

3/99

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المركز الوطني للتكنولوجيا  
المكتبة - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

THEME

*Etude de l'aspect diffusion dans le cas de la  
nituration*

*Modélisation - Expérimentation*

Proposé par :

M<sup>r</sup> M.E. DJEGHLAL

Etudié par :

M<sup>r</sup> RACHID HADJADJ

Dirigé par :

M<sup>r</sup> M.E. DJEGHLAL  
M<sup>r</sup> M. KEDDAM

PROMOTION JUIN 1999

*E.N.P 10, Avenue Hacène Badi EL - HARRACH - ALGER*

## Remerciements

**A**u terme de cette étude, je tiens à exprimer mes remerciements à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

*Mes remerciements vont :*

*en particulier à mon promoteur M<sup>r</sup> M.E. DJEGHLAL pour ces précieux conseils tout le long de ce travail,*

*à M<sup>r</sup> M.KEDDAM qui a été à mon côté et n'a cessé de me donner des conseils,*

*aux membres de jury qui ont pris la peine de juger ce travail qui sont: M<sup>r</sup> N.MESRATI, M<sup>r</sup> K.ABADLI, M<sup>r</sup> M.KEDDAM et M<sup>me</sup> N.KECHOUD,*

*ainsi qu'aux enseignants du département de métallurgie.*

---



## Dédicaces

*A ma mère,*

*A mon père,*

*A mes frères et soeurs,*

*Ainsi qu'à tous mes amis,*

*Je dédie ce modeste travail*



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE  
Département de Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDES

Intitulé du projet :

Etude de l'aspect diffusion dans le cas de la nitruration  
Modélisation - Expérimentation

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه العمل هو دراسة الية انتشار الازوت اثناء النتردة الغازية للحديد النقي. قد قمنا بتطبيق نموذج متعلق بنمو طبقات من نتردات الحديد قصد تعيين تأثير العوامل الرئيسية للنتردة (زمن و درجة حرارة النتردة و كذا التركيز السطحي للازوت) على ظاهرة الانتشار. هذا النموذج قد قوم بالنتائج التجريبية الواردة من القراءات. قد انهينا هذا العمل باستعمال تقنيات الفحص منها المجهر الضوئي و المجهر الالكتروني يليها تحليل الاطوار الناتجة و الاجهادات المتبقية.

Abstract

This work has for principal subject the study of nitrogen diffusion kinetic during the gaseous nitriding of pure iron. We have applied a mathematical model of layers growth in order to specify the influence of the primary parameters of nitriding (time and temperature of nitriding and nitrogen superficial content) on diffusion phenomenon. This model is confirmed by experimental results found in literature. Finally, we have finish this work by using experimental investigation means such as optical microscope (SEM), phase and residual stress analysis.

Key words

Surface treatment - Gaseous nitriding - Mathematecal model - Nitrogen diffusion - Fe\_N system - Diffusion layer - Compound layer - Growth kinetic - Residual stress - structural hardening.

Résumé

Notre travail a pour objet principal d'étudier la cinétique de diffusion de l'azote au cours de la nitruration du fer pur par voie gazeuse. Nous avons appliqué un modèle de croissance des couches de nitrures de fer en vue de préciser l'influence des paramètres fondamentaux à savoir (temps et température de nitruration et la teneur superficielle en azote) sur le phénomène de diffusion. Ce modèle de diffusion à été bien validé par des résultats expérimentaux tirés de la littérature. Nous avons enfin clôturé notre travail par l'utilisation de certains moyens d'investigations expérimentales tels que la M.O, M.E.B suivi par l'analyse de phases et des contraintes résiduelles.

Mots clés

Traitement de surface - Nitruration gazeuse - Modèle mathématique - Diffusion de l'azote - Système Fe\_N - Couche de diffusion - Couche de combinaison - Cinétique de croissance - Contraintes résiduelles - Durcissement structural

Dirigé par : M.E. DJEGHLAL

Présenté par : Rachid HADJADJ



## Sommaire



## Introduction

Chapitre I Généralités sur la nitruration.....	1
I.1 Principe.....	1
I.2 Procédés de nitruration.....	1
I.3 Intérêt principal de la nitruration.....	2
I.4 La nitruration gazeuse.....	6
I.4.1 Les paramètres de la nitruration gazeuse.....	7
I.5 Configuration des couches nitrurées.....	8
I.5.1 Couche de combinaison.....	8
I.5.2 Couche de diffusion.....	8
I.5.3 Profondeur nitrurée.....	8
I.6 Morphologie de la couche nitrurée.....	9
I.7 Matériaux employés en nitruration.....	10
I.7.1 Influence des éléments d'alliage.....	10
I.7.2 Aciers de nitruration.....	11
I.8 Phénomène de diffusion.....	12
I.8.1 Mécanisme de diffusion de l'azote.....	13
I.8.2 Modélisation du phénomène de diffusion dans les aciers .....	15
I.9 Phénomène de durcissement.....	16
I.9.1 Formation des zones G.P.....	17
I.9.2 Précipités intermédiaires et d'équilibres.....	18
I.10 Généralités sur les contraintes résiduelles.....	18
I.10.1 Contraintes résiduelles .....	18
I.10.2 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration.....	19
 Chapitre II Modélisation de la croissance des couches nitrurées.....	 20
II.1 Introduction.....	20
II.2 Présentation du modèle.....	20
II.3 Conditions d'application du modèle dans le cas du fer pur.....	22
II.4 Expression des profils de concentration.....	23

II.5 Présentation du modèle pour le cas du fer pur.....	25
<b>Chapitre III Application du modèle : cas du fer pur .....</b>	<b>29</b>
III.1 Evolution des épaisseurs des couches .....	29
III.2 Evolution du gain de masse de l'échantillon.....	30
III.3 Evolution de la concentration en azote en fonction de la profondeur.....	34
III.4 Cinétique de croissance des couches $\epsilon$ et $\gamma'$ .....	36
III.4.1 Influence de la température sur les constantes cinétiques.....	36
III.4.2 Influence de la concentration superficielle sur les constantes cinétiques.....	39
III.4.3 Influence du temps de traitement sur l'épaisseur des couches.....	41
III.5 Comparaison entre les modèles analytique et numérique et l'expérience... ..	42
III.6 Conclusion.....	47
<b>Chapitre IV Etude expérimentale.....</b>	<b>48</b>
IV.1 Techniques d'études et d'observations.....	48
IV.1.1 Microscopie optique.....	48
IV.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	48
IV.1.3 Mesure de la microdureté.....	48
IV.1.4 Théorie de la diffraction des rayons X.....	49
IV.1.4.1 Détermination des contraintes résiduelles.....	49
IV.1.4.2 Analyse de phase.....	50
IV.1.5 Mise en oeuvre des nitrures et carbures.....	50
IV.1.6 Aciers étudiés.....	50
IV.2 Résultats et interprétations.....	51
IV.2.1 Observation métallographique.....	51
IV.2.2 Allure des profils de la microdureté.....	54
IV.2.3 Analyse des contraintes résiduelles.....	56
IV.2.4 Analyse des courbes largeurs intégrales - profondeur.....	58
IV.2.5 Phases présentes.....	61
IV.2.6 Analyse de phases.....	65
<b>Conclusion</b>	
<b>Références bibliographiques</b>	



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Pour améliorer la résistance à la fatigue et les propriétés tribologiques et la tenue à corrosion des pièces métalliques, sans faire une nouvelle étude de la pièce à utiliser, on a recours aux traitements de surface.

Les traitements superficiels thermo-chimiques sont utilisés dans le cas des aciers. Un des de ces traitements est la nitruration qui n'est pas très coûteuse mais très efficace. Elle fait intervenir la diffusion à l'état solide ; elle s'effectue à des températures peu élevées.

Les pièces nitrurées sont utilisées directement sans qu'il soit nécessaire de réaliser un traitement thermique de trempe pour le durcissement, donc de faibles déformations engendrées par ce traitement d'où son succès.

Dans cette étude, on se limite à la modélisation de la croissance des couches de nitrures et à l'étude de quelques mécanismes. Pour cela, on suit le plan de travail suivant :

- dans le premier chapitre, on présente des généralités sur le traitement de nitruration,
- dans le deuxième chapitre, on présente le modèle mathématique de croissance des couches, établi par la résolution des équations de diffusion,
- dans le troisième chapitre, on applique le modèle présenté dans le deuxième chapitre pour le cas de la nitruration du fer pur,
- dans le quatrième chapitre, on fait une étude expérimentale sur la nuance d'acier 32CrMoV13.
- enfin, une interprétation et une conclusion, termine cette étude.



# **CHAPITRE I**

## **Généralités sur la nitruration**

## CHAPITRE I

### Généralités sur la nitruration

#### I.1-Principe

La nitruration est un traitement thermo-chimique superficiel généralement appliqué aux aciers, aux fontes et aux alliages de titane et d'aluminium. Elle a un effet durcissant par enrichissement de la couche superficielle en azote par diffusion en phase ferritique, c'est à dire à des températures inférieures à l'eutectoïde du diagramme Fe-N où elle a lieu la réaction :

$\gamma \longrightarrow \alpha + \gamma'$  à la température de 590°C, mais suffisamment élevées pour accélérer le phénomène de diffusion de l'azote. Cette diffusion est suivie d'une apparition de nitrures très durs à la surface du métal.

Une des caractéristiques essentielles de la nitruration est d'obtenir directement les propriétés d'emploi des pièces nitrurées sans qu'il soit nécessaire de réaliser un durcissement ultérieur par trempe.

#### I.2-procédés de nitruration

L'apport d'azote aux couches superficielles des métaux peut se faire par plusieurs procédés. Le choix d'un procédé de nitruration est conditionné par les possibilités de réalisation de la structure souhaitée et par les critères économiques. Il y a quatre procédés de nitruration [1].

- **nitruration solide** : elle s'effectue dans des caisses comme dans le cas de la cémentation. La cyanamide calcique est l'agent nitrurant en présence d'activateurs qui libèrent les éléments N, C, O et H.
- **nitruration liquide** : la nitruration liquide en bain de sel est connue sous le nom de TENIFER. L'azote est obtenu par l'oxydation des cyanures.
- **nitruration gazeuse** : ici l'azote est obtenu par dissociation de l'ammoniac. :
- **nitruration ionique** : elle est effectuée par dissociation d'azote dans un plasma.



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

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

Tableau I.1-Comparaison entre les différents procédés de nitruration [2].

### I.3-Intérêt principal de la nitruration

Les conditions de fonctionnement imposées aux pièces mécaniques nécessitent fréquemment l'emploi de traitements de surfaces visant à améliorer la tenue à l'usure, aux frottements, à la fatigue et à la corrosion.

Dans le cas des aciers, il s'agit généralement de traitements thermo-chimiques tels que la nitruration.

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

La réalisation du traitement de nitruration à des températures comprises entre 450 et 590°C s'interprète facilement en considérant le diagramme d'équilibre binaire Fe-N indiqué sur la figure I.1 [3].

La lecture de ce diagramme montre l'existence de trois domaines monophasés au dessous de la température palier eutéctoïde qui sont : [2]

- Une solution solide d'azote dans le fer- $\alpha$  stable jusqu'à 0.08% en poids à 570°C, qui est la base de processus du durcissement.
- Le nitrure  $\gamma'$ , de formule  $\text{Fe}_4\text{N}$  stable entre 5.50 et 7.75% d'azote en poids à 570°C. Il permet d'assurer une protection très efficace des pièces en alliages ferreux contre l'usure et le frottement.
- Le nitrure  $\epsilon$ , de formule  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  stable à partir de 7.35% d'azote en poids. Il est performant que  $\gamma'$  contre l'usure et la résistance à la corrosion des aciers.



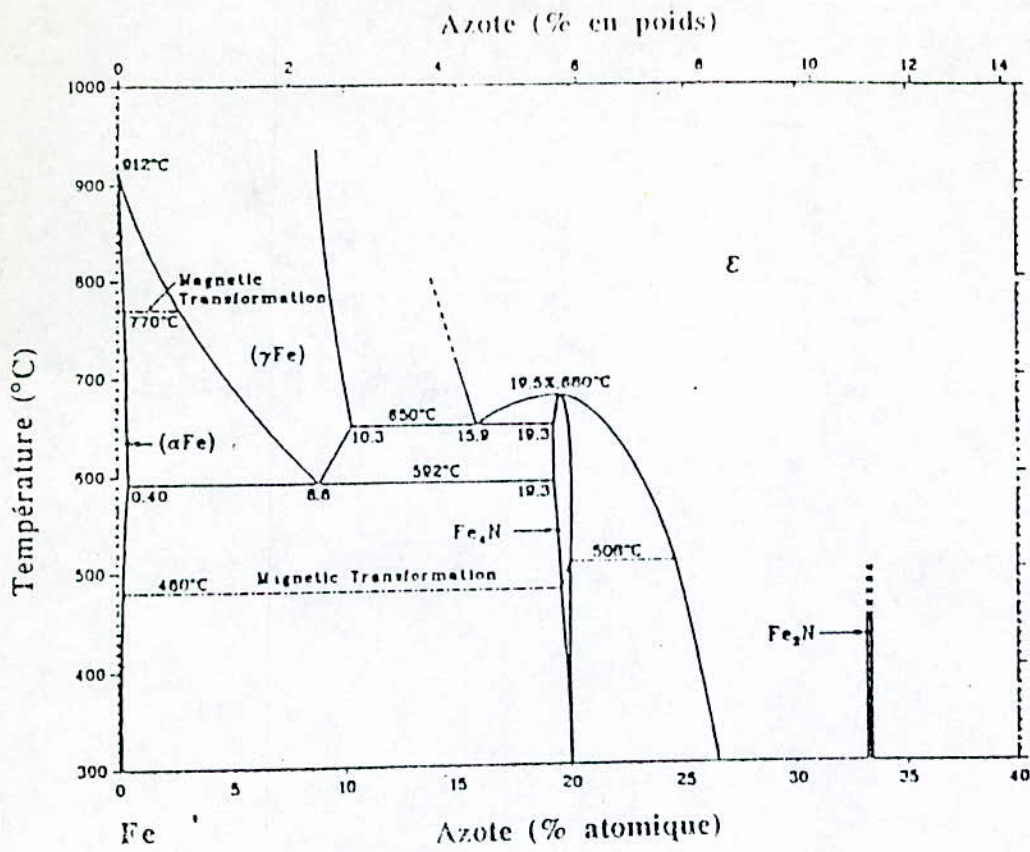


Figure I.1 Diagramme d'équilibre binaire Fer - Azote [3].

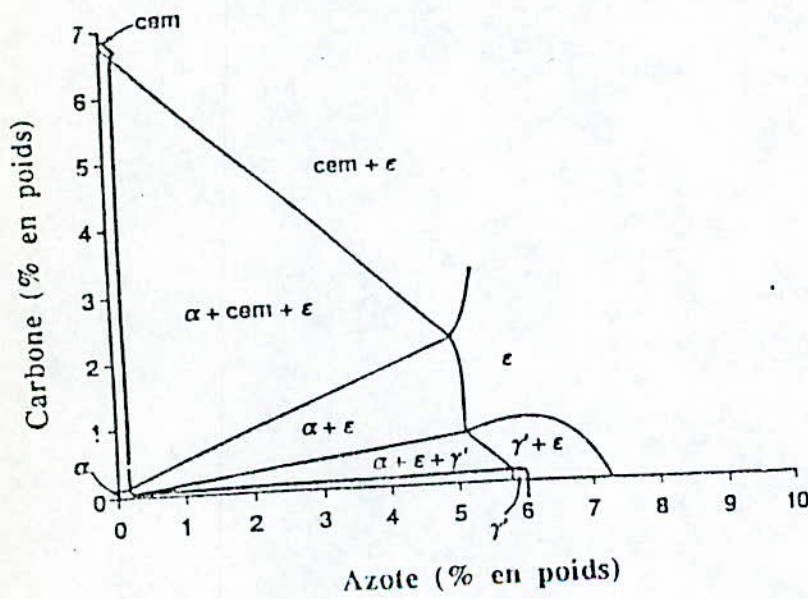


Figure I.4 Coupe isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C à 570°C [3].

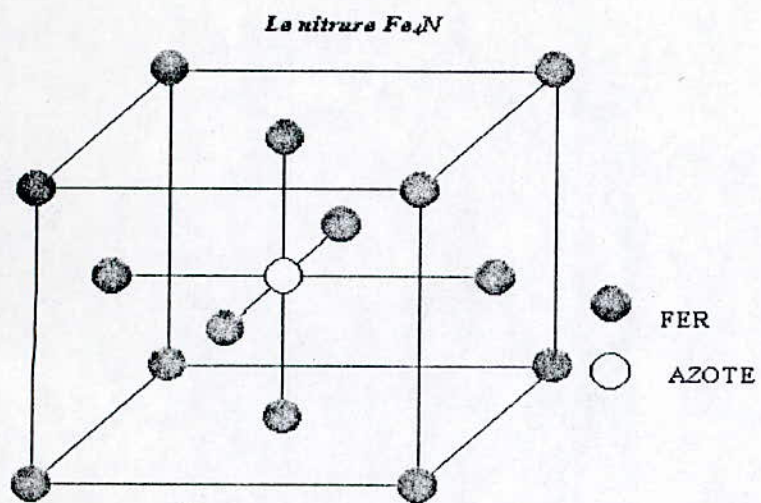


Figure II.3 - Structure cristalline du nitrure  $\gamma'$  ( $Fe_4N$ ) [2]

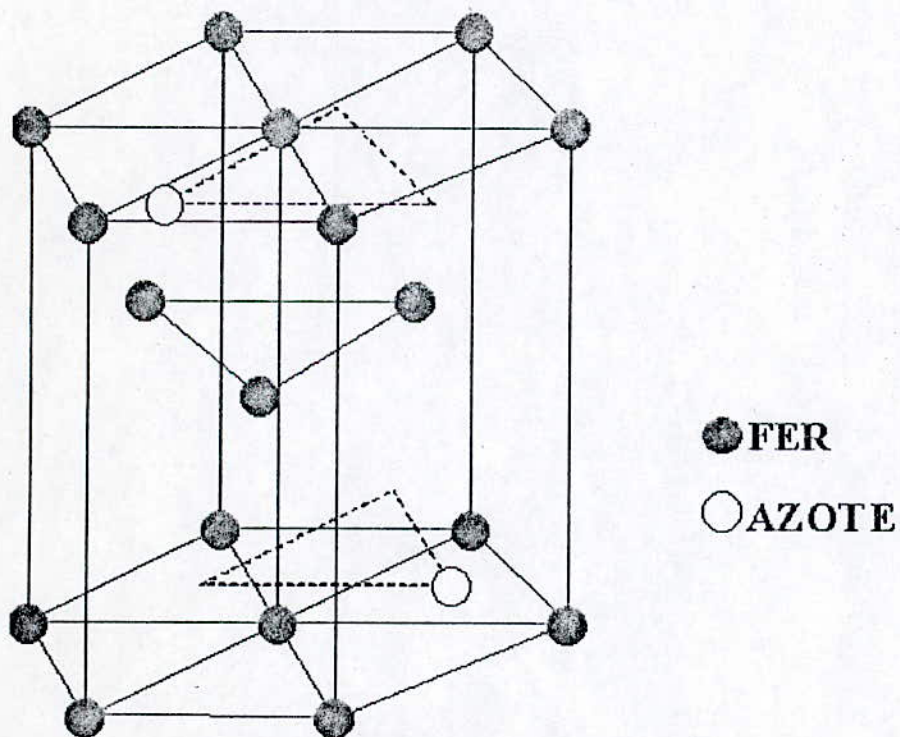


Figure I.4 - Structure cristalline du nitrure  $\epsilon$  ( $Fe_{2-3}N$ ) [2]



La figure I.2 présente une coupe isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C à 570°C [3]. Cette coupe montre que :

- Le carbone accroît le domaine de stabilité de la phase  $\epsilon$
- Le carbone est peu soluble dans le nitrure  $\gamma'$
- L'azote est très peu soluble dans le carbure de fer
- Un excès de carbone peut amener à la formation de cémentite qui bloque la cinétique de formation des nitrures.

#### I.4 La nitruration gazeuse

Ce procédé s'effectue dans des pots étanches à des températures comprises entre 500 et 570 °C dans lesquels on crée une circulation de gaz ammoniac  $\text{NH}_3$  dont on règle le taux de dissociation. L'ammoniac dans ce domaine de température se dissocie dans l'enceinte selon la réaction : [3]



A la surface de l'acier, la molécule de  $\text{NH}_3$  subit un craquage catalytique en  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{N}$  et  $\text{H}_2$ .

On aura alors les réactions suivantes :





De ces dernières équations, on remarque qu'une partie de l'azote naissant diffuse à l'intérieur de l'acier et une autre se recombine sous forme de  $\text{N}_2$  inerte.

#### I.4.1-Paramètres de la nitruration gazeuse

- Température de nitruration : c'est la température à laquelle est effectuée le traitement de nitruration, elle est comprise entre 500 et 570°C.
- Temps de nitruration : c'est la durée de maintien de l'échantillon à traiter dans le four de nitruration.
- Le potentiel niturant  $\tau$  : s'exprime par le taux de dissociation de l'ammoniac selon :

$$\tau = \text{volume de } \text{NH}_3 \text{ dissocié en } \text{N}_2 \text{ et } \text{H}_2 / \text{volume de } \text{NH}_3 \text{ introduit.}$$

Selon cette équation on remarque que plus le taux de dissociation est faible, plus le potentiel niturant est élevé. Généralement, les taux de dissociation sont compris entre 20 et 70% [4].

Pour réaliser dans le temps le plus court la profondeur nitrurée souhaitée, il faut faire une optimisation de ces trois paramètres.



### I.5-Configuration des couches nitrurées

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

1. **Couche de combinaison** : couche superficielle, connue sous le nom de couche blanche, de faible épaisseur variant de 10 à 50  $\mu\text{m}$ . Elle peut être monophasée contenant  $\epsilon$  ou  $\gamma'$  ou biphasée contenant les deux à la fois ( $\epsilon + \gamma'$ ).
2. **Couche de diffusion** : elle est sous-jacente à la couche de combinaison ou seule en surface d'épaisseur typique de quelques dixièmes de millimètres mais elle peut atteindre des valeurs légèrement supérieures au millimètre, dans laquelle l'azote est en solution solide interstitielle ou combiné sous forme de nitrures qui peuvent conduire à des durcissements importants selon les éléments d'alliage. La couche interne de diffusion dont le durcissement structural est assuré par deux mécanismes qui sont :
  - durcissement par précipitation où l'azote se combine aux éléments d'alliage. Le durcissement est d'autant plus important que l'acier traité contient des éléments d'alliage ayant une forte affinité pour l'azote. Les duretés varient, selon les aciers, de 500 à 1500 Vickers.
  - durcissement par solution solide sursaturée lié à la présence d'azote en solution solide dans la ferrite à la température de traitement. Le durcissement est notable si le refroidissement est suffisant pour permettre de maintenir l'azote à l'état de sursaturation, c'est le cas des refroidissements à l'huile ou à l'eau. Par contre, le durcissement est faible si le refroidissement est lent qui entraîne une désaturation en azote de la nitroferrite par précipitation de nitrures  $\text{Fe}_4\text{N}$  [5,6].

### 3. profondeur nitrurée

Conventionnellement, l'épaisseur de la couche nitrurée est donnée par la profondeur où la dureté est augmentée de 100 points Vickers à celle du métal de base à cœur (figure I.5). Les épaisseurs varient entre 0.1 et 0.8 mm pour des traitements industriels [4].

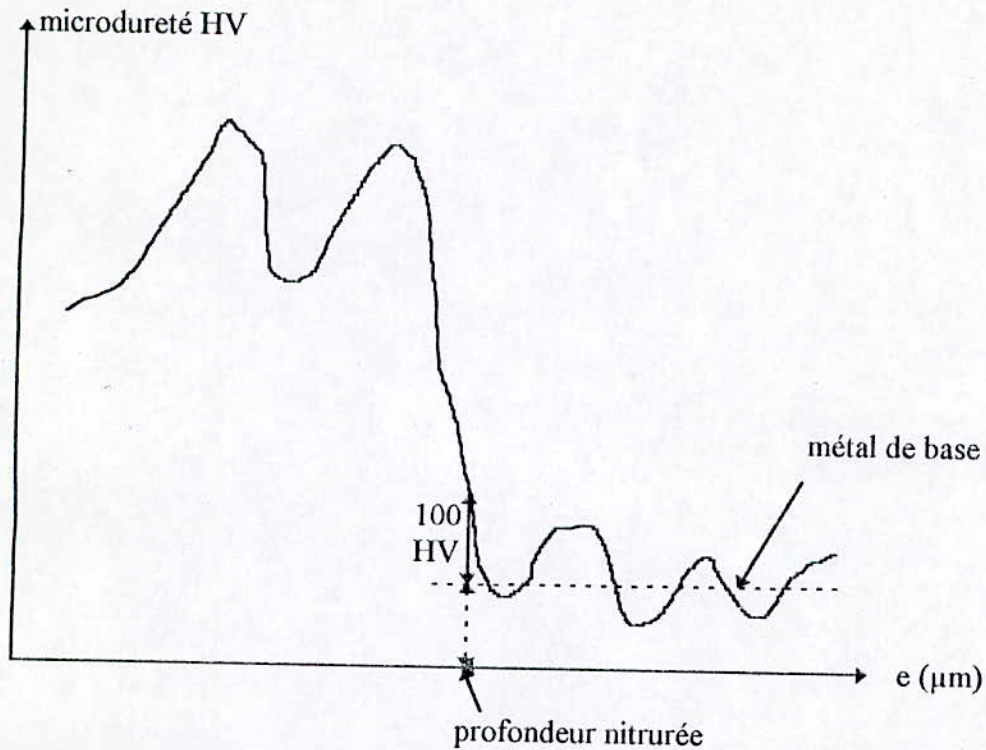


Figure I.5 Détermination de la profondeur nitrurée

### I.6-Morphologie de la couche nitrurée

Dépend essentiellement de la concentration superficielle d'azote et du prétraitement de la surface de l'acier. La concentration en N de la couche nitrurée diminue à partir de la surface au fur et à mesure de la progression en passant des nitrures de fer  $\zeta$  et  $\gamma$  à la couche de combinaison à la nitroferrite de la couche de diffusion avant de retrouver la composition initiale du matériau de base.

La morphologie de la couche nitrurée est représenté sur la figure I.6 ci-dessous :



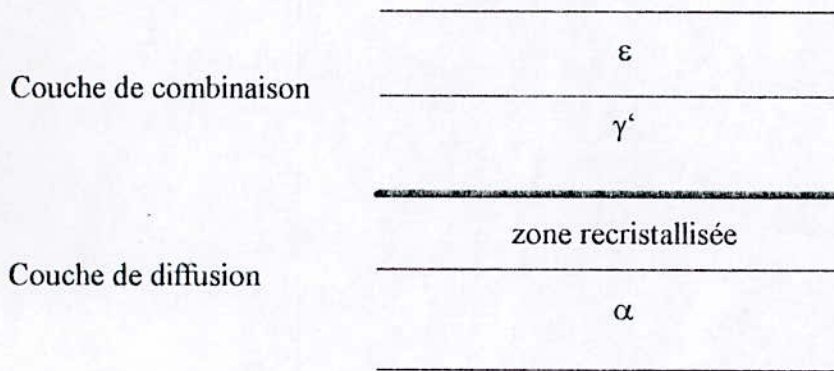


Figure I.6 Morphologie d'une couche nitrurée [7].

La couche nitrurée est représentée par la couche de combinaison ( $\epsilon + \gamma'$ ) et la couche de diffusion  $\alpha$ . Au niveau de la transition entre les deux couches, il existe une sous-couche de nitroferrite recristallisée comportant des nitrures  $\alpha$  de formule  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  métastable.

## I.7-Matériaux employés en nitruration

Les matériaux destinés à la nitruration sont les matériaux pouvant former des nitrures ou des carbonitrures. Cependant, même si quelques applications intéressantes ont été décrites pour le titane et ses alliages ou pour l'aluminium, la nitruration ne s'applique, dans la pratique industrielle, presque qu'aux aciers et aux fontes. Pour les aciers, une large gamme peut être nitrurée, normes NFA 35-551 et NFA 35-552 [1,3].

### I.7.1 Influence des éléments d'alliage :

- **Influence du carbone**

Le carbone présent dans l'alliage ferreux a une influence importante sur la nature des phases formées au cours du traitement. Il favorise au niveau de la couche de combinaison la formation du nitrure  $\epsilon$  [8].

Lorsque le carbone est présent sous forme de carbures dans l'acier, on observe des différences de cinétiques de croissance des couches liées à l'état de traitement thermique subi avant nitruration [7].

La couche de diffusion est peu modifiée par la présence de carbone.

### • Autres éléments d'alliage

En général, la plupart des éléments d'alliages formant des nitrures vont gêner le développement des couches de combinaison. En présence d'éléments d'alliages ayant une grande affinité pour l'azote, tel que Mn, Cr, V, Al, et Ti, il y a formation de fins précipités de nitrures et donc il y a une augmentation corrélative très importante de la dureté des couches superficielles, avec création de précontraintes de compression, puisqu'il y a une augmentation de volume à cause de la formation des précipités. Dans le cas où l'élément d'alliage réagit avec l'azote, un durcissement important des zones G.P peu se produire [1,9].

Pour le nitrure de chrome de structure CFC et de paramètre cristallin de  $a = 4.149 \text{ \AA}$ , il précipite sous forme semi-cohérente et peut conduire alors à des durcissements importants.

## I.7.2-Aciers de nitruration

Généralement les aciers destinés à la nitruration sont trempés et revenus, c'est à dire qu'ils ont une fine structure troostitique, qui donne les meilleurs résultats lors de la nitruration car on obtient les propriétés exigées au cœur de la pièce du fait que la température de revenu est supérieure à celle de nitruration afin d'éviter toute transformation de phase au cours du traitement.

Pour les aciers au carbone du type XC, la nitruration est réalisée sur les structures ferrito-perlitiques qui peuvent supporter des maintiens à des températures inférieures à  $600^\circ\text{C}$  sans diminution importante de leurs caractéristiques du fait de la présence de fins précipités durcissants.



Pour avoir une large gamme de niveau de dureté de la couche de combinaison, on doit utiliser les aciers dits de nitruration qui sont du type : 20CD12, 30CD12, 30CAD6-12, 40CAD6-12, 32CDV9 et 32CDV13. La nuance d'acier 32CDV13 est utilisée pour la fabrication de pièces mécaniques sollicitées en fatigue et soumises à des efforts superficiels importants, essentiellement dans l'industrie aéronautique comme les engrenages de transmission sur les rotors d'hélicoptères.

**Remarque :** Nous avons maintenu l'appellation 32CDV13 pour des raisons de commodité car il faut savoir que désormais avec la norme ISO, c'est le 32CrMoV13.

Les différents aciers de nitruration les plus utilisés sont donnés dans le tableau II.2.

C%	Cr %	Al %	Mo %	V%	Température d'austénitisation (°C)	Température de revenu(°C)	milieu de trempe
0.3	1.5	1.2	0.25		900	600 à 700	eau
0.45	1.5	1.2	0.25		880	600 à 700	eau
0.35	3		0.30	0.30	850	600 à 700	eau

Tbleau II.2 Aciers de nitruration [1].

## I.8-Phénomène de diffusion

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

Le mécanisme de diffusion dans le cas de la nitruration du fer pur s'effectue en deux étapes (figure I.8) :

- la phase gazeuse réagit avec la phase solide  $\alpha$  - Fe pour former la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.
- on retrouve la diffusion consécutive à la formation d'un gradient de concentration en azote entre la phase  $\epsilon$  et la phase  $\alpha$ .

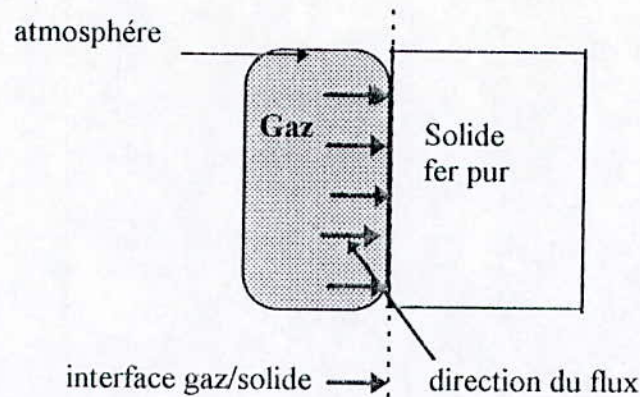


Figure I.8 Mécanisme de la diffusion de l'azote [3].

Dans le cas d'un couple de diffusion semi-infini, le chemin de diffusion est unique quelque soit le temps de recuit isotherme et que la croissance des couches est parabolique.

### I.8.1 Mécanisme de diffusion de l'azote

L'azote a un rayon atomique plus faible que celui du carbone. Il diffuse plus facilement dans les aciers pour se combiner au fer et aux éléments d'alliage pour former des nitrures et carbonitrures. La formation du nitrure de fer  $\text{Fe}_4\text{N}$  entraîne 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'alliage ayant une grande affinité pour l'azote.

L'azote se combine aux éléments d'alliage et provoque la formation des nitrures qui se dispersent dans la matrice ferritique d'une façon homogène. Ils entraînent une grande dureté macroscopique par blocage des dislocations.

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



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

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

### Lois de Fick

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, on peut exprimer la densité du flux d'azote  $J_d$ , pour de faibles concentrations d'azote [10] :

$$J_d = -D \cdot dc/dx \dots \dots \dots (1)$$

Où

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

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

Où

$\Delta H$  : enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer- $\alpha$  [joule] ;  $\Delta H = 77900 \text{ J/mol}$ .

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

$T$  : température [Kelvin].

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

La relation (1) est la première loi de Fick. La deuxième loi est obtenue par les lois de conservation de la matière. Cette loi est écrite dans le cas uniaxial.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \right) \dots \dots \dots (3)$$

En supposant que  $D$  est constant au cours d'essai, l'équation 3 devient :

$$\partial c / \partial t = D \partial^2 C / \partial z^2 \dots \dots \dots (4)$$

La résolution de cette équation pour les conditions initiales et aux limites suivantes :

$t = 0$ ,  $c(z, 0) = 0$  et  $c(0, t) = c_0$ ,  $t > 0$ , donne dans le cas d'un milieu semi-infini l'expression suivante :

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

Avec  $\operatorname{erfc}$ , la fonction d'erreur complémentaire et  $c_0$  la concentration d'azote initiale.

### 1.8.2 Modélisation du phénomène de diffusion dans les aciers

La modélisation du comportement de l'acier impose une simplification du problème du fait de l'interaction entre les diverses espèces diffusantes. Cette interaction se traduit à trois niveaux [11].

1. l'interaction des flux est décrite par une généralisation de la première loi de Fick en tenant compte des gradients des diverses espèces diffusantes,
2. le potentiel chimique de chaque espèce est une fonction des concentrations de toutes les espèces présentes et qui se modifient au cours de la diffusion,
3. les modifications de composition produisent une variation du paramètre de la maille cristalline. Ce qui engendre des contraintes élastiques de cohérence qui assurent la continuité du réseau cristallin. Elles agissent sur les flux de diffusion.

Dans le cas de la nitruration du fer pur, le seul élément diffusant est l'azote dans la matrice ferritique. Il est donc possible de faire une modélisation proche de la réalité, ce qui est le thème étudié dans le chapitre suivant. Pour la nitruration des aciers alliés où plusieurs éléments d'alliage entrent en jeu, la situation devient plus complexe, il faut, dans ce cas, faire de bons choix pour modéliser c'est à dire introduire dans l'algorithme de calcul des coefficients d'interdiffusion propres à chaque espèce, les concentrations en azote relatives à chaque profondeur et la mise en jeu des interactions binaires au cours du processus.



### I.9 Phénomène de durcissement

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

Le tableau I.3 donne la liste des nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition. On remarque que le nickel ne forme pas de nitrure, d'où le choix de la nitruration d'aciers ne contenant pas de nickel. Les éléments d'alliages ont une affinité standard d'autant plus grande que leur chaleur de formation est élevée. Les structures cristallographiques des nitrures et leurs paramètres cristallins nous donnent une information sur les sites dont ils peuvent germer et croître dans la matrice ferritique. Les 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 CFC précipitent sous forme de particules cohérentes sur les faces du cube de la ferrite conduisant à une augmentation de volume, amènent un durcissement important. On note qu'il y a une apparition des contraintes de compression élevées [5,12].

Phases	Réseau de Bravais	Enthalpie de formation $\Delta H^{\circ}_{298}$	Paramètres cristallins $A^{\circ}$
$Fe_{2,3}N$	HC	-3.76	a=4.787 b=4.422
$Fe_2N$	Orthorhombique	--	a=55.524 b=4.827 c=4.422
$Fe_4N$	CFC	-10.9±8.4	a=3.79
$Mo_2N$	CFC	-69.4±2.1	a=4.16
$Cr_2N$	HC	-105.3±12.6	a=4.796 b=4.47
$CrN$	CFC	-118±10.5	a=4.149
$Mn_4N$	CFC	-130.4±12.6	a=3.865
$VN$	CFC	-251±21	a=4.169
$AlN$	Hexagonal	-320±4.2	a=3.104 b=4.965
$TiN$	CFC	-336±3.3	a=4.237
$Si_3N_4$	Hexagonal	-748±33.4	a=7.748 b=5.617
$Fe_{16}N_2$	Quadratique centré	--	--

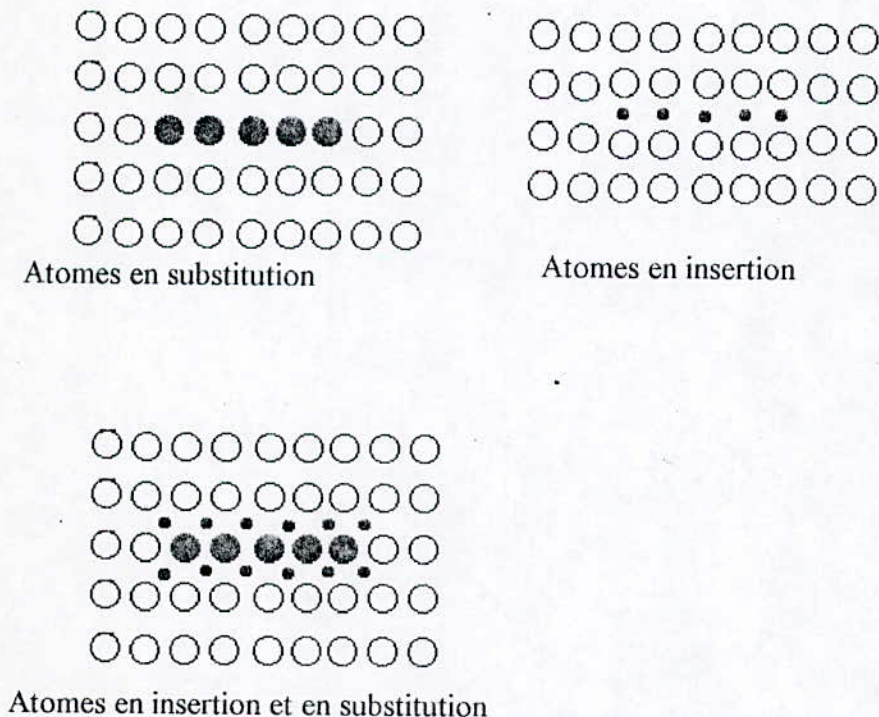
Tableau (I.3) - Liste des nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition [1,5,13].

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

### I.9.1 Formation des zones G.P

Le durcissement atteint lors de la nitruration s'explique par une concentration élevée en azote qui provoque la formation en premier lieu d'une forte densité de zones G.P qui sont constituées d'azote et d'élément d'alliage. Leur formation nécessite une sur saturation en azote et elles sont métastables par rapport aux précipités d'équilibre [11].

La figure I.7 montre la morphologie de ces zones, les positions possibles des atomes dans une zone G.P, les atomes en substitution et en insertion s'alignant suivant les plans  $\{100\}$  de la ferrite alors il se crée au niveau de chaque zone un champ de déformation conduisant à une distorsion du réseau de la ferrite d'où résulte un champ de contraintes.



Figuer I.7 Positions possibles occupées par les atomes dans la matrice ferritique [9].



## **I.9.2 Précipites intermédiaires et d'équilibres**

Après leur formation, les zones G P évoluent et forment des précipites intermédiaires puis d'équilibre. Les précipites intermédiaires comme leur nom l'indique, ont une composition chimique qui se situe entre celle des zones GP et celle des précipités d'équilibre. Les précipités intermédiaires passent et évoluent en précipités d'équilibre et perdent leur cohérence avec la matrice par l'effet de leur coalescence [9].

## **I.10 Généralités sur les contraintes résiduelles**

### **I.10.1 Contraintes résiduelles**

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

On distingue trois ordres suivant la déformation.

#### **1. Contraintes d'ordre I**

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

$$\varepsilon = \Delta d / d_0 .$$

#### **2. Contraintes d'ordre II**

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

### 3. Contraintes d'ordre III

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

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

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

$$\Delta \theta = - \varepsilon \operatorname{tg} \theta .$$

#### I.10.2 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration

La précipitation des différents nitrures conduit à une augmentation de volume et à des microdéformations du réseau de la ferrite et engendre un durcissement important avec apparition de contraintes de compressions élevées [14].

Ces contraintes ne sont déterminées que dans la couche de diffusion car la couche de combinaison est trop mince pour être accessible à des méthodes de relaxation.

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

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

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



## **CHAPITRE II**

### **Modélisation de la croissance des couches nitrurées**

## **CHAPITRE II**

### **Modélisation de la croissance des couches nitrurées**

#### **II.1-Introduction**

Les couches de nitrures obtenues par le traitement de nitruration présentent un intérêt technologique important grâce à leurs propriétés tribologiques. Cet intérêt a amené les chercheurs à trouver un moyen de contrôle de la croissance de ces couches.

Les différents modèles mathématiques réalisés notamment par L. Torchane et al. [3, 15], H. Du et al. [16] et Mittemeijer et al. [17] reproduisent analytiquement la diffusion de l'azote dans le système Fe - N ainsi que ceux de Fortunier [18] et de Sun et Bell [19] qui incluent, en servant de la méthode des éléments finis, l'influence des précipités de nitrures sur la cinétique de diffusion.

Dans ce chapitre, on va présenter le modèle analytique, dans une géométrie monodirectionnelle, pour la croissance des couches nitrurées pour des conditions aux interfaces identiques à celles du modèle analytique appliqué par L. Torchane [3, 15].

#### **II.2 Présentation du modèle**

Dans cette étude, on considère la diffusion de l'azote à travers les différentes phases qui se forment dans le matériau lors de la nitruration. On développe le modèle mathématique basé sur les équations de diffusion de Fick. En supposant que les coefficients de diffusion sont constants et les conditions aux limites sont assez simples.

Considérons une phase  $\beta$  qui se développe dans une autre phase  $\alpha$ . La transformation de phase, si ces deux phases ont des compositions différentes, est accompagnée d'une diffusion.



Si on applique le volume fixe de la structure de référence à la diffusion, et supposer le cas où les deux phases contiennent les éléments substitutionnels, et d'avantage tous les éléments substitutionnels d'une phase ont le même volume molaire partiel, nous aurons une équation de flux d'équilibre à l'interface  $\beta/\alpha$  :

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

Où

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

$V^\beta$  est le volume molaire partiel de l'atome substitutionnel de la phase  $\beta$ .

$U_K^{\alpha/\beta}$  et  $U_K^{\beta/\alpha}$  sont les teneurs de K sur le côté de  $\alpha$  et de  $\beta$  de l'interface.

La concentration variable  $U_K$  est reliée à la fraction molaire par :

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

Où :

$X_K$  la fraction molaire du composant K,

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

$J_K^\beta$  et  $J_K^\alpha$  sont les flux de diffusion de K sur les côtés de  $\alpha$  et de  $\beta$  de l'interface. Les flux peuvent être écrits en fonction d'un gradient de concentration, ils sont donnés par l'équation (3).

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

Où :

$D_{Kj}^n$  est le coefficient de diffusion d'un composant K.

$V_s$  est le volume molaire.

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

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

Le système étudié dans notre cas est un substrat en fer pur dans lequel diffuse de l'azote à l'état atomique à pression et température constantes. Comme prévu par le diagramme d'équilibre binaire Fe - N, il se forme à partir de la surface du fer une succession de couches de moins en moins riches en azote qui sont respectivement  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ),  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) qui forment la couche de combinaison et  $\alpha$ -Fe qui est la couche de diffusion. On s'intéresse seulement à cette configuration de la couche nitrurée. Les épaisseurs de ces couches évoluent au cours du traitement par la diffusion de l'azote qui se produit dans un domaine monophasé pour une température et une pression fixées.

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

Pour des raisons de simplification, les suppositions suivantes sont appliquées :

1. toutes les interfaces sont planes et parallèles à la surface,
2. la matrice  $\alpha$ -Fe est semi-infinie,
3. la surface du fer est en équilibre avec le milieu de nitruration, qui donne une activité constante d'azote et ainsi la croissance de la couche obéit à une loi parabolique,
4. le volume molaire partiel est le même pour toutes les phases ( $\epsilon$ ,  $\gamma'$  et  $\alpha$ ),
5. écarter l'analyse du phénomène de porosité des couches formée par effet kirkendal et la formation des phases à l'échelle des joints de grains.

Les valeurs des limites de solubilité de l'azote atomique et les expressions de coefficients de diffusion de l'azote atomique sous le fer et dans les nitrures de fer sont donnés dans le tableau (II.1).



Expression des coefficients de diffusion		Valeurs à 843 K. ( m <sup>2</sup> / s )
$D^{\epsilon} = 2,1 \cdot 10^{-8} \exp (-93517 / RT)$		$3,40 \cdot 10^{-14}$
$D^{\gamma'} = 1,675 \cdot 10^{-8} \exp (-64000 / RT)$		$1,82 \cdot 10^{-13}$
$D^{\alpha} = 6,60 \cdot 10^{-7} \exp (-77900 / RT)$		$9,91 \cdot 10^{-12}$
Interfaces		Limites de solubilité de N atomique
<u>Interface <math>\epsilon / \gamma'</math> :</u>	wt.N $\epsilon / \gamma'$	7,35 %
	wt.N $\gamma' / \epsilon$	5,75 %
<u>Interface <math>\gamma' / \alpha</math> :</u>	wt.N $\alpha / \gamma'$	5,50 %
	wt.N $\gamma' / \alpha$	0,08 %

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

## II.4 Expression des profils de concentration

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

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

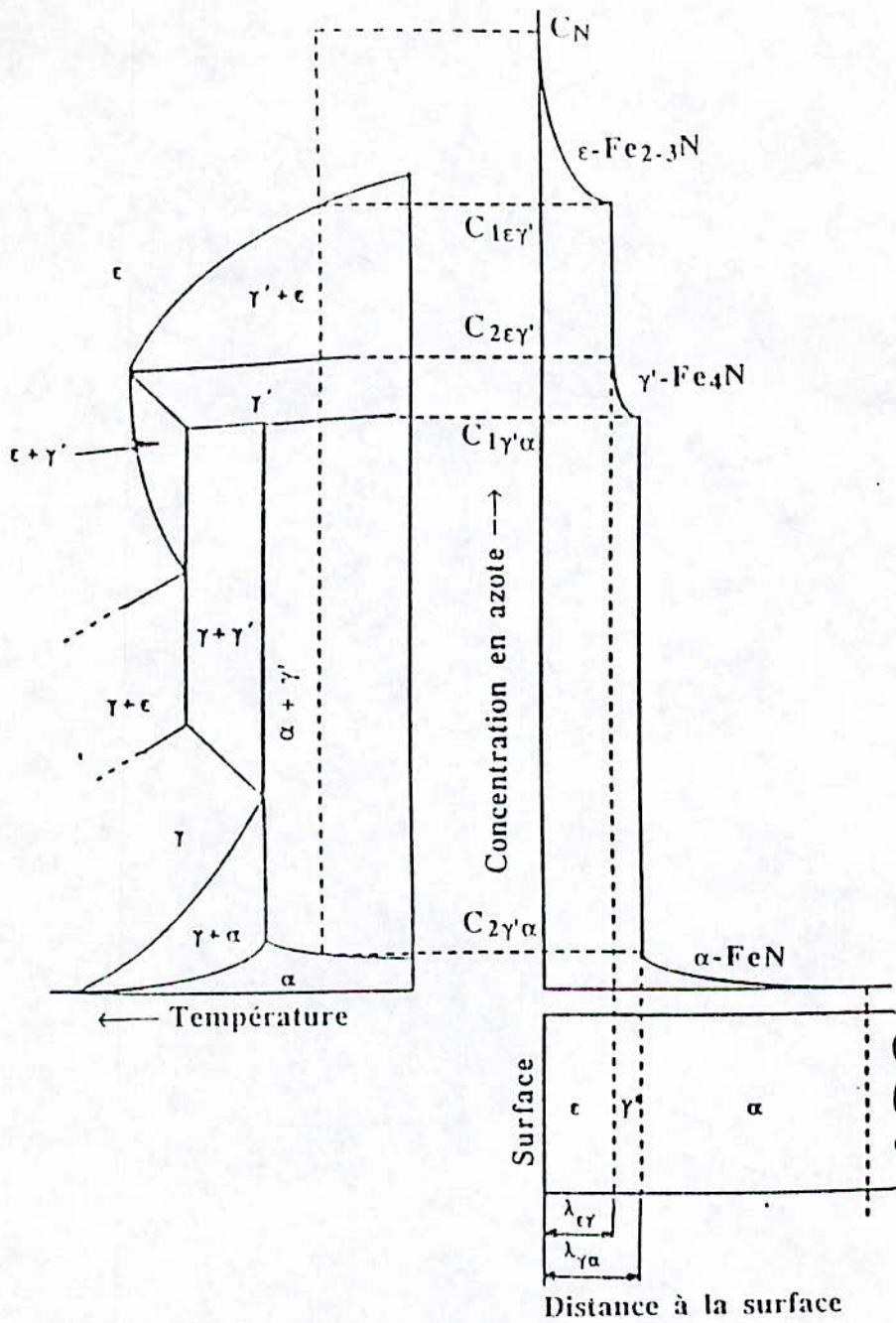


Figure II.1 Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et l'allure des courbes concentration-pénétration.



### II.5 Présentation du modèle pour le cas du fer pur

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

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

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

Où :

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

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

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

Où :

$a_1^\Phi$  et  $a_2^\Phi$  sont des constantes à déterminer à partir des conditions initiales et aux limites de diffusion suivantes :

$$\begin{aligned} [NB1] U_N^\epsilon(y = 0) &= U_N^{\epsilon 0}; \\ U_N^{\gamma'}(y = l^\epsilon) &= U_N^{\gamma'/\epsilon}; \\ U_N^\alpha(y = l^\epsilon + l^{\gamma'}) &= U_N^{\alpha/\gamma'}; \dots \dots \dots (8) \\ U_N^\epsilon(y = l^\epsilon) &= U_N^{\epsilon/\gamma'}; \\ U_N^\epsilon(y = l^\epsilon + l^{\gamma'}) &= U_N^{\gamma'/\alpha}; \\ U_N^\epsilon(y = l^\alpha) &= U_N^{\alpha\alpha}; \end{aligned}$$

Où :

$U_N^{\varepsilon 0}$  et  $U_N^{\infty \varepsilon}$  sont la teneur d'azote à la surface et la teneur d'azote initiale de l'échantillon du fer pur respectivement et les concentrations  $U_N^{\varepsilon/\gamma'}$ ,  $U_N^{\gamma'/\varepsilon}$ ,  $U_N^{\gamma'/\alpha}$  et  $U_N^{\alpha/\gamma'}$  sont à déterminer à partir du diagramme d'équilibre binaire Fer - Azote.

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

$$l^\varepsilon = K_\varepsilon \sqrt{t} \dots\dots\dots(9)$$

$$l^{\gamma'} = K_{\gamma'} \sqrt{t}$$

Où :

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

Les quantités d'azote diffusant à travers les interfaces  $\varepsilon/\gamma'$  et  $\gamma'/\alpha$  pendant un temps infinitésimal  $dt$  sont données respectivement par les équations suivantes II.10 et II.11 :

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

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

Le flux d'azote dans chaque phase est exprimé en accord avec l'équation II.6 selon les équations suivantes :

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



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

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

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

Par insertion des équations (II.12) à (II.15)aux équations (II.4) et (II.5) et tenant en compte que :

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

On obtient :

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

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

Pour une activité d'azote donnée à la surface de l'échantillon du fer pur,  $U_N^{s0}$  peut être calculée de la thermodynamique de la phase  $\epsilon$  du système Fe - N. Les deux inconnus  $K_\epsilon$  et  $K_\gamma$  peuvent aussi être déterminés de la solution des deux équations II.17 et II.18. Ces équations sont non linéaires, alors elles doivent être résolues numériquement ou analytiquement. Dans notre étude, on va utiliser la solution analytique basée sur méthode numérique de RAPHSON-NEWTON.



## **CHAPITRE III**

### **Application du modèle**

#### **Cas du fer pur**

## CHAPITRE III

### **Application du modèle : cas du fer pur**

Le modèle est présenté pour la configuration de la couche de combinaison biphasée ( $\varepsilon + \gamma'$ ) et une couche de diffusion ( $\alpha$ -Fe) dans le cas du fer pur.

#### **III.1 Evolution des épaisseurs des couches**

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

En pratique, pour la nitruration du fer pur pendant des durées supérieures à 2 heures, la croissance des couches n'obéit pas à une simple loi de la racine carrée du temps [3].

Le courant du gaz  $N_2$  entraîne l'apparition de la porosité dans la couche  $\varepsilon$ , ce qui provoque une croissance accélérée de cette couche non conforme à la loi parabolique de croissance des couches [20].



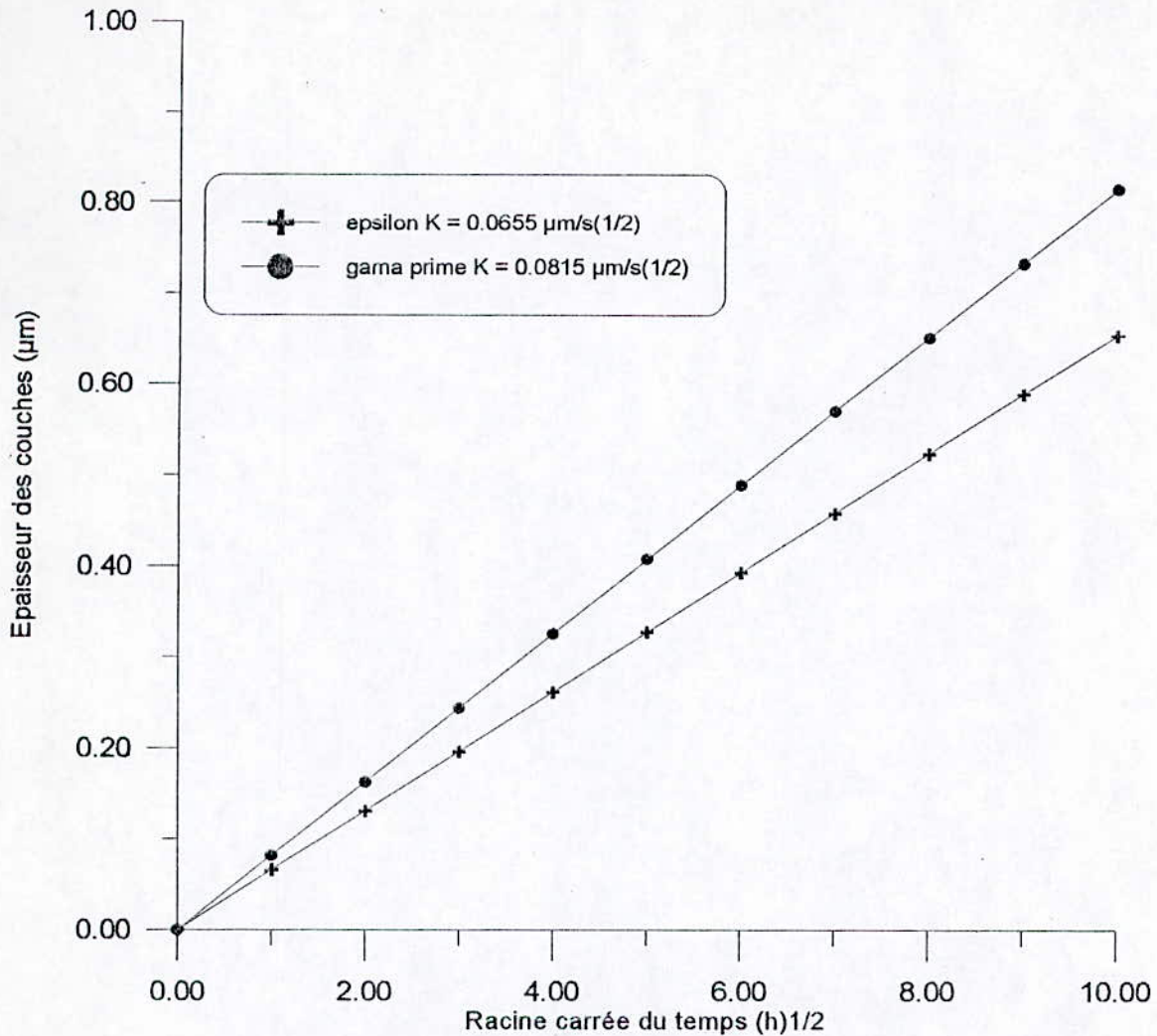


figure III.1 Evolution des épaisseurs des couches epsilon et gama prime en fonction de la racine carrée du temps pour une température de 570°C et une concentration superficielle en azote de 8,5%.

### III.2 Evolution du gain de masse de l'échantillon

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

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

WtN <sub>0</sub> = 8%	Gain de masse (mg)			
Temps (heures)	T=823K	T=833K	T=843K	T=853K
0.25	0.32	0.376	0.441	0.515
0.5	0.453	0.532	0.623	0.728
1	0.64	0.753	0.882	1.029
2	0.905	1.064	1.247	1.455
3	1.109	1.303	1.527	1.783
4	1.28	1.505	1.763	2.058
5	1.431	1.683	1.971	2.301
6	1.568	1.843	2.159	2.521
7	1.694	1.991	2.332	2.723
8	1.811	2.128	2.493	2.911

Tableau III.1 valeurs du gain de masse de l'échantillon du fer pur en fonction du temps pour une concentration superficielle en azote de 8 % et pour différentes températures.

WtN <sub>0</sub> = 8.5%	Gain de masse (mg)			
Temps (heures)	T=823K	T=833K	T=843K	T=853K
0.25	0.569	0.669	0.784	0.915
0.5	0.805	0.947	1.109	1.295
1	1.139	1.339	1.568	1.831
2	1.61	1.893	2.218	2.589
3	1.972	2.319	2.716	3.171
4	2.277	2.677	3.136	3.662
5	2.546	2.993	3.507	4.094
6	2.789	3.279	3.841	4.484
7	3.013	3.542	4.149	4.844
8	3.221	3.786	4.436	5.178

Tableau III.2 valeurs du gain de masse de l'échantillon du fer pur en fonction du temps pour une concentration superficielle en azote de 8.5 % et pour différentes températures.

WtN <sub>0</sub> = 9%	Gain de masse (mg)			
Temps (heures)	T=823K	T=833K	T=843K	T=853K
0.25	0.821	0.966	1.131	1.321
0.5	1.162	1.366	1.6	1.868
1	1.643	1.931	2.262	2.641
2	2.323	2.731	3.199	3.735
3	2.845	3.345	3.919	4.575
4	3.286	3.862	4.525	5.282
5	3.673	4.318	5.059	5.906
6	4.024	4.731	5.542	6.47
7	4.346	5.11	5.986	6.988
8	4.646	5.562	6.399	7.47

Tableau III.3 valeurs du gain de masse de l'échantillon du fer pur en fonction du temps pour une concentration superficielle en azote de 9 % et pour différentes températures.



Une partie de la quantité d'azote qui diffuse dans l'échantillon du fer pur se met en insertion dans sa maille cristalline et l'autre forme des nitrures qui précipitent dans la matrice ferritique de la couche de diffusion, ce qui conduit à un gonflement de l'échantillon d'où un gain de masse. Ce gain suit une évolution parabolique en fonction du temps de diffusion. Le gain augmente avec l'augmentation de la température et de la concentration superficielle en azote, car la température accélère le phénomène de diffusion et quand la concentration superficielle augmente, la quantité d'azote diffusant dans l'échantillon augmente et on aura un gain de masse important, comme montré sur les figure III.2(a, b et c).

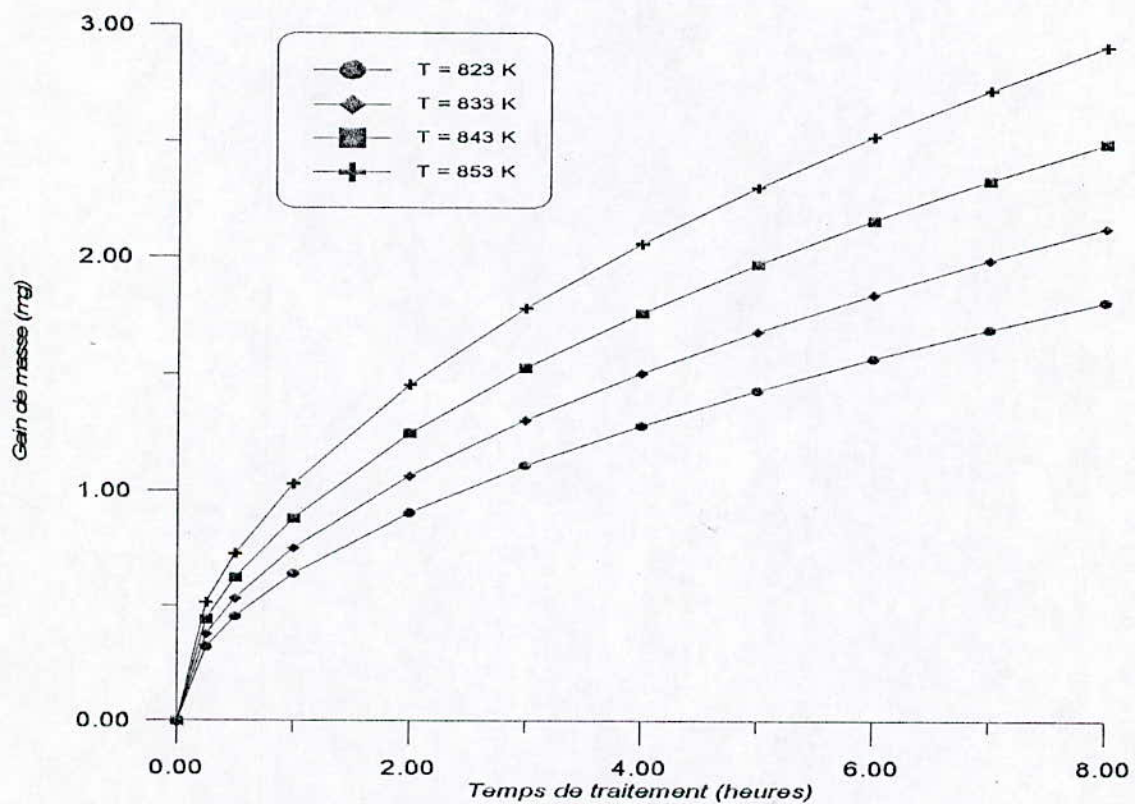


Figure III.2 a Evolution du gain de masse de l'échantillon du fer pur pour une concentration d'azote en surface de 8 % (%massique) et pour différentes températures.

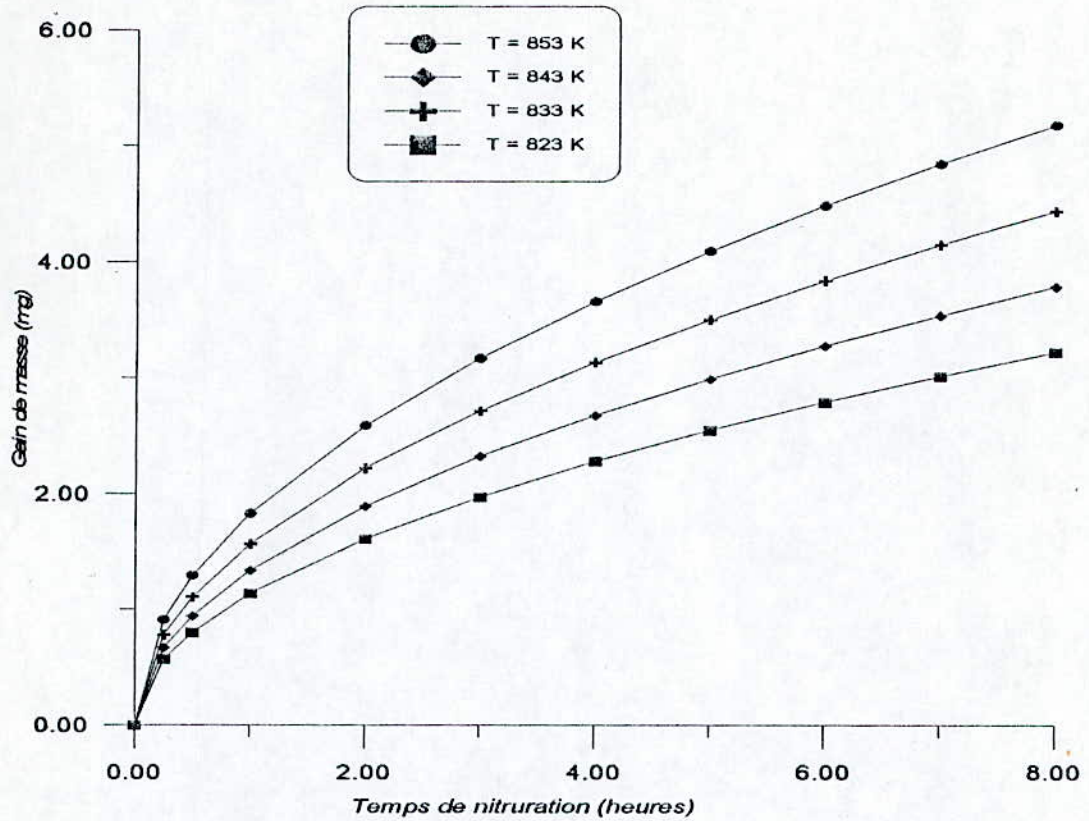


Fig.III.1 b Evolution du gain de masse de l'échantillon du fer pur en fonction du temps de nitration pour une concentration superficielle en azote de 8.50% en poids et pour différentes températures

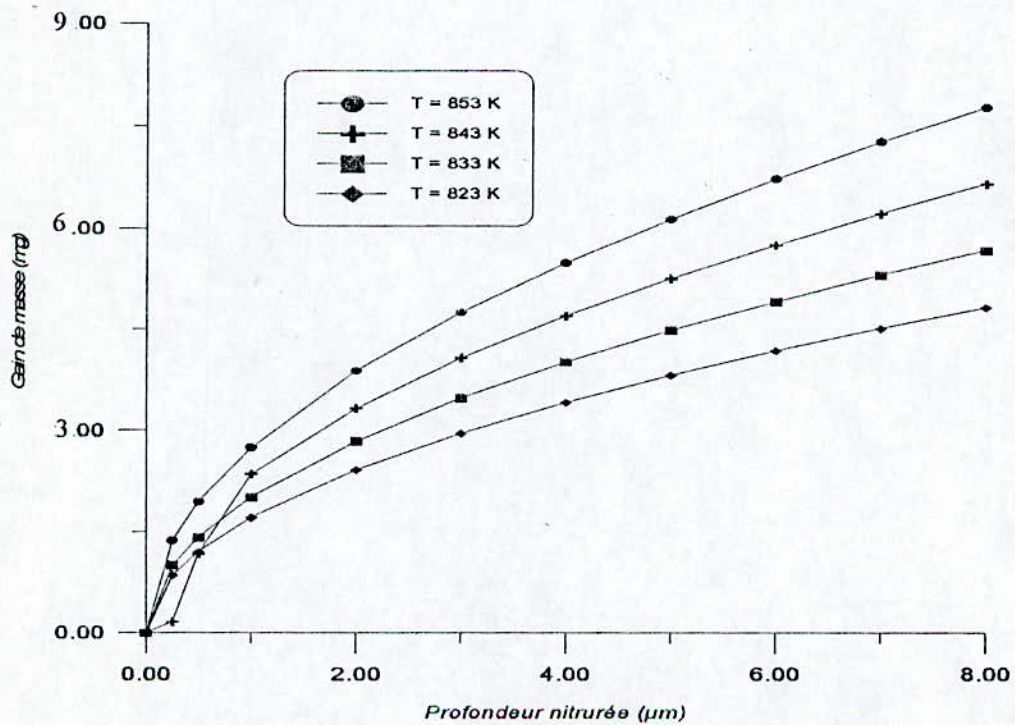


Figure III.1 c Evolution du gain de masse de l'échantillon du fer pur en fonction de la profondeur de nitration pour différentes températures et pour une concentration superficielle en azote constante de 9 % en poids



### III.3 Evolution de la concentration en azote en fonction de la profondeur

Pour confirmer l'allure des courbes concentration-pénétration, on applique le modèle pour le système Fe-N et on calcule les concentrations dans toutes les phases ( $\epsilon$ ,  $\gamma'$  et  $\alpha$ ). Les résultats sont présentés dans le tableau III.4.

Les figures III.3 a, III.3 b et III.3 c représentent les variations de la concentration en azote, dans les trois phases du système Fe-N, en fonction de la profondeur nitrurée pour des durées de 1, 2 et 4 heures respectivement. A partir de ces courbes, on peut facilement remarquer que la durée de maintien de l'échantillon dans le four de nitruration augmente la profondeur nitrurée qui est égale à 8.814, 12.465, et 17.628  $\mu\text{m}$  pour les durées de maintien de 1, 2 et 4 heures respectivement.

profondeur ( $\mu\text{m}$ )	concentration en azote (% atomique)		
	t = 1h	t = 2h	t = 4h
0	0.3716	0.3716	0.3716
2	0.3437	0.3519	0.3576
4	0.3175	0.3323	0.3437
6	0.2505	0.2546	0.3300
8	0.2459	0.2513	0.2552
10	0.004	0.2480	0.2528
12	0.004	0.2448	0.2505
14	0.004	0.0040	0.2482
16	0.0039	0.0040	0.2459
18	0.0039	0.0040	0.0040
20	0.0039	0.0039	0.0040

Tableau III.4 Concentrations en azote de l'échantillon suivant la profondeur nitrurée.

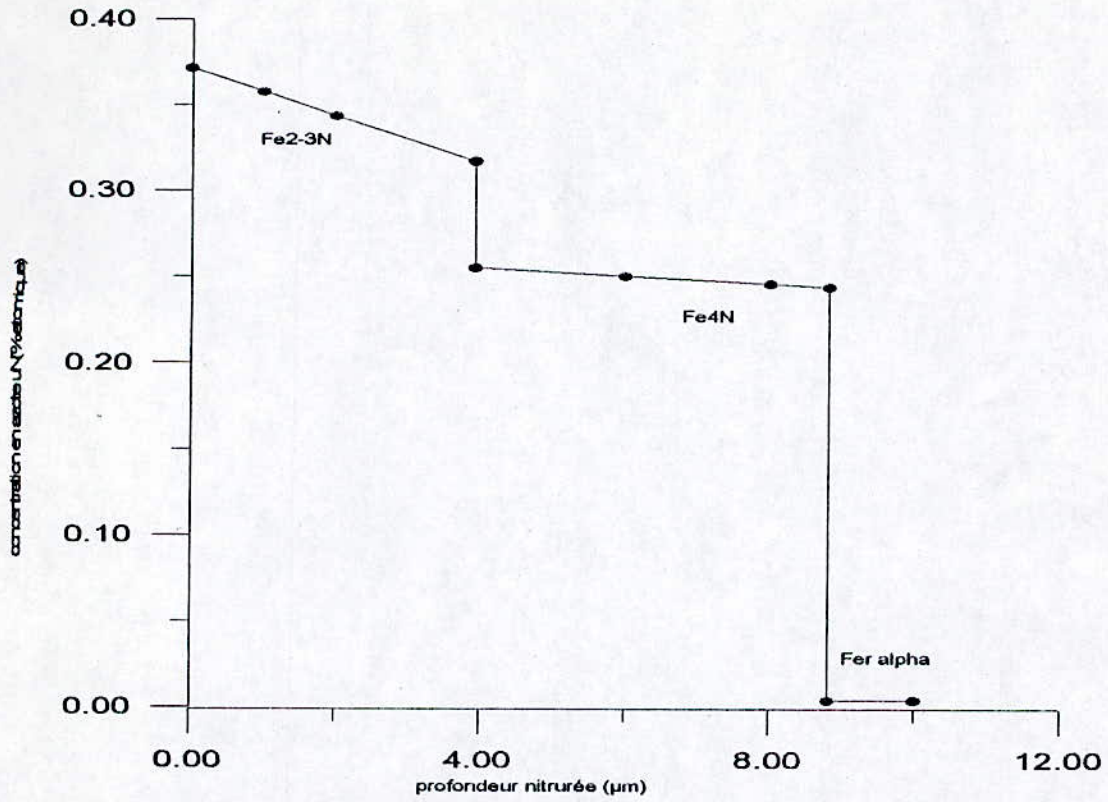


Figure III.3 a Evolution de la concentration d'azote en fonction de la profondeur nitrurée (t = 1 h).

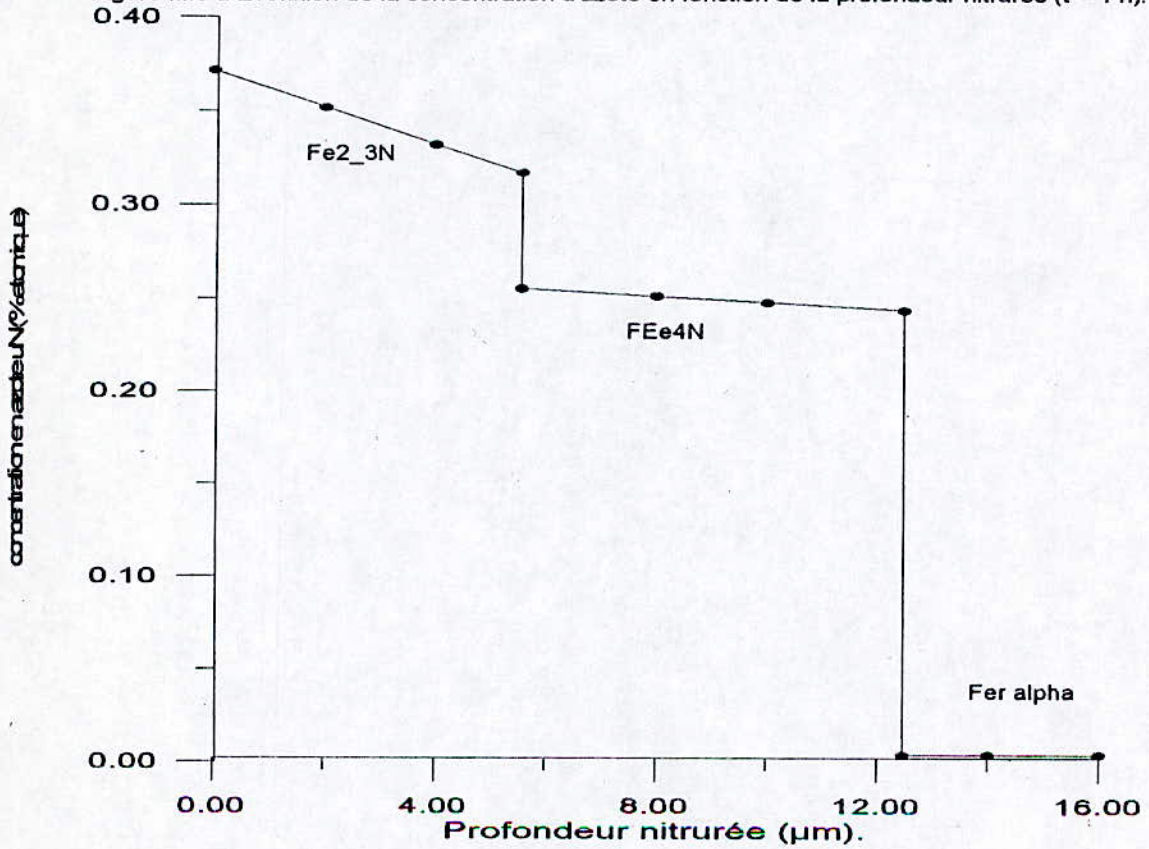


Figure III.3 b Evolution de la concentration en azote du fer nitruré en fonction de la profondeur (t = 2 h).



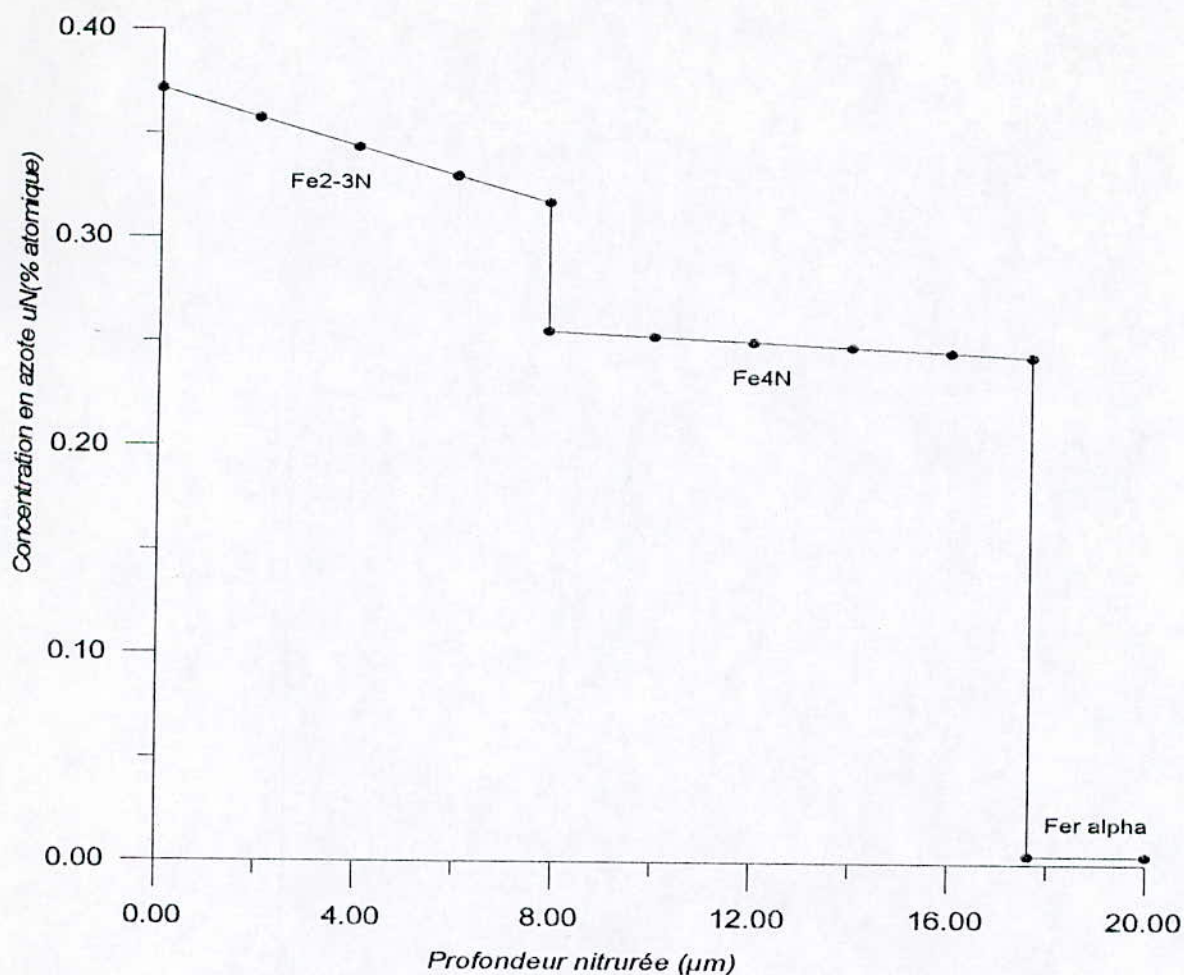


Figure III.3 c Evolution de la concentration en azote en fonction de la profondeur niturée ( $t = 4h$ ).

### III.4 Cinétique de croissance des couches $\epsilon$ et $\gamma'$

#### III.4.1 Influence de la température sur les constantes cinétiques

Contrôler la cinétique de croissance des couches  $\epsilon$  et  $\gamma'$  est intéressant du fait des propriétés mécaniques importantes que présentent ces couches.

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

L'évolution des constantes cinétiques  $K_\epsilon$  et  $K_{\gamma'}$  en fonction de la température donne une information sur la croissance des couches. Le tableau III.5 donne les valeurs de ces constantes en fonction de la température de nitruration pour une concentration superficielle en azote de 8.50%.

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

T(K)	823	833	843	848	853
$K_\epsilon (\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2})$	0.0543	0.0597	0.0655	0.0680	0.0716
$K_{\gamma'} (\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2})$	0.0745	0.078	0.0815	0.083	0.0851

Tableau II.4 - Influence de la température sur les constantes cinétiques.

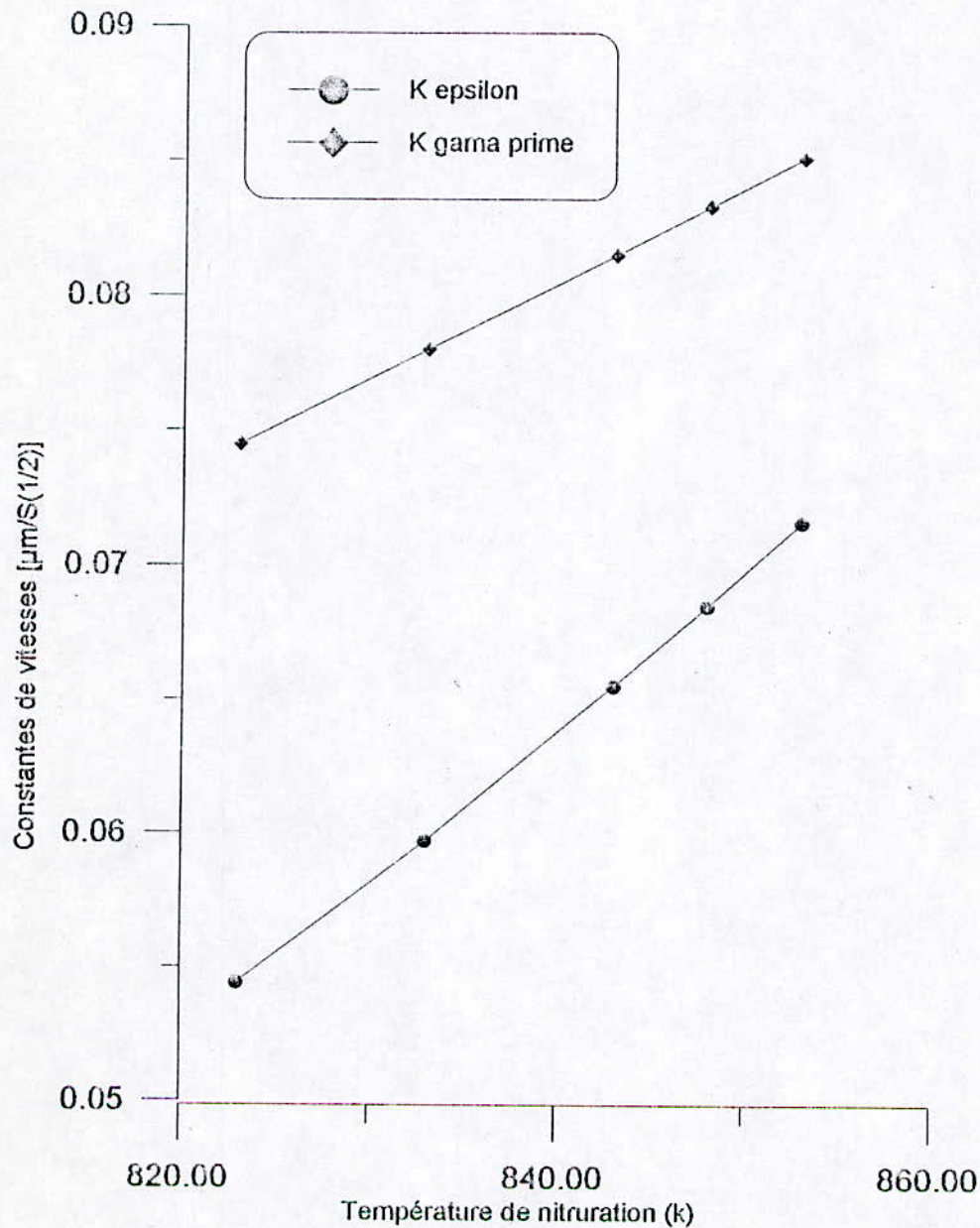


Figure III.4 Evolution des constantes de vitesse en fonction de la température de traitement.



Pour un temps de nitruration de 1h, on calcule les vitesses d'avancement des interfaces ( $\epsilon/\gamma'$ ) et ( $\gamma'/\alpha$ ) de l'équation II.16 en fonction de la température de nitruration. Les résultats sont donnés dans le tableau III.6.

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

Tableau III.6 - Calcul de la vitesse de déplacement des interfaces  $\epsilon/\gamma'$  et  $\gamma'/\alpha$ .

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

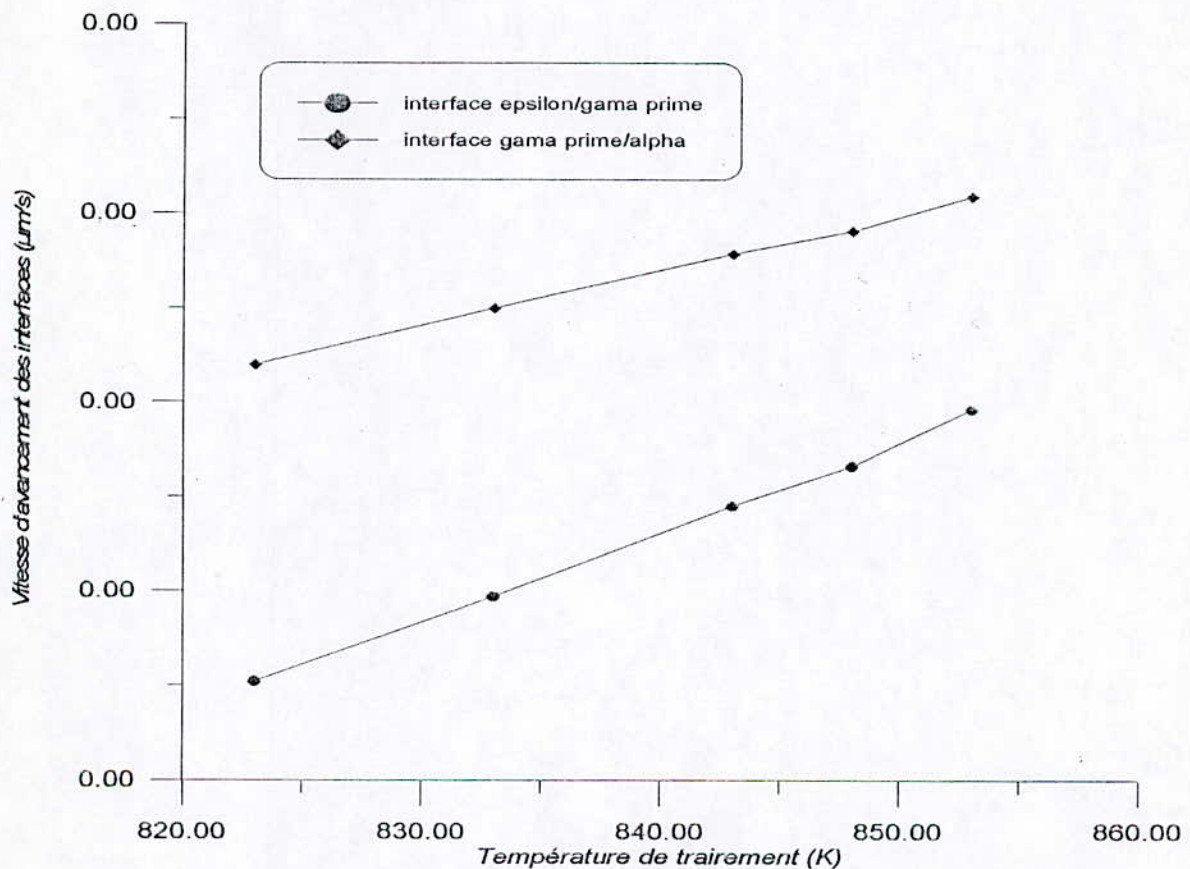


Figure III.5 Influence de la température de traitement sur les vitesses d'avancement des interfaces.

La vitesse d'avancement de l'interface  $\gamma'/\alpha$  est supérieure à celle de l'interface  $\varepsilon/\gamma'$ . Pour expliquer cela, on calcule les coefficients de diffusion de l'azote  $D^\varepsilon$  et  $D^{\gamma'}$  dans les couches  $\varepsilon$  et  $\gamma'$  respectivement. Les valeurs de ces coefficients sont données dans le tableau III.7.

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

Tableau III.7 Valeurs des coefficients de diffusion dans les phases  $\varepsilon$  et  $\gamma'$ .

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

### III.4.2 Influence de la concentration superficielle sur les constantes cinétiques

La concentration superficielle en azote joue aussi un rôle dans la cinétique de croissance des nitrures  $\varepsilon$  et  $\gamma'$ .

Les figures III.6 et III.7 expriment la variation des constantes cinétiques  $K_\varepsilon$  et  $K_{\gamma'}$  en fonction de la concentration superficielle en azote. Ces courbes ont été tracées en utilisant les résultats du tableau III.8. On remarque que  $K_\varepsilon$  augmente et  $K_{\gamma'}$  diminue avec l'augmentation de la concentration superficielle en azote. L'augmentation de  $K_\varepsilon$  est dû au fait que l'augmentation de la concentration superficielle en azote accroît la quantité d'azote diffusant dans l'échantillon du fer pur alors, il y a tendance à la formation du nitrure  $\varepsilon$  qui est plus stable thermodynamiquement que le nitrure  $\gamma'$  vers des valeurs de concentration superficielle élevées, ce qui est conforme aux prévisions du diagramme d'équilibre Fe-N.

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



concentration superficielle en azote (% poids)	8	8.5	9	9.5	10	10.5	11	12	12.5	13	14
$K_\epsilon$ ( $\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2}$ )	0.044	0.068	0.089	0.107	0.123	0.137	0.15	0.173	0.187	0.193	0.211
$K_{\gamma'}$ ( $\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2}$ )	0.091	0.083	0.077	0.073	0.07	0.067	0.062	0.06	0.058	0.057	0.054

Tableau III.8 Influence de la concentration superficielle sur les constantes cinétiques  $K_\epsilon$  et  $K_{\gamma'}$ .

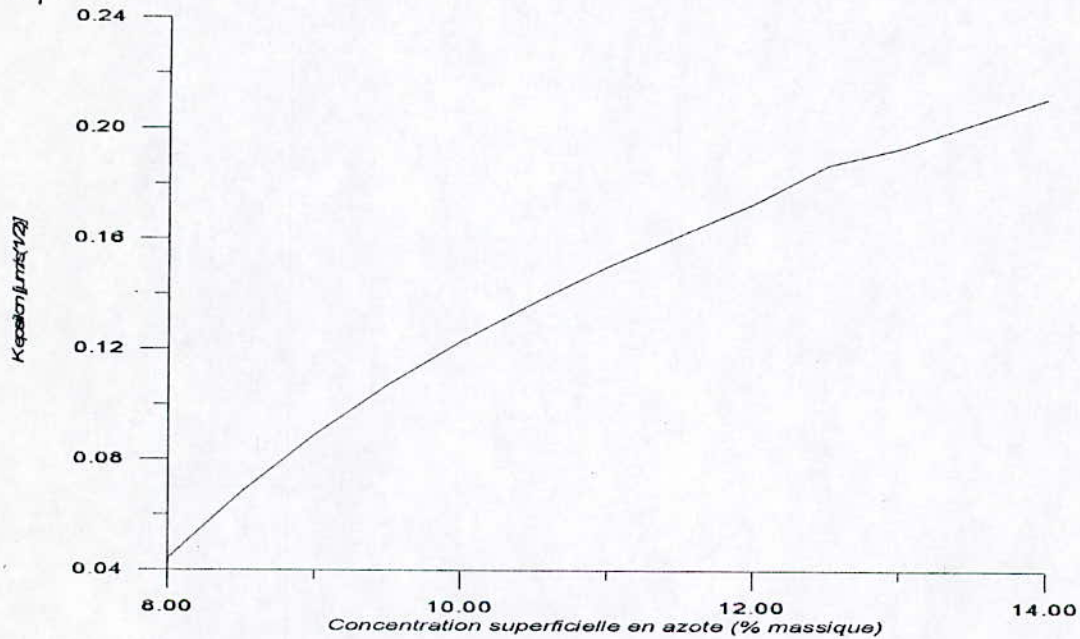


Figure III.6 Cinétique de croissance de la couche epsilon en fonction de la concentration superficielle en azote

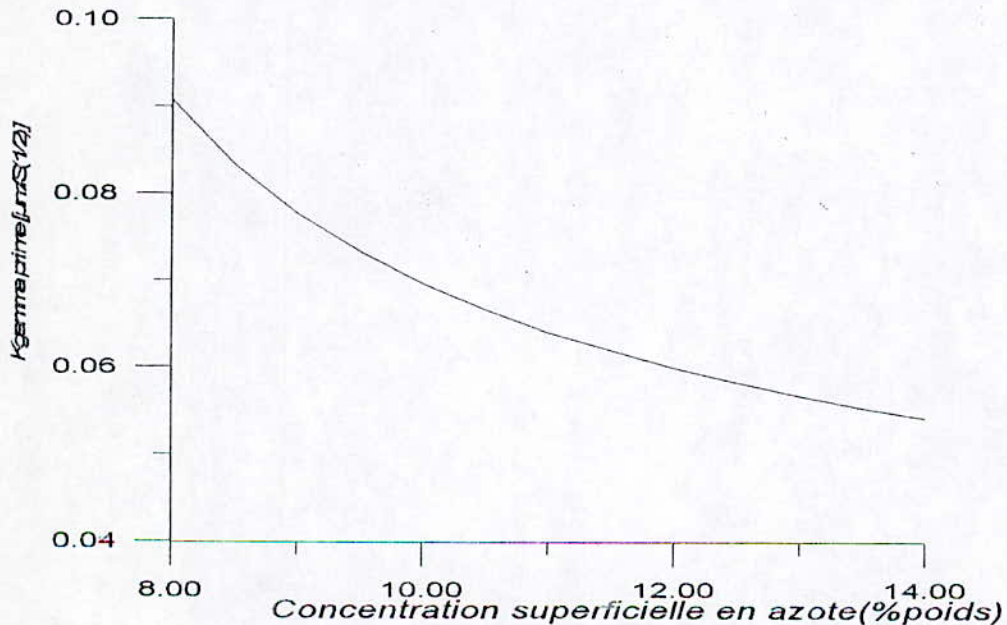


Figure III.7 Cinétique de croissance de la couche gamma prime en fonction de la concentration superficielle d'azote.

### III.4.3 Influence du temps de traitement sur l'épaisseur des couches

Pour des conditions du titre massique constant en surface, les résultats donnés par le modèle analytique, présenté dans ce chapitre pour une température de 570°C, de la position des interfaces  $\epsilon/\gamma'$  et  $\gamma'/\alpha$  en fonction du temps, en imposant un titre massique de 8.5% en surface, sont donnés dans le tableau III.9.

t (h)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
$\epsilon/\gamma'$	2.779	3.93	4.813	5.558	6.214	6.807	7.352	7.86
$\gamma'/\alpha$	6.232	8.814	10.795	12.465	13.936	15.266	16.849	17.628

Tableau III.9 Positions des interfaces  $\epsilon/\gamma'$  et  $\gamma'/\alpha$  en fonction du temps.

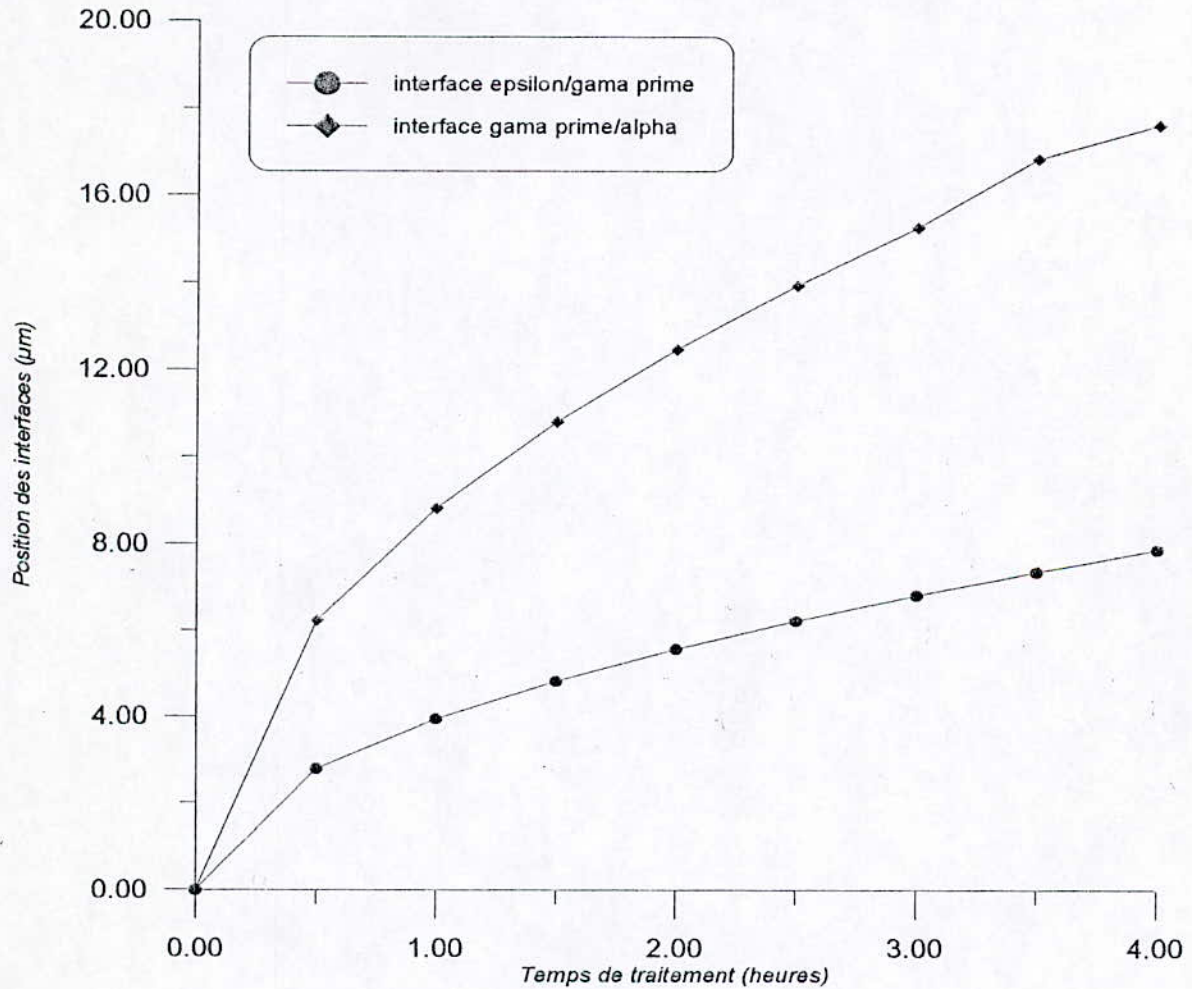


Figure III.8 Position des interfaces epsilon/gama prime et gama prime/alpha en fonction du temps de traitement pour une température de 570°C et une concentration superficielle en azote de 8.5 (% massique).



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

### III.5 Comparaison entre les modèles analytiques et numériques et l'expérience

Pour suivre l'évolution de l'épaisseur des couches de nitrures en fonction de la concentration superficielle en azote, on fait varier cette concentration dans un domaine allant de 8 à 10% en poids à une température de 570°C.

Les résultats des différents calculs théoriques par application du modèle de l'épaisseur des couches en fonction de la concentration superficielle en azote et de la durée de traitement à la température de 570°C sont enregistrés dans le tableau III.11.

Pour s'assurer de la validité de nos résultats, on les compare à des résultats expérimentaux obtenus par L.Torchane et numériques tirés de la référence [20]. Le tableau III.10 donne l'épaisseur des couches  $\epsilon$  et  $\gamma'$  en fonction de la concentration superficielle en azote, et cela par application du modèle présenté et par des expériences réalisées par L.Torchane, pour des durées de traitement différentes.

t (mn)	Concentration superficielle en azote (%)			Epaisseur des couches ( $\mu\text{m}$ )								
				$\epsilon + \gamma'$			$\epsilon$			$\gamma'$		
				exp.	ana.	num.	exp.	ana.	num.	exp.	ana.	num.
240	9.45	9.50	9.50	5	6	8	5	2	3	8.70	8.94	8.85
240	8.48	8.50	8.50	0	0	6	7.75	7.62	7.62	9.35	9.78	9.95
240	7.90	8.00	7.90	1	6	0	4.60	4.92	4.23	0	4	7
240	5.65	5.65	5.65	--	--	--	--	--	--	9.15	9.36	9.26
45	9.52	9.50	9.50	9.50	8.99	8.99	5.50	5.12	5.15	4.00	3.87	3.84
5	9.80	10.50	9.80	2.70	3.36	3.16	--	2.18	1.90	--	1.18	1.26

Tableau III.10 Epaisseurs des couches  $\gamma'$  et  $\epsilon$  pour une concentration superficielle en azote et une durée de traitement données.

La figure III.9 tracée à partir des résultats du tableau III.10, donne les positions des interfaces  $\varepsilon/\gamma'$  et  $\gamma'/\alpha$  en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations superficielles en azote pour les trois méthodes de calculs de l'épaisseur des couches (expérimentale, analytique et numérique).

On a tracé la courbe de l'évolution du rapport  $e_\varepsilon/e_{\gamma'}$ . On remarque que pour la concentration de 8.87% en azote, le rapport  $e_\varepsilon/e_{\gamma'}$  est égale à un et pour des teneurs supérieures à 8.87%, l'épaisseur de la couche  $\varepsilon$  est supérieure à celle de  $\gamma'$ . On constate que les modèles analytique et numérique sont bien vérifiés dans l'intervalle 5.50 à 5.75 %, correspondant à l'intervalle possible de formation de la couche  $\gamma'$  à 570°C ; ils sont en accord avec les résultats expérimentaux aussi pour des titres massiques compris entre 7.35 et 9.5%. Dans ce deuxième intervalle, le rapport entre l'épaisseur de la couche  $\varepsilon$  et celle de la couche  $\gamma'$  croît en fonction du titre massique en azote imposé en surface. Au delà d'une teneur égale à 9.5 % en poids de l'azote, on constate un écart important les résultats théoriques et expérimentaux , ce qui est attribué à notre sens à certains phénomènes physiques se produisant lors de la nitruration tels que la précipitation des nitrures de fer, le durcissement structural et la genèse des contraintes résiduelles de compression.

Cette figure nous permet aussi de vérifier que la croissance des couches est proportionnelle à la racine carrée du temps du fait que la position des interfaces suit une loi parabolique en fonction du temps.



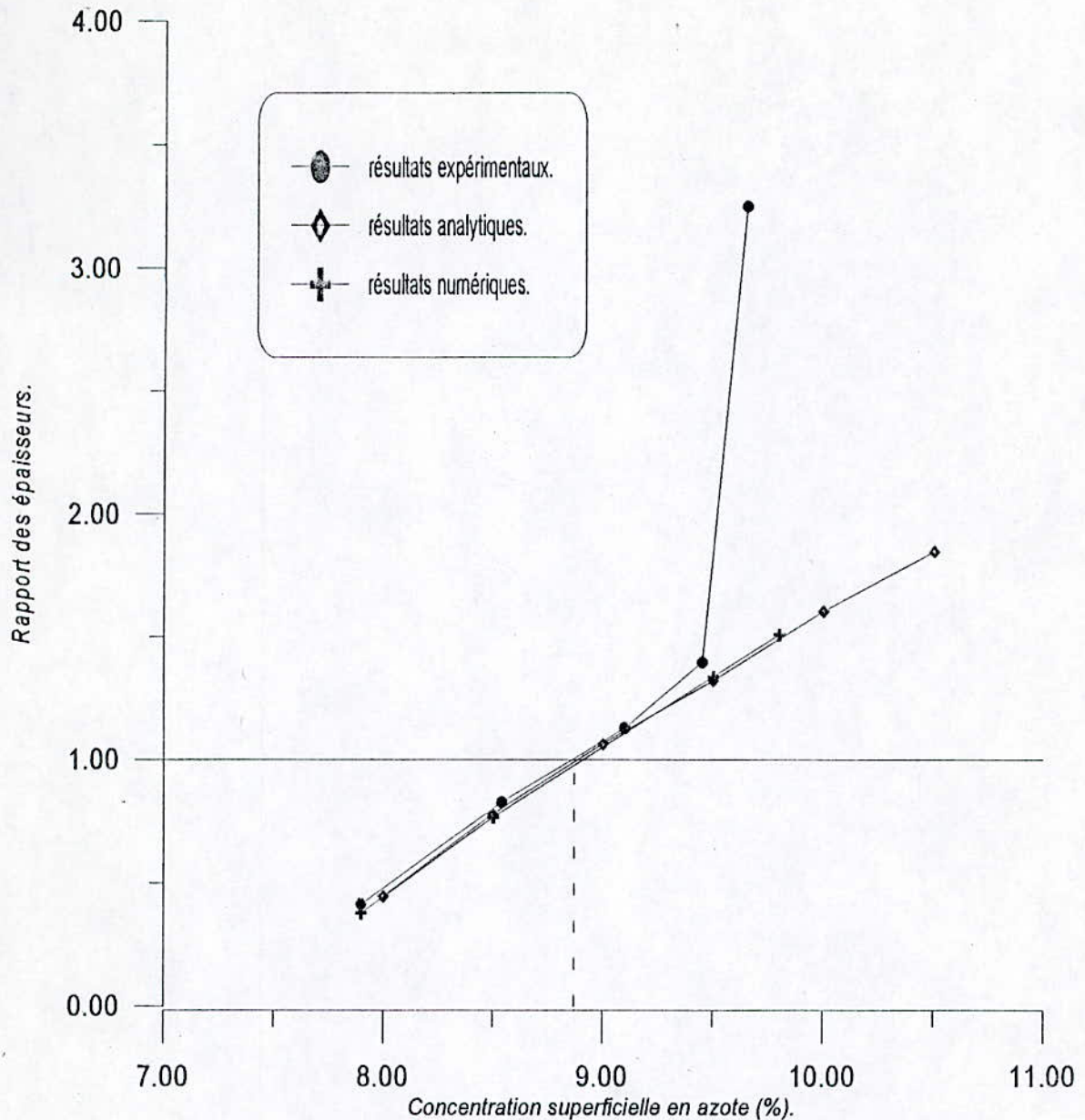


Figure III.9 Evolution de la proportion des couches en fonction de la concentration superficielle en azote.

Le modèle analytique présenté peut servir de support à des expériences de nitruration de substrats en fer pur et cela par présentation d'un abaque donnant les positions des interfaces  $\epsilon/\gamma'$  et  $\gamma'/\alpha$  en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations d'azote en surface et pour une température de 848K. Cet abaque (figure III.10) montre la façon dont évoluent les épaisseurs des couches de nitrures. Les résultats à partir desquels est tracé l'abaque sont donnés dans le tableau III.11.

concentration superficielle (%massique)	temps (heures)	position des interfaces ( $\mu\text{m}$ )	
		$\epsilon/\gamma'$	$\gamma'/\alpha$
8	0	0	0
8	0.25	1.308	2.724
8	0.5	1.85	3.852
8	1	2.216	5.448
8	2	3.7	7.704
8	3	4.531	9.436
8	4	5.232	10.896
8.5	0	0	0
8.5	0.25	2.055	2.499
8.5	0.5	2.906	3.534
8.5	1	4.11	4.998
8.5	2	5.812	7.068
8.5	3	7.118	8.657
8.5	4	8.22	9.996
9	0	0	0
9	0.25	2.679	2.328
9	0.5	3.789	3.292
9	1	5.358	4.659
9	2	7.578	6.584
9	3	9.28	8.064
9	4	10.716	9.312
9.5	0	0	0
9.5	0.25	3.219	2.196
9.5	0.5	4.552	3.105
9.5	1	6.43	4.392
9.5	2	9.105	6.211
9.5	3	11.151	7.607
9.5	4	12.876	8.784

Tableau III.11 Positions des interfaces pour différentes concentrations superficielles en fonction du temps pour une température de 848K.



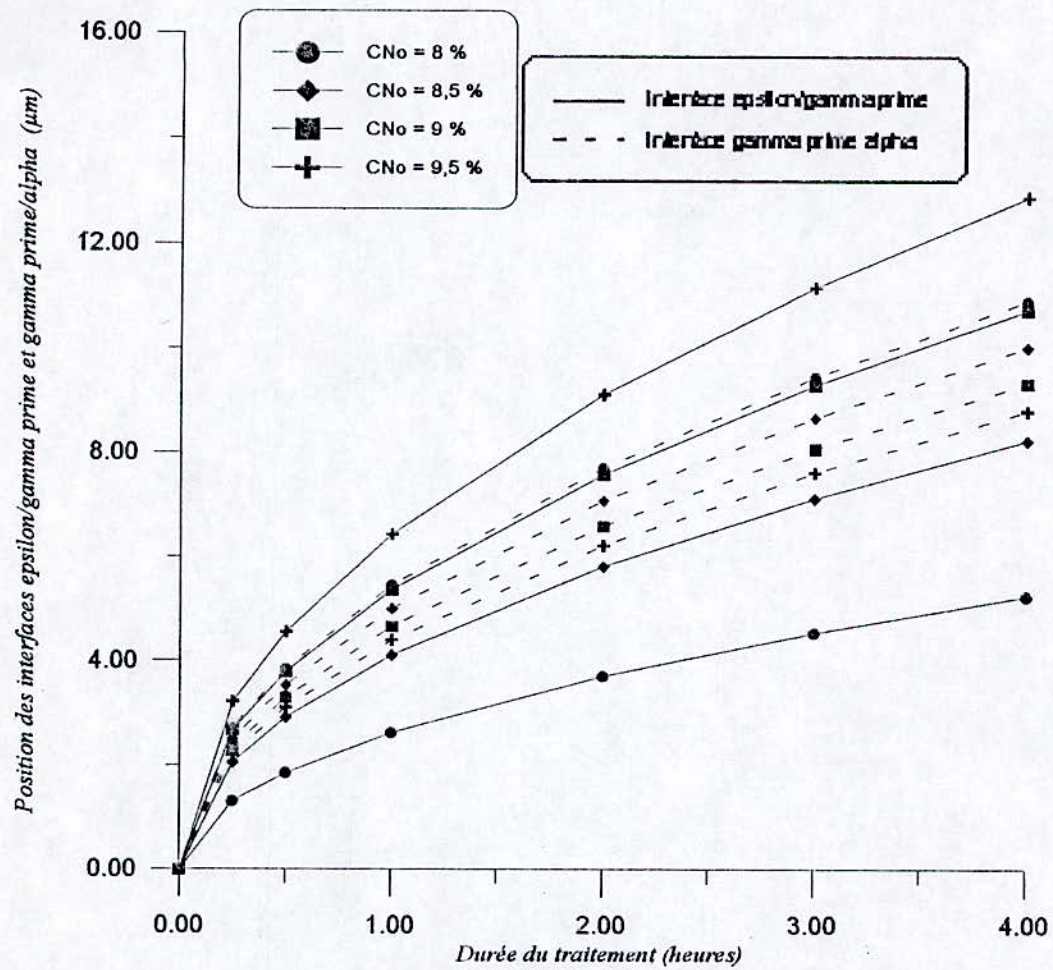


Figure III.10 Abaque donnant les positions des interfaces epsilon/gamma prime et gamma prime/epsilon en fonction du temps de traitement pour des différentes concentrations superficielles en azote.

### III.6 Conclusion

Le modèle précédent permet de prévoir :

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

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

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

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

- la croissance des couches est très sensible à la variation de la concentration superficielle en azote,
- la concentration d'azote en surface influe sur la proportion relative des couches  $\epsilon$  et  $\gamma'$  pour une durée et une température fixées. Pour la valeur de 8.87% en poids de la concentration d'azote en surface, on aura l'égalité entre les épaisseurs de ces couches. Au dessus de cette valeur, l'épaisseur de la couche  $\epsilon$  est supérieur à celle de  $\gamma'$ .

Le modèle proposé présente des limitations car il ne prend pas en considération la précipitation des nitrures de fer qui constitue une entrave effective à la diffusion de l'azote au delà d'une certaine profondeur de diffusion, sans autant négliger un autre phénomène de grande importance se déroulant à l'interface solide-gaz qui est la formation de la porosité sur la surface de la couche externe formée essentiellement de la phase nitrure  $\epsilon$ . Ce dernier phénomène est dû à l'effet Kirkendall qui modifie en conséquence le processus de diffusion de l'azote dans la couche  $\epsilon$ .



## **CHAPITRE IV**

### **Etude expérimentale**

Afin de mettre en évidence les nitrures et carbonitrures qui se forment au cours de la nitruration et pour confirmer l'efficacité de ce traitement, on va présenter une étude expérimentale de plusieurs techniques d'études et d'observations.

#### **IV.1 Techniques d'études et d'observations**

##### **IV.1.1 Microscopie optique**

L'observation au microscope optique se fait après le traitement de nitruration et cela pour mettre en évidence la couche nitrurée. L'échantillon nitruré est tronçonné et subit ensuite un polissage mécanique se terminant à la pâte diamantée (3 $\mu$ m) et une attaque au Nital (3% d'acide nitrique, 97% d'alcool éthylique) en vue de l'observation métallographique.

##### **IV.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La préparation des échantillons pour une observation sous le MEB se fait de la même manière qu'au microscope optique et l'attaque se fait au picrate de soude bouillant (2 g d'acide picrique, 25 g NaOH et 100 ml d'eau distillée) pendant 5 à 10 minutes. pour mettre en évidence les nitrures.

On obtient des images modulées par électrons secondaires ou par électrons rétrodiffusés.

##### **IV.1.3 Mesure de la microdureté**

Le durcissement structural dû à la présence des nitrures et carbonitrures se traduit par une augmentation de la dureté. Pour suivre l'évolution de la microdureté, on mesure ses valeurs à l'aide d'un microduromètre type « LEITZ DURIMET » sous une charge de 200 grammes en faisant des coupes transversales en fonction de la profondeur.

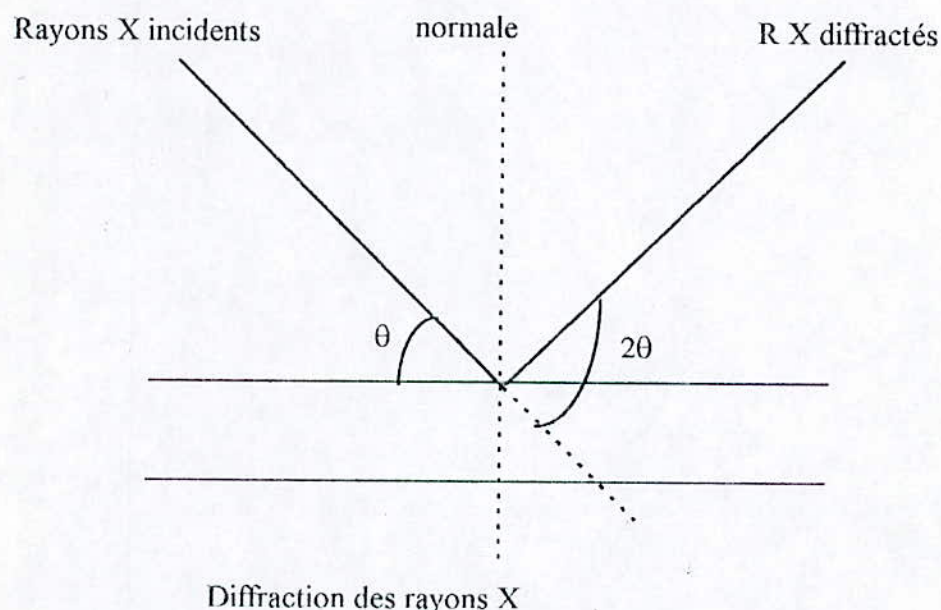
Une grande précision est obtenue sur les courbes microdureté - pénétration si on a un grand nombre de pointés dans la zone de diffusion.

### IV.1.4 Théorie de la diffraction des rayons X

Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur le matériau à étudier. Pour qu'il y ait diffraction d'un rayon de ce faisceau, il faut que la relation de Bragg soit satisfaite ( $2d_{hkl} \cdot \sin\theta = \lambda$ ).

La mesure de l'intensité des rayons X diffractés se fait par photographie ou par comptage des photons.

Cette technique nous permet la détermination des contraintes résiduelles et l'analyse de phase dans la couche nitrurée.



#### IV.1.4.1 Détermination des contraintes résiduelles

C'est une méthode basée sur la mesure de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  d'une famille de plans cristallins. Cette distance varie en fonction des contraintes volumiques.

L'expression de la déformation s'écrit :

$$\varepsilon = (d - d_0) / d_0.$$

D'après la loi de Bragg, on aura :

$$\Delta d / d_0 = - \cotg \theta_0 \cdot \Delta\theta = \varepsilon$$

Les contraintes résiduelles présentent des variations  $\Delta d_{hkl}$  qui se traduisent par un élargissement du pic de diffraction de  $\Delta\theta$ . La mesure de cet élargissement nous permet de calculer la déformation.



#### IV.1.4.2 Analyse de phase

Cette analyse s'effectue par un diffractomètre à montage goniométrique ( $\Omega$ ). Elle consiste à identifier les spectres de diffraction qui par la suite nous permettent de connaître la structure cristalline des phases présentes dans notre échantillon. L'identification des spectres se fait à l'aide des données du fichier PDF (powder diffraction data).

La fraction volumique d'une phase  $i$  est donnée en fonction de l'intensité intégrée, des constantes tenant compte des conditions expérimentales et des facteurs  $F$ ,  $M$ ,  $L$ ,  $P$ ,  $A$  et  $e^{-2M}$  qui varient avec l'angle de mesure et la phase mesurée, selon la relation suivante :

$$x_j = I_j / K.R_j \quad (j : \text{phase}).$$

Où :

$F$  : facteur de structure,

$M$  : facteur de multiplicité,

$L$  : facteur de Lorentz,

$P$  : facteur de polarisation,

$A$  : facteur d'absorption,

$e^{-2M}$  : facteur thermique.

$I_j$  : intensité intégrée,

$K$  : constantes tenant compte des conditions expérimentales,

$R_j$  : facteurs présentés ci-dessus.

L'intensité intégrée d'un pic de diffraction est définie comme étant la surface sous le pic, elle correspond à l'énergie totale diffractée par le cristal.

#### IV.1.5 Mise en oeuvre des nitrures et carbures

Pour des raisons de limitations de la détermination par la diffraction des rayons X, car la profondeur de pénétration est de  $6 \mu\text{m}$ , on fait une extraction des carbures et nitrures présents dans l'échantillon par dissolution électrolytique de la matrice. L'échantillon est considéré comme anode et comme cathode un acier inoxydable. On obtient à la fin de l'opération une poudre de carbures et de nitrures qui va être étuvée puis utilisée en diffraction X.

#### IV.1.6 Aciers étudiés

Afin de mettre en évidence l'influence du carbone et des autres éléments d'alliage sur la nature des couches de combinaison formées, notre étude se portera sur la nuance d'acier 32CrMoV13.



La composition chimique de cet acier est donnée dans le tableau (IV.1).

Matériaux	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V
32CrMoV13	0.29	0.1	0.4			2.8		0.7	0.15
	à	à	à	$\leq 0.02$	$\leq 0.025$	à	$\leq 0.3$	à	à
	0.36	0.4	0.7			3.3		1.2	0.35

## IV.2 Résultats et interprétations

### IV.2.1 Observation métallographique

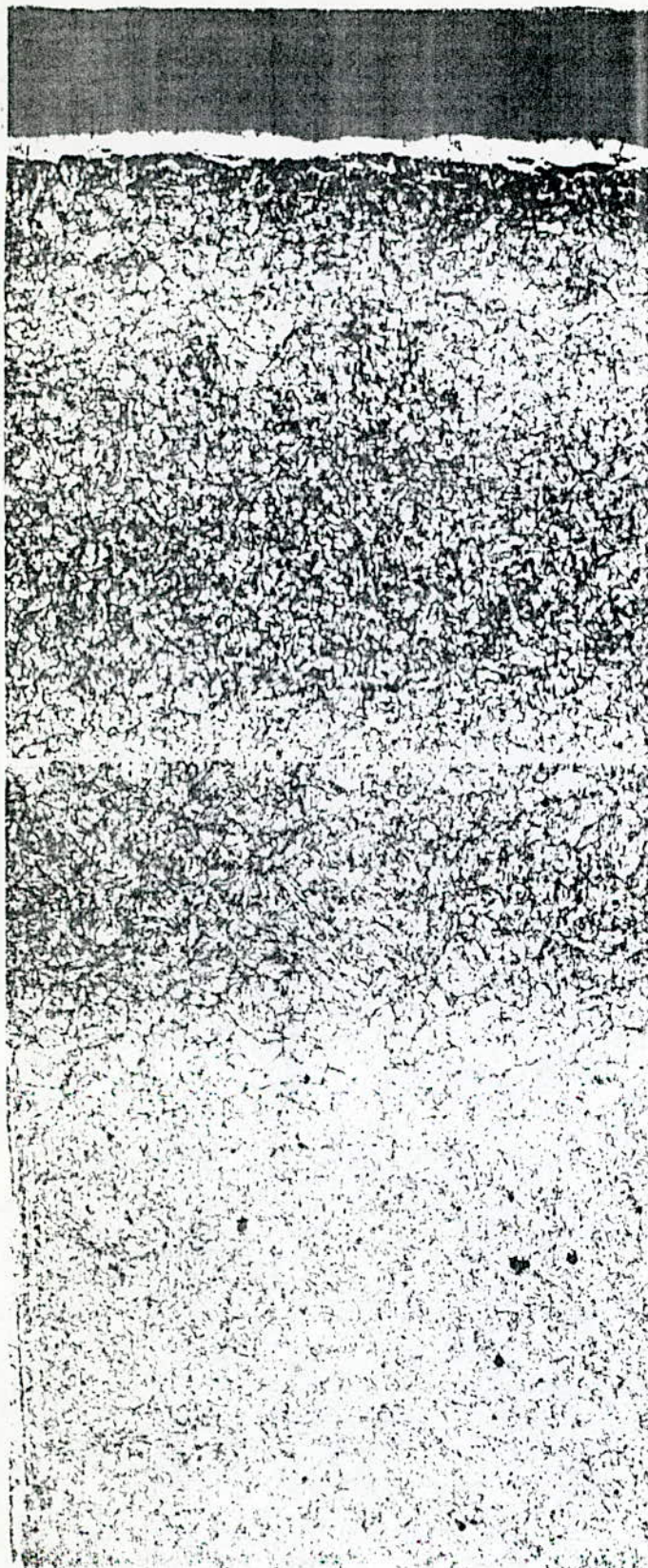
Les micrographies optiques de l'acier 32CrMoV13 donnée dans la figure IV.1a et b montrent la morphologie de la couche nitrurée. On rencontre successivement les phases de moins en moins riches en azote comme prévu par le diagramme d'équilibre Fe-N. La couche nitrurée de cet acier comporte la phase  $\epsilon$  en surface suivie de  $\gamma'$  qui constituent la couche de combinaison, elle apparaît en couleur blanche, puis la phase  $\alpha$  (nitroferrite) qui est la couche de diffusion où on trouve les nitrures des éléments d'addition, ensuite vient le métal de base.

Les figures IV.2 (a et b) représentent des micrographies électroniques de l'acier 32CrMoV13 nitruré. Ces photos sont prises dans deux plages différentes dans la couche de diffusion. Elles nous montre clairement la répartition des différents nitrures qui se forment à partir des éléments d'alliage ( $\text{CrN}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ , et  $\text{VN}$ ). On remarque que la densité des nitrures est plus grande dans la première micrographie car elle est prise à une profondeur plus petite que celle de la deuxième micrographie. Donc la densité des nitrures dans la couche de diffusion diminue avec la profondeur.



Figure IV.1 a Micrographie optique de l'acier 32CrMoV13 revenu à 680°C nitruré à 570°C.





Couche de combinaison

Couche de diffusion

métal de base

Figure IV.1 b Micrographie optique de l'acier 32CrMoV13 revenu à 680°C nitruré à 570°C.



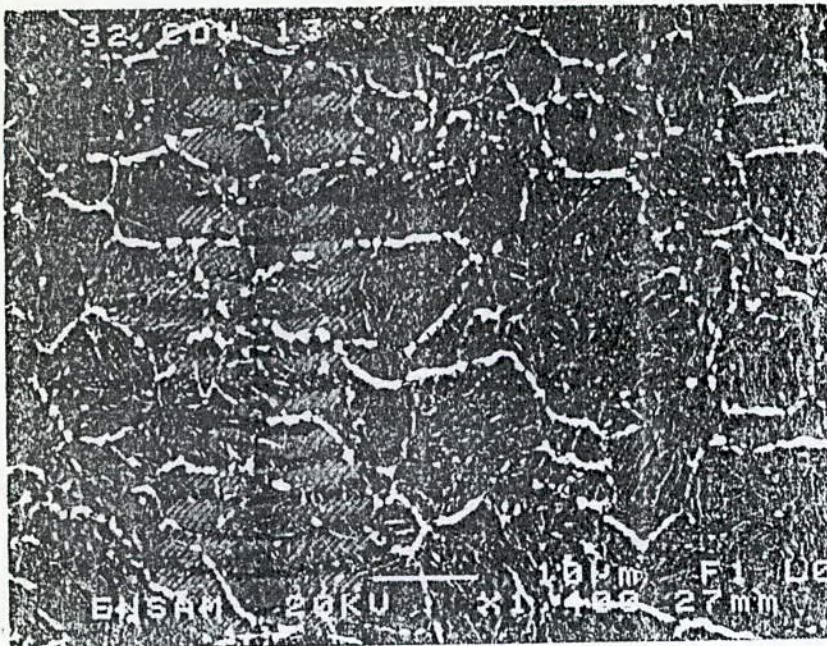


Figure IV.2 a Micrographie électronique obtenue par le MEB dans la couche de diffusion de l'échantillon 32CrMoV13 nitruré à 570°C pendant 70 h.

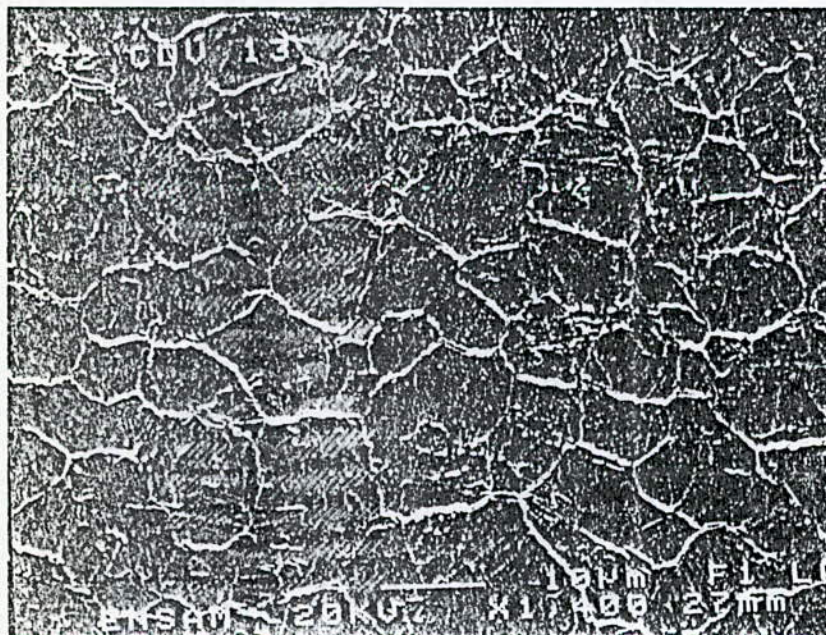


Figure IV.2 b Micrographie électronique obtenue par le MEB dans la couche de diffusion de l'échantillon 32CrMoV13 nitruré à 570°C pendant 70 h.



### IV.2.2 Allure des profils de la microdureté

La figure IV.4 représente l'évolution de la microdureté de l'acier 32CrMoV13 en nitruration conventionnelle (70 heures) et profonde (120 heures) en fonction de la profondeur. L'allure de ces deux courbes est presque identique. On remarque l'existence de trois domaines:

- le domaine du coeur de la pièce ayant une dureté égale à celle du matériau de base, il n'est pas affecté par le traitement de nitruration. Sa dureté ne dépend que du traitement thermique avant la nitruration.
- Un domaine intermédiaire où la microdureté évolue rapidement et augmente en s'approchant de la surface de la pièce.
- Le domaine superficiel où la dureté atteint son maximum. Le durcissement de la zone de diffusion est plus important au voisinage de l'interface  $\epsilon/\gamma'$  car à cette profondeur la concentration en azote et en carbone dissous dans la ferrite atteint son maximum. Ce durcissement est essentiellement provoqué par la présence du Chrome qui forme les nitrures CrN avec l'azote et précipitent d'une façon cohérente avec la matrice, d'autre part le molybdène et le vanadium interviennent au durcissement mais d'une manière moins active que le chrome du fait que le nitrure de chrome CrN est plus stable que le  $\text{Mo}_2\text{N}$  et le  $\text{V}_2\text{N}$  à la température de traitement.

#### Remarques

- la profondeur nitrurée augmente avec le temps de traitement et c'est ce qu'on recherche pour une meilleure tenue à la fatigue et à la corrosion.
- la durée de traitement, d'autre part, a une influence sur la précipitation de la phase cohérente qui, à la température de traitement de 570°C, coalesce. Cette coalescence provoque un adoucissement ; d'où l'intérêt du choix des temps de traitements moyens.

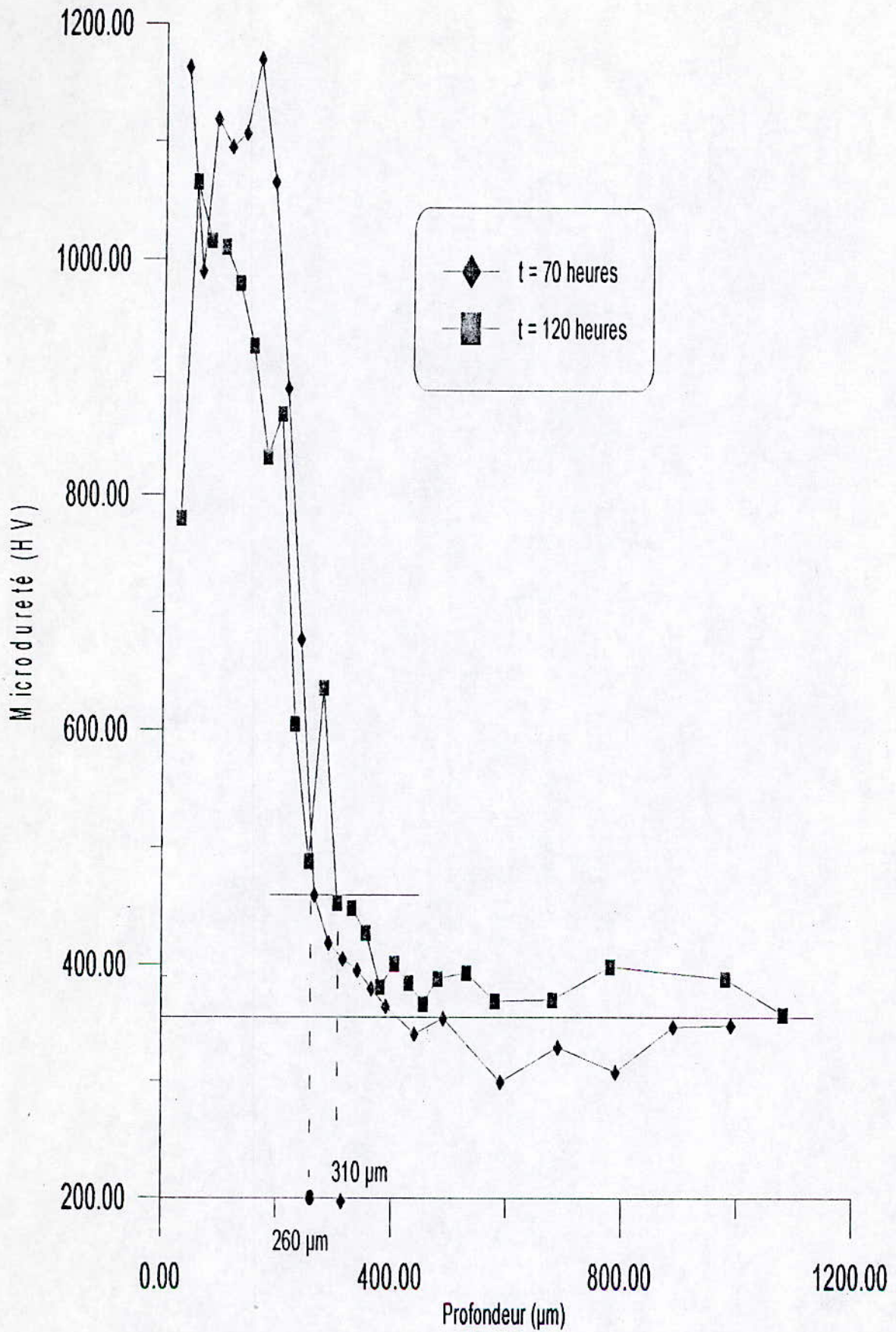


Figure IV.4 Profils de la microdureté de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 70 et 120 heures en fonction de la profondeur.



### IV.2.3 Analyse des contraintes résiduelles

L'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X a permis de tracer les figures suivantes donnant les variations des contraintes résiduelles de la nuance d'acier étudiée en fonction de la profondeur.

La figure IV.5 donne ces contraintes pour des températures de revenu de l'acier de 600 et 650°C. On remarque une mise en compression plus importante dans le cas du revenu à 600°C. Ce là est dû la relaxation des contraintes pour des revenus à hautes températures.

Le niveau de contraintes atteint des valeurs importantes au voisinage de la couche de diffusion où on retrouve une forte précipitation des nitrures alliés cohérents avec la matrice.

A la surface de la pièce, il y a une diminution des contraintes due à un phénomène de relaxation et les précipités cohérents sont remplacés par des précipités de forme lamellaire et la saturation en azote de la matrice ferritique diminue.

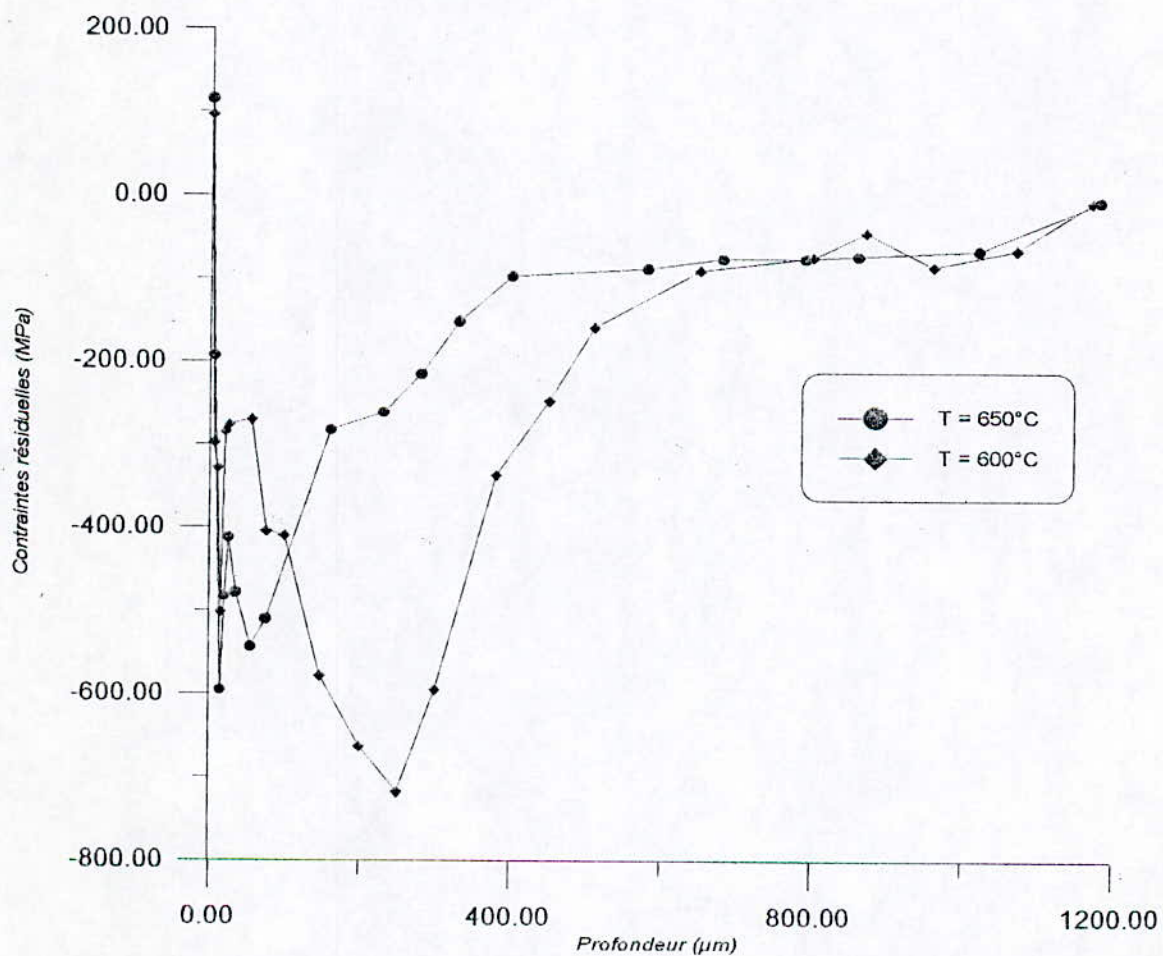


Figure IV.5 Evolution des contraintes résiduelles de l'acier 32CrMoV13 revenu à 600 et 650°C en fonction de la profondeur.

Dans les figures IV.6 et IV.7, on a représenté les variations des contraintes résiduelles au niveau des phases  $\epsilon$  et  $\alpha$  en fonction de la profondeur. L'insertion de l'azote dans la maille cristalline du nitrure  $\epsilon$  conduit à des contraintes de compression importantes. Dans la couche de diffusion, l'augmentation des contraintes est due à la précipitation cohérente des nitrures de chrome CrN.

L'augmentation du temps de traitement amène à une précipitation et coalescence des nitrures, d'où on retrouve une relaxation des contraintes suite à l'adoucissement causé par la coalescence.

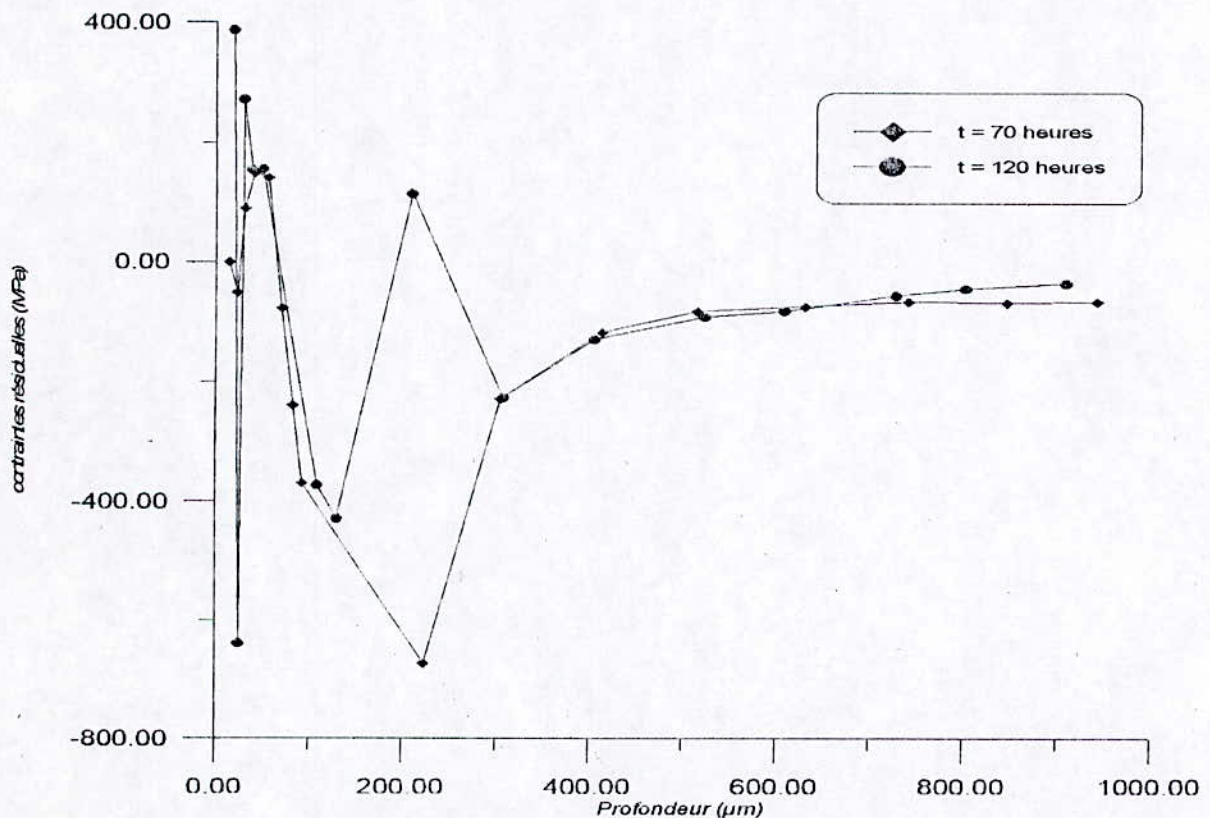


Figure IV.6 Evolution des contraintes résiduelles dans la phase alpha en fonction de la profondeur de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 70 et 120 heures.



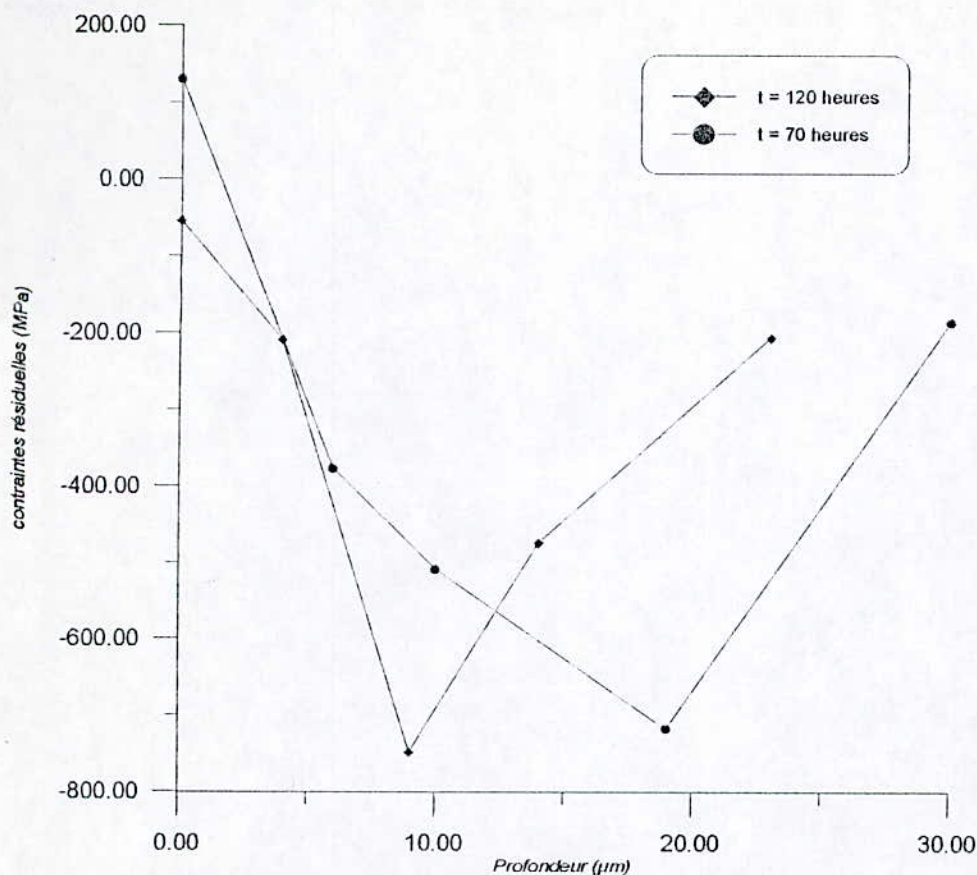


Figure IV.7 Evolution des contraintes résiduelles dans la phase epsilon de l'acier 32CrMoV13 pour des temps de nitruration de 70 et 120 heures en fonction de la profondeur.

#### IV.2.4 Analyse des courbes largeurs intégrales - profondeur

Afin de suivre l'évolution de la précipitation des différents nitrures et déterminer qualitativement le degré de cohérence de ces derniers avec la matrice ferritique que de la nuance d'acier allié 32CrMoV13, on a tracé les allures des courbes donnant les variations des largeurs intégrales des pics de diffraction en fonction de la profondeur de nitruration.

La courbe IV.8 représente l'évolution des largeurs intégrales dans la phase  $\epsilon$  pour une durée de traitement égale à 70 et 120 heures.

Pour  $t = 120$  heures, en très proche surface, l'intensité des largeurs intégrales des pics de diffraction est très élevée par suite de la mise en insertion de l'azote dans les sites octaédriques du nitrure hexagonal  $\epsilon$ , ce qui provoque une semi-cohérence de ce dernier avec la matrice. La valeur de cette intensité décroît jusqu'à une certaine profondeur, due à l'effet de l'incohérence du nitrure  $\epsilon$  avec la matrice, puis on constate une augmentation de cette intensité

qui est attribué au début de précipitation très fine du nitrure allié de type CrN et une consolidation de la phase  $\epsilon$ .

Pour  $t=70$  heures, il y a une cohérence très prononcée du nitrure epsilon avec la matrice au cours de sa formation d'où une augmentation progressive de l'intensité des pics de largeurs intégrales jusqu'à une valeur stationnaire, puis cette valeur augmente de nouveau, ce qui est lié à la précipitation du nitrure CrN dans le volume de la matrice.

L'allure de la courbe présentée dans le cas d'une nitruration conventionnelle (70 heures) présente deux consolidations et un palier où il y a une coexistence de deux phases, c'est à dire une précipitation de nitrures de deux formes différentes.

Pour la phase  $\alpha$ , l'évolution des largeurs intégrales des pics de diffraction est représentée dans la figure IV.9. On remarque, au début vers des petites profondeurs, une grande intensité de la largeur intégrale. Mais elle diminue au fur et à mesure qu'on pénètre dans la pièce jusqu'à ce qu'on arrive au matériau de base où la largeur intégrale est constante et elle est linéaire. Cette diminution est due au fait qu'il y a précipitation de nitrures très fins et cohérents avec la matrice ferritique, essentiellement le nitrure de chrome CrN très stable thermodynamiquement. La durée de traitement n'a pas un effet remarquable sur la largeur intégrale après une profondeur d'environ  $320\mu\text{m}$ . L'effet apparaît à des profondeurs moins petites avec une légère augmentation des largeurs intégrales pour une durée de traitement de 120 heures, ce qui est attribué à une relaxation des contraintes.



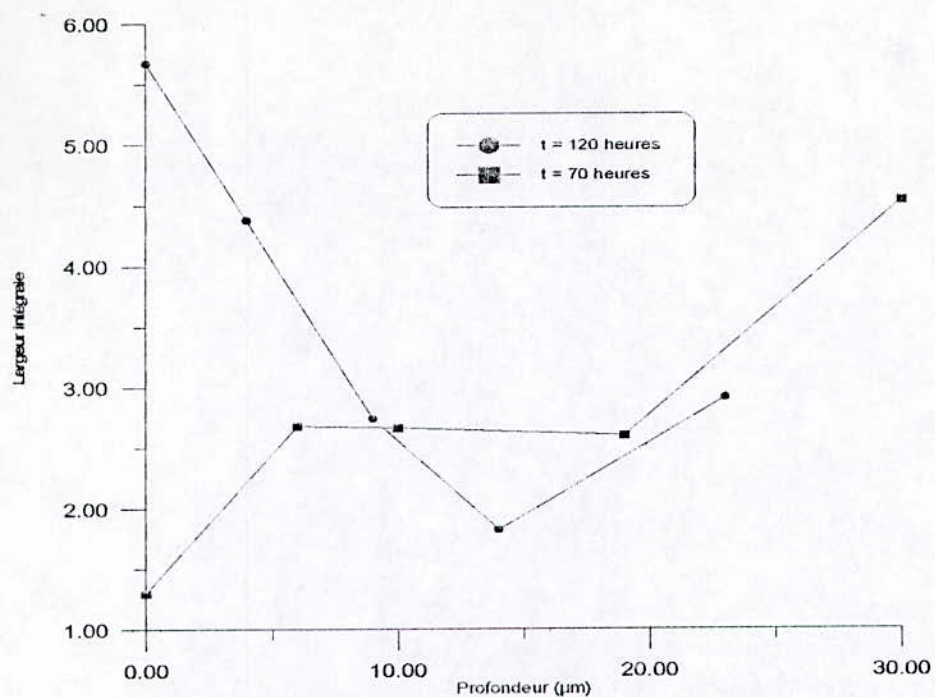


Figure IV.8 Evolution de la largeur intégrale des pics de diffraction dans la phase epsilon en fonction de la profondeur pour des temps de nitruration de 70 et 120 heures.

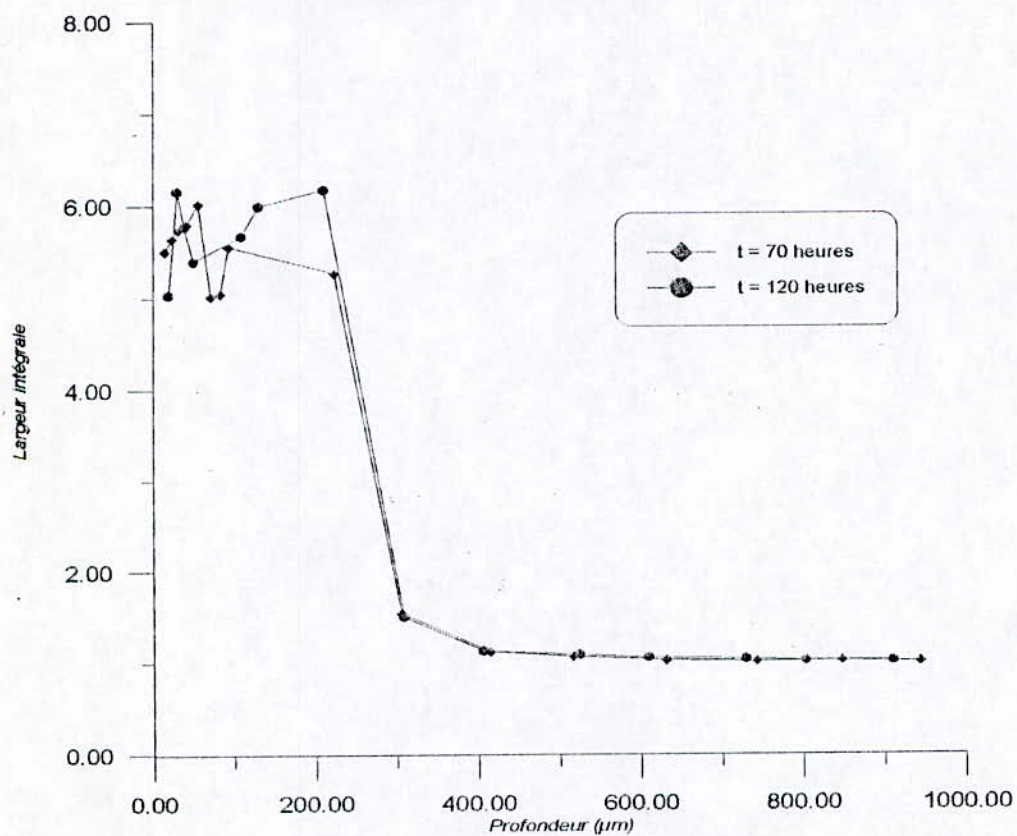


Figure IV.9 Variations de la largeur intégrale des pics de diffraction dans la phase alpha de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 70 et 120 heures en fonction de la profondeur.

### IV.2.5 phases présentes

L'étude par diffraction des rayons X de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C a permis d'avoir les spectres de diffraction qui permettent d'identifier les phases présentes dans la couche nitrurée prévisibles à partir du diagramme d'équilibre. Ces spectres montrent l'existence du nitrure de fer  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ) diffractant suivant les plans (100), (101), (102) et (103) ; du nitrure  $\gamma'$  suivant (111), (200), (110), (210), (211) et (220) et enfin de la phase  $\alpha$  suivant (110) et (200). Les nitrures formés à partir des éléments d'alliage Cr, Mo et V ne sont pas mis en évidence (figures IV.10 a, ..., e).

Pour pouvoir les mettre en évidence, on a utilisé la méthode d'extraction des carbures par dissolution électrolytique. Cette méthode a permis la détection des carbures  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$  et  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$  et les nitrures  $\text{V}_2\text{N}$ ,  $\text{MoN}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$  et  $\text{CrN}$ . Les plans suivant lesquels diffractent sont donnés dans les figures IV.11 a et b.

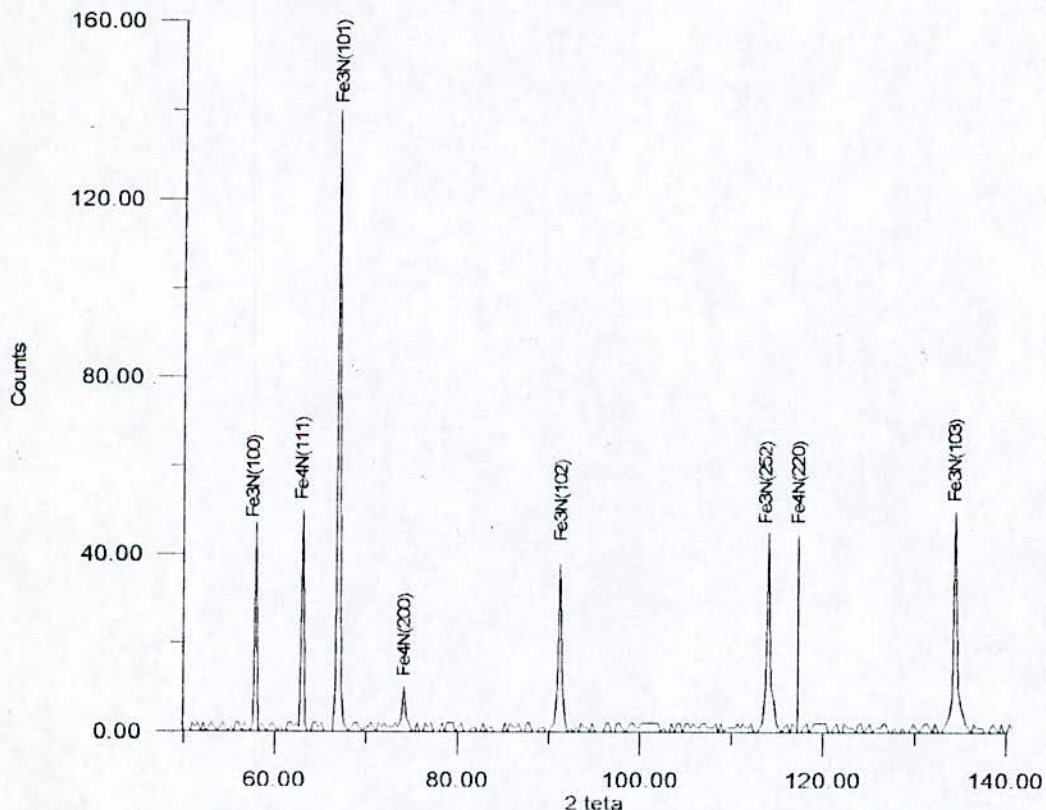


Figure IV.10 a diagramme de diffraction à une profondeur de 0  $\mu\text{m}$ .



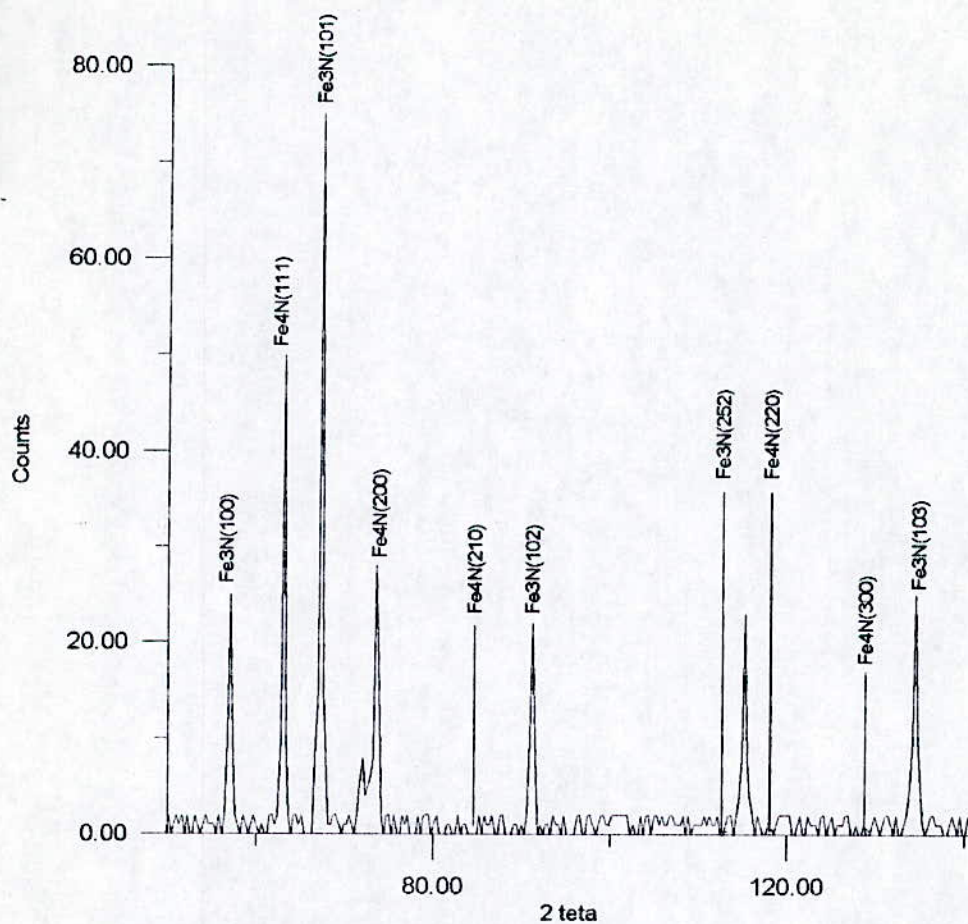


Figure IV.10 b (profondeur = 15 µm)

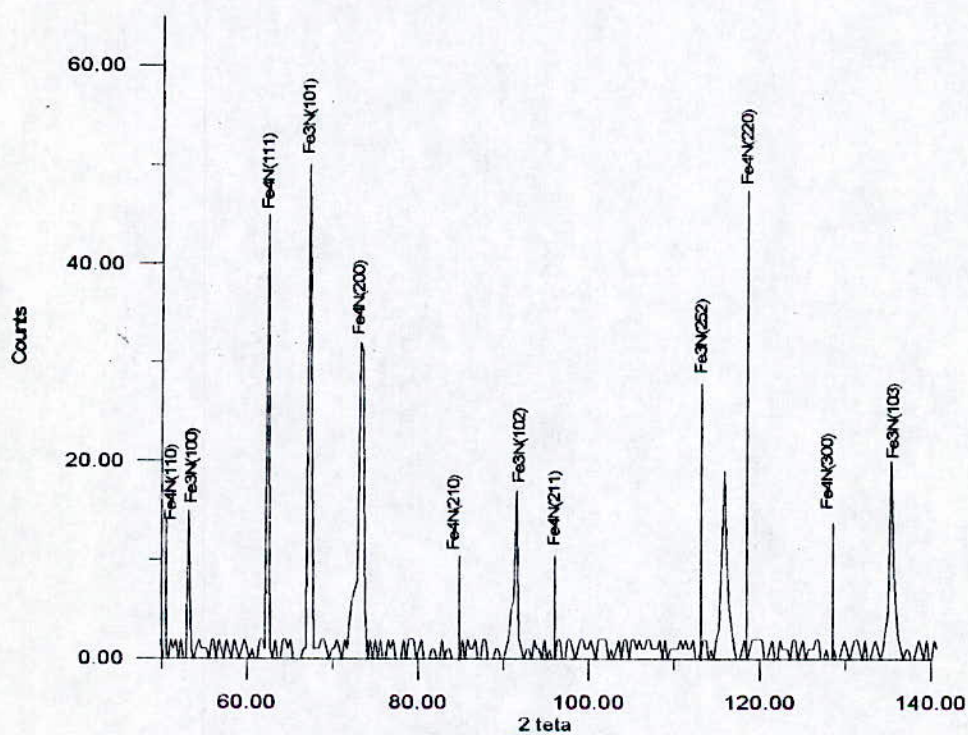


Figure IV.10 c (profondeur = 20 µm)

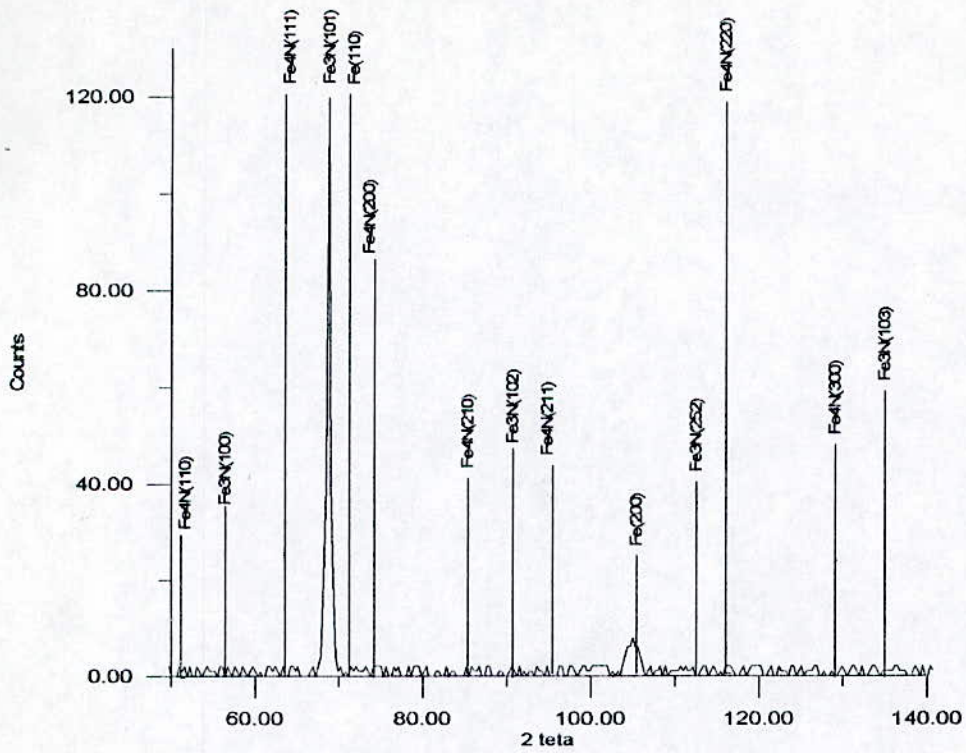


Figure IV.10 d (profondeur = 55  $\mu\text{m}$ ).

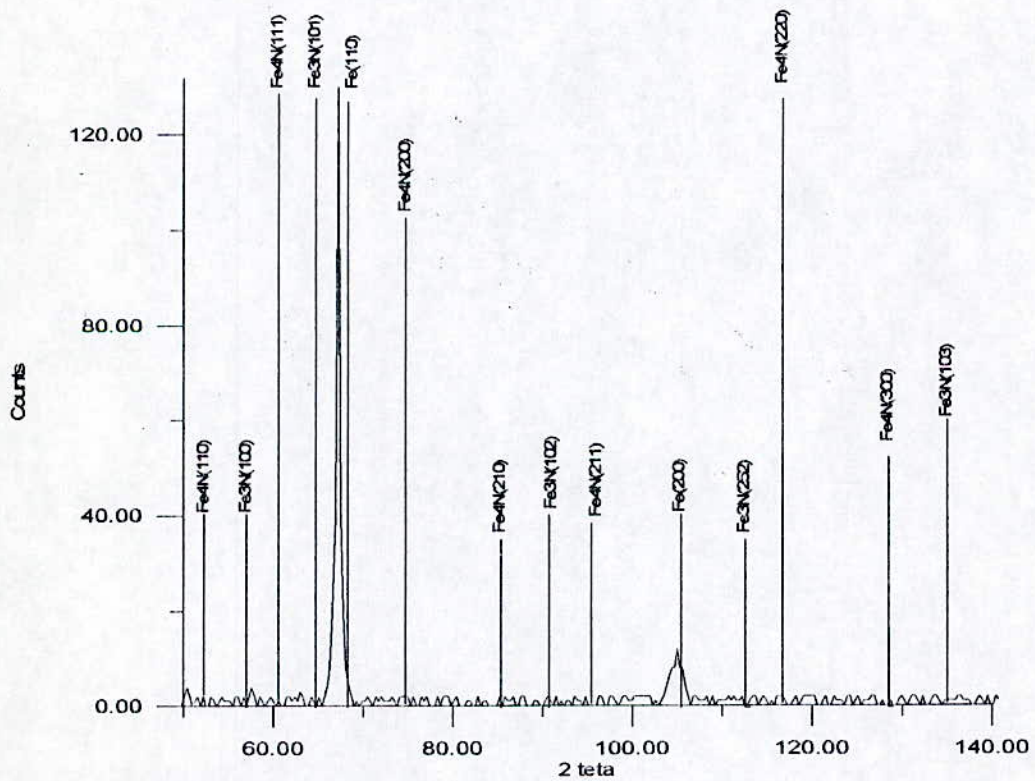


Figure IV.10 e (profondeur = 75  $\mu\text{m}$ )



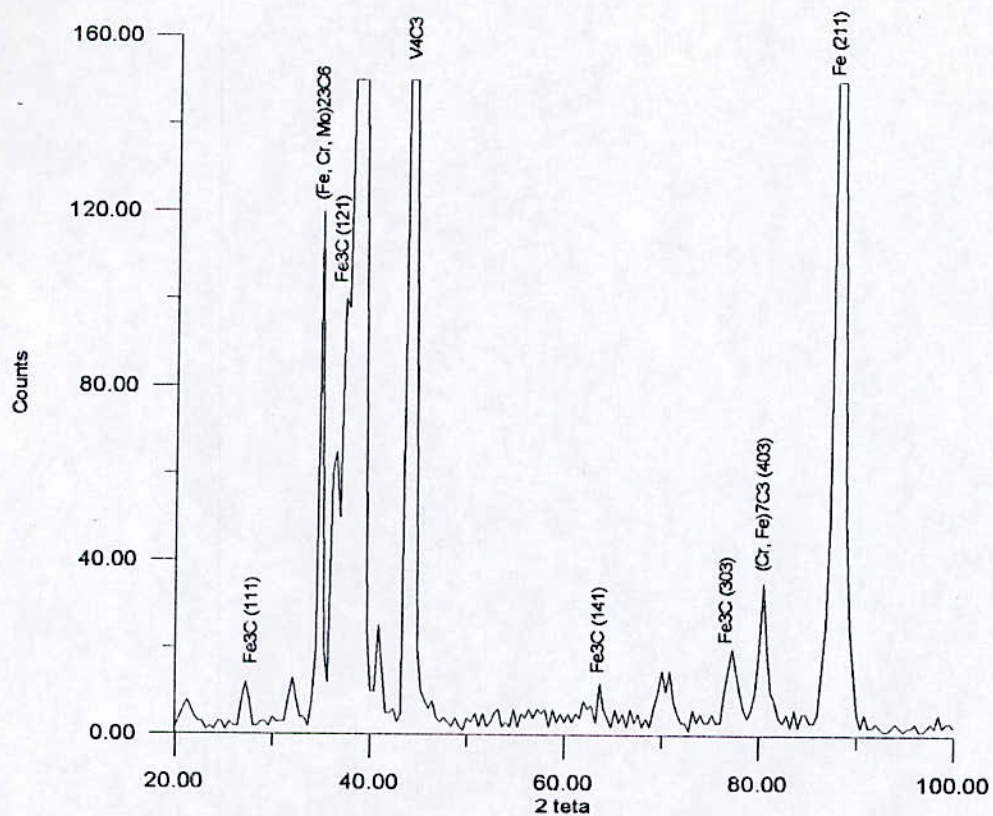


Figure IV.11 a Mise en évidence des carbures (acier non nitruré).

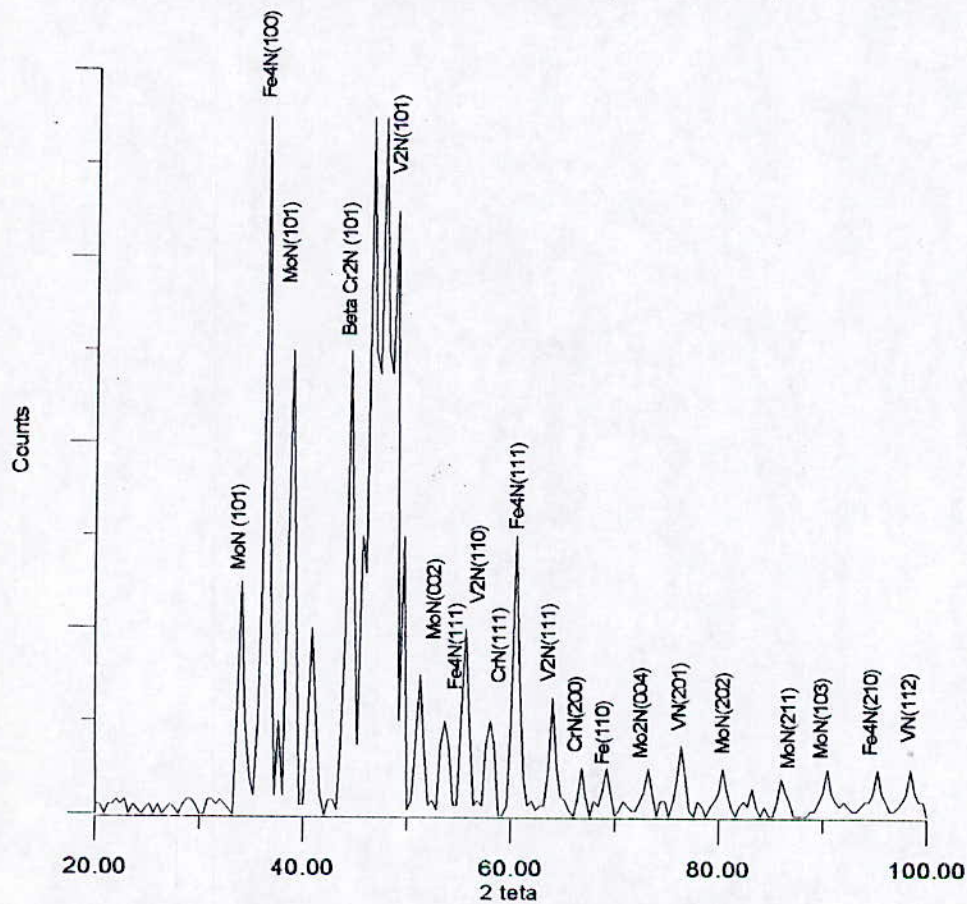


Figure IV.11 b Mise en évidence de nitrures (32CrMoV13 nitruré).

### IV.2.6 Analyse de phases

Les figures IV.12 a et IV.12 b représentent les fractions volumiques des phases existantes dans les couches nitrurées de la nuance d'acier 32CrMoV13 nitruré pendant 70 et 120 heures à la même température de 570°C. Ces courbes ont une allure quasi-identique. On constate la présence des phases  $\epsilon$ ,  $\gamma'$ ,  $\alpha$  et CrN.

Le chrome de l'acier qui a un rôle de générateur de nitrures de type CrN se précipitant dans la couche de diffusion sous forme d'un réseau et encore il se substitue aux nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$  dans la couche de combinaison.

Pour le cas d'une nitruration conventionnelle, les phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  ne sont plus détectées au delà d'une profondeur nitrurée d'environ 40  $\mu\text{m}$ . A partir de cette profondeur, il y a formation du réseau très fin de nitrures qui bloquent la diffusion de l'azote vers la surface de l'acier.

La nitruration profonde conduit à un excès d'azote, ce qui entraîne la formation du nitrure de fer  $\epsilon$  à des profondeurs assez importantes. Le nitrure  $\gamma'$  ne se forme pas au delà de 50  $\mu\text{m}$  par l'effet de l'existence du chrome.

On remarque que les nitrures de molybdène et de vanadium présents dans l'acier nitruré ne sont pas mis en évidence par la technique de diffraction des rayons X, ce qui est attribué à leurs faibles teneurs et au fait que le nitrure de chrome CrN est plus stable thermodynamiquement que les nitrures  $\text{Mo}_2\text{N}$  et VN.



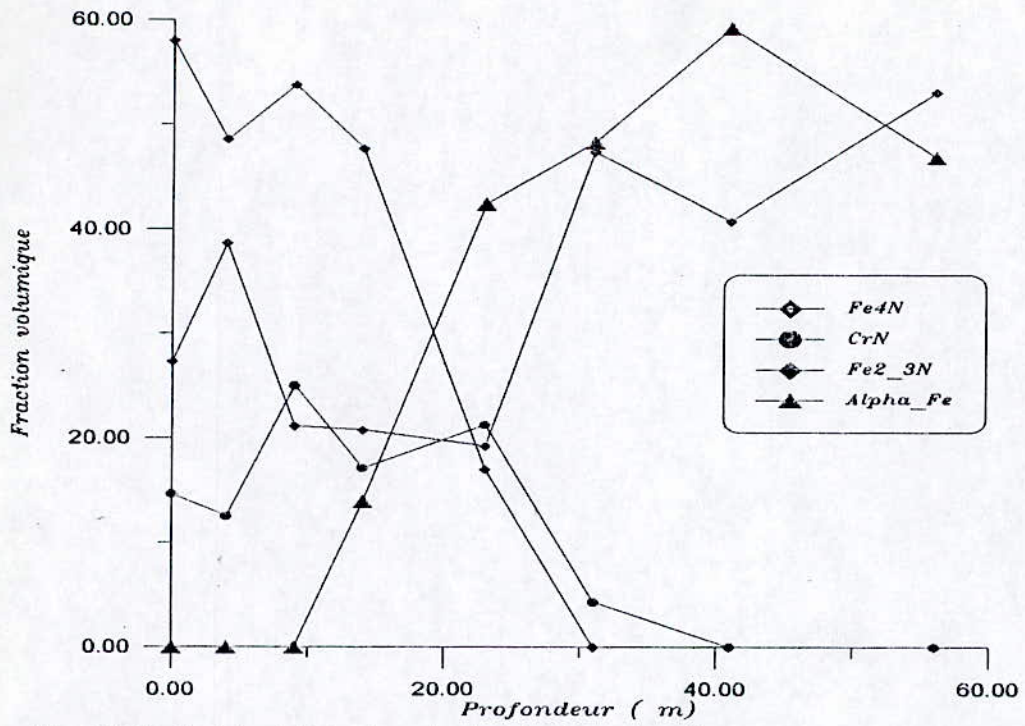


Figure IV.12 a Evolution de la fraction volumique dans les couches nitrurées en fonction de la profondeur pour un temps de nitruration de 70 heures.

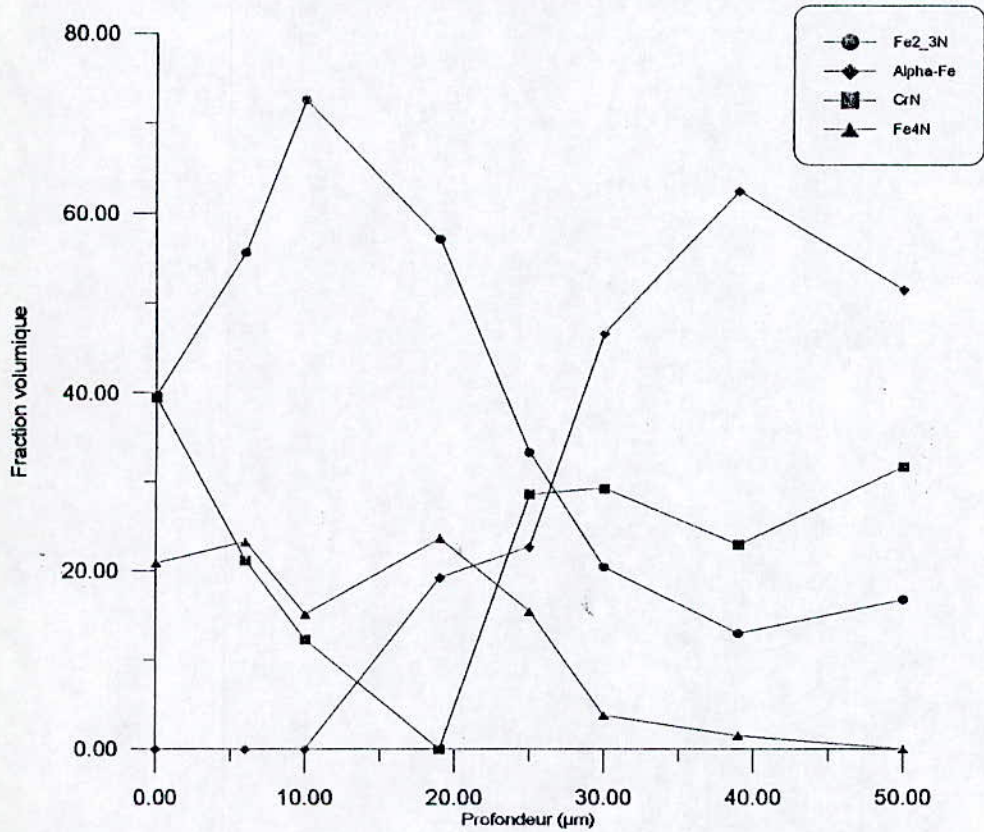


Figure IV.12 b Evolution de la fraction volumique dans les couches nitrurées en fonction de la profondeur pour un temps de nitruration de 120 heures.

## **Conclusion**



## Conclusion

La nitruration est un traitement thermochimique d'une grande importance visant à améliorer la tenue à l'usure, à la fatigue, aux frottements et à la corrosion. Son intérêt principal réside dans le fait qu'on peut exploiter les possibilités offertes par le diagramme d'équilibre entre les éléments constituant l'alliage et l'azote.

La nitruration en phase gazeuse, par sa facilité de mise en oeuvre, constitue un des principaux traitements thermochimiques. Ce procédé est le plus souvent employé en industrie malgré qu'il présente quelques inconvénients tels que la consommation élevée de gaz et l'impossibilité de maîtriser l'épaisseur et la composition des couches de combinaisons et quasi-impossibilité de réaliser des couches de combinaison monophasées ou des couches de diffusion seules.

Pour une meilleure maîtrise de ce procédé et un contrôle précis des couches superficielles, nous avons mis au point un modèle mathématique permettant une simulation de la diffusion de l'azote atomique dans le fer pur. Ce modèle permet de prévoir :

- la loi d'évolution du gain de masse de l'échantillon du fer pur en fonction de la durée de traitement
- l'évolution des épaisseurs des couches de nitrures de fer en fonction du temps,
- l'évolution du profil de concentration de l'azote en profondeur
- la position des interfaces ( $\epsilon / \gamma'$ ) et ( $\gamma' / \alpha$ ).

Différentes conclusions peuvent être tirées de l'application du modèle. Des allures des courbes épaisseur - racine carrée du temps, on peut conclure que :

- le début de la réaction à la surface du fer ne présente pas d'étapes transitoires,
- les équilibres chimiques sont bien établis au niveau des interfaces  $\epsilon/\gamma'$  et  $\gamma'/\alpha$ ,
- la cinétique est contrôlée par la diffusion,
- le régime de croissance des couches est parabolique.

L'augmentation de la concentration superficielle en azote influe sur la vitesse de croissance des couches par une augmentation de celle relative à la phase  $\epsilon$  et une diminution de celle relative à  $\gamma'$ .

La concentration superficielle en azote, pour une durée de traitement fixée, influe sur la proportion relative des couches  $\epsilon$  et  $\gamma'$ . Le rapport entre les épaisseurs de ces couches est égale à un pour la concentration d'azote de 8.87 % en poids, au dessus de cette valeur, l'épaisseur de la couche  $\epsilon$  est supérieure à celle de  $\gamma'$ .

En se référant à L. TORCHANE [3], le modèle appliqué au fer pur n'est validé que dans un domaine de concentration superficielle en azote compris entre 5.5 et 9.5 % en poids.

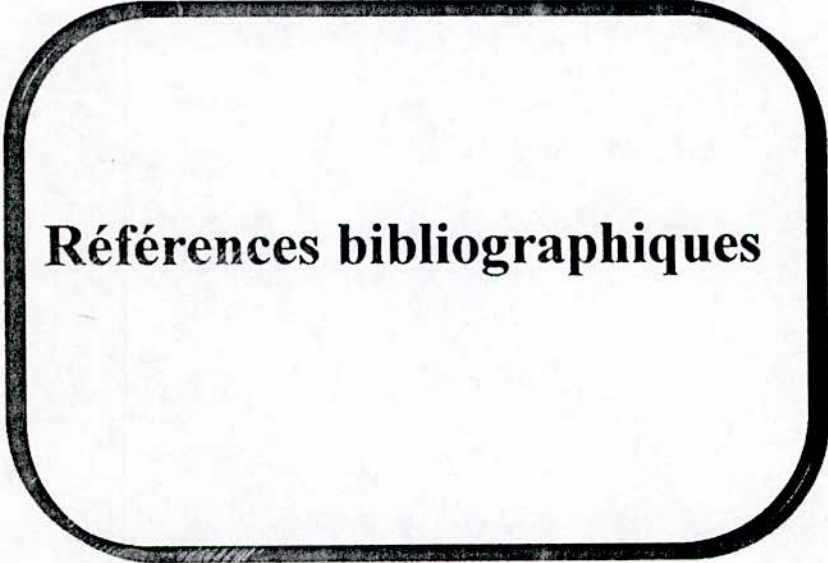
Le modèle proposé présente des limitations car il ne prend pas en compte la précipitation des nitrures de fer et la formation de la porosité essentiellement en proche surface dans la phase  $\epsilon$  du à l'effet KIRKENDALL.

Le phénomène de diffusion de l'azote dans une matrice de l'acier 32CrMoV13 est très complexe. Pour cette raison, on a fait une étude expérimentale pour montrer que :

- le traitement de nitruration fait intervenir au sein de l'acier une variation relative de volume et des contraintes de compression élevées dans la couche de diffusion.
- le durcissement est un phénomène micromécanique, physico-chimique et cristallographique. Il est obtenu par la présence de nitrures d'éléments d'alliage. Le nitrure de chrome CrN qui est le plus stable participe fortement à ce durcissement.
- la nitruration de l'acier 32CrMoV13 fait apparaître un nombre de phases élevé.
- les largeurs intégrales des pics de diffraction montrent que le nitrure CrN est cohérent avec la matrice ferritique par contre les nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$  sont incohérents ou semi-cohérents.
- l'épaisseur de la couche nitrurée peut être calculée à partir des micrographies optiques ou d'après les courbes donnant la microdureté en fonction de la profondeur.
- par le MEB, on a pu voir les nitrures formés dans la couche de diffusion. Cependant, pour une étude du phénomène de la précipitation, il faut utiliser la microscopie électronique à transmission et l'analyse d'image.

Enfin, l'étude reste à parfaire avec la modélisation des systèmes ternaires Fe-Cr-N, Fe-Mo-N et Fe-V-N.





**Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

[1] BARRALIS, MAEDER, CASTEX

Communication privée, 1989.

[2] BARRALIS

Aspects métallurgiques de la nitruration communication privée, 1989.

[3] L.TORCHANE

Mise au point d'un modèle cinétique de croissance des couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges  $\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3 - \text{Ar}$  et  $\text{NH}_3 - \text{Ar} - \text{C}_3\text{H}_8$ .

Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, école des mines de Nancy, 1994.

[4] D.GHIGLIONE , C.LEROUX, C.TOURNIER

Nitrurations, nitrocarburations et dérivées M 1227, technique de l'ingénieur édition 1996.

[5] C.LEROUX , Les procédés de nitruration appliqués aux outillages de forge à chaud  
Traitements thermiques.

[6] C.LEROUX , Les nitrocarburations et nitrurations epsilon , Traitements thermiques, 1985.

[7] P.F.COLIN, E.J.MITTEMEIJER et H.C.FRANSROZENDAEL

Light - Microspical Analysis of nitrated or nitrocarbured iron and steels.

Laboratory of metallurgy, Delft University of technology, The Netherlands, 1983.

[8] M.CONFENTE, Etude physico - chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés.

Thèse de doctorat , Université de Nancy I, 1976.

[9] M.KEDDAM, Caractérisation et modélisation thermodynamique dans le cas de la nitruration des aciers type 35CD4 et 30CD12. Thèse de Magister, ENP d'Alger, 1995.

[10] Y.ADDA et J.PHILIBERT, La diffusion dans les solides, tome 1, PUF, Paris 1966.

[11] J.PHILIBERT, La diffusion dans les solides, Technique, : pp. 42 à 49, 1998.

[12] B.J.THOMAS, Mécanismes de précipitation des carbonitrures dans les aciers de construction peu alliés. pp. 573 à 601. 16<sup>ème</sup> colloque de métallurgie, 1973.

[13] M.CONFENTE, H.MICHEL et Y.POURPRIX

Mise au point d'aciers économiques aptes à la nitruration ionique, pp. 67 à 72 Traitements thermiques.



- [14] L.BARRALIER, Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Modélisation et expérimentation. Thèse de doctorat, ENSAM, 1982.
- [15] L.TORCHANE, P.BILGER, J.DULCY and M.GANTOIS  
Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe - N system.  
Metallurgical and Materials Transactions A, vol.27., pp.1823 à 1834, July 1996.
- [16] H.DU et J.AGREN, Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of iron.  
Metallurgical and Materials Transactions A, 1996.
- [17] M.A.J.SOMERS et E.J.MITTEMEIJER  
Layer - growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron : evaluation of diffusion coefficients for Nitrogen in iron Nitrides. pp. 57 - 74. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995.
- [18] R.FOURTUNIER ,J.B. LEBLOND  
Récents développements dans la simulation numérique des traitements thermochimiques des aciers. Proceedings du 9<sup>ème</sup> congrès international du traitement thermique et de l'ingénierie des surfaces et des 5<sup>ème</sup> internationaux de France du traitement thermique, Nice, ATTT 94,PYC Edition, pp.375-383, 1994.
- [19] Y.SUN et T.BELL  
Modelling of plasma nitriding of low alloy steels. Surface Engineering, pp.146-148, 1995.
- [20] S.BOCKEL, E.HESS  
Modélisation de la croissance des couches de nitrures de fer au cours de la nitruration de substrats en fer pur.  
Science et Génie des Matériaux, Revue de Métallurgie, pp. 651-658, Mai 1998.