

8/03

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE METALLURGIE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
EN VUE D'OBTENIR LE DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

THEME

ANALYSE THERMODYNAMIQUE DES PHASES
DU SYSTEME FER-AZOTE

DIRIGE PAR :

M. KEDDAM MOURAD
M. DJEGHLAL MOHAMED ELAMINE

PRESENTE PAR :

M. LOUCIF ABDELHALIM

PROMOTION 2003

L'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
10, AVENUE HASSEN BADI EL HARRACH -ALGER

يهدف هذا العمل إلى دراسة استقرار مختلف أطوار النظام Fe-N، وحساب كمية الأزوت المتواجدة في حدود هذه الأطوار عند حالة التوازن.

اعتمدنا في دراستنا هذه على نموذج Hillert-Staffansson، الخاص بالمحاليل الصلبة النظامية. النتائج التي تحصلنا عليها تبين أن النيتريد γ' مستقر جداً عكس النيتريد ϵ الذي يعتبر ذو طابع غير مستقر.

كلمات مفتاحية: النظام Fe-N، نيتريدات الحديد، النتردة، نموذج Hillert-Staffansson، النتردة الغازية، التحليل الحراري.

Abstract:

The objective of our work is to study the stability of Fe-N system phases, and to compute the solubility of nitrogen within phase boundaries.

For this reason, we have used the two-sublattice model of Hillert-Staffansson, based on the regular solid solution.

The results of our work, shows that the γ' phase represents a great stability compared to the ϵ phase.

Key-words : The Fe-N system, iron nitrides, nitriding, model from Hillert-Staffansson, nitriding gas, thermodynamic analysis.

Résumé:

L'objectif de travail est d'analyser la stabilité des phases nitrures du système Fe-N, est de calculer les limites de solubilité aux frontières des phases.

Nous avons utilisé le modèle de Hillert-Staffansson, basé sur le concept des solutions régulières.

Les résultats de notre travail, montrent que la phase γ' est de caractère très stable tandis que la phase ϵ est de caractère métastable.

Mots clé : système Fe-N, nitrures de fer, nitruration, modèle de Hillert-Staffansson, agent nitrurant, analyse thermodynamique.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

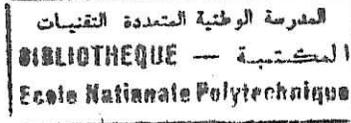
- ❖ Mon grand père Lakhdar
- ❖ Ma grande mère Kelthoum
- ❖ Ma très chère mère
- ❖ Mon très cher père
- ❖ Mes frères et sœurs
- ❖ Tayeb, Djamel, Ali, Brahim et toute ma famille
- ❖ Tous mes amis de, Ain Bessem, RUBA et L'ENP surtout Mohamed, Amirouche, Smail, Taha, Kouider, Boubaker, Saïd, Salem, Amine, Ahmed et Hilal.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier :

- ✓ Mes parents pour tout leurs sacrifices et soutiens.
- ✓ Mr.Keddam et Mr.Djeghlal pour leurs orientations, aides et disponibilités.
- ✓ Messieurs, le président et les membres de jury d'accepter d'examiner mon travail.
- ✓ Tous les enseignants qui ont contribué à ma formation.
- ✓ Mes amis Saïd, Amine et Salem pour leurs aides.

Sommaire



Introduction.....	2
-------------------	---

Chapitre I Généralités sur la nitruration

I.1 Principe.....	4
I.2 Avantages et inconvénients de la nitruration.....	4
I.3 Procédés de nitruration.....	4
I.4 Nitruration gazeuse.....	6
I.4.1 Principe.....	6
I.4.2 Paramètres de la nitruration gazeuse.....	7
I.5 Digramme d'équilibre fer-azote.....	8
I.6 Les couches formées.....	10
I.6.1 La couche de combinaison.....	10
I.6.2 La couche de diffusion.....	11
I.6.3 La couche nitrurée.....	11
I.6.4 Morphologie de la couche nitrurée.....	12
I.7 Phénomène de diffusion.....	13
I.7.1 Mécanisme de diffusion de l'azote.....	13
I.7.2 Les lois de Fick.....	13
I.8 La nitruration des aciers.....	15
I.8.1 Aciers pour nitruration.....	15
I.8.2 Traitement thermiques des aciers de nitruration.....	16
I.8.3 Propriétés des aciers nitrurés.....	17
I.8.4 Défauts des pièces nitrurées.....	19
I.9 Influence des éléments d'alliages.....	19
I.9.1 Influence du carbone.....	20
I.9.2 Influence d'autres éléments d'alliages.....	20
I.10 Phénomène de durcissement structural.....	21
I.10.1 Durcissement par précipitation.....	21
I.10.2 Durcissement par solution solide.....	25
I.11 Contraintes résiduelles.....	26
I.11.1 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration.....	26
I.11.2 Ordres des contraintes.....	26

Chapitre II Modèle Thermodynamique

II.1 Introduction.....	29
II.2 Rappels thermodynamiques.....	29
II.2.1 Principes de la thermodynamique.....	29
II.2.2 Critère d'équilibre thermodynamique.....	31
II.2.3 Potentiel chimique.....	32
II.2.4 Les solutions idéales et les solutions réelles.....	33
II.2.5 Thermodynamique des solutions solides binaires.....	34
II.2.6 Les équilibres entre phases.....	35
II.3 Modélisation thermodynamique de la stabilité des phases.....	36
II.3.1 Énoncé du modèle thermodynamique (Modèle des deux sous-réseaux ou modèle de Hillert-Staffansson).....	36

II.3.2	Notion de fraction de site.....	37
II.3.3	calcul des différentes contributions à l'énergie de Gibbs.....	38
II.3.4	Evaluation de la contribution magnétique.....	39
II.4	Application du modèle des solutions régulières de Hillert.....	39
II.4.1	Le modèle appliqué au système binaire Fer-Azote.....	40
II.4.2	Expression générale de l'énergie libre dans le cas du système Fe-N.....	40
II.4.3	Expressions générales des potentiels chimiques.....	41
II.5	Conclusion.....	43
Chapitre III résultats et interprétation		
III.1	Calcul de la solubilité de l'azote aux frontières des phases dans le système Fe-N.....	45
III.1.1	Détermination des potentiels chimiques pour chaque phase.....	45
III.1.2	Description de la méthode de résolution de Newton-Raphson.....	46
III.1.3	Détermination de la fraction massique.....	48
III.1.4	Algorithme de calcul.....	48
III.1.5	Détermination de la solubilité de l'azote à l'interface (α/γ').....	50
III.1.6	Détermination de la solubilité de l'azote à l'interface (α/γ).....	50
III.1.7	Détermination de la solubilité de l'azote à l'interface (γ'/ε).....	51
III.1.8	Calcul de la composition du point eutectoïde.....	52
III.1	Analyse de la stabilité des phases du système Fe-N.....	53
III.2.1	Tracé de l'énergie de Gibbs en fonction de la température.....	53
III.2.2	Tracé de l'énergie de Gibbs en fonction de la concentration d'azote.....	54
Conclusion.....		57

Références bibliographiques

Annexe

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

Introduction

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

La nitruration est un traitement thermochimique, visant l'amélioration des propriétés de surface, des couches nitrurées.

L'optimisation d'un tel traitement nécessite des approches théoriques et expérimentales. Pour l'étude de la croissance des couches nitrurées, il faut disposer de modèles prédictifs de diffusion, qui permettent de contrôler la nature et la configuration des couches nitrurées.

Pour ce faire, une étude thermodynamique est nécessaire pour coupler les données de diffusion à ceux de la thermodynamique du système de base Fe-N.

Notre travail, concerne à calculer les limites de solubilité de l'azote aux frontières des phases de ce système, et à analyser la stabilité des phases nitrures.

Notre étude se compose de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons exposé les connaissances et le principe général du traitement de nitruration gazeuse.

Le deuxième chapitre, comporte un bref rappels sur la thermodynamique des solutions solides, et l'énoncé du modèle des deux sous-réseaux.

Dans le dernier chapitre, nous avons appliqué le modèle utilisé pour le calcul des différentes solubilités de l'azote dans chaque phase, ainsi que l'analyse de la stabilité des phases du système Fe-N, suivi d'une interprétation des résultats obtenus.

Nous avons clôturé notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE

GENERALITES SUR LA NITRURATION

I.1 Principe

La nitruration est un procédé thermochimique de durcissement superficiel. Ce procédé est utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion, grâce aux modifications de structure dans la zone superficielle des pièces nitrurées [Rai 99].

Ce traitement consiste à mettre la pièce à traiter dans un milieu qui libère de l'azote, à une température comprise entre 450 et 580°C. La différence de concentration en azote entre le milieu nitrurant et la pièce provoque un enrichissement de celle-ci, puis une diffusion de l'azote vers l'intérieur de la pièce. Néanmoins, cette modification de la composition du matériau reste limitée, à la proche surface.

Au cours de la nitruration, de nouvelles phases : solutions solides, nitrures et carbonitrures se développent à partir de la surface des aciers traités [Vig 97].

I.2 Avantages et inconvénients de la nitruration

La nitruration, procédé effectué à basse température, présente les avantages suivants :

- Dureté élevée, le traitement de nitruration confère aux pièces mécaniques des duretés en surface pouvant atteindre, selon les nuances d'acier, 850 à 1200 HV (dureté Vickers) [Roo 82].
- Faible déformation des pièces nitrurées [Roo 82].
- Absence de modifications de structure du cœur de la pièce [Rai 99].
- Obtention directe des propriétés d'emploi sans qu'il soit nécessaire, comme c'est le cas pour la cémentation ou la carbonitruration, de réaliser un durcissement subséquent par trempe [Ghi 96].

Malgré ses qualités évidentes, la nitruration présente aussi les inconvénients suivants [Ham 02] :

- La durée élevée du traitement pour obtenir des couches nitrurées profondes.
- La toxicité et le danger des produits employés.

I.3 Procédés de nitruration

L'azote susceptible de réagir avec la surface du matériau et de diffuser en volume, peut être obtenu par l'un des procédés suivants :

1. **La nitruration solide** : la nitruration s'effectue en caisse, les pièces étant enfouies dans un ciment contenant notamment de la cyanamide calcique et des activateurs qui

libéreront de l'azote. La température de traitement se situe vers 500°C. Les temps de maintien peuvent atteindre une vingtaine d'heures [Roo 82].

2. **La nitruration liquide** : la nitruration s'opère alors en bain de sels contenant des cyanures, des cyanates et des carbonates alcalins. La température est de l'ordre de 570°C et les durées de maintiens réduites à quelques heures [Roo 82].
3. **La nitruration ionique**: elle 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)[Ais 99]. Le plasma est constitué d'espèces : ions, neutres excités ...dérivés du ou des gaz introduits, il constitue un milieu actif fortement agité et doté d'une énergie importante[Ghi 96].
4. **La nitruration gazeuse** : l'azote est produit par la décomposition de l'ammoniac qui constitue l'atmosphère nitrurante.

Le tableau (I.1) illustre les avantages et les inconvénients de chaque procédé.

Procédés	Agents nitrurants	Température (°C)	Temps (H)	Avantages	Inconvénients
Nitruration gazeuse	-ammoniac -ammoniac + gaz	510 à 570	10 à 100	-grandes pièces de mise en œuvre -simplicité de traitement peu onéreux	-traitement long -gaz toxique -consommation du gaz élevé
Nitruration solide	-cyanamide + calcique + activateur	470 à 570	1 à 25	-simplicité -sécurité	-petites pièces -peu mécanisable
Nitruration ionique	-ammoniac -azote + -azote méthane	350 à 600	0.25 à 40	-faible consommation d'énergie -automatisation possible -bonne maîtrise de la couche superficielle	-matériel traitement onéreux - faible charges -nitruration de pièces à géométrie complexe
Nitruration liquide	-cyanure -cyanates	570	1 à 5	-traitement court, peu onéreux -simplicité -mise en œuvre facile, économique	-pollution -peu mécanisable -température de traitement fixe -nettoyage de pièces après traitement

Tableau (I.1) : Comparaison entre les différents procédés de nitruration [Bar 89].

I.4 La nitruration gazeuse

La nitruration gazeuse est un procédé très utilisé, vu les avantages qu'elle présente. Elle permet :

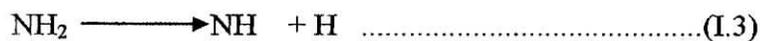
- Une très bonne uniformité de traitement, même pour les pièces de formes complexes.
- Application sur pièces de grandes dimensions.
- Gestion informatisée du processus, permettant de maîtriser la composition et la profondeur de la couche de combinaison.

I.4.1 Principe

Ce traitement se déroule dans des fours type cloche ou puits, dotés d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une précision élevée de la température. Le principe est de placer la pièce à nitrurer dans le four étanche et d'injecter du gaz ammoniac anhydre. Ce dernier se dissocie pour donner les atomes d'azotes nécessaires à la nitruration. La dissociation se fait selon la réaction suivante :



Au contact de l'acier la molécule de NH_3 subit un craquage catalytique en NH_2 , NH , N et H :



Une partie de l'azote naissant produit diffuse à la surface de l'acier, tandis qu'une autre partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N_2 . La diffusion de l'azote dans le matériau dépend de la concentration locale en azote atomique [Ghi 96].

La température de ce traitement est de l'ordre de 560°C , quelques fois moins, mais le temps de maintien est assez long, plusieurs dizaines d'heures [Roo 82]. Les parties non traitées sont protégées par dépôt électrolytique de cuivre ou co-dépôt de cuivre et d'étain [Ham 02].

La nitruration s'accompagne d'un léger gonflement de la couche nitrurée dont il faut tenir compte en effectuant, s'il y a lieu, des corrections sur la pièce usinée avant nitruration [Cha 76].

I.4.2 Paramètres de la nitruration gazeuse

Les paramètres de la nitruration gazeuse sont :

- **Température de nitruration** : c'est la température à laquelle est effectué le traitement de nitruration, elle est comprise entre 450 et 580 °C.
- **Temps de nitruration** : c'est la durée de maintien de l'échantillon à traiter dans le four de nitruration.
- **Le potentiel nitrurant K_N** : grandeur liée au taux de dissociation de l'ammoniac τ_N .

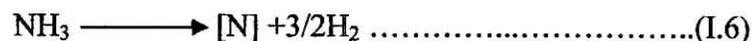
Pour une température donnée et une charge déterminée, le taux de dissociation de l'ammoniac τ_N est fixé par la réaction (I.1) qui se produit par effet catalytique sur les parois du four et sur les pièces.

Le taux de dissociation est défini, comme étant le pourcentage de gaz NH_3 présent dans l'atmosphère à la sortie du four et se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\tau_N = (\text{Volume de } NH_3 \text{ non dissocié} / \text{Volume total des gaz usés}) \dots \dots \dots (I.5)$$

Ce paramètre est le plus utilisé industriellement car il représente effectivement la fraction d'ammoniac qui a une action nitrurante sur les pièces.

Le traitement de nitruration peut être considéré de façon globale comme un transfert des atomes d'azote du gaz ammoniac dans le matériau M. cette réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Comme pour toute réaction chimique, la loi d'action de masse permet de formuler l'expression de la constante K de cette réaction telle que :

$$K = \frac{a_N P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \dots \dots \dots (I.7)$$

Où :

- a_N : activité de l'azote [N] dans le matériau
- P_{H_2} : pression partielle du gaz hydrogène dans le four
- P_{NH_3} : pression partielle du gaz ammoniac dans le four

En considérant les atomes dans la matrice ferritique comme une solution solide diluée, l'équation (I.7) permet de calculer la concentration d'azote qui dissout dans la matrice.

$$[N] = K \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \dots \dots \dots (I.8)$$

A partir des pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène, il est alors possible de calculer la teneur d'azote en équilibre avec la ferrite à la surface du matériau.

I.5 Diagramme d'équilibre fer-azote

Le diagramme d'équilibre fer-azote est un outil très important pour la maîtrise du traitement de nitruration, car il nous permet d'identifier la nature des phases cristallines formées durant le traitement.

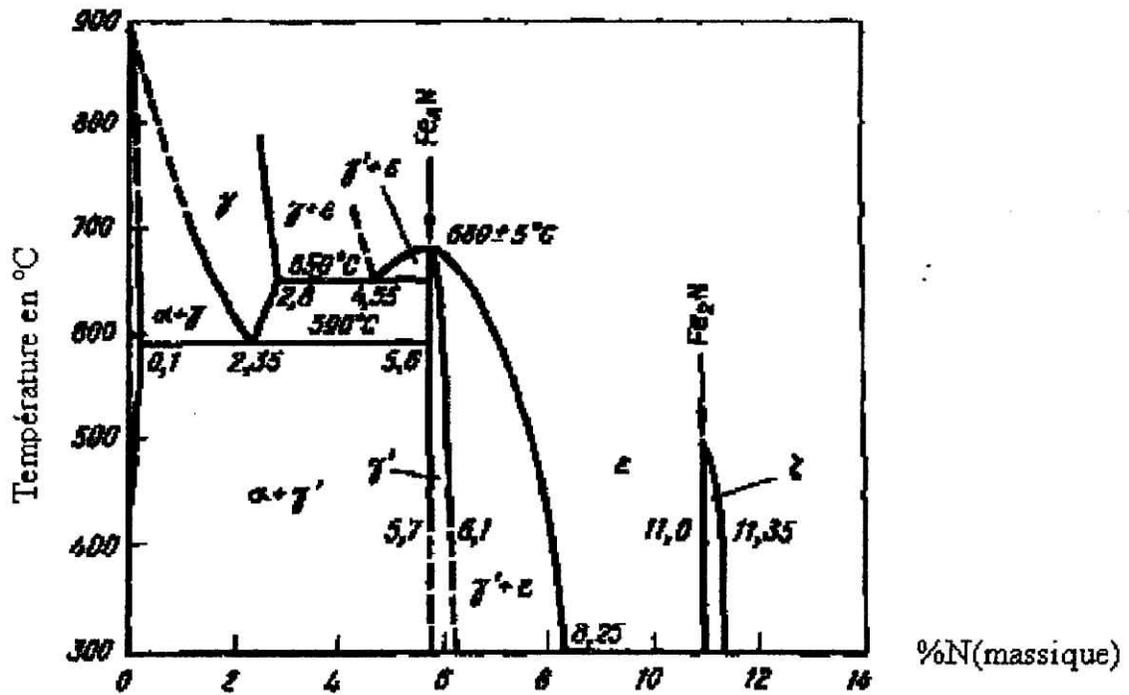


Figure (I.1) : Diagramme d'équilibre Fe-N [Han 58].

L'examen du diagramme d'équilibre fer-azote (figure (I.1)), montre l'existence des phases suivantes :

- **La phase α (ou nitroferrite)** : où les atomes de fer forment un réseau cubique centré. Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques du réseau, situés au milieu des arêtes et au centre des faces du cube élémentaire, ce qui donne une contribution de trois sites pour un atome de fer [Ben 98]. La solubilité de l'azote dans le fer est très faible (0.1% en masse à 590°C).
- **La phase γ (ou austénite à l'azote)** : les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrées. L'azote occupe les sites octaédriques de façon aléatoire. A chaque atome de fer correspond un site d'azote [Ben 98].
- **Le nitrure γ' (Fe_4N)** : de structure cubique à faces centrées (c.f.c) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille (figure I.2). Ce nitrure est stable dans un domaine de composition qui, à 590°C, s'étend de 19 à 20,2 atomes % d'azote soit 5,5 à 5,75 % en masse. Sa dureté est d'environ 800HV [Ghi 96].

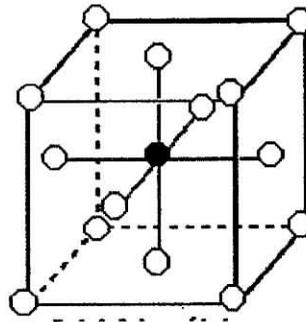


Figure (I.2) : Structure du nitrure γ' (Fe_4N) [Ghi 96].

- **Le nitrure ϵ** : de structure hexagonale compacte (h.c) dont les sites octaédriques sont occupés par des quantités d'atomes d'azote variables selon la composition du nitrure (figure I.3). Sa formule est du type Fe_{2-3}N . Ce nitrure est stable à partir de 24 atomes % à 570 °C soit 7,35 % en masse [Ghi 96].

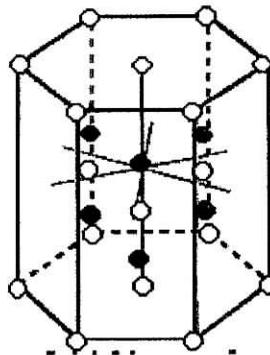


Figure (I.3) : Structure du nitrure ϵ (Fe_3N) [Ghi 96].

- Le nitrure ξ (Fe_2N) : de structure orthorhombique, son apparition correspond à la limite d'existence du nitrure ε [Ghi 96].

Le tableau I.2 montre les caractéristiques structurales de chaque phase du système Fe-N.

Phase	Composition	Structure	Paramètres de maille (\AA)
Ferrite	Fe α	C.C	a = 2.8664 a = 2.8698
Austénite	Fe γ	C.F.C	a = 3.572+0.078(at % N)
γ'	Fe_4N	C.F.C	a = 3.789 a = 3.803
ε	Fe_{2-3}N	H.C	a = 2.65 , c = 4.325 a = 2.77 , c = 4.422
ξ	Fe_2N	Orthorhombique	a = 5.530 , b = 4.480 a = 4.425

Tableau (I.2): caractéristiques structurales des différentes phases du système Fe-N[Con 76]

I.6 Les couches formées

Une surface nitrurée se compose de deux couches superposées, qu'on peut distinguer depuis la surface. La nature de ces couches dépend du type de la nitruration, des conditions opératoires et de la composition de l'acier à traiter.

I.6.1 La couche de combinaison

Composée de nitrures de fer en extrême surface dont l'épaisseur peut varier de 0 à 30 μm . Elle doit son nom au fait que l'azote est sous forme de nitrure, donc combiné. Dans sa version la plus complète, elle est constituée des nitrures ε et γ' . On l'appelle aussi couche blanche, car c'est avec cet aspect qu'elle apparaît lorsqu'on l'observe au microscope après attaque au nital [Ghi 96]. La couche de combinaison elle-même est constituée d'une couche poreuse en surface sur une couche plus compacte. La couche poreuse (ε) de structure hexagonale compacte est relativement fragile, mais possède de très bonnes propriétés tribologiques de par sa dureté très élevée et son pouvoir de rétention de lubrifiant [Ben 98].

La couche de combinaison conditionne les propriétés de résistance à au frottement et à la corrosion [Rai 99].

Selon les conditions de nitruration et le matériau de base utilisé, on pourra obtenir [Ghi 96] :

- Une absence totale de couche blanche pour les faibles apports d'azote.
- Une couche monphasée γ' (si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible) ou quasi monphasée ε (forte concentration en azote à 570°C).
- Un mélange des deux phases ε et γ' dans des proportions qui varient selon les conditions opératoires.

1.6.2 La couche de diffusion

La couche de diffusion est sous-jacente à la couche de combinaison, et peut être seul à exister. Dans cette couche, l'azote est en solution interstitielle ou combiné sous forme de nitrides qui peuvent conduire, selon les éléments d'alliages présents dans l'acier, à des durcissements importants.

Les profondeurs les plus courantes se situent entre 100 et 500 μm , elles peuvent aller jusqu'à 1500 μm [Ghi 96].

Si l'acier ne contient pas d'éléments d'alliage ayant une grande affinité pour l'azote, celui-ci est en solution d'insertion et suivant la vitesse de refroidissement qui fait suite à la nitruration, il peut rester en solution si le refroidissement est rapide, ou précipiter plus au moins complètement sous forme de nitrides de fer s'il est lent, précipitation qui est accompagnée d'un durcissement modéré des couches superficielles (jusqu'à 500 HV au plus) [Ais 99].

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 nitrides 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 [Ais 99].

Son principal intérêt réside dans le fait qu'elle améliore la limite d'endurance, du fait de l'augmentation de dureté et de présence de contraintes de compression. Ces dernières prennent naissance dans les couches superficielles qui changent de volume sous l'effet de l'insertion d'azote tandis que le cœur non nitruré ne présente pas d'évolution [Ked 95].

1.6.3 La couche nitrurée

La couche nitrurée est la réunion de ces deux couches. Son épaisseur est inférieure à celle obtenue par cémentation pour des temps de traitement équivalents, on peut aller jusqu'à des profondeurs de 1mm suivant le traitement et la nuance utilisée. On parle alors de nitruration « profonde » par opposition à la nitruration « standard » ou classique qui s'applique pour l'obtention des profondeurs de l'ordre de 0,5mm [Ked 95]. On caractérise la couche nitrurée par deux éléments :

- La dureté maximale.
- La profondeur durcie.

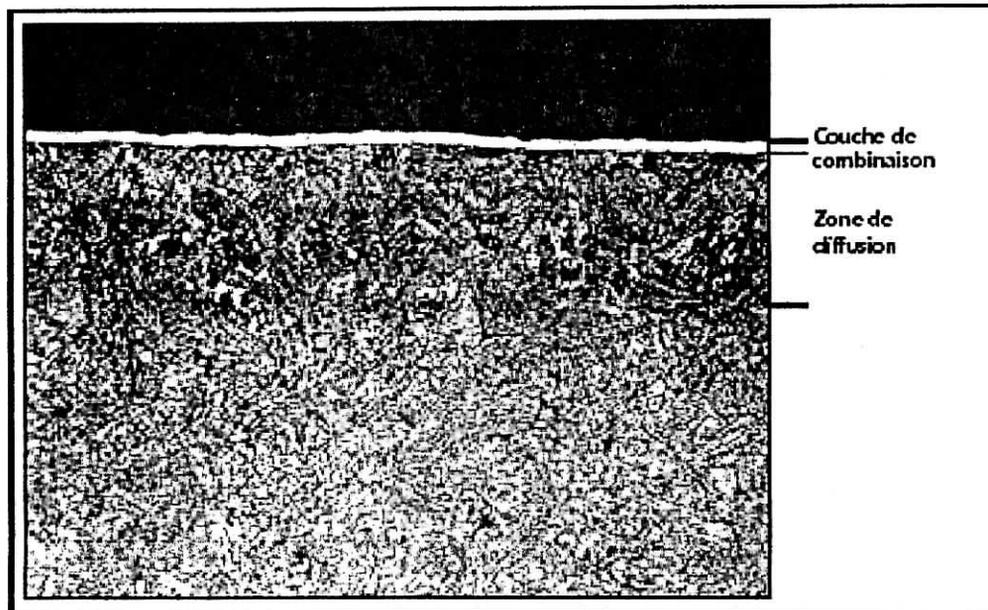


Figure (I.4) : les couches formées [Rai 99].

I.6.4 Morphologie de la couche nitrurée

La morphologie de la couche nitrurée dépend essentiellement de la concentration superficielle d'azote et de prétraitement de la surface de l'acier. La concentration en azote de la couche nitrurée diminue à partir de la surface au fur et à mesure de la progression en passant des nitrides de fer ϵ et γ' de la couche de combinaison, à la nitroferrite de la couche de diffusion avant de retrouver la composition initiale de l'acier de base.

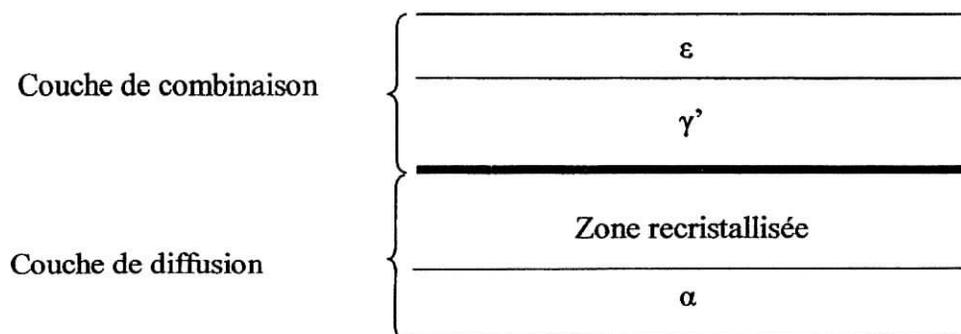


Figure (I.5) : Morphologie d'une couche nitrurée [Col 83].

I.7 Phénomène de diffusion

La diffusion est un phénomène très important, mis en jeu lors du traitement de nitruration. Elle contribue avec les autres phénomènes à la formation des couches nitrurées.

I.7.1 Mécanisme de diffusion de l'azote

L'azote possède un rayon atomique plus faible que celui du carbone et c'est un élément d'insertion qui diffuse facilement dans la matrice ferritique. Il peut alors se combiner avec les atomes de fer pour former des nitrures de fer. La formation de ces nitrures va entraîner un durcissement structural s'accompagnant d'une fragilité.

Les bonnes caractéristiques obtenues par nitruration ne s'expliquent pas seulement par la formation des nitrures de fer, mais par la présence d'éléments d'alliages ayant une grande affinité pour l'azote. Ce dernier se combine aux éléments d'alliages et entraîne la formation des nitrures qui se dispersent dans la matrice ferritique d'une façon homogène. Ces nitrures ainsi formés vont améliorer la dureté macroscopique par blocage des dislocations.

Le phénomène de diffusion se complique par modification de la cinétique, par l'effet de [Ked 95] :

- Premièrement, il y a ralentissement de la diffusion de l'azote par réduction du nombre de sites interstitiels.
- Deuxièmement, par modification du gradient de concentration lié à la fixation sélective de l'azote. Le gradient de concentration entre l'atmosphère et la pièce va donc tendre à s'estomper, entraînant un ralentissement de la diffusion.

I.7.2 Les lois de Fick

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

La première loi de Fick dit que l'existence d'un gradient de concentration dans le système, engendre un flux de particules de la région de grande concentration vers la région de faible concentration, de telle sorte que le flux soit proportionnel au gradient de la concentration. Cette loi permet de décrire la diffusion de l'azote dans la ferrite (Figure(I.4)).

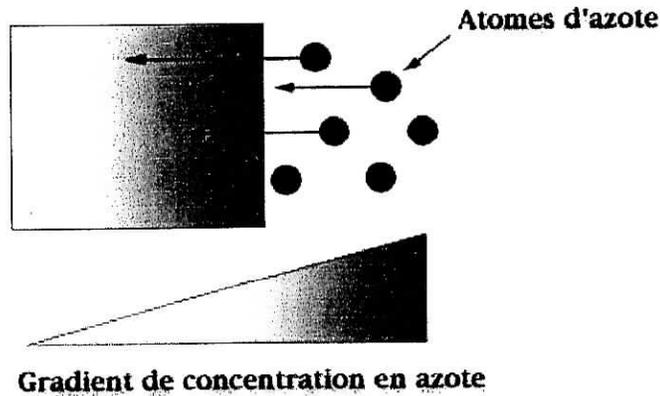


Figure (I.6) : diffusion de l'azote.

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, en présence d'un gradient de concentration $\frac{dc}{dx}$, on peut pour de faibles concentrations d'azote, exprimer la densité du flux d'azote J_d par :

$$J_d = -D \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots(I.9)$$

Où :

D : étant le coefficient de diffusion [cm^2/s], défini comme un coefficient de proportionnalité entre le flux et le gradient de concentration. Il varie en première approximation avec la température suivant une loi type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT) \dots\dots\dots(I.10)$$

Avec :

D_0 : est une constante = $6,67 \cdot 10^{-7} cm^2/s$

ΔH : enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer α en joule,
 $\Delta H = 77900 J/mole$

R : constante des gaz parfaits, $R = 8.314 J/K.mol$

T : température en Kelvin

Les lois de conservation de la matière permettent d'établir la seconde loi de Fick, dans le cas uniaxial on a :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \dots\dots\dots(I.11)$$

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

$$c(x,t)=c_0\text{erfc}(x/2(Dt)^{1/2}) \dots\dots\dots(I.12)$$

Où :

- erfc : est la fonction erreur complémentaire
- c_0 : la concentration initiale de l'azote
- t : temps de diffusion
- c : concentration molaire de l'azote à la profondeur de pénétration
- D : le coefficient de diffusion de l'azote défini précédemment.

Sachant que D varie aussi avec la concentration en azote, l'équation (I.12) est bien évidemment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote.

En réalité, la loi de Fick (I.12) n'est plus vérifiée quand il y a formation de barrière de diffusion par excès de nitrures formés, et des modélisations plus complexes doivent être alors employées. On voit que les réactions de diffusion sont contrôlées par le temps et la température [Ked 95].

I.8 La nitruration des aciers

D'une façon générale la nitruration est recommandée pour toutes pièces en acier, soumises à l'usure, au grippage et à la fatigue.

I.8.1 Aciers pour nitruration

Un acier de nitruration doit pouvoir satisfaire la condition essentielle suivante : conserver à cœur ses caractéristiques mécaniques initiales (résistance à la traction, limite d'élasticité, résilience) après le traitement de la nitruration, ce qui sous-entend résistance à l'adoucissement et non-fragilisation. Des éléments d'alliage, en particulier le molybdène et le vanadium favorisent cette résistance à l'adoucissement, de plus, le molybdène à la teneur de 0,3 % réduit la fragilisation de l'acier [Roo 82].

Le choix portera sur une structure homogène caractérisée par une bonne ténacité de façon à ce que les contraintes de compression engendrées par la nitruration ne soient pas cause de fragilité [Ben 98].

On peut classer les aciers nitrurables selon quatre familles [Ghi 96] :

I.8.1.1 Les aciers de construction mécanique

On doit dans cette famille distinguer du point de vue de la nitruration deux grandes catégories.

- **Aciers de construction non alliés au carbone** : ils sont nitrurés bien souvent à l'état recuit et l'on cherche essentiellement à obtenir une couche de combinaison majoritairement monophasée et assez épaisse (10 à 20 μm). La couche de diffusion est de faible dureté. On peut également classer dans cette catégorie les nuances pour découpage ou emboutissage.
- **Aciers de construction faiblement alliés** : dans cette famille d'aciers figurent les nuances dites de nitruration, elles sont du type : 20 CD 12, 30 CD 12, 30 CAD 6-12, 40 CAD 6-12, 32 CDV 9, 32 CDV 13. D'autres nuances sont fréquemment utilisées notamment les familles chrome-molybdène, manganèse-vandium, manganèse-chrome.

I.8.1.2 Les aciers à outils

Les aciers à outils peuvent être classés, selon le mode de travail de l'outil, en quatre grandes familles. On a les aciers non alliés pour travail à froid, les aciers alliés pour travail à froid, les aciers pour travail à chaud et les aciers à coupe rapide. En pratique, les nuances prétraités d'outillage qui sont couramment nitrurées sont 40 CrMnMo 8 et 40 NiCrMo 16.

I.8.1.3 Les aciers inoxydables

La teneur élevée en chrome de cette catégorie d'acier favorise l'obtention de duretés élevées après nitruration (1000 à 1100 HV). Le traitement de ces nuances demande beaucoup de précautions, car les températures de traitement peuvent coïncider avec l'apparition de fragilité pour certaines nuances sensibles à ce phénomène. Parmi les familles d'aciers inoxydables qui sont les plus souvent nitrurées, on peut distinguer les aciers martensitiques, les aciers à durcissement par précipitation et les aciers austénitiques.

I.8.1.4 Les aciers frittés

Les alliages ferreux frittés alliés ou non alliés se comportent comme les aciers équivalents vis-à-vis de la nitruration. Les applications sont essentiellement destinées à l'amélioration du comportement en frottement des pièces.

I.8.2 Traitement thermiques des aciers de nitruration

L'état de traitement thermique du matériau sur lequel va être effectuée une nitruration est particulièrement important et, dans beaucoup de cas, il détermine la qualité du produit final.

La nitruration des aciers se fait sur un métal ayant subi au préalable un traitement thermique de trempe et de revenu, et offrant de ce fait un ensemble de caractéristiques mécaniques élevées. 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 (20 à 50 °C).

A la fin du traitement, le refroidissement est généralement lent pour ne pas provoquer de fortes distorsions [Ked 95].

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 la 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 de l'évolution de la dureté à cœur de la pièce [Ghi 96].

Après nitruration, les pièces, contrairement aux traitements de cémentation et de carbonitruration, ne subissent aucun traitement thermique. Elles doivent donc avoir reçu le traitement thermique final avant l'opération de nitruration [Roo 82].

I.8.3 Propriétés des aciers nitrurés

Le traitement de nitruration apporte, de manière plus ou moins sensible selon les procédés et les matériaux utilisés, les caractéristiques suivantes [Ghi 96] :

- Dureté superficielle élevée.
- Modification chimique par croissance d'une couche de combinaison.
- Mise en précontrainte de compression de la surface.

Les propriétés qui en résultent sont principalement :

I.8.3.1 Microdureté

- **Couche de combinaison** : les valeurs moyennes des microduretés superficielles mesurées par CONFENTE [CON 76], (voir tableau I.3) sous une charge de 66g montrent qu'en général, la dureté du nitrure est plus élevée que celle du nitruire⁹. En plus, il apparaît que la valeur de microdureté de ces couches est fonction de la teneur en éléments d'alliage, qui peuvent se trouver en substitution dans la phase nitrure [Ben98].
- **Couche de diffusion** : la dissolution de l'azote et du chrome par insertion dans la ferrite augmente la résistance à la déformation, c'est à dire le durcissement. Cottrell propose un mécanisme de durcissement où les atomes de carbone et d'azote dissous dans le réseau de ferrite se concentrent de préférence au voisinage des dislocations. Le déplacement des dislocations est alors freiné par les zones de Cottrell, ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par un durcissement du métal Ben 98].

Nuance	Couche γ'		Couche ε	
	Épaisseur (μm)	Dureté $\text{HV}_{0.066}$	Épaisseur (μm)	Dureté $\text{HV}_{0.066}$
XC10	7.3	550	10	950
XC18	3	570	10	1100
28D2	3	860	7	1100
32C4	3.7	880	7.5	1200
35CD4	3	1000	7	1200

Tableau (I.3) : Comparaison de la dureté superficielle des couches monophasées et γ' réalisées sur différentes aciers de construction [Con 76].

I.8.3.2 Ductilité

Les essais effectués par C.LEROY [Ler 83] sur des aciers de construction et des aciers à outil, ont abouti aux conclusions suivantes :

Quelques soit la nature de la couche de combinaison ε , γ' ou $\varepsilon + \gamma'$, la ductilité de la configuration couche de combinaison-couche de diffusion est faible : inférieure à 1 %.

- La ductilité est indépendante de l'épaisseur de la couche ε dans l'intervalle 5-15 μm étudié.
- La température n'a pas d'influence notable sur la ductilité des couches de combinaison γ' .
- La configuration couche de diffusion seule présente une amélioration de la ductilité par rapport aux configurations couches de combinaison-couche de diffusion : 2,3 %.

I.8.3.3 Frottement

La configuration ε offre les meilleures caractéristiques, alors que les couches de diffusion seules et les configurations γ' donnent des résultats nettement inférieurs.

Dans le cas de couches biphasées ($\gamma' + \varepsilon$), les propriétés de frottement sont intermédiaires et dépendent essentiellement de la proportion des phases en présence (elles s'améliorent avec la quantité de ε) et de la constitution de la couche [Ghi 96].

I.8.3.4 Fatigue

La nitruration améliore considérablement la résistance à la fatigue en augmentant la dureté et en induisant des contraintes résiduelles de compression en surface. Ces contraintes sont générées lors du durcissement en solution solide et par précipitation intervenant dans la zone de diffusion. La nitruration sous plasma a améliorée la limite de résistance à la fatigue de 53% pour les éprouvettes lisses et de 115% pour les éprouvettes entaillées [Rai 99].

La limite de fatigue d'un acier nitruré est indépendante de la configuration de la couche de combinaison, mais elle est très sensible à la profondeur de nitruration.

Pour les aciers de construction, la limite de fatigue augmente avec l'épaisseur nitrurée jusqu'à un maximum (qui se situe vers 0,2-0,3 mm pour les aciers du type 34CrMo 4) au-delà duquel on ne constate plus d'amélioration sensible [Ghi 96].

I.8.3.5 Propriétés tribologiques

La surface de la couche de combinaison est généralement poreuse et a une résistance relativement faible à l'usure en raison de mauvaises propriétés mécaniques. La partie de la couche de combinaison, non poreuse, offre par contre une très bonne résistance à l'usure du fait du caractère non métallique des nitrures durs qu'elle renferme.

La zone de diffusion a une moins bonne résistance à l'usure, celle-ci diminuant en fonction de la profondeur par rapport à la surface [Rai 99].

I.8.3.6 Propriétés de résistance à la corrosion

La couche de combinaison générée lors de la nitruration augmente considérablement la résistance à corrosion. Il existe plusieurs manières d'améliorer la résistance à la de la couche de combinaison, par le biais de différents additifs dans l'atmosphère du four, tel que l'oxygène par exemple.

I.8.4 Défauts des pièces nitrurées

Les défauts qui peuvent parvenir sur les pièces nitrurées sont [Ghi 96]:

- **Porosité excessive de la couche de combinaison** : la couche de combinaison, particulièrement lors des traitements en bains de sels, présente une porosité très importante qui en altère les performances mécaniques.
- **Epaisseur insuffisante** : la filiation de dureté met en évidence une profondeur trop faible.
- **Plages douces** : la pièce présente par endroit des zones insuffisamment ou non durcies jouxtant des zones dont la dureté après nitruration est correcte.
- **Dureté insuffisante** : après traitement de nitruration, la dureté mesurée sur la couche est insuffisante.
- **Fissuration des couches nitrurées** : après nitruration, des fissurations parallèles à la surface nitrurée apparaissent dans la couche durcie.

I.9 Influence des éléments d'alliages

La teneur en éléments d'addition joue un rôle très important, elle permet d'obtenir certaines caractéristiques superficielles et garantir certaines propriétés à cœur.

I.9.1 Influence du carbone

La présence du carbone agit sur la nature des phases formées au cours du traitement. Ainsi, dans des conditions données de nitruration, l'augmentation de cet élément favorise, au niveau de la couche de combinaison, la formation de la phase ϵ . Quant à la couche de diffusion, elle est peu modifiée dans les aciers non alliés par la présence du carbone [Ghi 96]. De plus, cette augmentation va diminuer la dureté et réduire la pénétration de l'azote.

I.9.2 Influence d'autres éléments d'alliages

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 développent pas de manière significative. En présence d'éléments d'alliages ayant une grande affinité pour l'azote tel que Cr, Mn, V, Ti, il y a formation de précipités de nitrures et donc il y a une augmentation corrélative très importante de la dureté des couches superficielles. 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 la formation de zones de Guinier-Preston ou par la précipitation de nitrures ou carbonitrures.

L'influence des divers éléments d'alliages [Roo 82], [Ked 95]:

- **Le chrome** : accroît la quantité d'azote absorbée mais une teneur importante gêne la diffusion. Cet élément forme en effet des nitrures stables et très durs. De plus une teneur inférieure à 5% abaisse la température AC_3 . De ce fait, la présence du chrome améliore la trempabilité et légèrement la ténacité à cœur.
- **Le molybdène** : augmente la ténacité à cœur mais il est surtout utilisé afin de combattre la fragilité, pouvant résulter d'un maintien prolongé à la température du traitement ou d'un revenu sous l'effet d'un refroidissement lent à partir de la température de nitruration à teneur de l'ordre de 0,3%, il forme des nitrures stables, très durs et tend à gêner la diffusion de l'azote.
- **Le nickel** : en quantité importante, restreint l'absorption de l'azote et la profondeur nitrurée. C'est pour cela que le pourcentage du nickel est rarement supérieur à 3,5%.
- **Le vanadium** : forme des nitrures mais ne semble pas avoir d'effet sur la pénétration d'azote. Pour des teneurs inférieures à 0,3% peut donner un grain austénitique très fin, accroître la trempabilité du matériau et améliorer la ténacité à cœur.
- **Le tungstène** : comme le vanadium, il forme des nitrures et ne gêne pas la pénétration de l'azote.
- **Le manganèse** : gêne la diffusion de l'azote et augmente la dureté.
- **L'aluminium** : favorise la diffusion tout en formant des nitrures stables et très durs.
- **Le titane** : forme des nitrures durs et stables mais fragilisants.

I.10 Phénomène de durcissement structural

Le durcissement est un terme représentatif de l'accroissement des caractéristiques mécaniques de résistance (limite élastique, charge à la rupture, dureté, taux de consolidation). Cet accroissement des caractéristiques mécaniques consiste, d'un point de vue macroscopique, à diminuer la plasticité du matériau, c'est à dire à diminuer son écoulement. D'un point de vue microscopique, la déformation plastique est due à la propagation des défauts linéaires du cristal, les dislocations. Tout mécanisme permettant alors soit d'augmenter la contrainte nécessaire à ce mouvement, soit de ralentir ou d'arrêter les dislocations doit donc être considéré comme un mécanisme de durcissement [Ben 98].

La nitruration entraîne un durcissement important du matériau qui lui permet de mieux résister aux sollicitations. Ainsi, la nitruration fait intervenir deux principaux mécanismes de durcissement :

- Durcissement par précipitation
- Durcissement par solution solide

I.10.1 Durcissement par précipitation

Il y a formation de nitrures à partir de l'azote en solution solide d'insertion et des éléments d'alliages en solution de substitution lorsque la limite de solubilité d'azote dans la matrice ferritique est atteinte. Les éléments d'alliages les plus couramment utilisés sont le chrome, le molybdène, le manganèse, le vanadium, l'aluminium et le titane qui sont des éléments nitrurigènes [Ked 95].

La présence de ces nitrures dans la matrice provoque un durcissement structural, dont l'origine provient de l'effet que ces précipités constituent des obstacles auxquels sont confrontées les dislocations.

Le comportement des dislocations qui va entraîner leurs mécanismes de passage, diffère selon plusieurs paramètres [Ham 02] :

- Les caractéristiques des distributions des particules telles que la fraction volumique.
- Les distributions de taille ou bien les distances interprécipités.
- La nature cohérente ou incohérente des précipités.

En effet, dans le cas d'un précipité cohérent avec la matrice, le passage d'une dislocation à travers un précipité va se faire par un mécanisme de cisaillement. Dans le cas d'un précipité incohérent, l'énergie nécessaire à son cisaillement est très importante et la dislocation adopte alors la solution de contourner ce précipité suivant un mécanisme d'OROWAN.

I.10.1.1 Précipités susceptibles d'être rencontrés dans les couches nitrurées

Les précipités se distinguent de la phase mère par leurs compositions chimiques, leurs structures cristallines et par conséquent par leurs propriétés mécaniques. Le tableau (I.5) donne la liste des nitrures susceptible de se former à partir des éléments d'addition.

Phase	Réseau de Bravais	Paramètres 10 ⁻¹ m	Affinité standard de formation (J/mole de N ₂)
Fe ₂ N	Orthorhombique	a = 5,530 b = 4,835 c = 4,425	-71,82
Fe ₄ N	c.f.c	a = 3,790	-28,58
Mo ₂ N	c.f.c	a = 4,169	+33,15
Mn ₅ N ₂	Hexagonal	a = 2,834 c = 4,451	-
CrN	c.f.c	a = 4,149	+105,14
Cr ₂ N	Hexagonal	a = 4,818 c = 4,490	+115,94
Mn ₄ N	c.f.c	a = 3,857	-
Si ₃ N 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	a = 3,104 c = 4,965	+472,54
TiN	c.f.c	c = 4,975 a = 4,244	+513,56

Tableau (I.4) : Structure cristallographique et affinité standard de formation des nitrures à 540°C [Ghi 96].

La formation de ces précipités se fait suivant les étapes suivantes [Ked 95] :

- **Formation de zones Guinier-Preston (zones GP)** : ces zones sont constituées d'azote et d'élément d'alliages. Elles sont métastables par rapport aux précipités d'équilibre et leur formation nécessite une sursaturation en azote. Dans ces zones, les atomes en insertion et en substitution viennent s'aligner suivant des plans bien précis de la ferrite pour former les zones GP. Généralement, ces plans sont de type {100}. Il se crée, autour de chaque zone, un champ de déformation qui conduit à une distorsion du réseau de la ferrite. Il en résulte un champ de contraintes locales.
- **Précipités intermédiaires** : ce sont des précipités dont la composition chimique se situe entre la composition chimique des précipités d'équilibre et celle des zones Guinier-Preston.
- **Précipités d'équilibre** : la morphologie de ces précipités se rapproche des disques dont le diamètre varie de 1 à 50nm suivant leur nature, la température et le temps de nitruration.

Les nitrures hexagonaux précipitent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et sur les joints de grains, ils participent peu au durcissement. Les nitrures cubiques à

faces centrées précipitent sous forme de particules cohérentes conduisant à une augmentation de volume, amènent un durcissement important [Tho 73].

I.10.1.2 Interaction dislocations-précipités

Le comportement des dislocations devant une plage de précipités diffère selon le cas, précipité cohérent, incohérent, taux et taille des précipités. On peut distinguer deux cas :

- **Franchissement par cisaillement :**

C'est le cas où les précipités présentent une microstructure cohérente ou semi-cohérente avec le réseau de la phase mère, c'est à dire que le passage d'un réseau à l'autre se fait sans rupture de plans cristallographiques [Ben 98].

Cette cohérence entre les deux réseaux permet la continuité du mouvement de glissement des dislocations dans les deux réseaux. On parle dans ce cas d'effets à courtes distances, qui se manifestent quand la dislocation entre en contact avec les précipités. La figure (I.7) montre l'effet du passage d'une dislocation sur un précipité, on peut remarquer que l'interface précipité/phase mère a augmenté d'une quantité relative au distances AB et CD.

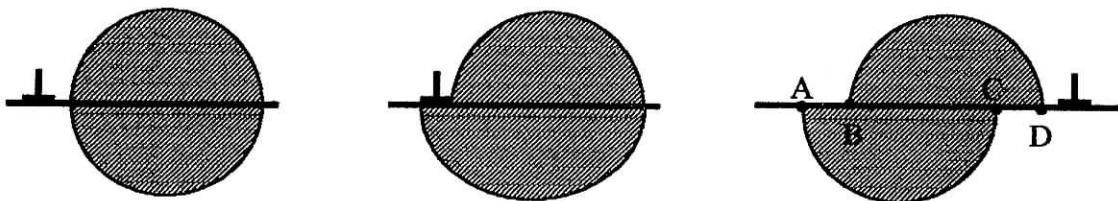


Figure (I.7) : Cisaillement d'un précipité par le passage d'une dislocation [Mer 88].

Le second effet du précipité sur les dislocations est un effet dit à longue distance, il peut être défini par la force qu'exerce le précipité sur la dislocation, exprimée par :

$$F = \frac{G_m G_p - G_m}{4\pi G_p + G_m} \dots \dots \dots (I.13) [Mer 88]$$

Où :

G_m : module élastique de la matrice
 G_p : module élastique du précipité
 r : distance dislocation-précipité

Cette force est donc attractive dans le cas des particules molles et répulsives pour les particules dures, cas des nitrures et carbures.

• **Franchissement par contournement :**

Ce cas est rencontré lorsqu'il n'y a aucune relation cristallographique entre les deux réseaux précipités-matrice. La discordance entre les deux réseaux ne permet pas le cisaillement comme le cas précédent, un deuxième type de comportement est alors enregistré, il s'agit de contourner les obstacles.

La contrainte exercée sur la dislocation crée une courbure de celle-ci au contact des particules, cet arc formé va évoluer dans la matrice et laisse une boucle résiduelle autour du précipité. La figure (I.8) illustre ce mécanisme appelé mécanisme d'Orowan. On y remarque les étapes de passage de dislocation à travers un ensemble de précipités, la phase finale va permettre à deux segments de la dislocation de se joindre après avoir été rompus par le précipité. Ceci n'est valable que si les précipités sont suffisamment éloignés, dans le cas contraire, il y'aura formation de boucle de dislocation connues sous le nom de mécanisme de Frank Reed, ce qui contribue au mécanisme de durcissement [Ben 98].

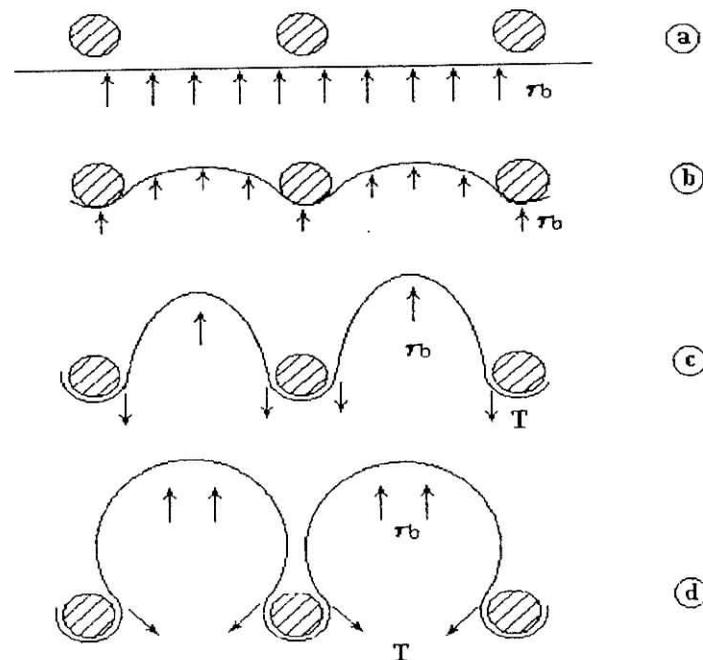


Figure (I.8) : Franchissement par le mécanisme d'Orowan. a) phase d'approche, b) position sous critique, c) position critique, c) phase d'échappement [Ash 96].

I.10.2 Durcissement par solution solide

Dans un acier les atomes étrangers de la solution solide peuvent être placés soit en substitution (c'est le cas du chrome, molybdène, vanadium, aluminium...) soit en insertion (cas du carbone, azote, bore, hydrogène, oxygène).

La présence de ces atomes étrangers entraîne l'apparition d'une force de freinage due à l'interaction de ces atomes avec les dislocations. L'intensité du champ de contraintes autour des atomes étrangers est d'autant plus grande que les différences entre les rayons atomiques sont grandes et les affinités interatomiques élevées.

Cette interaction a plusieurs origines, dont les principales sont :

- **L'effet de la taille** : les solutés ayant un grand effet durcissant sont en général ceux dont le rayon atomique est le plus différent de la matrice. Ainsi deux exemples illustrent bien ces effets : la figure (I.9) donne les effets des éléments en solution solide sur la limite élastique de l'austénite. Elle permet de constater que l'effet est important pour les éléments en insertion (carbone et azote) dont le rayon atomique est beaucoup plus faible que celui du fer et également pour les éléments en substitution (tungstène et le molybdène) dont le rayon atomique est très différent de la matrice [Ben98].

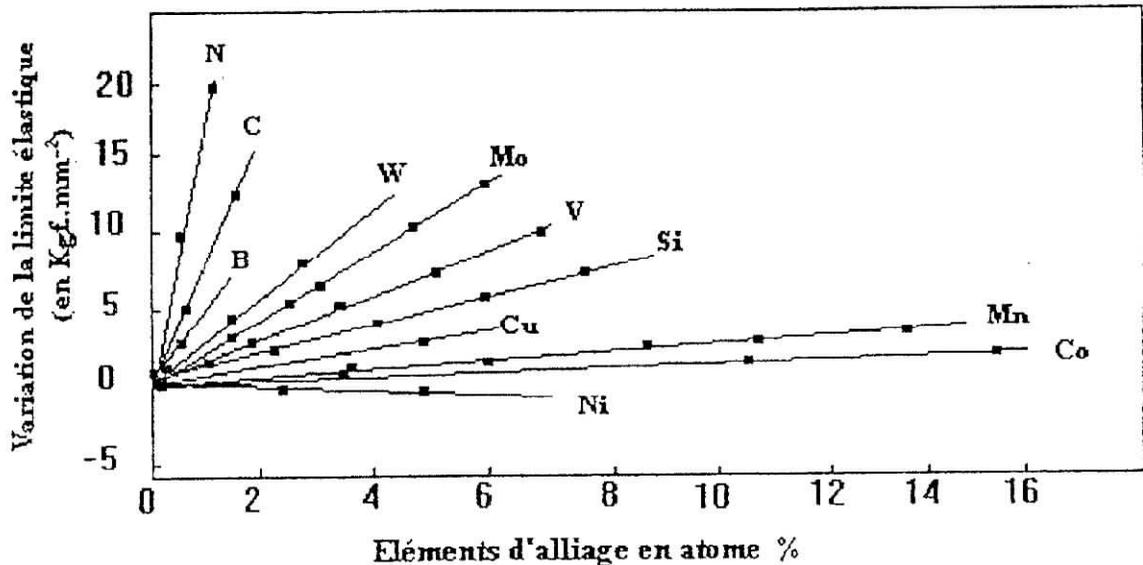


Figure (I.9) : effet des éléments en solution solide sur la limite élastique de l'austénite [Mer 88]

- **L'effet dit "chimique"** : résultant d'une interaction soluté-solvant qui fait intervenir le type de liaison entre les atomes : métallique, ionique ou covalente. Le dernier cas correspond au durcissement maximum, c'est le cas des carbures, nitrures et de certains métaux réfractaires [Ash 96].

I.11 Contraintes résiduelles

L'effet durcissant du traitement de nitruration est complété par la génération de contraintes résiduelles généralement de compression.

Des contraintes jouent le rôle principal dans l'augmentation de la limite d'endurance, car elles s'opposent aux contraintes cycliques de la sollicitation externe, ce qui va repousser le nombre de cycles limites, initiateur de fissures dans l'acier [Ben 98].

I.11.1 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration

La précipitation des différents nitrures conduit à une augmentation de volume et à des microdéformations du réseau de la ferrite et engendre un durcissement important avec apparition de contraintes de compressions élevées [Bar 82].

L'origine de ces contraintes est la diffusion de l'azote dans la ferrite qui engendre deux effets physiquement importants [Ben 98]:

- **La modification du volume massique de la ferrite** : l'azote étant en solution solide d'insertion, produit une distorsion du réseau cristallin de la ferrite, les atomes de fer vont donc être déplacés de leur position d'équilibre, d'une distance relative au pourcentage d'azote, ce qui va modifier les paramètres de la maille élémentaire formant le réseau.
- **La formation de nitrures ou de carbonitrures** : ayant des volumes spécifiques différents de celui de la ferrite, c'est le deuxième mécanisme générateur de contraintes résiduelles, la déformation plastique produite par l'apparition et la croissance d'un précipité dans la matrice ferritique est naturellement plus marquée que celle produite par la mise en solution d'éléments d'alliage. On parle dans ce cas de macrocontraintes, dont l'effet ne se limite plus à l'échelle atomique mais peut atteindre plusieurs micromètres. Les précipités ayant des caractéristiques mécaniques supérieures à la ferrite, les formations plastiques affecteront la matrice.

I.11.2 Ordres des contraintes

On distingue trois ordres suivant la déformation :

- **Contraintes d'ordre I** : ce sont des contraintes au niveau de plusieurs grains qui ont subi des déformations uniformes. Elles engendrent un déplacement des pics de diffraction dû à un déplacement des distances interréticulaires.
- **Contraintes d'ordre II** : ce sont des contraintes qui correspondent à des déformations uniformes. Elles sont différentes selon les grains, contribuent à l'élargissement du pic de diffraction.
- **Contraintes d'ordre III** : les atomes en insertion entraînant des variations à petites échelles, elles élargissent les pics de diffraction.

CHAPITRE I

LE MODELE THERMODYNAMIQUE

II.1 Introduction

Il est tradition de parler de la thermodynamique, comme une science par excellence, universelle, rigoureuse, cohérente, bien établie, complète...etc. les spécialistes s'accordent à proposer deux types de thermodynamique [Sto 93].

- La première thermodynamique est celle du mécanicien thermicien, elle traite des conversions de 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 du physico-chimiste, elle traite au contraire essentiellement des propriétés thermodynamiques des mélanges. Elle ne s'intéresse guère à la production d'énergie que dans le cas des générateurs électrochimiques (piles et batteries).

II.2 Rappels thermodynamique

La thermodynamique est la science qui s'intéresse à l'aspect énergétique des transformations. Elle étudie la matière à partir de ses états macroscopiques telles que : la température, le volume, la pression, la composition chimique...d'un système, et à partir de l'expérience établir des relations mathématiques reliant ces variables.

II.2.1 Principes de la thermodynamique

Comme toute science, le fondement de la thermodynamique est l'observation expérimentale. En thermodynamique, ces observations ont été résumées dans un certain nombre de principes fondamentaux, qui sont connus sous les noms de premier, second et troisième principe de la thermodynamique. De plus, on a aussi énoncé le principe zéro de la thermodynamique qui, dans le développement logique de la thermodynamique précède le premier principe.

II.2.1.1 Principe zéro de la thermodynamique

Si deux systèmes séparément en équilibre avec un troisième, ils sont aussi en équilibre entre eux [Fei 87].

II.2.1.2 Premier principe de la thermodynamique

Le premier principe affirme que la somme de toutes les énergies d'un système isolé est constante. Autrement dit, l'énergie peut se transformer dans une forme ou une autre, mais ne peut être créée, ni détruite, il y a conservation de l'énergie [Sou 64].

Quelque soit la forme de l'énergie, elle est bien définie par l'état du système, c'est une fonction d'état, avec les propriétés qui en résultent [Sou 64].

Supposons que le système, évoluant d'un état A à un état B, échange du travail et de la chaleur avec le milieu extérieur, alors la variation de son énergie interne (ΔU) serait égale à la somme de l'énergie calorifique (Q) et l'énergie mécanique (W) échangées avec l'extérieur. On peut écrire :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \dots \dots \dots (II.1)$$

On peut exprimer ce principe en écrivant que :

$$dU = \partial Q + \partial W \dots \dots \dots (II.2)$$

U étant une fonction d'état, ΔU ne dépend que des états initial et final, et dU est une différentielle exacte.

La fonction enthalpie H est aussi une fonction d'état, elle est définie par :

$$H = U + PV \dots \dots \dots (II.3)$$

II.2.1.3 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 élevés. Il existe une fonction d'état appelée entropie S, cette fonction est liée aux possibilités de mouvement existant à l'échelle moléculaire. C'est une mesure de désordre à l'échelle moléculaire.

La variation d'entropie ΔS au cours d'une transformation réversible, allant d'un état initial (1) à un état final (2), en échangeant avec le milieu extérieur une quantité de chaleur dQ réversible, est donnée par :

$$dS_{\text{rév}} = \frac{dQ_{\text{rév}}}{T} \dots \dots \dots (II.4)$$

Avec : T est la température du système.

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 [Kli 67].

II.2.1.4 Troisième principe de la thermodynamique [Sou 64]

L'entropie d'une substance ne peut être connue en valeur absolue, en raison de la valeur inconnue de la constante d'intégration S_0 .

Nerst (1906) puis Plank (1912) ont suggéré que l'entropie des solides cristallisés devait être nulle à $T=0$.

Ce troisième principe, que de nombreuses considérations théoriques semblent justifier n'a rien de commun avec les deux autres. Ces derniers ont conduit aux concepts d'énergie et d'entropie, tandis que celui-ci impose uniquement une limite à la valeur de l'entropie. Dans ces conditions la valeur de S est donnée par :

$$S = \int C_p dT \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

Connaissant de cette façon l'entropie du solide, on peut passer à celles des formes allotropiques du solide, puis du liquide et enfin du gaz, si l'on connaît, en plus des valeurs de C_p en fonction de la température T , les entropies $\frac{\Delta H}{T}$ de passage d'une phase à l'autre.

II.2.2 Critère d'équilibre thermodynamique

La thermodynamique nous enseigne que l'enthalpie libre d'un système est minimale lorsque celui-ci est en équilibre. Cette grandeur G , appelée énergie de Gibbs est définie par la relation :

$$G = H - TS \dots\dots\dots(\text{II.6})$$

Où : H l'enthalpie, T la température et S l'entropie du système. Le sens physique de l'enthalpie peut être défini comme la somme des énergies individuelles cinétiques et potentielles de tous les atomes qui composent le cristal à la température considérée.

L'enthalpie totale à la température T sera donnée par la relation :

$$H = H(0) + \int_0^T C_p dT \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Avec : C_p est la capacité calorifique à pression constante et $H(0)$ l'enthalpie au zéro absolu.

L'entropie du système peut être considérée comme une mesure du degré d'ordre de la structure, elle est donnée par :

$$S = S(0) + \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \dots\dots\dots (II.8)$$

On admet en général que $S(0)$ est nulle ce qui revient à négliger les défauts de structure du cristal.

Il est alors facile, de voir comment varie l'énergie libre d'un métal en fonction de la température. Pour une élévation de température dT on a :

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ dG &= C_p dT - T C_p \frac{dT}{T} - SdT \\ dG &= -SdT \dots\dots\dots (II.9) \end{aligned}$$

En intégrant du zéro absolu à la température T :

$$G = G(0) - \int_0^T SdT = H(0) - \int_0^T \left(\int_0^T C_p \frac{dT}{T} \right) dT \dots\dots\dots (II.10)$$

Cette équation montre que l'énergie libre d'une phase décroît d'autant plus rapidement lorsque la température s'élève que sa capacité thermique est plus grande. La raison en est que la phase dont la capacité thermique est la plus grande possède un grand nombre de manières d'absorber la chaleur et un degré de désordre plus grand.

II.2.3 Potentiel chimique

Les grandeurs V , U , H , S , G , F sont des grandeurs thermodynamiques extensives dépendant de la masse considérée. Les grandeurs molaires correspondantes sont obtenues en divisant la valeur extensive par la masse molaire.

Le potentiel chimique ou énergie molaire de Gibbs représente la variation de G , quand on ajoute une mole du constituant i à une grande quantité du système considéré à pression et température constante. Le potentiel chimique est défini par :

$$G_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P,n_i,j} \dots\dots\dots (II.11)$$

Où : G_i est le potentiel chimique du constituant i .

Si on considère un système ouvert qui échange de la matière avec le système extérieur, la variation de l'enthalpie libre peut s'écrire comme suit :

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)dn_i \dots\dots\dots (II.12)$$

De là le potentiel chimique d'un élément peut être défini comme la valeur de l'enthalpie libre partielle de cet élément.

Pour un système à température et pression constante, on peut avoir :

$$dG = G_1dn_1 + G_2dn_2 + \dots\dots\dots G_mdn_m \dots\dots\dots (II.13)$$

Après intégration on obtient :

$$G = n_1G + n_2G_2 + \dots\dots\dots n_mG_m \dots\dots\dots (II.14)$$

$$G = \sum_{i=1}^m n_i G_i \dots\dots\dots (II.15)$$

II.2.4 Les solutions idéales et les solutions réelles

Dans le cas d'un mélange idéal ou parfait des corps condensés, on considère que les éléments du mélange n'ont aucune interaction entre eux, le potentiel chimique d'un élément i du mélange s'écrit :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + R T \text{Ln } x_i \dots\dots\dots (II.16)$$

Où :

- μ_i° : potentiel chimique du constituant i de l'état standard.
- R : constante des gaz parfait.
- x_i : la fraction molaire de l'élément i.

Dans le cas d'un mélange réel, l'interaction entre les éléments du mélange n'est plus négligée, mais elle est introduite sous forme d'un terme décrivant l'écart à l'idéalité. Le potentiel chimique s'écrit dans ce cas :

$$\mu_i = \mu_i^{\text{idéal}} + R T \text{Ln } \gamma_i \dots\dots\dots (II.17)$$

Où : γ_i : est le coefficient d'activité de l'élément i dans le mélange.

II.2.5 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 :

$$G_1 = N_A G_A + N_B G_B \dots \dots \dots (II.18)$$

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 de B respectivement.

Après le mélange, l'énergie libre G_2 peut s'écrire sous la forme :

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{\text{mél}} \dots \dots \dots (II.19)$$

Avec: $\Delta G_{\text{mél}}$ représente la variation de l'énergie libre du mélange, elle dépend de l'état final et de l'état initial tel que :

$$\Delta G_{\text{mél}} = G_2 - G_1 = \Delta H_{\text{mél}} - T \Delta S_{\text{mél}} \dots \dots \dots (II.20)$$

Où :

$\Delta H_{\text{mél}}$: est un terme représentant la chaleur échangée durant le mélange.

$\Delta S_{\text{mél}}$: est la variation d'entropie entre l'état initial et l'état final.

II.2.5.1 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 :

$$\Delta G_{\text{mél}} = - T \Delta S_{\text{mél}} \dots \dots \dots (II.21)$$

En utilisant l'approximation de Sterling, on peut écrire :

$$\Delta S_{\text{mél}} = - R (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \dots \dots \dots (II.22)$$

Avec : $N_A + N_B = 1$

$$\Delta G_{\text{mél}} = RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \dots\dots\dots (II.23)$$

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

$$G^{\text{idéal}} = N_A G_A + N_B G_B + RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) \dots\dots\dots (II.24)$$

II.2.5.2 Cas des solutions réelles

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 entre les atomes, soit de même espèce ou d'espèces différentes.

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

$$\begin{aligned} G^{\text{réelle}} &= N_A G_A + N_B G_B + RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B) + G^{\text{excès}} \\ G^{\text{réelle}} &= G^{\text{idéale}} + G^{\text{excès}} \dots\dots\dots (II.25) \end{aligned}$$

Où : $G^{\text{excès}}$ c'est l'énergie d'excès, elle représente l'écart par rapport à l'idéalité.

II.2.6 Les équilibres entre phases

Les équilibres entre phases sont de grande importance en métallurgie, l'expérience montre que les phases d'un même constituant peuvent coexister en équilibre dans un domaine convenable de température et de pression. Ainsi, la condition d'équilibre entre les phases pour un système isotherme-isobare peut se traduire par :

L'équilibre chimique s'établit entre les phases d'un système à plusieurs constituants, lorsque le potentiel chimique de chaque constituant, pris en particulier, est le même dans toutes les phases. Pour un système formé des composants 1, 2, 3,...répartis dans les phases A, B, C... à l'équilibre [Bod 69].

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^A &= \mu_1^B = \mu_1^C \\ \mu_2^A &= \mu_2^B = \mu_2^C \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (II.26)$$

Ainsi, la condition requise pour l'équilibre est que le potentiel chimique de chaque phase soit le même dans toutes les phases. S'il n'est pas le même dans toutes les phases, la masse aura tendance à passer d'une phase à l'autre. Lorsque le potentiel d'un composant est le même dans les deux phases, il y a aucune tendance d'un transfert net de masse d'une phase à l'autre.

Ainsi, le potentiel chimique d'un élément mesure la tendance de l'élément à quitter la phase.

II.3 Modélisation thermodynamique de la stabilité des phases

Les états d'équilibre thermodynamique des alliages métalliques sont d'un grand intérêt 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 car 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 les autres résultats, 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 attendus 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.

II.3.1 Enoncé du modèle thermodynamique (Modèle des deux sous-réseaux ou modèle de Hillert-Staffansson) [Hil 70]

Les phases stœchiométriques peuvent être considérées comme constituées de deux sous-réseaux, les sites de chaque sous-réseau sont occupés uniquement par un seul type d'élément (interstitiel ou substitutionnel). Il est souvent possible de dissoudre un nouveau type d'élément par substitution ou par insertion dans l'un ou l'autre sous-réseau. Le premier sous-réseau sera donc occupé par le mélange d'atomes substitutionnels, le deuxième est occupé par les atomes interstitiels.

La maille élémentaire est représentée par une formule simple $(M,N)_a(I,J)_c$, où les coefficients a et c , expriment le nombre de sites dans chaque sous réseau.

D'une façon générale, l'énergie de Gibbs (G) d'une phase condensée est la somme de plusieurs termes : une énergie de référence ($G^{\text{réf}}$), une énergie de mélange idéal ($G^{\text{idéal}}$), une énergie d'excès (G^{exc}) et contribution magnétique (G^{mg}).

$$G = G^{\text{réf}} + G^{\text{idéal}} + G^{\text{exc}} + G^{\text{mg}} \dots\dots\dots (\text{II.27})$$

II.3.2 Notion de fraction de site

Dans le cas où l'on adopterait 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 : $\eta_M, \eta_N, \eta_I, \eta_J$ sont liés par :

$$\frac{\eta_M}{a} + \frac{\eta_N}{a} = \frac{\eta_I}{c} + \frac{\eta_J}{c} \dots\dots\dots (\text{II.28})$$

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

$$X_i = \frac{\eta_i}{\eta_M + \eta_N + \eta_I + \eta_J} \dots\dots\dots (\text{II.29})$$

Et $\sum X_i = 1$

On définit les fractions molaires séparées de chaque élément par rapport à son sous-réseau par :

$$Y_M = \frac{\eta_M}{\eta_M + \eta_N} \qquad Y_N = \frac{\eta_N}{\eta_M + \eta_N} \dots\dots\dots (\text{II.30})$$

$$Y_I = \frac{\eta_I}{\eta_I + \eta_J} \qquad Y_J = \frac{\eta_J}{\eta_I + \eta_J} \dots\dots\dots (\text{II.31})$$

Avec : $Y_M + Y_N = 1$ et $Y_I + Y_J = 1 \dots\dots\dots (\text{II.32})$

En utilisant les relations (II,28, 29,30,31,32) on peut aboutir au relations suivantes :

$$Y_M = \frac{X_M}{1 - X_I - X_J}, Y_N = 1 - Y_M \dots\dots\dots (\text{II.33})$$

$$Y_M = \frac{a}{c} \frac{X_I}{1 - X_I - X_J}, Y_J = 1 - Y_I \dots\dots\dots (\text{II.34})$$

II.3.3 calcul des différentes contributions à l'énergie de Gibbs

On va calculer les différentes contributions de l'énergie de Gibbs, pour un système décrit par deux sous-réseaux $(M,N)_a(I,J)_c$, on aura :

$$G^{réf} = \sum_M \sum_I Y_M Y_I G_{M:I}^0 \dots \dots \dots (II.35) \text{ [Sun 81]}.$$

Où :

$G_{M:I}^0$: Énergie 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-réseau est entièrement rempli par un seul élément.

Le terme représentant l'énergie de mélange idéal s'écrit pour un système à deux sous-réseaux $(M,N)_a(I,J)_c$:

$$G^{idéal} = aRT \left(\sum_M Y_M \ln Y_M \right) + cRT \left(\sum_M Y_N \ln Y_N \right) \dots \dots \dots (II.36)$$

1^{er} sous réseau 2^{ème} sous réseau

Cette expression est inspirée des travaux de Temkin [Tem 45] 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 :

$$G_{ex} = \sum_M \sum_I \sum_{J>I} Y_M Y_I Y_J L_{M:I,J} + \sum_M \sum_{N>M} \sum_I Y_M Y_N Y_I L_{M,N:I} \dots \dots \dots (II.37)$$

Où :

$L_{M:I,J}$: représente le coefficient d'interaction entre M, I et J.

Les paramètres d'interaction « L_i » sont en général de la forme :

$$L = A + BT + CT \ln(T) \dots \dots \dots (II.38)$$

Où : A,B et C sont des paramètres déduits des mesures expérimentales.

II.3.4 Evaluation de la contribution magnétique

Ce n'est qu'après 8 ans depuis la mise au point du modèle de la solution régulière, c'est à dire en 1978, que Hillert et Jarl ont pu modéliser la contribution magnétique à l'énergie de Gibbs pour les métaux ferreux. Leur modèle a été développé en se basant sur les résultats de Inden, qui a déterminé la contribution magnétique à la chaleur spécifique d'un métal [Hil 78].

Les matériaux exhibent des comportements magnétiques différents, et chaque matériau est caractérisé par sa susceptibilité magnétique, son aimantation et l'orientation de ces moments magnétiques, et à chaque état ou chaque transformation magnétique, on associe une énergie magnétique G^{mg} .

L'expression de la contribution magnétique sera :

$$G^{mg} = RT \text{Ln} (\beta + 1) f(\tau) \dots \dots \dots (II.39)$$

Avec :

$$\tau = \frac{T}{T_c}$$

T_c : étant la température critique de la mise en ordre magnétique, c'est à dire, la température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques.

β : représente le moment magnétique moyen par atome exprimé en magnéton de Bohr.

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

$$f(\tau) = 1 - [79\tau^{-1}/140P + (474/497)(1/P - 1)(\tau^3/6 + \tau^9/135 + \tau^{15}/600)]/A, \text{ si } \tau < 1 \dots \dots (II.40)$$

$$f(\tau) = -[\tau^{-5}/10 + \tau^{-15}/315 + \tau^{-25}/1500]/A, \text{ si } \tau > 1 \dots \dots \dots (II.41)$$

Avec :

$$A = (518/1125) + (11692/15975) (1/P - 1) \dots \dots \dots (II.42)$$

Ces équations ont été établies par Hillert et Jarl [Hil 78] à partir d'une expression de la capacité calorifique magnétique C_p^{mg} proposée par Inden. La valeur de P dépend de la structure cristalline. Elle est égale à 0.28 pour les structures CFC et hexagonales compactes et à 0.40 pour les structures cubiques centrées.

II.4 Application du modèle des solutions régulières de Hillert

Le modèle des solutions régulières de Hillert sera appliqué aux phases nitrures rencontrés au cours de la nitruration du fer pur, afin de suivre l'évolution de la stabilité de ces phases en fonction de la température et de la teneur en azote.

II.4.1 Le modèle appliqué au système binaire Fer-Azote

Ce modèle est aussi applicable pour l'étude d'une solution solide mixte de substitution et d'insertion, avec une première sous-maille qui est occupée par l'élément de base qui est le fer, tandis que la seconde sous-maille contient l'élément interstitiel C et la lacune interstitielle Va. Ainsi, la formule chimique sera de la forme $(M)_a(I,J)_c$.

Dans le cas du fer nitruré elle est représentée par : $(Fe)_a(N,Va)_c$.

Avec :

- Fe : représente l'élément de base.
- N : représente l'élément interstitiel.
- Va : représente la lacune interstitielle.

Le modèle des deux sous-réseaux de Hillert-Staffansson sera appliqué aux phases nitrures du fer pur, en vue de décrire l'énergie libre de chaque phase.

II.4.2 Expression générale de l'énergie libre dans le cas du système Fe-N

L'expression générale de l'énergie libre est la suivante :

$$G_m = G_m^{réf} + G_m^{idéal} + G_m^E + G_m^{mg}$$

Déterminons l'expression de chaque terme de l'expression de l'énergie libre, d'après les expressions précédentes :

Pour l'énergie de référence : d'après la relation (II.35) :

$$G_m^{réf} = y_N G_{Fe,N}^0 + y_{Va} G_{Fe,Va}^0 \dots\dots\dots (II.43)$$

Avec :

- y_i : représente la fraction en site de l'élément i (i = Fe, N et Va) et $y_{Fe}=1$ et $y_N + y_{Va} = 1$
- $G_{Fe,i}^0$: enthalpies de l'état le plus stable.

Pour l'énergie idéale : d'après l'expression (II.36)

$$G_m^{idéal} = aRT(y_{Fe} \ln y_{Fe}) + cRT(y_N \ln y_N + y_{Va} \ln y_{Va}), \text{ et comme } y_{Fe}=1 \text{ on aura :}$$

$$G_m^{idéal} = cRT(y_N \ln(y_N) + y_{Va} \ln(y_{Va})) \dots\dots\dots (II.44)$$

Avec :

a et c désignent le nombre de sites dans chaque sous-réseau.

Pour l'énergie d'excès: d'après l'expression (II.37)

$$G_M^E = y_N y_{Va} L_{Fe:N, Va} = y_N y_{Va} (L_{Fe:N, Va}^0 + L_{Fe:N, Va}^1 (y_N - y_{Va})) \dots \dots \dots (II.45)$$

Avec : $L_{Fe:N, Va}$ représente le coefficient d'interaction entre Fe,N et Va.

Pour la contribution magnétique : d'après l'expression (II.39)

$$G_m^{mg} = RT \ln(1 + \beta) f(\tau)$$

Avec : $\tau = \frac{T}{T_c}$

β : le magnéton de Bohr.

D'où :

$$G_m = y_N G_{Fe:N}^0 + y_{Va} G_{Fe:Va}^0 + cRT(y_N \ln(y_N) + y_{Va} \ln(y_{Va})) + G_m^E + G_m^{mg} \dots \dots (II.46)$$

II.4.3 Expressions générales des potentiels chimiques

On va déterminer les expressions des potentiels chimiques, à partir de l'expression générale de l'énergie libre du système Fe-N.

II.4.3.1 Par rapport à l'azote

L'expression du potentiel chimique de l'azote est donnée par la formule suivante :

$$\mu_N = \frac{\partial G_m}{c \cdot \partial y_N} \dots \dots \dots (II.47)$$

$y_N + y_{Va} = 1$ d'où : $y_{Va} = 1 - y_N$

On pose :

$g1 = y_N G_{Fe:N}^0 + y_{Va} G_{Fe:Va}^0 + cRT(y_N \ln(y_N) + y_{Va} \ln(y_{Va}))$

$g2 = G_m^E$

$g3 = G_m^{mg}$

On remplace y_{Va} par $1 - y_N$

$g1 = y_N G_{Fe:N}^0 + (1 - y_N) G_{Fe:Va}^0 + cRT(y_N \ln(y_N) + (1 - y_N) \ln(1 - y_N))$

$g2 = G_m^E = y_N (1 - y_N) (L_{Fe:N, Va}^0 + L_{Fe:N, Va}^1 (2y_N - 1))$

$g3 = G_m^{mg}$

Calculons les dérivés de g1, g2 et g3 par rapport de y_N :

$$\frac{\partial g1}{\partial y_N} = G_{Fe:Va}^0 - G_{Fe:N}^0 + cRT \ln\left(\frac{y_N}{1-y_N}\right)$$

$$\frac{\partial g2}{\partial y_N} = \frac{\partial G_m^E}{\partial y_N} = L_{Fe:N, Va}^0 - L_{Fe:N, Va}^1 + (6L_{Fe:N, Va}^1 - 2L_{Fe:N, Va}^0)y_N - 6L_{Fe:N, Va}^1 y_N^2$$

$$\frac{\partial g3}{\partial y_N} = \frac{\partial G_m^{mg}}{\partial y_N}$$

$$\mu_N = \frac{\partial G_m}{c \cdot \partial y_N} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial g1}{\partial y_N} + \frac{\partial g2}{\partial y_N} + \frac{\partial g3}{\partial y_N} \right)$$

D'où :

$$\mu_N = \frac{1}{c} (G_{Fe:N}^0 - G_{Fe:Va}^0 + L_{Fe:N, Va}^0 - L_{Fe:N, Va}^1) + RT \ln(y_N/(1-y_N)) - \frac{1}{c} [(2L_{Fe:N, Va}^0 - 6L_{Fe:N, Va}^1)y_N + 6L_{Fe:N, Va}^1 y_N^2] \dots \dots \dots (II.48)$$

II.4.3.2 Par rapport au fer

L'expression du potentiel chimique de fer est donnée par la formule suivante :

$$\mu_{Fe} = \frac{1}{a} [G_m + (1-y_{Va}) \frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}}] \dots \dots \dots (II.49)$$

Avec :

$$1-y_{Va} = y_N$$

$$\frac{\partial G_m}{\partial y_{Va}} = - \frac{\partial G_m}{\partial y_N}$$

D'où :

$$\mu_{Fe} = \frac{1}{a} [G_m - y_N \frac{\partial G_m}{\partial y_N}]$$

$$\mu_{Fe} = \frac{1}{a} (G_{Fe:Va}^0 - G_m^{mg}) + \frac{c}{a} RT \ln(1-y_N) + \frac{1}{a} [(L_{Fe:N, Va}^0 - 3L_{Fe:N, Va}^1)y_N^2 + 4L_{Fe:N, Va}^1 y_N^3 - y_N \frac{\partial G_m}{\partial y_N}] \dots \dots \dots (II.50)$$

II.5 Conclusion

L'application du modèle des deux sous-réseaux de Hillert, nous a permis de déterminer l'expression de l'énergie libre du système Fe-N, l'expression du potentiel de fer et l'expression du potentiel de l'azote. Ces expressions seront utilisées dans le troisième chapitre, pour le calcul thermodynamique, de solubilité et d'analyse de la stabilité des phases nitrures.

CHAPITRE III

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1 Calcul de la solubilité de l'azote aux frontières des phases dans le système Fe-N

La solubilité de l'azote dans chaque phase, aux frontières, peut être déterminée si l'équilibre thermodynamique à pression et température constantes est atteint. Pour cela, l'énergie libre intégrale du système doit être minimale, cela revient à écrire l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase par rapport aux éléments considérés. La solubilité de l'azote peut être déterminée en suivant les étapes suivantes :

1. Déterminer les expressions des potentiels chimiques, en utilisant les données thermodynamiques fournies par Frisk [Fri 91].
2. Ecrire l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase, par rapport aux éléments considérés.
3. Résoudre l'équation ou le système d'équation de l'égalité précédente par la méthode de Newton-Raphson, afin de déterminer la fraction en site de chaque élément.
4. Déterminer la fraction massique à partir de la fraction en site de chaque élément. Cette fraction massique représente la solubilité de l'azote dans chaque phase.

III.1.1 Détermination des potentiels chimiques pour chaque phase

On va essayer de déterminer les potentiels chimiques pour chaque phase, en utilisant les données thermodynamiques de Frisk [Fri 91] disponible en annexe.

III.1.1.1 La phase α

D'après les données thermodynamiques et d'après les expressions des potentiels chimiques on a :

$$a = 1, c = 3$$

$$\mu_{\text{Fe}} = G_{\text{Fe:Va}}^{0\text{hbcc}} + G_{\text{m}}^{\text{mg}} + 3RT \ln(1-y_{\text{N}}) \dots\dots\dots(\text{III.1})$$

$$\mu_{\text{N}} = \frac{1}{3}(G_{\text{Fe:N}}^{0\text{hbcc}} - G_{\text{Fe:Va}}^{0\text{hbcc}}) + RT \ln\left(\frac{y_{\text{N}}}{1-y_{\text{N}}}\right) \dots\dots\dots(\text{III.2})$$

III.1.1.2 La phase γ

D'après les données thermodynamiques et d'après les expressions des potentiels chimiques on a :

$$a = 1, c = 1$$

$$\mu_{Fe} = G_{Fe:Va}^{0hfcc} + G_m^{mg} + RT \ln(1-y_N) + L_{Fe:N, Va}^{0fcc} y_N^2 \dots\dots\dots(III.3)$$

$$\mu_N = G_{Fe:N}^{0fcc} - G_{Fe:Va}^{0fcc} + L_{Fe:N, Va}^{0fcc} + RT \ln\left(\frac{y_N}{1-y_N}\right) - 2L_{Fe:N, Va}^{0fcc} y_N \dots\dots\dots(II.4)$$

III.1.1.3 La phase γ'

La phase γ' a été modélisée comme étant une phase de stœchiométrie fixe, donc son potentiel chimique sera égal à son énergie libre standard de formation, dépendant de la température.

D'après les données thermodynamiques et d'après les expressions des potentiels chimiques on a :

a = 4, c = 1

$$G_{Fe:N}^{0Fe4N} = 4G_{Fe:Va}^{0hbcc} + \frac{1}{2}G_{N_2}^{0gaz} - 38744 + 73.52 T \dots\dots\dots(III.5)$$

III.1.1.4 la phase ϵ

D'après les données thermodynamiques et d'après les expressions des potentiels chimiques on a :

a = 1, c = 0.5

$$\mu_{Fe} = G_{Fe:Va}^{0hcp} + 0.5RT \ln(1-y_N) + (L_{Fe:N, Va}^{0hcp} - 3L_{Fe:N, Va}^{1hcp})y_N^2 + 4L_{Fe:N, Va}^{1hcp} y_N^3 \dots\dots\dots(III.6)$$

$$\mu_N = \frac{1}{0.5}(G_{Fe:N}^{0hcp} - G_{Fe:Va}^{0hcp} + L_{Fe:N, Va}^{0hcp} - L_{Fe:N, Va}^{1hcp}) + RT \ln\left(\frac{y_N}{1-y_N}\right) - \frac{1}{0.5}((2L_{Fe:N, Va}^{0hcp} - 6L_{Fe:N, Va}^{1hcp})y_N + 6L_{Fe:N, Va}^{1hcp} y_N^2) \dots\dots\dots(III.7)$$

III.1.2 Description de la méthode de résolution de Newton-Raphson

Pour déterminer la valeur de la fraction en site de l'azote, on est obligé de résoudre l'équation ou bien le système d'équation présentant l'égalité des potentiels chimiques. Cependant, les expressions des potentiels chimiques sont souvent non linéaires, et pour les résoudre on doit faire appel aux méthodes numériques.

La méthode de résolution choisie, est la méthode de Newton-Raphson pour trouver les solutions de ces systèmes d'équations linéaires. C'est une méthode qui converge rapidement vers la solution et qui est facile à utiliser et à programmer.

Le langage de programmation utilisé est le langage Fortran.

III.1.2.1 Méthode de Newton-Raphson pour les équations non linéaires :

Cette méthode est utilisée pour résoudre les équations du type $f(x) = 0$, avec $f(x)$ non linéaire.

- **Conditions de convergence :** soit $[a,b]$ un intervalle tel que :
 $f(a)f(b) < 0$
 $\forall x \in [a,b] f'(x) \neq 0$
 $\forall x \in [a,b] f''(x) \neq 0$
 Alors $f(x)$ possède une seule racine dans $[a,b]$, et la suite convergera.

- **Choix du x_0 :** on utilise la méthode algébrique pour la localisation de x_0 , pour cela on cherche c et d de telle façon que :
 Si $f(c)f(d) < 0$ alors il existe au moins une solution
 Si $f(c)f(d) > 0$ alors il y a pas de racine ou il y a un nombre pairs de racines.

- **Algorithme de la méthode :**
 Données $f(x)$, $f'(x)$, x_0 , eps (l'erreur)
 Faire : $x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$
 $x_n = x_{n+1}$
 Jusqu'à : $|x_{n+1} - x_n| < \text{eps}$
 Résultats : la solution x_{n+1}

III.1.2.2 Méthode de Newton-Raphson pour la résolution des systèmes d'équations non linéaires

Cette méthode est utilisée pour résoudre les équations du type :

$$\begin{cases} f_1(x,y) = 0 \\ f_2(x,y) = 0 \end{cases}$$

Avec : f_1 et f_2 des fonctions non linéaires.

- **Conditions de convergence :**
 Il faut que l'estimé initial $[x_0, y_0]$, soit très proche de la racine car le domaine de convergence de la méthode de Newton-Raphson est très réduit.

• **Algorithme de la méthode :**

Données : $x_0, y_0, \text{eps1}, \text{eps2}, f_1, f_2$

Calculer : $\frac{\partial f_1}{\partial x}, \frac{\partial f_1}{\partial y}, \frac{\partial f_2}{\partial x}, \frac{\partial f_2}{\partial y}$

$$D = \frac{\partial f_1}{\partial x} \frac{\partial f_2}{\partial y} - \frac{\partial f_1}{\partial y} \frac{\partial f_2}{\partial x}$$

Faire : $\Delta x = \frac{f_2 \frac{\partial f_1}{\partial y} - f_1 \frac{\partial f_2}{\partial y}}{D}$, $\Delta y = \frac{f_1 \frac{\partial f_2}{\partial x} - f_2 \frac{\partial f_1}{\partial x}}{D}$

$x_1 = x_0 + \Delta x$, $y_1 = y_0 + \Delta y$

$x_1 = x_0$, $y_1 = y_0$

Tant que : $|\Delta x| < \text{eps}$ et $|\Delta y| < \text{eps}$

Résultats : x_1, y_1

III.1.3 Détermination de la fraction massique

On détermine la fraction massique à partir de la fraction en site. Pour cela, on détermine d'abord, la fraction molaire à partir de la relation suivante :

$$y_N = \frac{a x_N}{c(1-x_N)} \dots\dots\dots(III.8)$$

Avec : x_N représente la fraction molaire de l'azote.

D'où :

$$x_N = \frac{c y_N}{a + c y_N} \dots\dots\dots(III.9)$$

Et la relation qui donne la fraction massique Nwt en fonction de la fraction molaire x_N , est la suivante :

$$Nwt = \frac{x_N}{\frac{55.587}{14.01}(1-x_N) + x_N} \dots\dots\dots(III.10)$$

III.1.4 Algorithme de calcul

On a établi des programmes en Fortran, qui permettent de calculer la solubilité de l'azote aux frontières des phases nitrures, du système Fe-N. Pour mieux voir les différentes étapes de calcul, on va faire une description détaillée de l'algorithme de calcul, sous forme d'un organigramme.

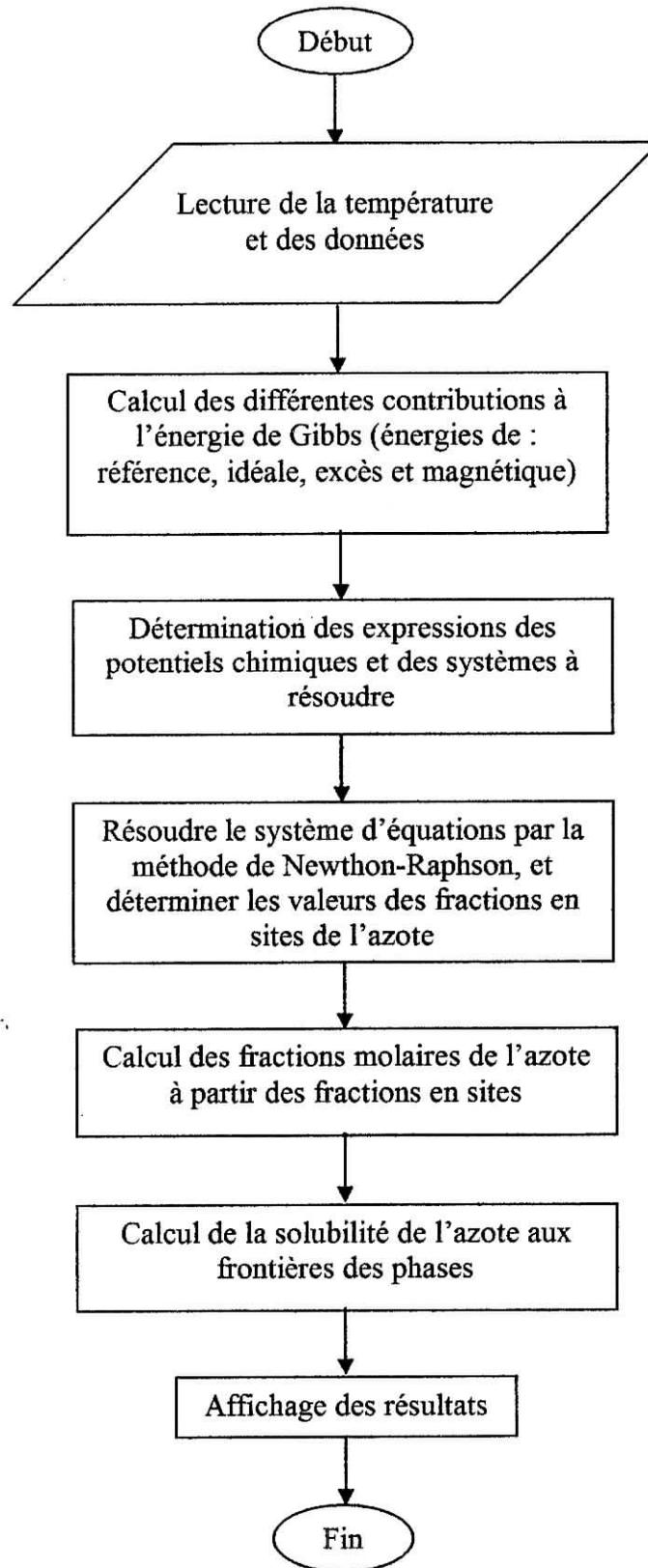


Figure (III.1) : Organigramme de l'algorithme de calcul thermodynamiques relatif au système binaire Fe-N.

III.1.5 Détermination de la solubilité de l'azote à l'interface (α/γ')

La solubilité de l'azote à l'interface (α/γ') peut être déterminée à l'équilibre, pour cela on doit déduire l'expression de l'équation à résoudre, qui est en fonction des potentiels chimiques.



D'où l'équation à résoudre : $\mu^{\gamma'} = 4\mu_{Fe}^{\alpha} + \mu_N^{\alpha} \dots\dots\dots (III.12)$

On peut écrire l'équation de la façon suivante :

$4\mu_{Fe}^{\alpha}(T, y_N) + \mu_N^{\alpha}(T, y_N) - G_{Fe_4N}^{OFc4N}(T) = 0$, avec $\mu^{\gamma'} = G_{Fe_4N}^{OFc4N}(T)$

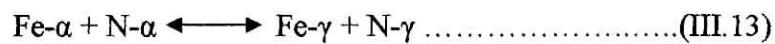
Après calcul on obtient les résultats donnés dans le tableau (III.1).

Température (K)	Nwt.% dans la phase α	Nwt.% dans la phase γ
823	0.073	5.89
833	0.079	5.89
843	0.085	5.89
853	0.09	5.89

Tableau (III.1) : Solubilité en poids de l'azote à l'interface (α/γ')

III.1.6 Détermination de la solubilité de l'azote à l'interface (α/γ)

La solubilité de l'azote à l'interface (α/γ) peut être calculé à l'équilibre, pour cela on doit déduire l'expression du système d'équation à résoudre. Ce système est déduit à partir de la réaction d'équilibre suivante :



D'où le système à résoudre :

$$\begin{cases} \mu_{Fe}^{\alpha} = \mu_{Fe}^{\gamma} \\ \mu_N^{\alpha} = \mu_N^{\gamma} \end{cases} \dots\dots\dots (III.14)$$

Ce système peut s'écrire aussi :

$$\begin{cases} \mu_{Fe}^{\alpha}(T, y_{N\alpha}) = \mu_{Fe}^{\gamma}(T, y_{N\gamma}) \\ \mu_N^{\alpha}(T, y_{N\alpha}) = \mu_N^{\gamma}(T, y_{N\gamma}) \end{cases}$$

Après calcul on obtient les résultats résumés dans le tableau (III.2) :

Température (K)	Nwt. % dans la phase α	Nwt. % dans la phase γ
863	0.098	2.43
873	0.096	2.31
883	0.095	2.19
900	0.093	1.99
1000	0.065	0.943
1025	0.056	0.0735

Tableau (III.2) : Solubilité de l'azote à l'interface (α/γ).

III.1.7 Détermination de la solubilité de l'azote à l'interface (γ'/ϵ)

La solubilité de l'azote à l'interface (γ'/ϵ) peut être calculée, pour cela on doit déduire l'expression de l'équation à résoudre.



L'équation à résoudre est : $\mu^{\gamma'} = 4\mu_{Fe}^{\epsilon} + \mu_N^{\epsilon} \dots\dots\dots(III.16)$

On peut écrire l'équation de la façon suivante :

$$4\mu_{Fe}^{\epsilon}(T, y_N) + \mu_N^{\epsilon}(T, y_N) - G_{Fe:N}^{0Fe_4N}(T) = 0, \text{ avec } \mu^{\gamma'} = G_{Fe:N}^{0Fe_4N}(T)$$

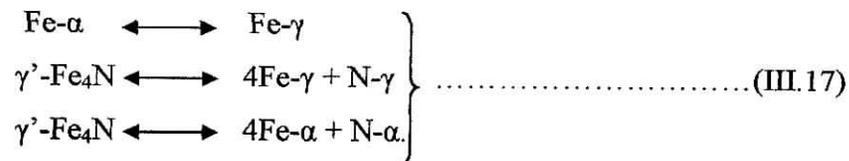
Après calcul on obtient les résultats regroupés dans le tableau (III.3):

Température (K)	Nwt.% dans la phase ε	Nwt.% dans la phase γ'
823	8.52	5.89
833	8.40	5.89
843	8.28	5.89
853	8.16	5.89
863	8.08	5.89

Tableau (III.3) : Solubilité de l'azote à l'interface (γ'/ε).

III.1.8 Calcul de la composition du point eutectoïde du diagramme Fe-N

La transformation eutectoïde correspond à une réaction d'équilibre à l'état solide entre les trois phases solides α, γ', γ. Pour déterminer la composition du point eutectoïde on doit déterminer le système d'équation à résoudre. Cette réaction se produit à 863K. Les réactions d'équilibres sont :



D'où le système d'équation à résoudre :

$$\left. \begin{aligned}
 \mu_{\text{Fe}}^{\alpha} &= \mu_{\text{Fe}}^{\gamma} \\
 \mu^{\gamma} &= 4\mu_{\text{Fe}}^{\gamma} + \mu_{\text{N}}^{\gamma} \\
 \mu^{\gamma} &= 4\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} + \mu_{\text{N}}^{\alpha}
 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(\text{III.18})$$

On peut aussi écrire le système (III.18) comme suit :

$$\begin{aligned}
 \mu_{\text{Fe}}^{\alpha}(T, y_{\text{N}\alpha}) &= \mu_{\text{Fe}}^{\gamma}(T, y_{\text{N}\gamma}) \\
 \mu^{\gamma}(T) &= 4\mu_{\text{Fe}}^{\gamma}(T, y_{\text{N}\gamma}) + \mu_{\text{N}}^{\gamma}(T, y_{\text{N}\gamma}) \\
 \mu^{\gamma}(T) &= 4\mu_{\text{Fe}}^{\alpha}(T, y_{\text{N}\alpha}) + \mu_{\text{N}}^{\alpha}(T, y_{\text{N}\alpha})
 \end{aligned}$$

Après calcul, on trouve que la limite de solubilité de l'azote en pourcentage massique dans la phase α et de 0.098%, de 2.43% dans la phase γ et de 5.89% dans la phase γ'.

III.2 analyse de la stabilité des phases du système Fe-N

Pour analyser la stabilité des phases du système Fe-N, on doit calculer et suivre l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction des différents paramètres. Pour ce faire, on a appliquée le modèle des deux sous-réseaux et utilisé les données thermodynamiques de Frisk [Fri 91]. A l'aide d'un programme informatique écrit en Fortran, on a pu tracer les courbes de l'énergie de Gibbs en fonction de la température, et en fonction de la concentration en azote.

III.2.1 Tracé de l'énergie de Gibbs en fonction de la température

On va tracer les énergies de Gibbs en fonction de la température, pour les différentes phases. Le calcul de l'énergie libre se fait par un programme informatique écrit en langage Fortran. En considérant un pourcentage massique fixe et en variant la température.

Les étapes de calcul de l'énergie de Gibbs sont :

- Calcul de la fraction molaire à partir du pourcentage massique.
- Calcul de la fraction en site.
- Calcul des différentes énergies.
- Calcul des énergies de Gibbs.

On trace la variation de l'énergie de Gibbs pour les valeurs 8 et 9.5 % d'azote.

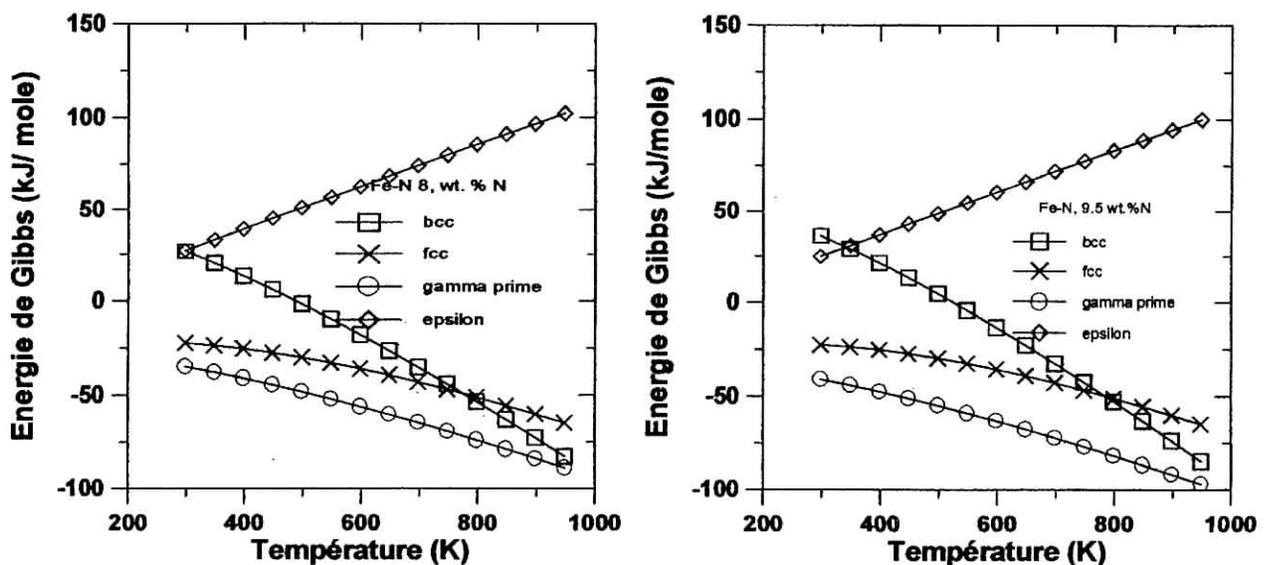


Figure (III.1) : Tracés des énergies de Gibbs en fonction de la température pour les valeurs 8 et 9.5 % d'azote.

Les courbes de la figure (III.1), représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs relative à chaque phase en fonction de la température. A partir de ces courbes on constate que :

- Une tendance à la stabilité thermodynamique des phases γ' , γ , et α au détriment de la phase ε , car les énergies de ces phases diminuent avec l'augmentation de la température au contraire de l'énergie de la phase ε qui augmente.
- En comparaison avec les autres phases, la phase γ' -Fe₄N est la phase la plus stable thermodynamiquement.
- La phase ε est de caractère métastable car son énergie croît positivement avec l'augmentation de la température.

III.2.2 Tracé de l'énergie de Gibbs en fonction de la concentration d'azote

On va tracer les énergies de Gibbs en fonction de la concentration massique de l'azote. Pour cela on fixe la température et on varie la concentration de l'azote. Les étapes de calcul sont les suivantes :

- Calcul de la fraction molaire à partir du pourcentage massique de l'azote.
- Calcul de la fraction en site
- Calcul des différentes énergies
- Calcul de l'énergie de Gibbs

On trace l'évolution de l'énergie libre pour les températures : 833, 843 et 853 K

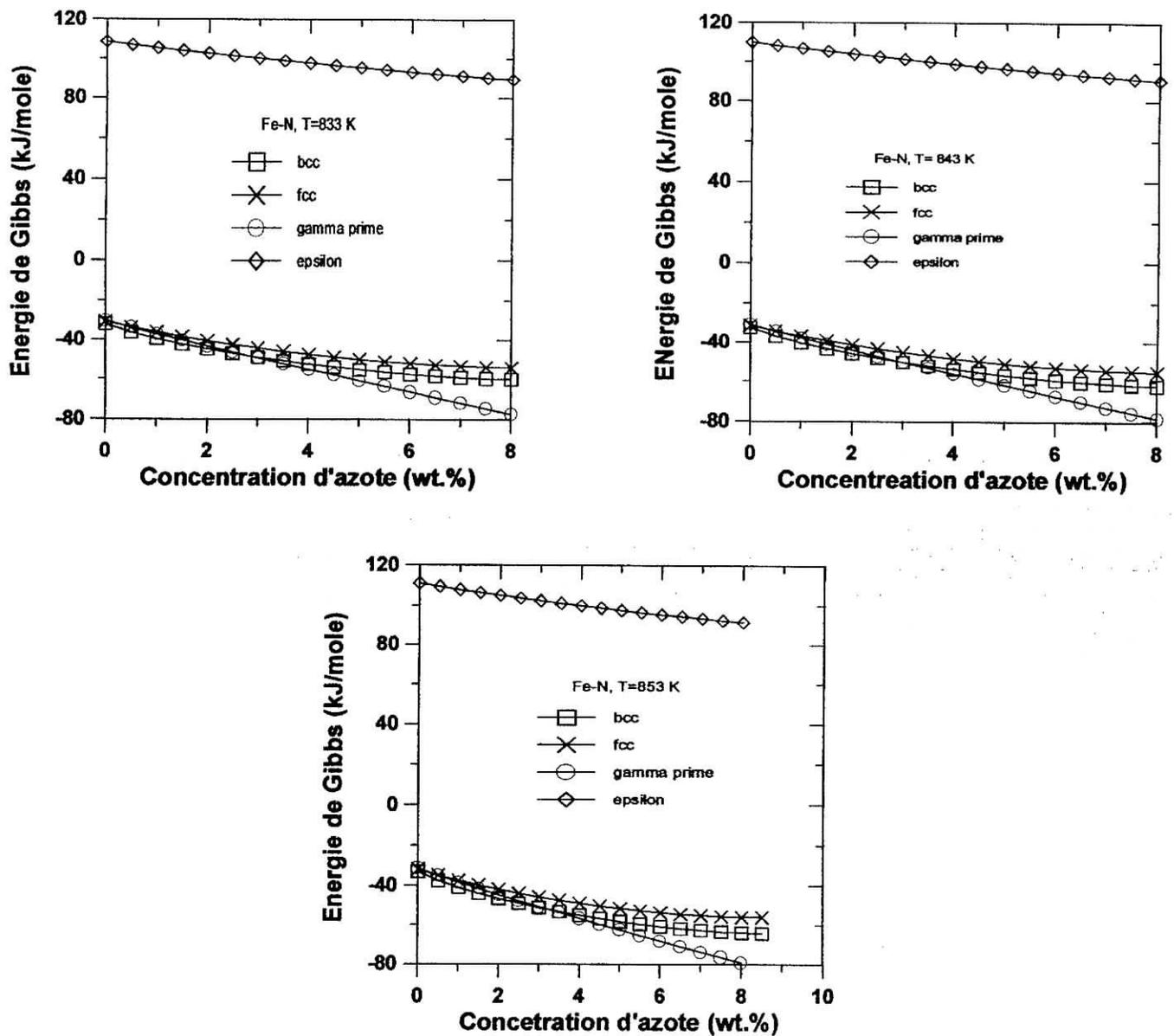


Figure (III.2) : Tracés de l'énergie de Gibbs en fonction du pourcentage d'azote pour différentes températures.

La figure (III.2), illustre l'évolution de l'énergie de Gibbs relative à chaque phase en fonction du pourcentage massique de l'azote. Les courbes obtenues confirment les résultats trouvés dans le cas des tracés des énergies de Gibbs en fonction de la température. De plus, on remarque une plus grande tendance à la stabilité des phases γ' , γ , et α en augmentant le taux d'azote.

CONCLUSION

Conclusion

Notre travail s'est focalisé sur l'étude thermodynamique du système Fe-N, vu son importance dans la maîtrise industrielle du traitement de nitruration gazeuse.

Il a été question d'étudier au moyen d'un modèle thermodynamique dit " modèle des deux sous-réseaux", les limites de solubilité de l'azote dans chaque phase suivi d'une analyse de la stabilité thermodynamique des phases nitrures.

Les conclusions dégagées à l'issue de ce travail, sont les suivantes :

1. L'analyse thermodynamique du système Fe-N est d'une grande importance dans l'étude de la nitruration gazeuse.
2. La détermination des limites de solubilité de l'azote aux frontières des phases a été faite en variant la température, les résultats obtenus sont conformes à ceux trouvés dans la littérature.
3. D'un point de vue stabilité des phases, la phase nitrure γ' est la plus stable thermodynamiquement, par rapport aux phases α , γ , et ϵ quelle que soit la température et le titre massique de l'azote.
4. La phase nitrure ϵ est de caractère métastable, la variation de son énergie libre est sensible à l'augmentation du taux d'azote en poids.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

[Ais 99] M.S.AISSAT. « Contribution à l'étude de la nitruration des alliages binaires synthétique Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V. Modélisation de la croissance des couches nitrurées et de la stabilité thermodynamique des phases » Thèse de magistère, ENP, (1999).

[Ash 96] M.F.ASHBY. « Matériaux » tome 1, Dunod, (1996).

[Bar 82] L.BARRALLIER. « Genèse des contraintes de nitruration, modélisation et expérimentation » Thèse de doctorat, ENSAM, (1982).

[Bar 89] J.BARRALIS. « Aspects métallurgiques de la nitruration » Communication privée, (1989).

[Ben 98] N.E.BENRABIA. « Optimisation des paramètres de nitruration : influence des éléments d'addition, modélisation et calcul thermodynamique » Thèse de magistère, ENP, (1998).

[Bod 69] C.BODSWORTH, A.S.APPLETON. « Problèmes de thermodynamique chimique, Maîtrise de chimie » Dunod, Paris, (1969).

[Cha 76] C.CHAUSSIN, G.Hilly. « Métallurgie, alliages métalliques » tome 1, Dunod, (1976).

[Col 83] P.F.COLIN, E.J.MITTEMEIJER, H.C.F.ROZENDAAL. « Light – Microspical Analysis of nitrated or nitrocarburized iron and steel » Laboratory of metallurgy, Delft University of technology, The Netherlands, (1983).

[Con 76] M.CONFENTE. « Etude physico-chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'acier au carbone et d'acier allié » Thèse de doctorat, Université de Nancy I, (1976).

[Fei 87] M.FEIDT. « Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés » Lavoisier, p 1-467, (1987).

[Fri 91] K.FRISK. Calphad 15, p 76-107, (1991).

[Ghi 96] D.GHIGLIONE, C.LEROUX, C.TOURNIER. « Pratique des traitements thermochimiques, Nitruration, Nitrocarburation et dérivés » Techniques de l'ingénieur, MD1/M1227, (1996).

[Ham 02] N.HAMEDL. « Contribution à l'étude de la nitruration des aciers alliés au Cr-Mo-V. Comportement microstructure-propriétés mécaniques » Thèse de magistère, ENP, (2002).

[Han 58] M.HANSEN, K.ANDERKO. « Constitution binary alloy » McGraw-Hill », (1958).

[Hil 70] M.HILLERT, L.LSTAFFANSSON. « The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts » Acta Chemica Scandinavica, n° 10, p 3618-3626, (1970).

[Hil 78] M.HILLERT, M.JARL. « A model for ordering effects in ferromagnetic metals » CALPHAD, vol 2, n° 3, p 227-238, (1978)

[Ked 95] M.KEDDAM. « Caractérisation et modélisation thermodynamique dans le cas de la nitruration des aciers type 35CD4 et 30CD12 » Thèse de magistère, ENP, (1995).

[Kli 67] R.KLING. « Thermodynamique générale et applications » Technip, Paris, p 375, (1967).

[Ler 83] C.LEROY. Thèse, Nancy I, France, (1983).

[Mer 88] P.MERLE. « Précipitation structurale et durcissement associé » Traitement thermique, n° 216, p 31-40, (1988).

[Rai 99] L.RAINER. « Rapport technique 1/1999 » Rapport technique, Ovako Steel Suède, (1999).

[Roo 82] A.ROOS, B.MILET. « Précis de métallurgie appliquée » Troisième édition, Lavoisier, p 296-299, (1982).

[Sou 64] P.SOUCRAY. « Chimie générale thermodynamique chimique » Deuxième édition, Masson, (1964).

[Sto 93] A.STROK, G.GREVILLOT. « Génie des procédés » Technique et documentation, Lavoisier, p 230-232, (1993).

[Sun 81] B.SUNDMAN, J.AGREN. « A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications » J.Phys Chem.Solids, Vol 42, p 297-301, (1981).

[Tem 45] M.TEMKIN. Acta Phys.Chem, USSR 20, 411, (1945).

[Tho 73] B.J.THOMAS. « Mécanisme de précipitation des carbonitrides dans les aciers de construction peu alliés » 16^{ème} colloque de Métallurgie, p 572-601, (1973).

[Vig 97] P.VIGIER, C.JACOB, D.DAVID. « Microanalyse nucléaire d'aciers nitrurés » Publication, Microscopy, microanalysis, Microstructures n° 8, p 315-323, (1997).

ANNEXES

Annexe: Données thermodynamique de Frisk [Fri 91]

Table: List of parameters describing the thermodynamic properties of the Cr-N, Mo-N, Fe-N and Cr-Mo-N systems. The parameters evaluated in the present work are denote with*. The superscript h in front of the phase name indicates the hypothetical non-magnetic state. All values are given in SI units.

The magnetic contribution to the Gibbs energy is described

$$\text{by: } G_m^{\text{mg}} = RT \ln(\beta + 1)f(\tau), \quad \tau = \frac{T}{T_c}$$

$$\text{For } \tau < 1: f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A$$

$$\text{And for } \tau > 1: f(\tau) = - \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) / A$$

$$\text{Where } A = \left(\frac{518}{1125} \right) + \left(\frac{11692}{15975} \right) \left[\left(\frac{1}{p} \right) - 1 \right] \text{ and } p \text{ depends on the structure.}$$

The liquid phase

1 sublattices, sites 1, constituents Cr,Fe,Mo,N

$$298.15 < T < 2180.0: {}^0 G_{\text{Cr}}^{\text{liquid}} = {}^0 G_{\text{Cr:Va}}^{\text{bcc}} + 24335.93 - 11.42T + 2.37615 \cdot 10^{-21} T^7$$

$$2180.000 < T < 6000.00: {}^0 G_{\text{Cr}}^{\text{liquid}} = {}^0 G_{\text{Cr:§Va}}^{\text{bcc}} + 18405 - 8.562T + 2.88526 \cdot 10^{32} T^{-9}$$

$$298.15 < T < 1811.00: {}^0 G_{\text{Fe}}^{\text{liquid}} = {}^0 G_{\text{Fe:Va}}^{\text{bcc}} + 12040.17 - 6.55843T - 3.6751551 \cdot 10^{-21} T^7$$

$$1811.0 < T < 6000.00: {}^0 G_{\text{Fe}}^{\text{liquid}} - 1H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = -10839.7 + 291.302T - 46T \ln T$$

$$298.15 < T < 2896.00: {}^0 G_{\text{Mo}}^{\text{liquid}} = {}^0 G_{\text{Mo:Va}}^{\text{bcc}} + 41616.757 - 14.6085T + 4.03583 \cdot 10^{-22} T^7$$

$$2896.00 < T < 5000.00: {}^0 G_{\text{Mo}}^{\text{liquid}} = {}^0 G_{\text{Mo:Va}}^{\text{bcc}} + 34262.098 - 11.9419T + 4.610447 \cdot 10^{33} T^{-9}$$

$$* {}^0 G_{\text{N}}^{\text{liquid}} = 1/2 {}^0 G_{\text{N}_2}^{\text{gaz}} + 29950 + 59.02T$$

$$* {}^0 L_{\text{Fe,N}}^{\text{liquid}} = -19930 - 12.01T$$

$$* {}^0 L_{\text{Cr,N}}^{\text{liquid}} = -161800 - 16.11T$$

$$* {}^1 L_{\text{Cr,N}}^{\text{liquid}} = +65508$$

$$* {}^0 L_{\text{Mo,N}}^{\text{liquid}} = -198280 + 37.49T$$

$${}^0 L_{\text{Cr,Mo}}^{\text{liquid}} = 15810 - 6.714T$$

$${}^1 L_{\text{Cr,Mo}}^{\text{liquid}} = -6220$$

The Bcc phase

2 sublattices, sites 1 :3, constituents Cr,Fe, Mo : N,Va

$$298.15 < T < 2180.00: {}^0 G_{\text{Cr:Va}}^{\text{bcc}} - H_{\text{Cr}}^{\text{SER}} = -8851.93 + 157.48T - 26.908T \ln T + 0.00189435T^2 - 1.47721 \cdot 10^{-6} T^3 + 139250T^{-1}$$

$$2180.00 < T < 6000.00: {}^0 G_{\text{Cr:Va}}^{\text{bcc}} - H_{\text{Cr}}^{\text{SER}} = -34864 + 344.18T - 50T \ln T - 2.88526 \cdot 10^{32} T^{-9}$$

$$298.15 < T < 1811.00: {}^0G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hbcc}} - H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = +1224.83 + 124.134T - 23.5143T \ln T - 0.00439752T^2 \\ - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5 T^{-1}$$

$$1181.00 < T < 6000.00: {}^0G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hbcc}} - H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = -25384.451 + 299.31255T - 46T \ln T + \\ 2.2960305 \cdot 10^{31} T^{-9}$$

$$298.15 < T < 2896.00: {}^0G_{\text{Mo:Va}}^{\text{hbcc}} - H_{\text{Mo}}^{\text{SER}} = -7747.247 + 131.9197T - 23.56414T \ln T - \\ 0.003443396T^2 + 5.662834 \cdot 10^{-7} T^3 - 1.309265 \cdot 10^{-10} T^4 + 65812.39 T^{-1}$$

$$2896.00 < T < 6000.00: {}^0G_{\text{Mo:Va}}^{\text{hbcc}} - H_{\text{Mo}}^{\text{SER}} = -30724.08 + 283.6116T - 42.63829T \ln T - \\ 4.610447 \cdot 10^{33} T^{-9}$$

$$* {}^0G_{\text{Cr:N}}^{\text{hbcc}} = {}^0G_{\text{Cr:Va}}^{\text{hbcc}} + 3/2 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} + 311870 + 29.12T$$

$$* {}^0L_{\text{Cr:N, Va}}^{\text{hbcc}} = -200000$$

$$* {}^0G_{\text{Fe:N}}^{\text{hbcc}} = {}^0G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hbcc}} + 3/2 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} + 93562 + 165.07T$$

$$* {}^0G_{\text{Mo:N}}^{\text{hbcc}} = {}^0G_{\text{Mo:Va}}^{\text{hbcc}} + 3/2 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} + 299700 + 79.73T$$

$${}^0L_{\text{Cr,Mo:Va}}^{\text{bcc}} = 28890 - 7.962T$$

$${}^0L_{\text{Cr,Mo:Va}}^{\text{bcc}} = 5974 - 2.428T$$

magnetic contribution: ρ is 0.4 for bcc, negative values of T_c and β should be divided by -1

$$\text{Cr-N: } T_c^{\text{bcc}} = -311.5, \beta^{\text{bcc}} = -0.008$$

$$\text{Fe-N: } T_c^{\text{bcc}} = 1043, \beta^{\text{bcc}} = 2.22$$

$$\text{Cr-Mo: } T_c^{\text{bcc}} = -311x_{\text{Cr}}, \beta^{\text{bcc}} = -0.008x_{\text{Cr}}$$

The fcc phase (including 'MN')

2 sublattices, sites 1:1, constituents Fe:N, Va

$${}^0G_{\text{Cr:Va}}^{\text{hfcc}} = {}^0G_{\text{Cr:Va}}^{\text{hbcc}} + 7284 + 0.163T$$

$$298.15 < T < 1811.00: {}^0G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hfcc}} = {}^0G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hbcc}} - 1462.4 + 8.282T - 1.15T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2$$

$$1811.00 < T < 6000.00: {}^0G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hfcc}} - H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = -27098.266 + 300.25256T - 46T \ln T + \\ 2.78854 \cdot 10^{31} T^{-9}$$

$${}^0G_{\text{Mo:Va}}^{\text{fcc}} = {}^0G_{\text{Mo:Va}}^{\text{hbcc}} + 15200 + 0.63T$$

$$* {}^0G_{\text{Cr:N}}^{\text{hfcc}} = {}^0G_{\text{Cr:Va}}^{\text{hbcc}} + 1/2 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 124460 + 142.16T - 8.5T \ln T$$

$$* {}^0L_{\text{Cr:N, Va}}^{\text{fcc}} = +20000$$

$$* {}^0G_{\text{Fe:N}}^{\text{hfcc}} = {}^0G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hbcc}} + 1/2 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 37460 + 375.42T - 37.6T \ln T$$

$$* {}^0L_{\text{Fe:N, Va}}^{\text{fcc}} = -26150$$

$$* {}^0G_{\text{Mo:N}}^{\text{fcc}} = {}^0G_{\text{Mo:Va}}^{\text{hbcc}} + 1/2 {}^0G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 65344 + 149.7T - 9.78T \ln T$$

$$* {}^0L_{\text{Mo:N, Va}}^{\text{fcc}} = -52565$$

$$* {}^0L_{\text{Cr,Mo:N}}^{\text{fcc}} = -40000$$

Magnetic contribution: p is 0.28 for fcc, negative values of T_c and β should be divided by -3.

$$\text{Cr-N: } T_c^{\text{fcc}} = -1109y_{\text{Cr}}(1-y_{\text{N}}), \beta^{\text{fcc}} = -2.46y_{\text{Cr}}(1-y_{\text{N}})$$

$$\text{Fe-N: } T_c^{\text{fcc}} = -201y_{\text{Fe}}(1-y_{\text{N}}), \beta^{\text{fcc}} = -2.1y_{\text{Fe}}(1-y_{\text{N}})$$

The γ' phase:

2 sublattices, sites 4:1, constituents Fe:N

$$* {}^0 G_{\text{Fe:N}}^{\text{Fe 4 N}} = 4 {}^0 G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hbcc}} + 1/2 {}^0 G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 38744 + 73.52T$$

The Hcp phase(including ϵ):

2 sublattices, sites 1: 0.5, constituents Cr, Fe, Mo :N,Va

$${}^0 G_{\text{Cr:Va}}^{\text{hcp}} = {}^0 G_{\text{Cr:Va}}^{\text{hbcc}} + 4438$$

$$298.15 < T < 1811.00: {}^0 G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hcp}} - 1H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = -2480.955 + 136.7255T - 24.6643T \ln T -$$

$$0.00375752T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5T^{-1}$$

$$1811.00 < T < 6000.00: {}^0 G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hcp}} - 1H_{\text{Fe}}^{\text{SER}} = -29341.65 + 304.56206T - 46T \ln T + 2.78853995 \cdot 10^{31} T^{-9}$$

$${}^0 G_{\text{Mo:Va}}^{\text{hcp}} = {}^0 G_{\text{Mo:Va}}^{\text{hbcc}} + 11550$$

$$* {}^0 G_{\text{Cr:N}}^{\text{hcp}} = {}^0 G_{\text{Cr:Va}}^{\text{hbcc}} + 1/4 {}^0 G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 65760 + 64.69T - 3.93T \ln T$$

$$* {}^0 L_{\text{Cr:N,Va}}^{\text{hcp}} = 21120 - 10.61T$$

$$* {}^0 L_{\text{Cr:N,Va}}^{\text{hcp}} = -6204$$

$$* {}^0 G_{\text{Fe:N}}^{\text{hcp}} = {}^0 G_{\text{Fe:Va}}^{\text{hbcc}} + 1/4 {}^0 G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 12015 + 37.98T$$

$$* {}^0 L_{\text{Fe:N,Va}}^{\text{hcp}} = 10345 - 19.71T$$

$$* {}^1 L_{\text{Fe:N,Va}}^{\text{hcp}} = -11130 + 11.84T$$

$$* {}^0 G_{\text{Mo:N}}^{\text{hcp}} = {}^0 G_{\text{Mo:Va}}^{\text{hbcc}} + 1/4 {}^0 G_{\text{N}_2}^{\text{gas}} - 29450 + 28.7T$$

$$* {}^0 L_{\text{Cr,Mo:N}}^{\text{hcp}} = -8754$$