

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique.

Département de Métallurgie

Thèse de Magister

Intitulée:

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة -  
BIBLIOTHEQUE -  
Ecole Nationale Polytechnique

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA  
NITRURATION DES ALLIAGES BINAIRES  
SYNTHETIQUES Fe-Cr, Fe-Mo et  
Fe-V. MODELISATION DE LA CROISSANCE  
DES COUCHES NITRUREES ET DE LA  
STABILITE THERMODYNAMIQUE DES  
PHASES**

Présentée par:

**M<sup>r</sup> AISSAT Mohand Saddek**

Ingénieur d'Etat diplômé de l'E.N.P

Devant le jury composé de:

M<sup>r</sup>. SALHI. E : Maître de conférences (E.N.P) .....  
M<sup>r</sup>. DJEGHLAL M.E : Chargé de cours (E.N.P) .....  
M<sup>r</sup> BOUABDALLAH.M : Maître de conférences (E.N.P).....  
M<sup>r</sup>. ABADLI. K : Chargé de cours (E.N.P) .....  
M<sup>r</sup>. MESRATI. N : Maître de conférences (E.N.P) .....

Président.  
Rapporteur.  
Examinateur  
Examinateur.  
Examinateur.

عملنا هذا يدخل في نطاق مشروع واسع لدراسة نودة السبائك CDV حسب درجة الحرارة، نسبة الأزوت و نسبة عنصر السبائك و ذلك باستعمال النماذج و المحاكاة الحاسوبية.

لأسباب بيذاغوجية بحتة، يقترح دراسة السبائك CDV حسب الخلاط المعدنية الثنائية Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V. بادئ ذي بدء قمنا بتجارب عملية تحت الشروط المعتمدة صناعيا لإظهار بعض تأثيرات عناصر السبائك و هذا بعد ما قمنا بتحليل الثنائيات المنفردة نوعيا (باستعمال المجهر الضوئي و الإلكتروني، الأشعة السينية... إلخ) وكميا باستعمال الميكروصلابة، خاصية الاحتكاك، التحليل الكيميائي... إلخ). نظرنا بعد ذلك إلى دراسة نمو سمك كل طور (phase) باستعمال نموذج حسابي تحليلي للإنتشار و بعده درسنا استقرارية كل طور باستعمال نموذج هيلرت الترموديناميكي المكتنى عنه بنموذج الشبكات الثنائية. النتائج المتوصل إليها محل تحليل وانتقادات و مقارنة مع نتائج باحثين هم من رواد هذا الميدان. هذا ما قادنا في الأخير إلى سرد بعض الإستنتاجات كخلاصة.

## RESUME

Notre étude s'inscrit dans le contexte d'un vaste projet d'optimisation et de simulation des phénomènes et des processus réactionnels observés au cours de la nitruration des aciers CDV.

Par souci de méthodologie, cette famille d'aciers Cr, Fe-Mo et Fe-V. Comme préalable, nous avons illustré par des essais expérimentaux menés dans les conditions usuellement adoptées en pratique industrielle quelques effets importants de ces éléments d'alliage sur la surface du matériau nitruré et ce à la lumière des résultats de caractérisations qualitatives (microscopie optique, microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X) et quantitatives (analyses chimiques, analyses d'image, profils de microduretés, essai tribologique).

Nous abordons ensuite la modélisation de la croissance des couches nitrurées maniant un modèle analytique de diffusion et nous réalisons enfin une modélisation de la stabilité des phases en fonction de la température et des taux d'azote et de l'élément d'addition en utilisant le modèle thermodynamique de M.Hillert appliqué aux solutions régulières (modèle des deux sous-réseaux de substitution et d'insertion).

Les résultats présentés sont comparés à ceux de plusieurs chercheurs pionniers du domaine et font objet de remarques et de recommandations nous conduisant de ce fait à diverses conclusions.

## ABSTRACT

Our study is a part of a large modelization and simulation project of the phenomena and reactional processes observed in case of CDV steels nitriding. First we illustrate with experimental tests done in industrial conditions the more important effects of the additional elements on the binary alloys Fe-Cr, Fe-Mo and Fe-V nitrated surfaces. For this, we have effected both qualitative analysis (Scanning Electron Microscopy, Optical Microscopy, X-ray diffraction) and quantitative analysis (Chemical analysis, imaging analysis, Microhardness profils, Tribological test).

Layer growth modelization is done in the second part by utilizing a diffusional analytic model after which we have modelized thermodynamical phase stabilities in function of the treatment temperatures, the alloying elements and nitrogen contents. This is realized in accordance with M.Hillert regular solution model applied to the phases which are described by one substitutional and one interstitial solute.

The results are compared with those of other researchers then take us to some recommendations and conclusions.

**Mots clés:** Nitruration, thermodynamique, solution régulière, modélisation.

*Au nom de Dieu le Clément, le Miséricordieux*

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

*DEDICACES*

*A LA MEMOIRE DE MA DEFUNTE MERE*

*A LA MEMOIRE DE MA DEFUNTE MERE*

*A LA MEMOIRE DE MA DEFUNTE MERE*

A Mon Père  
A toute ma famille  
A celles et ceux qui me sont chers.

Remerciements :

*Je tiens tout d'abord à présenter mes plus vifs remerciements à mon promoteur Mr M.E.Djeghlal pour son encadrement lucide et sa grande compréhension.*

*Je n'aurai garde d'oublier tous les enseignants du département de Métallurgie pour tous les efforts consentis durant tout le cursus universitaire et en particulier les membres du jury qui ont bien voulu apporter leurs critiques, observations et recommandations pour parfaire ce travail.*

*Il sera foncièrement ingrat d'omettre d'exprimer toute ma gratitude à mes amis et collègues Mr A.Sehisseh, N.Benrabia, M.Keddam, F.Mernache, S.Tazarourt, T.Yaici, N.Nait Ali, L.Djaider et tous les autres amis de promotion qui m'ont encouragé, aidé et soutenu pour mener à bon terme ce travail.*

*Je témoigne ici de ma gratitude à Mr O.Mansri et Mr D.Ouadjaout du HCR-UDTS pour m'avoir aidé à réaliser certaines caractérisations.*

*A tous je réitère ma profonde reconnaissance et l'expression de ma profonde gratitude.*

**SOMMAIRE**

**INTRODUCTION GENERALE** ..... 1

***Première Partie : Analyse Bibliographique.***

***1<sup>er</sup> Chapitre : LA NITRURATION*** ..... 3

I-1- *Introduction* ..... 3

I-2- *Définition de la nitruration* ..... 3

I-3- *Etude du diagramme d'équilibre Fer-azote* ..... 4

I-4- *Configuration des couches nitrurées* ..... 5

    I-4-a- *La couche de combinaison (couche blanche)* ..... 5

    I-4-b- *La couche de diffusion* ..... 6

I-5- *Propriétés des couches nitrurées* ..... 6

I-6- *Problèmes rencontrés dans les couches nitrurées* ..... 7

I-7- *Les techniques de nitruration* ..... 8

    I-7-a- *La nitruration gazeuse* ..... 8

        I-7-a-1- *Propriétés des couches obtenues* ..... 8

        I-7-a-2- *Domaines et exemples d'application* ..... 9

    I-7-b- *La nitruration liquide (en bains de sels)* ..... 9

    I-7-c- *La nitruration ionique* ..... 10

        I-7-c-1- *Avantages de la nitruration ionique* ..... 10

I-8- *Influence des éléments d'alliage* ..... 11

    I-8-a- *Sur la couche de la combinaison* ..... 11

    I-8-b- *Sur la couche de diffusion* ..... 12

    I-8-c- *Sur la matrice ferritique* ..... 12

    I-8-d- *Sur le profil de dureté* ..... 13

I-9- *Traitements thermiques préalables à la nitruration* ..... 13

    I-9-a- *Trempe et revenu* ..... 13

    I-9-b- *Etat recuit* ..... 15

I-10- *Traitements thermiques consécutifs à la nitruration* ..... 15

    I-10-a- *Stabilisation et détention* ..... 15

***2<sup>ème</sup> chapitre : ETUDE DE LA DIFFUSION ET DE LA GERMINATION*** ..... 16

II-1- *Introduction* ..... 16

II-2- *Etude de la diffusion* ..... 16

    II-2-a- *Fondements de la théorie de Fick* ..... 16

    II-2-b- *Fondements de la théorie de Darken* ..... 16

II-3- *Etude de la germination et de la précipitation* ..... 17

    II-3-a- *La formation des embryons* ..... 17

    II-3-b- *La germination* ..... 17

        II-3-b-1- *La germination homogène* ..... 17

        II-3-b-2- *La germination hétérogène* ..... 17

        II-3-b-3- *La germination cohérente* ..... 17

        II-3-b-4- *La germination incohérente* ..... 18

        II-3-b-5- *La germination continue et la germination discontinue* ..... 18

    II-3-c- *Aspect phénoménologique de la précipitation au cours de la nitruration* ..... 18

    II-3-d- *Processus de précipitation observés au cours de la nitruration des alliages faiblement alliés* ..... 18

<b>3<sup>ème</sup> Chapitre : LE FROTTEMENT ET L'USURE...</b>	<b>20</b>
III-1- Introduction.....	20
III-2- Le frottement.....	20
III-2-a- Influence de certains paramètres sur le frottement.....	20
III-2-a-1- Influence de l'écart de dureté.....	20
III-2-a-2- Influence des surfaces.....	20
III-2-a-2-1- Influence de l'état énergétique.....	20
III-2-a-2-2- Influence de la microgéométrie.....	21
III-2-a-2-3- Influence de la configuration structurale.....	21
III-2-a-3- Influence de l'atmosphère.....	21
III-2-a-4- Influence de la charge appliquée.....	21
III-3-L'usure : .....	21
III-3-1- Mécanismes et types d'usure.....	21
III-3-1-a- L'usure Adhésive.....	22
III-3-1-b- L'usure Abrasive.....	22
III-3-1-c- L'usure par délamination.....	22
III-3-2- Relations propriétés mécaniques – tenue à l'usure.....	22
 <b>4<sup>ème</sup> chapitre : LA THERMODYNAMIQUE ET SES APPROCHES</b>	 <b>23</b>
IV-1- Introduction.....	23
IV-2- Méthodes d'approche thermodynamique.....	23
IV-2-a- La thermodynamique classique.....	23
IV-2-b- La thermodynamique statistique.....	23
IV-3 Principes de la thermodynamique.....	23
IV-3-a- Principe zéro de la thermodynamique.....	24
IV-3-b- Premier principe de la thermodynamique.....	24
IV-3-c- Deuxième principe de la thermodynamique.....	24
IV-3-d- Le troisième principe de la thermodynamique.....	24
IV-4- Equilibre et thermodynamique des solutions solides.....	25
IV-4-1- Equilibres stable et métastable.....	25
IV-4-2 -Thermodynamique des solutions solides binaires.....	25
IV-4-2-a- Cas des solutions solides idéales.....	26
IV-4-2-b- Cas des solutions solides régulières.....	26
 <b>2<sup>ème</sup> partie : ANALYSE EXPERIMENTALE...</b>	 <b>28</b>
I- Introduction.....	29
II- Elaboration et traitement des échantillons.....	29
II-1- Elaboration des échantillons.....	29
II-2- Traitements thermiques des binaires élaborés.....	29
II-2-a- Traitement de trempe.....	29
II-2-b- Traitement de revenu.....	30
II-3- Conduite de la nitruration.....	30
II-3-a- Préparation des échantillons.....	30
II-3-b- Analyse chimique de binaires élaborés.....	30
II-3-c- Conditions opératoires de la nitruration.....	32
II-3-c-1- Choix de la température.....	32
II-3-c-2- Choix du temps de traitement.....	32
II-3-c-3- Choix de l'atmosphère.....	32
III- Analyse micrographique des binaires nitrurés.....	33

III-1- Préparation des échantillons.....	34
III-2- Présentation des résultats.....	34
III-2-a- Microscopies et analyse d'image.....	34
III-2-b- Analyses par diffraction des rayons X.....	41
III-3- Description et interprétation des résultats.....	43
III-3-a- Les alliages Fer-chrome nitrurés.....	43
III-3-b- Les alliages Fer-molybdène nitrurés.....	43
III-3-c- Les alliages Fer-vanadium nitrurés.....	43
IV- Caractérisation micromécanique des alliages binaires nitrurés.....	44
IV-1- Mesure des microduretés.....	44
IV-2- Interprétation des profils obtenus.....	45
IV-3- Analyse tribologique des binaires.....	46
IV-4- Interprétation de l'évolution générale du coefficient de frottement.....	47
<u>3<sup>ème</sup> partie</u> : LA MODELISATION.....	48
- INTRODUCTION GENERALE.....	49
<u>Partie A</u> : Modélisation de la croissance des couches, des profils de concentration d'azote et des gains massiques consécutifs à la nitruration.....	50
I- Introduction.....	50
II- Présentation du modèle mathématique de la diffusion de l'azote dans le fer.....	50
II-1- Démarche adoptée.....	50
II-2- Diffusion de l'azote dans le fer pur.....	51
II-3- Expressions des profils de concentration d'azote.....	51
II-4- Algorithme de calcul.....	53
III- Présentation et interprétation des résultats.....	54
IV- Conclusion.....	59
<u>Partie B</u> : Modélisation thermodynamique de la stabilité des phases.....	60
I- Introduction.....	60
II- Le modèle de M.HILLERT.....	60
II-1- La notion de fraction de site.....	61
II-2- Calcul des différentes contributions énergétiques.....	61
II-3- Evaluation de la contribution magnétique.....	62
III- Application du modèle des solutions régulières de M.Hillert.....	63
III-1- Présentation des phases étudiées.....	63
III-1-1- La nitroferrite ( $\omega$ ).....	63
III-1-2- La phase austénitique ( $\gamma$ ).....	64
III-1-3- Le nitrure gamma prime ( $\gamma'$ ).....	64
III-1-4- Le nitrure epsilon ( $\epsilon$ ).....	64
III-1-5- Autres nitrures.....	64
III-2- Algorithmes de calcul.....	64
III-2-1- Energie de Gibbs en fonction de la température.....	64
III-2-2- Energie de Gibbs en fonction des concentrations.....	66
IV- Présentation des résultats.....	67
IV-1- Cas du système Fer chrome-azote.....	67
IV-1-1- Interprétation des résultats du système Fe-Cr-N.....	75

IV-1-2- conclusion partielle.....	75
IV-2- Cas du système fer-molybdène-azote.....	75
IV-2-1- Interprétation des résultats du système Fe-Mo-N.....	81
IV-2-2- Conclusion partielle.....	81
IV-3- Cas du système fer-vanadium-azote.....	81
IV-3-1- Interprétation des résultats du système Fe-V-N.....	84
IV-3-2- Conclusion partielle.....	84
- CONCLUSION GENERALE.....	85
- BIBLIOGRAPHIE.....	86
- ANNEXE 1 : Le diagramme d'équilibre Fer – Azote .....	94
- ANNEXE 2 : Le diagramme d'équilibre Fer – Chrome .....	95
- ANNEXE 3 : Le diagramme d'équilibre Fer – Molybdène .....	96
- ANNEXE 4 : Le diagramme d'équilibre Fer – Vanadium .....	97

## - INTRODUCTION GENERALE :

L'automatisation à grande échelle des procédés d'élaboration, de mise en forme et de traitement des matériaux métalliques conditionne de nos jours toute avancée technologique et rentabilité économique. Cependant, à l'amont de toute optimisation automatique des traitements, on retrouve la modélisation du comportement des matériaux. Cette dernière fait appel à des raisonnements physiques ou physico-chimiques traduits par des équations et artifices mathématiques ayant généralement comme support l'outil informatique.

Dans cet ordre d'idées, la nitruration des aciers industriels CDV se trouve sujette à de vastes projets de modélisation et d'optimisation dans lesquels de multiples organismes internationaux de recherche – développement concourent.

Notre présent travail se veut une contribution à ces travaux menés entre autre dans le laboratoire Meca-Surf à l'université Saint-Jerôme de Marseille II.

La démarche adoptée consiste à discrétiser l'acier CDV en alliages binaires Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V, comprendre et élucider tous les phénomènes et les interactions sévissant dans ces matrices au cours de leur nitruration, puis extrapoler aux cas des ternaires et des quaternaires concernés.

Pour ce faire, Nous avons jugé intéressant de diviser notre travail en trois grandes parties. D'emblée comme première partie, nous développons une analyse bibliographique sur tout ce qui a trait à la nitruration.

Le premier chapitre de cette partie comprend une étude théorique détaillée de la nitruration. Le second, concerne la diffusion et la germination puisque étant à l'origine de toutes les transformations relevées au cours de ce traitement de surface. Dans le troisième chapitre, nous analysons le frottement et l'usure pour pouvoir mettre en exergue l'apport de la nitruration sur ce point. L'étude de la thermodynamique des solutions solides vient comme quatrième chapitre, clôturer cette analyse bibliographique.

La seconde partie traite des approches expérimentales menées conjuguées à des caractérisations qualitatives (microscopies optiques et électroniques, diffraction des rayons-X) et quantitatives (microduretés, analyse d'images)

Dans la troisième partie, nous procédons à la modélisation de la croissance des couches nitrurées en développons un modèle analytique de diffusion et aussi à la modélisation de la stabilité thermodynamique des phases en utilisant le modèle thermodynamique de M.HILLERT appliqué dans le cas des solutions solides régulières.

Au terme de cette étude, nous présentons une somme de remarques et nous tirons plusieurs conclusions et recommandations pour les travaux futurs dans ce domaine.

- Première partie -

- ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE -

## Chapitre I : LA NITRURATION.

### I-1 : Introduction :

A la différence des traitements thermiques et thermomécaniques qui eux intéressent tout le volume, les traitements superficiels ne concernent que la surface ou plus exactement une certaine profondeur très limitée de l'échantillon traité.

Il est connu de tous que dans de très nombreux cas, en particulier dans les industries mécaniques, ce sont surtout les surfaces des organes qui sont soumises à des sollicitations mécaniques sévères de natures diverses : frottement, usure, sollicitations de fatigue... etc. Il faut alors conférer des propriétés particulières aux couches externes des pièces en leur appliquant des traitements appropriés.

Les traitements superficiels ont essentiellement pour objectif de durcir superficiellement le métal (ce qui améliore la résistance à l'usure et au frottement) et de produire un système de contraintes de compression favorable à la tenue des pièces en service notamment pour celles qui sont sollicitées en fatigue, tout en gardant une structure résiliante et ductile au cœur, chose qui confère à l'ensemble une combinaison intéressante de propriétés telles qu'une bonne résistance mécanique et une bonne ténacité.

Usuellement, on peut classer les procédés de traitements superficiels en trois grandes catégories [1] :

- Les traitements mécaniques avec déformation plastique du métal localisée en surface ;
- Les traitements de durcissement par trempe après chauffage superficiel sans modification de la composition chimique des couches superficielles ;
- Les traitements thermo-chimiques, dont l'objet est de modifier la composition chimique des couches superficielles, en vue d'obtenir les caractéristiques désirées soit directement soit à l'aide d'un traitement thermique ultérieur.

La nitruration gazeuse, objet de notre étude, fait partie de cette dernière famille.

### I-2- Définition La nitruration :

La norme française NFA 02-010 définit la nitruration comme étant un «traitement thermo-chimique auquel est soumis un produit ferreux pour obtenir un enrichissement superficiel en azote »[2].

Ce traitement consiste à fixer l'azote à la surface du métal par réaction chimique et à le faire diffuser en phase ferritique (phase  $\alpha$ ) afin qu'il forme avec le fer et les éléments d'alliage de l'acier des zones de Guinier-Preston et des nitrures très fins capables de produire un durcissement de la couche enrichie.

### I-3- Etude du diagramme d'équilibre Fer-Azote :

Il en ressort de ce fait que le diagramme de phase Fer-Azote est l'un des outils les plus indispensables quant à la bonne maîtrise du traitement lui-même.

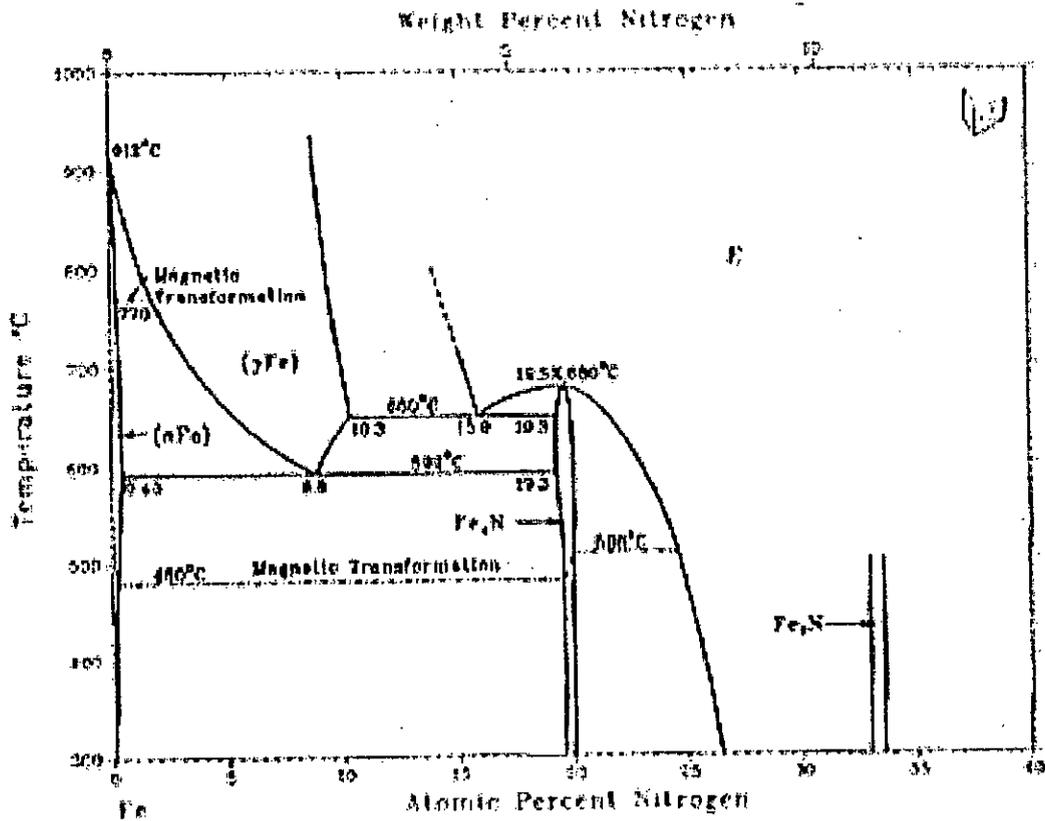


Figure 1 : Diagramme d'équilibre Fer - Azote [3].

Ce diagramme montre l'existence :

- D'une solution solide α d'azote dans le Fer à très faible solubilité en azote.
- D'un nitride ( $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) de structure cubique à faces centrées dans laquelle l'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille. Ce nitride est stable dans un domaine de composition qui, à 590°C, s'étend entre 19 et 20,2 atomes % d'azote soit 5,5 à 5,75% en masse. Sa dureté est d'environ 800 Hv.
- Du nitride ε de structure hexagonale compacte dont les sites octaédriques sont occupés par des quantités d'atomes d'azote variables selon la composition du nitride. Sa formule est de type Fe<sub>2,3</sub>N. Ce nitride est stable à partir de 24 % atomes % à 570°C soit 7,35 % en masse. La limite d'existence du nitride ε correspond à l'apparition du nitride Fe<sub>2</sub>N orthorhombique. Par ailleurs, il se révèle thermiquement instable lorsque sa teneur en azote dépasse 10% en masse.
- Les nitrures susceptibles de se former en présence d'autres éléments d'alliage sont portés sur le tableau 1 ci-dessous [4].

Phase	Réseau de Bravais	Paramètre $10^{-10}$ m	Affinité standard de formation ( J/mole de $N_2$ )
$Fe_2N$	Orthorhombique	a = 5.530 b = 4.835 c = 4.425	-71.82
$Fe_4N$	c.f.c	a = 3.790	-28.58
$Mo_2N$	c.f.c	a = 4.196	+33.15
$Mn_5N_2$	Hexagonal	a = 2.834 b = 4.451	
$CrN$	c.f.c	a = 4.149	+105.14
$Cr_2N$	Hexagonal	a = 4.818 b = 4.490	+115.94
$Mn_4N$	c.f.c	a = 3.875	
$Si_3N_4$	Orthorhombique	a = 13.38 b = 8.60 c = 7.74	+233.80
$VN$	c.f.c	a = 4.139 a = 3.110	+359.07
$AlN$	Hexagonal		+472.54
$TiN$	c.f.c	c = 4.975 a = 4.244	+513.56

Tableau 1 : Structures cristallographiques et affinités standards de formation de certains nitrures à 540°C [4].

#### **I-4- Configuration des couches nitrurées :**

la principale configuration des couches nitrurées suivant le procédé de nitruration, les conditions de traitement et la composition chimique de l'acier se présente comme suit :

- La couche de combinaison (couche blanche).
- La couche de diffusion.

**I-4-a- La couche de combinaison (couche blanche) :**

La couche de combinaison superficielle d'épaisseur faible (jusqu'à 30 $\mu$ m environ) et dans laquelle l'azote est combiné au fer sous forme de nitrures  $\epsilon$  ou  $\gamma'$ , peut suivant les conditions de nitruration et le matériau de base utilisé présenter :

- Une absence totale de la couche blanche (couche de combinaison) pour les faibles apports d'azote.
- Une couche monophasée  $\gamma'$  (si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible) ou aussi quasi monophasée  $\epsilon$  (forte concentration en azote à 570°C).
- Un mélange de phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  avec des proportions variables selon les conditions opératoires.

**Remarque :**

On observe parfois dans la couche  $\epsilon$  des porosités dont la présence s'explique [5] de la façon suivante : les pressions partielles d'azote moléculaire qui conduisent à la formation des nitrures à partir du milieu réactionnel habituel sont très élevées (plusieurs milliers de MPa). L'équivalent de ces pressions partielles est maintenu au cours de traitement à la surface du matériau. Toutefois, à l'intérieur des couches ce n'est pas le cas, et il y a donc tendance à un retour à l'équilibre thermodynamique avec décomposition partielle des nitrures et production d'azote moléculaire. D'autres hypothèses ont été avancées pour expliquer la présence de ces porosités :

- La déficience d'alimentation en fer lorsque la teneur en azote dans la couche de combinaison est trop élevée (la cinétique de formation de la molécule étant plus rapide que la croissance de concentration dans la solution solide).
- L'attaque corrosive du Fer par les agents présents dans le milieu nitrurant.

**I-4-b- La couche de diffusion :**

La couche de diffusion d'épaisseur pouvant aller de 0.05 à 01mm qui est sous-jacente à la couche de combinaison, peut être seule à exister. Dans le fer pur (ou l'acier non allié), l'azote qui diffuse en solution solide d'insertion conduit à un très faible durcissement selon l'enrichissement en azote. La solution solide est conservée si le métal est refroidi rapidement à partir de la température de nitruration. Si le refroidissement est lent ou si le métal est soumis à un revenu après trempe, des nitrures précipitent, conduisant à une seconde possibilité de durcissement dit durcissement par précipitation.

- Si l'acier ne contient pas d'éléments d'alliage ayant une grande affinité pour l'azote, celui-ci est en solution solide d'insertion et suivant la vitesse du refroidissement qui fait suite à la nitruration, il peut rester en solution si le refroidissement est rapide, ou précipiter plus ou moins complètement sous forme de nitrures de fer s'il est lent, précipitation qui est accompagnée d'un durcissement modéré des couches superficielles (jusqu'à 500 HV au plus).

- Si l'acier contient des éléments ayant une grande affinité pour l'azote tels que le manganèse, le chrome, le vanadium, l'aluminium, le titane, il y a formation de fins précipités de nitrures et augmentation corrélative très importante de la dureté des couches superficielles avec création de précontraintes de compression car la formation de ces précipités s'accompagne d'une augmentation de volume.

**I-5- propriétés des couches nitrurées :**

La surface nitrurée des aciers alliés de nitruration peut atteindre des duretés très élevées de l'ordre de 850 à 1300HV, alors que la dureté après trempe des aciers les plus durs ne dépasse pas 900HV. De ce fait, la nitruration est particulièrement recommandée pour toutes les pièces devant présenter une très grande résistance à l'usure et au frottement, en recherchant de préférence la formation d'une couche monphasée ( $\epsilon$  ou  $\gamma'$ ).

La nitruration élève également de façon notable la limite d'endurance des pièces grâce à l'élévation de la dureté superficielle et à l'introduction en surface de contraintes résiduelles de compression. Dans ce cas, une couche de diffusion seule et la plus favorable [6].

La zone de diffusion, par sa dureté, participe à la résistance à l'usure de la surface comme un soutien de la couche de combinaison. Par sa profondeur et ses gradients de dureté et de contrainte, elle contribue à améliorer la tenue à la fatigue [7].

En pratique, si on souhaite avant toute chose une amélioration de la tenue à l'usure en cherchera la dureté maximale ; si l'on vise plutôt la tenue aux efforts mécaniques, on préférera des duretés plus faibles pour une plus forte profondeur.

**Remarque :**

Notons que la loi d'obtention de la profondeur de nitruration ( $e$ ) en fonction du temps de traitement ( $t$ ) est de la forme :  $e = K \sqrt{t}$  [6]. La profondeur conventionnelle de diffusion est définie comme étant la distance entre la surface et la couche ayant une dureté correspondant à celle du cœur (mesurée en HV) augmentée de 100 HV. Cette notion d'épaisseur n'est pas suffisante pour exprimer l'allure du gradient qui peut prendre, a priori, des allures extrêmes.

**I-6- Problèmes rencontrés dans les couches nitrurées :**

Il faut savoir qu'il y a un risque avec les couches dures d'accélérer la propagation des fissures dès l'instant où celles-ci sont initiées. C'est la raison pour laquelle il faudra parfois chercher à faire des protections contre la nitruration dans les zones soumises à des contraintes d'extension comme certains angles rentrants sur des outillages de frappe.

Dans la réalité industrielle, pour diminuer les gradients d'azote et de dureté dans la zone de diffusion et réduire l'épaisseur de la couche blanche (très dure, poreuse et de coefficient de dilatation contrastant avec celui de la zone de diffusion, d'où risque permanent de fissuration), on fait subir aux pièces traitées une phase de diffusion. C'est une période située en cours de cycle ou en fin de cycle, de maintien à la température de la nitruration dans un milieu neutre.

Il faut aussi, quoi qu'il en soit éviter de provoquer la formation de nitrures ou de carbonitrures de grandes tailles concentrés dans la zone de diffusion parallèles à la surface, perpendiculaires au flux de diffusion. Ces défauts appelés parfois «cheveux d'ange» sont dangereux vis à vis des risques de décollement de la couche en fonctionnement. La maîtrise du potentiel nitrurant permet d'éviter ce phénomène.

D'autre part, il peut y avoir des précipitations de nitrures aux joints des grains dans des couches où la concentration en azote est élevée et pour des refroidissements lents après nitruration d'où la nécessité de mettre en œuvre des vitesses de refroidissement assez rapides par introduction d'un gaz froid. Lorsque ces défauts existent, on observe une propagation des fissures de fatigue en fonctionnement le long de ceux-ci. [7,8].

Notons aussi que l'ensemble des transformations liées à la nitruration (croissance du composé définie dans les couches blanches et dans une moindre mesure gonflement du réseau cristallin par précipitation des nitrures) provoquent une variation des côtes positives de l'ordre de 0.01mm [7].

### **I-7- Les techniques de nitruration :**

La nitruration s'effectue généralement sur l'acier à structure martensitique revenue. Elle est réalisée dans la plupart du temps à une température comprise entre 450°C et 580°C inférieure à la température de revenu de l'acier et à la température de la transformation eutectoïde (592°C) du binaire fer-azote pour éviter la formation de l'austénite.

Toutefois, avec les aciers au carbone du type XC qui sont utilisés à l'état recuit et avec les aciers à dispersoïdes dont les caractéristiques sont obtenues directement par refroidissement contrôlé ou non après laminage ou forgeage, la nitruration peut être réalisée sans inconvénients sur les structures de type essentiellement ferrito-perlitiques de ces aciers, car elles peuvent supporter des maintiens à des températures inférieures à 600°C sans diminution notable de leurs caractéristiques par suite de présence de fins précipités durcissants.

#### **I-7-a- La nitruration gazeuse :**

L'agent de nitruration le plus couramment utilisé est un mélange de gaz ammoniac et d'azote ou de gaz ammoniac et de gaz endothermique. Le gaz endothermique apporte, en outre, du carbone qui stabilise la phase  $\epsilon$  et augmente sa cinétique de croissance.

L'apport d'azote à la surface est obtenu par dissociation thermique d'ammoniac, catalysée par Fe, et ce entre 125°C et 225°C à 0.1 MPa : [9].



La température usuelle de la nitruration gazeuse est comprise entre 500 et 550°C.

Les couches nitrurées obtenues comprennent en général :

*a-* Une zone de combinaison (5 à 30  $\mu\text{m}$ ) en surface constituée en proportions variables de nitrure de fer  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ( CFC ) relativement ductile et/ou du nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N (HC) relativement fragile et de bonnes propriétés tribologiques.

*b-* Une zone de diffusion (50 à 800  $\mu\text{m}$ ) constituée d'une solution solide d'azote en insertion dans la ferrite (nitroferrite) dans laquelle sont précipités des carbonitrures ou nitrures des éléments d'alliage (CrN, AlN,...) sous forme de particules suffisamment fines et résistantes à la coalescence pour conduire à un durcissement par précipitation de la nitroferrite. Les duretés obtenues peuvent atteindre 900 à 1100 HV

#### **I-7-a-1- Propriétés des couches obtenues :**

- Amélioration des limites d'endurance surtout en flexion ou en torsion suite à la création de contraintes de compression.
- Des duretés élevées de 600 à 1100 Vickers se maintenant jusqu'à 500°C et associées à une résistance à l'usure élevée.
- Les couches nitrurées présentent le plus souvent une résistance à la corrosion et à la fatigue-corrosion remarquable.

- L'opération de nitruration se faisant à température relativement basse, sur cœur stabilisé en une seule étape et ne mettant pas en jeu de transformations de phases, conduit à des déformations minimales

Un des désavantages de la nitruration gazeuse est la longueur du traitement (de quelques heures à quelques jours) ce qui élève considérablement le coût. En outre les couches de combinaison polyphasées sont souvent fragiles. Cependant, on peut les éliminer par rectification, par usinage électrochimique ou par immersion alcaline suivie d'un sablage.

#### **I-7-a-2- Domaine d'application :**

La nitruration gazeuse est plus usuellement appliquée aux aciers trempés et revenus. La température de revenu est supérieure à celle de la nitruration pour éviter les déformations du cœur en cours du traitement. Afin d'obtenir une ténacité convenable à cœur, la teneur en carbone est comprise entre 0.3 et 0.4 %. Une addition de molybdène (0,2%) est nécessaire afin d'éviter une éventuelle fragilisation lors du maintien à 500°C (zone critique du phénomène de fragilité au revenu).

Les deux plus importantes nuances sur lesquelles s'applique la nitruration gazeuse sont :

- les aciers au chrome-molybdène.
- les aciers au chrome-aluminium-molybdène.

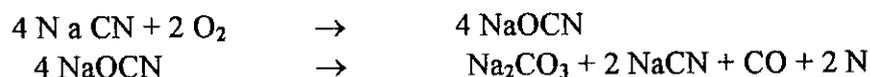
#### **Exemples d'application :**

- Axes de pistons, soupapes, vilebrequins, arbres de machines-outils, arbres de pompes à eau ;
- Pignons de boîtes à vitesses (aéronautique).

#### **I-7-b- La nitruration liquides (en bains de sels) :**

Elle utilise des bains de sels fondus (cyanures alcalins) vers 570°C. Elle est applicable aux aciers non alliés et aux aciers de nitruration alliés. [6]

L'apport d'azote est dû à la décomposition des cyanates formés par oxydation des cyanures :



Le bain nitrurant est faiblement carburant, mais à la température utilisée, la diffusion d'azote est très prépondérante.

La couche formée à une structure complexe :

- Une zone superficielle mince, riche en azote et contenant des nitrures de type  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  très résistante au grippage et à l'usure (10 à 20  $\mu\text{m}$ ).
- Une zone de diffusion (jusqu'à 500  $\mu\text{m}$ ) équivalente à celle obtenue en nitruration gazeuse. Elle n'atteint des duretés élevées que pour les aciers au chrome et à l'aluminium.

#### **Remarque :**

La nitruration liquide est moins adaptée que la nitruration gazeuse à l'obtention de couches nitrurées épaisses (>300  $\mu\text{m}$ ). Cependant, la présence simultanée d'azote, de carbone, d'oxygène et éventuellement de soufre, dans certains procédés, accélère la cinétique de nitruration : une couche de 20  $\mu\text{m}$  peut être alors obtenue en 1h.30 mn de traitement vers 570°C.

**I-7-c- La nitruration ionique :**

Le manque de souplesse, la lenteur des traitements thermochimiques ou bien encore les températures élevées imposées ont orienté les recherches vers un autre type de traitement dérivé dans l'esprit initial, mais plus performants : les traitements thermoioniques. Ce sont une application des propriétés de la décharge électrique luminescente qui est obtenue dans un gaz raréfié en deux électrodes où l'on applique une différence de potentiel [6].

La nitruration ionique permet l'introduction d'azote à partir des ions d'un plasma obtenu par décharge électrique sous quelques centaines de volts dans un mélange ( $N_2 + NH_3$ ) à faible pression (voisine de 3 Torr).

Les pièces à traiter constituent la cathode, la paroi de l'enceinte jouant le rôle d'anode. Le plasma ne se forme qu'au voisinage immédiat de la surface qui est bombardée par un flux uniforme d'ions dont l'énergie peut atteindre plusieurs watts /  $cm^2$ . Cette énergie cinétique des ions se dissipe en énergie calorifique à la surface des pièces qui s'échauffent jusqu'à une température que l'on peut contrôler et réguler. Il y a simultanément décapage de la surface par pulvérisation cathodique (ce qui la nettoie et lui assure une très grande réactivité chimique) et transfert d'ions d'azote dans le métal.

La couche de nitruration comprend trois zones successives dont les importances relatives dépendent des paramètres technologiques : pression, température, temps, composition du gaz... etc.

- a- Une zone de combinaison fragile très fine : dépôt de nitrures qui disparaît quand le flux ionique augmente ;
- b- Une zone de combinaison de très haute dureté allant de 10 à 30  $\mu m$ . Selon les conditions, on obtient :
  - Une phase type  $\gamma'$ - $Fe_4N$  cubique, de dureté 1000 à 1200 Hv et de bonne résistance à l'usure et à la torsion.
  - Une phase type  $\epsilon$ - $Fe_{2,3}N$  hexagonale, de dureté 1200 à 1300 HV et de bonne résistance à l'usure et à la corrosion.
- c- Une zone de diffusion de 100 à 500  $\mu m$  selon la durée de l'opération, de bonne tenue à la fatigue.

Cependant, en pratique on peut réaliser à volonté, les configurations superficielles suivantes :

- Une couche de combinaison  $\epsilon$  de 0 à 20  $\mu m$  d'épaisseur plus une couche de diffusion de quelques dixièmes de millimètres.
- Une couche de combinaison  $\epsilon$  de 0 à 10  $\mu m$  d'épaisseur plus une couche de diffusion de quelques dixième de millimètres.
- Ou uniquement une couche de diffusion, et ainsi optimiser les structures en vue d'obtenir les caractéristiques souhaitées.

**I-7-c-1- Avantages de la nitruration ionique :**

Les Avantages par rapport aux procédés conventionnels sont :

- Une plus grande rapidité de traitement (durée 4 à 5 fois moindre) ;
- Des déformations très faibles permettant d'éviter les rectifications après traitement (pièces compliquées) ;
- Le décapage ionique des surfaces nous évite de recourir à une désactivation chimique des nuances inoxydables ;
- La souplesse dans l'obtention d'un type choisi de couches adaptées aux besoins et en particulier de couches de combinaison monophasées  $\gamma'$  moins fragile et quasi-exempte de

contraintes internes qui s'établissent aux interfaces  $\epsilon / \gamma'$  dans les couches polyphasées.

Le tableau 2 ci-après, résume ces différents procédés de nitruration et dresse une comparaison entre eux [7].

	Nitruration Gazeuse	Nitruration ionique	Nitruration en bains de sels
Choix de température de combinaison $\epsilon$ ou $\gamma'$	OUI	OUI	NON $\epsilon$ uniquement
Plage de température	510 à 600°C	400 à 600 °C	565 à 590°C
Absence de couche de combinaison	OUI (difficile)	OUI	NON
Epaisseur de couche de combinaison	Réglable en fonction (T, t, composition atm)	Réglable en fonction (T, t, composition atm)	Réglable en f(t)
Profondeur de diffusion	Non limitée F (T, t, acier)	Non limitée F (T, t, acier)	Limitée à 0.25
Temps de traitement	6 à 80 h (+)	1 à 60 h (+)	< 1 à 6 h
Influence de la morphologie des pièces	Faible	Forte	Négligeable
Possibilité de réserves (protection)	Moyen	Bonne	Mauvaise
Propreté aspect	Bon	Très bon	Moyen
Nitrocarburation	Oui	Oui	Toujours
Nitrocarburation + Oxydation	Peu pratique	Difficile	Procédé éprouvé
Facteurs principaux de coût	Temps et gaz	Amortissement et temps	Sels et déchets
Assurance qualité contrôle du process	Contrôle des paramètres T°- débit de gaz	Contrôle des paramètres difficulté liée à la forme des pièces	Très facile

Tableau 2: Eléments de comparaison des procédés de nitruration [7].

### **I-8- Influence des éléments d'alliage :**

#### **I-8-a- Sur la couche de combinaison :**

D'une façon générale, la plupart des éléments formant des nitrures vont gêner le développement des couches de combinaison, et pour des matériaux ferreux très alliés, elles ne se développeront pas de manière significative.

Les duretés des couches de combinaison alliées varient peu dans le cas du nitrure  $\epsilon$  (environ 900 HV), alors que l'on constate de légères différences pour  $\gamma'$  dont la dureté peut évoluer de 600 à 1000 HV selon les éléments d'alliage.

### **I-8-b- Sur la couche de diffusion :**

En ce qui concerne la couche de diffusion, si l'élément d'alliage réagit avec l'azote, il peut se produire un durcissement important par formation de zones de Guinier-Preston ou par précipitation de nitrures ou carbonitrures. Ce durcissement dépend de l'affinité de l'azote pour l'élément considéré mais aussi, pour une part importante, des paramètres cristallins du précipité formé.

D'après H.MICHEL [4], les nitrures hexagonaux précipitent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et participent peu au durcissement de la couche de diffusion. Toujours selon les mêmes auteurs, ceux qui possèdent une structure cubique à faces centrées avec un paramètre cristallin voisin de  $4,04 \cdot 10^{-10}$  m précipitent sous forme semi-cohérente et peuvent conduire à des durcissements importants. Le nitrure de chrome, proche de ces exigences est particulièrement efficace ; Par contre l'aluminium ne conduit qu'à de faibles duretés.

Ces données sont toutefois profondément bouleversées en présence de plusieurs éléments d'alliage. Des modifications notables des conditions de germination et de croissance des précipités peuvent alors intervenir.

Le manganèse semble, dans le cas des alliages industriels jouer un rôle important. Il modifie l'activité de l'azote dans la ferrite et forme avec cet élément des zones Guinier-Preston qui constituent des pré-précipités [11,10] qui conduisent alors à des durcissements importants ou qui peuvent servir de sites préférentiels de précipitation. Cette influence peut expliquer les hautes duretés obtenues avec l'aluminium dans les aciers et les fontes (il y a toujours du manganèse dans ces alliages) et celles des fontes à haute teneur en silicium.

L'action du carbone contenu dans l'acier ou la matrice d'une fonte est complexe et dépend de la forme sur laquelle il se présente. L'azote qui diffuse modifie le potentiel chimique du carbone, l'obligeant à migrer vers le cœur de la pièce ; il va également se substituer à lui dans certains carbures. Cofente et ses collaborateurs [10] signalent que ce mécanisme pourrait conduire à une pré-précipitation à partir d'éléments d'alliage initialement combinés au carbone  $M_3C$  et qui sont restés libres une fois que le carbone a migré.

La cinétique de formation de la couche de diffusion quant à elle dépend de l'affinité du constituant métallique pour l'azote, de la facilité de germination et croissance du précipité et bien sûr, de la température de nitruration et de l'apport d'azote.

### **I-8-c- Sur la matrice ferritique :**

Il faudra appréhender cette influence de deux angles.

Le premier concerne le type de modifications qu'ils apportent au domaine de stabilité de l'austénite. On parlera alors d'effet gammagène ou alphagène (Cr, Mo, Ti, W, V, Nb, Si) respectivement par rapport à une stabilisation ou rétrécissement du domaine de stabilité de l'austénite.

Le second est inhérent à la tendance des éléments à se substituer en partie aux atomes de fer de la cémentite (cas du Mn) ou à former des carbures. Citons dans l'ordre croissant d'affinité pour le carbone : le chrome, le tungstène, le molybdène, le vanadium, le titane et le niobium [12].

Ces deux aspects influent énormément sur les propriétés mécaniques de la matrice.

#### **I-8-d- Sur le profil de dureté :**

Pour décrire l'action des éléments d'alliage sur le profil de dureté, on utilise souvent le classement proposé par D.H. Jack et B.J. Lightfoot [13] qui consiste à grouper les éléments en trois grandes classes selon le type d'interaction avec l'azote :

**a-** Les interactions fortes qui se produisent, par exemple, dans le cas d'alliages binaires ferreux Fe-X dont les teneurs en élément d'addition sont les suivantes : Cr > 5%, V > 1%, Ti > 2%. On obtient alors des profils qui sont caractérisés par une dureté constante en surface et une transition avec le cœur très brutale : dès qu'un atome d'élément d'alliage est touché par le front de diffusion de l'azote, il y a durcissement.

**b-** Les interactions faibles qui caractérisent le fait qu'une forte sursaturation en azote soit nécessaire pour faire apparaître les premiers germes de nitrures. Le durcissement est alors contrôlé par la vitesse de réaction et de formation des nitrures.

Ce type de comportement est observé pour les alliages binaires Fe- 5% Mo ou Fe-Cr de 1 à 2% de chrome.

**c-** Les interactions moyennes qui ont un comportement intermédiaire par rapport aux deux cas précédents. On peut alors définir une zone de transition progressive de la dureté ( $\Delta x$ ). Des études menées à l'école des mines de Nancy ont permis de préciser et parfois de modéliser l'action des principaux éléments d'alliage sur le profil de dureté [10,14,15].

Les éléments tels que le silicium et le carbone par leur action sur la solubilité de l'azote ont un effet défavorable pour le maximum de dureté et ont tendance à augmenter la zone de transition ( $\Delta x$ ). On notera aussi la forte action de la température de traitement sur le profil de dureté.

#### **I-9- Traitements thermiques préalables à la nitruration :**

##### **I-9-a- Trempe et revenu :**

L'état structural (configuration microstructurale) du matériau sur lequel va être effectuée la nitruration est particulièrement important et dans beaucoup de cas détermine la qualité du produit final.

Généralement la plupart des aciers sont utilisés à l'état trempé et revenu. Notant que dans cette éventualité, il est nécessaire que le dernier revenu ait été pratiqué à une température supérieure à celle de la nitruration, afin que les caractéristiques du métal de base n'évoluent pas (typiquement 20 à 50 °C).

Les états conseillés industriellement avant nitruration pour certains aciers de forge et d'estampage ainsi que les caractéristiques obtenues après nitruration sont portées sur le tableau 3 ci-après.

	Caractéristiques de la couche nitrurée				Etat de traitement thermique de l'acier avant nitruration	Ecart entre la température du revenu le plus élevé et celle de nitruration °C (1)	
	Nuances	Couche de combinaison Dureté en HV 0.1	Couche de diffusion Dureté en HV 0.1				Epaisseur maximale mm
NUANCES FIGURANTS DANS LA NORME NF A-35-590	40 Cr Mo V 13	900 à 1100	800 à 1200		0.2 à 0.4	Trempe + revenu à température supérieure ou égale à 530°C	30
	X 38 CrWMoV 5 X 3 CrWMoV 5 X 38 CrMoV 5-3 X 40 CrMoV 5	950 à 1100	850 à 1200		0.2 à 0.4	Température + deux revenus, l'un de ces revenus devra être réalisé à une température supérieure ou égale à 580°C	30
	32CrWMoV 12-28	950 à 1100	900 à 1300		0.2 à 0.4	Température + deux revenus, l'un de ces revenus sera réalisé à une température supérieure ou égale à 580°C	30
	X 80 CrWMoV 42-16	-	1000 à 1300		Inférieure ou égale à 0.10	Température + deux revenus, l'un de ces revenus devra être réalisé à une température supérieure ou égale à 580°C	30
	X 30 CrWMoV 9	-	900 à 1200		Inférieure ou égale à 0.10	Température + deux revenus, l'un de ces revenus devra être réalisé à une température supérieure ou égale à 600°C	30
	(1) la température du revenu le plus élevé est toujours supérieure à la température de nitruration.						

Tableau 3 : Etat de traitement conseillé avant nitruration et caractéristiques obtenues après nitruration d'aciers à outils pour les outillages de forge et d'estampage.

Il faut également tenir compte du fait que les temps de nitruration peuvent être longs et pour assurer une véritable stabilité des propriétés, on doit raisonner en considérant à la fois le temps et la température de nitruration. Pour ce faire, on évalue l'équivalence temps-température correspondant au traitement de nitruration que l'on doit pratiquer et l'on compare les valeurs obtenues à celles correspondant aux revenus qui ont été réalisés sur la

pièce ; il est alors possible de prévoir l'importance l'évolution de la dureté au cœur de la pièce [17].

L'étude des mécanismes du revenu montre qu'au cours du dernier stade, vers les hautes températures, les éléments d'alliages des aciers peuvent diffuser ; ils viennent alors participer à la constitution des carbures. De ce fait, ils ne sont plus disponibles lors du traitement de nitruration pour participer au durcissement de la couche nitrurée. Cet effet est surtout sensible pour les aciers peu au moyennement alliés, et des écarts de durcissement importants peuvent être observés selon l'état d'origine de l'acier.

### **I-9-b- Etat recuit :**

On nitre essentiellement, à l'état recuit, les aciers peu alliés pour lesquels on ne recherche pas particulièrement des caractéristiques de la couche de diffusion. Néanmoins, il arrive parfois exceptionnellement que des aciers alliés soient nitrurés dans cet état. Dans ce cas la réponse à la nitruration au niveau de la couche de diffusion dépend, comme nous l'avons mentionné pour l'état trempé revenu, de l'engagement des éléments d'alliage dans les carbures.

### **I-10-Traitements thermiques consécutifs à la nitruration :**

#### **I-10-a- Stabilisation et détention :**

Après nitruration, il n'y a généralement pas de reprise d'usinage. Il convient donc d'éliminer les contraintes résiduelles liées à la mise en œuvre de la pièce à traiter avant l'opération de nitruration.

Il existe de nombreux tableaux empiriques en usage pour déterminer en fonction des températures et des temps de nitruration, les conditions du traitement de détention à appliquer. La philosophie que l'on peut retenir pour l'établissement de tels documents est la suivante : le traitement de nitruration à effectuer devra être inférieur, en équivalence temps-température, au traitement de détention. Les résultats d'une étude réalisée dans ce sens [18] montrent que l'on peut utiliser, pour le calcul des conditions du traitement de relaxation, la formule suivante :

$$t_s \geq t_n \exp \left( \frac{\Delta H}{R} \frac{T_n - T_s}{T_n T_s} \right) \quad \text{avec :}$$

$t_s$  : durée du maintien à la température du traitement de stabilisation.  
 $t_n$  : durée du traitement de nitruration.

$T_s$  (°k) : température du traitement de stabilisation.

$T_n$  (°k) : température de la nitruration.

$R$  : constante des gaz parfaits 8,314 J/K Mole.

$\Delta H$  : énergie d'activation de la relaxation  $\approx 240.000$  J pour les aciers moyennement alliés.

**Chapitre II : ETUDE DE LA DIFFUSION ET DE LA GERMINATION.****II-1- Introduction :**

Durant plusieurs décades, les chercheurs se sont attelés à mettre en évidence les changements de structure qui apparaissent dans les matériaux et à mesurer les évolutions corrélatives résultantes de leurs propriétés. Il s'avère qu'aux hautes températures, les phases et les transformations sont généralement celles que prévoit le diagramme d'équilibre. Par contre, aux basses températures, les traitements thermiques et mécaniques et l'histoire de l'alliage, prennent une influence déterminante. La nature et la répartition des phases peuvent être très différentes suivant cette histoire [19]. Si le pourquoi des réactions est jusqu'à présent assez vague, leur comment quant-à-lui est relativement bien établi.

Il est d'un commun accord pour majorité de la communauté scientifique de considérer que la diffusion régie l'essentiel des transformations et des changements de phase généralement observés. Son étude a débouché sur le développement de deux approches : l'approche de Fick et celle de Darken [20,21].

**II-2- Etude de la diffusion :****II-2-a- Fondements de la théorie de Fick :**

Par analogie à la loi de Fourier pour l'écoulement de la chaleur, ou la loi d'Ohm pour l'écoulement de l'électricité, Fick admit qu'il était tout à fait normal que le flux de matière soit proportionnel à son gradient.

Pour un flux unidirectionnel dans la direction des  $x$ .

$$J_x = -D \frac{dC}{dX} \quad [22,23].$$

Cette première loi de Fick basée sur des considérations empiriques n'est applicable expérimentalement que s'il existe un état stationnaire pour lequel la concentration en chaque point est invariante.

Pour un flux non stationnaire (non permanent), en considérant une vitesse de croissance du nombre d'atomes  $\sigma c / \sigma t$  dans un volume unitaire de l'échantillon et à partir de la première loi, on aboutit à la seconde loi de Fick :

$$\delta C_x / \delta t = -\delta J_x / \delta X = D \delta^2 C / \delta X^2.$$

**II-2-b- Fondements de la théorie de Darken :**

D'après Darken [20,21], le critère d'équilibre dans les systèmes à composants multiples est que l'énergie libre partielle molaire ( e.l.p.m ) de tous les composants soit partout uniforme. Un composant, de ce fait, commence à diffuser dès que son e.l.p.m n'est pas partout égale dans le système.

Dans un système mécanique, la force agissant sur un corps est l'opposé du gradient d'énergie potentielle. Par analogie, il est tentant d'écrire que la force thermodynamique virtuelle agissant sur un atome de l'espèce A est l'opposé du gradient de son e.l.p.m :

$$-\delta \bar{G}_A / \delta X.$$

Il est également tentant de rendre la vitesse de transport d'un atome proportionnelle à cette force c'est-à-dire :

$$J_A = -M_A (-\delta \bar{G}_A / \delta X).$$

$M_A$ : tendance à entrer en mouvement sous l'action d'un potentiel unitaire ( mobilité).

$\overline{G}_A$ : e.l.p.m par atome de A.

Dans le développement des calculs relatifs à la diffusion dans les systèmes à multiple composants, il faudra tenir compte du rôle du flux des lacunes et de l'interaction entre les flux de ces différents composants.

### **II-3- Etude de la germination :**

#### **II-3-a- Formation des germes :**

En réalité les atomes d'une phase ne sont jamais au repos absolu mais vibrent perpétuellement. Ces vibrations d'origine thermique se composent et engendrent des fluctuations de l'arrangement atomique.

Certaines de ces fluctuations sont très amples mais très localisées tandis que d'autres sont au contraire de faibles amplitudes mais très étendues [19 ].

Les fluctuations étendues modulent la densité et la composition locale de la phase dans l'espace et dans le temps sans conséquence particulière pour celle – ci. Au contraire, les fluctuations localisées dont les plus importantes sont dites fluctuations d'hétéro-phase, créent localement des embryons.

#### **II-3-b- La germination :**

##### **II-3-b-1- La germination homogène :**

La germination est dite homogène si elle apparaît complètement au hasard à travers tout un système. Pour ce faire, il faut que tout élément de volume de la phase mère soit structurellement, chimiquement et énergétiquement identique à n'importe quel autre élément de volume de cette phase. Ceci n'est possible théoriquement que si l'échantillon est chimiquement homogène et exempt de défauts de structure.

##### **II-3-b-2- La germination hétérogène :**

En fait, les solides contiennent beaucoup d'imperfections telles que leurs surfaces, leurs joints de grains, les particules d'impuretés et les dislocations, et il sera de ce fait d'une extrême délicatesse toute tentative de mise en pratique d'une germination complètement homogène. Dans les cristaux réels, l'énergie d'un groupe d'atomes situés au voisinage de défauts est plus grande. En ces endroits, par conséquent, l'énergie requise pour former des germes est plus faible d'où une germination préférentielle. On parle alors de germination hétérogène.

##### **II-3-b-3- La germination cohérente :**

Une interface entre deux cristaux est parfaitement cohérente lorsque le plan d'atomes constituant l'interface indépendamment de leurs natures chimiques est commun aux deux cristaux. Une condition nécessaire pour la cohérence est que les deux cristaux possèdent des plans cristallographiques dans lesquels la configuration et l'espacement des atomes soient identiques ou presque identiques.

**II-3-b-4- La germination incohérente :**

Une interface incohérente est celle au travers de laquelle il n'existe aucune continuité du réseau cristallin. La structure et la composition changent brusquement de celles caractéristiques de l'une des phases adjacentes sur une distance de quelques atomes.

Quand l'interface entre le germe et la matrice est incohérente, la valeur de l'énergie de surface est grande et le terme énergie interfaciale est prédominant dans la détermination de l'énergie de formation. L'énergie des interfaces cohérentes ou partiellement cohérentes est plus faible que dans le cas de l'incohérence. Il en résulte une diminution substantielle de l'énergie libre de formation du germe, si les embryons sont limités par des interfaces cohérentes.

**II-3-b-5- La germination continue et la germination discontinue :**

Si la formation de nouveaux germes se produit simultanément à la croissance des germes déjà formés, la germination est dite continue, dans le cas échéant on parle de germination discontinue.

**II-3-c- Aspect phénoménologique de la précipitation au cours de la nitruration :**

Parallèlement à la condition thermodynamique, la donnée cinétique revêt d'une importance pas des moindres dans les transformations sévissant au cours de la nitruration. Toutefois, ces deux aspects sont fortement tributaires de la température. En effet, à haute température, où les atomes substitutionnels meuvent facilement dans la matrice, des nitrures alliés sont précipités conformément aux prédictions de la thermodynamique du système et à la panoplie des nitrures dont la formation est possible.

A des températures basses ( $< 350^{\circ}\text{C}$ ) les atomes en substitution sont presque immobiles mais puisqu'ils changent le coefficient d'activité de l'azote dans le fer, par exemple, leurs effets sur le taux, la taille et la vitesse de précipitation des nitrures de fer à partir de la solution sursaturée sont marqués.

A des températures intermédiaires (les plus usuelles), où les atomes du soluté substitutionnel se déplacent sur de petites distances en même temps où l'azote peut se déplacer sur de grandes distances, un nouveau type de mélange d'atomes en substitution et en insertion apparaît. Cette formation s'accompagne d'un grand durcissement et d'une résistance spécifique du matériau pour les alliages cubiques centrés ou cubiques à faces centrées.

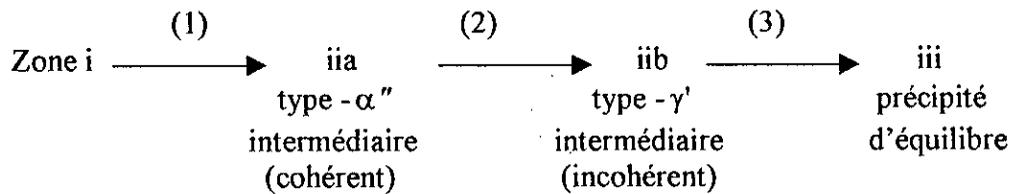
**II-3-d- Processus de précipitation durant la nitruration des alliages faiblement alliés :**

Les changements qui apparaissent durant la nitruration des alliages faiblement alliés de fer sont très similaires aux stades de la précipitation homogène observée dans l'alliage Fe-N au cours de son vieillissement à des températures comprises entre 0 et  $200^{\circ}\text{C}$ . L'effet du soluté est de stabiliser les structures à des températures plus élevées ( $500^{\circ}\text{C}$ ).

Dans la nitruration des alliages ferreux cubiques centrés, une précipitation homogène est observée par une germination continue et un arrangement des atomes substitutionnels et en insertion dans les germes.

La première zone G.P est le regroupement localisé (dans des disques) des atomes occupant les mêmes types de sites que dans la solution solide originale. Le développement de ce processus de germination – arrangement produit une incohérence perpendiculaire aux plans des disques formés le long d'une direction préférentielle. A ce stade, la structure du précipité est similaire à celle de  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  mais ne possède qu'une épaisseur de 2 à 3 rangées atomiques. Une croissance et un arrangement supplémentaires donnent naissance à un nitrure ou à un pseudo-nitrure possédant une orientation bien définie. Un vieillissement plus long à une température suffisamment élevée donne lieu à un nitrure d'équilibre par précipitation discontinue.

Le schéma général peut être représenté comme suit :



Notons que chaque système est différent dans le détail de ses séquences de précipitation. Par exemple, dans le système Fe-Mo-N, on distingue clairement chaque étape alors que dans le système Fe-W-N, la transformation (1) est tellement rapide comparativement à la transformation (3), qu'on ne peut observer au début que la transformation (2).

Signalons aussi que dans le cas des alliages C.F.C, étant donnée la lenteur des processus diffusionnels y sévissant par rapport au cas des alliages C.C, les températures de début de germination sont généralement plus élevées d'une centaine de degrés au moins.

On obtient généralement d'autres orientations préférentielles conduisant ainsi à des propriétés du matériau nitruré dissemblables de celles relatives à l'état cubique centré nitruré.

## **Chapitre III : LE FROTTEMENT ET L'USURE.**

### **III-1- Introduction :**

La tribologie, domaine relativement récent de la science, concerne l'étude du frottement, de la lubrification et des modes d'usure des surfaces en contact et en mouvement relatif. Ce champ de recherche interdisciplinaire est complexe. Il requiert l'expérience et les connaissances des chimistes, des ingénieurs mécaniciens, des métallurgistes et des physiciens [24].

En effet, il faut remarquer que le système décrit par les antagonistes en mouvement relatif (tribo-système) est contrôlé par trois catégories de paramètres [24,25,26].

- Paramètres mécaniques : force, vitesse, nature de contact, mode de mouvement,... etc.
- Paramètres du matériau : sa composition chimique, sa microstructure, sa dureté, son module et sa limite d'élasticité, sa résistance à la rupture, sa ductilité, sa sensibilité à la vitesse de sollicitation, sa température de fusion, etc.
- Paramètres de l'environnement : la température, le taux d'humidité, l'agressivité chimique... etc.

### **III-2- Le frottement :**

Le frottement peut être défini comme la force résistante tangentielle à l'interface commune entre deux corps lorsque, sous l'action d'une force externe, un corps se déplace ou tend à se déplacer relativement à la surface de l'autre [27].

Le frottement est qualifié par l'intermédiaire d'un coefficient (coefficient de frottement) qui n'est guère une propriété intrinsèque du matériau mais plutôt de l'ensemble du système tribologique.

#### **III-2-a- Influence de certains paramètres sur le frottement :**

En règle générale, il n'existe pas jusqu'à nos jours de théorie unifiée du frottement basée sur des principes physiques. Cependant, beaucoup d'études ont été entreprises pour élucider l'influence des principaux paramètres sur le frottement et les phénomènes tribologiques.

##### **III-2-a-1- Influence de l'écart de dureté :**

MOORE et Mc.G.TEGART [28] dans leur étude des alliages fer-carbone, ont montré l'effet de la différence de dureté entre les deux surfaces antagonistes en frottement sur la tenue en service des pièces. Il en ressort, ainsi que d'autres études [29,30], qu'une grande différence de dureté conduit à une abrasion de la surface la moins dure et qu'une différence très faible causait une détérioration mutuelle.

##### **III-2-a-2- Influence des surfaces :**

Une surface se caractérise généralement par son état microgéométrique (rugosité), son état énergétique (énergie de surface) et sa configuration structurale.

##### **III-2-a-2-1- Influence de l'état énergétique :**

Les métaux ont des valeurs d'énergie de surface relativement hautes. Il en résulte de hauts coefficients de frottement pour les surfaces métalliques pures. Par rapport à ces surfaces, les graisses ont de très faibles énergies de surface (30 à 40 mJ m<sup>-2</sup>) ce qui abaisse les coefficients de frottement des surfaces graissées [24].

**III-2-a-2-Influence de la microgéométrie :**

Le contact entre deux surfaces solides ne concerne pas toutes leurs étendues. Il se concentre en des éléments discrets dont les aires cumulées forment la surface réelle de contact sur laquelle les efforts sont concentrés et par où ils sont communiqués. Cet état de rugosité régira en grande partie le comportement en frottement et les modes d'usure résultants de ces interactions [31].

**III-2-a-2-3- Influence de la configuration structurale :**

Conséquemment aux différentes interactions observées à la surface extérieure d'un métal, résulte une certaine configuration en multicouches très fine comportant généralement [32] :

- Une couche adsorbée : contenant en général de l'oxygène et d'autres polluants extérieurs et ayant une épaisseur inférieure à 100 Å°.
- Une post-couche : sous-jacente à la couche adsorbée et dont la composition exacte est très difficile à déterminer. Elle est, dans beaucoup de cas, très recherchée suite à son bon comportement en frottement.
- Une couche de « Beilby » : de structure quasi-amorphe et se confondant souvent avec la post-couche. Elle est d'une épaisseur de 0.1 à 1 µm [32].
- Une sous-couche dans laquelle on retrouve l'histoire du matériau suite aux contraintes résiduelles qui s'y concentrent et qui y sont gardées.

**III-2-a-3- Influence de l'atmosphère :**

Le glissement d'un métal sur un autre métal dans l'air se rencontre dans de nombreuses applications. Leur coefficient de frottement varie de 0.5 à 1.5 pour les glissements non lubrifiés. Ces valeurs sont nettement plus élevées dans le vide [24].

**III-2-a-4- Influence de la charge appliquée :**

A l'exception de l'or, les autres métaux s'oxydent dans l'air en formant un film de l'ordre de 1 à 10 nm d'épaisseur, chose qui abaisse le coefficient de frottement en général.

Au-delà d'une certaine charge, le film est rompu causant ainsi une augmentation ou une diminution du coefficient de frottement selon le mode de contact ouvert ou fermé [33,34].

**III-3- l'usure :**

L'usure, généralement dommageable, mais pouvant être bénéfique (cas du rodage), est une conséquence directe du frottement. Elle se traduit par un enlèvement consécutif de la matière [35]. Son étude rivalise en complexité avec celle du frottement, cela est inhérent au fait qu'ils ne sont pas tous les deux des propriétés intrinsèques des matériaux et que les sollicitations du système tribologique sont en générale complexe[24].

**III-3-1- Mécanismes et types d'usure :**

Différentes classifications des mécanismes et types d'usure ont été présentées par divers chercheurs. Néanmoins, on s'accorde généralement à considérer que les plus importants restent : l'usure adhésive, l'usure abrasive et l'usure par délamination [36,37,38,39,32,40].

### **III-3-1-a- L'usure adhésive :**

C'est un phénomène purement superficiel dont l'origine est à rechercher au niveau des liaisons entre les atomes des surfaces, interaction à courte distance qu'il est possible de chiffrer en utilisant les résultats de la physique du solide.

En effet, lorsque les aspérités de deux surfaces viennent en contact, elles adhèrent fortement et forment des jonctions : la continuation du déplacement les rompt à leur niveau le plus faible. Ce mécanisme crée donc un transfert du matériau le plus mou vers la surface la plus dure.

### **III-3-1-b- L'usure abrasive :**

Elle se produit lorsque des particules dures rayent une surface soit par déformation plastique du métal (labourage) ou par formation de copeaux (micro-usinage). Ces particules qui rayent peuvent être partie intégrante de l'un des deux corps ou être présentes dans l'interface.

### **III-3-1-c- L'usure par délamination :**

Quand deux surfaces frottent l'une contre l'autre, les forces normales et tangentielles sont transmises par les zones de contact. Les aspérités de la surface la moins dure sont déformées ou brisées ce qui génère une surface relativement plane. La surface subit un chargement cyclique dû aux aspérités de la surface dure, induisant ainsi une déformation plastique s'accumulant au cours du temps, ce qui conduira ultérieurement à l'amorçage et à la propagation des fissures et, de ce fait, à la formation de particules d'usure.

L'amorçage des fissures se fait par fatigue ce qui a conduit certains auteurs [41] à considérer la délamination comme étant une usure par fatigue.

### **III-3-2- Relations propriétés mécaniques- tenue à l'usure :**

Lorsque la contrainte de cisaillement à l'interface est prédominante (exemple : usure adhésive ou usure abrasive), la dureté est généralement le facteur le plus important [42]. En effet, d'après M.J. Muray [43], la résistance à l'usure croît avec la dureté.

Dans le cas où la pression normale est plus élevée (érosion à grande vitesse, érosion par cavitation), l'effet de la ténacité est plus important [44].

## Chapitre IV : LA THERMODYNAMIQUE ET SES APPROCHES.

### IV-1- Introduction :

Il est tradition de parler de la thermodynamique, comme de la science par excellence, universelle, rigoureuse, cohérente, bien établie, complète... etc. Les spécialistes s'accordent à proposer deux «types de thermodynamiques» [45].

□ La première thermodynamique est celle du mécanicien thermicien ; elle traite des conversions de la chaleur et du travail. C'est la science de Carnot-Clausius et de leurs successeurs. Elle ignore les concepts de thermodynamique des mélanges, de potentiel chimique... etc.

□ La seconde est celle de physico-chimiste ; elle traite au contraire essentiellement des propriétés thermodynamiques des mélanges mais en vue de la préparation des produits chimiques et des matériaux utiles à l'homme. Elle ne s'intéresse guère à la production d'énergie que dans le cas des générateurs électrochimiques (piles et batteries).

### IV-2- Méthodes d'approche thermodynamique :

Suivant le type d'étude voulu et le résultat espéré, deux méthodes d'approche correspondant à deux formalismes distincts pourront être adoptées. On parlera ainsi d'approche didactique classique ou d'approche didactique statistique.

#### IV-2-a- La thermodynamique classique :

Le formalisme général de la thermodynamique classique, le plus ancien d'ailleurs est le suivant :

On décrit le système à étudier par une classe de coordonnées macroscopiques que l'on appelle les variables d'état (température, volume, aimantation, etc.) et par des fonctions de ces variables (par exemple : l'énergie interne  $U$ ). Les principes fondamentaux de la thermodynamique, c'est à dire les lois de la thermodynamique, permettent d'écrire les relations entre ces fonctions et ces variables d'état, à l'aide desquelles on peut décrire l'évolution d'un système et obtenir notamment les valeurs à l'équilibre des principales grandeurs thermodynamiques [46].

Ce formalisme est cependant limité car il ne permet pas d'obtenir à partir des principes certaines grandeurs, par exemple les chaleurs spécifiques. Cependant, il existe une autre approche pour l'étude des systèmes physiques : celle de la physique statistique.

#### IV-2-b- La thermodynamique statistique :

Elle part de l'hypothèse fondamentale de la structure corpusculaire de la matière (molécules, atomes, électrons, etc.).

A partir d'hypothèses sur les lois mécaniques et physiques qui gouvernent l'évolution des particules constituant un corps macroscopique, et à l'aide de méthodes statistiques dérivées du calcul des probabilités, on peut décrire son évolution. Cette méthode permet de calculer toutes les grandeurs macroscopiques caractérisant un matériau (un solide, un fluide) : on retrouve non seulement tous les résultats de la thermodynamique classique, mais aussi des résultats nouveaux : par exemple, on arrive à calculer les chaleurs spécifiques [46].

### IV-3- Principes de la thermodynamique :

La thermodynamique est la science des bilans énergétiques (1<sup>er</sup> principe) et de la prévision des évolutions des systèmes lors de la modification des paramètres externes ou des contraintes internes (2<sup>ème</sup> principe) [47].

**IV-3-a - Principe zéro de la thermodynamique :**

Si deux systèmes sont séparément en équilibre avec un troisième, ils sont aussi en équilibre entre eux [48].

**IV-3-b- Premier Principe de la thermodynamique :**

Soit un système de corps quelconque, limité par une surface au travers de laquelle ne s'effectuent que des échanges de travail et de chaleur.

La somme des quantités de travail et de chaleur reçue par le système ne dépend que de l'état initial et de l'état final et est indépendante de la transformation qui l'amène de l'un à l'autre. Ce résultat est souvent énoncé sous le nom de principe de l'état initial et de l'état final.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (W + Q)_{1 \rightarrow 2}$$

C'est le principe d'équivalence de la chaleur et du travail.

Analytiquement, on peut exprimer ce premier principe en écrivant que:

$$dU = \delta W + \delta Q = 0.$$

C'est-à-dire que  $dU$  est une différentielle totale exacte ( égale à zéro ). [49]

**IV-3-c- Deuxième principe de la thermodynamique :**

Aucune différence entre les diverses formes sous lesquelles l'énergie se trouve fournie au milieu extérieur n'est faite dans le premier principe de la thermodynamique. Or, il n'est pas indifférent de recueillir la diminution d'énergie d'un système sous forme de travail ou de chaleur et il n'est pas non plus sans importance que la quantité de chaleur éventuellement fournie le soit à une température faible ou plus au moins élevée. Il existe une grandeur  $S$  appelée entropie définie exclusivement pour les états d'équilibre et indéterminée lors de l'évolution du système [47] définie par :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

$\delta_e S$  : variation d'entropie résultante d'apports extérieurs.

$\delta_i S$  : variation d'entropie produite à l'intérieur du système du fait des phénomènes irréversibles qui s'y déroulent.

Le second principe, à la différence du premier, permet outre le calcul de la quantité de travail susceptible d'être recueillie dans une transformation déterminée, de préciser le sens dans lequel tendent réellement à évoluer les systèmes et par suite les conditions dans lesquelles aucune transformation ne tendra plus à se produire c'est à dire les conditions d'équilibre stable du système. En plus, par son expression ( $\delta_i S \geq 0$ ), ce second principe introduit une distinction fondamentale entre les transformations réversibles et les transformations irréversibles [49].

$\delta_i S \geq 0$  : le signe égale ne s'applique que dans le cas d'une évolution réversible.

**IV-3-d- Le troisième principe de la thermodynamique [47] :**

Ce dernier principe permet d'établir la jonction quantitative entre la thermodynamique macroscopique et la thermodynamique statistique. Il fixe l'origine de l'échelle entropique.

**IV-4- Equilibre et thermodynamique des solutions solides:****IV-4-1- Equilibres stable et métastable :**

Un système porté à une température  $T$  sous une pression  $P$  constante est en équilibre lorsque son énergie de Gibbs est minimale, soit  $dG_{T,P}=0$ .

L'expression générale de l'énergie libre d'un système thermodynamique s'écrit:

$$G = H - TS \quad ; \quad \text{avec } H = U + PV \quad \text{avec:}$$

$H$  : est l'enthalpie du système

$U$  : son énergie interne à température et pression constantes.

$$\text{on a :} \quad dG_{(T,P)} = dH_{(T,P)} - TdS \quad \text{d'où}$$

$$dG_{(T,P)} = du + PdV - TdS$$

Dans un système condensé tel que les solides, la variation du volume est négligeable ( $dV = 0$ ), ce qui nous permet d'écrire:

$$dG_{(T,P)} = dU - TdS = dH - TdS.$$

Un système qui vérifie cette équation est dit stable lorsque son énergie libre est la plus petite possible. Cas échéant, il est dit métastable.

**IV-4-2- Thermodynamique des solutions solides binaires:**

Considérons un mélange de deux espèces d'atomes  $A$  et  $B$  et supposons que leur mélange est homogène en toute proportion.

Avant le mélange, l'énergie libre  $G_1$  du système est fonction de l'énergie libre molaire de chacun des constituants:

$$G_1 = N_A G_A + N_B G_B.$$

$N_A$  et  $N_B$  sont les fractions molaires de  $A$  et de  $B$  respectivement.

$G_A$  et  $G_B$  sont les énergies libres molaires de  $A$  et  $B$  respectivement.

Durant le mélange, l'énergie libre du système varie car, on introduit un facteur entropique supplémentaire lié au désordre de la solution solide. Alors, après mélange, l'énergie libre  $G_2$  du système peut s'écrire sous la forme:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{\text{mélange}}.$$

La variation de l'énergie libre de mélange  $\Delta G_{\text{mél}}$  dépend de l'état final et de l'état initial tel que:

$$\Delta G_{\text{mél}} = G_2 - G_1 = \Delta H_{\text{mél}} - T\Delta S_{\text{mél}}.$$

$\Delta H_{\text{mél}}$  est un terme représentant la chaleur échangée durant le mélange. Elle correspond, dans le cas des solides incompressibles, à la différence de l'énergie interne entre les deux états extrêmes (avant et après mélange).

$\Delta S_{\text{mél}}$  est la variation d'entropie entre ces mêmes états.

Par ailleurs,  $\Delta G_{\text{mél}}$  dépend de la complexité de la solution solide constituée d'atomes de types différents.

#### IV-4-2-a- Cas des solutions solides idéales :

Dans le cas où les atomes sont de tailles voisines et que la structure cristalline des substances A et B sont identiques, on peut former un mélange parfaitement miscible en toutes proportions sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, en d'autres termes, la réaction s'effectue sans modifier l'enthalpie du système. Dans ce modèle dit idéal, la variation de l'énergie libre lors du mélange est due uniquement à la variation d'entropie, car  $\Delta H_{\text{mél}} = 0$ , d'où :

$$\Delta G_{\text{mélange}} = -T\Delta S_{\text{mél}}$$

En thermodynamique statistique, l'entropie selon Boltzmann dépend du nombre de distributions  $\omega$  du système, qui correspond à la probabilité d'un état donné parmi tous les états possibles :

$$S = K \ln \omega.$$

Avant le mélange, il existe une seule distribution ( $\omega = 1$ ), chose qui nous amène à  $S_1 = 0$ .

Après mélange, le nombre total de configurations possibles correspondant chacune à une répartition différente des atomes A et B entre les sites du réseau s'écrit :

$$\omega = \frac{(n_A + n_B)!}{n_A! n_B!}$$

$n_A$  et  $n_B$  sont le nombre d'atomes A et B respectivement.

$$\Delta S_{\text{mél}} = S_2 - S_1 = S_2$$

En considérant une mole de solution solide, on a :

$$n_A = N_A \cdot \eta \quad \text{et} \quad n_B = N_B \cdot \eta \quad \text{avec : } \eta \text{ nombre d'Avogadro.}$$

en utilisant l'approximation de sterling, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mél}} &= -R(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B). & \text{d'où :} \\ \Delta G_{\text{mél}} &= RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B). \end{aligned}$$

L'expression de l'énergie libre d'une solution solide idéale s'écrit alors sous la forme :

$$G = N_A G_A + N_B G_B + RT(N_A \ln N_A + N_B \ln N_B).$$

#### IV-4-2-b- Cas des solutions solides régulières :

Le modèle de la solution solide idéale est en fait une approximation car souvent, le mélange de deux types d'atomes est accompagné soit d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique), soit d'une absorption de chaleur (réaction endothermique).

L'excès ou le défaut d'énergie est attribué à l'énergie de liaison  $\epsilon$  entre les atomes soit de même espèce, soit d'espèces différentes. Dans une solution solide de A et B, il existe trois types de liaisons :

Liaisons A-A d'énergie  $\epsilon_{AA}$ ;

Liaisons B-B d'énergie  $\epsilon_{BB}$ ;

Liaisons A-B d'énergie  $\epsilon_{AB}$ .

L'énergie interne du système ainsi constitué dépend du nombre de chaque type de liaison. Dans une mole de solution solide, si  $P_{AB}$  le nombre de liaisons de type A-B, la variation d'enthalpie du mélange peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta H_{\text{mél}} = P_{AB} \cdot \epsilon \quad ; \quad \text{avec :}$$

$$\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \quad \text{et} \quad P_{AB} = N \cdot N_A \cdot N_B \cdot J ;$$

$j$  : le nombre de liaisons par atome.

En posant  $\Omega = Nj\epsilon$ , on obtient :  $\Delta H_{\text{mél}} = \Omega N_A N_B$ .

De ce fait, l'expression de l'énergie libre d'une solution solide régulière s'écrit sous la forme :

$$G = N_A G_B + N_B G_B + \Omega N_A N_B + RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B).$$

- Deuxième partie -

- ANALYSE EXPERIMENTALE -

**I- Introduction :**

L'indisponibilité sur le marché des alliages binaires purs Fer-Chrome, Fer-Molybdène et Fer-vanadium aux différentes compositions voulues nous a amené à les élaborer nous même à partir de poudres pures des éléments constitutifs de chaque alliage.

**II- Elaboration et traitement des échantillons :****II-1- Elaboration des échantillons :**

Celle-ci s'est déroulée en deux étapes.

**1<sup>ère</sup> étape :**

Elaboration de comprimés (pastilles vertes) par pressage à partir des mélanges de poudres (consécutivement Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V) avec des proportions massiques calculées pour toute concentration finale visée. Chaque comprimé est d'une masse de 20 grammes. Cette étape a été réalisée dans le laboratoire MECA-SURF de l'E.N.S.A.M d'Aix-en-Provence.

**2<sup>ème</sup> étape :**

Elle comprend la fusion de ces pastilles dans un four à induction sous vide dynamique afin d'éviter toute oxydation ou réduction au contact de l'atmosphère (four de marque EREMA de capacité 50-60 grammes).

Le choix de la forme comprimée des échantillons était nécessaire pour éviter la projection des particules par le champ magnétique causé par les spires à haute fréquence. Ce champ magnétique interagit avec la charge métallique et y induit un courant qui la fusionne suite à l'énergie calorifique dégagée par effet Joule (la température peut atteindre 2000°C).

La fusion a été réalisée au sein de l'université de Saint-Jérôme (Marseille II).

Le tableau 4 ci-dessous liste les binaires visés par cette élaboration.

<i>Système</i>	<i>Composition 1 % massique</i>	<i>Composition 2 % massique</i>	<i>Composition 3 % massique</i>	<i>Composition 4 % massique</i>
Fer-Chrome	1	2	3	5
Fer-Molybdène	0.5	1	2	
Fer-Vanadium	0.2	0.5	1	

Tableau 4 : Compositions visées par l'élaboration.

**II-2- Traitement thermique des binaires Elaborés :**

Il est vivement recommandé d'effectuer, après toute élaboration par fusion, un traitement thermique de normalisation suivant un cycle thermique défini en fonction, entre autre, de la composition du produit élaboré et ce pour éliminer les défauts de fonderie (soufflures, pores,... etc.) et affiner la structure en vu d'améliorer les propriétés mécaniques.

Nous avons, conformément aux traitements thermiques recommandés au préalable à toute nitruration [17] effectué une trempe et un revenu.

**II-2-a- Le traitement de trempe :**

L'éventualité de faire subir à nos binaires un durcissement par trempe a été rendue possible par la satisfaction des deux conditions requises [50] pour ce faire.

- La condition métallurgique traduite par la présence du domaine austénitique sur le diagramme d'équilibre de chaque binaire et de la transformation austénite → ferrite ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) aux basses températures.
- La condition thermique se résumant en la possibilité de refroidir l'alliage à partir de l'état initial austénitique à une vitesse permettant la formation de la martensite.

En effet, les diagrammes d'équilibre des alliages binaires Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V [51, 52, 53] présentent des domaines austénitiques (boucles  $\gamma$ ) entre 912°C et 1395°C pour des compositions en masse ne dépassant pas 2,5% pour le vanadium, 14% pour le chrome et 3,5% pour le molybdène. Nous avons de ce fait opté pour une austénisation à 930°C durant 15 minutes suivie d'une trempe dans l'huile. Ce temps est à notre sens suffisant vu que nos échantillons ne sont pas massifs.

### **II-2-b- Le traitement de revenu :**

Ce traitement est destiné à corriger plus ou moins complètement les inconvénients de la trempe. Il permettra en outre d'approcher l'état d'équilibre physico-chimique sans toutefois chercher à l'atteindre. Nous avons choisi une température de revenu (600°C) supérieure à la température de nitruration en vu d'assurer un meilleur rendement de la nitruration ultérieure. Un maintien d'une heure (1h) à cette température a été réalisé. Cette durée est suffisante car nos échantillons ne sont pas massifs.

### **II-3- Conduite de la nitruration :**

La nitruration de nos alliages binaires a eu lieu dans les ateliers de mise en forme et de traitement chez Aubert et Duval. La mise en œuvre nécessita toute une préparation.

### **II-3-a- Préparation des échantillons :**

Etant directement concernées par la nitruration, les surfaces des échantillons ont été l'objet d'un polissage grossier pour pouvoir leur assurer une réactivité plus au moins uniforme et homogène avec le gaz nitrurant. L'azote adsorbé en surface (produit du craquage catalytique de  $\text{NH}_3$ ) diffuse dans le volume et interagit avec les éléments du substrat pour y donner lieu à une configuration microstructurale en couches et à des nitrures fonction des conditions opératoires.

### **II-3-b- Analyse chimique de binaires élaborés :**

L'élaboration par fusion donne toujours lieu à des déviations de composition par rapport à celles visées et ce suite aux ségrégations (parfois inévitables même après traitement d'homogénéisation) à l'évaporation de quantités même infimes des éléments de départ et quelquefois même à leur déposition préférentielle sur les parois du creuset (collage,...etc.).

Pour être fixés sur l'ampleur de cette déviation, nous avons analysé par EDAX à titre indicatif un échantillon de chaque binaire.

Le choix de cette technique est dicté par l'étendue surfacique d'analyse possible d'où une bonne représentativité des résultats. Les figures 2, 3 et 4 représentent respectivement les résultats des analyses EDAX obtenues pour les alliages binaires Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V à des compositions visées au départ respectivement de 2%, 2%, 0,24% en masse.

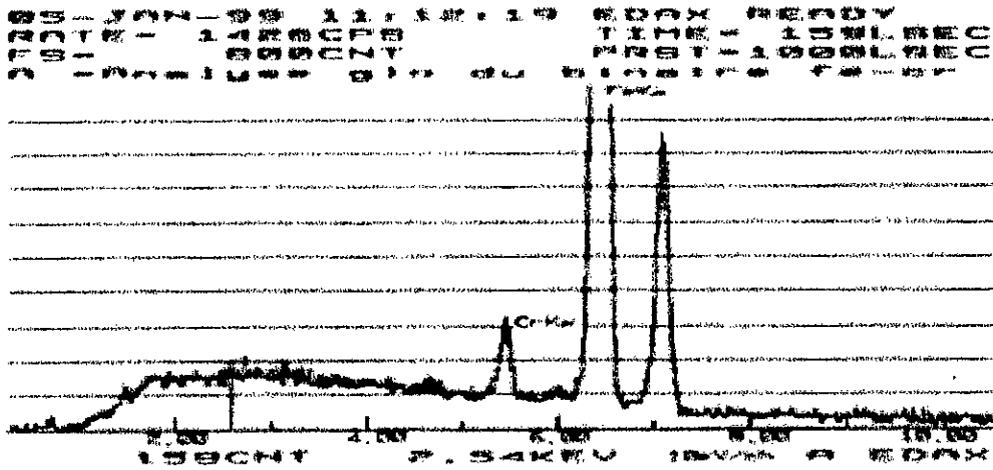


Figure 2 : Analyse par EDAX de la composition du binaire élaboré à 2% Cr.

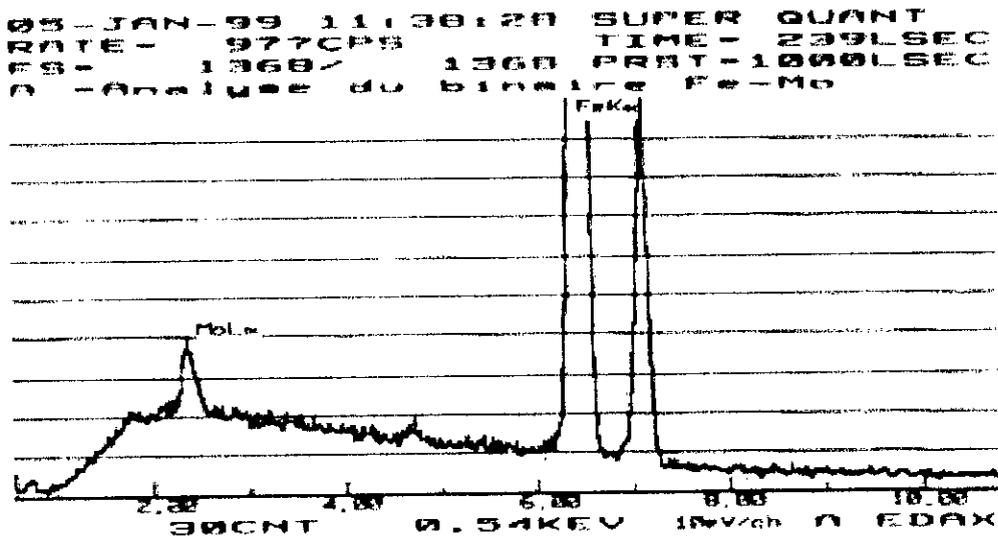


Figure 3 : Analyse par EDAX de la composition du binaire élaboré à 2% Mo.

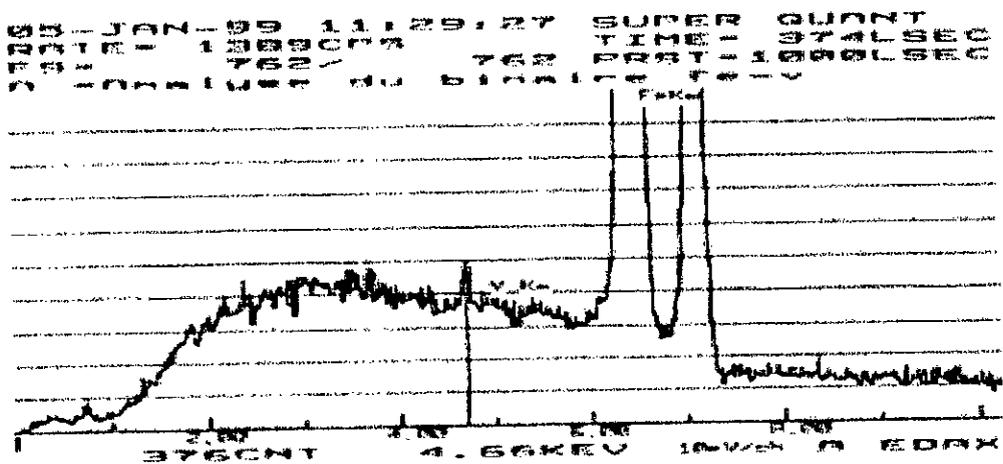


Figure 4 : Analyse par EDAX de la composition du binaire élaboré à 0.2% V.

Le tableau 5 ci-après résume les écarts enregistrés par rapport aux compositions voulues.

Binaire	Composition visée. % en masse	Composition obtenue %.	Ecart en %.	Ecart en % à la Composition visée.
Fer-Chrome	2	1.72	0.28	14
Fer-Molybdène	2	2.05	0.05	2.5
Fer-Vanadium	0.2	0.17	0.03	15

Tableau 5 : Les écarts de composition enregistrés.

### II-3-c- Conditions opératoires de la nitruration :

#### II-3-c-1- Choix de la température :

Dans l'écrasante majorité des traitements industriels de nitruration des aciers CVD, le choix de la température se situe dans l'intervalle 500-600°C [50].

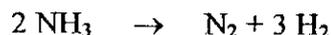
Dans le but de nous rapprocher le plus possible des conditions industrielles de la nitruration gazeuse, nous nous sommes fixé une température de 570°C.

#### II-3-c-2- Choix du temps de traitement :

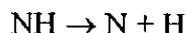
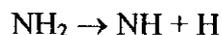
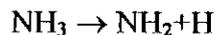
Dans la pratique industrielle les temps généralement adoptés varient entre 30 et 120 heures. Ayant déjà fixé la température à 570°C et du fait que cette dernière n'est pas assez élevée pour voir se manifester sensiblement des transformations régies par la diffusion de l'azote de la surface vers le cœur de l'échantillon au bout de quelques minutes ou quelques heures, nous avons majoré le temps à 70 heures. Ce maintien confère au matériau deux évolutions antagonistes. D'un côté, il permet à la diffusion d'avoir lieu sensiblement autorisant ainsi un durcissement notable par précipitation de nitrures, et d'un autre, il cause un grossissement des grains tendant à abaisser la dureté. Il est toutefois vérifié que la première évolution est prédominante.

#### II-3-c-3- Choix de l'atmosphère nitrurante :

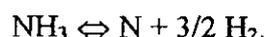
Du gaz ammoniac anhydre est injecté dans le four. L'atmosphère est en légère surpression et le débit du gaz dans le four (ou taux de renouvellement) à la température de nitruration fixe le taux de dissociation de l'ammoniac selon la réaction :



Seule la fraction de gaz non dissociée aura une action nitrurante selon le mécanisme suivant : Au contact de l'échantillon, la molécule de  $\text{NH}_3$  subit un craquage catalytique en  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{H}$  :



Le potentiel d'azote  $N_p$  est défini selon la loi d'action de masse de la réaction de dissociation de l'ammoniac :



$$N_p = K_p \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}} \Rightarrow N_p = K_p \cdot \tau$$

Avec :  $\tau = \frac{P_{NH_3}}{(P_{H_2})^{3/2}}$  le taux de dissociation de l'ammoniac.

Dans notre cas ce taux est situé entre 15 et 20% .

Notons que plus le taux de dissociation est faible, plus le pouvoir nitrurant est élevé [6]. C'est pour cela qu'on a visé un taux de dissociation de 20% c'est-à-dire le taux le plus minime possible à cette température. Dans la pratique courante de la nitruration, ce taux varie entre 20 et 70% [6].

### III- Analyse micrographique des alliages binaires nitrurés :

Nous avons procédé à la caractérisation des binaires par :

- Microscopie optique.
- Microscopie électronique à balayage ;
- Analyse d'image .
- Diffraction des rayons-X.

La microscopie optique nous a permis de mettre en relief l'aspect multi-couches des microstructures obtenues. L'analyse du détail de ces dernières est réalisé par microscopie électronique à balayage. On a révélé dans la majorité des cas des anisotropies manifestes que nous avons par ailleurs quantifiées par la mesure des orientations préférentielles des nitrures réalisées par le logiciel «rose direction» installé sur un analyseur d'images de type NS 15000.

Cette analyse a été effectuée directement sur les photos micrographiques projetées par une camera sur l'écran de l'analyseur d'images et parfois même sur les images des microstructures des échantillons sous microscope optique connecté à l'analyseur d'image. Notons que cette mesure donne le pourcentage de nitrures (% en nombre) orientés suivant un angle donné par rapport à un repère fixé sur l'écran de l'analyseur d'image (généralement, les bords de l'écran).

Il ne faudra pas confondre ces angles avec les angles délimitant l'orientation de certains plans cristallographiques des nitrures par rapport à la matrice ferritique. Pour pouvoir définir qualitativement les nitrures présents, on a eu recours à l'analyse par diffraction des rayons-X et ce à différents niveaux de profondeur pour chaque binaire.

Une analyse par MET serait très intéressante pour définir (par la grande résolution de ce type de microscopie) le détail des morphologies, les dimensions exactes et même la nature chimique de chaque nitrure. Pour palier l'absence de cette analyse dans ce présent travail, nous nous appuyerons sur des résultats obtenus au MET (tirés de quelques récents travaux) pour confirmer et qualifier certaines orientations préférentielles observées (particulièrement dans le cas des alliages binaires Fe-V).

### **III-1- Préparation des échantillons :**

L'observation métallographique des couches formées par nitruration nécessite des coupes parallèles aux flux de diffusion est une préparation des surfaces résultants par:

- Un polissage au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (120, 300, 600, 1000).
- Un polissage de finition avec la pâte diamantée à granulométries 9, 6, 3 $\mu$  et puis 0.1  $\mu$ m et ce jusqu'à obtenir un état de surface miroir.
- Une attaque chimique au nital 4% a été adoptée [54].

### **III-2- présentation des résultats :**

#### **III-2-a- Microscopie et analyse d'image :**

Vu la ressemblance de plusieurs micrographies nous nous sommes contentés de présenter celles qui sont les plus instructives pour ne pas encombrer cette partie. Chaque micrographie est présentée à côté du résultat de son analyse par le logiciel «rose direction».

Pour les binaires Fer-Chrome nitrurés, nous présentons les micrographies relatives aux deux compositions extrêmes adoptées en occurrence 1% Cr et 5% Cr (figures 6, 7, 9 et 10) à côté desquelles sont adjoints les résultats de l'analyse d'image de chaque alliage (figures 5 et 8).

Dans le cas du Molybdène, nous présentons les résultats relatifs aux deux alliages binaires de concentration 1% et 2% en masse (figures 12, 14 et 15) et les résultats donnés par l'analyseur d'image (figures 11 et 13).

Enfin, dans l'étude des binaires Fer-Vanadium, nous présentons les deux micrographies prises respectivement aux microscopes optique et électronique à balayage des binaires aux compositions extrêmes adoptées c'est-à-dire 0.20% et 1% ( figures 17, 19 et 20). A leurs coté sont présentés les résultats de l'analyse d'image (respectivement figures 16 et 18).

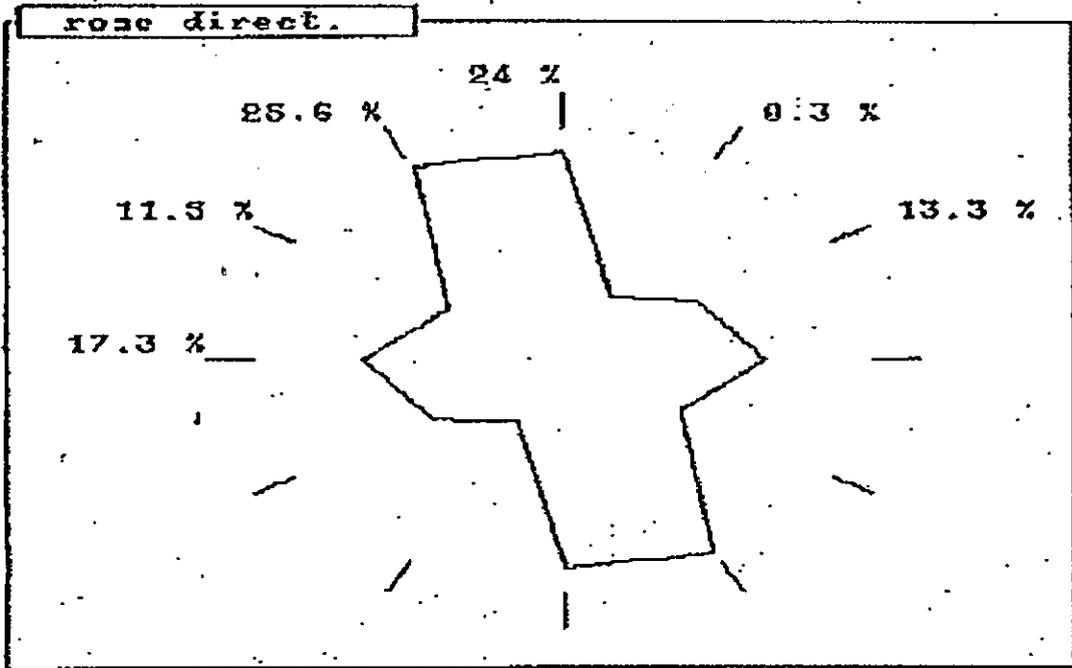


Figure 5 : Résultat de l'analyse d'image de l'alliage binaire nitruré du Fer à 1 % de Chrome.



Figure 6 : Micrographie du binaire nitruré Fe-1%Cr ( $G = 1.09 \cdot 10^5$ ).

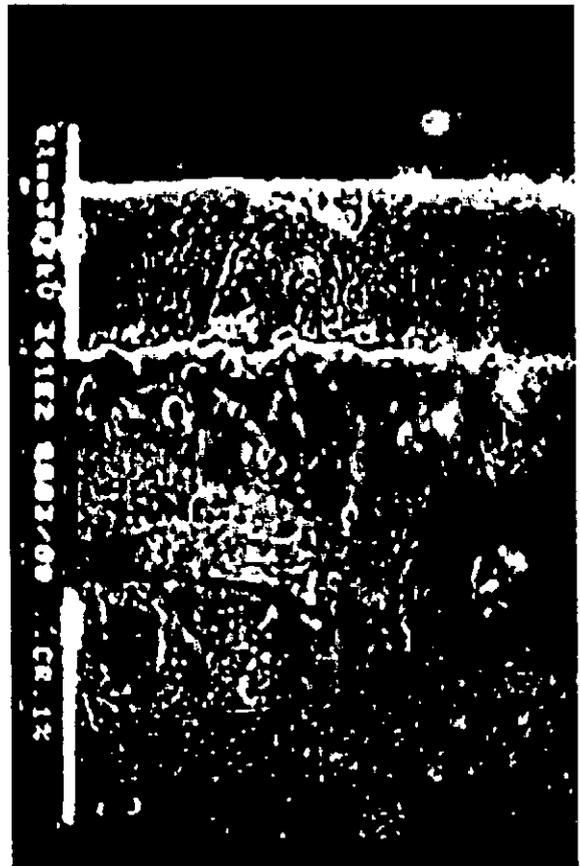


Figure 7 : Micrographie du binaire nitruré Fe-1%Cr ( $G = 3.4 \cdot 10^3$ ).

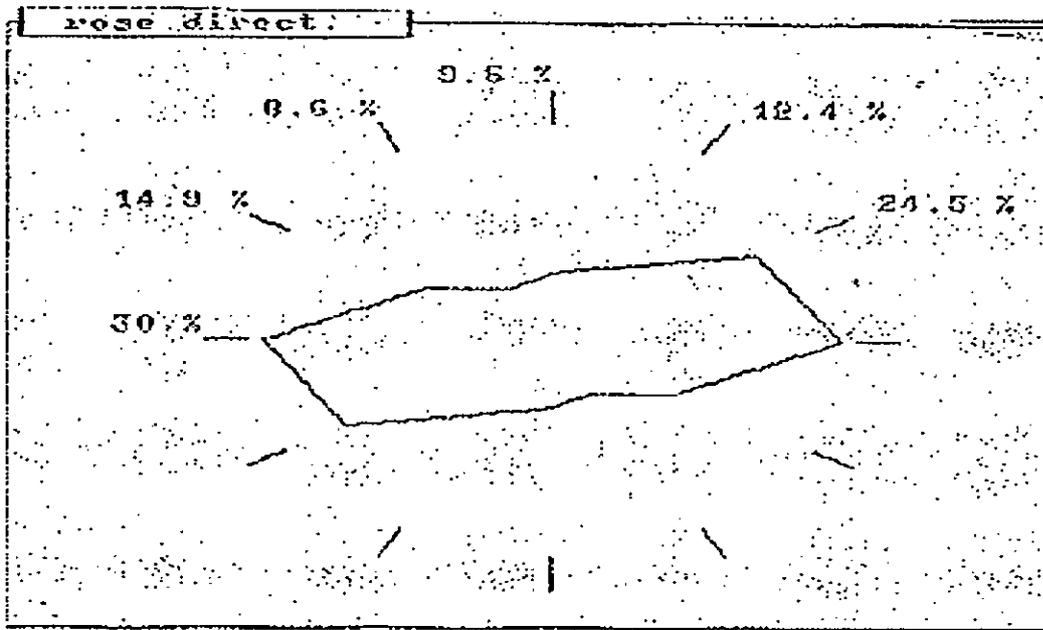


Figure 8 : Résultat de l'analyse d'image de l'alliage binaire nitruré Fer à 5 % de Chrome.



Figure 9 : Micrographie du binaire nitruré Fe-5%Cr ( $G = 5.4 \cdot 10^4$ ).



Figure 10 : Micrographie du binaire nitruré Fe-5%Cr ( $G = 8.5 \cdot 10^2$ ).

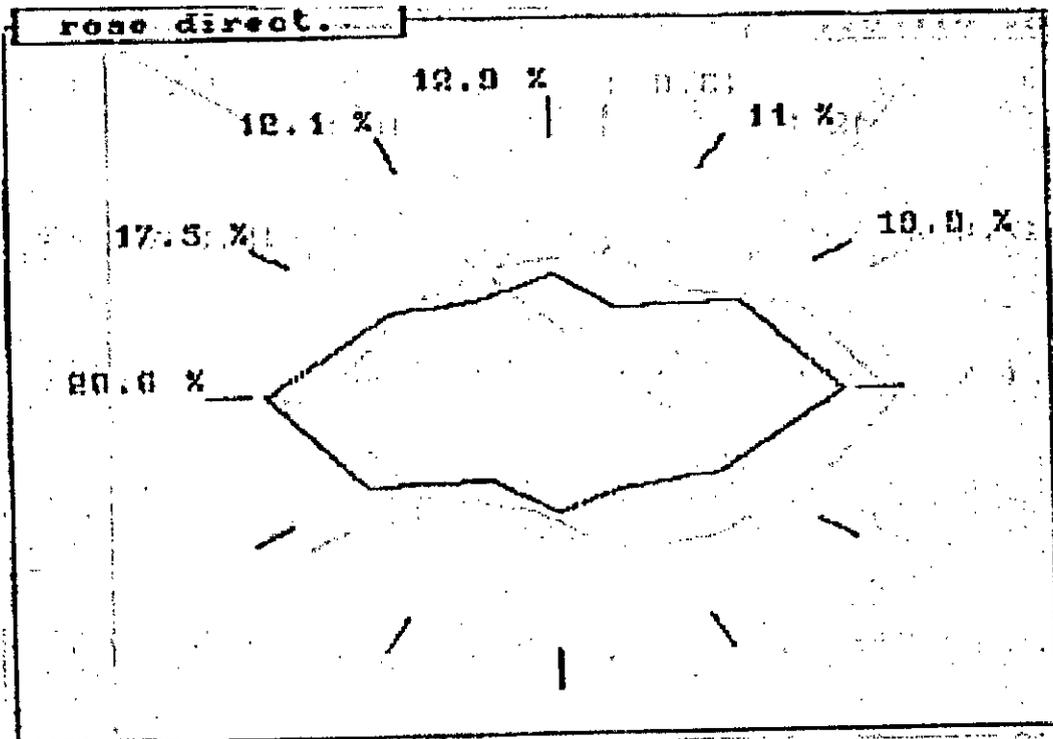


Figure 11 : Résultat de l'analyse d'image de l'alliage binaire nitruré Fer à 1 % de Molybdène.

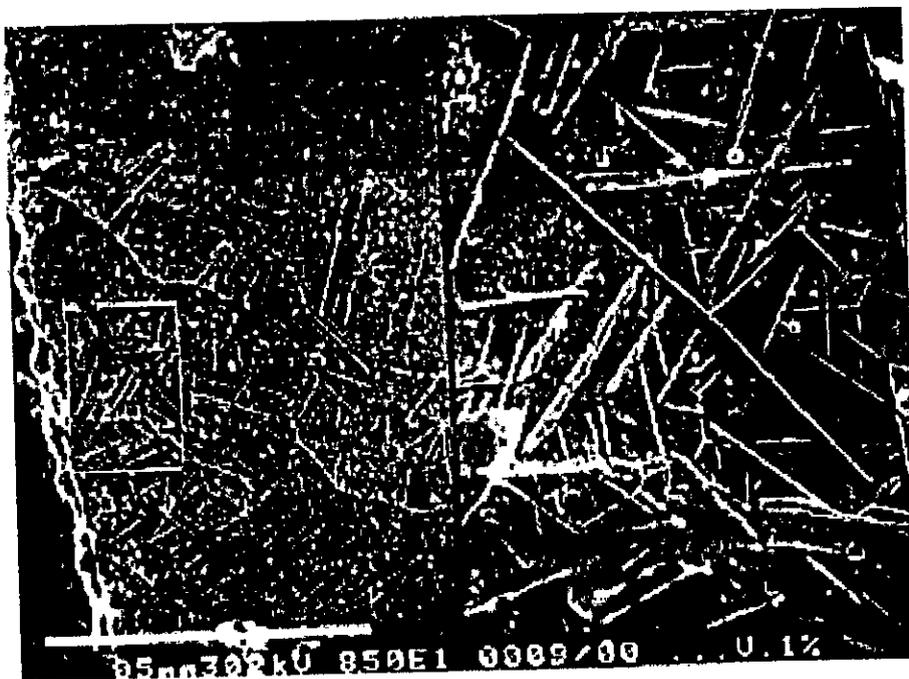


Figure 12 : Micrographie du binaire nitruré Fe-1% Mo ( $G = 8.5 \cdot 10^2$ ).

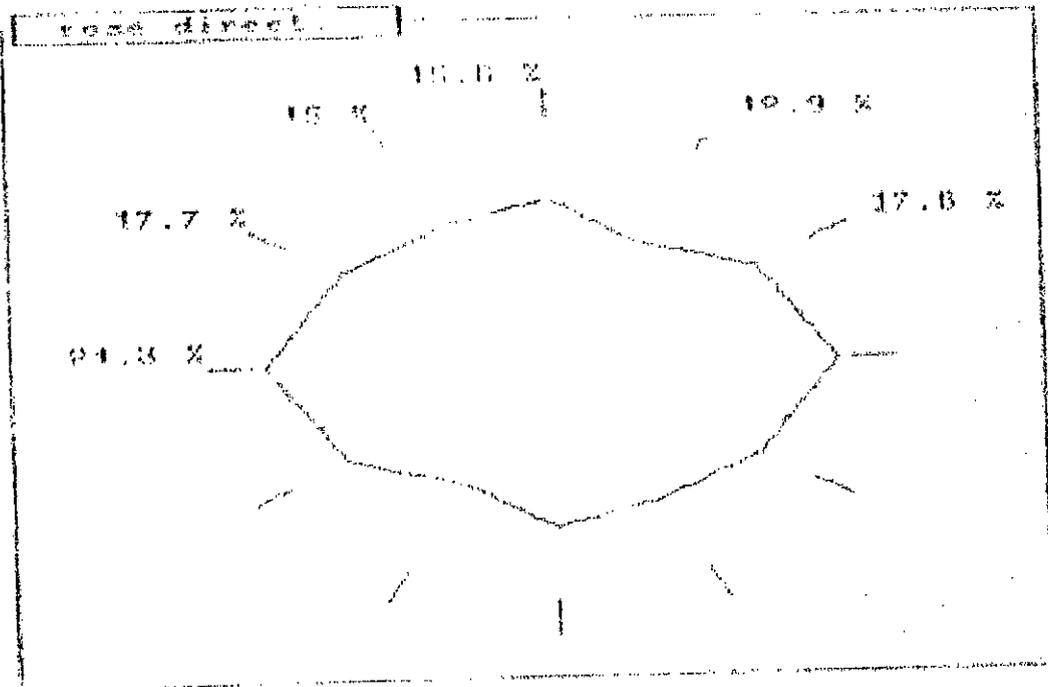


Figure 13 : Résultat de l'analyse d'image de l'alliage binaire nitruré Fer à 2 % de Molybdène.

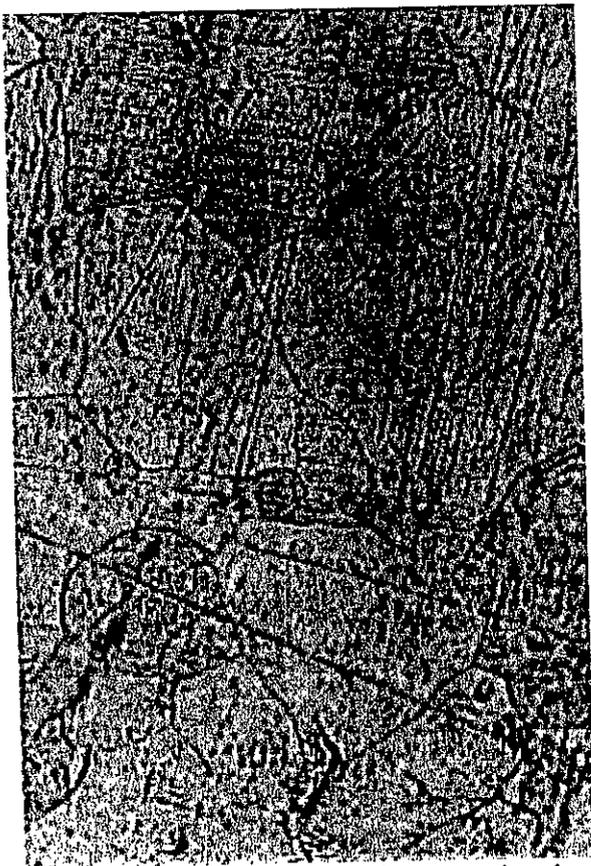


Figure 14 : Micrographie de la matrice du binaire nitruré Fe-2% Mo ( $G = 3 \cdot 10^3$ ).

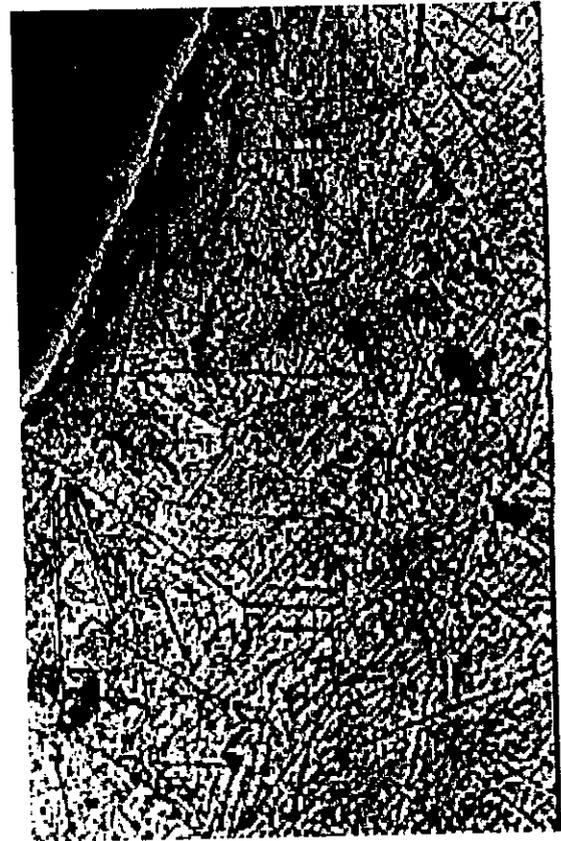


Figure 15 : Micrographie du binaire nitruré Fe-2% Mo ( $G = 3 \cdot 10^3$ ).

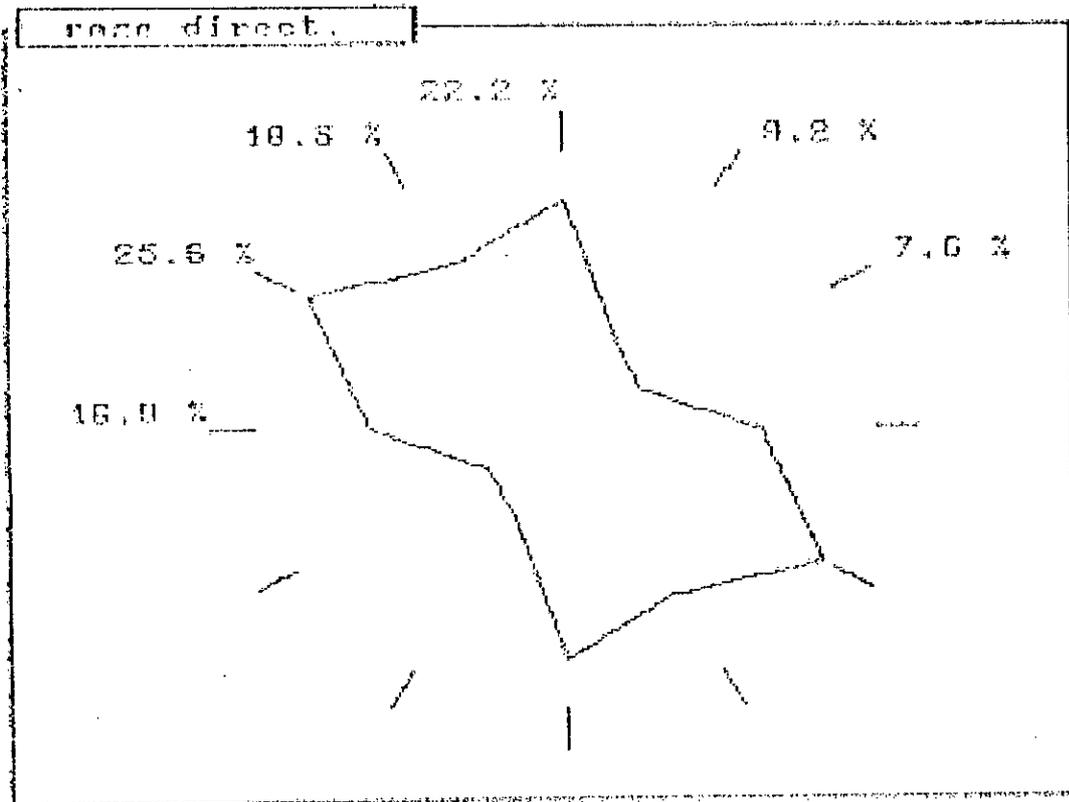


Figure 16 : Résultat de l'analyse d'image de l'alliage binaire nitruré Fer à 0.2 % de Vanadium.

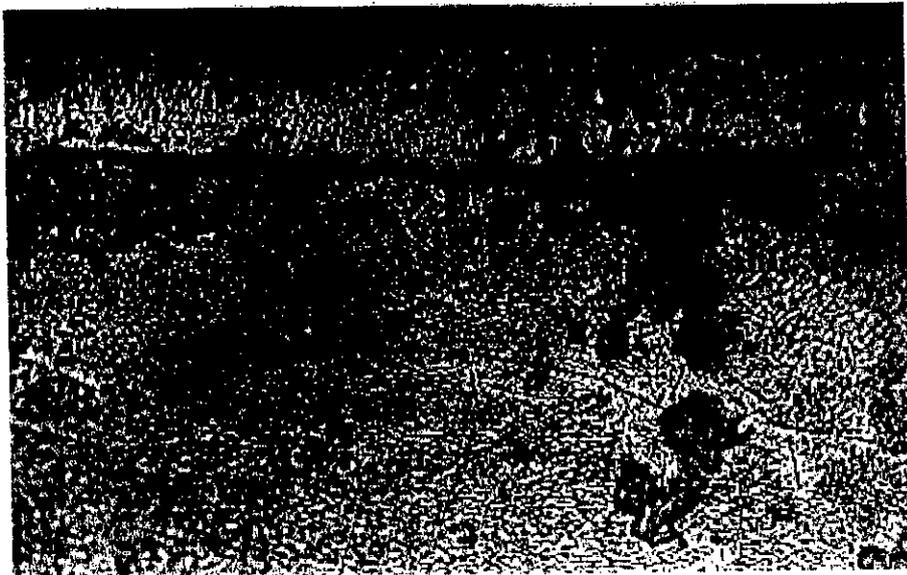


Figure 17 : Micrographie du binaire nitruré Fe-0.20 % V ( $G = 3 \cdot 10^3$ ).

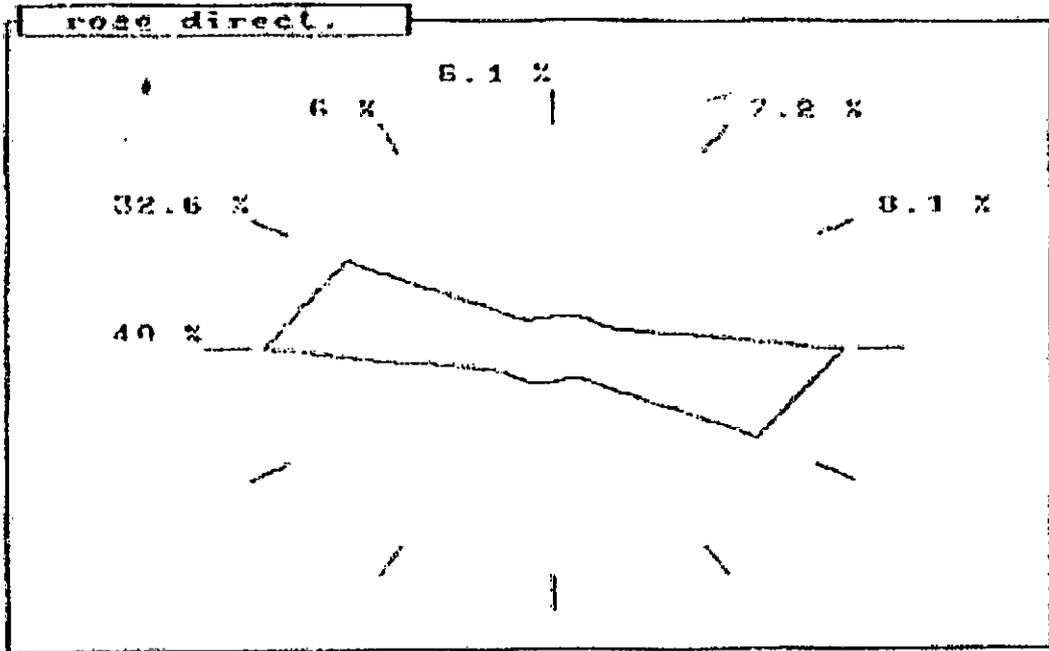


Figure 18 : Résultat de l'analyse d'image de l'alliage binaire nitruré Fer à 1 % de Vanadium.



Figure 19 : Micrographie du binaire nitruré Fe - 1 % V ( $G = 1.36 \cdot 10^4$ ).

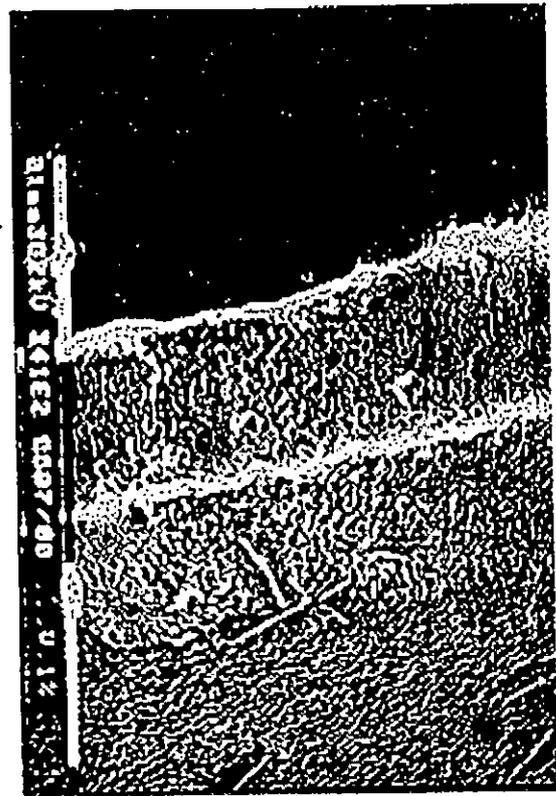


Figure 20 : Micrographie du binaire nitruré Fe - 1 % V ( $G = 3.41 \cdot 10^3$ ).

### **III-2-b- Analyse par diffraction des rayons-X :**

La diffusion de l'azote dans la matrice est régie par une certaine cinétique fonction, entre autre, de la composition de l'alliage, des conditions de traitement et des produits des multiples interactions sévissant à chaque niveau de profondeur.

Pour corréler ces interactions, nous avons procédé à des analyses par diffraction des rayons X à des profondeurs successives espacées d'une vingtaine de microns l'une de l'autre et ce de la surface externe vers le cœur (200  $\mu\text{m}$ ).

L'ajustement de la profondeur est assuré par un polissage électrolytique (4 à 5  $\mu\text{m}/\text{mn}$ ) dans un électrolyte composé de:

- 66% d'alcool méthylique,
- 22% d'acide sulfurique .

La surface concernée est de 20x15  $\text{mm}^2$  avec une densité de courant de 40  $\text{mA}/\text{mm}^2$ . Nous présentons tous ces résultats sous forme d'un tableau qui indique les pics enregistrés par ordre décroissant d'intensité en fonction de la profondeur ou a été réalisée chaque diffraction (tableau 6).

Type de binaires et concentration en addition	Profondeur (µm)	Nitrures par ordre décroissant d'intensité des pics.
Fer-Chrome 3%	0	Fe <sub>3</sub> N(111), Fe <sub>3</sub> N(102), Fe <sub>3</sub> N(002), Fe <sub>3</sub> N(103), Fe <sub>3</sub> N(100)
Fer-Chrome 3%	75	Fe <sub>3</sub> N(101), CrN(200), Fe <sub>4</sub> N(111), CrN(220), Fe <sub>3</sub> N(102), Fe <sub>4</sub> N(220), CrN(111), CrN(311), Fe <sub>4</sub> N(200).
Fer-Chrome 3%	150	Fe <sub>4</sub> N(111), Fe <sub>4</sub> N(200), Fe(100), CrN(200), Fe <sub>4</sub> N(220), CrN(111), CrN(220), Fe(200), CrN(311), CrN(222).
Fer-Molybdène 1%	0	Mo <sub>2</sub> N(111), Fe <sub>4</sub> N(111), Fe <sub>3</sub> N(002), Fe <sub>3</sub> N(101), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 1%	10	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>4</sub> N(111), Fe <sub>3</sub> N(002), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 1%	20	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>4</sub> N(111), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 1%	30	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>4</sub> N(111), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311), Fe <sub>4</sub> N(300).
Fer-Molybdène 1%	50	Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Fe <sub>3</sub> N(101).
Fer-Molybdène 1%	75	Mo <sub>2</sub> N(112), Mo <sub>2</sub> N(103), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>4</sub> N(200), Mo <sub>2</sub> N(204) Fe <sub>4</sub> N(220).
Fer-Molybdène 1%	100	Mo <sub>2</sub> N(112), Mo <sub>2</sub> N(103), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>4</sub> N(200), Mo <sub>2</sub> N(204) Fe <sub>4</sub> N(300).
Fer-Molybdène 1%	150	Mo <sub>2</sub> N(112), Mo <sub>2</sub> N(111), Fe <sub>4</sub> N(111), Mo <sub>2</sub> N(200), Mo <sub>2</sub> N(004), Fe <sub>4</sub> N(200), Mo <sub>2</sub> N(204), Fe <sub>4</sub> N(220), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 2%	0	Mo <sub>2</sub> N(112), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Fe <sub>3</sub> N(220), Mo <sub>2</sub> N(311), Fe <sub>4</sub> N(210), Fe <sub>3</sub> N(103).
Fer-Molybdène 2%	10	Fe <sub>4</sub> N(111), Fe <sub>3</sub> N(101), Mo <sub>2</sub> N(112).
Fer-Molybdène 2%	20	Fe <sub>3</sub> N(101), Fe <sub>4</sub> N(220), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 2%	50	Mo <sub>2</sub> N(112), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 2%	75	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>3</sub> N(002), Mo <sub>2</sub> N(002), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 2%	100	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>4</sub> N(111), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 2%	150	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>4</sub> N(111), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 2%	200	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>4</sub> N(111), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 2%	250	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>4</sub> N(111), Mo <sub>2</sub> N(200), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 3%	0	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>3</sub> N(002), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(101), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 3%	10	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>3</sub> N(002), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(101), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 3%	20	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>3</sub> N(002), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(101), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 3%	50	Mo <sub>2</sub> N(112), Fe <sub>3</sub> N(002), Mo <sub>2</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(101), Fe <sub>3</sub> N(102), Mo <sub>2</sub> N(311).
Fer-Molybdène 3%	100	Fe <sub>4</sub> N(220).
Fer-Vanadium 0.5%	100	Fe <sub>4</sub> N(111), Fe <sub>4</sub> N(200), Fe <sub>4</sub> N(220), VN(200), Fe(110), VN(111), VN(220), Fe(200).
Fer-Vanadium 1%	5	VN(111), Fe <sub>3</sub> N(002), Fe <sub>3</sub> N(101), Fe <sub>3</sub> N(102), Fe <sub>3</sub> N(103).
Fer-Vanadium 1%	10	VN(111), Fe <sub>3</sub> N(002), Fe <sub>3</sub> N(200), Fe <sub>3</sub> N(102), Fe <sub>3</sub> N(103).
Fer-Vanadium 1%	20	VN(111), Fe <sub>3</sub> N(002), Fe <sub>3</sub> N(101), Fe <sub>3</sub> N(102), Fe <sub>3</sub> N(103).
Fer-Vanadium 1%	30	VN(111), Fe <sub>4</sub> N(111), VN(200), Fe <sub>3</sub> N(102), VN(311).
Fer-Vanadium 1%	50	VN(111), Fe <sub>4</sub> N(111), VN(200), Fe <sub>3</sub> N(102), VN(311).
Fer-Vanadium 1%	75	VN(111), Fe <sub>4</sub> N(200), Fe <sub>4</sub> N(220).
Fer-Vanadium 1%	100	VN(200).
Fer-Vanadium 1%	150	VN(200).
Fer-Vanadium 1%	200	Pics de fer, VN(200).

Tableau 6 : Présentation sommaire des pics enregistrés par ordre décroissant d'intensité en fonction de la profondeur.

### III-3- Description et interprétation des résultats :

#### III-3-a- Les alliages fer – chrome :

Comme décrit par de nombreux auteurs [54, 55], nous avons détecté la présence de la couche  $\epsilon$  et la couche sujacente siège de précipitation des nitrures  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N et CrN. Le nitrure de chrome CrN sous forme de plaquettes fines (longueur de 1 à 3  $\mu\text{m}$  et épaisseur de quelques plans atomiques (quelques nanomètres)) présente des orientations préférentielles renseignant sur l'existence d'au moins un plan de cohérence de ces nitrures par rapport à la matrice ferritique. La couche siège de formation des nitrures  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N et CrN est plus épaisse pour des taux de chrome de plus en plus élevés notamment pour la composition de 5% (figure 10) répertoriée composition à haute interaction.

Les résultats de la diffraction des rayons-X réalisée en surface et à des profondeurs de 75  $\mu\text{m}$  et sur le 150  $\mu\text{m}$  sur le binaire Fe-Cr 3% confirment la présence du nitrure CrN au delà d'une certaine profondeur et l'absence totale de Cr<sub>2</sub>N bien que prévu par le diagramme d'équilibre. D'après K.Frisk [56], la concordance avec le diagramme d'équilibre n'est bonne qu'aux hautes températures et pour des taux de chrome élevés (au delà de 10%). Il est même possible dans certains cas d'obtenir un autre type de nitrure de chrome Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub> d'après Charbonier [57]. Le premier pic de diffraction pour le nitrure CrN est celui relatif au plan (200) chose déjà indiquée par plusieurs auteurs particulièrement M.CARTIER [55].

#### III-3-b- Les alliages Fer-Molybdène :

Une succession de couches plus fines par rapport à celles des alliages Fer-Chrome nitrurés est observée sur tous les binaires Fer-Molybdène.

Néanmoins le contraste texturale est plus marquée pour des taux de Molybdène de 1% comme l'attestent si bien les figures (12,15). Les épaisseurs des couches révélées décroissent avec l'augmentation du taux de Molybdène. Cela a déjà été montré par d'autres travaux[58].

Bien que signalé par de nombreux auteurs [59, 60, 61] et prédit par le diagramme d'équilibre, le nitrure MoN n'a pas été révélé. Contrairement à cela, le nitrure Mo<sub>2</sub>N a été détecté même en surface (tableaux 3). Sa présence est conforme aux prédictions des travaux de J.H.Driver [61] et de K.Frisk [56]. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'étant un élément peu nitrurigène [62], le molybdène aura tendance à former la phase ayant la plus petite solubilité possible d'azote pour minimiser l'interaction Mo-N.

Des orientations préférentielles ont été enregistrées. En effet, d'après J.H.DRIVER [61] le nitrure Mo<sub>2</sub>N s'oriente très souvent de sorte que :

$$(001)_{\text{MO}_2\text{N}} // (001)_{\alpha}$$

et

$$[001]_{\text{MO}_2\text{N}} // [100]_{\alpha}$$

#### III-3-c- Les alliages Fer-Vanadium :

Les micrographies 17 et 20 montrent bien la succession des couches obtenues. La micrographie portée sur la figure 19 est relative aux nitrures obtenus de part et d'autre d'un joint de grain (en blanc claire).

L'analyse d'image de ces deux micrographies atteste bien de la présence d'une texture

plus marquée dans le cas du binaire Fe-V à 1% de vanadium. Cette texture a été signalée par certains auteurs. En effet d'après M.PoPe [63] le nitrure VN précipite dans la ferrite suivant une orientation dite de Baker-Nutting telle que :

$$(001)_{\alpha} // (001)_{VN}$$

et

$$[100]_{\alpha} // [110]_{VN}$$

Bien que prévu par le diagramme d'équilibre, le nitrure  $V_2N$  n'a pas été détecté. Ce résultat est en conformité avec ceux de Yu.M.Lakhtine [64] et O.E.ATASOY [65] et d'autres [66,67].

D'après GUERERO [62], l'interaction Fer-Vanadium est forte pour des pourcentages de ce dernier de l'ordre de 1%. Cela est bien confirmé sur le tableau 6. En effet, on remarque qu'à une profondeur de 100  $\mu m$ , le binaire Fe-V à 0,50% de vanadium présente en plus du nitrure VN des nitrures  $Fe_4N$  et de la ferrite  $\alpha$ . Par contre, pour des concentrations de vanadium de 1%, nous n'obtenons que le nitrure VN à cette même profondeur chose inhérente à la grande affinité du vanadium pour l'azote causant ainsi la précipitation préférentielle de VN par rapport à  $V_2N$ .

Remarquons aussi qu'à cette même profondeur (100 $\mu m$ ) le binaire Fe-Mo ne présente plus de nitrures même pour une proportion de 3% en Molybdène (voir tableau 6).

#### IV- Caractérisation micromécanique des alliages binaires nitrurés :

##### IV-1- Mesure des microduretés :

Des profils de microduretés ont été établis pour les différents échantillons de chaque alliage binaire et ce sur la coupe transversale de la surface externe vers le cœur de chaque échantillon (figures 21, 22, 23).

Une charge de 200 grammes a été utilisée pour pouvoir éviter les effets de déformation tout en assurant un espacement d'une vingtaine de microns entre les points de mesure.

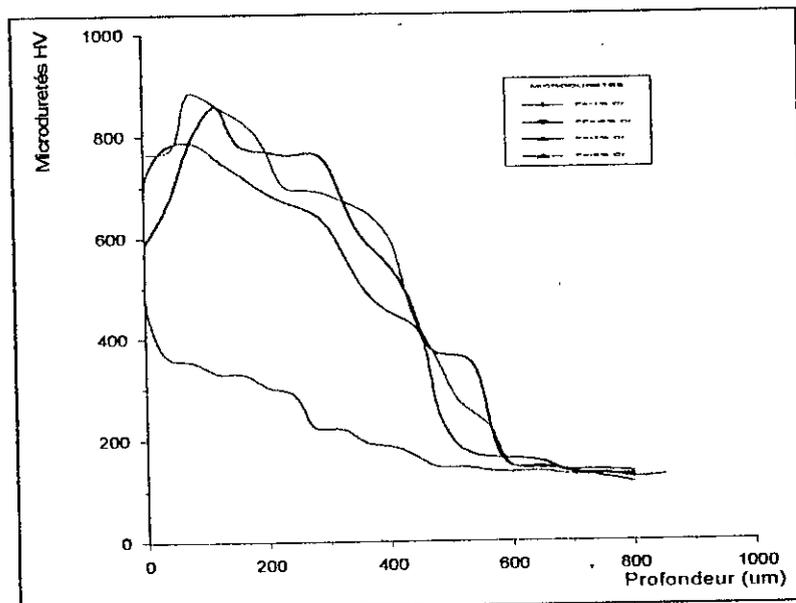


Figure 21 : Profils des microduretés des binaires ferreux au chrome (1%, 2%, 3% et 5% de chrome).

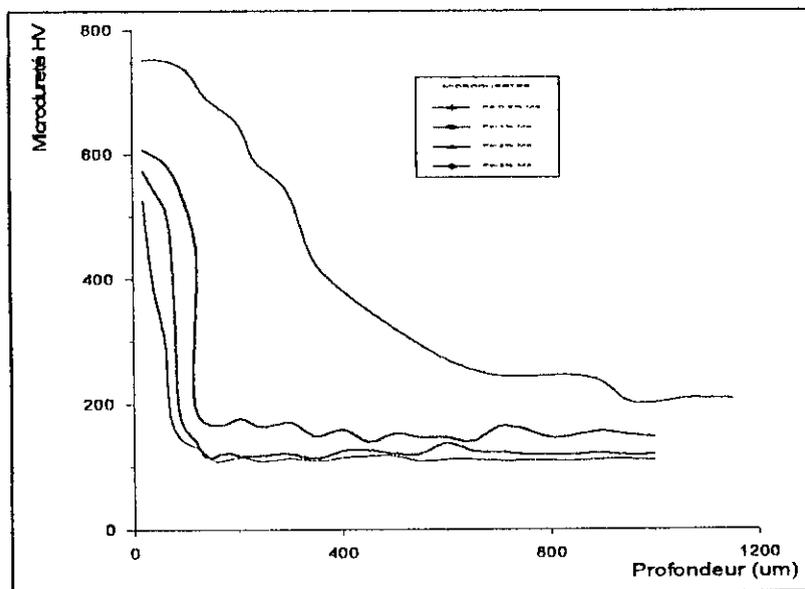


Figure 22: Profils des microduretés des binaires ferreux au molybdène (0.5%, 1%, 2% et 3% de molybdène).

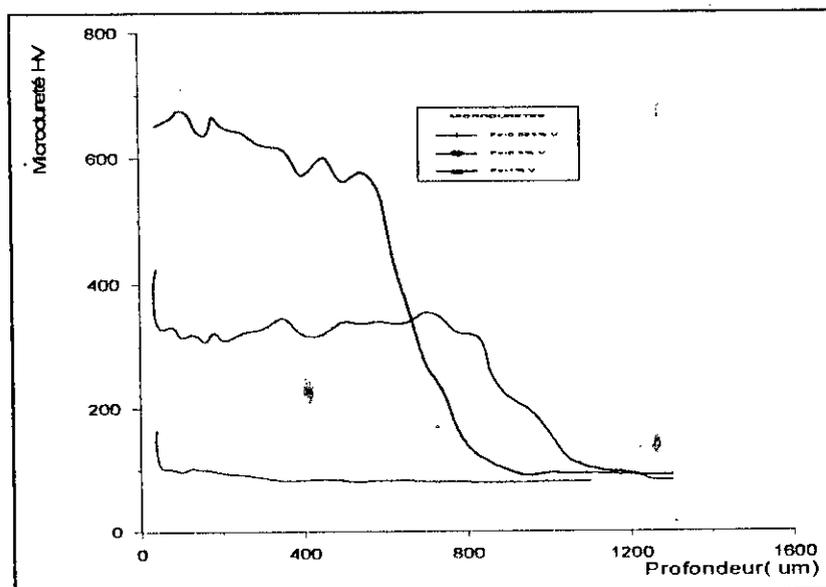


Figure 23: Profils des microduretés des binaires ferreux au vanadium (0.25%, 0.5% et 1% de vanadium).

#### **IV-2- Interprétation des profils obtenus :**

Des durcissements notables ont été obtenus pour la majorité des binaires étudiés. Ils sont plus marqués avec l'augmentation des taux d'éléments d'addition suite à la formation de beaucoup plus de nitrures.

Les niveaux de dureté obtenus sont plus élevés dans le cas de la présence du chrome à 5% car ce dernier présente une grande affinité pour l'azote.

Nous remarquons aussi la bonne concordance de ces profils avec ceux prévus par D.H.JACK [13] dans son classement relatif aux types d'interactions éléments d'addition-azote. En effet, les profils des binaires Fe-Cr 5% et Fe-V 1% (interactions fortes) correspondent très bien à ceux indiqués par cet auteur.

Etant le siège, d'interactions fortes, ces binaires présentent une dureté constante ou peu variable en surface et une transition très brutale avec le cœur.

Les profils de microdureté des alliages Fer-Vanadium à 0,2% et 0,5% et Fer-Chrome à 1%, 2% et 3% sont caractérisés par une zone de transition assez large (250  $\mu\text{m}$ ).

Les binaires au molybdène étudiés, bien que répertoriés comme sièges d'interactions faibles au dessous de 5%Mo présentent des transitions brusques. Cela peut être dû à la concentration de l'azote en surface extrême et au durcissement supplémentaire causé par les considérations stériques du molybdène (rayon atomique élevé).

#### **IV-3- Analyse tribologique des binaires :**

L'intérêt de la nitruration comme revêtement tribologique résulte des grandes duretés obtenues, de la bonne adhésion des nitrures dans leur matrice et de leur stabilité chimique [24].

Dans cette partie, nous nous contenterons de présenter un graphique typique (à titre indicatif) représentant l'évolution du coefficient de frottement en fonction du temps de l'essai (nombre de cycles) (figure 25).

L'essai de frottement a été effectué sur un tribomètre de type plan-plan (voir schéma de la figure ci après) connecté à un ordinateur qui collecte les impulsions électriques transmises par des capteurs de force et traduit cela sous forme graphique retraçant l'évolution du coefficient de frottement durant toute la durée de l'essai. Rappelons que le coefficient de frottement n'est autre que le rapport de la force tangentielle qui s'oppose au mouvement à la charge normale appliquée.

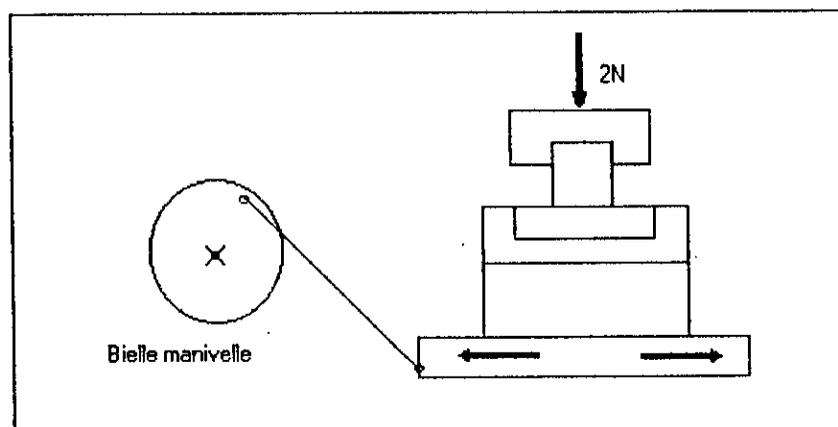


Figure 24 : Schéma du tribomètre plan-plan.

Les essais se sont déroulés sous une charge de 2N et pour un nombre de cycles de 1000 (prés d'une heure). Cette force a été choisie pour éviter l'usure instantanée des échantillons.

Notons que les surfaces objets de cette analyse tribologique n'étaient pas très polies et qu'elles présentaient une rugosité moyenne de l'ordre de 0,16 et une capacité d'aplanissement de  $R_{p_m}=0,6$  déterminées par un rugosimètre de type Perthometer. Néanmoins cela nous a permis d'apprécier les mesures à titre indicatif.

Nous rappelons que :

- $R_n \equiv$  Rugosité moyenne  $\equiv$  moyenne arithmétique de toutes les valeurs du profil de rugosité  $R$  sur la longueur d'évaluation  $I_m$  (DIN 4768).
- $R_{p_m} \equiv$  capacité d'aplanissement  $\equiv$  valeur moyenne des valeurs de  $R_p$  déterminées sur 5 segments successifs de longueur  $I_e$  (par rapprochement avec DIN 4768).

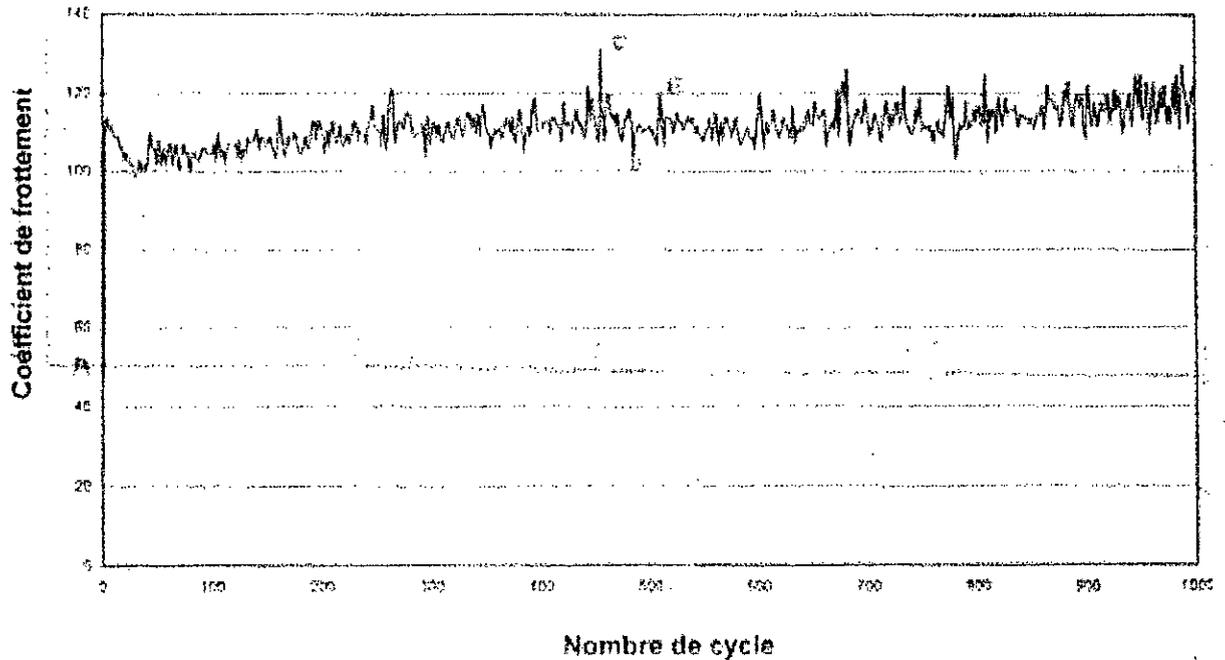


Figure 25 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycle (temps).

#### **IV-4- Interprétation de l'évolution générale du coefficient de frottement :**

En nous basant sur la figure 25 retraçant l'évolution générale du coefficient de frottement de la surface nitrurée, nous remarquons une augmentation rapide de ce coefficient aux premiers cycles, chose correspondant au frottement entre les aspérités (pics des surfaces) des deux antagonistes suivie d'une étape où ce coefficient de frottement semble à peu près stabilisé autour d'une valeur de  $\mu = 0,6$ . Cette étape est liée à l'établissement du troisième corps formé à partir des premières particules qui se détachent des surfaces. Les instabilités observées sont en relation avec le maintien ou l'éjection des débris dans le contact. Notez que la présence des particules dans le contact apporte un accroissement du coefficient de frottement (point C et E) par rapport à des surfaces vierges [32] alors que l'élimination de ces particules se traduit par une chute du coefficient de frottement (point D). Les échantillons ayant de faibles fréquences de pics présentent une résistance à l'usure élevée, c'est le cas où ces débris restent emprisonnés.

Comme déjà indiqué [44], plus la dureté est élevée plus le coefficient de frottement sera abaissé et meilleure sera la résistance au frottement. Cela a été vérifié sur les quelques binaires que nous avons analysés.

- Troisième partie -

- LA MODELISATION -

## **Introduction générale :**

De nos jours, dans la majeure partie des domaines de l'ingénierie, on fait appel de plus en plus souvent à la modélisation informatique des phénomènes et des process. Cette nouvelle démarche a envahi les domaines de la recherche fondamentale et ceux de la recherche appliquée.

D'abord cela permet de simuler et optimiser, puis de concevoir et extrapoler de nouvelles unités et enfin de commander les process même de mise en œuvre, de traitement et de fabrication.

Les modèles utilisés ne sont guère le produit de «coup de tête» ou de banales suppositions mais plutôt le fruit d'analyses et de réflexions qui remontent aux détails et origines de tout phénomène, toute transformation ou évolution de tout élément réactant. Cette analyse de l'évolution et de la transformation des réactants est traduite par des expressions mathématiques quantitatives maniant certaines suppositions simplificatrices justifiées.

Suivant le cas, on a affaire à des modèles statiques ou dynamiques, linéaires ou non linéaires, mono ou multivariables, continus ou discrets, à paramètres localisés ou répartis.

Hormis les caractéristiques techniques, c'est plutôt l'approche utilisée qui différencie les modèles conçus par l'homme de procédé ou par celui du contrôle. Cela a conduit à la dualité Modèles Globaux Systémiques (MGS) - Modèles Analytiques Détaillés (MAD) [68].

L'ingénieur de procédé développe ses modèles par une approche systémique. Il écrit les relations entre entrées et sorties, établit les bilans entre les variables agrégées ou moyennes en s'appuyant sur l'expérience et le bon sens ; Il aboutit à ce que l'on appelle un Modèle Globale Systémique (MGS). Ces types de modèles sont bien adaptés aux besoins de l'ingénieur mais nécessitent souvent un bon calage expérimental.

Les modèles analytiques détaillés (MAD) sont eux de type déductif. On y écrit les lois locales de la physique et les bilans fondamentaux déduits des mécanismes moléculaires. Cette démarche conduit à des modèles complexes visant le plus souvent une description fine à trois dimensions, en régime transitoire. Ces derniers requièrent des moyens de calcul puissants.

Dans cette présente partie, nous présenterons d'abord l'analyse de la croissance des couches, des profils de concentration d'azote et des gains massiques conséquents à la nitruration des binaires en nous inspirant du modèle de L.Torchane [69], puis la modélisation de la stabilité des phases susceptibles de se former en adoptant le modèle thermodynamique de Hillert [70] appliqué dans le cas des solutions régulières.

## **Partie A : MODELISATION DE LA CROISSANCE DES COUCHES, DES PROFILS DE CONCENTRATION D'AZOTE ET DES GAINS MASSIQUES CONSEQUENTS A LA NITRURATION :**

### **I-Introduction :**

La réussite et l'efficacité de la nitruration (amélioration des propriétés mécaniques de la surface) sont sensiblement conditionnées par les configurations microstructurales obtenues du fait que chaque couche ou nitrure apporte des améliorations parfois dissemblables. Le contrôle de ces configurations et la mise au point de modèles prédictifs de la croissance des couches nitrurées, des profils de concentration d'azote et des gains massiques s'avèrent de ce fait incontournables quant à la maîtrise de la nitruration.

Toutes ces transformations sont intimement tributaires de la cinétique de diffusion de l'azote dans la matrice dont le contrôle nous permettra l'ajustement ultérieur de l'essentiel des propriétés mécaniques surfaciques visées.

Pour modéliser cette diffusion, plusieurs modèles ont été proposés. Citons celui de L.Torchane et al [69,71] et celui de Mittemeijer et al [72] qui reproduisent analytiquement la diffusion de l'azote et du carbone dans les systèmes Fe-N-C, ainsi que ceux de Fortunier et al [73] ou de Sun et Bell [74] qui incluent, en utilisant la méthode des éléments finis, l'influence de la précipitation des nitrures sur la cinétique de la diffusion. Un des plus récents travaux de modélisation de la croissance des couches nitrurées a été l'œuvre originale de S.Bockel et al [75]. Ils modélisent numériquement dans une géométrie monodimensionnelle et en régime transitoire la croissance des couches de combinaison et de diffusion pour des conditions souples aux interfaces (pas constantes). Le couplage possible du modèle numérique avec le modèle des écoulements hydrodynamiques constitue un intérêt supplémentaire de ce travail et se distingue ainsi des démarches classiquement admises [76].

## **II- Présentation du modèle mathématique de la diffusion de l'azote dans le fer :**

### **II-1- Démarche adoptée :**

Dans notre cas, on se propose de traiter cette question en supposant que les atomes des éléments d'addition occupant des sites substitutionnels du réseau se comportent comme des atomes de fer et en nous inspirant du modèle analytique de la diffusion explicité par L.Torchane [69].

De ce fait, le problème de l'établissement du profil de concentration d'azote sera ramené à la résolution de l'équation de diffusion de cet élément dans le fer pur dans un régime transitoire ( $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ ), monodimensionnel à pression et à température constantes.

Le suivi de la croissance des couches nitrurées sera assuré en supposant que les abscisses des interfaces évoluent proportionnellement à la racine carrée du temps de traitement comme indiqué par L.Torchane [69,71]. Notons que cela a récemment été confirmé par S.Bockel [75] qui avait suivi cette évolution avec la méthode des éléments finis.

Le calcul du gain massique sera établi (en supposant que la formation de la couche est inévitable) par l'intégration du flux de matière durant la durée de traitement.

$$M_{(\alpha,\gamma',\varepsilon)}(t) = S \int_0^t \left[ -D_\varepsilon \left( \frac{\partial C_\varepsilon(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \right] dt = \frac{2S(C_N^S - C_{1\varepsilon\gamma'})}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right)}$$

S : surface traitée.

$C_N^S$  : titre d'azote en surface.

## II-2- La diffusion de l'azote dans le fer pur :

La loi de Fick gouverne la diffusion de l'azote dans le fer pur.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2}$$

- $D_i$  : coefficient de diffusion de l'azote dans la phase « i », avec  
«  $i \equiv \text{fe-}\alpha$ ,  $i \equiv \gamma' \text{-Fe}_4\text{N}$ ,  $i \equiv \text{Fe}_{2-3}\text{N}$  ».
- $C_i(x,t)$  : la concentration d'azote à une profondeur de pénétration « x » et après un temps de diffusion « t ».

La résolution de cette deuxième loi de Fick dans un milieu semi-infini relatif à la formation de trois phases  $\alpha$ ,  $\gamma'$  et  $\varepsilon$  peut être formulée par les trois expressions suivantes représentant les profils de concentration de l'azote dans chaque phase :

$$\begin{aligned} \square C_\varepsilon(x,t) &= A_\varepsilon + B_\varepsilon \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right) ; & 0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'} \\ \square C_{\gamma'}(x,t) &= A_{\gamma'} + B_{\gamma'} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) ; & \lambda_{\varepsilon\gamma'} \leq x \leq \lambda_{\gamma'\alpha} \\ \square C_\alpha(x,t) &= A_\alpha + B_\alpha \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right) ; & \lambda_{\gamma'\alpha} \leq x \leq \infty \end{aligned}$$

- $A_\varepsilon, B_\varepsilon, A_{\gamma'}, B_{\gamma'}, A_\alpha, B_\alpha$  sont des constantes.
- $\lambda_{\varepsilon\gamma'}$  et  $\lambda_{\gamma'\alpha}$  sont les abscisses des interfaces  $\varepsilon/\gamma'$ ,  $\gamma'/\alpha$ .

## II-3- Expression des profils de concentration d'azote :

La figure 26 ci-dessus montre, qu'outre prévoir les différentes phases existantes, le diagramme d'équilibre Fer-azote contribue également à déterminer la variation de teneur en azote en fonction de sa pénétration dans ce système binaire. Ceci est rendu possible grâce à l'utilisation de certaines conditions initiales et limites.



Avec ces conditions aux limites, les profils de concentration d'azote dans les phases  $\varepsilon$ ,  $\gamma'$  et  $\alpha$  peuvent être écrits comme suit :

$$C_{\varepsilon}(x,t) = C_N^S + (C_{1\varepsilon\gamma'} - C_N^S) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2D_{\varepsilon}}\right)}, \quad 0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'}$$

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_{2\varepsilon\gamma'} \left( \frac{S_1 - W_1}{S_1 - S_2} \right) - C_{1\gamma'\alpha} \left( \frac{S_2 - W_1}{S_1 - S_2} \right), \quad \lambda_{\varepsilon\gamma'} \leq x \leq \lambda_{\gamma'\alpha}$$

Avec  $S_1 = \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'\alpha}}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right)$ ,  $W_1 = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right)$ ,  $S_2 = \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right)$ .

$$C_{\alpha}(x,t) = C_{2\gamma'\alpha} \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'\alpha}}{2D_{\alpha}}\right)}; \quad \lambda_{\gamma'\alpha} \leq x \leq \infty.$$

En adoptant ces trois équations de variation de la concentration d'azote dans les différentes phases (couches) en fonction du temps et en utilisant les conditions aux limites (conditions aux joints) données par S. Bockel [75] à 843°K, et la condition initiale de titre d'azote en surface constant ( $C_N^S = 8,5\%$ ), nous avons élaboré un programme informatique en « Turbo-Pascal » nous permettant de tracer les profils de concentration suivant un algorithme de calcul schématisé ci-après, les positions des interfaces et les gains massiques consécutifs à la nitruration en fonction du temps :

#### **II-4- Algorithme de calcul :**

Les conditions aux limites choisies par S. Bockel, ont été tirées de l'intersection d'une droite à  $T=843^\circ\text{K}$  avec les lignes de solubilité du diagramme d'équilibre Fe-N.

□ A l'interface  $\varepsilon/\gamma'$ , les titres massiques d'azote sont:

- Phase  $\varepsilon$  :  $W_{\varepsilon/\gamma'} = 7,35\%$ ,
- Phase  $\gamma'$  :  $W_{\gamma'/\varepsilon} = 5,75\%$ .

□ A l'interface  $(\gamma'/\alpha)$ ; ils sont de :

- Phase  $\gamma'$  :  $W_{\gamma'/\alpha} = 5,50\%$
- Phase  $\alpha$  :  $W_{\alpha/\gamma'} = 0,08\%$

- A  $t = 0$  :  $C_N^s = 8,5\%$ .
- Les coefficients de proportionnalité utilisés pour le calcul des abscisses des interfaces ont été définis graphiquement par L. Torchane [69].

$$b_{\epsilon\gamma'} = 0.0635 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$$

$$b_{\gamma'\alpha} = 0.145 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2}$$

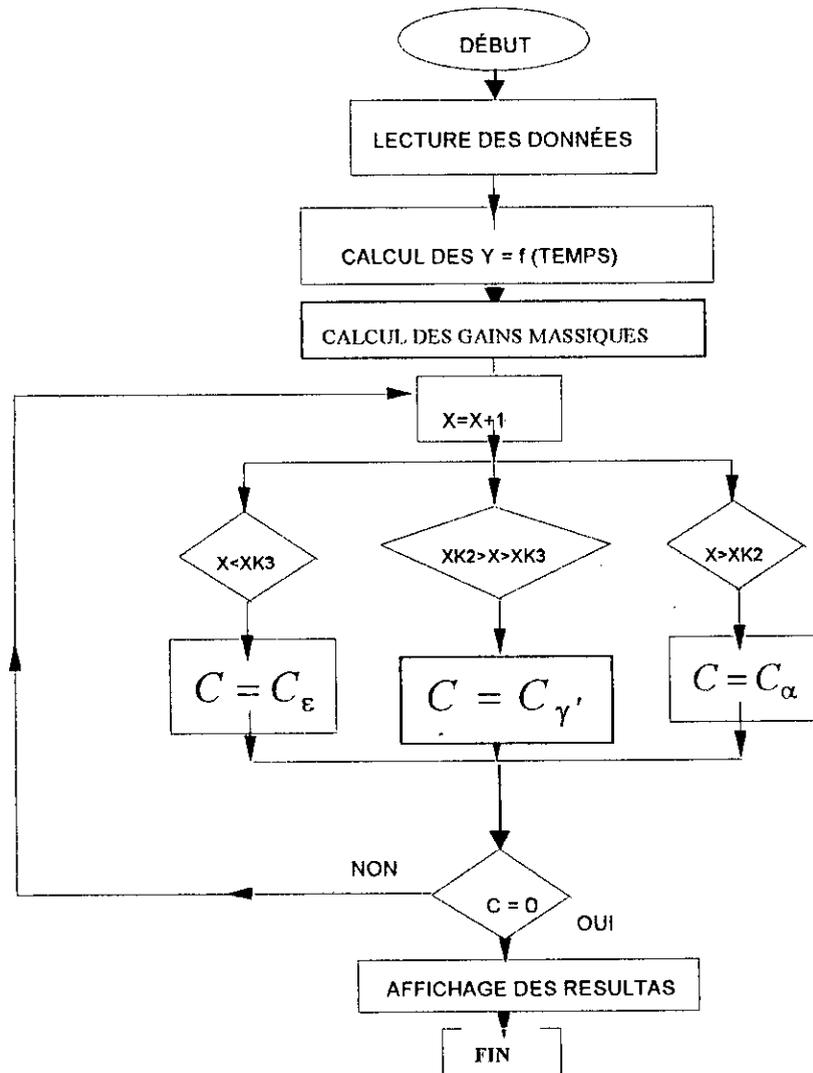


Figure 27 : Algorithme de calcul des épaisseurs des couches, des gains massiques et des profils de concentration d'azote.

### III- Présentation et interprétation des résultats :

Les courbes portées sur les figures 28, 29, 30 représentent l'évolution des épaisseurs des couches  $\epsilon$  et  $\gamma'$  en fonction du temps à une température de 843°K pour un titre massique d'azote en surface égale à 8,5%. Nous remarquons que les évolutions sont plus rapides au début du traitement correspondant à une ferrite exempte d'azote.

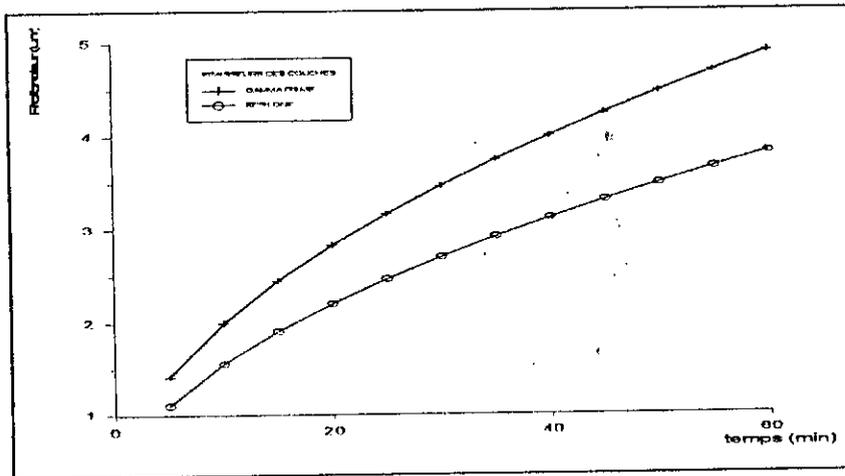


Figure 28 : Evolution des épaisseurs des couches en fonction du temps à 843°K après 1 heure de nitruration.

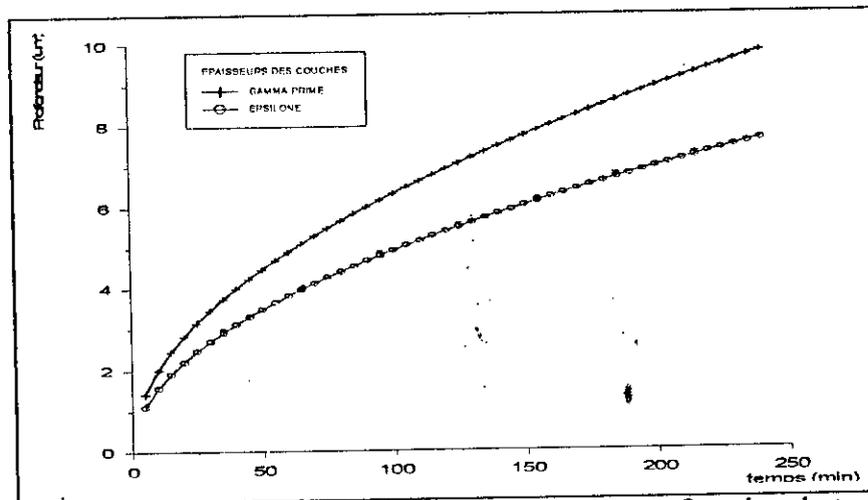


Figure 29 : Evolution des épaisseurs des couches en fonction du temps à 843°K après 4 heures de nitruration.

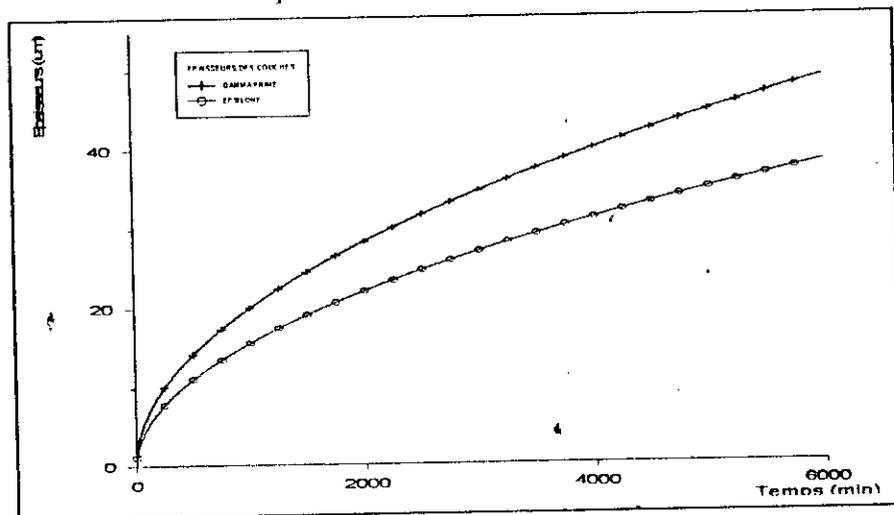


Figure 30 : Evolution des épaisseurs des couches en fonction du temps à 843°K après 100 heures de nitruration.

Le tableau 7 ci-après indique les épaisseurs calculées pour certains temps de traitement.

Durée (heures)	%N surface $C_N^s$	Epaisseurs des couches		
		$\epsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	$\gamma'$ ( $\mu\text{m}$ )	Total ( $\mu\text{m}$ )
1	8.5	3.81	4.89	8.69
4	8.5	7.62	9.78	17.40
7	8.5	10.08	18.90	28.98
20	8.5	17.03	21.87	38.90
40	8.5	24	31	55
70	8.5	31	40	71
100	8.5	38.1	49	87.1
200	8.5	59	69.16	128.16

Tableau 7 : Les épaisseurs calculées des différentes couches en fonction du temps de traitement.

Pour des conditions de titre massique constant en surface, les résultats donnés par le modèle analytique utilisé pour une température de 843°K sont en parfaite adéquation avec les résultats du modèle numérique présenté par S.Bockel [75] et les résultats expérimentaux obtenus dans les mêmes conditions [69].

Les résultats donnés par notre calcul sont exactement similaires à ceux présentés par L.Torchane [69] qui avait lui aussi utilisé la méthode analytique.

Le modèle analytique reproduit ainsi de façon fidèle l'évolution des épaisseurs réelles des différentes couches nitrurées au cours du temps pour les conditions de titre massique en surface constant.

En comparaison avec les résultats de nos caractérisations micrographiques, nous pouvons dire que les épaisseurs des couches prévues sont assez proches de celle apparaissant après notre traitement de 70h à 520°C.

En effet sur les micrographies portées sur les figures 7,12 et 20 relatives respectivement aux binaires Fe-Cr 1%, Fe-Mo 1% et Fe-V 1%, nous enregistrons des couches d'épaisseurs respectivement 80  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$  alors que le modèle prévoit une couche de 71  $\mu\text{m}$ . Ces écarts sont à mettre sur le compte des multiples interactions surgissant dans les binaires alors qu'elles sont ignorées dans le formalisme mathématique du modèle. Cependant cet écart devient inacceptable quand on passe à des additions élevées c'est le cas par exemple du binaire Fe-Cr 5% (figure 10) où l'épaisseur enregistrée avoisine les 300  $\mu\text{m}$ .

Pour des titres massiques imposés en surface entre 5,50 et 5,75%, correspondant à l'intervalle possible de formation de la couche  $\gamma'$  à 843°K, le modèle est en accord avec les mesures expérimentales des épaisseurs (figure 31) réalisées pour un temps de 4 heures et à celle effectuée par S.Bockel [75] par son modèle numérique. Ce modèle est également vérifié pour des titres massiques imposés en surface compris entre 7,35 et 8,80% (figure 32) et correspondant à un temps de 4 heures. Pour ce même temps, la concentration d'azote dans la ferrite chute de 0,08 à 0,01% sur une profondeur de près de 100  $\mu\text{m}$  (figure 33).

Il a été signalé par plusieurs auteurs que la couche  $\gamma'$  croît plus rapidement que la couche epsilon. Le tableau 7 confirme cela.

Signalons que notre modèle ne peut s'appliquer pour des titres massiques élevés, car de part sa structure et ses fondements, il ne tient pas compte de certains phénomènes qui interviennent en ces conditions. C'est le cas par exemple de l'apparition de la porosité signalée par L.Torchane [77] pour des titres massiques supérieurs à 9,5%.

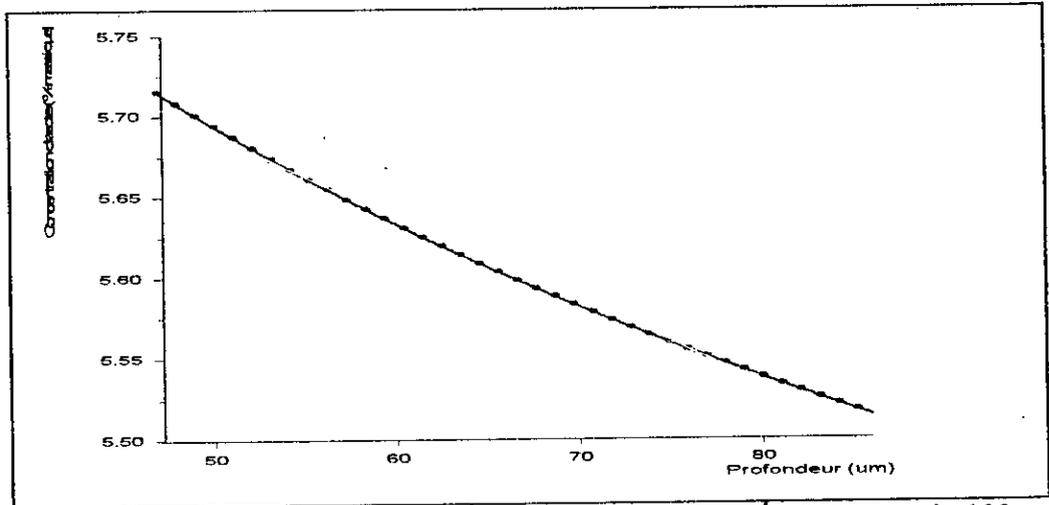


Figure 31 : Profil de concentration d'azote dans la phase  $\gamma'$  à 843°K après 100 heures de nitruration.

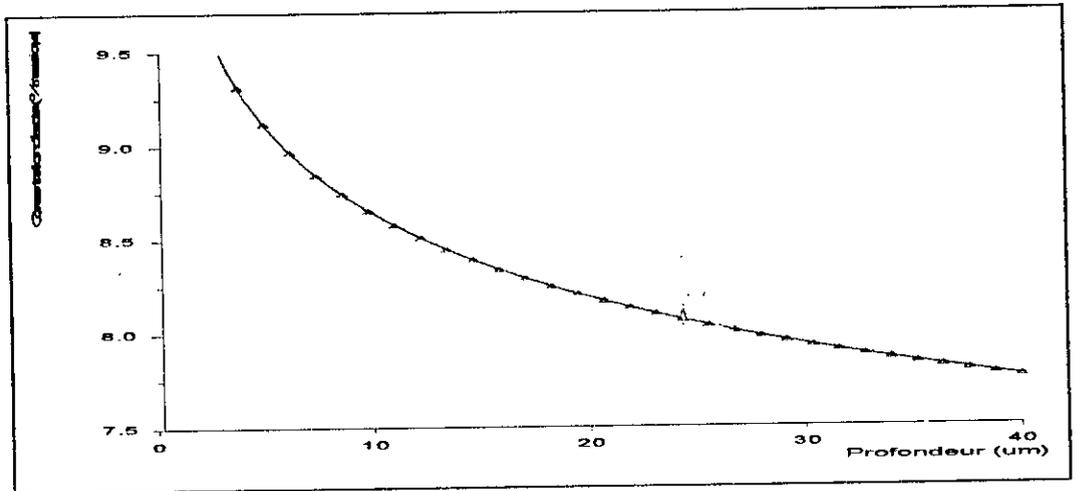


Figure 32 : Profil de concentration d'azote dans la phase  $\epsilon$  à 843°K après 100 heures de nitruration.

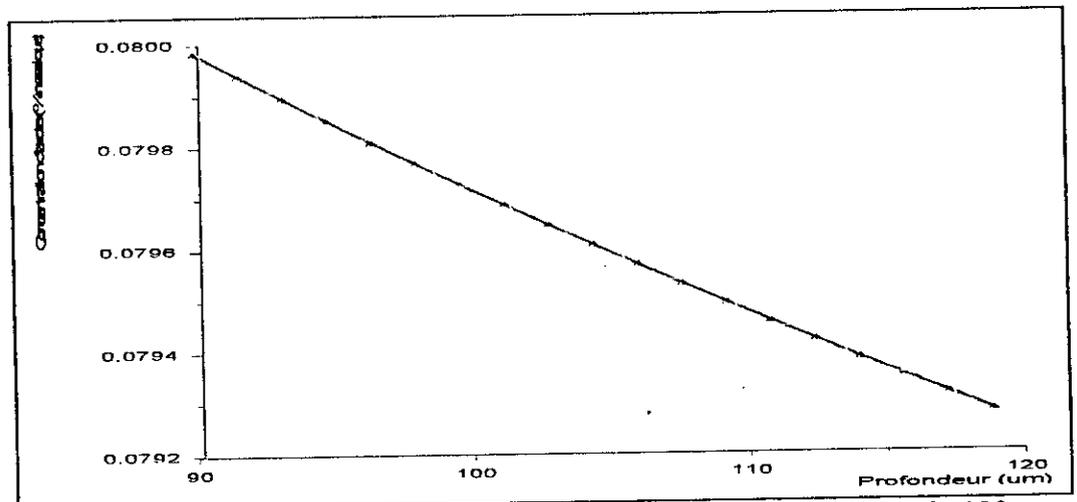


Figure 33 : Profil de concentration d'azote dans la phase  $\alpha$  à 843°K après 100 heures de nitruration.

Les profils de concentration d'azote de la surface vers le cœur de l'alliage prennent les allures des courbes portées sur les figures 34, 35 et 36. Ces dernières montrent clairement l'étalement des couches dans le temps avec des interfaces sièges de changements brusques des concentrations en azote. L'étude de ces zones nécessite des outils de caractérisation très ponctuels et de grandes précisions. C'est entre autre pour cela que l'on ne trouve pas beaucoup de travaux relatifs à ces endroits.

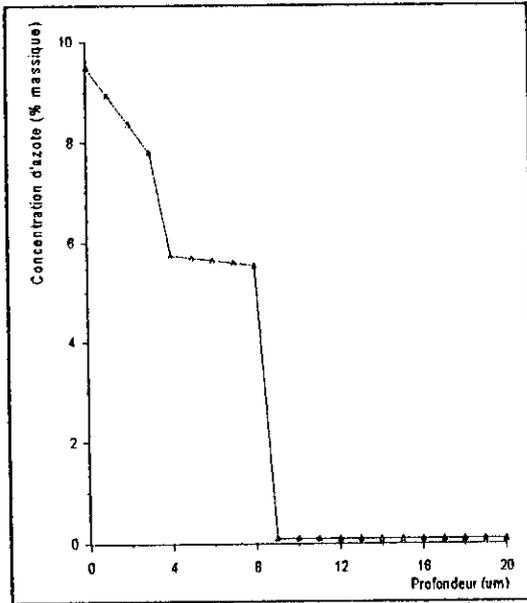


Figure 34 : Profil de concentration d'azote après 1 heure de nituration à 843°K.

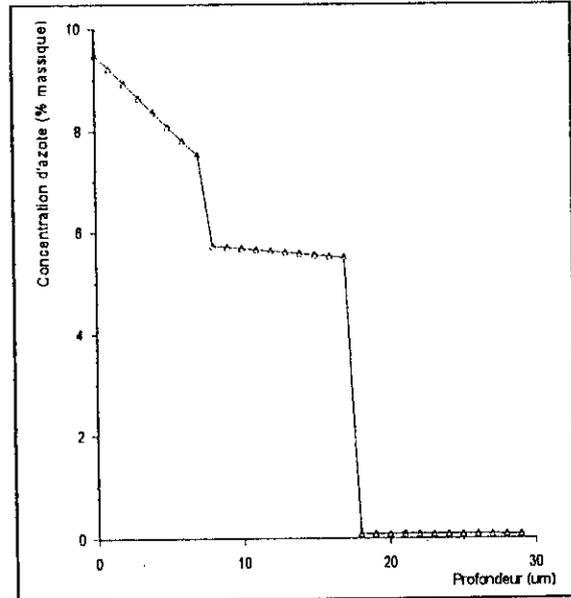


Figure 35 : Profil de concentration d'azote après 4 heures de nituration à 843°K.

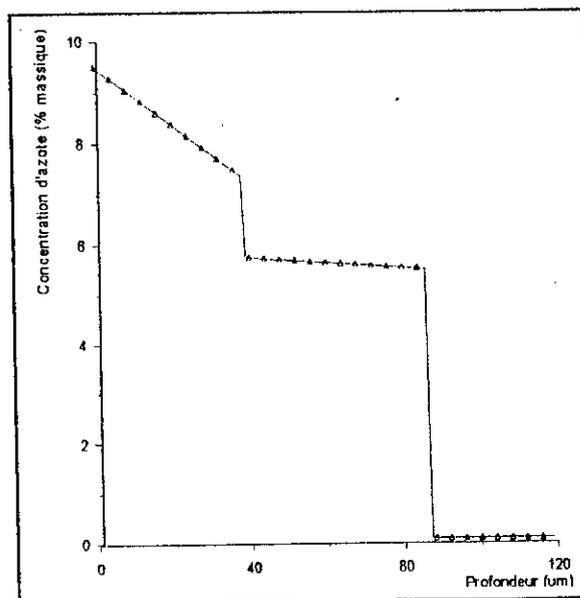


Figure 36 : Profil de concentration d'azote après 100 heures de nituration à 843°K.

Les gains de masse par unité de surface ( $\text{cm}^2$ ) conséquents à la nitruration effectuée sur différentes durées présentent une évolution parabolique (figure 37).

L'ordre de grandeur des gains calculés est identique à celui présenté par L.Torchane [69]. Ce dernier, signalons le, avait démontré la totale similitude et superposition des courbes calculées avec celles correspondant à des essais expérimentaux.

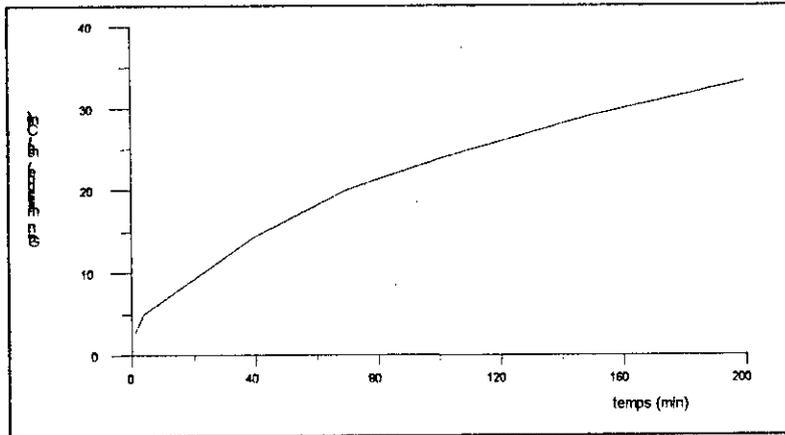


Figure 37: Evolution du gain massique en fonction du temps de nitruration à 843°K avec 8.5% d'azote en surface.

#### **IV- Conclusion :**

Le modèle analytique décrit dans cette partie permet de suivre la diffusion de l'azote dans le fer. Il est montré qu'il est tout à fait possible de prévoir les épaisseurs des couches de combinaison  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  et de la couche de diffusion de l'azote dans la ferrite pour des conditions données. Ce modèle a été validé pour des conditions aux limites de titre massique en azote constant en surface par comparaison de ses résultats avec ceux de l'expérience ainsi qu'avec ceux d'un modèle numérique en utilisant la méthode des éléments finis. Nous avons en outre montré que pour des ajouts additifs modérés, on pouvait toujours utiliser ce modèle (1% Cr, 1% Mo, 1% V) ne serait ce qu'à titre indicatif.

Toutefois, notons que le modèle analytique de diffusion pourra être amélioré en intégrant les mécanismes de diffusion - précipitation ce qui élargira du même coup son domaine de validité et d'application aux cas des alliages et des aciers.

La prise en compte d'une géométrie à deux dimensions voire à trois, ainsi que la diffusion simultanée de plusieurs éléments sont également des perspectives possibles du développement du modèle.

## Partie B : Modélisation thermodynamique de la stabilité des phases.

### I- Introduction :

L'application de la thermodynamique à l'étude des processus et des transformations métallurgiques connaît un regain d'intérêt notable. En effet, après avoir été au premier abord l'outil préféré des sidérurgistes et des thermiciens, elle a su envahir le domaine de la physique en général et de la métallurgie physique en particulier surtout après l'établissement des principes et des lois de l'approche statistique.

Les états d'équilibre thermodynamique des alliages métalliques sont un centre d'intérêt névralgique quand il s'agit de comprendre, élucider et prédire les transformations observées dans les matériaux. Bien que ces états soient rarement atteints dans les matériaux réels, leur connaissance est fondamentale parce qu'ils correspondent à des états de référence parfaitement définis et qu'ils représentent les états vers lesquels les systèmes auront tendance à évoluer.

Les transformations inhérentes à la nitruration n'échappent pas aux lois de la thermodynamique. Cependant, les configurations possibles en fonction des paramètres de traitement pour un acier nitruré sont trop nombreuses pour qu'elles soient entièrement étudiées et optimisées par l'expérimentation. Une modélisation thermodynamique s'impose dans ces conditions pour ne serait ce qu'établir une présélection de configurations. En plus de cela, une bonne connexion de ces résultats avec ceux de la modélisation de la croissance des couches nitrurées nous permettra de prédire avec exactitude et dans le détail la configuration microstructurale qui va résulter d'un traitement donné et d'où les propriétés attendues du matériau nitruré.

Les principes théoriques de la modélisation thermodynamique ont été décrits dans les travaux de M.Hillert et L.I.Staffansson sur les solutions régulières et les phases stœchiométriques [70].

Une phase stœchiométrique peut usuellement être considérée comme composée de deux sous réseaux dont les sites de chacun sont occupés par certains éléments. Il sera toutefois toujours possible de dissoudre une certaine quantité d'un nouvel élément en substitution à l'un ou l'autre des éléments. Il a été suggéré que les propriétés thermodynamiques d'un tel système puissent être décrites par le modèle classique de la solution régulière quand il est appliqué aux sous réseaux contenant deux éléments [77,78,79].

La même démarche sera appliquée quand plus de deux éléments sont présents dans un sous réseau. Cependant, quand les deux sous réseaux contiennent chacun plus d'un élément, on a recours au modèle de Forland [80] établi par une extension de la solution quasi-thermodynamique de Flood [81]. Blander [82] par sa théorie sur les solutions ioniques a abouti au même modèle.

Dans l'une de ses plus récentes études, M.HILLERT a généralisé les principes de la modélisation thermodynamique [83]. Des informations sont données par cette approche sur la dépendance en température, les effets du magnétisme, les substances stœchiométriques, les phases cristallines en sous réseaux, les solutions interstitielles, la phase gazeuse,... etc.

### II- Le modèle de Hillert :

D'une façon générale, l'énergie de Gibbs ( $G$ ) d'une phase condensée est la somme de plusieurs termes : une énergie de référence ( $G_{ref}$ ), une énergie de mélange idéal ( $G_{idéal}$ ), une énergie d'excès ( $G_{ex}$ ) et une contribution magnétique ( $G_{mgn}$ ) [70].

$$G = G_{ref} + G_{ex} + G_{idéal} + G_{mgn}.$$

Dans quelques cas, on y ajoute une énergie d'ordre [ 84].

### II-1- La notion de fraction de site :

Dans le cas où l'on adopte la représentation d'une maille élémentaire par une formule simple  $(M,N)_a (I,J)_c$  avec  $a$  et  $c$  représentant le nombre de sites dans chaque sous réseau,  $(M,N)$  représentant les atomes du premier sous réseau et  $(I, J)$  les atomes en insertion dits du deuxième sous réseau on aura :

Les nombres de moles de chaque type d'atome :  $\eta_M, \eta_N, \eta_I, \dots$  etc. sont liés par :

$$\frac{\eta_M}{a} + \frac{\eta_N}{a} = \frac{\eta_I}{c} + \frac{\eta_J}{c}$$

d'autres part, il est très usuel d'exprimer la concentration de tout élément par sa fraction molaire :

$$X_i = \frac{\eta_i}{\eta_M + \eta_N + \eta_I + \eta_J}, \quad i = M, N, I, J, \dots \dots (2)$$

$$\text{Et} \quad \sum X_i = 1 \dots \dots \dots (3)$$

ont défini les fractions molaires séparées de chaque élément par rapport à son sous réseau par :

$$Y_M = \frac{\eta_M}{\eta_M + \eta_N}, \quad Y_N = \frac{\eta_N}{\eta_M + \eta_N} \dots \dots (4)$$

$$Y_I = \frac{\eta_I}{\eta_I + \eta_J}, \quad Y_J = \frac{\eta_J}{\eta_I + \eta_J} \dots \dots (5)$$

$$\text{Avec } Y_M + Y_N = 1 \quad \text{et} \quad Y_I + Y_J = 1 ; \dots \dots (6)$$

En utilisant les relations (1), (2), (3), (4), (5), (6), on aboutit à [58] :

$$Y_M = \frac{X_M}{1 - (X_I + X_J)} ; Y_N = 1 - Y_M ;$$

$$Y_I = \frac{a}{c} \frac{X_I}{1 - (X_I + X_J)} ; Y_J = 1 - Y_I$$

### II-2- Calcul des différentes contributions à l'énergie de Gibbs :

Pour un système décrit par deux sous réseaux  $(M,N)_a$  et  $(I, J)_c$ , on aura :

$$G_{\text{ref}} = \sum_M \sum_I Y_M Y_I G_{M,I}^0 \quad [84]$$

$G_{M,I}^0$  : Energie libre de la substance de référence  $M : I$  où  $M$  représente un atome du premier sous réseau et  $I$  un atome du second sous réseau.

$Y_M, Y_I$  : Fractions de sites respectivement de l'atome  $M$  et de l'atome  $I$ .

Toutes les substances de référence sont obtenues en faisant toutes les permutations sur les différents sous réseaux et en supposant successivement que chaque sous réseaux est entièrement rempli par un seul composant.

Le terme représentant l'énergie de mélange idéal s'écrit pour un système à deux sous réseaux (M,N)<sub>a</sub> (I, J)<sub>c</sub>:

$$G_{\text{Idéal}} = aRT \left( \sum_M Y_M \ln Y_M \right) + CRT \left( \sum_I Y_I \ln Y_I \right).$$

1<sup>er</sup> sous réseau                      2<sup>ème</sup> sous réseau

Cette expression est inspirée des travaux de Temkin [85] relatifs au calcul de l'entropie de mélange des solutions ioniques.

Dans ce même système, l'apport de l'énergie d'excès est donné par :

$$G_{\text{ex}} = \sum_M \sum_I \sum_{J>I} Y_M Y_I Y_J L_{M,I,J} + \sum_M \sum_{N>M} \sum_I Y_M Y_N Y_I L_{M,N,I}$$

D'après M.HILLERT [70], en supposant une configuration d'une solution régulière, l'énergie d'excès peut s'écrire:

$$G_{\text{ex}}^E = \sum X_I X_J K_{IJ}$$

Mais en prenant en compte que l'interaction entre les deux atomes du premier sous réseau est dépendante des atomes présents dans le second sous réseaux et en définissant une surface de référence par les expressions du second terme, on aboutit à l'expression donnée précédemment.

Les paramètres d'interaction « Li » peuvent être dépendants de la composition suivant le polynôme de Redrich-Kister [86,87,88]. En général, on se contente de la forme :

$$L = A + BT + CT \ln(T).$$

A, B, C : Paramètres déduits des mesures expérimentales.

### **II-3- Evaluation de la contribution magnétique:**

Les matériaux exhibent des comportements magnétiques différents. Cependant, on pourra toujours les classer dans l'une ou l'autre des familles suivantes :

- Les diamagnétiques.
- Les paramagnétiques.
- Les ferromagnétiques.
- Les antiferromagnétiques.
- Les ferrimagnétiques.

Chaque matériau est caractérisé par sa susceptibilité magnétique, son aimantation et l'orientation de ses moments magnétiques [89] et à chaque état ou chaque transformation magnétique, on associe une énergie magnétique G<sub>mg</sub>.

Pour les éléments qui présentent une transformation ferromagnétique comme le fer ou le nickel, l'état de référence choisi est l'état paramagnétique [87].

Ainsi un terme supplémentaire sera ajouté à l'enthalpie libre du constituant par :

$$G_{\text{mgn}} = RT \ln (\beta + 1) f(\tau) \quad \text{Avec : } \tau = T/T_c ;$$

$T_c$  : Etant la température critique de la mise en ordre magnétique c.-à-d. la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques ou de Néel ( $T_N$ ) pour les matériaux antiferromagnétiques .

$\beta$  : étant le moment magnétique moyen par atome exprimé en magnéton de Bohr.

La fonction  $f(\tau)$  est exprimée par la relation suivante :

$$f(\tau) = 1 - [79\tau^{-1}/140P + (474/497)(1/p - 1)(\tau^3/6 + \tau^9/135 + \tau^{15}/600)]/A ; \text{ si } \tau < 1.$$

$$f(\tau) = -[\tau^{-5}/10 + \tau^{-15}/315 + \tau^{-25}/1500]/A , \text{ si } \tau > 1.$$

$$\text{Avec } A = 518/1125 + (11692/15975)(1/p - 1).$$

Ces équations ont été établies par Hillert et al [90] à partir d'une expression de la capacité calorifique magnétique  $C_p^{mg}$  proposée par Inden [87]. La valeur de P dépend de la structure cristalline. Elle est égale à 0.28 pour les structures C.F.C et hexagonales compactes et à 0.40 pour les structures cubiques centrées.

La variation de la température de Curie (ou de Néel ) et du magnéton de Bohr s'exprime par les relations suivantes [87] :

$$T_c(X) = \sum_i X_i T_{ic} + T_c(ex).$$

$$\beta(X) = \sum_i X_i \beta_i + \beta^{ex}.$$

### **III- Application du modèle des solutions régulières de Hillert :**

Pour étudier la stabilité des phases rencontrées au cours de la nitruration des aciers au chrome, molybdène et vanadium (CDV), nous avons procédé à la modélisation des trois systèmes Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V nitrurés tout en adoptant la configuration de deux sous réseaux et en supposant que les solutions solides formées restent régulières tout le long des transformations.

Nous avons utilisé les données thermodynamiques disponibles sur la banque de données internationale du logiciel THERMO-DATA actualisées à janvier 1998 et ce pour les trois systèmes étudiés. Cependant, le choix de certaines données manquantes sur cette base de données à été fait à la lumière des travaux de certains auteurs pionniers de la modélisation thermodynamique, notamment K.FRISK [86,91], particulièrement pour les systèmes Fe-V et Fe-Mo. Signalons tout de même que des écarts remarquables sont observés entre certaines données de ces auteurs chose qui rend la tâche délicate.

#### **III-1- Présentation des phases étudiées :**

Pour chaque système, nous avons sélectionné les phases les plus indiquées dans la bibliographie et sur les diagrammes d'équilibre relatifs et celles pour lesquelles on disposait des données thermodynamiques. Cependant, il y a quatre phases communes qui reviennent dans chaque système.

##### **III-1-1- La nitroferrite (Fe-X)<sub>3</sub>N :**

Elle est surnommée la phase ALPHA. Les atomes de fer forment un réseau cubique centré pour lequel les sites octaédriques situés au centre des arêtes du cube et au centre de chaque face sont occupés par les atomes d'azote. Il nous est donc facile de tirer les

coefficients stœchiométriques relatifs à cette maille : 3 sites d'azote pour chaque atome de fer (fer ou atome en substitution).

### **III-1-2- La phase austénitique ( $\gamma$ ):**

Dite la phase GAMMA ( $\gamma$ ). Elle est définie par un réseau cubique à faces centrées d'atomes de fer dont les sites octaédriques des centres des arêtes et du centre de la maille sont occupés aléatoirement par l'azote. Cela conduit à une stœchiométrie d'un atome d'azote pour chaque atome de fer.

### **III-1-3- Le nitrure GAMMA PRIME ( $\gamma'$ ):**

De formule parfaitement stœchiométrique  $Fe_4N$  et de structure cubique à faces centrées où l'azote occupe le site octaédrique du centre du cube. Cela nous amène à attribuer les coefficients stœchiométriques 4 et 1 respectivement pour la première et la deuxième sous maille.

### **III-1-4- Le nitrure EPSILONE ( $\epsilon$ ):**

De formule  $Fe_{2,3}N$  cristallisant dans le système hexagonal compact dans lequel les sites octaédriques sont occupés par l'azote. La banque des données thermodynamiques du logiciel THERMO-DATA attribue les coefficients stœchiométriques 1 et 0.5 à la première et à la deuxième sous maille respectivement.

### **III-1-5- Autres nitrures :**

En plus de ces phases et nitrures communs, nous avons étudié le nitrure CrN avec les coefficients stœchiométriques 1 et 1 dans le système Fe-Cr-N, les nitrures MoN (coefficients stœchiométriques 1 et 1) et  $Mo_2N$  (coefficients stœchiométriques 1 et 1) dans le système Fe-Mo-N, et les nitrures VN et  $V_2N$  dans le ternaire Fe-V-N avec des coefficients stœchiométriques respectifs 1 et 1 pour VN, 2 et 1 pour  $V_2N$ . Ces coefficients sont ceux adoptés dans la banque de données de THERMO-DATA et correspondent à ceux proposés par la majorité écrasante des auteurs.

## **III-2- Algorithme de Calcul :**

Nous avons établi des programmes en Turbo Pascal qui permettent de calculer pour chaque système :

- L'évolution de l'énergie totale de Gibbs pour les différentes phases en fonction de la température;
- L'évolution de l'énergie totale de Gibbs pour les différentes phases en fonction du pourcentage massique d'azote;
- L'évolution de l'énergie totale de Gibbs pour les différentes phases en fonction du taux de l'élément d'addition X (X étant l'élément d'addition du système : Cr, Mo ou V).

### **III-2-1- Energie de Gibbs en fonction de la température :**

L'algorithme de calcul de l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température est donné ci-dessous. DONNEE et INCREMENT sont des valeurs que l'on fixe de plein grès en fonction du domaine de calcul et de la précision voulus.

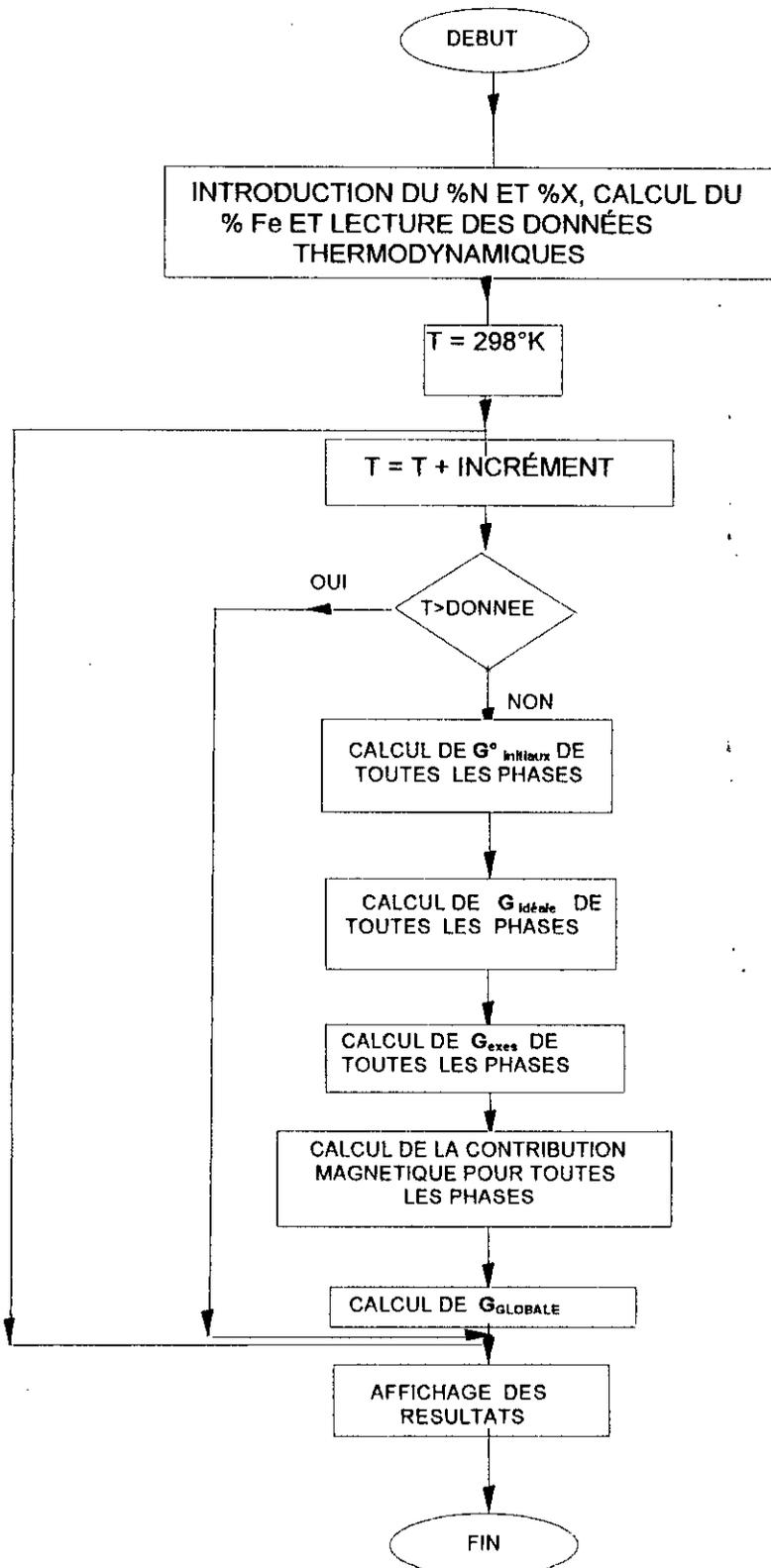


Figure 38 : Algorithme de calcul de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température.

### III-2-2- Energie de Gibbs en fonction des concentrations :

L'algorithme de calcul de l'évolution de l'énergie en fonction du taux d'élément d'addition  $X_i$  % (Cr %, Mo %, V %) ou en fonction du taux d'azote (N %) est schématisé comme suit :

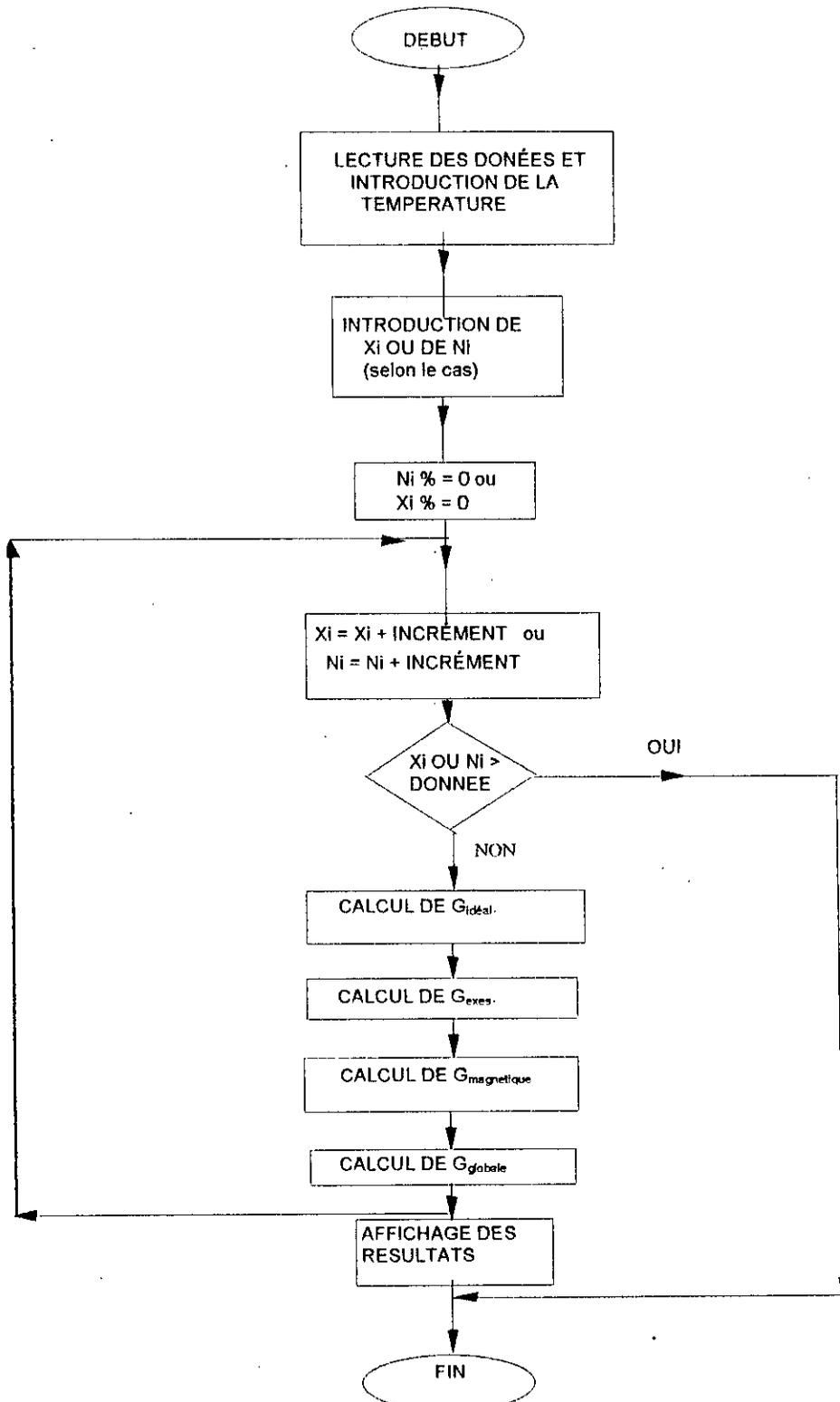


Figure 39 : Algorithme de calcul de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température.

« DONNEE » et « INCREMENT » sont des valeurs que l'on fixe de propre grès suivant le besoin.

#### **IV- Présentation des résultats :**

Nous avons jugé bon de présenter les résultats obtenus système par système en y incluant l'effet de la température, du taux de l'élément d'addition et du taux d'azote sur l'évolution de l'énergie totale de Gibbs.

##### **IV-1- Cas du système Fer-chrome-azote :**

Pour le domaine de température choisi ( $<1000^{\circ}\text{K}$ ), les tracés de l'évolution des énergies de Gibbs en fonction de la température pour les compositions de 1 à 10% en chrome avec 0.05 à 0.1% d'azote sont portés sur les figures 40, 41, 42, 43 et 44.

Ils révèlent un ordre de grandeur dans la marge indiquée par P.PaPon [46] c'est-à-dire entre 20 et 200 KJ/Mole.

Hormis l'énergie totale de Gibbs de la phase GAMMA PRIME ( $\gamma'$ ) qui atteint  $-160$  KJ/Mole (la plus stable) à  $1000^{\circ}\text{K}$ , toutes les autres phases ont des énergies ne dépassant pas  $-45$  KJ/Mole à  $1000^{\circ}\text{K}$ .

On note une chute continue de l'énergie de Gibbs de toutes les phases pour des températures de plus en plus élevées chose qui traduit la tendance à une meilleure stabilité aux hautes températures. On observe sur ces tracés un confinement des phases ALPHA, GAMMA, EPSILONE et CrN ( $\alpha, \gamma, \epsilon, \text{CrN}$ ) et ce à différentes températures avec cependant une plus grande stabilité de la ferrite (ALPHA) par rapport aux autres phases. Cependant cette stabilité relative semble être perturbée par la présence de plus en plus marquée du chrome bien que ce dernier soit alphasène (élément ferritisant).

L'évolution de l'énergie totale de Gibbs en fonction de la concentration en Chrome à  $843^{\circ}\text{K}$  pour les différents taux d'azote (0.05% et 0.1%) est indiquée sur les figures 45 et 46. La coexistence des phases  $\gamma, \epsilon$  et CrN est confirmée par ces figures. Remarquons que l'évolution générale de l'énergie totale de Gibbs de la phase ALPHA est typique aux tracés théoriques de l'évolution de cette énergie par rapport à un paramètre X. Elle enregistre un point d'équilibre stable et un autre d'équilibre métastable. La tendance à la métastabilité de la phase ALPHA enregistrée au-delà de 10% de chrome est en adéquation avec l'évolution déjà enregistrée de l'énergie de Gibbs de cette phase en fonction de la température à 10% de chrome (figure 44).

Nous remarquons aussi une plus grande tendance à la stabilité de toutes les phases en augmentant le taux d'azote (figure 47).

Les énergies calculées dans ces conditions sont toujours dans les marges indiquées par P.PaPon [46]. Notons que le maximum de stabilité de la phase ALPHA est enregistré vers 10% Cr, de la phase GAMMA vers 30% Cr, de la phase GAMMA PRIME vers 3% Cr, de la phase EPSILONE vers 35% Cr et du nitrure CrN vers 25% Chrome. Toutes ces concentrations aux maximums de stabilités sont déplacées à des plus hautes valeurs pour des taux d'azote plus élevés.

Les courbes portées sur les figures 48 et 49 indiquent qu'au-delà d'un certain taux d'azote, l'ordre de stabilité maximale des phases est complètement inversé. Nous remarquons par exemple qu'à  $843^{\circ}\text{K}$  et pour 1% de chrome (figure 48), l'ordre de stabilité croissant enregistré à des taux d'azote inférieurs à 0.5% ( $\epsilon, \text{CrN}, \gamma, \alpha$ ) se retrouve tout à fait inversé à 1%N ( $\alpha, \gamma, \text{CrN}, \epsilon$ ). Signalons toutefois que Gamma prime ( $\gamma'$ ) reste la plus stable dans toutes les conditions et que cette tendance à l'inversement de l'ordre de stabilité est enregistrée à des taux d'azote plus faibles pour des taux de chrome plus élevés (figure 49).

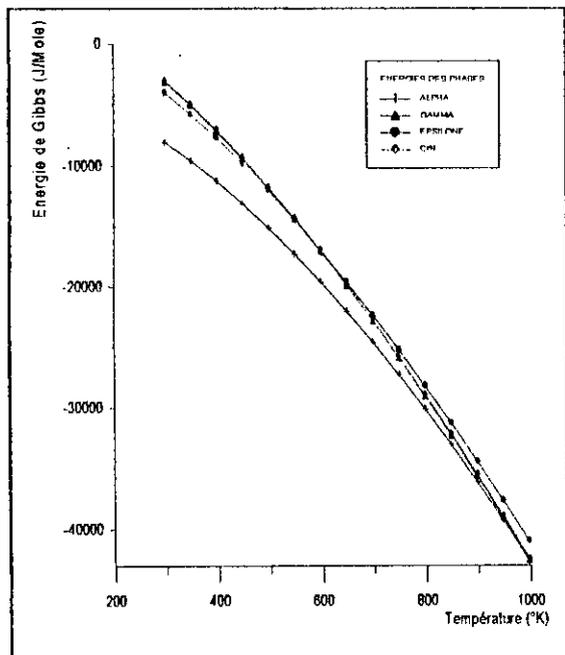
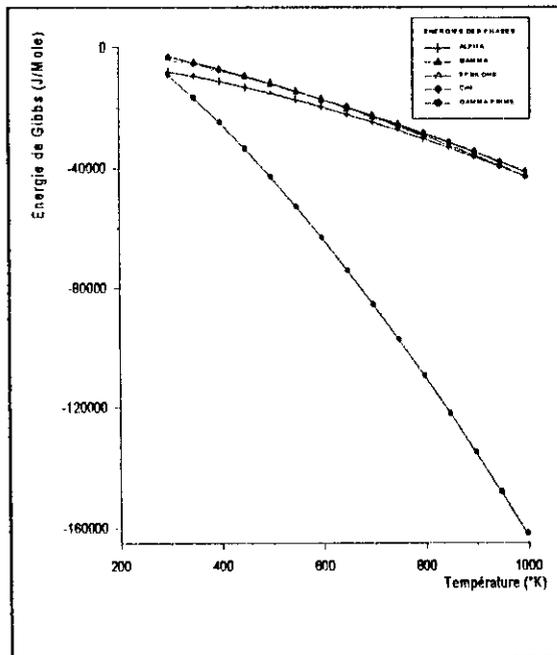
(Figure 40-a : sans  $\gamma'$  )(Figure 40-b : avec  $\gamma'$  )

Figure 40 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs en fonction de la température pour 1%Cr et 0.05%N.

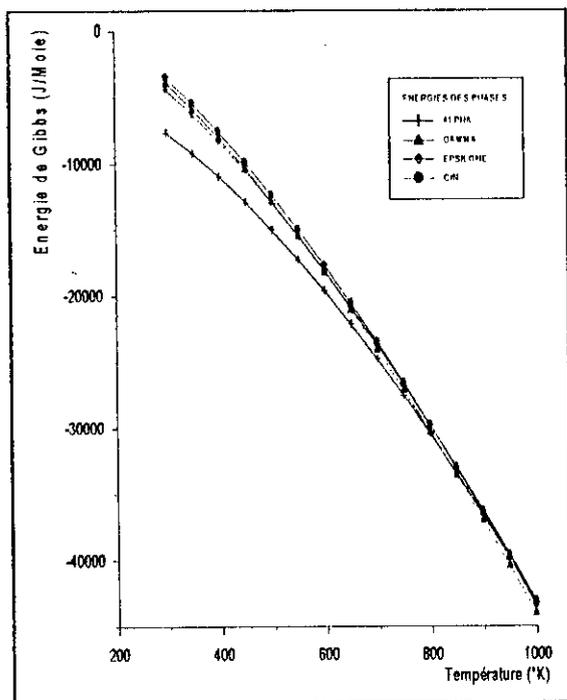
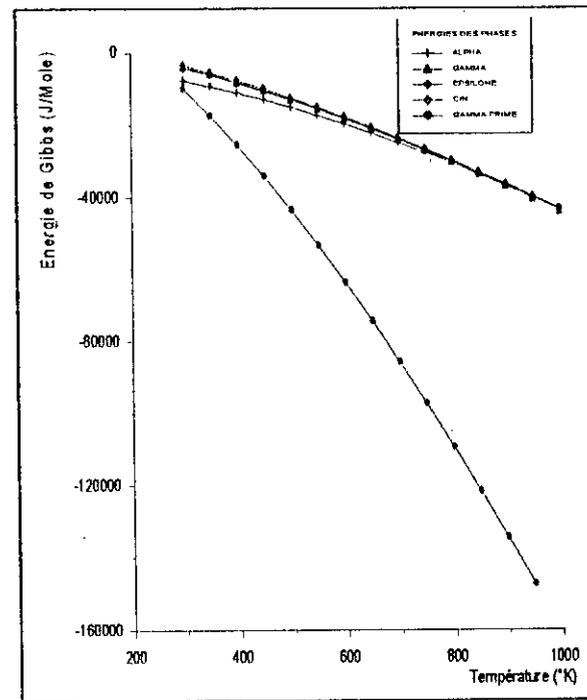
(Figure 41-a : sans  $\gamma'$  )(Figure 41-b : avec  $\gamma'$  )

Figure 41 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs en fonction de la température pour 5%Cr et 0.05%N.

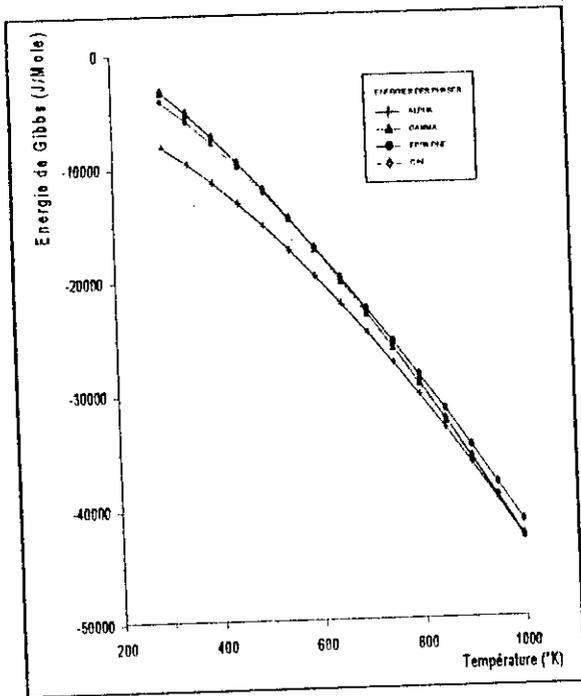
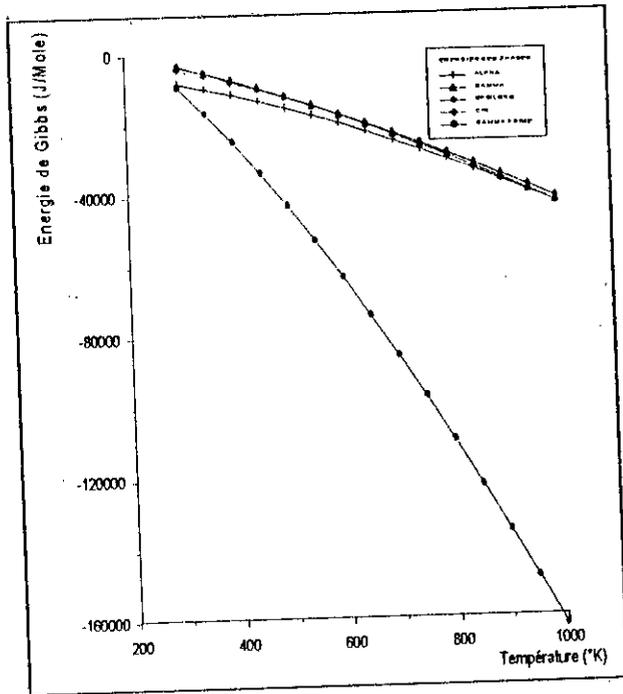
(Figure 42-a : sans  $\gamma'$  )(Figure 42-b : avec  $\gamma'$  )

Figure 42 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs en fonction de la température pour 1%Cr et 0.1%N.

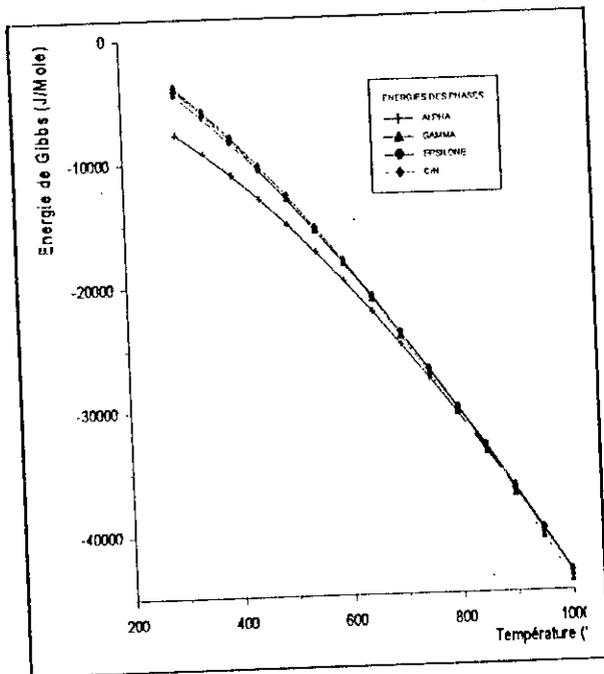
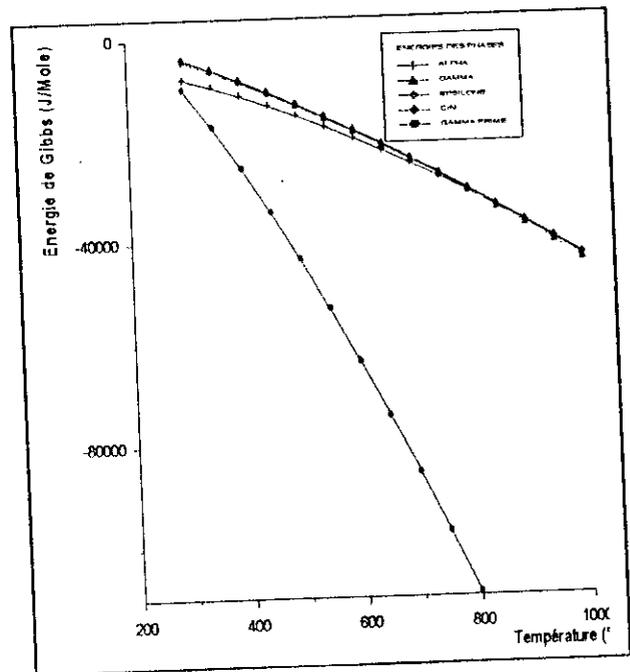
(Figure 43-a : sans  $\gamma'$  )(Figure 43-b : avec  $\gamma'$  )

Figure 43 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs en fonction de la température pour 5%Cr et 0.1%N.

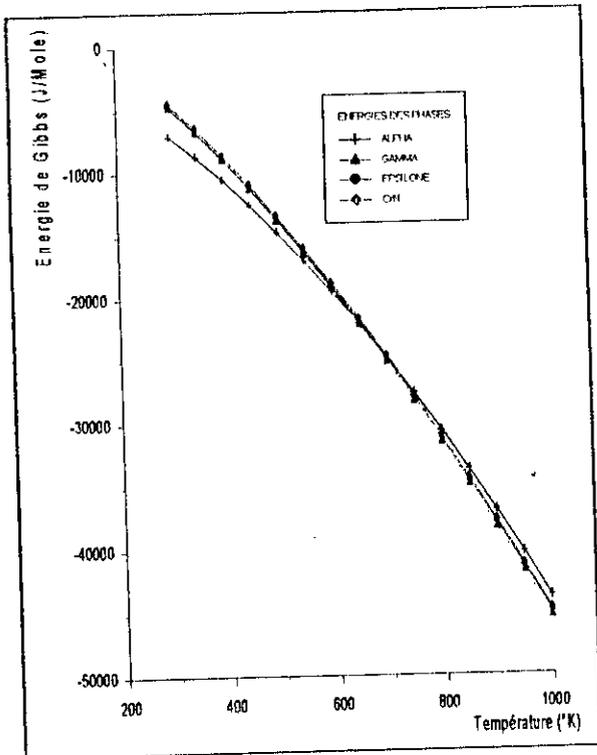
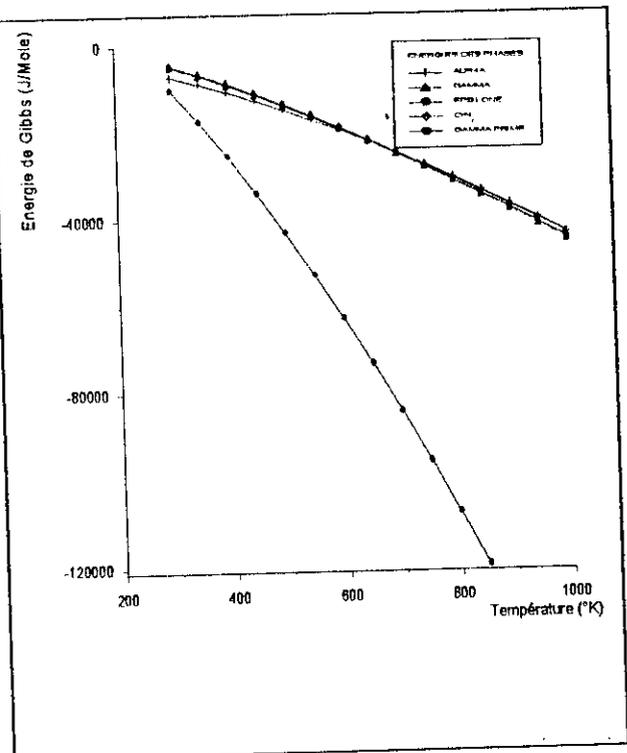
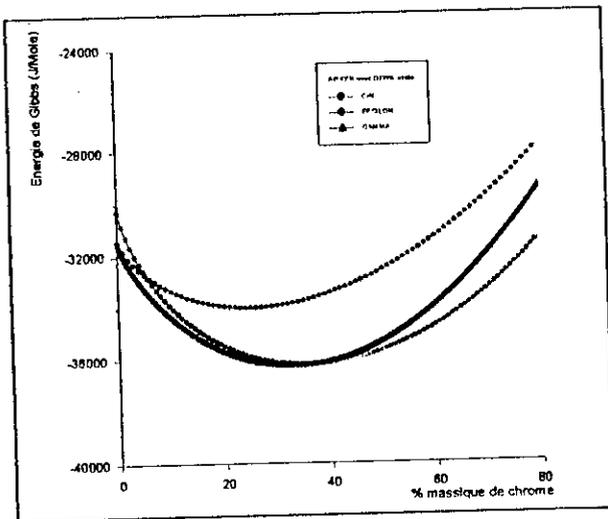
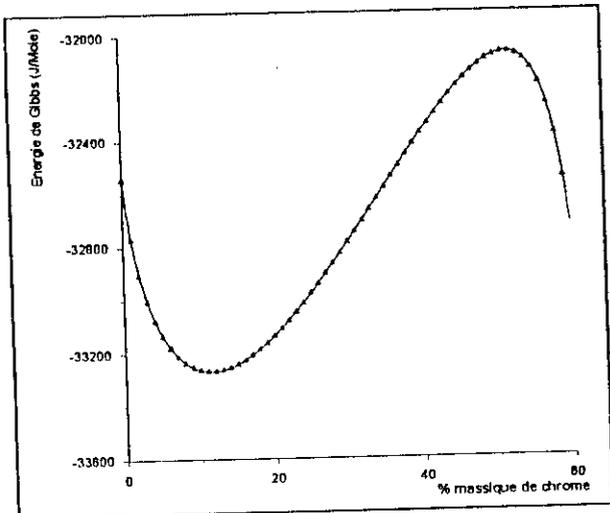
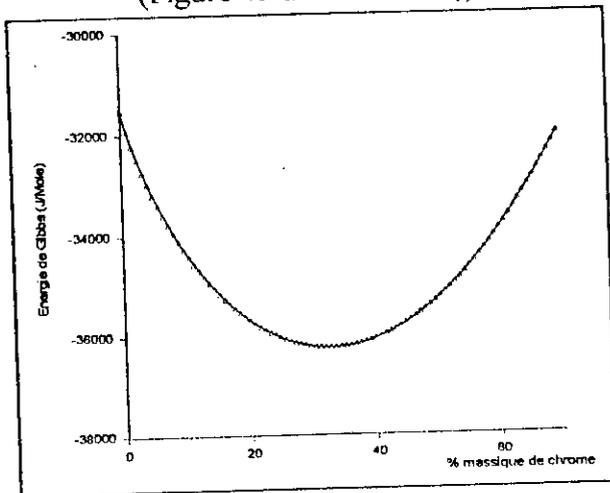
(Figure 44-a : sans  $\gamma'$  )(Figure 44-b : avec  $\gamma'$  ) \*

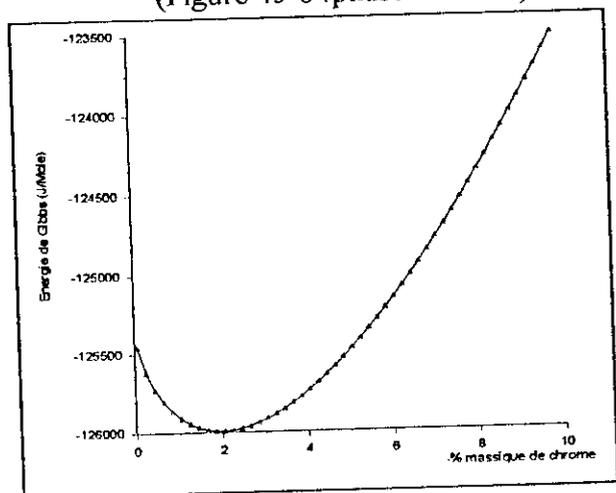
Figure 44 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs en fonction de la température pour 10%Cr et 0.1%N.

(Figure 45-a : CrN +  $\epsilon$  +  $\gamma$ )

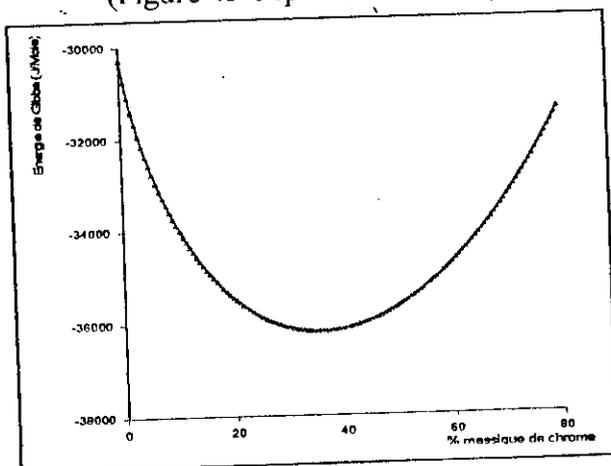
(Figure 45-b : phase ALPHA)



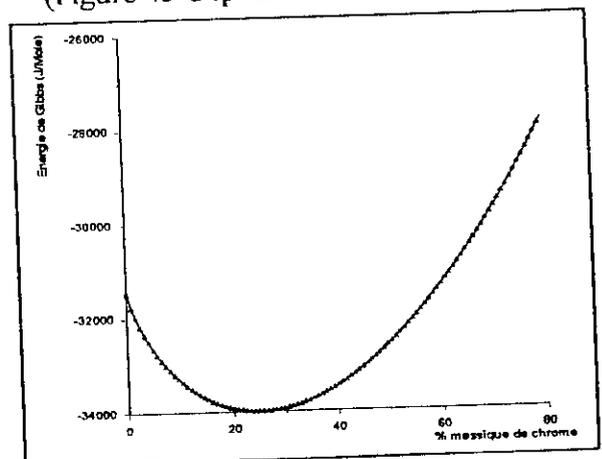
(Figure 45-c : phase GAMMA)



(Figure 45-d : phase GAMMA PRIME)

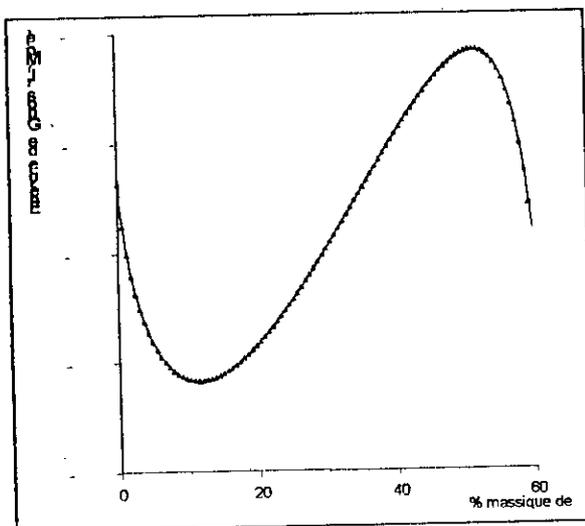


(Figure 45-e : phase EPSILONE)

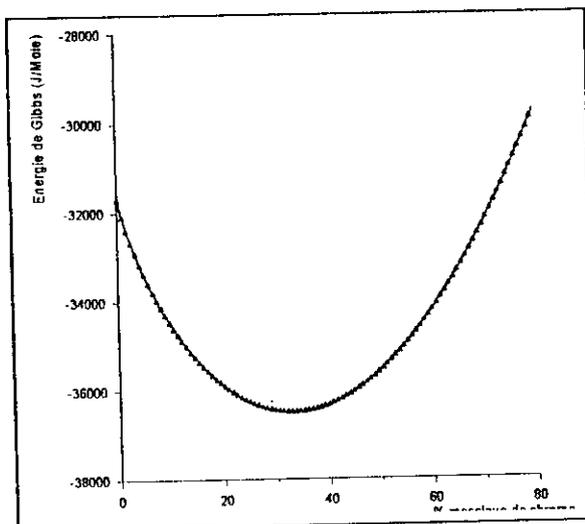


(Figure 45-f : phase CrN)

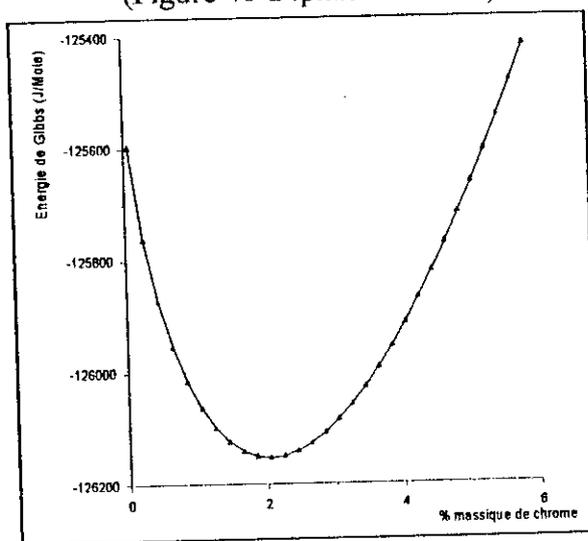
Figure 45 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux de chrome avec 0.05% d'azote.



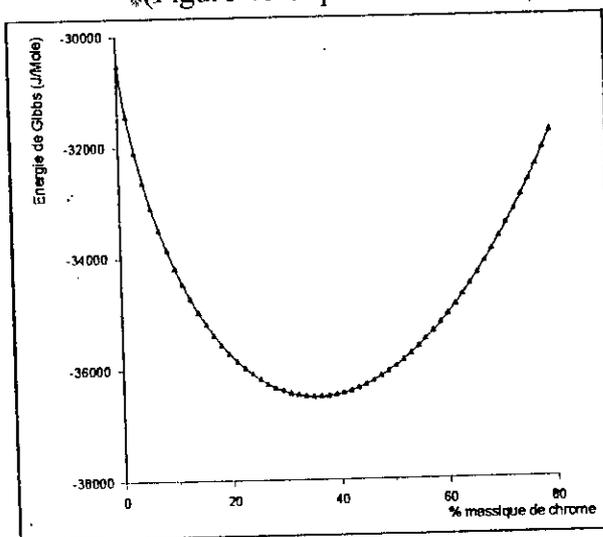
(Figure 46-a : phase ALPHA)



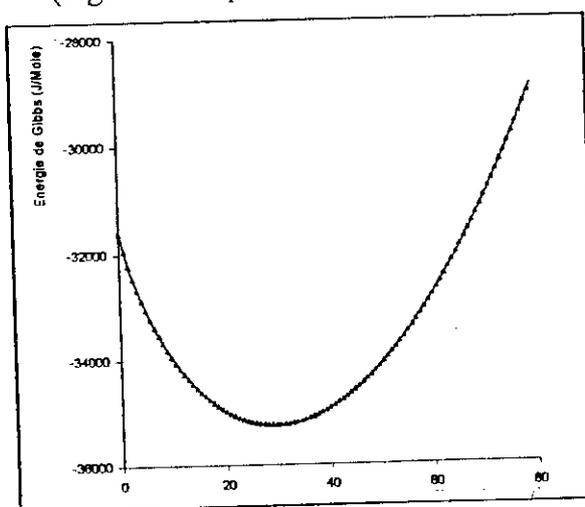
(Figure 46-b : phase GAMMA)



(Figure 46-c : phase GAMMA PRIME)



(Figure 46-d : phase EPSILONE)



(Figure 46-e : phase CrN)

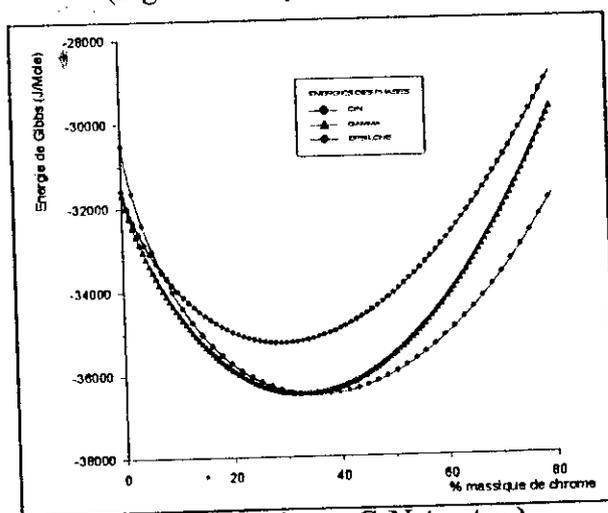
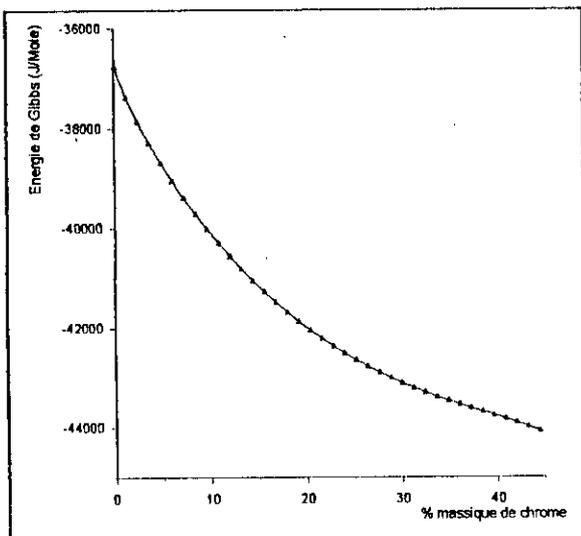
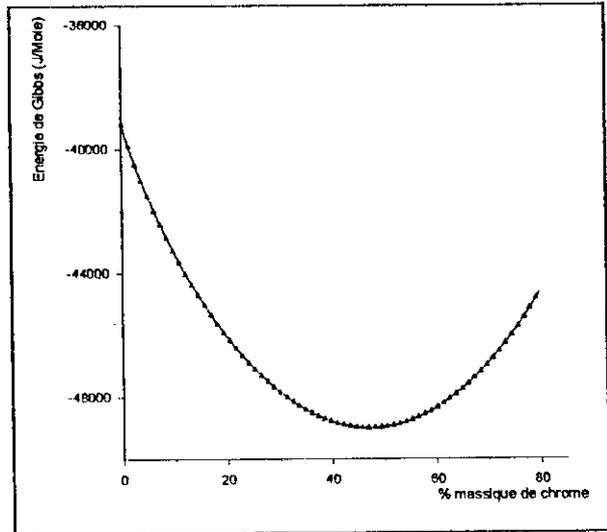
(Figure 46-f : phases CrN +  $\gamma$  +  $\epsilon$ )

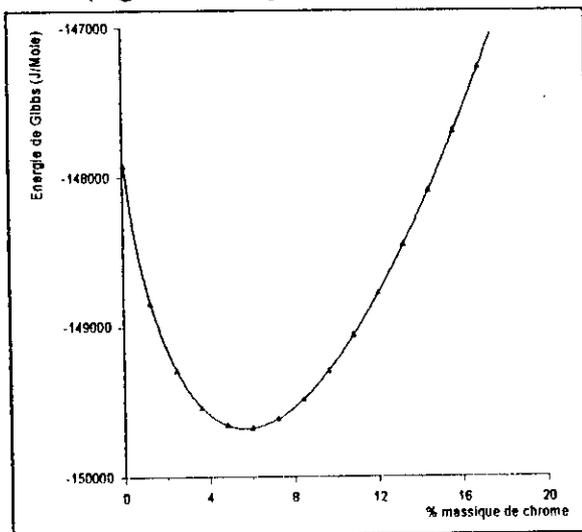
Figure 46 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux de chrome avec 0.1% d'azote.



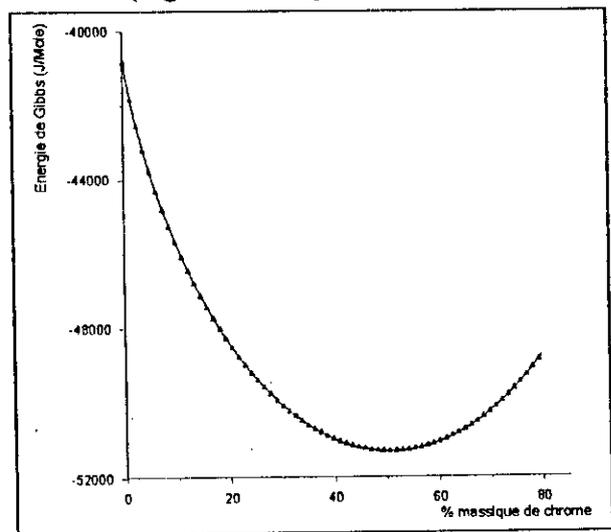
(Figure 47-a : phase ALPHA)



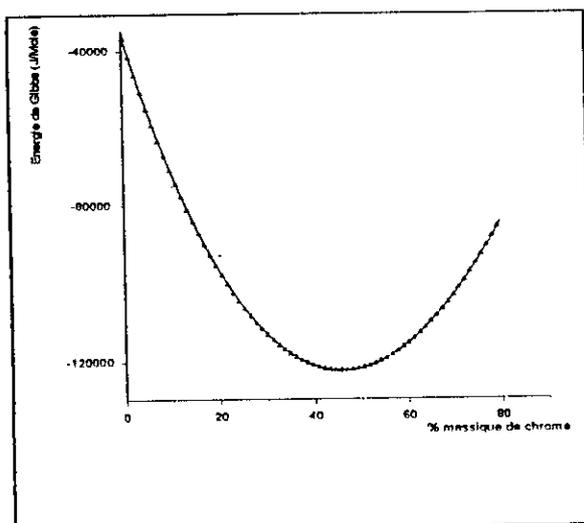
(Figure 47-b : phase GAMMA)



(Figure 47-c : phase GAMMA PRIME)



(Figure 47-d : phase EPSILONE)



(Figure 47-e : phase CrN)

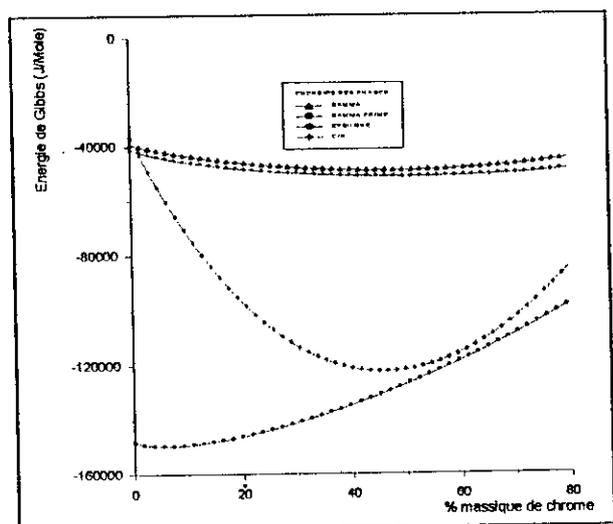
(Figure 47-f : phases CrN +  $\gamma$  +  $\epsilon$  +  $\gamma'$ )

Figure 47 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux de chrome avec 3% d'azote.

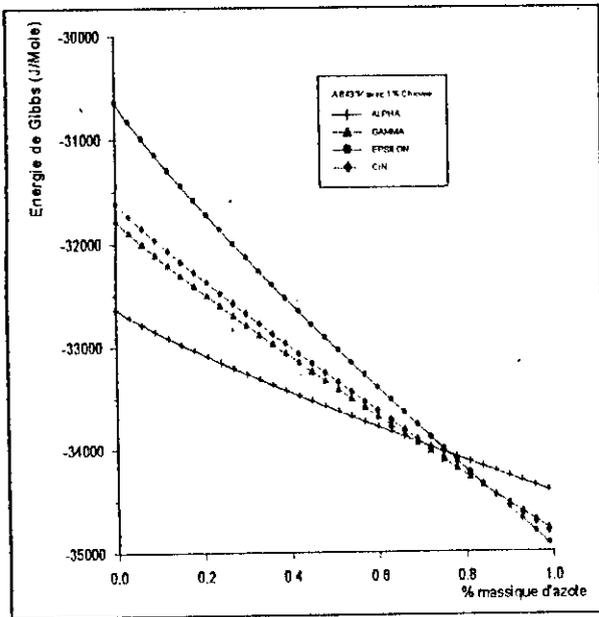
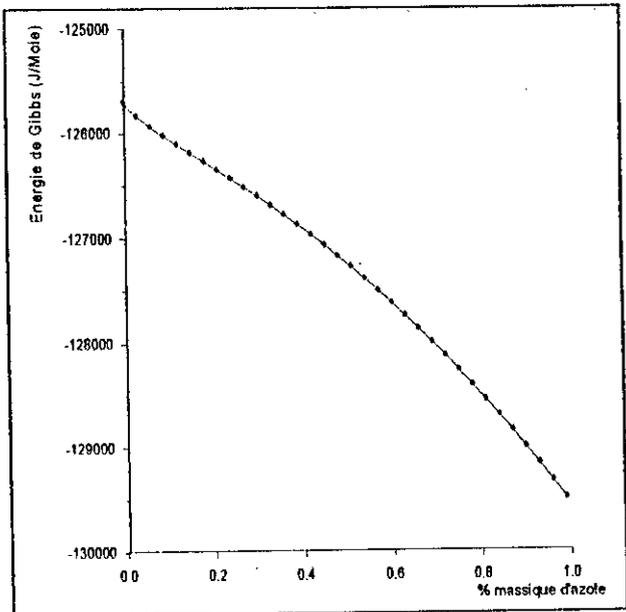
(Figure 48-a : Phases CrN +  $\gamma$  +  $\epsilon$  +  $\alpha$ )(Figure 48-b : Phase  $\gamma'$ )

Figure 48 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux d'azote avec 1% de chrome.

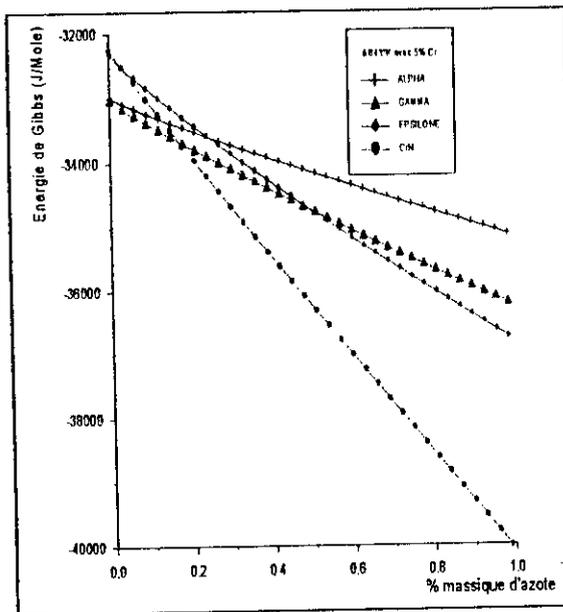
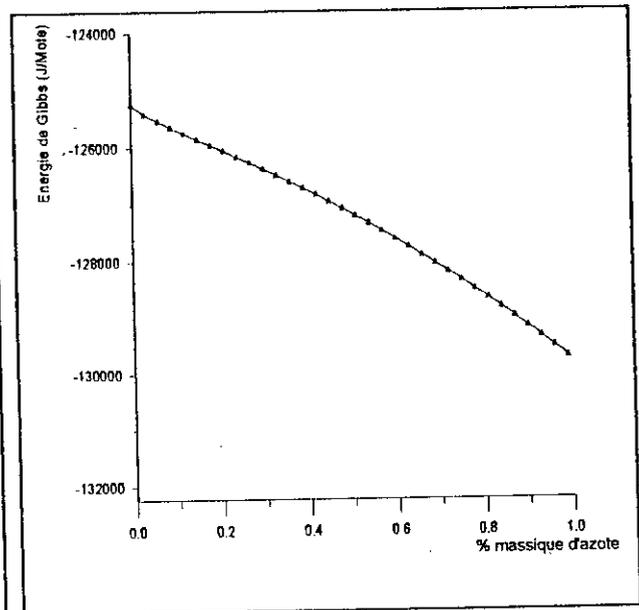
(Figure 49-a : Phases CrN +  $\gamma$  +  $\epsilon$  +  $\alpha$ )(Figure 49-b : Phase  $\gamma'$ )

Figure 49: Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux d'azote avec 5% de chrome.

#### **IV-1-1- Interprétation des résultats du système Fe-Cr-N :**

Le nitrure Gamma prime ( $\gamma'$ ) est toujours considéré comme étant une solution solide parfaitement idéale et entièrement stœchiométrique de formule  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Cela impliquerait en principe une solubilité nulle de tout élément d'addition dans cette phase chose qui nous permet d'affirmer qu'il n'y a aucun mélange et donc aucune énergie d'excès à adjoindre à cette phase. C'est cela la source du décalage remarqué de l'énergie de Gibbs de cette phase par rapport à toutes les autres.

La stabilité remarquable de la phase Alpha en dehors de son domaine d'existence est certainement inhérente aux choix des coefficients stœchiométriques. Certains auteurs proposent une stœchiométrie plus basse d'azote en argumentant par le fait que ce n'est pas tous les sites interstitiels du réseau qui sont occupés par l'azote mais seulement une certaine proportion. La prise en compte de la limite de solubilité expérimentale nous permettra de remonter à des coefficients stœchiométriques plus précis.

La perturbation de la stabilité de la ferrite par la présence de plus en plus importante du chrome peut s'expliquer par l'action qu'apporte ce dernier sur le potentiel d'azote favorisant de ce fait d'autres types d'interaction particulièrement Cr-N (figure 49). Cela a été déjà signalé par plusieurs auteurs [92,93].

L'existence simultanée très probable des phases ( $\alpha+\gamma+\epsilon$ ), ( $\alpha+\epsilon+\text{CrN}$ ) selon les conditions de traitement a été mise en relief par Staffan Hertzman [93] et K.Frisk [94].

#### **IV-1-2- Conclusion partielle :**

Une redéfinition de certains coefficients stœchiométriques s'impose. Toutefois, nous sommes parvenus à confirmer certaines évolutions déjà signalées et à calculer les énergies totales de Gibbs avec une précision remarquable. Par exemple, K.FRISK [59] indique une énergie de -42.6 KJ/Mole pour le CrN, alors que nos calculs donnent - 43 KJ/Mole (figure 42). Cela confirme que la démarche est bonne et cohérente et que les résultats seront d'autant plus meilleurs que les données sont plus affinées. Pour cela, il faudra redéfinir certains coefficients d'interaction à basses températures (<1000°k).

#### **IV-2- Cas du système Fe-Mo-N :**

Les énergies totales de Gibbs des phases ALPHA ( $\alpha$ ), GAMMA ( $\gamma$ ), GAMMA PRIME ( $\gamma'$ ), EPSILONE ( $\epsilon$ ), MoN et Mo<sub>2</sub>N ont été calculées en adoptant une configuration de deux sous-mailles où le fer et le molybdène occupent la première sous maille, l'azote et les sites interstitiels vacants (Va) la seconde. La phase GAMMA PRIME ( $\gamma'$ ) s'avère plus stable dans toutes les conditions choisies à une température de 843°k, c'est-à-dire 0.5 à 5% de molybdène à des taux massiques d'azote inférieurs à 0.1%.

Nous remarquons une grande proximité des énergies totales de Gibbs des phases  $\gamma$  et  $\epsilon$  à des températures proches de 1000°K (figures 50, 51, 52 et 53).

Le nitrure MoN s'avère être thermodynamiquement plus instable que Mo<sub>2</sub>N, chose en conformité avec nos résultats expérimentaux. La stabilité du nitrure Mo<sub>2</sub>N rivalise avec celle de la ferrite et la dépasse même vers 1000°K pour 5% Mo et 0.1%N (figure 53). Il est clairement établi que la température tend à stabiliser toutes les phases.

Les courbes portées les figures 54, 55, 56, et 57 représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs de chaque phase en fonction du taux de molybdène pour des taux d'azote de 0.05, 0.1 et 3% à 843°K.

La figure 55 atteste si bien de la stabilité relative de Mo<sub>2</sub>N par rapport à MoN et de la phase  $\alpha$  par rapport à la phase  $\gamma$  à 843°K quel que soit le taux du molybdène. La figure 56, quant à elle, montre l'instabilité de plus en plus accentuée de GAMMA PRIME ( $\gamma'$ ) à 843°K pour des taux d'azote et de molybdène croissants. Il en ressort des figures 54 et 57 une stabilisation

des phases (énergies de Gibbs plus petites) pour des taux d'azote croissants avec un déplacement des points d'équilibre maximum vers de plus hautes concentrations de molybdène. Cela se confirme sur les tracés de l'évolution des énergies de Gibbs en fonction du taux d'azote pour différentes concentrations en Molybdène (figure 58) avec une stabilisation plus marquée pour le  $\text{Mo}_2\text{N}$ .

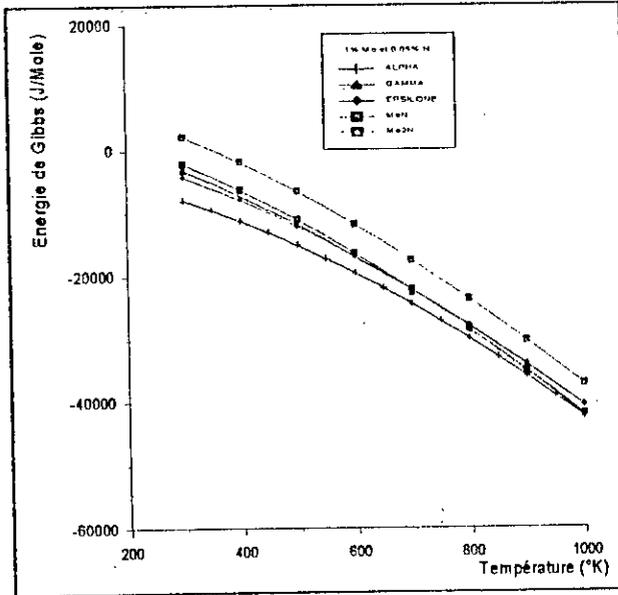
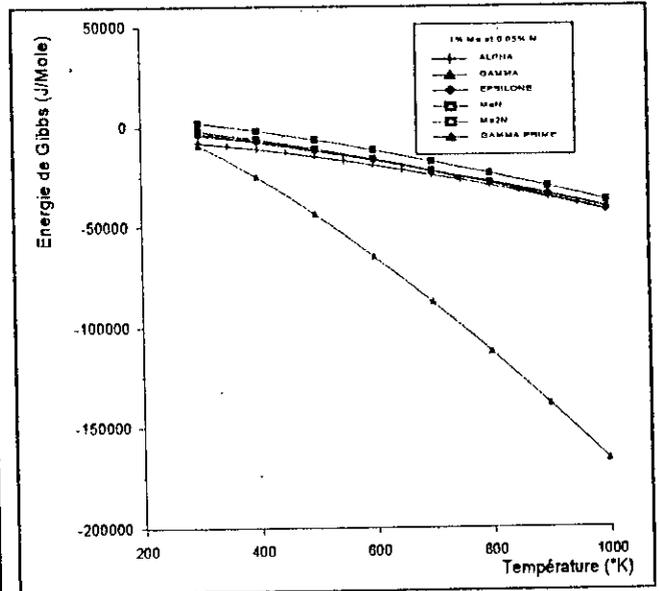
(Figure 50-a : sans  $\gamma'$ )(Figure 50-b : avec  $\gamma'$ )

Figure 50 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température avec 1% Mo et 0.05 %N.

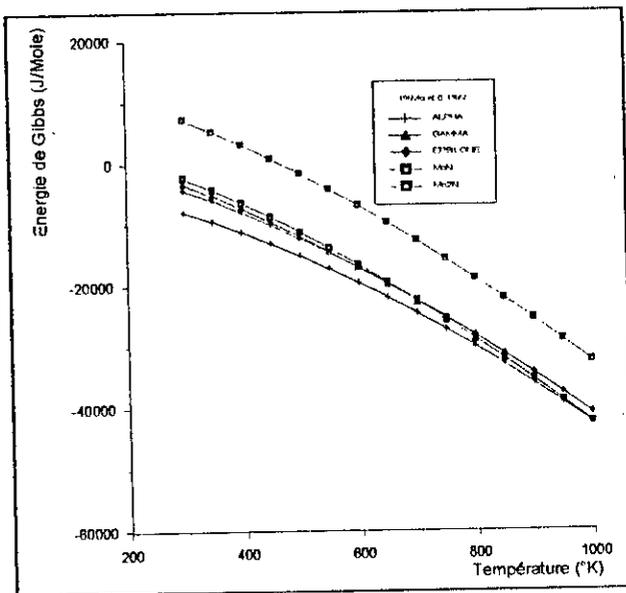
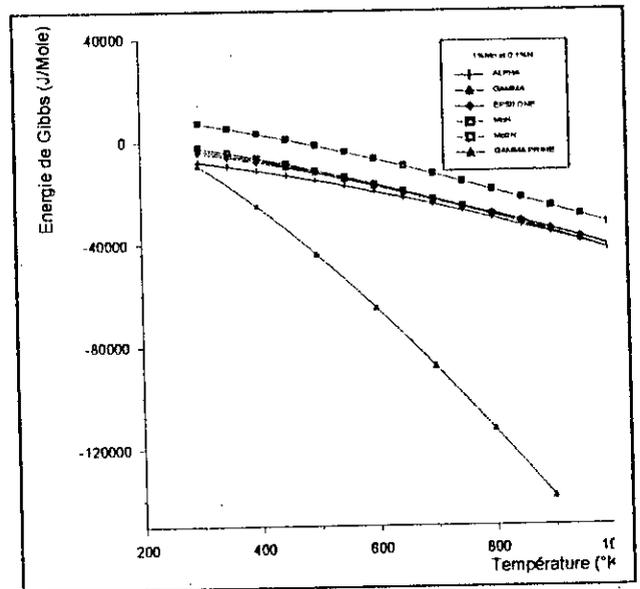
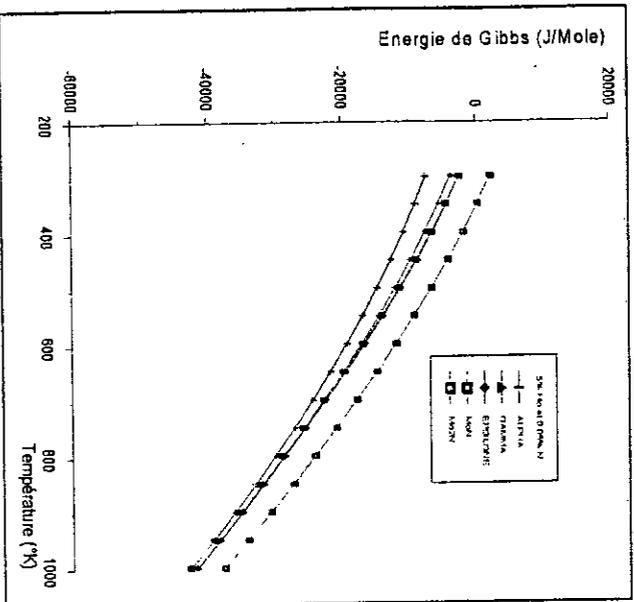
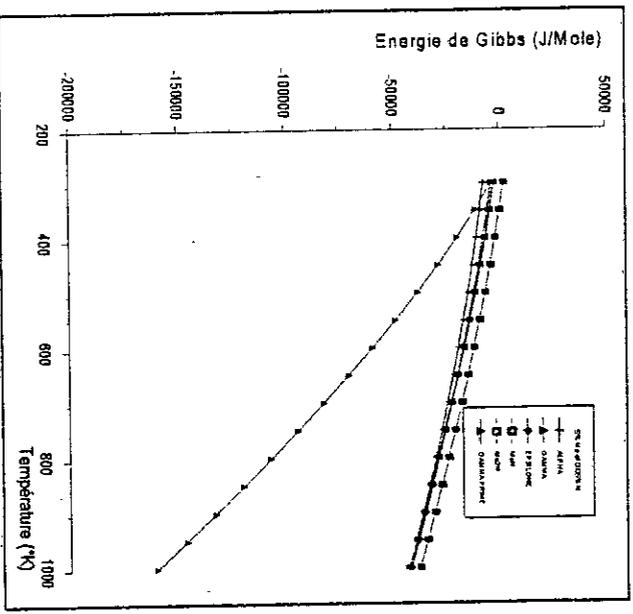
(Figure 51-a : sans  $\gamma'$ )(Figure 51-b : avec  $\gamma'$ )

Figure 51 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température avec 1% Mo et 0.1 %N.

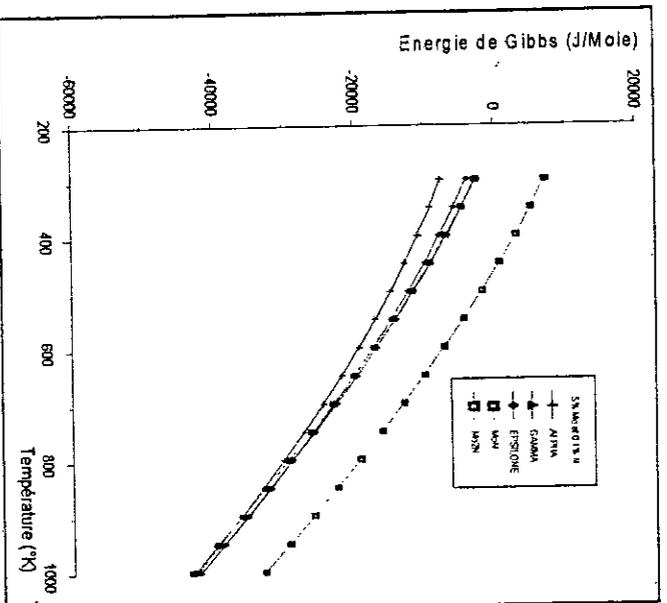


(Figure 52-a : sans  $\gamma'$  )

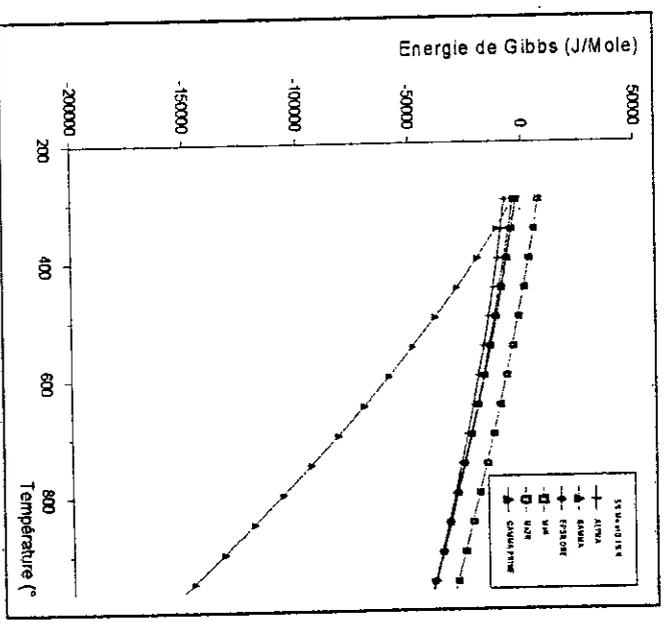


(Figure 52-b : avec  $\gamma'$  )

Figure 52 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température avec 5% Mo et 0.05 %N.

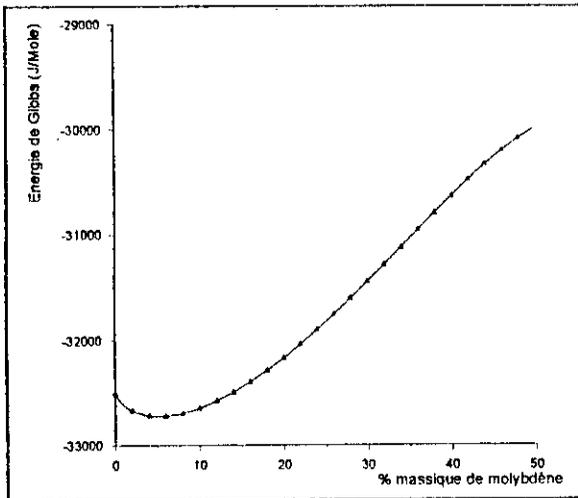


(Figure 53-a : sans  $\gamma'$  )

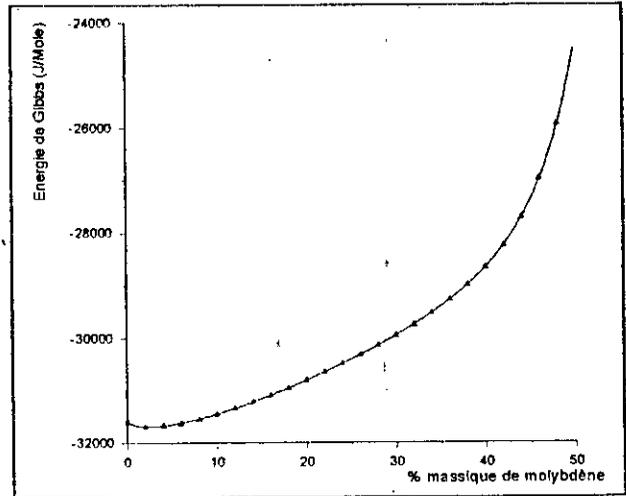


(Figure 53-b : avec  $\gamma'$  )

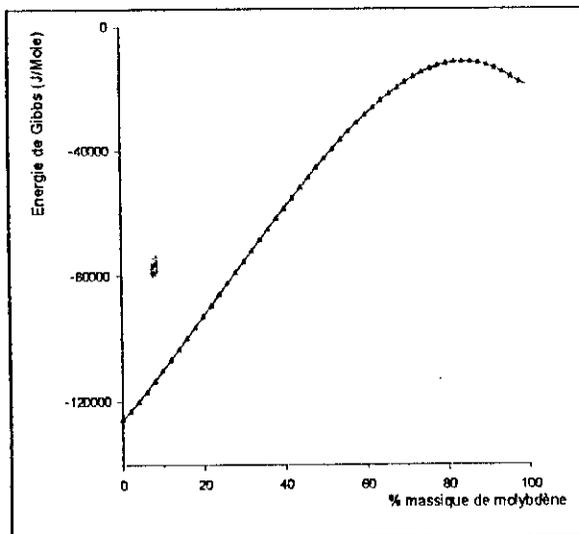
Figure 53 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température avec 5% Mo et 0.1 %N.



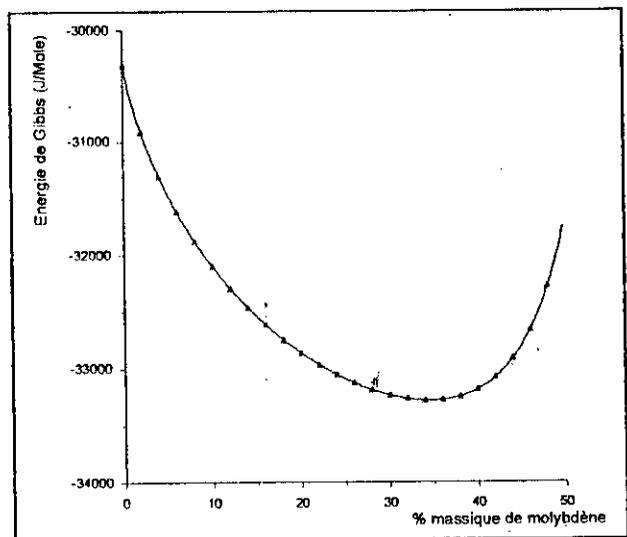
(Figure 54-a : phase ALPHA)



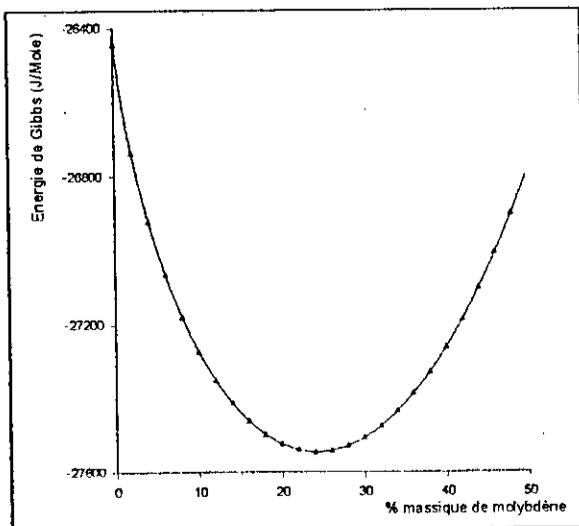
(Figure 54-b : phase GAMMA)



(Figure 54-c : phase GAMMA PRIME)



(Figure 54-d : phase EPSILONE)



(Figure 54-e : phase MoN)

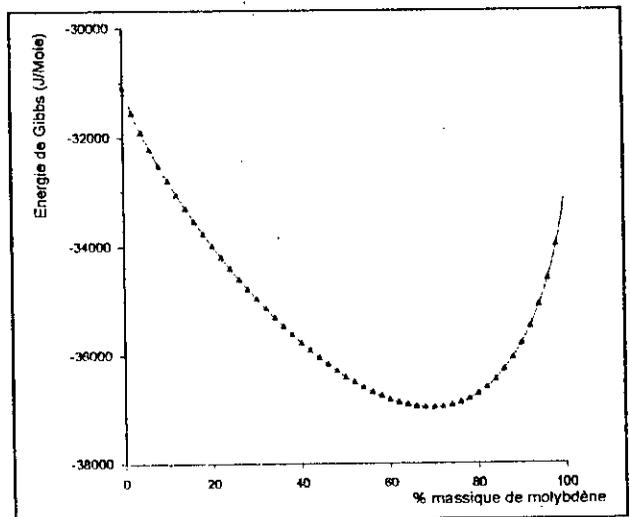
(Figure 54-f : phase Mo<sub>2</sub>N)

Figure 54 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux de molybdène avec 0.05% d'azote.

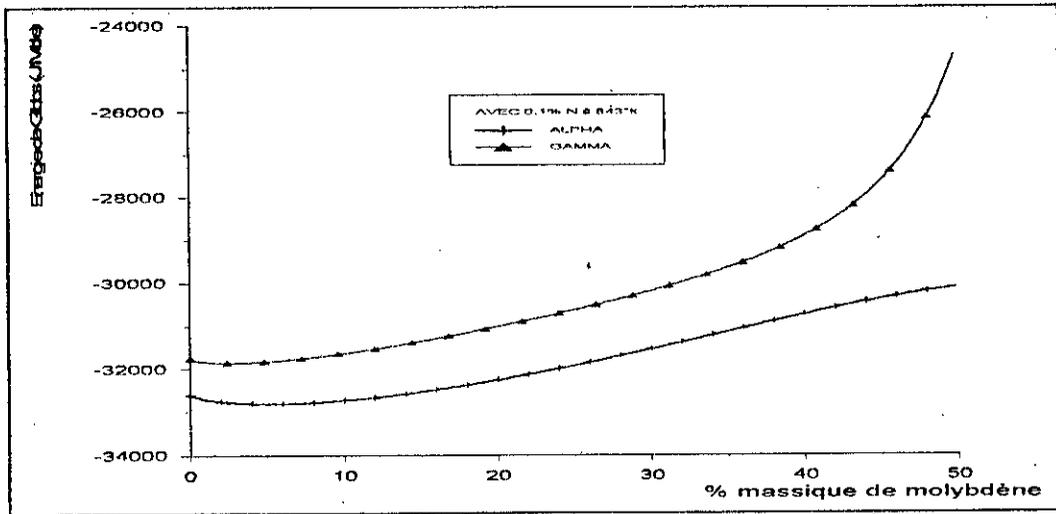
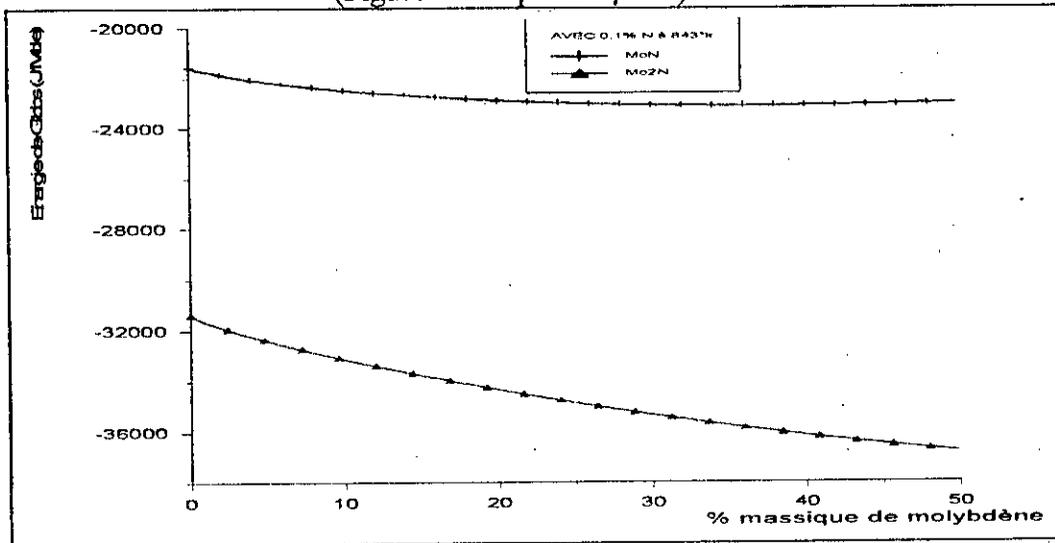
(Figure 55-a : phases  $\gamma + \alpha$ )(Figure 55-B : phases MoN + Mo<sub>2</sub>N)

Figure 55 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux de molybdène avec 0.1% d'azote.

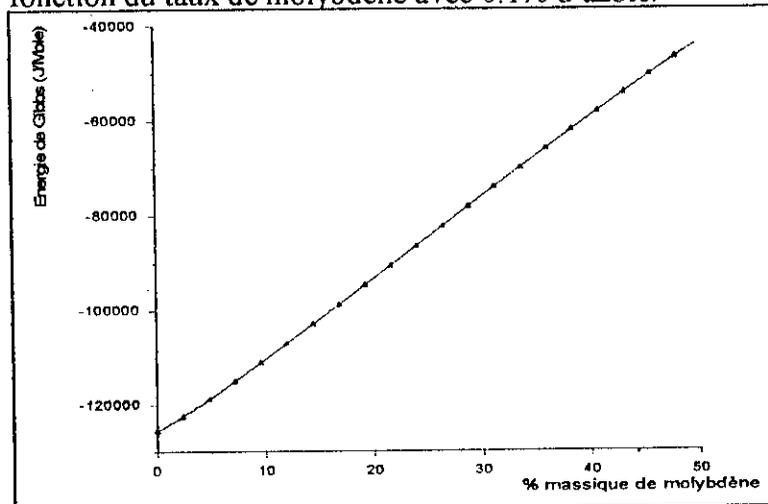
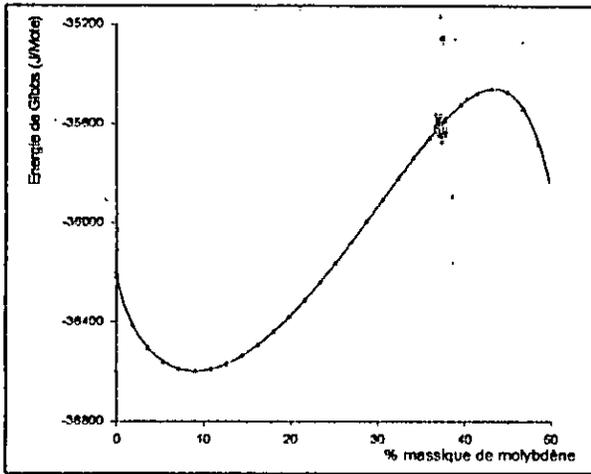
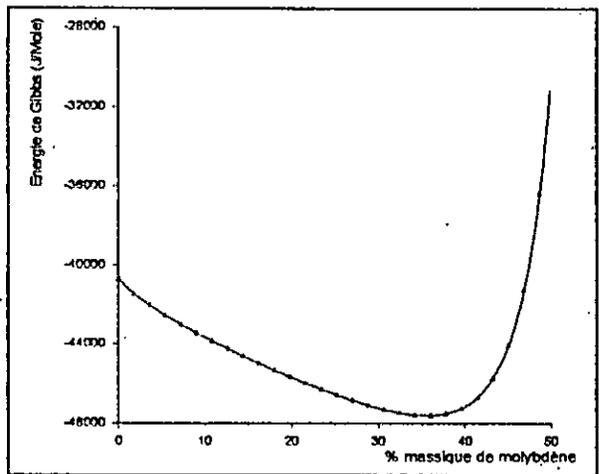


Figure 56 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs de la phase GAMMA PRIME ( $\gamma'$ ) en fonction du taux de Molybdène à 843°K avec 0.1% d'azote.

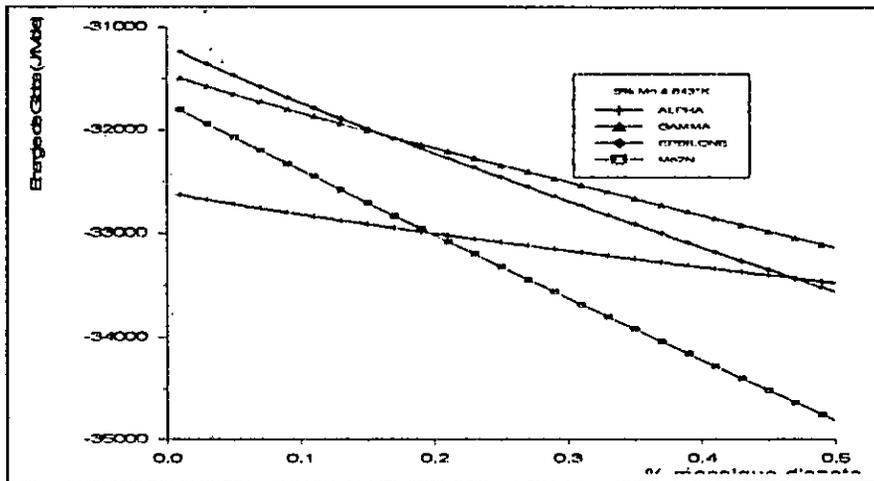


(Figure 57-a : phase ALPHA)

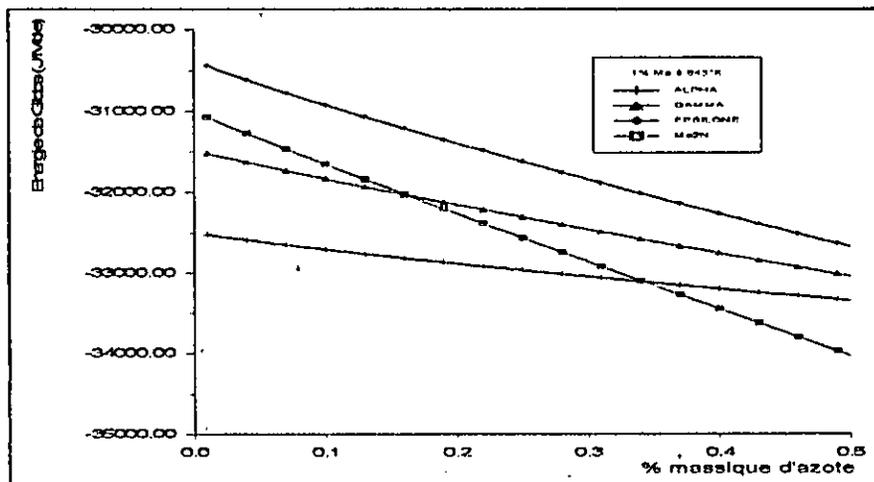


(Figure 57-b : phase EPSILONE)

Figure 57 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs à 843°K en fonction du taux de molybdène avec 3% d'azote.



(Figure 58-a : Pour 5%Mo à 843°K)



(Figure 58-b : Pour 1%Mo à 843°K)

Figure 58 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs à 843°K en fonction du taux d'azote avec respectivement 5 et 1% de molybdène..

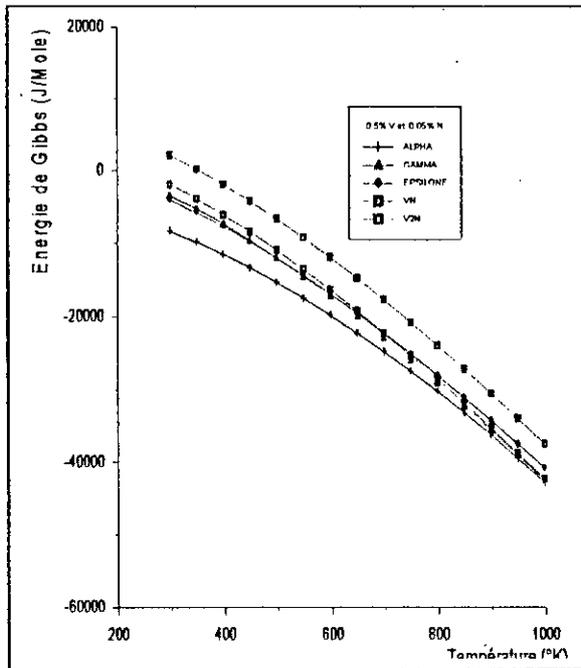
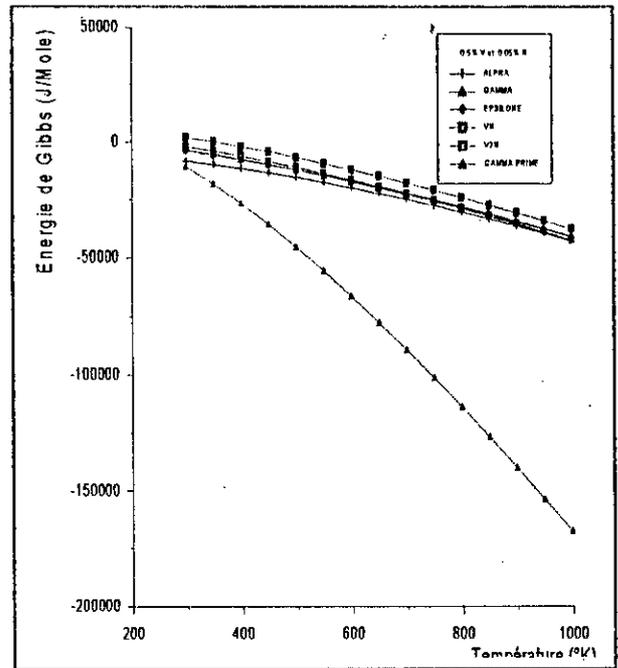
(Figure 59-a : sans  $\gamma'$ )(Figure 59-b : avec  $\gamma'$ )

Figure 59 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température avec 0.5% V et 0.05%N.

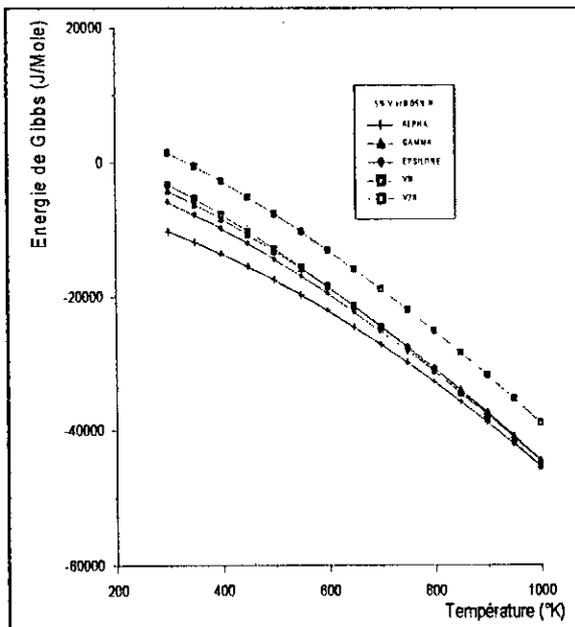
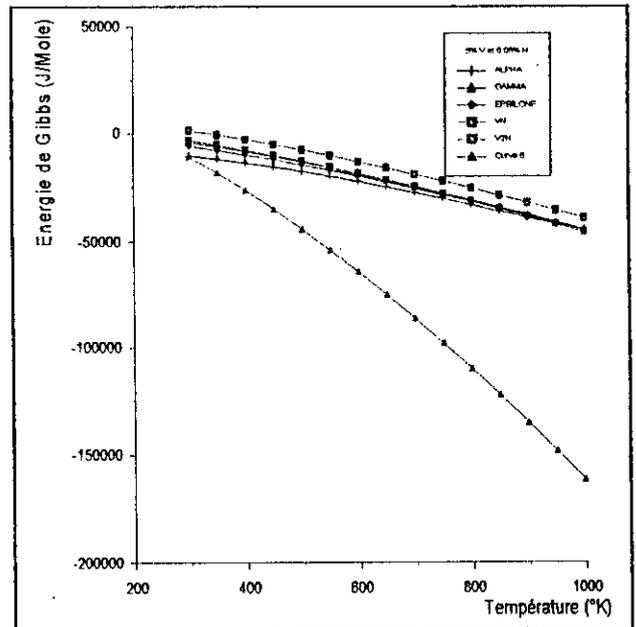
(Figure 60-a : sans  $\gamma'$ )(Figure 60-b : avec  $\gamma'$ )

Figure 60 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température avec 5% V et 0.05%N.

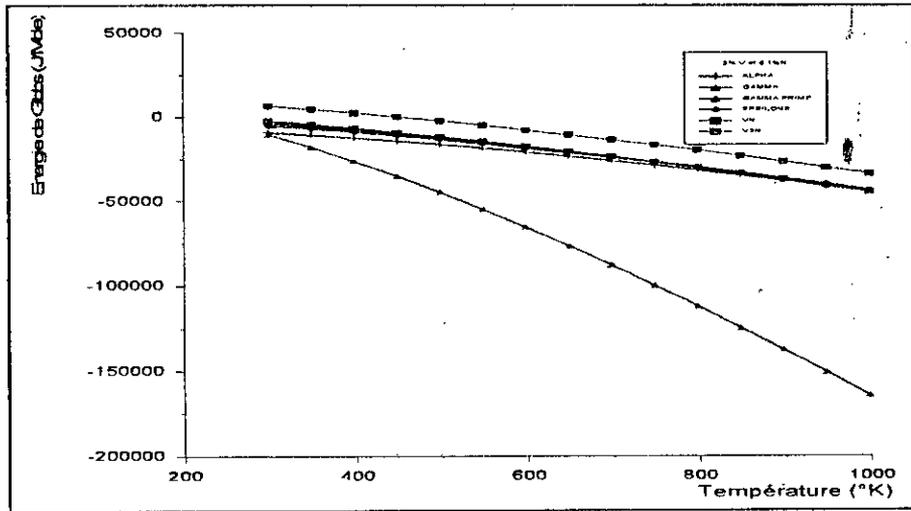
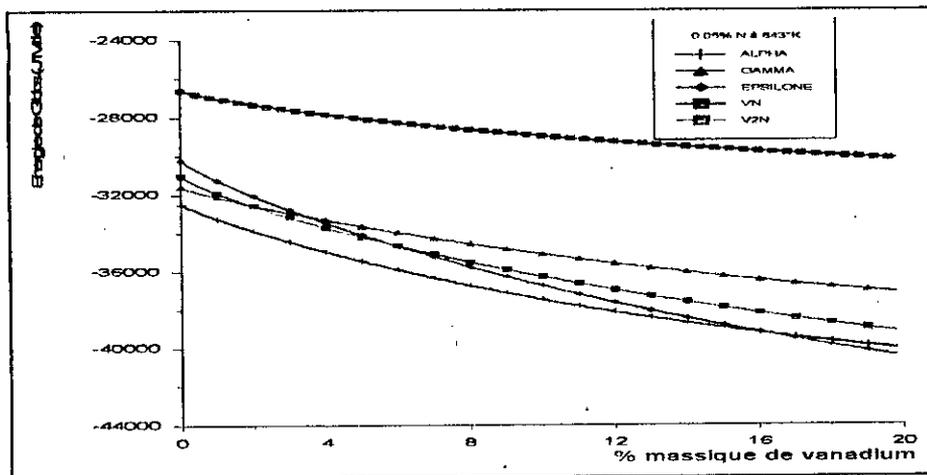
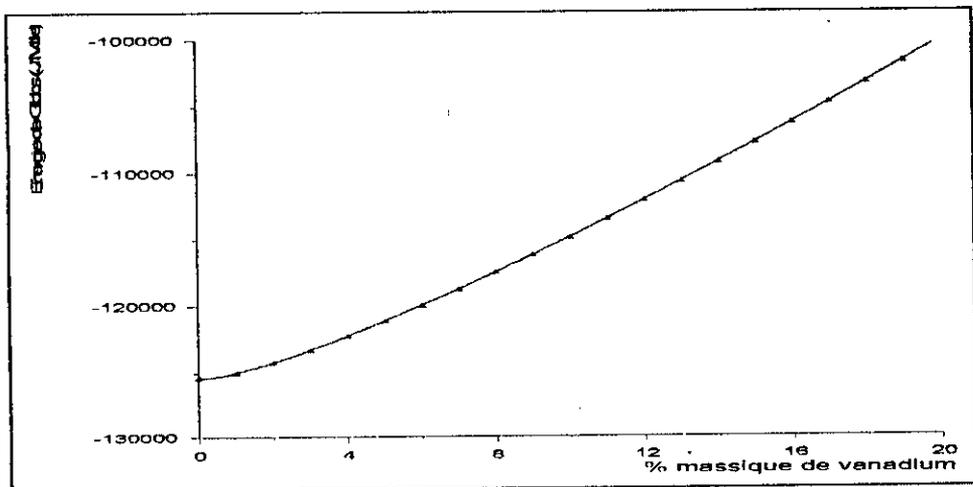


Figure 61 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases en fonction de la température avec 3% V et 0.1%N.



(Figure 62-a : phases :  $\gamma + \epsilon + \alpha + VN + V_2N$ )



(Figure 62-b : phase  $\gamma'$ )

Figure 62 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux de vanadium avec 0.05% d'azote.

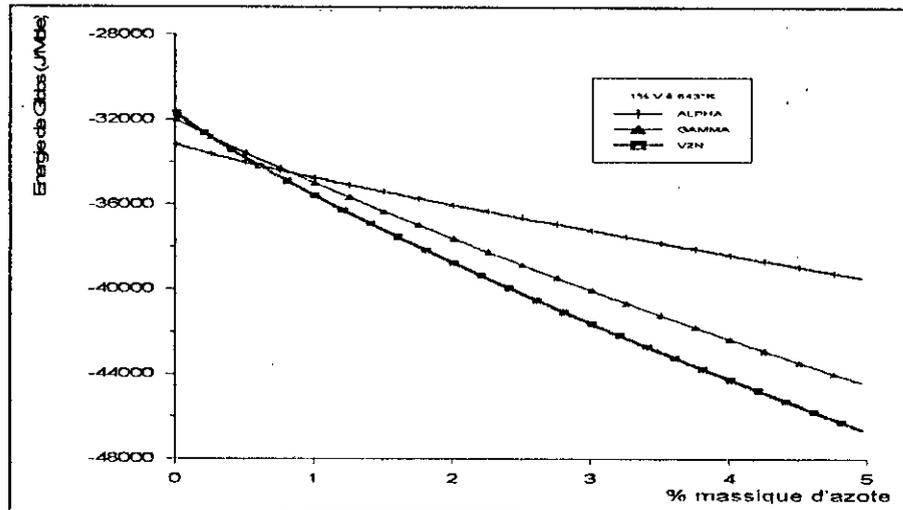
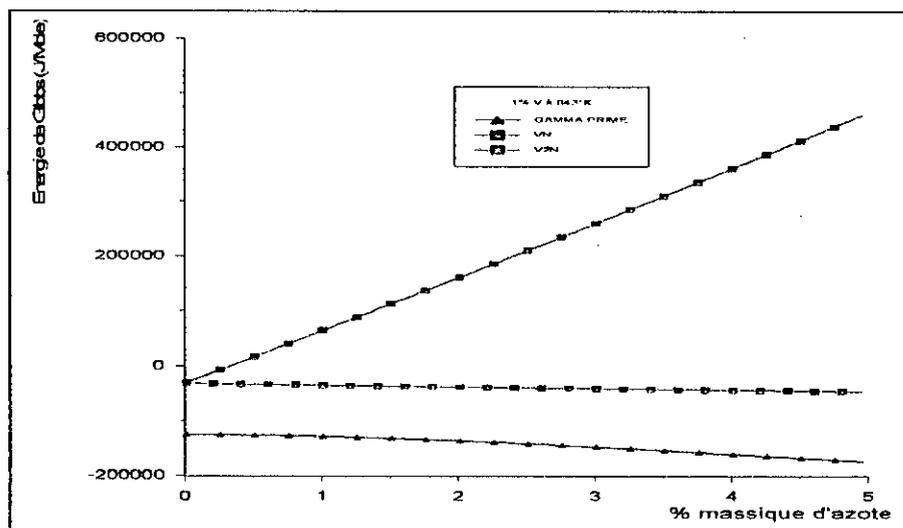
( Figure 63-a : phases :  $\gamma + \alpha + V_2N$  )( Figure 63-b : phases :  $\gamma' + VN + V_2N$  )

Figure 63 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843°K en fonction du taux d'azote avec 1% de vanadium.

#### IV-3-1- Interprétation des résultats du système Fe-V-N :

La stabilité excessive de GAMMA PRIME ( $\gamma'$ ) dans toutes les conditions est à mettre sur le compte d'une mauvaise définition de ses coefficients stœchiométriques. Néanmoins, on a noté une déstabilisation relative de cette phase par le vanadium suite à l'action alphagène de cet élément (ferritisant).

La présence de  $V_2N$  est signalée par certains auteurs [66] notamment à hautes températures. Sa présence indiquée par nos calculs à 843°K est due à notre sens aux coefficients d'interaction utilisés. En effet, ceux-là ont été définis à hautes températures alors que notre température de travail était de 570°C (843°K).

#### IV-3-2- Conclusion partielle :

Une fois de plus, les énergies calculées sont dans la marge indiquée par P.PaPon. Néanmoins la prise en considération de certains aspects de solubilité limite et la redéfinition des coefficients d'interaction à des températures inférieures à 1000°K sont indispensables quand il s'agit de bien affiner les résultats.

## - CONCLUSION GENERALE :

La contribution apportée par notre travail à l'analyse de la nitruration des alliages binaires synthétiques Fer-Chrome, Fer-Molybdène et Fer-Vanadium revêt d'une double importance.

D'un côté, nous avons montré qu'il était tout à fait possible de prédire la configuration microstructurale multicouche qui allait résulter de la nitruration gazeuse de ces alliages avec une précision très remarquable en utilisant un modèle analytique issu de la résolution de l'équation de Fick régissant tout processus diffusionnel.

D'un autre côté, nous sommes parvenus à quantifier la stabilité relative des phases prévues dans chaque système en fonction de la température de traitement, des taux d'azote ou des éléments d'addition, particulièrement dans le cas des alliages binaires Fe-Cr et Fe-Mo nitrurés. En outre, la comparaison de nos résultats avec ceux de plusieurs chercheurs pionniers du domaine de la modélisation thermodynamique nous a permis de confirmer leur exactitude.

Les quelques écarts remarquables pourront toutefois être résorbés en procédant, comme recommandé, à la redéfinition de certains coefficients d'interaction à moyennes températures et au calcul des coefficients stœchiométriques à la lumière des limites de solubilité expérimentalement établies de l'azote dans chaque phase.

Une fois affinés, ces résultats seront d'un apport réel et capital pour la compréhension des phénomènes réactionnels observés dans le cas des aciers CDV, leur maîtrise et leur asservissement pour une qualité meilleure du matériau nitruré.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] - A.CONSTANT, G.HENRY, J.C.CHARBONNIER.  
Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques et thermochimiques des aciers.  
PYC édition, (1992).
- [2] - Groupe de travail CETIM. Projet de norme NFA 02-051.  
Les traitements de nitruration et nitrocarburation des pièces mécaniques et outillages en acier. Journée ATTT-OTUA-CETIM Nitruration des outillages de forge à chaud  
Ed.CETIM, (07/02/1991).
- [3] - J.L.MURRAY.  
ASM – (1986).
- [4] - H.MICHEL.  
Nitruration des surfaces métalliques- journée d'études Cléron 87.  
Les éditions de physique, pp. 465 – 486, (juin 1988).
- [5] - H.MICHEL, M.GANTOIS.  
Mécanismes de la nitruration des alliages ferreux et perspectives d'évolution des Procédés de traitement.  
Journée ATTT « la nitruration », Paris (17/12/1993).
- [6] - D. GHIGLIOUNE, C. LEROUY, C. TOURNIER.  
Pratique des traitements thermochimiques : Nitruration, nitrocarburation et dérivés.  
Techniques de l'ingénieur M4 – 1227, pp.1-44.
- [7] - C.LEROUX, BORRON, BLOIS, DAJOUX, FAURE, FOREST, FRADE, THELISSON.  
La nitruration des outillages de forge à chaud.  
Recueil de conférences, CETIM, pp. 50-110, (1995).
- [8] - J.P. PEYRE, C.TOURNIER.  
Les nitrurations.  
CETIM information , N° 74.
- [9] - D. GANGULI, M. CHATTERJEE, K.LUWER.  
Ceramic powder préparation.  
Academic publishers , pp.160, Boston / dordrecht / london-(1997).
- [10] - M.COFENTE, H.MICHEL, Y.POURPIX  
Mise au point d'aciers économiques aptes à la nitruration.  
pp. 67-72, Revue traitement thermique 197, (1985).
- [11] - H.MICHEL, A.VIOLA, C.LEROY, M.GANTOIS, B.CLEMENT, T.CAPRA  
Etude microstructurale et caractérisation mécanique des fontes G.S ferritiques ou perlitiques à haute teneur en silicium nitrurées sous plasma N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>.  
ATTT90, pp.150-170, PYC Edition, (1990).

- [12] - J. M. DORLOT, J. P. BAÏLON , J. MASOUNANE.  
Des Matériaux.  
Edition de l'école polytechnique de Montréal, 2<sup>ème</sup> édition , (1986).
- [13] - B.J.LIGHTFOOT, D.H.JACK  
Kinetics of nitriding with and without white layers formation heat treatment.  
Met .Soc, 73, pp.59-65, (1975).
- [14] - J.MONGIS, C.TOURNIER, F.LECROISEY  
Les mécanismes généraux de durcissement des aciers.  
CETIM – Information, N°99, (février 1987).
- [15] - M. COFENTE.  
Etude physico-chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés.  
Thèse université de Nancy, (octobre 1976).
- [16] - H.MICHEL.  
Mise au point métallurgique de traitements thermochimiques par bombardement ionique appliqués aux aciers utilisés en construction mécanique pour la fabrication des outils de découpage - emboutissage et des engrenages.  
Contrat CETIM, Etude DUBUS , JPP N° 477 4121.
- [17] - Conseils pour le traitement thermique des aciers à outils.  
Collection ATS OTUA – (1983).
- [18] - C.TOURNIER.  
Les traitements thermiques de relaxation (à paraître).
- [19] - Y.ADDA, J.M.DUPOUY, J.PHILIBERT, Y.QUERE.  
Eléments de métallurgie physique : Diffusion – Transformations, tome 4.  
INSTN, (1990).
- [20] - L.S. DARKEN  
Trans. A.I.M.E., 175, 184, (1948).
- [21] - Ibid. , 180, 430, (1949).
- [22] – Y.ADDA, J. PHILIBERT.  
La diffusion dans les solides, tome 2.  
PUF, (1966).
- [23] - J.BURKE  
La cinétique des changements de phases dans les métaux.  
pp.1-100, Masson et compagnie éditeurs, (1968).
- [24] – G. ZAMBELLI, L. VINCENT.  
Matériaux et contacts : une approche tribologique.  
Presses polytechniques et universitaires Romandes, CH –1015, Lausanne (1998).

- [25] - M.E.SIKORSKI.  
Jal.Basic Eng ( Trans, ASME ) 6 , P279, (1963).
- [26] - M.E.SIKORSKI.  
wear 7, p144, (1964).
- [27] - Glossary of terms and définitions in the field of friction.  
Organisation for economic cooperation and development, (OCDE ).
- [28] - A.J.W. MOORE , Mc.G.Tegart.  
Proc.Roy.Soc.A.212 , p452, (1952).
- [29] - L.PONS.  
Rev.Métall. 10, p863, (1962).
- [30] - J.J.CAUBET.  
Les traitements de surface contre l'usure.  
Dunod, Paris (1968).
- [31] - T.SAADA.  
Future direction of research in wear and resistant wear materials. New directions in  
lubrification materials, wear and surface interactions.  
Noyes publication, (1985).
- [32] - L.HADDOUR.  
Comportement au frottement d'un multimatériau type 35CD4 / 75E / 55E - 65E  
réalisé par Projection thermique.  
Thèse de Magister ,ENP, (1995).
- [33] - J.R. WHITEHEAD.  
Surface deformation and friction of metal at light loads.  
Proc.Roy.soc london, A, 201, pp. 109 – 124, (1950).
- [34] - F.P.BOWDEN, D.TABOR.  
Friction and lubrication of solids.  
Part I , clarendon press, Oxford, Paperback edition, (1986).
- [35] - N.CARTIER, B .LOICHON , J.P.FARJANDON.  
Contribution à l'étude du comportement en frottement des céramiques.  
Journées matériaux, accueil, tome III, céramique 25-26-(Sept 1984).
- [36] - J.T.BURWELL, C.D.STRANG.  
On the empirical law of adhésive wear.  
J. appl.phys 23, pp. 8-28, (1952).
- [37] - S.JAHAMIR, N.P. SUHAND, N.SAKA.  
On the wear mecanism and the wear équations in fundamentals of tribology.  
Eds MIT press, Cambridge , pp. 455-467, (1980).

- [38] - D.GOD FREY.  
Diagnosis of wear mechanisms, in wear control handbook.  
M.B Peterson, W.O.Winer Eds ASME, New York, pp. 455-467, (1980).
- [39] - S.L.RICE.  
A review of wear mechanisms and related topics.  
In ibid, pp. 469-476.
- [40] - Din 50320 Verschleiß, Begriffe, analyse von verschleiß vorgängen  
Gliederung des verschleiß gebietes. Beuth verlag, Berlin (1979).
- [41] - S.L.RICE.  
In fundamentals of tribology.  
Eds N.P.Sun, N.Saka, Mit press, Cambridge mass, pp. 469-476, (1980).
- [42] - D.BOUKROUNE.  
Etude du comportement en frottement des traitements de surface réalisés par  
chromage dur et nitruration liquide.  
Thèse de magister, ENP, (1998).
- [43] - M.J.MURAY, P.J.MUTTON, J.D.WATSON.  
Jour.of.Lubr, technol 104, pp. 9-16, (1982).
- [44] - E.RABINOWCZ.  
Fifty years on tribo.  
London pp. 197-203, (1987).
- [45] - A.STORK, G.GREVILLOT.  
Génie des procédés.  
Technique et documentation, pp. 230-232, Lavoisier, (1993).
- [46] - P.PAPON, J.LEBLOND.  
Thermodynamique des états de la matière.  
Paris, Herman, (1990).
- [47] - Y.ADDA, J.M.DUPOUY, J.PHILIBERT, Y.QUERE.  
Elément de métallurgie physique, tome4 : diffusion – transformations.  
INSTN, pp. 911-1309, (1990).
- [48] - M.FEIDT.  
Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés.  
pp.1-467, Lavoisier, (1987).
- [49] - R.KLING.  
Thermodynamique générale et applications.  
Technip, Paris, p 375, (1967).

- [50] - J.BARRALIS, G.MAEDER.  
Précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés et normalisation.  
5<sup>ème</sup> édition, Nathan, (1990).
- [51] - B.THADDEUS, J.L.MURRAY, L.H.BENNETT, H.BAKER.  
Binary alloy phase diagrams, tome 1.  
Library of congress cataloging in publication DATA, USA (1986).
- [52] - A.F. GUILLERMET.  
Bull. Alloy.ph.diagr.  
vol 3, pp. 359-67, (1984).
- [53] - B.THADDEUS, J.L.MURRAY, L.H.BENETT, H.BAKER.  
Binary alloy phase diagrams, tome 2.  
Library of congress cataloging, publication DATA, USA (1986).
- [54] - S.MRIDHA, D.H.JACK.  
Etching techniques for nitrated irons and steels.  
Metallography, 15, 163-175, (1982).
- [55] - M.CARTIER.  
Nouveaux revêtements anti-usure à base de nitrures de chrome, Propriétés et applications.
- [56] - KARIN 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).
- [57] - M.CHARBONNIER, M.ROMAND, A.ROCHE, J.P.TERRAT.  
Advances in X ray analysis.  
35, (1992).
- [58] - N.BENRABIA.  
Optimisation des paramètres de nitruration. Influence des éléments d'addition, modélisation et calculs thermodynamiques.  
Thèse de Magister, 128 p, ENP, (Mai 1998).
- [59] - K. FRISK.  
A thermodynamic evaluation of Cr-N, Fe -N, Mo-N and Cr- Mo -N systems.  
CALPHAD. Vol 15, N°1 , pp.79-106, USA (1991).
- [60] - H.JEHN, P. ETTMAYER.  
High Temp - High Pressures.  
3, pp. 553, (1971).
- [61] - J.H.DRIVER.  
The electron and field ion metallography of zones in nitrated Fe-Mo alloys.  
Acta metallurgica ,V21, pp. 1139-1149, (1973) .

- [62] - M.A.CISNEROS GUERRERO.  
Thèse ,INP, France (1984) .
- [63] - M.POPE, P. GRIEVESON, K.H. JACK.  
Nitride précipitation in ferritic Iron-Vanadium alloys.  
Scandinavian journal of metallurgy 2, pp. 29-34, (1973).
- [64] - Yu. M.LAKHTIN.  
Structure and proprieties of nitrated binary Fe-Al, Fe-V, Fe-Ti alloys Chemicothermal treatment.  
Translated from metallovedenie itermichesk aya obrabotka metallov, N°1, pp. 2-7, (1977).
- [65] - O.E. ATASOY.  
The effect of nitrogen potentiel on the coarsening kinetics of VN precipitates.  
Metallurgical Transactions A, Vol. 14a, pp. 379 -384, (1983) .
- [66] - H.OHTANI, M.HILLERT.  
A thermodynamic assessment of the Fe-N-V system.  
CALPHAD vol 15, N°1, pp. 25-39, USA (1991).
- [67] - N.K.BALLIGER, R.W.K.HONEYCOMBE.  
Coarsing of vanadium carbide, carbonitride and nitride in low-alloy steels.  
Metal science, pp. 121-133, (April 1980).
- [68] - R. DAUTRAY, J-L. LIONS.  
Analyse mathématique et calcul numérique, tome 8.  
Masson, Paris (1984).
- [69] - L.TORCHANE, PH.BILGER, J.DUCLY, 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).
- [70] - M.HILLERT, L.I. STAFFANSSON.  
The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts.  
Acta Chemica Scandinavica, N°10, pp. 3618-3626, (1970).
- [71] - 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  $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  et  $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$  ∇.  
Thèse de doctorat INPL, école des mines de Nancy, (1994).
- [72] - M.A.J.SOMERS, E.J.MITTEMEIJER.  
Layer growth kinetics of the gaseous nitriding of pure iron : Evaluation of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides.  
Metallurgical and Materials Transactions A, 26A, pp. 57-74, (1995).

- [73] - R.FORTUNIER, J.B.LEBLOND, D.PONT, J.M.BERGHEAU.  
Récents développements dans la simulation numérique des traitements  
thermochimiques des aciers.  
ATTT 94, PYC édition, pp. 375-383, (1994) .
- [74] - Y.SUN, T.BELL.  
Modelling of plasma nitriding of low alloy steels.  
Surface Engineering 11-2, pp.146-148, (1995).
- [75] - S.BOCKEL, E.HESS, T.BELMONTE, D.ABLITZER, H.MICHEL.  
Modélisation de la croissance des couches de nitrures de fer au cours de la nitruration  
de substrats en fer pur.  
La revue de métallurgie - CIT/science et génie des matériaux, pp. 651-658, (1998).
- [76] - J.CRANK.  
The mathematics of diffusion.  
Oxford science publications, second édition, Oxford University press, (1975).
- [77] - L.TORCHANE, P. BILGER, J.DUCLY, M.GANTOIS.  
Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system.  
Metallurgical and materials transactions A, 27A , pp. 1823-1835, (1996).
- [78] - F.D.RICHARDSSON.  
J.I.S.I, 175, 33, (1953).
- [79] - M.HILLERT, T.WADA, H.WADA.  
J.I.S.I, 205, 539, (1967).
- [80] - T.FORLAND.  
Norg.Tek. Vetenska psa kad.ser.2, N°.4, (1957).
- [81] - H.FLOOD, T.FORLAND, K.Z.GRJOTHEIM.  
Anorg.allgem.chem.276, 289, (1954).
- [82] - M.BLANDER, S.J.YOSIM.  
J.Chem.Phys.39, 2610, (1963).
- [83] - M.HILLERT.  
Thermodynamic modelling of phase diagrams, a call for increased generality  
Computer modelling of phase diagrams, conference proceedings.  
The metallurgical society of AIME, Toronto, Canada (1985).
- [84] - B.SUNDMAN, J.AGREN.  
A regular solution model for phases with several components and sublattices,  
suitable for computer applications.  
J.Phys.Chem.Solids, Vol42, 297-301, (1981).

- [85] - M.TEMKIN.  
Acta Phys. Chem., USSR 20, 411, (1945).
- [86] – K. FRISK, B. UHRENIUS.  
An experimental study and thermodynamic calculations of phase equilibria in the Fe-Mo-C-N system.  
Metallurgical and materials transactions A, Vol.27A, pp. 2869-2880, (1996).
- [87] - G.BERANGER, F.DUFFAUT, J.MORLET, J.F.TIERS.  
Les alliages de fer et de nickel.  
Lavoisier technique et documentation, pp. 148-152, (1996).
- [88] - O.REDLICH, A.D.KISTER.  
Ing. Eng.Chem, 40, 345, (1949).
- [89] - W.KURZ, J.P.MERCIER, G.ZAMBELLI.  
Traité des matériaux : Introduction à la science des matériaux, tome 1.  
Presses polytechniques et universitaires Romandes, 2<sup>ème</sup> édition, pp. 330-334, (1995).
- [90] - M.HILLERT, M.JARL.  
A model for alloying effects in ferromagnetic metals.  
CALPHAD, vol 2, N°3, pp. 227-238, (1978).
- [91] – K. FRISK.  
An experimental and theoretical study of the phase equilibria in the Fe-Mo-Ni system.  
Metallurgical transactions A, volume 23A, pp. 639-649, (1992).
- [92] - B.MORTIMER, P.GRIEVESON, K.H.JACK.  
Précipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium.  
Scandinavian Journal of Metallurgy, 1, pp.203-209, (1972).
- [93] - S.HERTZMAN, M.JARL.  
A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system.  
Metallurgical transactions A, volume 18A, pp. 1745-1752, (1987).
- [94] - K.FRISK.  
A thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system.  
Metallurgical Transactions A, volume 21A, pp. 2477-2488, (1990).

## ANNEXE 1 : LE DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER - AZOTE

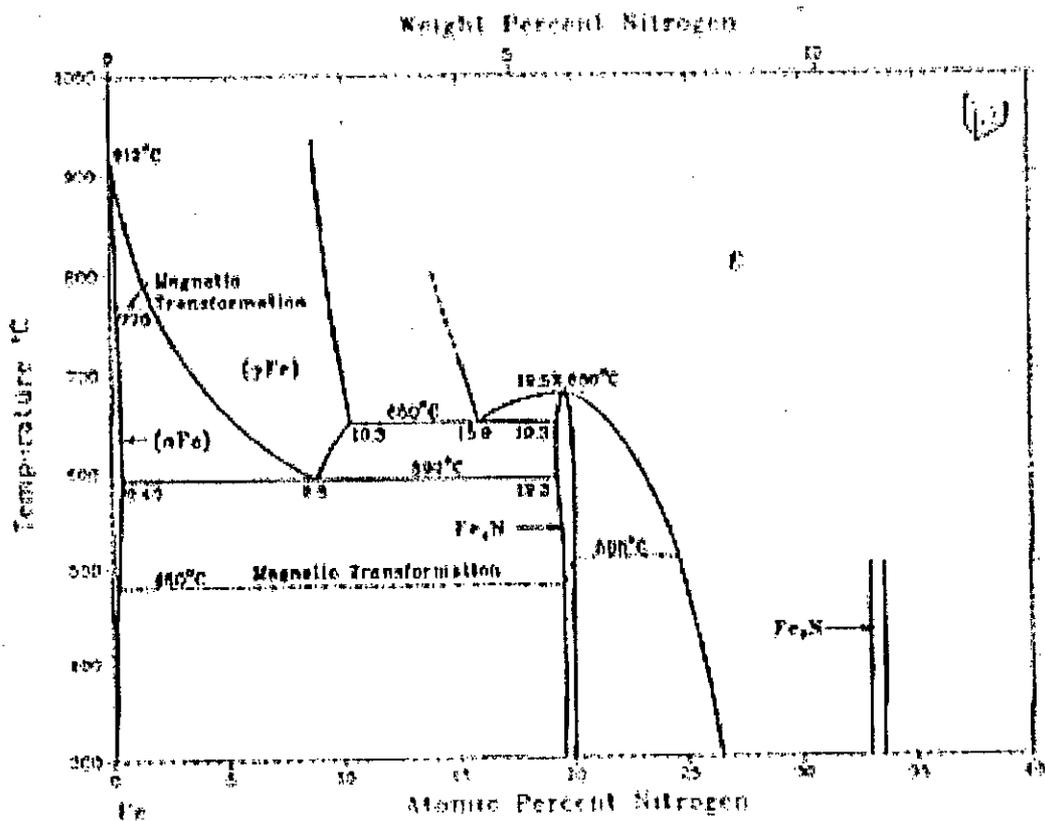
Les phases solides établies à l'équilibre dans le système Fe-N à 0.1 Mpa sont :

- La solution solide  $\alpha$  (ferrite) ou  $\delta$  (Fe) désignations utilisées respectivement au-dessous de 912°C et au-dessus de 1394°C.
- La solution cubique à faces centrées ( $\gamma$  Fe).
- Le nitrure GAMMA PRIME  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N cubique à faces centrées.
- Le nitrure  $\epsilon$  (Fe<sub>3</sub>N) orthorhombique.

Ces phases s'étalent sur des compositions en azote allant de :

- 0 à 0.40% atomique d'azote pour  $\alpha$ (fe) ;
- 0 à 3.5% atomique d'azote pour  $\delta$ (fe) ;
- 0 à 10.3% atomique d'azote pour  $\gamma$ (fe) ;
- 12.3 à 20.0% atomique d'azote pour Fe<sub>4</sub>N ;
- 15 à 33% atomique d'azote pour  $\epsilon$  (Fe<sub>3</sub>N).

Notons que d'autres phases hors équilibre peuvent apparaître en fonction des conditions de traitement (pression, Température, %N,... etc.).



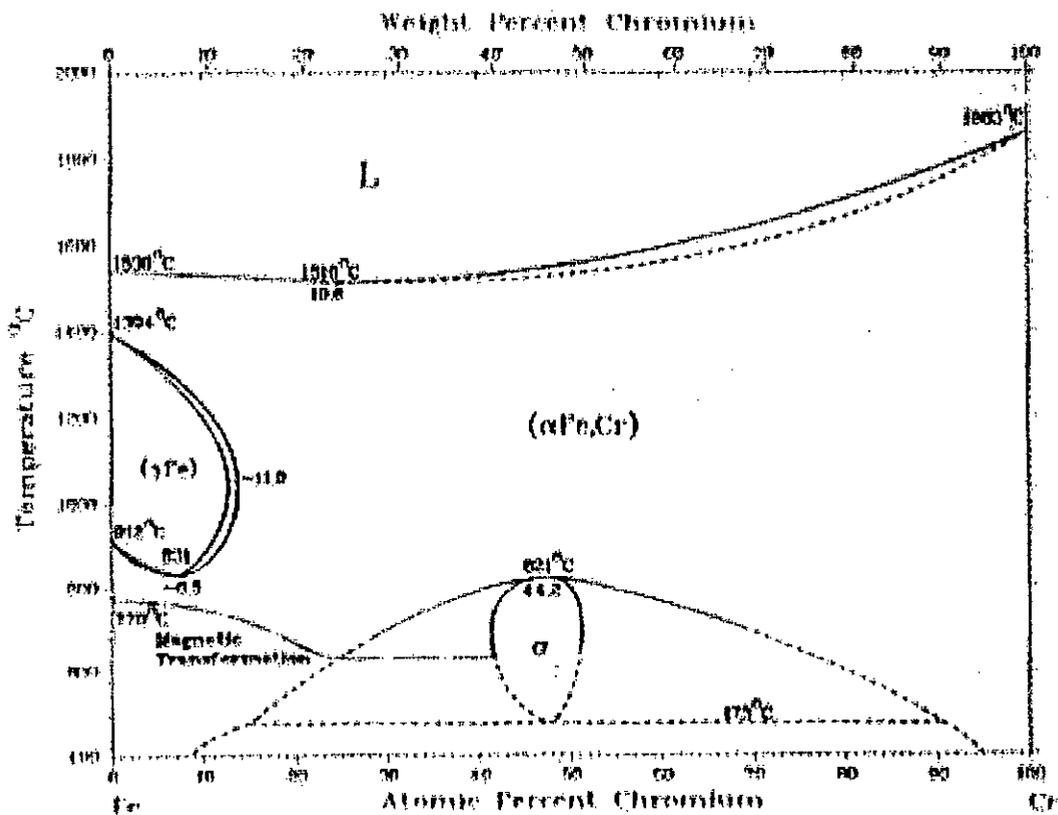
## ANNEXE 2 : LE DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE FER - CHROME.

Il est caractérisé par la présence d'une boucle  $\sigma$  (de 44.5 à 50% atom. Cr) dont les limites sont très mal définies. On note aussi l'existence d'une phase  $\alpha$  (c.c) (0 à 100%Cr) et d'une phase  $\gamma$  (CFC) (0 à 11.9%atm. Cr).

La transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  est très lente, surtout pour les grandes teneurs en chrome et est très affectée par les impuretés comme le carbone et l'azote.

La phase  $\sigma$  est fragile et difficile à déceler car sa formation est très lente dans les alliages très purs et non écrouis.

Ce diagramme a été très étudié pour les basses températures (suite aux problèmes de fragilisation à 475°C). Il existerait des phases intermédiaires métastables dont les expressions seraient très complexes ( $\text{CrFe}_3$ ,  $\text{CrFe}_2$ ,  $\text{CrFe}$ ,  $\text{Cr}_{14}\text{Fe}_{11}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Fe}$ ). Elles ne seraient pas ordonnées.



### ANNEXE 3 : LE DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE FER - MOLYBDÈNE.

Il est caractérisé par une boucle fermée  $\gamma$  et une solubilité importante du molybdène dans le fer cubique centré et du fer dans le molybdène.

Ce diagramme présente quatre phases intermétalliques :  $\sigma$ , R,  $\mu$  et  $\lambda$ .

Les deux premières sont stables à hautes températures. La phase  $\mu$  est le produit des réactions entre «  $\sigma \leftrightarrow \alpha\text{Mo} + \mu$  » et «  $R \leftrightarrow \alpha(\text{Fe}) + \mu$  ».

La phase  $\lambda$  est dite phase de Laves. Son existence est jusqu'à présent controversée.

- 0 à 24.4% atomique de Mo pour la phase  $\alpha\text{Fe}$
- 0 à 1.7% atomique de Mo pour la phase  $\gamma$ .
- 0 à 33.3% atomique de Mo pour la phase  $\lambda$  ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ).
- de 33.9 à 38.5% atomique de Mo pour la phase R ( $\text{Fe}_5\text{Mo}_3$ ).
- de 39.0 à 44.0% atomique de Mo pour la phase  $\mu$  ( $\text{Fe}_3\text{Mo}_2$ ).
- De 42.9 à 56.7% atomique de Mo pour la phase  $\sigma$ .

La solution solide du fer dans le molybdène s'étale entre 68.7 et 100% Mo alors que celle du molybdène dans le fer entre 0 et 24.4% atomique.

