cités auparavant.

De ces courbes, nous pouvons noter que la profondeur nitrurée augmente avec le temps de traitement et c'est ce qu'on recherche pour une meilleure tenue à la fatigue et à la corrosion. La durée de traitement, d'autre part, a une influence sur la précipitation de la phase cohérente qui, à la température de traitement de 570°C, coalesce. Cette coalescence provoque un adoucissement; d'où l'intérêt du choix des temps de traitements moyens.

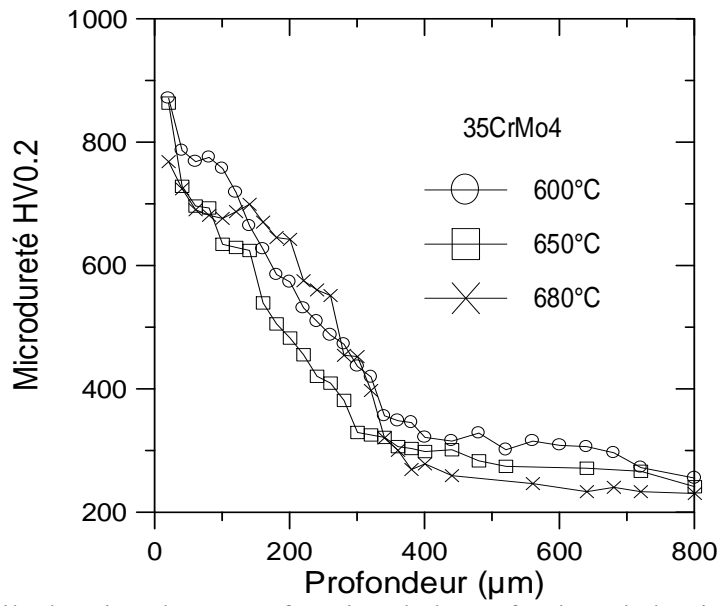


Fig. V.24 : Profils de microdureté en fonction de la profondeur de l'acier 35CrMo4.

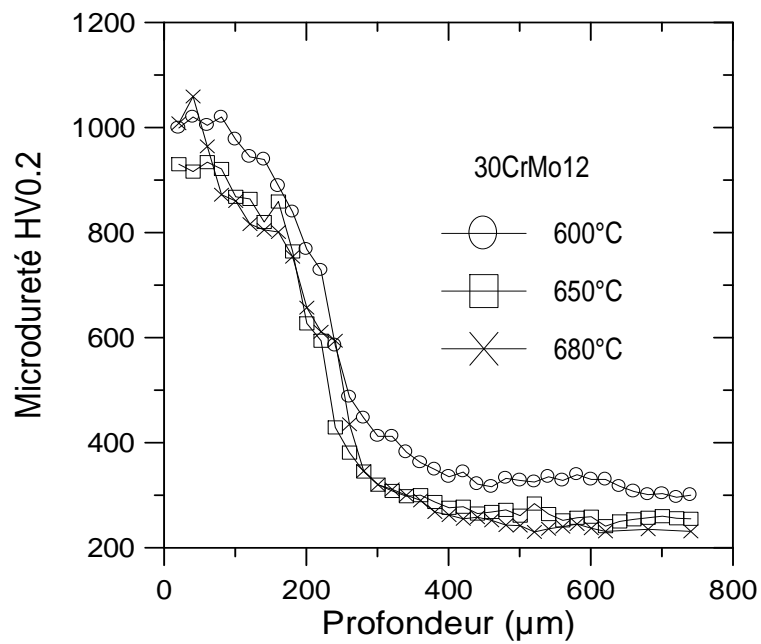


Fig. V.25 : Profils de microdureté en fonction de la profondeur de l'acier 30CrMo12.

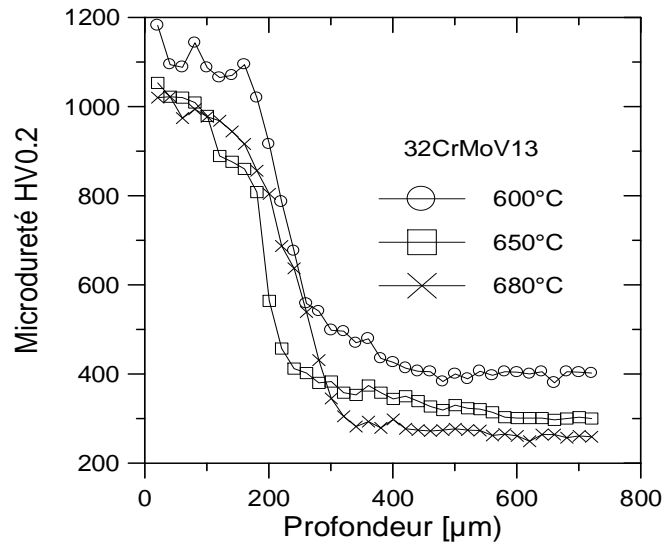


Fig. V.26 :Profils de microdureté en fonction de la profondeur de l'acier 32CrMoV13.

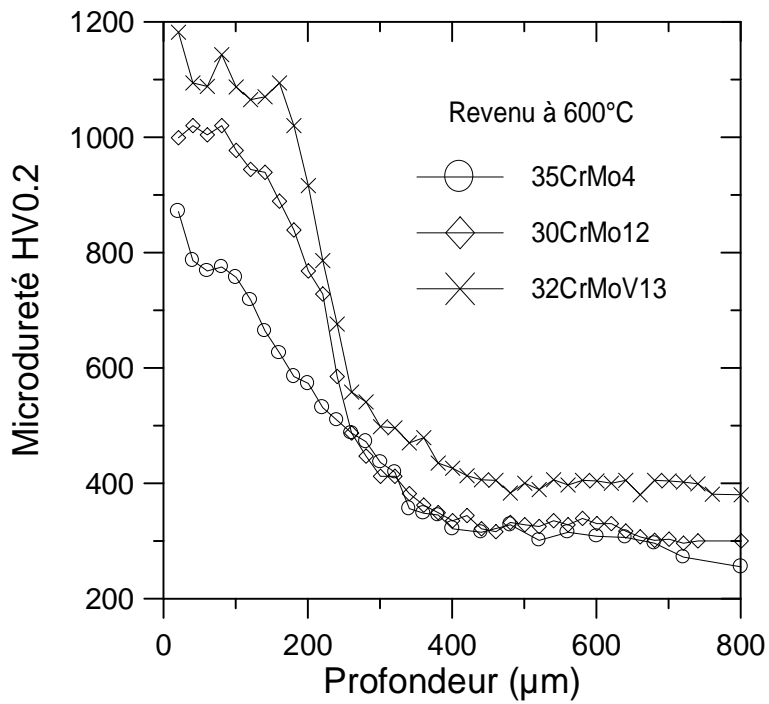


Fig. V.27 : Comparaison entre les profils de microdureté des trois nuances d'aciers.

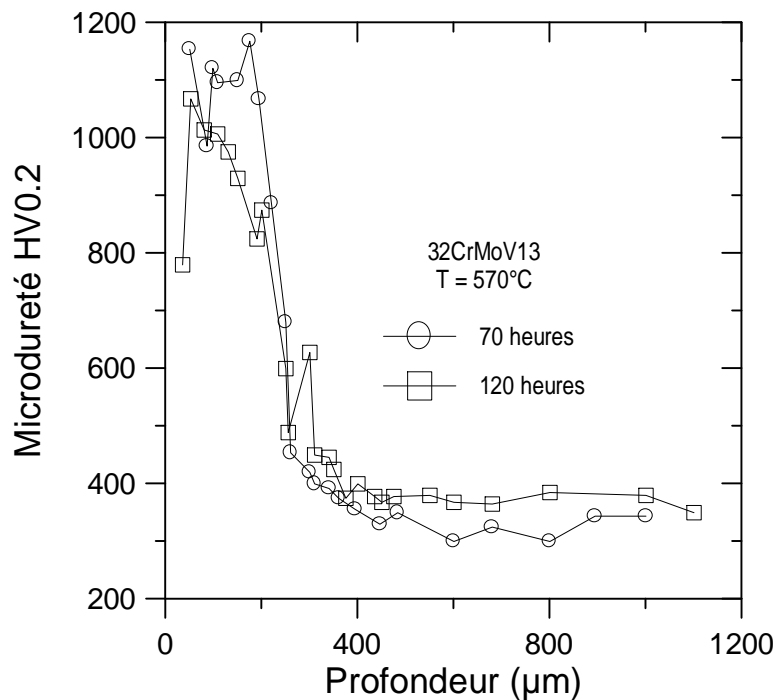


Fig. V.28 : Evolution des profils de microdureté pour deux temps de traitement..

V.7.1 Analyse des contraintes résiduelles

V.7.1.1 Mesure des contraintes résiduelles de nitruration par diffraction des rayons X

Elle nous permet de réaliser les profils des contraintes résiduelles de compression. On accède aux couches successives par polissage électrochimique en travaillant par passes de 5, 10, 20, 30 et 40 µm selon la profondeur à laquelle on se situe et selon l'état considéré. Cette enlèvement de matière a été contrôlé à l'aide d'un comparateur micrométrique venant palper la surface polie et il faut rappeler que la dissolution électrochimique est une technique qui n'introduit pas de contraintes [9]. Les conditions opératoires de cette dissolution étaient les suivantes:

Appareillage:

- banc de polissage électrolytique STRUERS (POLECTROL)
- Electrolyte de composition suivante [75]:
 - Alcool méthylique (66%)
 - Acide sulfurique (22%)
 - Glycérol (12%)
- Densité de courant $\approx 40 \text{ A/ dm}^2$
- Surface usinée $\approx 20 \times 15 \text{ mm}^2$
- Vitesse d'érosion = 4 à 5 µm/ mn

Les conditions de diffraction sont résumées dans le tableau V.5

Montage	Ω
Détecteur linéaire	
Tension (KV)	20
Intensité (mA)	20
Plans diffractants	Ferrite {211}
Anode	Chrome
2θ (°)	155
L'angle Ψ	9
Oscillation Ψ (°)	± 3
Temps d'acquisition (s)	90

Tableau V.5 Conditions opératoires pour la détermination des contraintes.

Il faut noter que le fait d'enlever de la manière dans le but d'accéder au point de mesure provoque une relaxation de contraintes dont il faut tenir compte afin de corriger le profil contrainte-profondeur de ces effets, une méthode de correction dite « Méthode de MOORE et EVANS [79] » a été utilisée. Le principe de calcul a été défini par ces derniers, CASTEX [25] l'a amélioré en prenant en compte la géométrie de la zone polie.

D'un point de vue de la fiabilité des mesures, il est difficile de calculer la précision expérimentale de cette technique d'analyse.

En effet, la précision de la détermination de la position d'un pic de diffraction dépend de la forme du pic, de son intensité, de la largeur, autant de paramètres qui varient constamment dans des proportions assez grandes.

V.7.1.2 Etude des profils de contraintes

Les figures (V.29), (V.30) et (V.31) représentent les profils des contraintes résiduelles des aciers 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13 en fonction de la profondeur pour les trois températures de revenu 600°C, 650°C et 680°C. De ces figures, nous remarquons que les contraintes développées dans les couches nitrurées sont influencées par le choix de la température de revenu. Elles sont donc importantes pour une température de revenu de 600°C. La figure (V.32) donne une comparaison des profils des contraintes résiduelles des trois nuances d'aciers et montre l'effet associatif des éléments d'alliages qui augmentent le niveau de compression dans les couches nitrurées, c'est le cas de l'acier 32CrMoV13.

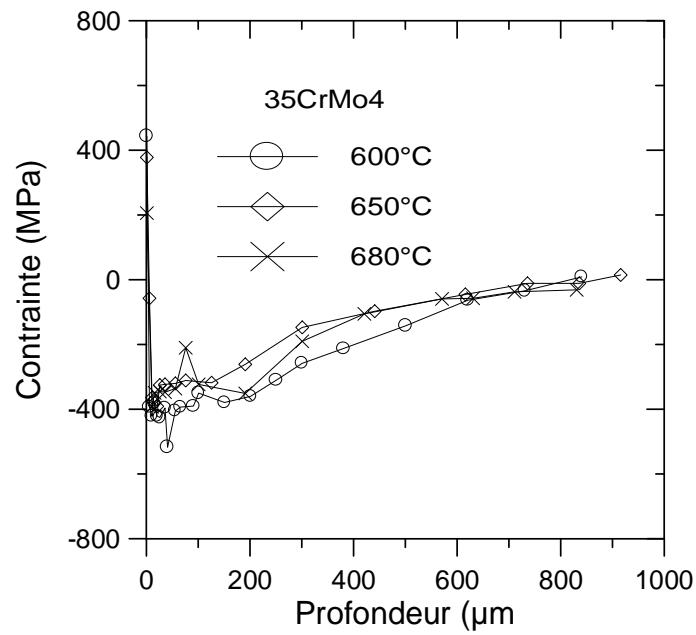


Fig. V.29 : Profils des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur de l'acier 35CrMo4.

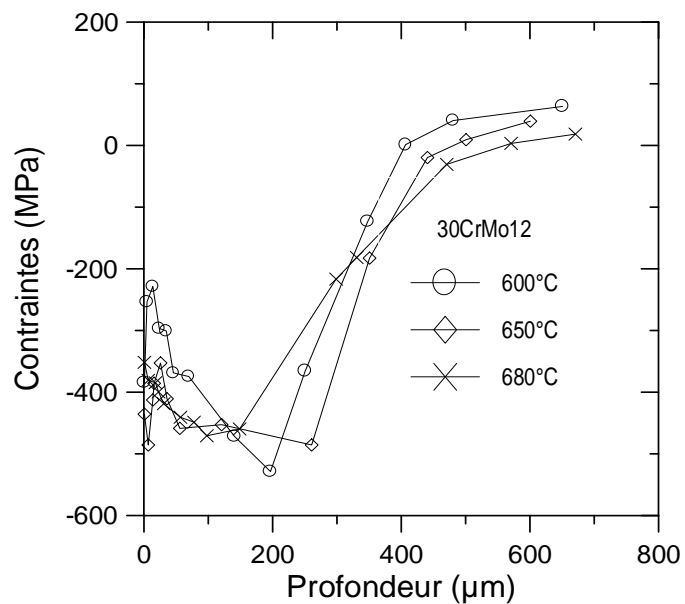


Fig. V.30 : Profils des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur de l'acier 30CrMo12

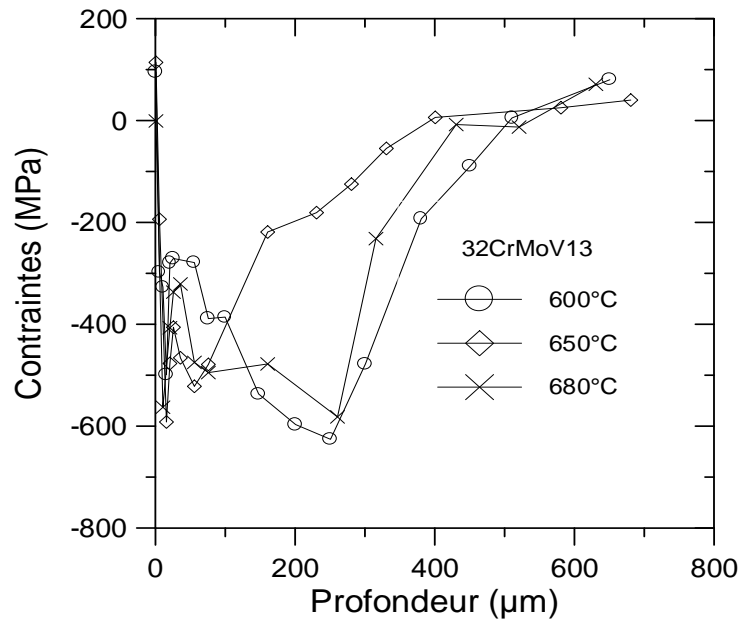


Fig. V.31: Profils des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur de l'acier 32CrMoV13.

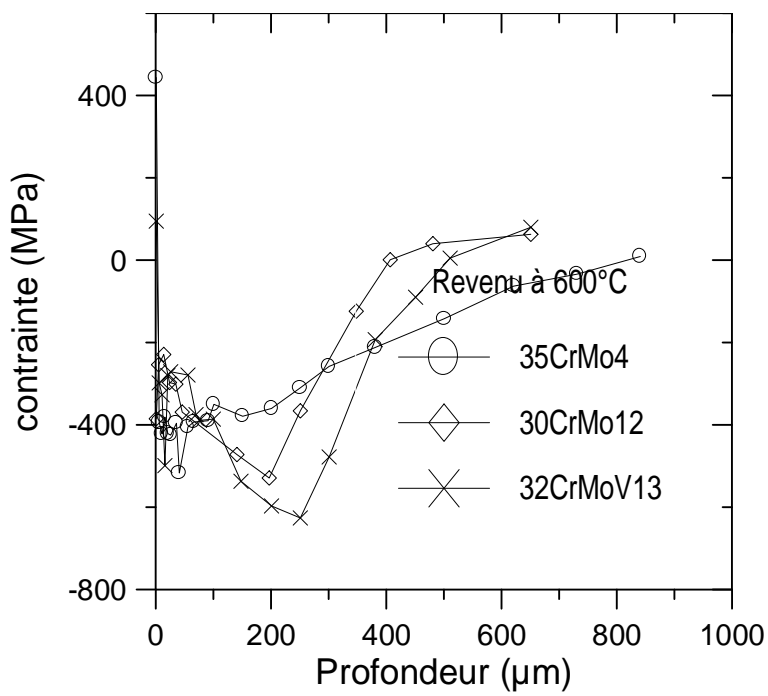


Fig. V.32 : Comparaison entre les profils des contraintes résiduelles des trois aciers.

La figure (V.31) donne ces contraintes pour des températures de revenu de 600, 650 et 680°C de l'acier 32CrMoV13. On remarque une mise en compression plus importante dans le cas du revenu à 600°C ce qui est dû la relaxation des contraintes pour des revenus à hautes températures.

Le niveau de contraintes atteint des valeurs importantes au voisinage de la couche de diffusion où l'on retrouve une forte précipitation des nitrures alliés cohérents avec la matrice.

A la surface de la pièce, il y a une diminution des contraintes due à un phénomène de relaxation et les précipités cohérents sont remplacés par des précipités de forme lamellaire et la saturation en azote de la matrice ferritique diminue.

Dans la figure (V.33), on a représenté les variations des contraintes résiduelles au niveau de la phase α en fonction de la profondeur. L'insertion de l'azote dans la maille cristalline du nitrure ϵ conduit à des contraintes de compression importantes. Dans la couche de diffusion, l'augmentation des contraintes est due à la précipitation cohérente des nitrures de chrome CrN.

L'augmentation du temps de traitement est à l'origine d'une précipitation et la coalescence des nitrures qui adoucit la matrice ferritique.

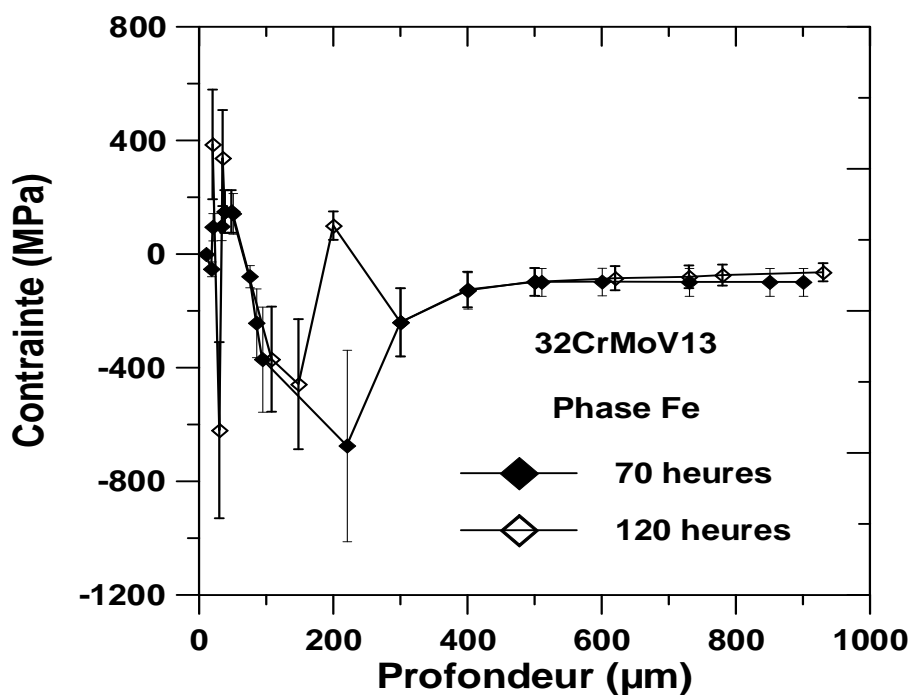


Fig. V.33 : Evolution des profils de contraintes résiduelles en fonction du temps de traitement

V.7.1.3 Répartition des contraintes dans l'épaisseur des couches nitrurées

Dans la couche de combinaison, il existe un gradient de contrainte, liée à la fragilité intrinsèque des nitrures. Le champ de contraintes, qui règne dans la zone superficielle des aciers étudiés, est fortement perturbé par le traitement de nitruration.

Pour l'acier 35CrMo4, d'après la figure(V.29), à partir d'une légère tension à cœur du matériau, le niveau de compression augmente brutalement pour se stabiliser environ à (-516 MPa), pour un revenu de 600°C, (-390 MPa) pour 650°C et (-348 MPa) jusqu'à quelques dizaines de micromètres sous la surface où il y a une mise en tension qui est due aux phénomènes de relaxation de contraintes à l'échelle du réseau cristallin de la maille ferritique liée à la plastification des zones entourant les précipités et qui se traduit par une perte de cohérence entre les précipités en croissance et la matrice ferritique.

On retrouve les mêmes conclusions pour les températures de revenu 650°C et 680°C.

Pour l'acier 30CrMo12, d'après la figure (V.30), on observe une mise en compression plus importante en proche surface relativement à l'acier 35CrMo4, qui est due à une précipitation plus importante de nitrures d'éléments d'alliage. La valeur de la contrainte maximale atteinte est de (-528 MPa) pour un revenu de 600°C et de (-485MPa) et (- 470 MPa) pour des revenus de 650°C et 680°C, respectivement.

Pour l'acier 32CrMoV13, d'après la figure (V.31), on constate une mise en compression plus importante en proche surface relativement aux deux aciers 35CrMo4 et 30CrMo12, qui est le résultat d'une précipitation plus importante de nitrures d'éléments d'alliage. La valeur de la contrainte maximale atteinte est de (-625 MPa) pour un revenu de 600°C et de (- 590 MPa) pour 650°C et (-562 MPa) pour un revenu de 680°C, respectivement. On peut noter que lorsque la température de revenu augmente il y a une diminution de la valeur de la contrainte maximale de compression; ce qui est attribuée aux phénomènes de relaxation de contraintes due à cette augmentation.

P.M. HEKKER et al. [80] attribuent la diminution des contraintes à la surface de la pièce, à des phénomènes de relaxation de contraintes (réduction de l'énergie stockée dans l'échantillon) qui sont le résultat d'une précipitation discontinue des nitrures de chrome type CrN.

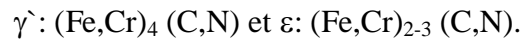
V.7.2 Détermination des fractions volumiques par D.R.X

Les figures (V.34), (V.35) et (V.36) donnent la distribution volumique des phases nitrures dans les aciers 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13. Il est à noter qu'elles présentent des allures quasi-identiques quelle que soit la température de revenu.

On remarque que lorsque la température de revenu augmente, l'épaisseur de la couche compacte augmente également et on retrouve de même certaines phases à plus grandes profondeurs de nitruration.

Pour l'acier 35CrMo4, en plus des carbures, on est en présence des phases γ , ε et la phase α où l'on observe une répartition des phases constituée de la succession de phases: $\varepsilon/\gamma/(\alpha+\text{carbures})$. Certaines zones du matériau se trouvent en sursaturation en azote, ceci étant dû aux différences de solubilité de l'azote dans les diverses phases.

Le chrome a un rôle bien connu de générateur de nitrures et il provoque une précipitation de nitrures de type (CrN) dans la couche de diffusion et se trouve en substitution dans les carbonitrures de fer de la couche de combinaison



Confente [8] met en évidence que dans des conditions de traitements données, la teneur en chrome a une influence sur l'épaisseur de la couche γ , celle-ci pouvant disparaître pour des teneurs supérieures à 1% en poids, c'est à dire sur la cinétique de croissance des couches nitrurées, mais il ne semble pas que le chrome ait un effet sur la morphologie des couches.

- Le carbone présent dans l'acier ralentit la cinétique de nitruration [8].
- Le molybdène contenu dans l'acier 35CrMo4 a une teneur très faible (0,23% en poids), à la température de nitruration 510°C, le nitrure de chrome CrN est beaucoup plus stable que le nitrure Mo₂N [113] dont l'existence n'a pu être confirmée par la diffractométrie X des phases à cause probablement de sa très faible fraction volumique.

Pour l'acier 30CrMo12, la fraction volumique du nitrure CrN est plus importante dans la couche nitrurée compte tenu de la teneur élevée du chrome (3% en poids); ce qui constitue une entrave à la diffusion d'azote comparativement à l'acier 35CrMo4.

La précipitation des nitrures de type CrN a été également observée dans le cas de la nitruration d'alliages binaires [81].

En outre, il a été montré dans le cas d'alliages binaires Fe-M où (M = Ti, V ou Cr), Jack [60], qu'il y avait apparition de groupements d'atomes type GUINIER-PRESTON antérieurement à la précipitation des nitrures. Cependant ce résultat a été controversé dans certains travaux trouvés dans la littérature.

Pour l'acier 30CrMo12, les phases ε et γ ne sont pas détectées au delà d'une profondeur nitrurée de 50 μm à partir de laquelle il y a constitution d'un très fin réseau de nitrures qui bloque la diffusion d'azote.

Pour les deux aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13, en plus des phases observées, on a la présence de la phase CrN.

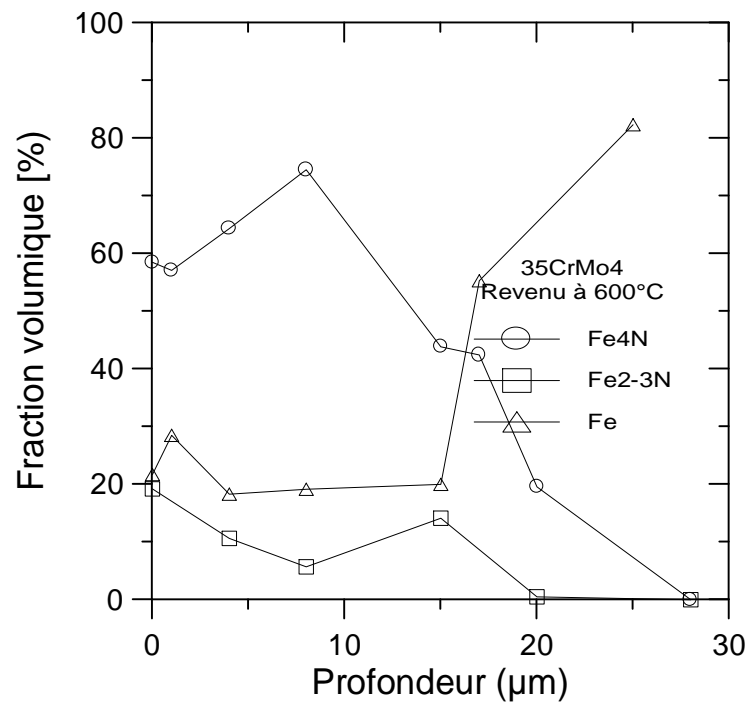


Fig.V.34 : Fraction volumique des phases dans la couche nitrurée de l'acier 35CrMo4.

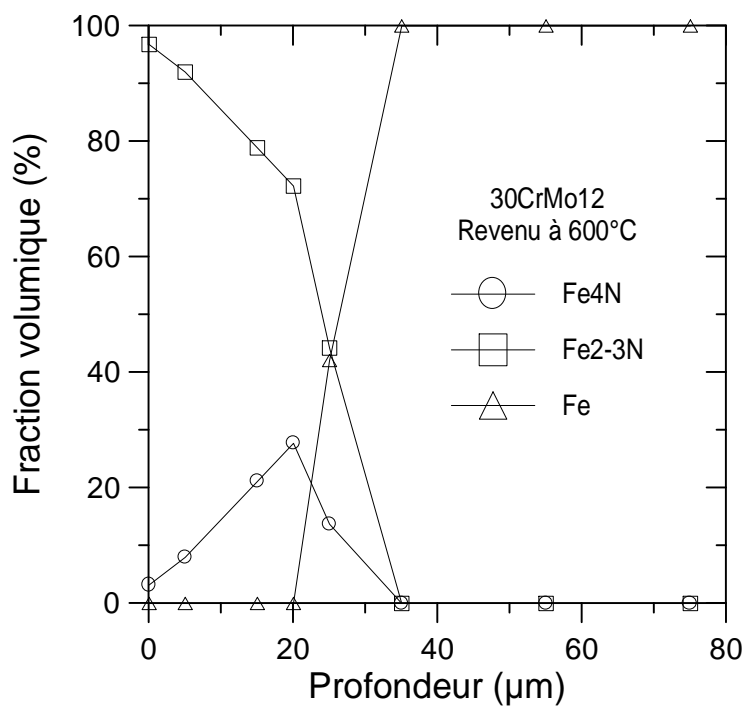


Fig.V.35 : Fraction volumique des phases dans la couche nitrurée de l'acier 30CrMo12.

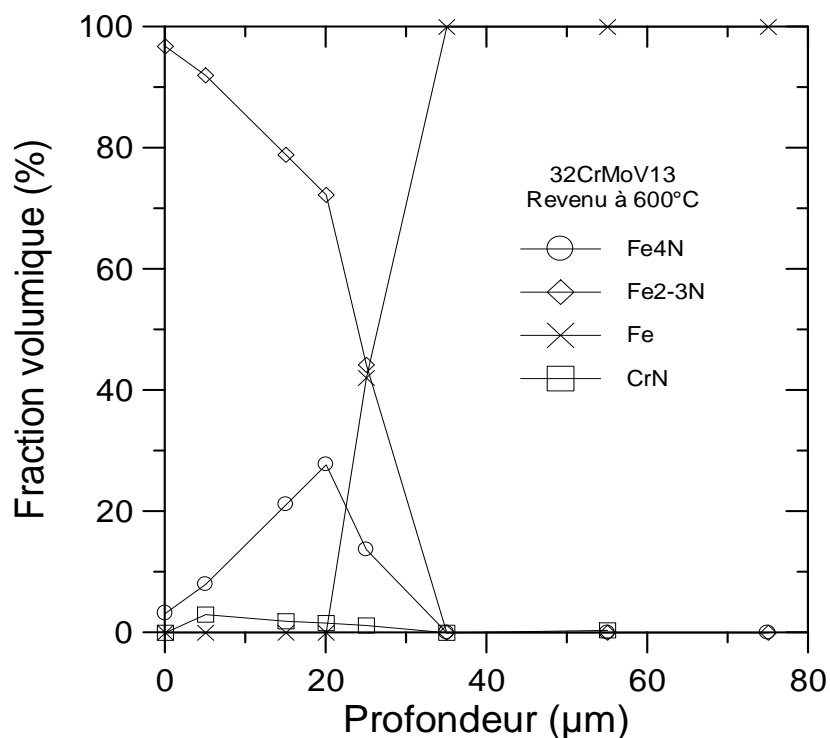


Fig.V.36 : Fraction volumique des phases dans la couche nitrurée de l'acier 32CrMoV13.

Les figures (V.37) et (V.38) représentent les fractions volumiques des phases existantes dans les couches nitrurées de la nuance d'acier 32CrMoV13 nitruré pendant 70 et 120 heures à la température de 570°C. Ces courbes ont une allure quasi-identique. On constate la présence des phases ε , γ' , α et CrN.

L'élément chrome qui a un rôle de générateur de nitrures de type CrN précipite dans la couche de diffusion sous forme d'un réseau dense.

Pour le cas d'une nitruration conventionnelle, les phases ε et γ' ne sont plus détectées au delà d'une profondeur nitrurée d'environ 40 μm . A partir de cette profondeur, il y a formation d'un réseau très fin de nitrures qui bloque la diffusion de l'azote en profondeur.

La nitruration profonde conduit à un excès d'azote, ce qui entraîne la formation du nitrure ε à des profondeurs assez importantes. Le nitrure γ' ne se forme pas au delà de 50 μm par l'effet de l'existence du chrome.

On remarque que les nitrures de molybdène et de vanadium présents dans l'acier nitruré ne sont pas mis en évidence par la technique de diffraction des rayons X, ce qui est attribué à leurs faibles teneurs.

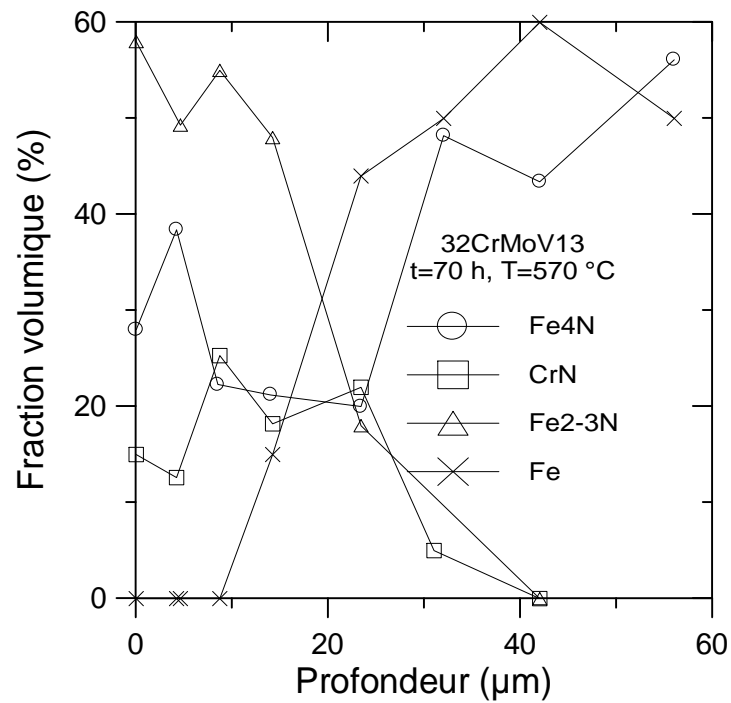


Figure V.37 : Evolution de la fraction volumique en fonction de la profondeur pour un temps de nitruration de 70 heures.

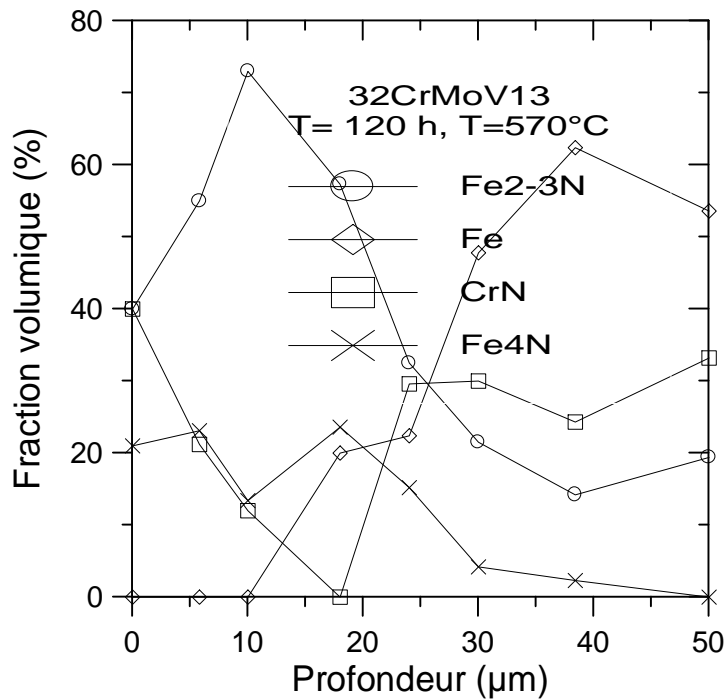


Fig. V.38 : Evolution de la fraction volumique en fonction de la profondeur pour un temps de nitruration de 120 heures.

V.7.2.1 Phases présentes dans la couche nitrurée

Les figures (V.39), (V.40) et (V.41) montrent les spectres de diffraction des rayons X, des aciers 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13, respectivement. Ils permettent d'identifier les phases cristallines présentes dans la couche nitrurée et qui sont prévisibles à partir du diagramme d'équilibre de phases. Ils montrent l'existence des pics de diffraction des nitrures de fer (Fe_{2-3}N) diffractant suivant les plans cristallographiques (110), (100), (002) et (102) dont la raie la plus intense correspond au plan (101). la phase γ' diffracte suivant le plan cristallographique (200) tandis que la phase Fe est diffracté selon le plan (110). La phase CrN a été mise en évidence uniquement dans les deux aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13, car ils contiennent 3 % de chrome contrairement à l'acier 35CrMo4 (1 % Cr en poids). Cette dernière phase diffracte suivant les plans (111), (220) et (311) dont la raie la plus intense correspond au plan (200).

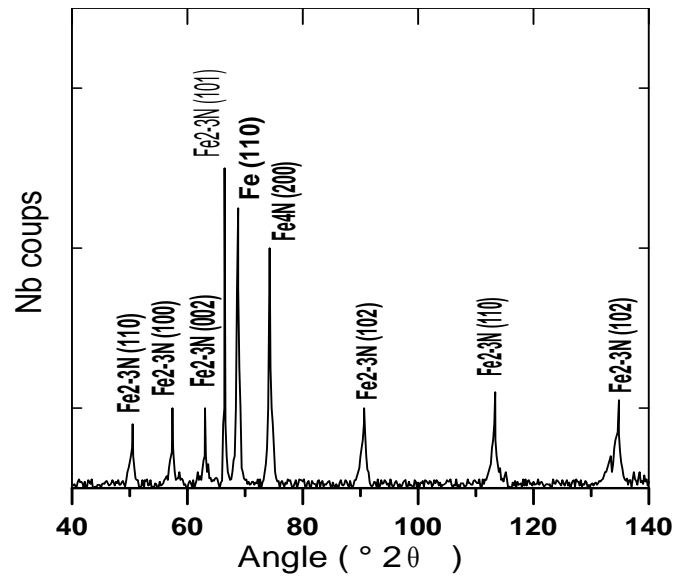


Fig. V.39 : Diffractogramme des phases de l'acier 35CrMo4 à 6 μm de profondeur.

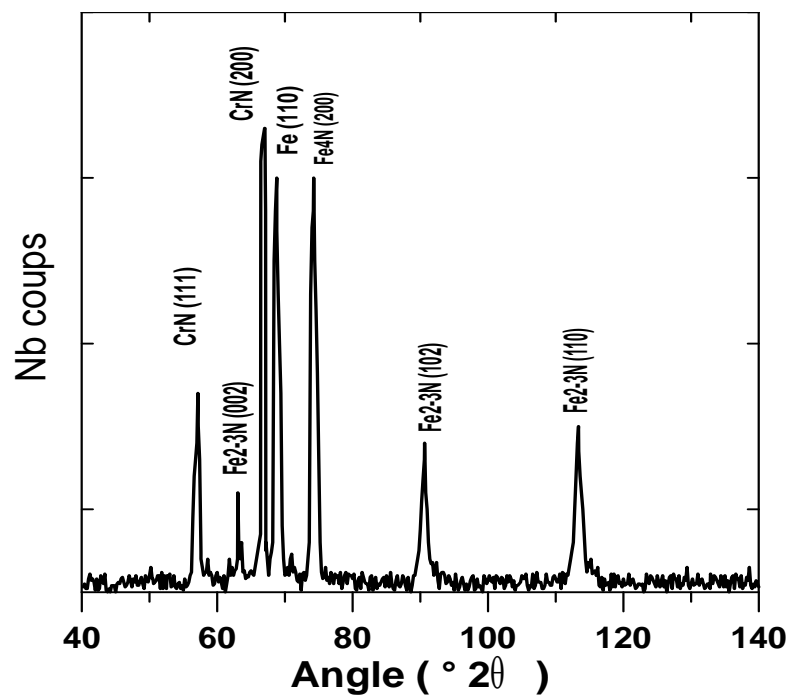


Fig. V.40 : Diffractogramme des phases de l'acier 30CrMo12 à 55 μm.

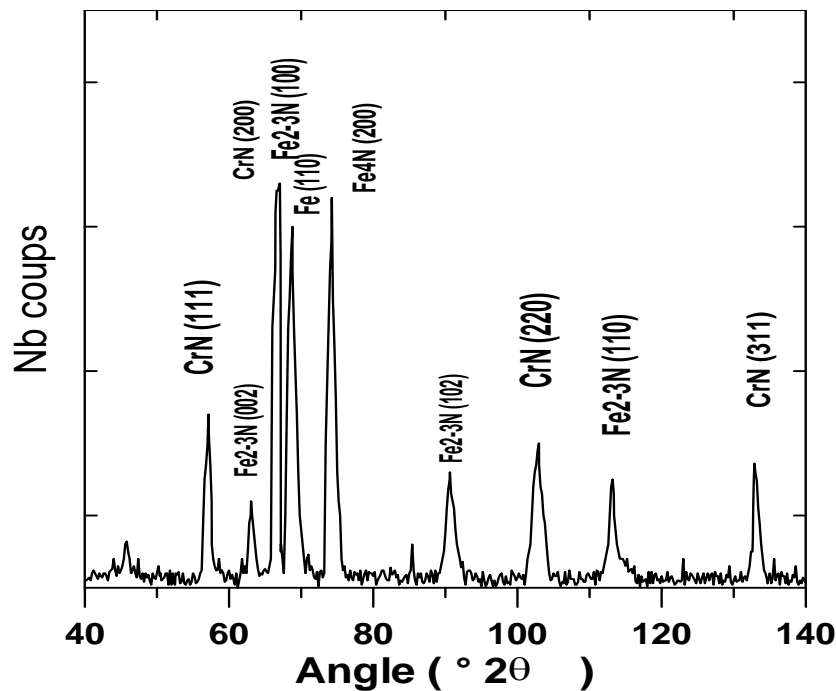


Fig. V. 41 :Diffractogramme des phases de l'acier 32CrMoV13 à une profondeur de 55 μm .

V.7.3 Analyse des courbes des largeurs intégrales

D'après diverses études [82] déjà entreprises sur des largeurs intégrales des pics de diffraction, il s'avère qu'ils sont une indication des distances entre précipités.

Les figures (V.42), (V.43) et (V.44) montrent que les largeurs intégrales des pics de diffraction diminuent lorsque la température de revenu augmente ce qui est lié aux phénomènes de croissance et coalescence des précipités. On note également un décalage vers le cœur de la pièce des profils de largeurs intégrales.

Tout comme l'évolution des profils de microdureté, cela indiquerait que le processus de diffusion continue pendant l'expérimentation ce qui nous permet d'affirmer la bonne corrélation entre les résultats des profils microdureté et ceux des largeurs intégrales.

Pour l'acier 35CrMo4, la valeur de la largeur à mi- hauteur du pic est de $2,8^\circ$ en surface traduisant une forte augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin du fer.

La formation des nitrures ϵ et γ' engendre en proche surface des dislocations qui sont à l'origine d'un arrangement des atomes d'azote dans le réseau de la maille ferritique.

➤ Dans la zone éloignée de la surface, la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage n'est pas encore apparue.

L'azote étant presque exclusivement en solution d'insertion, il provoque un durcissement de la matrice et mise en compression.

- On trouve ensuite une zone d'épaisseur relativement faible, dans laquelle on assiste au début de la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage; chaque précipité est entouré d'une zone plastifiée et fortement déformée. L'hétérogénéité des déformations dans la zone analysée provoque un élargissement du pic de déformation.

Les paliers observés sur les courbes (pics de largeurs intégrales- profondeur nitrurée) ne sont pas totalement horizontaux pour les deux nuances d'aciers 35CrMo4 et 30CrMo12 ce qui laisserait penser à la formation des nitrures entre les carbures (discontinuité des pics de largeurs intégrales). Ce phénomène est moindre pour la nuance d'acier 35CrMo4. Enfin la zone superficielle est la plus perturbée. La précipitation est de plus en plus importante; les précipités déjà existants croissent. La contrainte limite du matériau est localement atteinte. La création des dislocations est très importante dans cette zone.

Il y a une forte précipitation de nitrures d'éléments d'alliage dans l'acier 32CrMoV13 contrairement à l'acier 35CrMo4 .

La teneur en carbone intervient dans le phénomène de nitruration et on peut aisément conclure qu'il y a facilité de formation de nitrures dans une matrice ferritique moins riche en carbone car l'élément carbone gêne la diffusion de l'azote.

La discontinuité des pics de largeurs intégrales montrée par la figure (V.45) est très manifeste pour les aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13; ce fait est la conséquence directe d'une très fine et homogène précipitation de nitrures de chrome (CrN) très stables thermodynamiquement. La diminution considérable des pics des largeurs intégrales à une profondeur de 150 μm conforte bien les résultats de microdureté.

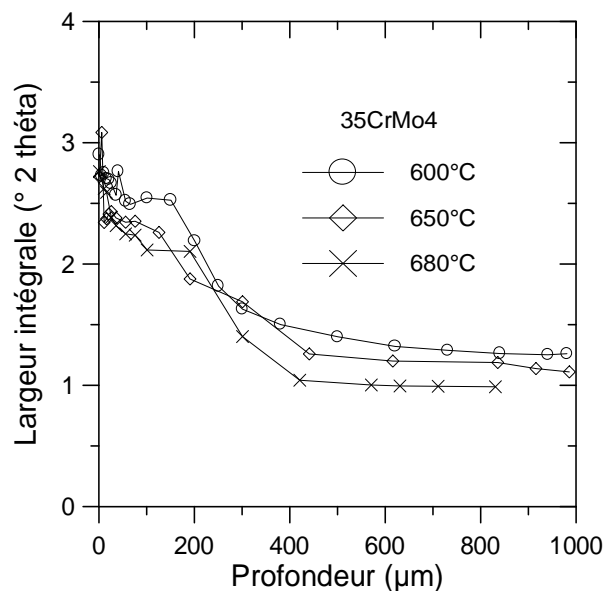


Fig. V.42 : Profils des largeurs intégrales en fonction de la profondeur de l'acier 35CrMo4.

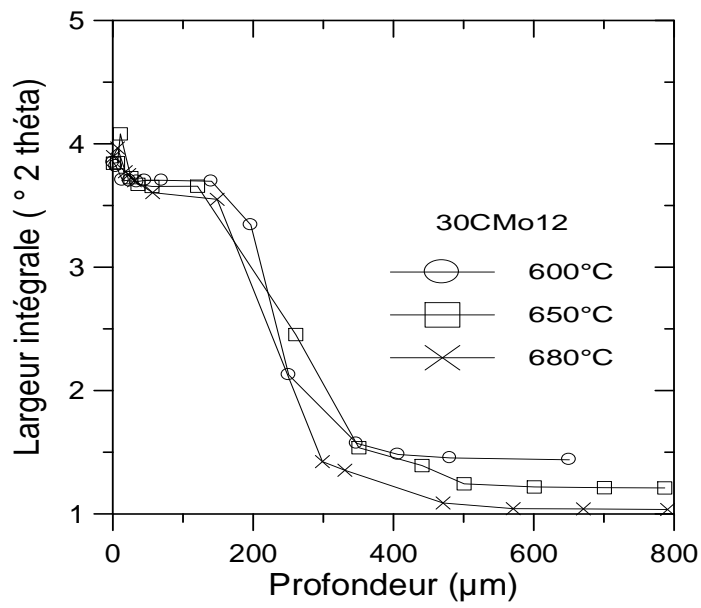


Fig. V.43: Profils des largeurs intégrales en fonction de la profondeur de l'acier 30CrMo12.

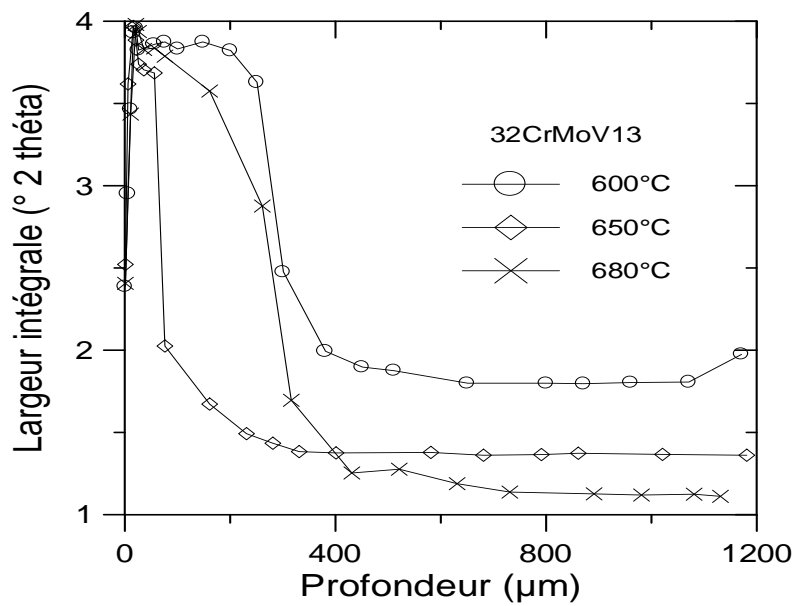


Fig. V.44: Profils des largeurs intégrales en fonction de la profondeur de l'acier 32CrMoV13.

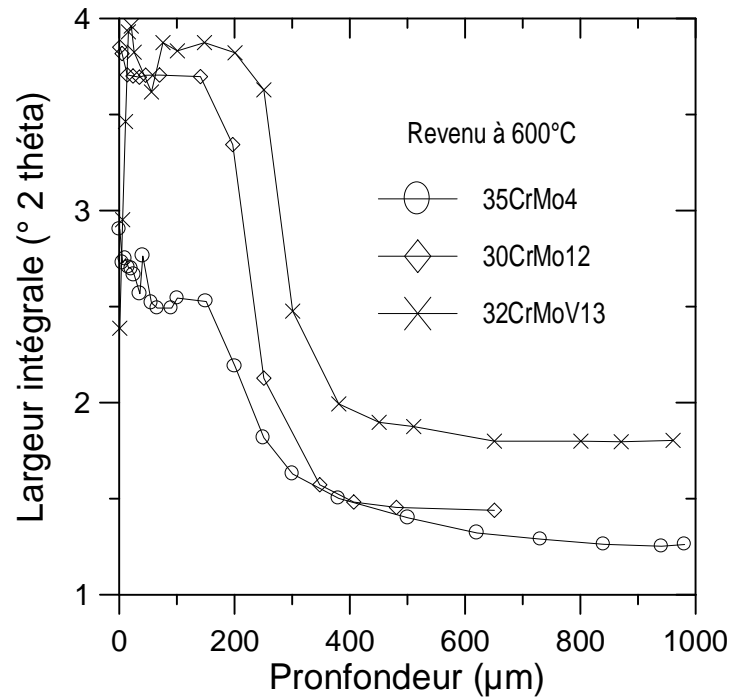


Fig. V.45: Comparaison entre les profils des largeurs intégrales des trois aciers.

De plus, afin de suivre l'évolution de la précipitation des différents nitrures et déterminer qualitativement le degré de cohérence de ces derniers avec la matrice ferritique de la nuance d'acier allié 32CrMoV13, on a tracé les allures des courbes donnant les variations des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la profondeur de nitruration pour 70 et 120 heures.

La courbe (V.46) représente l'évolution des largeurs intégrales dans la phase α pour une durée de traitement égale à 70 et 120 heures .

Pour $t=120$ heures, en très proche surface, l'intensité des largeurs intégrales des pics de diffraction est très élevée par suite de la mise en insertion de l'azote dans les sites octaédriques du nitrure hexagonal ϵ , ce qui provoque une semi-cohérence de ce dernier avec la matrice. La valeur de cette intensité décroît jusqu'à une certaine profondeur qui atteint une valeur d'équilibre qui correspond à celle du métal de base.

Pour $t=70$ heures, il y a une cohérence très prononcée du nitrure ϵ avec la matrice au cours de sa formation d'où une augmentation progressive de l'intensité des pics de largeurs intégrales jusqu'à une valeur stationnaire, ce qui est lié à la précipitation du nitrure CrN dans le volume de la matrice ferritique.

Nous remarquons que le temps de traitement n'a d'effet qu'en proche surface et des durées plus prolongées n'affectent en rien les valeurs des pics de diffraction mais, influence fortement les propriétés mécaniques du matériau traité [78].

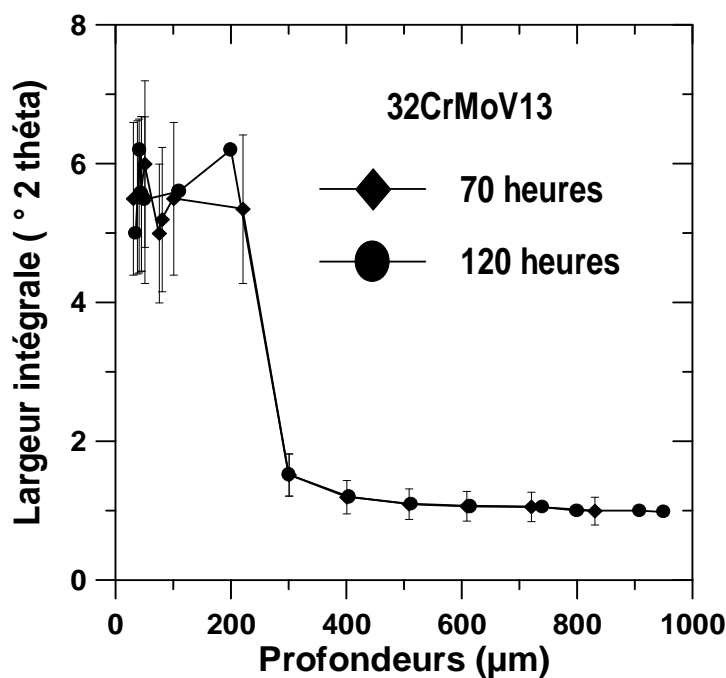


Fig. V.46 : Evolution des largeurs intégrales des pics dans la phase alpha en fonction de la profondeur de l'acier 32CrMoV13.

V.7.4 Microanalyse de la couche nitrurée

V.7.4.1 Analyse chimique de la couche nitrurée

L'analyse chimique a été utilisée pour la détermination des concentrations en carbone et azote. L'azote, dans une matrice ferritique, est un élément très difficile à doser. On a utilisé un microanalyseur à dispersion d'énergie Link eX L-2 couplé à un microscope électronique à balayage. La tension d'accélération a été choisie de 20kV pour les éléments de masse atomique supérieure à celle du sodium et 8kV pour les autres. Les temps d'acquisition ont été choisis entre 200 et 300 secondes par spectre. La sensibilité de détection était de 135 eV avec un bruit de fond estimé à 50 eV.

Les échantillons utilisés ont été préparés minutieusement afin d'éviter toute pollution parasite de la surface lors de la mesure. Les échantillons polis n'ont pas été attaqués pour éviter les problèmes de passivation superficielle et de pollution par les résidus chimiques qui se seraient formés lors de l'attaque.

La méthode d'analyse de la couche nitrurée est donc basée sur l'utilisation d'un spectre résultant de la soustraction d'un spectre de référence obtenu à cœur de l'échantillon aux spectres obtenus pour chaque profondeur analysée. L'avantage de cette méthode est de nous affranchir des traces éventuelles de pollution.

La figure(V.47) montre l'existence des profils du carbone et de l'azote à une profondeur de 300 µm des deux nuances d'aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13.

Pour l'acier 32CrMoV13, à partir de la surface, la concentration d'azote diminue rapidement à l'intérieur de la couche de combinaison, se stabilise à un niveau relativement faible correspondant à la zone de diffusion.

Le profil du carbone démontre l'existence d'une décarburation superficielle relativement marquée qui peut s'expliquer par la présence dans l'atmosphère de traitement, d'oxygène résiduel résultant de la dissociation de l'ammoniac. L'une de ces deux espèces provoque une consommation de carbone à l'interface métal/gaz.

On remarque l'existence d'une augmentation locale plus ou moins intense de la teneur en carbone situé approximativement à l'interface γ'/α ceci peut s'expliquer par un rejet de carbone en avant du front de croissance de la couche de nitrure γ' . En effet, le diagramme ternaire (Fe-C-N) montre que la solubilité du carbone dans la phase γ' est très faible ($< 0,27\%$ en poids).

La couche γ' progresse dans une matrice de perlite fine formée de fer α légèrement sursaturée et de carbures globulaires. La concentration moyenne en carbone (0,30% en poids pour les nuances d'aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13) est assez importante et la dissolution de la matrice du fer α et des carbures dans le nitrure γ' ne peut se faire que si elle est accompagnée d'un rejet du carbone en avant du front de transformation. Ainsi, le carbone rétrodiffuse en présence de l'azote par suite de la substitution partielle de carbures par les nitrures d'éléments d'alliage.

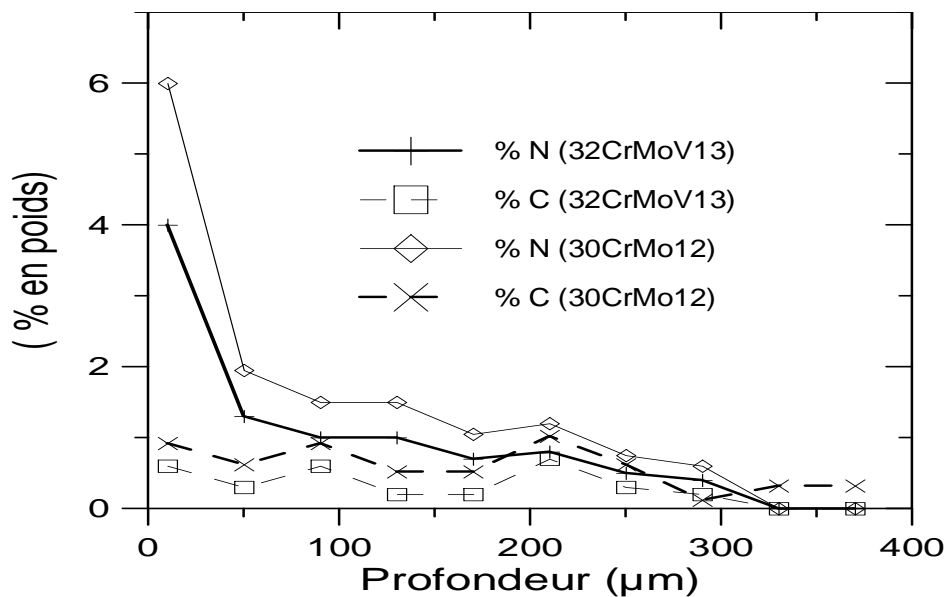


Fig. V. 47 Profils expérimentaux du carbone et de l'azote des aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13.

V.8 Microscopie électronique à transmission

En vue de comprendre les phénomènes métallurgiques qui se produisent durant le traitement de nitruration, il est nécessaire de connaître l'état microstructural initial de l'acier traité et d'identifier quels sont les différents précipités qui se sont formés au cours du revenu.

V.8.1. Le matériau de base

La microstructure de l'acier 32CrMoV13 correspondant à celle de l'état de trempe et revenu est représenté dans la figure (V.48) qui révèle une microstructure typique d'une martensite revenue sous forme de lattes entre lesquelles il y a précipitation des différents carbures de revenu sous forme de particules noires et allongés ou globulaires, ces carbures sont de type $M_{23}C_6$. On note la présence d'un autre carbure de type M_4C_3 en plus faibles quantités, de forme globulaire. On remarque sur la figure V. 49, l'existence d'une épitaxie remarquable entre ces carbures et le réseau de la ferrite.

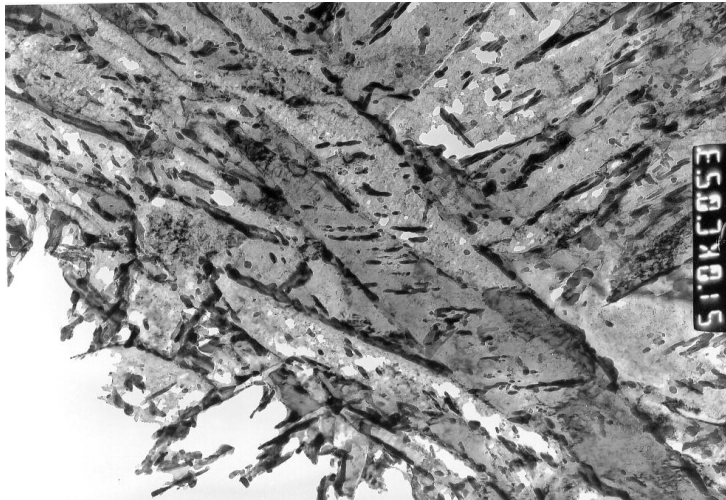


Fig. V.48 Micrographie au M.E.T d'une structure de martensite revenue de la matrice ferritique de l'acier 32CrMoV13.



Fig. 49 Micrographie au M.E.T qui montre une relation d'épitaxie entre le réseau de la ferrite et les carbures de revenu.

Le revenu provoque la précipitation des carbures de morphologies différentes ; à savoir, ceux qui précipitent dans les joints de grains des lattes de martensite avec des formes allongées et ceux qui précipitent dans ces lattes sous forme globulaire. Dans ces deux cas, ces précipités sont identifiés comme des carbures de type $M_{23}C_6$. Les précipités de type M_4C_3 sont facilement identifiables par rapport aux carbures de type $M_{23}C_6$ car ils sont globulaires et de dimensions plus importantes. Ces résultats sont en conformité avec les travaux de LOQUET [83].

V.8.2 La transformation « in situ » du carbure de type $M_{23}C_6$ en nitrure de chrome CrN

Les carbures de type $M_{23}C_6$ présents dans le métal de base avant nitruration ne se retrouvent plus dans la couche nitrurée, ils subissent alors une transformation de phases en se convertissant en nitrures de chrome CrN. La figure V.50 présente d'ailleurs une microstructure prise au M.E.T sur lame mince à une profondeur de 100 μm , qui met en évidence l'existence d'un réseau dense du nitrure submicroscopique CrN qui précipite d'une manière homogène dans tout le volume de la zone de diffusion. Il faut noter que les emplacements des carbures de revenu ont été conservés et ils ont servi de sites actifs de germination des nitrures CrN sous forme globulaire.



Fig. V. 50 Micrographie au M.E.T, obtenue à partir d'une réplique sur lame mince à une profondeur de 100 μm , de la zone de diffusion de l'acier 32CrMoV13, qui montre la substitution des carbures de revenu par les nitrures de chrome CrN.

V.8.3 La transformation « in situ » du carbure de type M_4C_3 en $\text{V}(\text{C},\text{N})$

Les carbures globulaires du métal de base de type M_4C_3 se retrouvent dans la couche nitrurée avec un aspect identique à celui qu'ils avaient avant le traitement de nitruration. Leurs dimensions et leur distribution en volume restent aléatoires dans le matériau de base. Il est à noter qu'à ce stade d'investigation, nous ne pouvons nous prononcer sur le fait que ces précipités soient des carbures, des nitrures ou des carbonitrures.

V.8.4 Les nitrures semi-cohérents

Les observations au M.E.T des couches nitrurées mettent en évidence des précipités de type globulaire et sous forme de bâtonnets. L'analyse chimique de ces précipités n'est pas aisée du fait de leur faible dimension. Ils précipitent à partir du chrome présent en solution solide dans la ferrite suivant une orientation de type Baker-Nutting et ils se présentent sous forme de disques ou de plaquettes de diamètre de 10 nm. D'après LOCQUET [83], ces précipités sont des nitrures de chrome.

Les observations au M.E.T à haute résolution ont permis d'étudier l'interface précipité/matrice et ont confirmé que ces nitrures sont semi-cohérents (figure V.51). On distingue des dislocations d'accommodation sur les faces du précipité sous forme de demi-plans supplémentaires.

D'après le tableau (V.6), un désaccord de l'ordre de 2 % existe entre le réseau de la matrice et celui du précipité, ce qui provoque un relâchement partiel des contraintes de

cohérence par des dislocation d'accommodation. Lorsqu'une déformation plastique survient sur la couche nitrurée, les dislocations qui vont se propager dans la matériau devraient avoir plus de difficultés à cisailer ces précipités semi-cohérents par rapport à des précipités cohérents ; l'interaction entre les deux champs de déformations des dislocations va jouer le rôle de frein supplémentaire par rapport à l'action du précipité lui-même en tant qu'au obstacle.

	Ferrite	CrN
Paramètres de maille (nm)	0,28664	0,4140
Distances interatomiques Dans la direction d'accolement (nm)	0,286	0,293
Désaccord (δ) suivant (010) Fe_{α}	2,4%	
Désaccord (δ) suivant (001) Fe_{α}	45%	

Tableau V.6 Comparaison entre les réseaux de la ferrite et des précipités CrN.

Ces précipités semi-cohérents étudiés à partir des alliages binaires se retrouvent également dans les aciers alliés où ils possèdent les mêmes caractéristiques que dans les alliages binaires, avec en particulier le même mode de précipitation à partir de la solution solide des éléments d'addition.

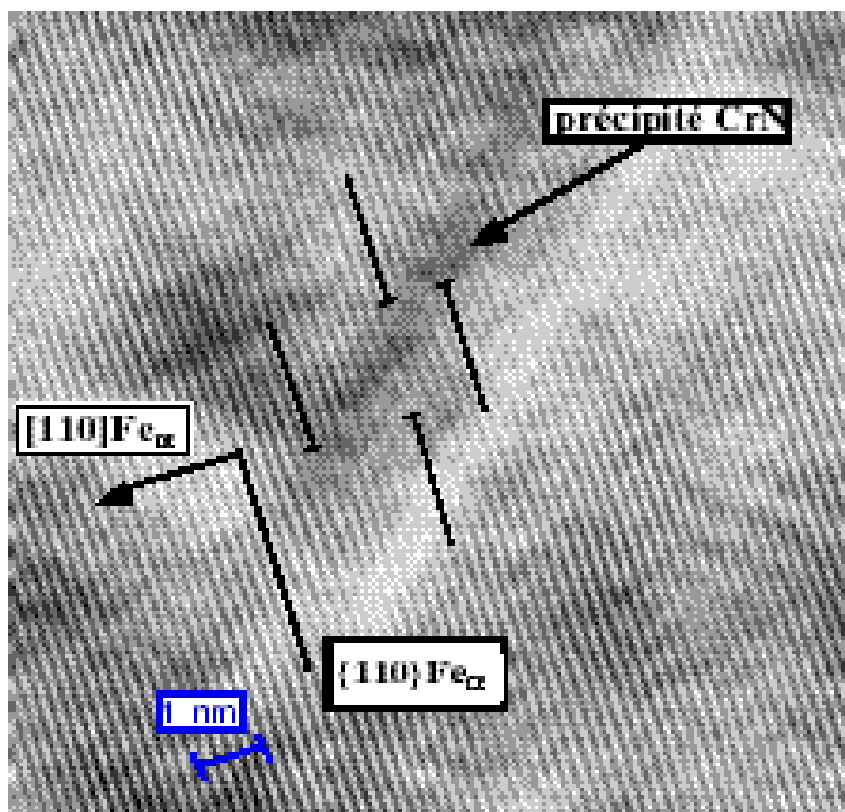


Fig. V.51 Image haute résolution d'un nitride de chrome semi-cohérent [83].

V.8.5 L'analyse d'image

Les précipités aux joints de grains sont suivant les auteurs et la nuance d'aciers étudiés des carbures voire des carbonitrides [84]. Cette précipitation aux joints de grains ne s'effectue pas de n'importe quelle manière. En effet plusieurs études ont montré que leurs orientations suivaient une loi normale suivant la profondeur d'analyse.

En proche surface, la figure (V.52) montre bien qu'il existe une population de nitrures orientés autour de 0° , c'est à dire suivant une direction parallèle à la surface, et une autre autour de 45° . La direction à 0° correspond aux joints de grains perpendiculaires au flux de diffusion de l'azote. Ils peuvent alors jouer le rôle de piège pour le carbone qui diffuse simultanément. La direction 45° correspond au maximum des contraintes de cisaillement dans le cas du champ de contraintes généré durant la nitruration.

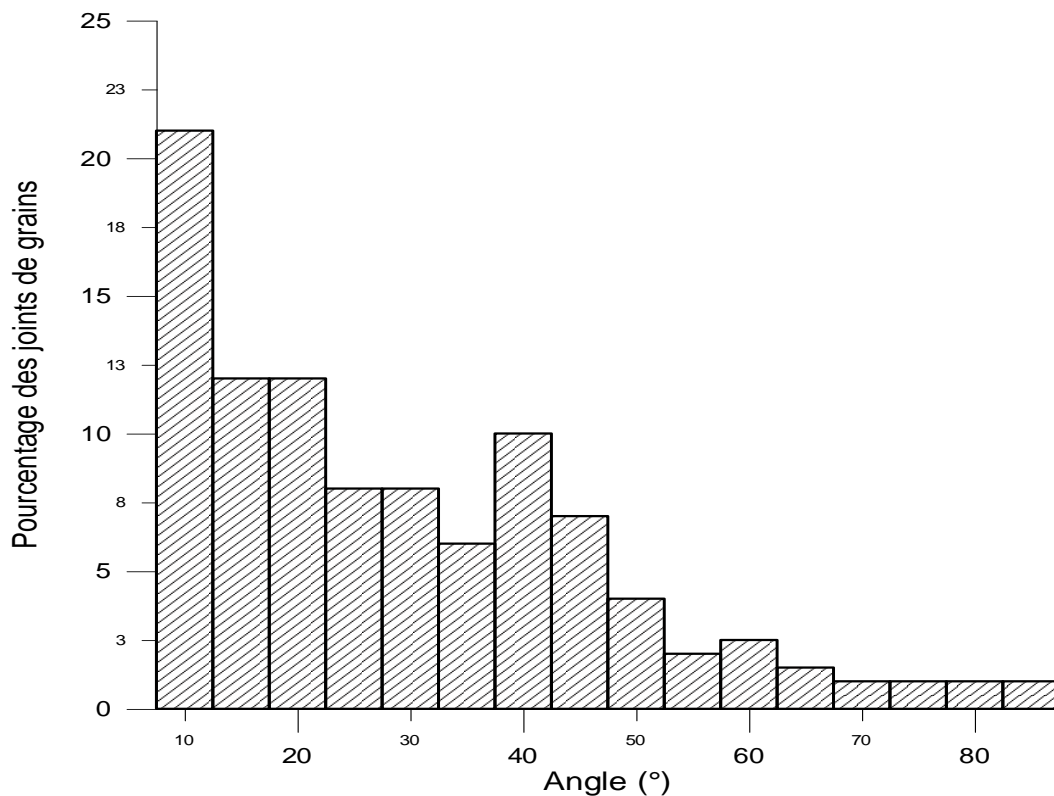


Fig. V.52 Evolution de l'orientation des précipités aux joints de grains à une profondeur de $200\ \mu\text{m}$. Acier de nuance 32CrMoV13, nitruration gazeuse, $T=520^\circ\text{C}$, $t=55\ \text{h}$.

En réalité, on distingue deux types de répartition de précipités :

- Une première zone sous la couche de combinaison, où les précipités bien que majoritairement parallèles à la surface ont des orientations possibles jusqu'à $50-60^\circ$ voire 80° ;
- Une deuxième zone où cette distribution est beaucoup plus centrée sur les petits angles entre 0 et 20° approximativement.

Dans la première zone, où les carbures ont des orientations plus dispersées comme le montre la figure V.53, il y a un appauvrissement des carbures en proche surface. Cela est dû à une absorption du carbone par la couche de combinaison. Certaines caractéristiques mécaniques de tenue en service des couches nitrurées semblent être liées à la morphologie de ce réseau de nitrures. La continuité de ce réseau est à l'origine d'écaillage prématuré et d'endommagement important ; aussi il est préférable d'éviter ce type de configuration en jouant sur les paramètres de nitruration.

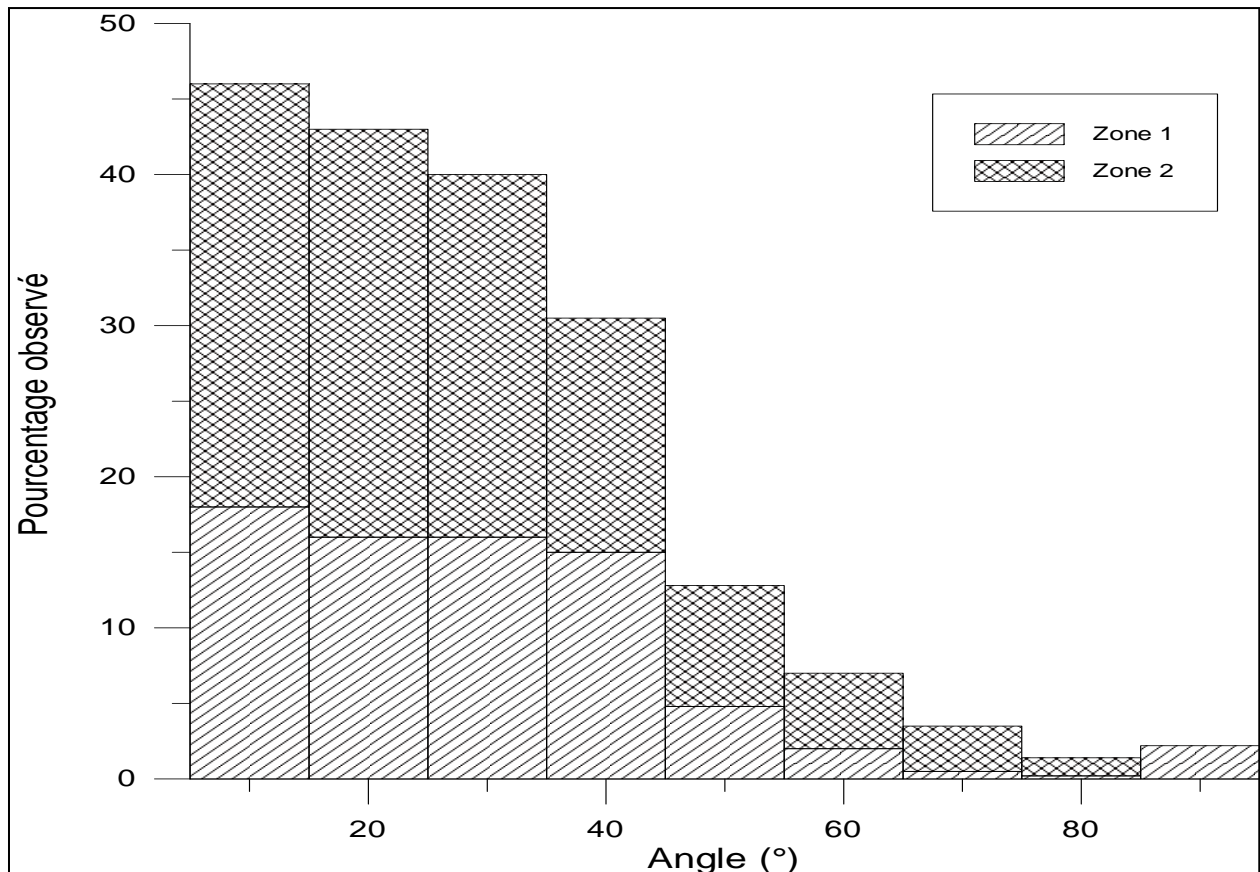


Fig. V.53 Evolution de l'orientation des précipités aux joints de grains à 100 µm. de la surface. Acier de nuance 32CrMoV13, nitruration gazeuse, T= 520 °C, t=96h.

Plusieurs types distincts de précipités ont été étudiés ; on observe de gros précipités globulaires (diamètre > 25 nm) dans la couche nitrurée.

Ces gros précipités sont assez nombreux en surface mais leur taille évoluant en fonction de la profondeur, leur fraction volumique augmente. Ceci étant en contradiction qui devait être plus marqué en surface. Ces précipités de taille plus importante en profondeur peuvent provenir de la formation initiale de carbures de revenu en avant du front de nitruration. La décarburation de la zone nitrurée (figure V.54) qui apporte du carbone en grande quantité et la température de traitement sont à l'origine de ce phénomène. L'azote en diffusant remplace ensuite le carbone pour former ces gros nitrures.

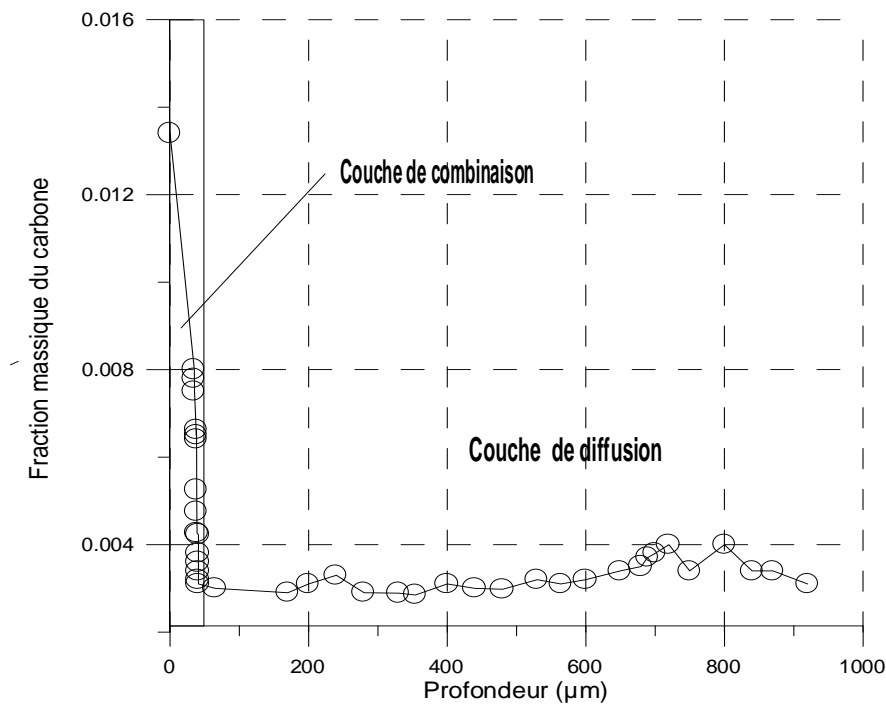


Fig. V.54 Evolution de la fraction massique du carbone au voisinage de l'interface entre la couche de combinaison et la couche de diffusion. Acier de nuance 32CrMoV13, nituration gazeuse, $T=520^{\circ}\text{C}$, $t=96\text{h}$.

Les figures V.55 et V.56 donnent l'évolution du nombre de précipités semi-cohérents et globulaires pour deux temps de nituration 55 et 96 h. Il est à noter qu'on retrouve plus de précipités à une profondeur plus grande pour un traitement de 96 h car un temps plus prolongé favorise une précipitation plus importante.

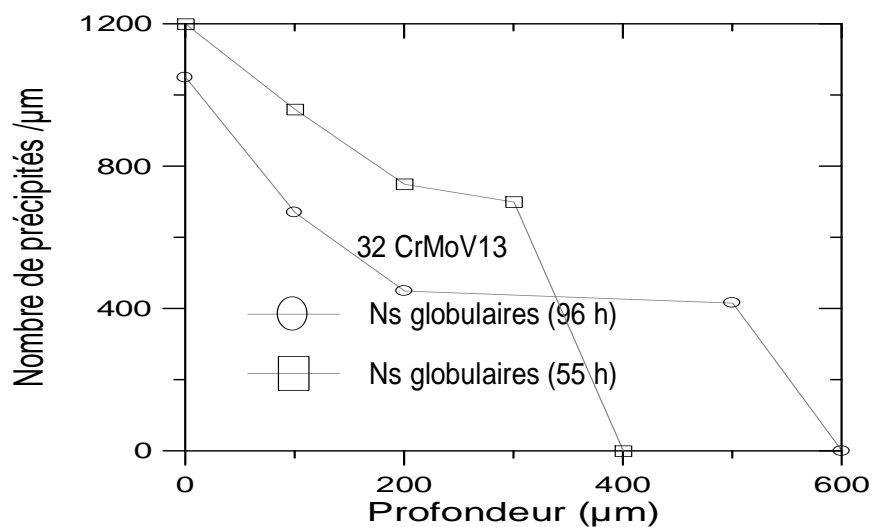


Fig. V.55 Evolution des précipités globulaires en fonction de la profondeur pour deux temps de nituration.

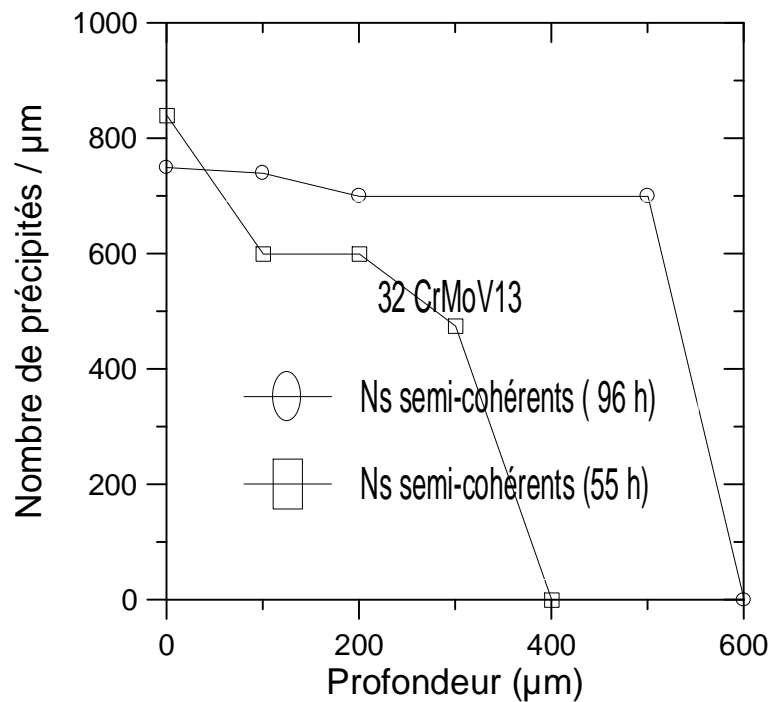


Fig. V.56 Evolution des précipités semi-cohérents en fonction de la profondeur pour deux temps de nitruration.

Les valeurs obtenues apportent des résultats importants, en effet à la profondeur de 400 μm, aucun nitrure globulaire n'est observé. Cette profondeur correspond à la zone de transition couche nitrurée/ cœur non traité, et ces observations mettent en évidence que la cinétique de précipitation des nitrures globulaires est plus faible que celle des nitrures semi-cohérents.

En revanche, la cinétique de coalescence est rapide car sur une épaisseur de 100 μm (entre 200 et 300 μm), la fraction volumique passe de 5,2 à 0 % [83]. La présence dans les carbures d'éléments d'addition en grande quantité et à faible distance des germes de nitrures permet d'expliquer cette caractéristique particulière des nitrures globulaires.

Le mécanisme de précipitation de ces nitrures étant plus complexe car les observations faites sur les nitrures globulaires indiquent qu'il y a une compétition qui apparaît entre la coalescence des nitrures globulaires et celle des nitrures semi-cohérents. Ces derniers n'ayant pas eu le temps de se former avant que les nitrures globulaires n'apparaissent, ont une croissance ralentie par l'utilisation massive des atomes d'azote, par les nitrures en formation.

V.8.6 Conclusion partielle

L'étude expérimentale menée sur les alliages binaires synthétiques Fe-M et sur les aciers alliés au Cr-MoV a permis d'expliquer le comportement microstructural et mécanique de l'acier 32CrMoV13 qui est un système plyconstitué contenant les trois éléments nitrurigènes Cr, Mo et V et il peut être donc considéré comme un acier de référence qui permettra d'expliciter le rôle de chaque élément d'addition sur la qualité des couches nitrurées.

Pour situer le rôle de chaque élément d'alliage, des alliages binaires ont été caractérisés après élaboration, et nous pouvons dégager les points suivants :

- Le chrome en tant qu'élément principal dans les aciers de nitruration provoque un durcissement structural par précipitation des nitrides CrN essentiellement, il augmente la dureté de la couche superficielle et provoque une variation du volume spécifique de la couche de diffusion due aux incompatibilités de déformations entre le réseau de fer et les précipités et il diminue également la profondeur nitrurée.
- Le molybdène améliore la plasticité de la zone nitrurée et affine la microstructure.
- L'addition du vanadium dans les binaires conduit à la formation du nitride VN et limite également l'épaisseur de la zone nitrurée.

L'analyse d'image nous a permis de conclure que la coalescence des précipités intergranulaires est très lente, que le contact entre précipités est plus important et que leurs orientations est aléatoire.

En ce qui concerne la distribution de taille, les nitrides globulaires possèdent des distributions qui mettent en évidence une augmentation des dimensions de précipités en fonction de la profondeur, ce qui s'explique par une diminution du nombre de sites de germination sur les carbures de revenu lorsque la profondeur augmente.

Les nitrides semi-cohérents possèdent une cinétique de germination rapide mais une cinétique de coalescence pratiquement nulle puisque la distribution des tailles est constante, ceci en raison de la stabilité importante de la liaison Cr-N.

Il est à noter que l'acier 32CrMoV13 présente de meilleures performances mécaniques et tribologiques que les aciers 35CrMo4 et 30CrMo12 et ce par rapport à son effet associatif.

Conclusion générale

La nitruration en phase gazeuse, par sa facilité de mise en œuvre, constitue un des principaux traitements thermo-chimiques.

Elle est d'une grande importance visant à améliorer la tenue à l'usure, à la fatigue et à la corrosion. C'est un traitement souvent utilisé en industrie malgré ses inconvénients tels que la consommation élevée du gaz et la difficulté à maîtriser l'épaisseur et la composition de la couche de combinaison et la quasi-impossibilité de réaliser des couches de combinaison monophasées.

Etant un logiciel performant pour les calculs thermodynamiques, le THERMOCALC est utilisé pour le tracé des diagrammes d'équilibre nécessaires à l'étude et au calcul thermodynamique de la stabilité des phases. Pour une meilleure maîtrise de ce procédé et une optimisation des propriétés des couches superficielles :

Le modèle thermodynamique appliqué aux alliages binaires nous a permis d'étudier la stabilité des phases formées en fonction de la température et du taux massique en élément d'addition. Les calculs thermodynamiques effectués dans le cas des alliages binaires Fe-Cr, Fe-M et Fe-V nous ont permis de parvenir aux conclusions suivantes :

- La phase γ' reste dans toutes les conditions, la phase la plus stable ;
- Le nitrure CrN est plus stable que le nitrure Cr_2N aux basses températures ;
- Le nitrure Mo_2N est plus stable que le nitrure MoN ;
- Le nitrure V_2N est stable par rapport au nitrure VN (ce résultat n'étant pas conforme à la réalité et ceci s'explique par le fait que les paramètres d'interaction utilisés sont définis aux hautes températures).

Le modèle de diffusion appliqué dans le cas du fer pur présente des limitations car il ne prend pas en considération l'effet de la précipitation des nitrures de fer qui constituent une entrave effective à la diffusion de l'azote au delà d'une certaine profondeur de diffusion, sans autant négliger un autre phénomène de grande importance se déroulant à l'interface solide/gaz qui est la formation de la porosité à la surface de la couche externe formée essentiellement de la phase nitrure ϵ . Ce dernier phénomène est dû à l'effet KIRKENDALL qui modifie en conséquence le processus de diffusion de l'azote dans la couche ϵ .

L'autre modèle de diffusion qui tient compte de la précipitation dans le cas de la nitruration des alliages binaires, qui est basé sur la résolution de la deuxième loi de FICK obtenue par la méthode des différences finies, donne une bonne approximation du coefficient de diffusion intrinsèque; notons que ce coefficient a été pris proportionnel au carré de la fraction massique de la phase ferritique pour tenir compte de l'influence des précipités sur la cinétique de diffusion de l'azote. Ce modèle a donné des résultats satisfaisants quant à l'influence des éléments d'alliages sur les épaisseurs des couches nitrurées.

La modélisation mathématique est, de nos jours, un moyen très efficace pour l'étude des phénomènes plus particulièrement la nitruration, elle permet une optimisation des paramètres qui sont la température, le temps et le taux de dissociation ainsi que la prédiction des phases susceptibles de se former à des conditions bien établies.

Néanmoins, afin de valider nos différentes modélisations, une étude expérimentale a été faite qui a permis de conclure que :

- Le traitement de nitruration fait intervenir au sein des alliages des variations relatives de volume, par conséquent des contraintes de compression élevées dans la couche de diffusion ;
- Le durcissement structural, qui est un phénomène physico-chimique, micromécanique et cristallographique, est obtenu par la précipitation du nitrure de chrome de type CrN qui est le plus stable ;
- L'influence de la liaison élément d'alliage- azote sur le type du précipité formé et sur la nature de la précipitation discontinue ou continue.

La caractérisation mécanique et métallurgique des couches nitrurées des aciers a dégagé les points suivants :

- la couche de combinaison formée est biphasée
- La phase nitrure CrN a été identifiée par D.R.X que dans les aciers 30CrMo12 et 32 CrMoV13 contrairement à l'acier 35CrMo4
- Les observations au M.E.T ont montré qu'il y a transformation 'in situ' des carbures de revenu en CrN avec une relation d'orientation cristallographique type Baker-Nutting avec le réseau de la ferrite et les précipités CrN.
- Le mécanisme de précipitation des nitrures CrN montré par M.E.T. est plus complexe, il y a compétition entre la coalescence des nitrures globulaires et celle des nitrures semi-cohérents.
- Une comparaison entre la nitruration conventionnelle et profonde a été faite, elle a permis d'opter pour des temps de traitement courts, ce qui évite la chute de dureté superficielle des couches nitrurées et la perte de plasticité à cœur.

En conclusion, l'acier de nuance 32CrMoV13 présente des propriétés optimales d'utilisation en service, au vu des résultats relatifs aux différentes caractérisations (analyse de phase, microdureté, analyse de la largeur intégrale, les observations au M.E.B, au M.E.T et l'analyse d'image). Cette étude a élucidé le rôle de chaque élément d'alliage, d'une manière qualitative, dans tous les phénomènes observés lors de la nitruration gazeuse des aciers alliés au Cr-Mo-V.

Comme perspective d'étude, il serait intéressant de se pencher sur l'ajout des éléments tels que l'aluminium ainsi que le nickel qui ne forme de nitrures (pour l'étude des aciers Nitralloy) mais il contribue à améliorer la qualité des couches nitrurées. Un phénomène qui mérite toute l'attention consiste à étudier en détail la précipitation des différents précipités aux niveau des joints de grains en utilisant le théorie de la percolation qui va aider à mieux comprendre le phénomène de précipitation dans les aciers nitrurés.

Pour comprendre les phénomènes du pitting dans le cas des aciers nitrurés en service d'un point de vue fatigue de contact, il serait opportun d'étudier les causes directes de ce dernier et de pouvoir expliquer la plastification du matériau sollicité d'un point de vue microstructural.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Références bibliographiques

- [1] A.FRY,
The theory and practice of nitrogen case hardening, J. of Iron and Steel Institute, N°1, (1932).
- [2] G. MAEDER,
Mesure de contraintes par diffraction des rayons X, E.N.S.A.M, Paris, (1983).
- [3] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, C.TOURNIER,
Nitrurations, nitrocarburations et dérivées M 1227, Techniques de l'ingénieur, Edition, 1996.
- [4] L.BARRALLIER,
Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Modélisation et expérimentation. Thèse de Doctorat, E.N.S.A.M, Aix-en-Provence, 1992.
- [5] M.A.CISNEROS GUERRERO,
Etude des mécanismes d'interaction entre le manganèse, l'aluminium et l'azote dans les alliages ferreux. Définition et mise au point d'une nouvelle classe d'aciers particulièrement aptes au durcissement superficiel par nitruration, Thèse de Docteur Ingénieur, I.N.P.L, N° 167, 1983.
- [6] J.FOCT,
Thèse Nancy, 1973
- [7] D.W.JACK, S. WINNIK,
Effect of process variables on the fatigue resistance of nitrided steel. Heat Treatment N° 79,pp. 169-177,(1979).
- [8] M. CONFENTE.
Etude physico-chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés. Thèse de Doctorat, Université de Nancy, (octobre 1976).
- [9] K.H. JACK, Nitriding ,Heat Treatment N° 73, pp.39-50,(1975).
- [10] E. J. MITTEMEIJER, A.B. VOGELS,P. J. VAN DER SCHAAF,
Morphology and lattice distortion of nitrided iron and iron chromium alloys and steels, J. of Materials Science, N°15, pp. 3129-3140, 1980.
- [11] C. LEROY,
Thèse de Doctorat, Nancy, 1983
- [12] A. JACQUEMOT, C. GATELIER,
Aspects fondamentaux du comportement de l'azote dans le fer et les aciers. Cas des aciers alliés au Cr-Ni. Rapport IRSID, R..E., 393, 1975.

- [13] E.T. TUKDOGAN, S.IGNATOWICZ, J. PEARSON
Effect of alloying elements on the solubility of nitrogen in iron. Part II : The solubility of nitrogen in alpha -iron containing up to 0.051 % V. J. of the Iron and Steel Institute, pp. 227-231, 1955.
- [14] E.T. TUKDOGAN, S.IGNATOWICZ,
The solubility of nitrogen and formation of silicon nitride in iron silicon alloys..J of the Iron and Steel Institute, pp. 200-206, 1957.
- [15] E.T. TUKDOGAN, S.IGNATOWICZ
The solubility of nitrogen in iron chromium alloys, J. of the Iron and Steel Institute, pp. 242-247, 1958.
- [16] R. W. FOUNTAIN, J. CHIPMAN,
Solubility and precipitation of vanadium nitride in alpha and gamma iron, Trans of The Metall. Soc. Of A.I.M.E , 212, pp.737-748, 1958.
- [17] N.J. PIPKIN, W. ROBERTS, D.L. SPEIRS, P. GRIEVESON, K.H. JACK,
Effect of substitutional alloying elements on the activity coefficients and behaviour of interstitial solutes in iron. Chemical Metallurgy of Iron and Steel, London , The Iron and Steel Institute, pp. 351-352, 1973.
- [18] Y.M. LAKHTIN, Ya. D. KOGAN, A.A. BULGACH,
Calculation of the effect of alloying elements on solubility and diffusion of nitrogen in steel during nitriding in alpha and epsilon phase., Tr. Mosk. Avtomob.- dor-In- Ta , 174, pp. 42-59, 1979.
- [19] J.H. DRIVER, J. M. PAPA ZIAN,
The electron and field iron metallography of zones in nitrated Fe-Mo alloys. Acta Metallurgica, 21, pp. 1139-1149, (1973)
- [20] B. MORTIMER, P. GRIEVESON, K.H. JACK,
Precipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1, pp. 203-209, 1972
- [21] M. POPE, P. GRIEVESON, K.H. JACK,
Nitride precipitation in ferritic iron vanadium alloys. Scandinavian Journal of Metallurgy, N 2, pp. 29-34, 1973.
- [22] A. STEPHENSON, P. GRIEVESON, K.H. JACK,
Precipitation in iron tungsten nitrogen alloys. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2, pp. 39-43, 1973.
- [23] R.S RICKERBY, K.H. JACK,
Low temperature transformations in nitrated Fe-Ti alloy. Scandinavian Journal of metallurgy, 2, pp. 44-46, 1973.
- [24] B. JONSSON-HOLMSQVIST, P. GRIEVESON, K.H. JACK,

The nitride hardening of ferritic Fe-Mn and Fe-Mn-Si alloys. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2, pp.35-38, 1973.

[25] J.BARRALIS, G. MAEDER, L. CASTEX,
Aspects métallurgiques de la nitruration, Communication privée, 1989.

[26] C.LEROUX,
Les procédés de nitruration appliqués aux outillages de forge à chaud. Recueil de Conférences, CETIM, pp.50-110., 1995.

[27] L. TORCHANE,
Mise au point d'un modèle cinétique de croissance des couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges NH₃-N₂-H₂, NH₃-Ar et NH₃-Ar-C₃H₈. Thèse de Doctorat, I.N.P.L, NANCY, 1994.

[28] C. LEROUX,
Les nitrocarburations et nitrurations epsilon, Traitements Thermiques, 1985.

[29] P.F. COLIJN , E.J.MITTEMEIJER, H.C. ROZENDAAL,
Light microscopical analysis of nitrided or nitrocarburized iron and steels. Laboratory of metallurgy, Delft University of Technology, The Netherlands, 1983.

[30] M.GANTOIS,
Nitruration, cémentation et carbonitruration ionique- les traitements thermiques superficiels de diffusion-influence sur les performances mécaniques. Journées de Printemps du GAMI, E..C.A.M, Lyon, 12 et 13 Juin 1975.

[31] J. SLYCKE, L SPROGE,
Kinetics of the gaseous nitrocarburising process. Surface Engineering, Vol. 5, No. 2, pp. 125-140, 1989.

[32] J.F. ENRIETTO,
The solubility and precipitation of nitrided in alpha iron containing manganese, Trans. of the Metall. Soc. of A.I.M.E, 224, pp.43-48, 1960.

[33] C. A. LARIOT SANCHEZ,
Thèse de Doctorat, I.N.P.L, Nancy, 1974.

[34] B.J. THOMAS,
Mécanisme de précipitation des carbonitrures dans les aciers de construction peu alliés. 16^{ème} Colloque de métallurgie, pp. 573-601, 1973.

[35] J.PHILIBERT,
La diffusion dans les solides, Techniques, pp.42-49, 1998.

[36] B. SUNDMAN,
Thermocalc user's guide, K.T.H, Stockholm, 1993.

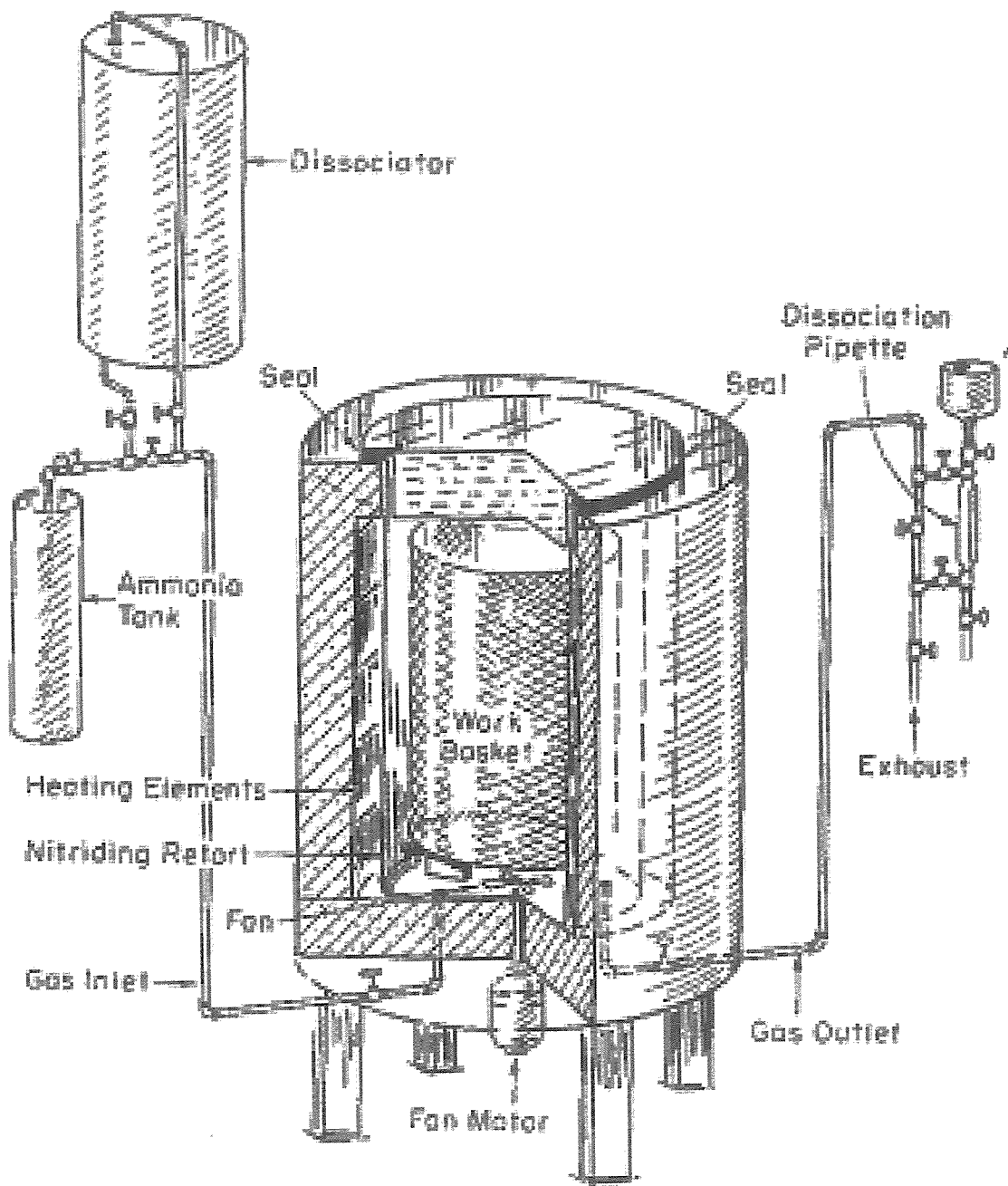
- [37] K. FRISK,
A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems. *Trita Mac* 393, 1989.
- [38] S. HERTZMAN, M. JARL,
A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system., *Metallurgical and Materials Transactions A*, 18 A, pp.1745-1752,(1987).
- [39]K.FRISK,
A Thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system.,
Metallurgical and Materials Transactions A, 21 A, pp.2477-2488,(1990).
- [40] K.FRISK,
An experimental and theoretical study of the phase equilibria in the Fe-Mo-Ni system .
Metallurgical and Materials Transactions A, 23A, pp.639-649,1992.
- [41] H. OHTANI, M. HILLERT,
A thermodynamic assesment of the Fe-N-V system., *Calphad* 15, N 1,pp.25-39,U.S.A,1991
- [42] M. HILLERT,L.I. STAFFANSSON,
The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chemica Scandinavica*, N 10,pp.3618-3626,1970.
- [43] B. SUNDMAN, J.AGREN
A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 42, pp.297-301, 1981.
- [44] M. HILLERT,M. JARL,
Calphad, N 2, p.227,1978.
- [45] P. PAPON,J. LEBLOND,
Thermodynamique des états de la matière, Paris, Ed. Herman, 1990.
- [46] S. HERTZMAN,
An experimental and thermodynamic study of the Fe-Cr-C-N system at 1273 K.,
Metallurgical and Materials Transactions A, 18 A, pp.1753-1766,(1987).
- [47] K.FRISK,
A study of the thermodynamic properties of the Cr-Fe-Mo-Ni-N system, *Royal Institute of Technology, Division of Physical Metallurgy*, Stockholm,1990.
- [48] M.E.DJEGHLAL, M.S. AISSAT, L. BARRALLIER,L.CASTEX,M.KADI-HANIFI,
Modélisation de la croissance des couches nitrurées et de la stabilité thermodynamique des phases dans le cas des binaires synthétiques Fe-Cr et Fe-Mo, *J. Phys. IV*, Vol. 11, pp. 85-92,2001.
- [49] O. E. ATASOY,
The effect of the N potential on the coarsening kinetics of VN precipitates. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 14A,pp. 379-384, 1983.

- [50] N.K.BALLIGER, R.W.K.HONEYCOMBE,
Coarsening of vanadium carbide, carbonitride and nitride in low-alloy steels. Metal Science, pp. 121-133,1980.
- [51] L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, M. GANTOIS,
Application of a mathematical model of iron nitride layer growth during gas phase nitriding. Materials Science Forum, Vols. 163-165,pp.707-712,Trans Tech publications,Switzerland,1994.
- [52]L.TORCHANE,P.BILGER,J. DULCY,M.GANTOIS,
Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A,pp.1823-1835,1996.
- [53] H.DU,J. AGREN,
Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of iron. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A,pp.1073-1080,1996.
- [54] M.A.J. SOMERS ,E.J.MITTEMEIJER,
Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron : evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 26 A,pp.57-74,1995.
- [55] R. FORTUNIER, J.B. LEBLOND,
Récents développements dans la simulation numérique des traitements thermo-chimiques des aciers, Proceedings du 9^{ème} congrès international du traitement thermique et de l'ingénierie des surfaces et des 5^{ème} internationaux de France du traitement thermique, Nice, ATTT 94,PYC Edition,pp.375-383,1994.
- [56] Y. SUN,T. BELL,
Modelling of plasma nitriding of low alloy steels, Surface Engineering,pp. 146-148, 1995.
- [57] A. ENGSTROM, L. HOGLUND, J. AGREN,
Computer simulation of diffusion in multiphase system. Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 25A,pp.1127-1134,1994.
- [58] H.DU,J.AGREN,
Gaseous nitriding iron – evaluation of diffusion data of γ' and ϵ phases. Z. Metallkunde Vol. 86, pp.522-529,1995.
- [59] A. MARCENIAK,
Equilibrium and non-equilibrium models of layers formation during ion gas nitriding. Institute of Materials Science and Engineering, Narbutta85, Warsaw, Poland,pp. 591-608,1985.
- [60] K.H. JACK,
Nitriding, Proceedings of heat treatment'73 , London : The Metals Society,pp.30-50,1975.
- [61] S. BOCKEL, E.HESS,
Modélisation de la croissance des couches de nitrures de fer au cours de la nitruration de substrats en fer pur. Revue de Métallurgie, Science et Génie des Matériaux, pp.651-658,1998.

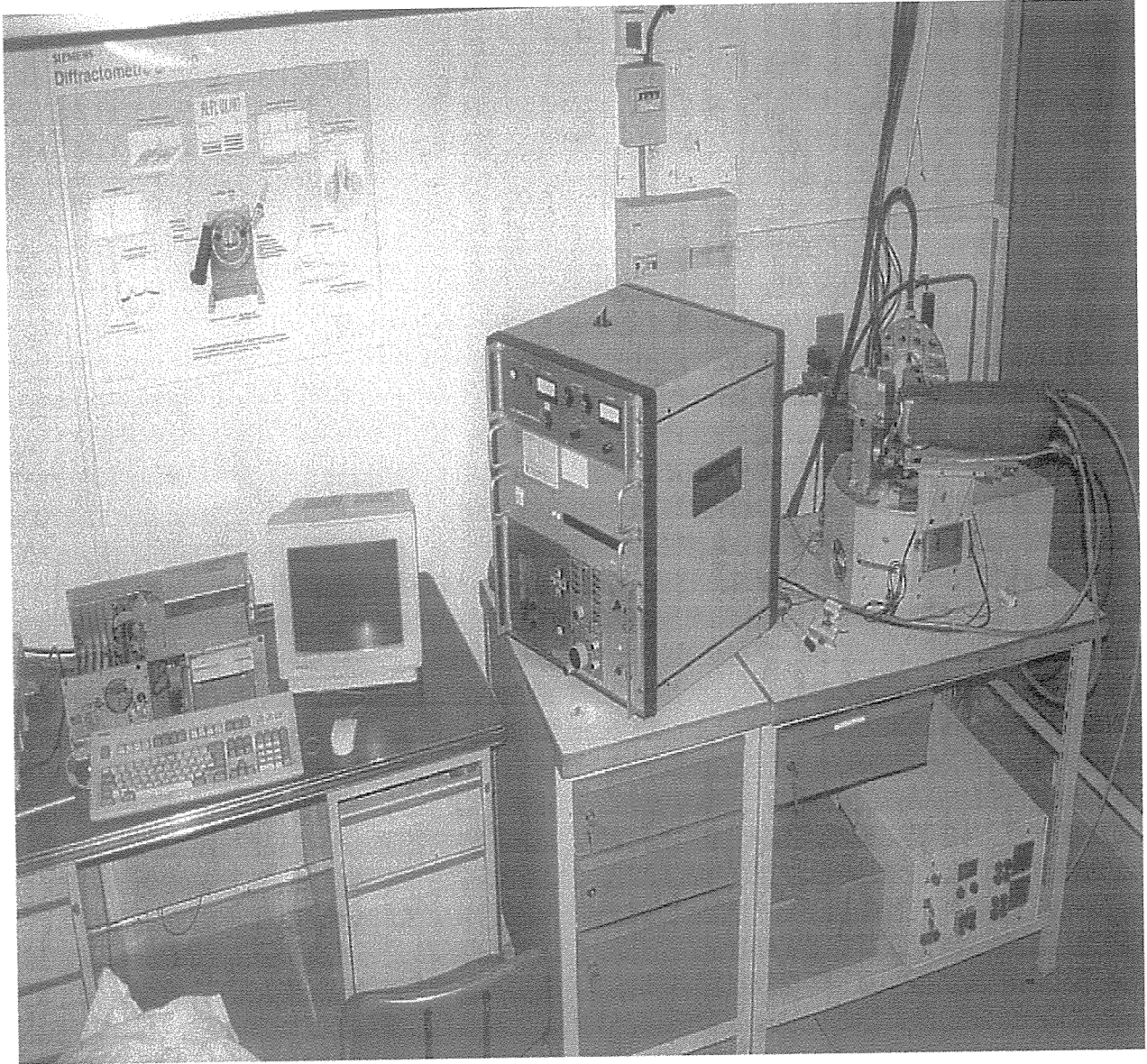
- [62] K.H. JACK,
The iron- nitrogen system :The cristal structure of ϵ phase iron nitride, Acta Cristal.,pp.404-411,1952.
- [63] L. BARRALLIER,
Computer simulation of carbon and nitrogen diffusion in Fe-N-C-X system, à être publié .
- [64] S. TSUJI,
Multi binary diffusion in infinite and semi-infinite media.
Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 25A,pp.753-761,1994.
- [67] H. W. PAXTON, T. KUNITAKE,
Diffusion in the Fe-Cr system. Metallurgical and Materials Transactions of the Metallurgical society of AIME, Vol.218,1960.
- [68] M.A.J.SOMERS,R.M. LANKREIJER, E.J.MITTEMEIJER,
Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrided binary iron-based alloys, Philosophical Magazine A, Vol. 59, N °2, pp.353-378,1989.
- [69] N.VOGEL, A.HAZOTTE, J.DULCY,H.MICHEL , S.DENIS,
Internal mismatch stresses associated with CrN precipitation in nitriding layers of Fe-Cr alloys,1996.
- [70] B. BILLON, A. HENDRY,
Nitriding of stainless steel in ammonia : 1 Phase distribution and microstructure. Surface Enginering, Vol. 1,N °2,pp.114-124,1985.
- [71] M. KEDDAM, .M.E.DJEGHLAL, L.BARRALLIER,
Application d'un modèle de diffusion au fer pur nitruré associé à une étude thermodynamique, Entropie, N°239/240, pp.111-115, 2002.
- [72] M. MONCEL,
Méthodes physiques d'analyse en métallurgie , Techniques de l'ingénieur, M 260,1991.
- [73] K.H. JACK,
The effect of substitutional alloying elements on the behaviour of interstitial solutes in iron. Review of current work at Newcastle. Scandinavian Journal of metallurgy,pp. 159-202,1972.
- [74] M. BEROULE,
Analyse quantitative d'image et structure de matériaux, Traitement thermique, N°223,p.19, Novembre 1988.
- [75] V. PERMYAKOV, L. TRUSH, A. DOROFEEVA, A. BILCHENKO,
Residual stresses in iron after nitriding carburizing, carburizing and boriding, Fiziko Khimicheskaya Materialov, Vol.5 , N°3, pp.297-301, (1969).
- [76] V. GLUSCHENKO, V. GORYUSCHIN, G. KONDRASHOVA, E.DUKA,
The effect of alloying on the structure and properties of the nitrided case on medium carbon steels, Metallov. Term. Obra. Met., N°9,Traduction plenum Pub. Corp., pp. 15-19, 1980.

- [77] M. LYUTANA,
Formation of nitrides of the group VI transition metals, Poroshkoyaya, Metallurgica, N ° 3,
pp. 60-66, 1979.
- [78] M.E.DJEGHLAL, N. HAMEDI, L.BARRALLIER,
Caractérisations métallurgiques et mécaniques des couches nitrurées : relation microstructure-
comportement, J. Phys. IV, Vol. 11, pp. 141-145,2001.
- [79] M.G.MOORE, P. EVANS,
Mathematical correction for stress in removed layers in X- ray diffraction residual stress
analysis, Trans . S.A.E.,N °66, pp. 340-345, 1980.
- [80] P.M.HEKKER, H.C.F ROZENDAAL, E.J. MITTEMEIJER,
Excess nitrogen and discontinuous precipitation in nitrided Fe-Cr alloys, J. of Mater.Sci., Vol.
20,pp.718-729, 1985.
- [81] S.MRIDHA, D.H. JACK,
Characterization of of nitrided 3 % chromium steel, Metal. Sci., Vol. 16, pp. 398-404, 1982.
- [82] J.P. CALVEL,
Détermination des contraintes résiduelles induites par la nitruration d'aciers 35CD4 et 40
CAD6-12, Thèse de Doctorat, I.N.P.Toulouse, 1983.
- [83] J.N.LOCQUET,
Caractérisation métallurgiques et mécaniques des couches nitrurées, relation microstructure-
comportement, Thèse de Doctorat, E.N.S.A.M, 1998.

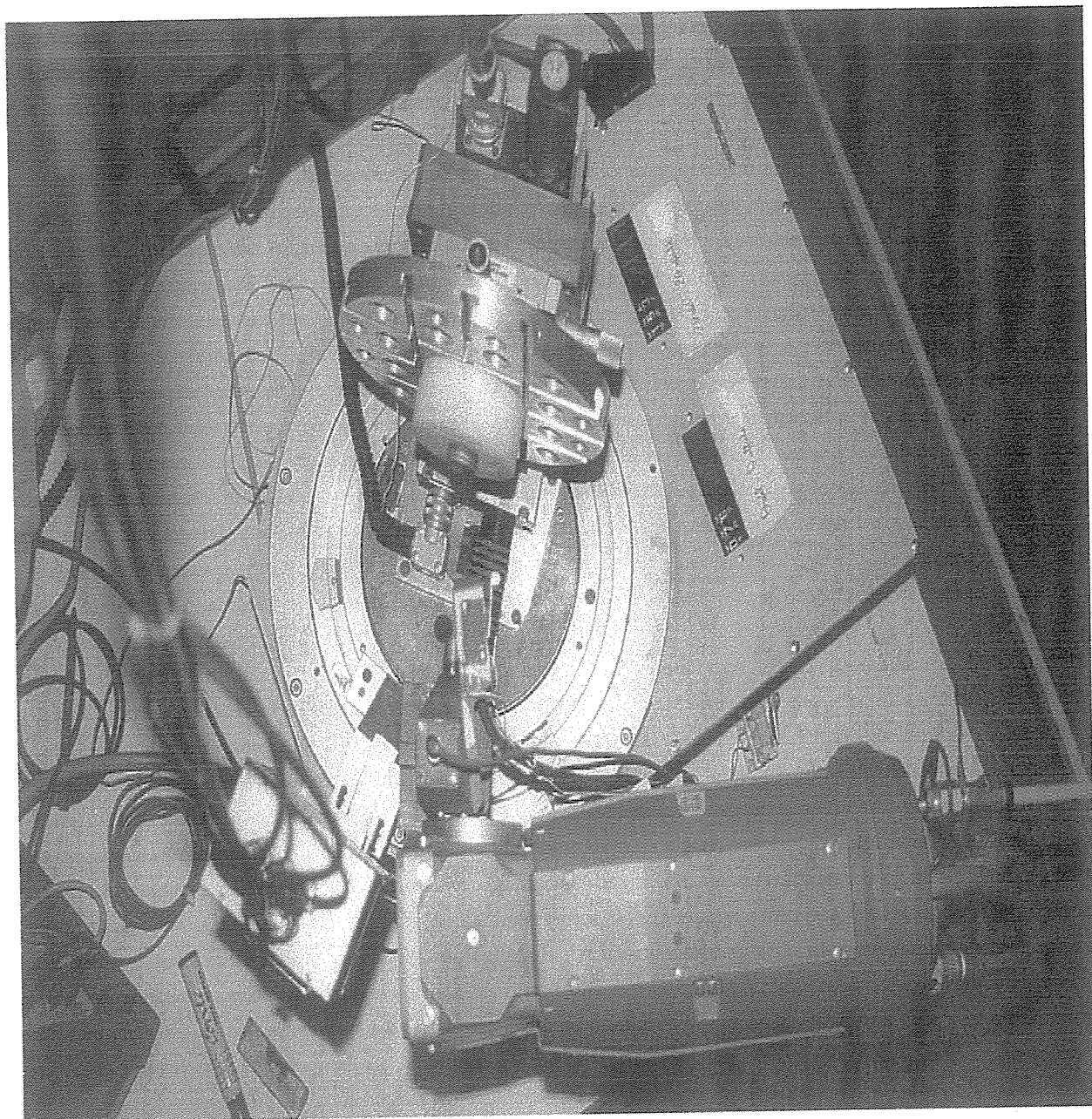
ANNEXES



Four typique de nituration gazeuse utilisant de l'ammoniac dissocié comme une source d'azote.



Dispositif expérimental en vue de face de la mesure des contraintes résiduelles, des largeurs intégrales et de l'analyse des phases.



Dispositif expérimental en vue de dessus de la mesure des contraintes résiduelles, des largeurs intégrales et de l'analyse des phases.

Données générales utilisées pour les calculs thermodynamiques

ALL DATA IN SI UNITS

FUNCTIONS VALID FOR 298.15<T< 6000.00 K UNLESS OTHER LIMITS STATED

ELEMENT STABLE ELEMENT REFERENCE	MASS	H298-H0	S298
0 VA VACUUM	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00
1 C GRAPHITE	1.2011E+01	1.0540E+03	5.7400E+00
2 CR BCC_A2	5.1996E+01	4.0500E+03	2.3560E+01
3 FE BCC_A2	5.5847E+01	4.4890E+03	2.7280E+01
4 MO BCC_A2	9.5940E+01	4.5890E+03	2.8560E+01
5 N 1/2_MOLE_N2(G)	1.4007E+01	4.3350E+03	9.5751E+01
6 V BCC_A2	5.0942E+01	4.5070E+03	3.0890E+01

SPECIES	STOICHIOMETRY
1 C	C
2 C1	C
3 C2	C2
4 C3	C3
5 C4	C4
6 C5	C5
7 C6	C6
8 C7	C7
9 CR	CR
10 FE	FE
11 MO	MO
12 N	N
13 N2	N2
14 V	V
15 VA	VA

Ferrite - BCC-A2

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER-MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

$$+ 1 - .905299383 * \text{TAO}^{**(-1)} - .153008346 * \text{TAO}^{**3} - .00680037095 * \text{TAO}^{**9} - .00153008346 * \text{TAO}^{**15}$$

Magnetic function above Curie Temperature

$$- .0641731208 * \text{TAO}^{**(-5)} - .00203724193 * \text{TAO}^{**(-15)} - 4.27820805\text{E-}04 * \text{TAO}^{**(-25)}$$

2 SUBLATTICES, SITES 1: 3

CONSTITUENTS: CR,FE,MO,V: C,N,VA

$$\text{G}(\text{BCC-A2,CR:C;0}) - 3 \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,CR;0}) = +\text{GHSERCR} + 3 * \text{GHSERCC} + \text{GPCRBCC} + 3 * \text{GPCGRA} + 416000$$

REFERENCE NUMBER: 101

$$\text{TC}(\text{BCC-A2,CR:C;0}) = -311.5$$

REFERENCE NUMBER: 101

$$\text{BMAGN}(\text{BCC-A2,CR:C;0}) = -.008$$

REFERENCE NUMBER: 101

$$\text{G}(\text{BCC-A2,FE:C;0}) - 3 \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,FE;0}) = +322050 + 75.667 * \text{T} + \text{GHSERFE} + \text{GPFEBCC} + 3 * \text{GHSERCC} + 3 * \text{GPCGRA}$$

REFERENCE NUMBER: 190

$$\text{TC}(\text{BCC-A2,FE:C;0}) = 1043$$

REFERENCE NUMBER: 190

$$\text{BMAGN}(\text{BCC-A2,FE:C;0}) = 2.22$$

REFERENCE NUMBER: 190

$$\text{G}(\text{BCC-A2,MO:C;0}) - 3 \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,MO;0}) = +331000 - 75 * \text{T} + \text{GHSERMO} + 3 * \text{GHSERCC}$$

REFERENCE NUMBER: 104

$$\text{G}(\text{BCC-A2,V:C;0}) - 3 \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,V;0}) = +108449 + \text{GHSERVV} + 3 * \text{GHSERCC}$$

REFERENCE NUMBER: 256

$$\text{G}(\text{BCC-A2,CR:N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,CR;0}) - 3 \text{H298}(\text{1/2-MOLE-N2(G),N;0}) = +\text{GHSERCR} + 3 * \text{GHSERNN} + 311870 + 29.12 * \text{T}$$

REFERENCE NUMBER: 128

$$\text{BMAGN}(\text{BCC-A2,CR:N;0}) = -.008$$

REFERENCE NUMBER: 128

$$\text{TC}(\text{BCC-A2,CR:N;0}) = -311.5$$

REFERENCE NUMBER: 128

$$\text{G}(\text{BCC-A2,FE:N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,FE;0}) - 3 \text{H298}(\text{1/2-MOLE-N2(G),N;0}) = + 93562 + 165.07 * \text{T} + \text{GHSERFE} + 3 * \text{GHSERNN}$$

REFERENCE NUMBER: 128
TC(BCC-A2,FE:N;0) = 1043
REFERENCE NUMBER: 128
BMAGN(BCC-A2,FE:N;0) = 2.22
REFERENCE NUMBER: 128
G(BCC-A2,MO:N;0) - H298(BCC-A2,MO;0) - 3 H298(1/2-MOLE-N2(G),N;0) = + GH-
SERMO + 3*GHSERNN + 299700 + 79.73*T
REFERENCE NUMBER: 128
G(BCC-A2,V:N;0) - 3 H298(1/2-MOLE-N2(G),N;0) - H298(BCC-A2,V;0) = +743000 +
100000 + GHSERVV + 3*GHSERNN
REFERENCE NUMBER: 157
G(BCC-A2,CR:VA;0) - H298(BCC-A2,CR;0) = +GHSERCR + GPCRBC
REFERENCE NUMBER: 283
TC(BCC-A2,CR:VA;0) = -311.5
REFERENCE NUMBER: 281
BMAGN(BCC-A2,CR:VA;0) = -.01
REFERENCE NUMBER: 281
G(BCC-A2,FE:VA;0) - H298(BCC-A2,FE;0) = +GHSERFE + GPFEBCC
REFERENCE NUMBER: 283
TC(BCC-A2,FE:VA;0) = 1043
REFERENCE NUMBER: 281
BMAGN(BCC-A2,FE:VA;0) = 2.22
REFERENCE NUMBER: 281
G(BCC-A2,MO:VA;0) - H298(BCC-A2,MO;0) = 298.14<T<5000.00: +GHSERMO + GP-
MOBCC
REFERENCE NUMBER: 283
G(BCC-A2,V:VA;0) - H298(BCC-A2,V;0) = 298.14<T<4000.00: + GHSERVV
REFERENCE NUMBER: 283
L(BCC-A2,CR,FE:C;0) = -1250000 + 667.7*T
REFERENCE NUMBER: 322
BMAGN(BCC-A2,CR,FE:C;0) = -.85
REFERENCE NUMBER: 102
TC(BCC-A2,CR,FE:C;0) = 1650
REFERENCE NUMBER: 102
TC(BCC-A2,CR,FE:C;1) = 550
REFERENCE NUMBER: 102
L(BCC-A2,CR:C,VA;0) = -190*T
REFERENCE NUMBER: 101
L(BCC-A2,FE,MO:C;0) = -1250000 + 667.7*T
REFERENCE NUMBER: 325
TC(BCC-A2,FE,MO:C;0) = 335
REFERENCE NUMBER: 104

$L(\text{HCP-A3,FE:N,VA;0}) = +10012 - 19.9853*T$

REFERENCE NUMBER: 319

$L(\text{HCP-A3,FE:N,VA;1}) = -9446 + 9.3472*T$

REFERENCE NUMBER: 319

$L(\text{HCP-A3,V:N,VA;0}) = -18400 + 4.84*T$

REFERENCE NUMBER: 157

$L(\text{HCP-A3,V:N,VA;1}) = -19700 + 2.13*T$

REFERENCE NUMBER: 157

$L(\text{HCP-A3,CR,FE:VA;0}) = +10833 - 7.477*T$

REFERENCE NUMBER: 126

$L(\text{HCP-A3,CR,MO:VA;0}) = +28890 - 7.962*T$

REFERENCE NUMBER: 117

$L(\text{HCP-A3,CR,MO:VA;1}) = +5974 - 2.428*T$

REFERENCE NUMBER: 117

$L(\text{HCP-A3,CR,V:VA;0}) = -9874 - 2.6964*T$

REFERENCE NUMBER: 323

$L(\text{HCP-A3,CR,V:VA;1}) = -1720 - 2.5237*T$

REFERENCE NUMBER: 323

$L(\text{HCP-A3,FE,MO:VA;0}) = +28347 - 17.691*T$

REFERENCE NUMBER: 10

$L(\text{HCP-A3,FE,V:VA;0}) = -15291 - 4.138*T$

REFERENCE NUMBER: 270

$$L(\text{BCC-A2,CR,V:VA;0}) = -9875 - 2.6964 * T$$

REFERENCE NUMBER: 323

$$L(\text{BCC-A2,CR,V:VA;1}) = -1720 - 2.5237 * T$$

REFERENCE NUMBER: 323

$$L(\text{BCC-A2,FE,MO:VA;0}) = +36818 - 9.141 * T$$

REFERENCE NUMBER: 10

$$L(\text{BCC-A2,FE,MO:VA;1}) = -362 - 5.724 * T$$

REFERENCE NUMBER: 10

$$TC(\text{BCC-A2,FE,MO:VA;0}) = 335$$

REFERENCE NUMBER: 10

$$TC(\text{BCC-A2,FE,MO:VA;1}) = 526$$

REFERENCE NUMBER: 10

$$L(\text{BCC-A2,FE,V:VA;0}) = -23674 + .465 * T$$

REFERENCE NUMBER: 269

$$L(\text{BCC-A2,FE,V:VA;1}) = 8283$$

REFERENCE NUMBER: 269

$$BMAGN(\text{BCC-A2,FE,V:VA;0}) = -2.26$$

REFERENCE NUMBER: 111

$$TC(\text{BCC-A2,FE,V:VA;0}) = -110$$

REFERENCE NUMBER: 111

$$TC(\text{BCC-A2,FE,V:VA;1}) = 3075$$

REFERENCE NUMBER: 111

$$TC(\text{BCC-A2,FE,V:VA;2}) = 808$$

REFERENCE NUMBER: 111

$$TC(\text{BCC-A2,FE,V:VA;3}) = -2169$$

REFERENCE NUMBER: 111

CrN - FCC-A1

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER-MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

$$+1-.860338755*\text{TAO}^{**}(-1) - .17449124*\text{TAO}^{**}3 - .00775516624*\text{TAO}^{**}9 - .0017449124*\text{TAO}^{**}15$$

Magnetic function above Curie Temperature

$$-.0426902268*\text{TAO}^{**}(-5) - .0013552453*\text{TAO}^{**}(-15) - 2.84601512\text{E-}04*\text{TAO}^{**}(-25)$$

2 SUBLATTICES, SITES 1: 1

CONSTITUENTS: CR,FE,MO,V: C,N,VA

$$\text{G}(\text{FCC-A1,CR:C;0}) - \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,CR;0}) = +\text{GHSERCR} + \text{GH-SERCC} + 1200 - 1.94*\text{T}$$

REFERENCE NUMBER: 322

$$\text{G}(\text{FCC-A1,FE:C;0}) - \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,FE;0}) = +77207 - 15.877*\text{T} + \text{GF EFCC} + \text{GHSERC} + \text{GPCFCC}$$

REFERENCE NUMBER: 190

$$\text{TC}(\text{FCC-A1,FE:C;0}) = -201$$

REFERENCE NUMBER: 190

$$\text{BMAGN}(\text{FCC-A1,FE:C;0}) = -2.1$$

REFERENCE NUMBER: 190

$$\text{G}(\text{FCC-A1,MO:C;0}) - \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,MO;0}) = -7500 - 8.3*\text{T} - 750000*\text{T}^{**}(-1) + \text{GHSE RMO} + \text{GHSE RCC}$$

REFERENCE NUMBER: 104

$$\text{G}(\text{FCC-A1,V:C;0}) - \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,V;0}) = -117302 + 262.57*\text{T} - 41.756*\text{T}*\text{LN}(\text{T}) - .00557101*\text{T}^{**}2 + 590546*\text{T}^{**}(-1)$$

REFERENCE NUMBER: 256

$$\text{G}(\text{FCC-A1,CR:N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,CR;0}) - \text{H298}(\text{1/2-MOLE-N2(G),N;0}) = -124460 + 142.16*\text{T} - 8.5*\text{T}*\text{LN}(\text{T}) + \text{GHSE RCR} + \text{GHSE RNN}$$

REFERENCE NUMBER: 128

$$\text{G}(\text{FCC-A1,FE:N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,FE;0}) - \text{H298}(\text{1/2-MOLE-N2(G),N;0}) = -20277 + 245.3931*\text{T} - 21.2984*\text{T}*\text{LN}(\text{T}) + \text{GHSE RFE} + \text{GHSE RNN}$$

REFERENCE NUMBER: 319

$$\text{G}(\text{FCC-A1,MO:N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,MO;0}) - \text{H298}(\text{1/2-MOLE-N2(G),N;0}) = +\text{GHSE RMO} + \text{GHSE RNN} - 65344 + 149.7*\text{T} - 9.78*\text{T}*\text{LN}(\text{T})$$

REFERENCE NUMBER: 128

$$\text{G}(\text{FCC-A1,V:N;0}) - \text{H298}(\text{1/2-MOLE-N2(G),N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,V;0}) = -215000 + 101*\text{T} - 2.22*\text{T}*\text{LN}(\text{T}) + 7.3\text{E-}04*\text{T}^{**}2 + \text{GHSE RVV} + \text{GHSE RNN}$$

REFERENCE NUMBER: 157

$$\text{G}(\text{FCC-A1,CR:VA;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,CR;0}) = +\text{GCRFCC} + \text{GPCRBCC}$$

REFERENCE NUMBER: 281

$TC(FCC-A1,CR:VA;0) = -1109$

REFERENCE NUMBER: 281

$BMAGN(FCC-A1,CR:VA;0) = -2.46$

REFERENCE NUMBER: 281

$G(FCC-A1,FE:VA;0) - H298(BCC-A2,FE;0) = +GFEFCC + GPFEFCC$

REFERENCE NUMBER: 283

$TC(FCC-A1,FE:VA;0) = -201$

REFERENCE NUMBER: 281

$BMAGN(FCC-A1,FE:VA;0) = -2.1$

REFERENCE NUMBER: 281

$G(FCC-A1,MO:VA;0) - H298(BCC-A2,MO;0) = 298.14 < T < 5000.00: + 15200 + .63 * T + GH-SERMO + GPMOBCC$

REFERENCE NUMBER: 283

$G(FCC-A1,V:VA;0) - H298(BCC-A2,V;0) = 298.14 < T < 4000.00: + 7500 + 1.7 * T + GH-SERVZ$

REFERENCE NUMBER: 283

$L(FCC-A1,CR,FE:C;0) = -74319 + 3.2353 * T$

REFERENCE NUMBER: 322

$L(FCC-A1,CR,V:C;0) = +35698 - 50.0981 * T$

REFERENCE NUMBER: 324

$L(FCC-A1,CR:C,N;0) = -15000$

REFERENCE NUMBER: 220

$L(FCC-A1,CR:C,VA;0) = -11977 + 6.8194 * T$

REFERENCE NUMBER: 322

$L(FCC-A1,FE,MO:C;0) = 6000$

REFERENCE NUMBER: 113

$L(FCC-A1,FE,V:C;0) = -7645.5 - 2.069 * T$

REFERENCE NUMBER: 270

$L(FCC-A1,FE,V:C;1) = -7645.5 - 2.069 * T$

REFERENCE NUMBER: 270

$L(FCC-A1,FE,V:C,VA;0) = -40000$

REFERENCE NUMBER: 270

$L(FCC-A1,FE:C,N;0) = -21893$

REFERENCE NUMBER: 319

$L(FCC-A1,FE:C,VA;0) = -34671$

REFERENCE NUMBER: 190

$L(FCC-A1,MO,V:C;0) = -18000$

REFERENCE NUMBER: 220

$L(FCC-A1,MO:C,VA;0) = -41300$

REFERENCE NUMBER: 104

$L(FCC-A1,V:C,VA;0) = -74811 + 10.201 * T$

REFERENCE NUMBER: 256
L(FCC-A1,V:C,VA;1) = -30394
REFERENCE NUMBER: 256
L(FCC-A1,CR,FE:N;0) = -128930 + 86.49*T
REFERENCE NUMBER: 126
L(FCC-A1,CR,FE:N;1) = 24330
REFERENCE NUMBER: 126
L(FCC-A1,CR,FE:N,VA;0) = -162516
REFERENCE NUMBER: 126
L(FCC-A1,CR,MO:N;0) = -40000
REFERENCE NUMBER: 128
L(FCC-A1,CR,V:N;0) = 40000
REFERENCE NUMBER: 220
L(FCC-A1,CR:N,VA;0) = 20000
REFERENCE NUMBER: 128
L(FCC-A1,FE,V:N;0) = -60000
REFERENCE NUMBER: 157
L(FCC-A1,FE,V:N,VA;0) = -120000
REFERENCE NUMBER: 157
L(FCC-A1,FE:N,VA;0) = -26150
REFERENCE NUMBER: 128
L(FCC-A1,MO:N,VA;0) = -52565
REFERENCE NUMBER: 128
L(FCC-A1,V:N,VA;0) = -131000 + 47.1*T
REFERENCE NUMBER: 157
L(FCC-A1,CR,FE:VA;0) = +10833 - 7.477*T
REFERENCE NUMBER: 107
L(FCC-A1,CR,FE:VA;1) = 1410
REFERENCE NUMBER: 107
L(FCC-A1,CR,MO:VA;0) = +28890 - 7.962*T
REFERENCE NUMBER: 58
L(FCC-A1,CR,MO:VA;1) = +5974 - 2.428*T
REFERENCE NUMBER: 58
L(FCC-A1,CR,V:VA;0) = -9874 - 2.6964*T
REFERENCE NUMBER: 323
L(FCC-A1,CR,V:VA;1) = -1720 - 2.5237*T
REFERENCE NUMBER: 323
L(FCC-A1,FE,MO:VA;0) = +28347 - 17.691*T
REFERENCE NUMBER: 10
L(FCC-A1,FE,V:VA;0) = -15291 - 4.138*T
REFERENCE NUMBER: 269

FE₄N

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER-MUGGIANU

2 SUBLATTICES, SITES 4: 1

CONSTITUENTS: FE: C,N,VA

$G(\text{FE}_4\text{N}, \text{FE:C}; 0) - \text{H}298(\text{GRAPHITE}, \text{C}; 0) - 4 \text{H}298(\text{BCC-A}2, \text{FE}; 0) = +15965 + 4*\text{GH-SERFE} + \text{GHSERCC}$

REFERENCE NUMBER: 319

$G(\text{FE}_4\text{N}, \text{FE:N}; 0) - 4 \text{H}298(\text{BCC-A}2, \text{FE}; 0) - \text{H}298(1/2\text{-MOLE-N}2(\text{G}), \text{N}; 0) = -37514 + 72.6235*T + 4*\text{GHSERFE} + \text{GHSERNN}$

REFERENCE NUMBER: 319

$G(\text{FE}_4\text{N}, \text{FE:VA}; 0) - 4 \text{H}298(\text{BCC-A}2, \text{FE}; 0) = +4*\text{GFEFCC} + 10$

REFERENCE NUMBER: 319

$L(\text{FE}_4\text{N}, \text{FE:N,VA}; 0) = +64679 - 21.9574*T$

REFERENCE NUMBER: 319

$L(\text{FE}_4\text{N}, \text{FE:N,VA}; 1) = -27905 - 3.0409*T$

REFERENCE NUMBER: 319

Fe₂₋₃N - HCP-A3

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER-MUGGIANU

ADDITIONAL CONTRIBUTION FROM MAGNETIC ORDERING

Magnetic function below Curie Temperature

$$+1 - .860338755 * TAO^{**(-1)} - .17449124 * TAO^{**3} - .00775516624 * TAO^{**9} - .0017449124 * TAO^{**15}$$

Magnetic function above Curie Temperature

$$-.0426902268 * TAO^{**(-5)} - .0013552453 * TAO^{**(-15)} - 2.84601512E-04 * TAO^{**(-25)}$$

2 SUBLATTICES, SITES 1: .5

CONSTITUENTS: CR,FE,MO,V : C,N,VA

$$G(\text{HCP-A3,CR:C;0}) - 0.5 \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,CR;0}) = + \text{GHSERCR} \\ + .5 * \text{GHSECC} - 18504 + 9.4173 * T - 2.4997 * T * \text{LN}(T) + .001386 * T^{**2}$$

REFERENCE NUMBER: 322

$$G(\text{HCP-A3,FE:C;0}) - 0.5 \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,FE;0}) = +52905 - 11.9075 * T \\ + \text{GFEFCC} + .5 * \text{GHSECC} + \text{GPCFCC}$$

REFERENCE NUMBER: 190

$$G(\text{HCP-A3,MO:C;0}) - 0.5 \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,MO;0}) = - 24150 - 3.625 * T \\ - 163000 * T^{**(-1)} + \text{GHSEMO} + .5 * \text{GHSECC}$$

REFERENCE NUMBER: 104

$$G(\text{HCP-A3,V:C;0}) - 0.5 \text{H298}(\text{GRAPHITE,C;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,V;0}) = -85473 + 182.441 * T \\ - 30.551 * T * \text{LN}(T) - .00538998 * T^{**2} + 229029 * T^{**(-1)}$$

REFERENCE NUMBER: 256

$$G(\text{HCP-A3,CR:N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,CR;0}) - 0.5 \text{H298}(1/2\text{-MOLE-N2(G),N;0}) = - 65760 + \\ 64.69 * T - 3.93 * T * \text{LN}(T) + \text{GHSERCR} + .5 * \text{GHSENN}$$

REFERENCE NUMBER: 128

$$G(\text{HCP-A3,FE:N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,FE;0}) - 0.5 \text{H298}(1/2\text{-MOLE-N2(G),N;0}) = - 13863 + \\ 40.2123 * T + \text{GHSEFE} + .5 * \text{GHSENN}$$

REFERENCE NUMBER: 319

$$G(\text{HCP-A3,MO:N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,MO;0}) - 0.5 \text{H298}(1/2\text{-MOLE-N2(G),N;0}) = + \text{GH-} \\ \text{SERMO} + .5 * \text{GHSENN} - 29450 + 28.7 * T$$

REFERENCE NUMBER: 128

$$G(\text{HCP-A3,V:N;0}) - 0.5 \text{H298}(1/2\text{-MOLE-N2(G),N;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,V;0}) = - 139000 + \\ 50.4 * T + \text{GHSEVV} + .5 * \text{GHSENN}$$

REFERENCE NUMBER: 157

$$G(\text{HCP-A3,CR:VA;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,CR;0}) = + 4438 + \text{GHSERCR} + \text{GPCRBCC}$$

REFERENCE NUMBER: 283

$$\text{TC}(\text{HCP-A3,CR:VA;0}) = -1109$$

REFERENCE NUMBER: 281

$$\text{BMAGN}(\text{HCP-A3,CR:VA;0}) = -2.46$$

REFERENCE NUMBER: 281

$G(\text{HCP-A3,FE:VA;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,FE;0}) = 298.14 < T < 1811.00: -3705.78 + 12.591 * T - 1.15 * T * \ln(T) + 6.4E-04 * T ** 2 + \text{GHSE RFE} + \text{GPF EHC P}$
 $1811.00 < T < 6000.00: -3957.199 + 5.24951 * T + 4.9251E+30 * T ** (-9) + \text{GHSE RFE} + \text{GPF EHC P}$

REFERENCE NUMBER: 283

$G(\text{HCP-A3,MO:VA;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,MO;0}) = 298.14 < T < 5000.00: + 11550 + \text{GHSE RMO} + \text{GPMO BCC}$

REFERENCE NUMBER: 283

$G(\text{HCP-A3,V:VA;0}) - \text{H298}(\text{BCC-A2,V;0}) = 298.14 < T < 4000.00: + 4000 + 2.4 * T + \text{GH-SERVZ}$

REFERENCE NUMBER: 283

$L(\text{HCP-A3,CR,FE,MO:C;0}) = -57062$

REFERENCE NUMBER: 316

$L(\text{HCP-A3,CR,MO:C;0}) = -3905 + 18.5304 * T$

REFERENCE NUMBER: 316

$L(\text{HCP-A3,CR,V:C;0}) = +17165 - 9.9072 * T$

REFERENCE NUMBER: 323

$L(\text{HCP-A3,CR:C,N;0}) = 7800$

REFERENCE NUMBER: 220

$L(\text{HCP-A3,CR:C,VA;0}) = 4165$

REFERENCE NUMBER: 207

$L(\text{HCP-A3,FE,MO:C;0}) = +13030 - 33.8 * T$

REFERENCE NUMBER: 113

$L(\text{HCP-A3,FE,V:C;0}) = -15291 - 4.138 * T$

REFERENCE NUMBER: 270

$L(\text{HCP-A3,FE:C,N;0}) = -62984$

REFERENCE NUMBER: 319

$L(\text{HCP-A3,FE:C,VA;0}) = -22126$

REFERENCE NUMBER: 319

$L(\text{HCP-A3,MO:C,VA;0}) = 4150$

REFERENCE NUMBER: 104

$L(\text{HCP-A3,V:C,VA;0}) = +12430 - 3.986 * T$

REFERENCE NUMBER: 256

$L(\text{HCP-A3,CR,FE:N;0}) = +12826 - 19.48 * T$

REFERENCE NUMBER: 126

$L(\text{HCP-A3,CR,MO:N;0}) = -8754$

REFERENCE NUMBER: 128

$L(\text{HCP-A3,CR:N,VA;0}) = +21120 - 10.61 * T$

REFERENCE NUMBER: 128

$L(\text{HCP-A3,CR:N,VA;1}) = -6204$

REFERENCE NUMBER: 128

M₂₃C₆

EXCESS MODEL IS REDLICH-KISTER-MUGGIANU

3 SUBLATTICES, SITES 20: 3: 6

CONSTITUENTS: CR,FE,V : CR,FE,MO,V : C

G(M23C6,CR:CR:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 23 H298(BCC-A2,CR;0) = + GCRM23C6

REFERENCE NUMBER: 102

G(M23C6,FE:CR:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 3 H298(BCC-A2,CR;0) - 20 H298(BCC-A2,FE;0) = + .1304348*GCRM23C6 + .8695652*GFEM23C6

REFERENCE NUMBER: 102

G(M23C6,V:CR:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 3 H298(BCC-A2,CR;0) - 20 H298(BCC-A2,V;0) = + .869565*GVM23C6 + .130435*GCRM23C6

REFERENCE NUMBER: 323

G(M23C6,CR:FE:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 20 H298(BCC-A2,CR;0) - 3 H298(BCC-A2,FE;0) = + .8695652*GCRM23C6 + .1304348*GFEM23C6

REFERENCE NUMBER: 102

G(M23C6,FE:FE:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 23 H298(BCC-A2,FE;0) = + GFEM23C6

REFERENCE NUMBER: 102

G(M23C6,V:FE:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 3 H298(BCC-A2,FE;0) - 20 H298(BCC-A2,V;0) = + .869565*GVM23C6 + .130435*GFEM23C6

REFERENCE NUMBER: 323

G(M23C6,CR:MO:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 20 H298(BCC-A2,CR;0) - 3 H298(BCC-A2,MO;0) = + 20*GHSERCR + 3*GHSERMO + 6*GHSERCC - 439117 - 50.0535*T

REFERENCE NUMBER: 316

G(M23C6,FE:MO:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 20 H298(BCC-A2,FE;0) - 3 H298(BCC-A2,MO;0) = + 20*GHSERFE + 3*GHSERMO + 6*GHSERCC - 76351 - 5.095*T

REFERENCE NUMBER: 316

G(M23C6,V:MO:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 3 H298(BCC-A2,MO;0) - 20 H298(BCC-A2,V;0) *** UNASSESSED ***

G(M23C6,CR:V:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 20 H298(BCC-A2,CR;0) - 3 H298(BCC-A2,V;0) = + .869565*GCRM23C6 + .130435*GVM23C6

REFERENCE NUMBER: 323

G(M23C6,FE:V:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 20 H298(BCC-A2,FE;0) - 3 H298(BCC-A2,V;0) = + .869565*GFEM23C6 + .130435*GVM23C6

REFERENCE NUMBER: 323

G(M23C6,V:V:C;0) - 6 H298(GRAPHITE,C;0) - 23 H298(BCC-A2,V;0) = +GVM23C6

REFERENCE NUMBER: 323

L(M23C6,CR,FE:CR:C;0) = -205342 + 141.6667*T

REFERENCE NUMBER: 322

L(M23C6,CR,FE,V:CR:C;0) = -1499585

REFERENCE NUMBER: 324

L(M23C6,CR,V:CR:C;0) = -385502

REFERENCE NUMBER: 324

L(M23C6,CR,FE:FE:C;0) = -205342 + 141.6667*T

REFERENCE NUMBER: 322

L(M23C6,CR,FE,V:FE:C;0) = -1499585

REFERENCE NUMBER: 324

L(M23C6,CR,V:FE:C;0) = -385502

REFERENCE NUMBER: 324

L(M23C6,CR,FE:MO:C;0) = -177850 + 153.905*T

REFERENCE NUMBER: 316

L(M23C6,CR,FE:V:C;0) = -205342 + 141.6667*T

REFERENCE NUMBER: 324

L(M23C6,CR,FE,V:V:C;0) = -1499585

REFERENCE NUMBER: 324

L(M23C6,CR,V:V:C;0) = -385502

REFERENCE NUMBER: 324