

M0041/954

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée à l'E.N.P pour l'obtention du Grade de

Magister en Métallurgie

par l'étudiant:

MOURAD KEDDAM

Qui s'intitule:

***CARACTERISATION ET MODELISATION
THERMODYNAMIQUE DANS LE CAS DE
LA NITRURATION DES ACIERS
TYPE 35CD4 ET 30CD12.***

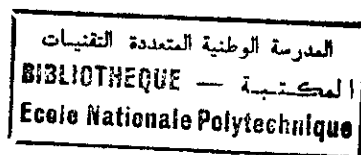
Soutenue publiquement le: 1995

Devant le jury composé de :

BENHADID
DJEGHLAL
KESRI
SALHI
ABADLI

(Président) Professeur à l'USTHB (E.N.P)
(Rapporteur) Maître Assistant (E.N.P)
(Examineur) Professeur à l'USTHB
(Examineur) Maître de conférence à l'E.N.P
(Examineur) chargé de cours à l'E.N.P

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
DEPARTEMENT DE METALLURGIE



THESE

Présentée à l'E.N.P pour l'obtention du Grade de

Magister en Métallurgie

par l'étudiant:

MOURAD KEDDAM

Qui s'intitule:

***CARACTERISATION ET MODELISATION
THERMODYNAMIQUE DANS LE CAS DE
LA NITRURATION DES ACIERS
TYPE 35CD4 ET 30CD12.***

Soutenue publiquement le: 20 septembre 1995

Devant le jury composé de :

BENHADID
DJEGHLAL
KESRI
SALHI
ABADLI

(Président) Professeur à l'USTHB (E.N.P)
(Rapporteur) Maître Assistant (E.N.P)
(Examineur) Professeur à l'USTHB
(Examineur) Maître de conférence à l'E.N.P
(Examineur) chargé de cours à l'E.N.P

Notations

Symboles

$\Delta V/V$	variation relative de volume
V^*	volume occupé par une mole de maille d'une phase
V_{ϕ_i}	volume massique de la phase i
M_{z_j}	masse molaire atomique de l'élément j
M_{ϕ_i}	masse molaire de la phase i
$N_{z_j}^{\phi_i}$	nombre d'atomes j par espèce chimique et par maille
d_{hkl}	distance interréticulaire des plans hkl
λ	longueur d'onde
ν	coefficient de Poisson
E	module de Young
θ	angle de Bragg
σ_{ϕ_i}	contrainte de la phase i
a_i	activité de l'élément i
γ_i	coefficient d'activité de l'élément i
ϵ_i^j	coefficient d'interaction de Wagner de l'élément i en présence de l'élément j
N_i	fraction atomique du constituant i
L_j	coefficient phénoménologique de l'élément i en présence de l'élément j
G	enthalpie libre de Gibbs
H	enthalpie de formation
S	entropie de formation
G_m^{ms}	énergie d'ordre magnétique de Gibbs
G_m^B	excès d'énergie de Gibbs
μ_i	potentiel chimique de l'élément i

Constantes physiques

$N=6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	nombre d'Avogadro
$R = 8.314 \text{ J K}^{-1}$	constante des gaz parfaits

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....
CHAPITRE 1-LA NITRURATION	
1-1-PRINCIPE.....
1-2-Procédés de nitruration.....
1-3-Diagrammes d'équilibres.....
1-4-Phénomène de diffusion.....
1-5-Propriété de la couche nitrurée.....
1-6-Rôles des éléments d'alliage.....
1-7-Précipités susceptibles d'être rencontrés dans les couches nitrurées.....
1-8-Phénomène de précipitation.....
1-9-Contraintes résiduelles de nitruration.....
1-10-Modèles existants sur le calcul des contraintes résiduelles.....
CHAPITRE 2-DIFFUSION	
2-1-Modélisation macroscopique de la cinétique des transformations.....
2-2-Aspect macroscopique de la diffusion.....
2-3-Théorie phénoménologique de la diffusion.....
2-4-Application des équations phénoménologiques aux systèmes ternaires.....
2-5-Application des équations de diffusion pour l'étude de la nitruration.....
CHAPITRE 3-MODELISATION ET CALCULS THERMODYNAMIQUES	
3-1-But de l'approche thermodynamique.....
3-2-Modélisation macroscopique des solutions solides.....
3-3-Activité (états de référence).....
3-4-Application du concept de la solution régulière à un système à multi-élément.....
3-5-Développement de Wagner.....
3-6-Détermination expérimentale des coefficients d'interaction.....
3-7-Application du modèle des sous-mailles à deux types d'aciers de nitruration.....
CHAPITRE 4-CALCUL DE LA VARIATION RELATIVE DE VOLUME	
4-1-Chargements mécaniques.....
4-2-Détermination du volume massique.....
4-3-Détermination de la variation relative de volume.....
CHAPITRE 5-MOYENS EXPERIMENTAUX	
5-1-Analyse des phases par diffraction des rayons X.....
5-2-Analyse des contraintes par diffraction des rayons X.....
5-3-Principe de détermination des contraintes résiduelles.....
5-4-Analyse des élargissements des profils de diffraction.....
CHAPITRE 6-EXPERIMENTATION	
6-1-Aciers étudiés.....
6-1-1-Gamme des traitements thermiques utilisés.....
6-1-2-Etude métallurgique.....
6-1-3-Analyse diffractométrique aux rayons X.....
6-1-4-Microscopie électronique à balayage.....
6-1-5-Mesure de microdureté.....
6-1-6-Analyse chimique de la couche de combinaison.....

6-2-Essais mécaniques.....
6-2-1-Allure des profils de microduretés.....
6-2-2-Analyse des contraintes résiduelles.....
6-2-3-Analyse des phases par diffraction X.....
6-2-4-Analyse des courbes Largeurs intégrales -Profondeur.....
6-2-5-Analyse des courbes Largeurs intégrales-microduretés.....
6-2-6-Analyse des courbes Contraintes résiduelles-microduretés.....
6-3-Microanalyse de la couche nitrurée.....
6-4-Méthode électrolytique d'extraction des carbures et nitrures.....
6-5-Conclusions.....
6-6-Perspectives.....

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier mon Directeur de thèse M.DJEGHLAL pour ses précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout le long de mon travail.

Je remercie la direction de l'U.D.T.S du H.C.R ,en particulier, Messieurs MANSERI et OUDJAOUT pour m'avoir aidé à effectuer des observations au M.E.B.

Mes remerciements vont également à Messieurs ABADLI, SALHI et le Professeur KESRI de l'intérêt qu'ils ont manifesté en acceptant de faire partie des membres de jury.

Je remercie Monsieur BENHADID pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma thèse .

Que mes amis et tous qui ont eu l'amabilité de m'aider lors de la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

INTRODUCTION:

La recherche de matériaux de moins en moins coûteux, utilisés sous des conditions de sollicitations de plus en plus sévères conduit à un développement des traitements thermochimiques qui ouvrent des perspectives dont l'intérêt s'est affirmé ces dernières années, tant à l'échelle industrielle qu'au niveau de la recherche.

La nécessité d'augmenter la durabilité des pièces et de réduire les coûts des matériaux ont fait des traitements thermochimiques une option souvent incontournable dans la fabrication et la maintenance des pièces mécaniques.

La mise en oeuvre d'un traitement thermochimique a pour but d'améliorer les caractéristiques à coeur et en surface des pièces.

La nitruration est l'un de ces traitements thermochimiques qui ne s'est développé industriellement qu'à partir des années 50. La généralisation de la nitruration est ralentie par les difficultés rencontrées afin d'aboutir à une interprétation des phénomènes observés bien qu'elle possède des atouts indiscutables faibles déformations, dureté élevée, ...

Cette présente étude a englobé six parties:

-Une première partie bibliographique situe le traitement thermochimique de nitruration par rapport aux autres types de traitements superficiels et rassemble les connaissances métallurgiques nécessaires à sa compréhension.

-La seconde partie présente une modélisation de la diffusion de l'azote. Le modèle proposé est basé sur l'application des équations phénoménologiques au cas de la diffusion ternaire de l'azote en vue d'établir les profils de diffusion de l'azote et du carbone en fonction de la profondeur de nitruration.

-La troisième partie est consacrée à la modélisation thermodynamique. Le modèle des sous-mailles a été adopté en vue d'analyser l'existence et la stabilité des phases carbures et nitrures.

-La quatrième partie concerne la modélisation de la variation relative de volume introduite par la nitruration. Le modèle appliqué passe par la détermination de la fraction volumique des différentes phases formées durant le traitement de nitruration.

-La cinquième partie présente les moyens expérimentaux mis en oeuvre pour l'étude des phénomènes se rattachant à la nitruration. Différentes techniques d'investigation ont été utilisées telles que l'analyse chimique, l'observation microscopique et l'analyse des contraintes et celle des pics de largeurs intégrales.

-La dernière partie s'attache à caractériser métallurgiquement et mécaniquement la couche nitrurée. Les différents résultats expérimentaux montrent l'importance du phénomène de précipitation dans la genèse des contraintes.

I-1-Principe:

La nitruration est un traitement thermochimique dans lequel on fait diffuser l'azote, de la surface vers le coeur de la pièce, à une température comprise entre **450** et **580°C**.

Dans le cas des aciers, la pièce subit initialement un traitement thermique de trempé suivi d'un revenu à haute température; cela permet d'obtenir une structure métallurgique initiale conférant au métal de base les caractéristiques mécaniques voulues. Ce revenu s'effectue à une température supérieure à celle de la nitruration.

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

La nitruration comporte donc un enrichissement en azote à une température inférieure à l'eutectoïde ($\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$) du diagramme binaire Fe-N situé à **590°C**, le principal phénomène mis en jeu est la formation de la couche nitrurée par diffusion de l'azote dans la matrice ferritique.

I-2-Procédés de nitruration:

La nitruration conduit à l'obtention d'un durcissement par diffusion de l'azote sans traitement thermique consécutif:

- Liquide : Bains de sels fondus.
- Solide : Poudres.
- Gazeux : où l'azote est actif à l'état atomique (Nitruration gazeuse classique) ou à l'état d'ions dans un plasma (nitruration ionique).

Suivant les conditions de traitement, la composition chimique de l'acier et le procédé de nitruration, il est possible d'obtenir les couches nitrurées suivantes:

Une couche de combinaison constituée de nitrures ϵ ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$) et/ou γ' (Fe_4N) de 10 à 20 μm d'épaisseur suivie d'une couche de diffusion jusqu'à 1mm d'épaisseur.

Une couche de diffusion constituée d'azote en solution solide d'insertion dans la phase α (Fe) et de précipités de nitrures et de carbonitrures de fer ou des éléments alliés.

Le tableau (1-1) résume la constitution des couches obtenues en fonction du procédé de nitruration.

Procédé	Nitruration à la poudre	Nitruration en bain de sel	Nitruration gazeuse	Nitruration ionique
Température	470-570°C	570°C	510-570°C	400-600°C
Durée	3-7 h	10 min-4 h	36-100 h	10 min-30 h
Zone de combinaison	ϵ	ϵ	Polyphasée γ' et ϵ	γ' ou/et monphasée ϵ
Zone de diffusion	carbonitrures	carbonitrures	nitrures et carbonitrures	nitrures et carbonitrures

Tableau(1-1): Paramètres de traitement et structures des couches nitrurées obtenues avec plusieurs procédés de nitruration [1].

Les nitrurations par voie ionique et gazeuse sont les plus souvent employées. Elles donnent des résultats reproductibles industriellement tout en permettant un pilotage automatique des installations. En outre la iononitruration permet d'obtenir des configurations des couches très variées suivant les paramètres choisis, son développement est en progression constante ces dernières années.

I-3-Diagrammes d'équilibre:

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant le traitement de nitruration d'aciers de construction nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibre. Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est

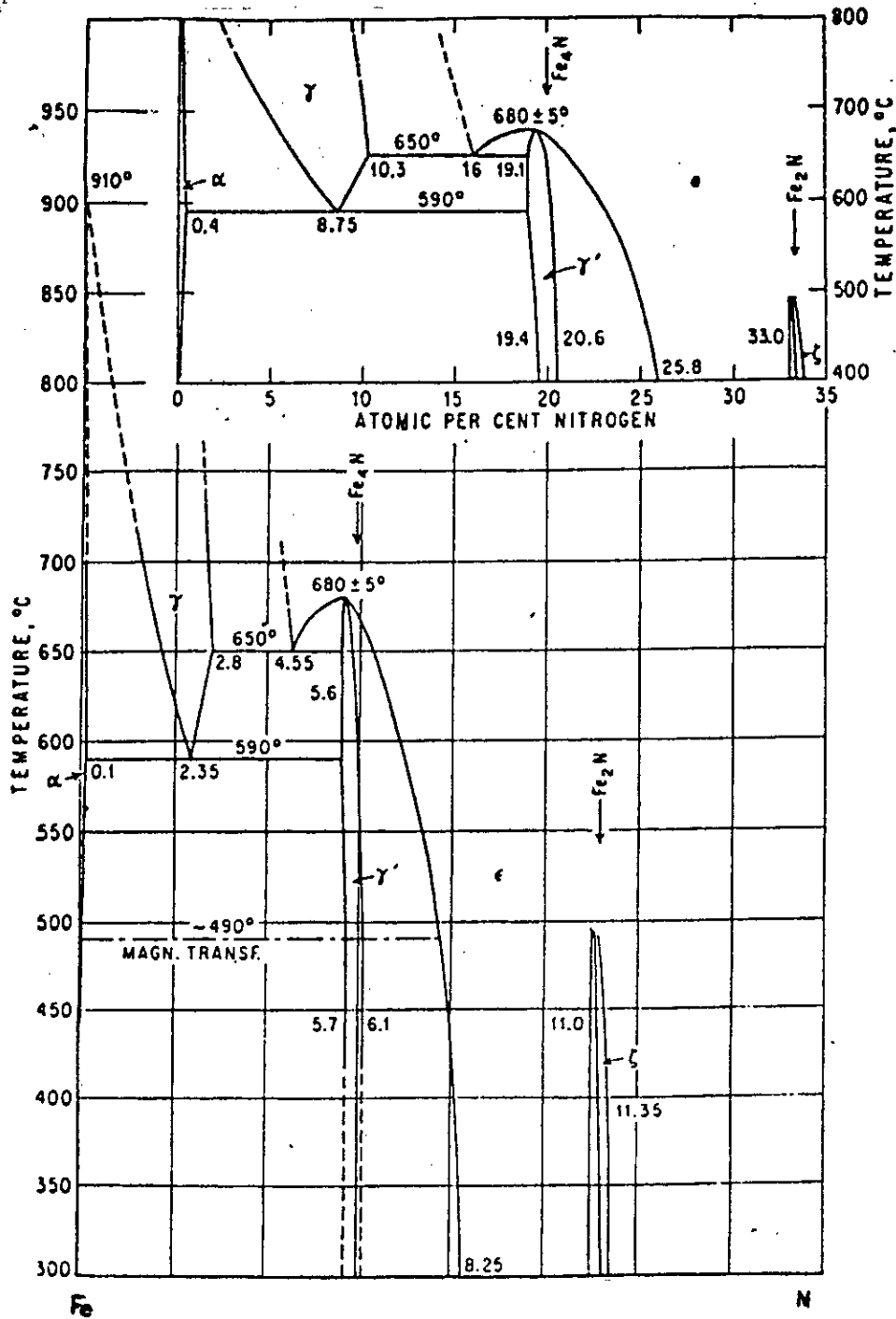
certainement pas atteint. Les diagrammes d'équilibre donnent néanmoins une indication intéressante sur la nature des phases formées.

I-3-1-Diagramme binaire Fe-N:

Dans le cas de la nitruration du fer pur, les phases qui apparaissent sont celles du diagramme Fe-N[1]. Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-N sont regroupées dans le tableau (1-2). La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle des températures de nitruration les plus utilisées (400-580°C) est très faible (< 0.1 m%). Dès que cette limite de solubilité est dépassée, il y a formation des nitrures de fer γ' ou ε suivant la fraction massique d'azote.

Phases	Symbole de Pearson	Structure cristalline	
		Type	Groupe spatial
α ou ferrite à l'azote	cI2	W (CC)	Im3m
γ	cF4	Cu (CFC)	Fm3m
γ' (Fe ₄ N)	cF8	Nacl	Fm3m
ε (Fe ₂₋₃ N)	hP4	AsNi	PG ₃ /mmc

Tableau(1-2):Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-N[1]



fig(1-2): Diagramme binaire Fe-N[1].

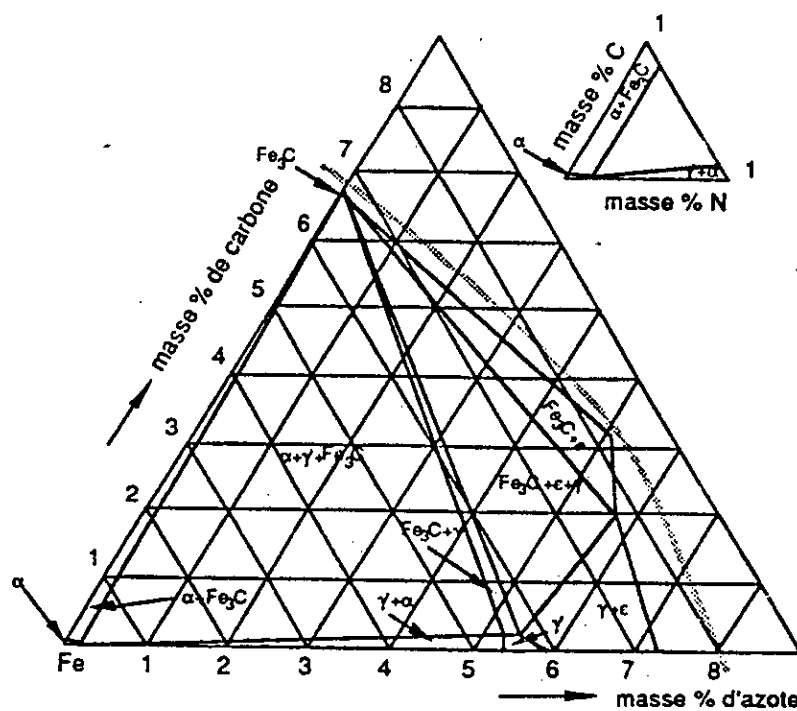
I-3-2-Diagramme ternaire Fe-N-C:

Dans le cas de la nitruration des aciers non alliés, l'utilisation du diagramme binaire ne suffit pas pour connaître la nature des phases formées à l'équilibre thermodynamique. L'utilisation du diagramme ternaire Fe-N-C est nécessaire. La figure (1-3) représente la coupe à 565°C du diagramme ternaire Fe-N-C. Plusieurs constatations peuvent être faites [42].

L'azote est très peu soluble dans le carbure de fer. Sa solubilité est quasiment nulle dans la cémentite Fe_3C et atteint 0.5 % en masse dans le carbure de *Hagg* Fe_7C_3 .

Le carbone est de même très peu soluble dans le nitrure γ' , sa solubilité maximale restant inférieure à 0.2 % en masse.

Le nitrure ϵ a un très large domaine d'existence. A la température de 565°C, la limite de solubilité du carbone est de 3.7 % en masse, celui-ci venant occuper, dans la structure, les sites octaédriques laissés vacants par l'azote. On a alors une phase carbonitride ϵ de formule $\text{Fe}_{2.3}(\text{C},\text{N})$.



fig(1-3): Coupe isotherme fer-azote-carbone simplifié ($T=565^\circ\text{C}$) [1].

I-3-3-Diagrammes complexes Fe-N-C-X:

Dans la réalité, les aciers de nitruration sont des aciers alliés, Les éléments d'addition engendrent de nombreuses autres phases comme des

nitrides, des carbures ou des carbonitrides de fer et des éléments d'alliage. Une étude thermodynamique complète est nécessaire afin de déterminer la nature et la répartition des différents précipités dans la couche nitrurée.

La détermination de diagramme de phases plus complexes permet de répondre partiellement à ce problème. En effet, on ne peut pas préjuger du type de nitride ou de carbure d'élément d'alliage formés. Par exemple, le carbure type $M_{23}C_6$ peut avoir une composition chimique variable ($Cr_{23-x-y} \dots Mo_x Fe_y$) C_6 suivant la composition et la nature des éléments d'alliages étudiés. Il est actuellement possible d'effectuer des calculs thermodynamiques afin de déterminer des diagrammes de phases complexes. Depuis de nombreuses années, les données thermodynamiques nécessaires à leur calcul ont pu être rassemblées dans des bases de données (SGTE solution data base, par exemple). Des programmes mettant en oeuvre ces données peuvent déterminer complètement un grand nombre de diagrammes complexes (THERMOCALC, CALPHAD).

I-4-Phénomène de diffusion:

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

I-4-1-Lois de Fick:

La modélisation de la diffusion a été établie par *Fick*. La diffusion de l'azote dans la ferrite peut être décrite par une loi donnant la densité du flux J_d . Dans le cas où la diffusion est unidirectionnelle.

$$J_d = -D \frac{dc}{dx} \quad (1-1)$$

où

D : coefficient de diffusion macroscopique en cm^2/s

Cette relation n'est valable que pour de faibles concentrations d'azote. Le coefficient de diffusion varie en première approximation, avec la température suivant une loi type *Arrhenius*:

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (1-2)$$

où

ΔH : Enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer α en Joule = 77900 J/mole.

R : Constante des gaz parfaits = 8,314 J/mole.

T : Température en Kelvin (K).

$D_0 = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Les lois de conservation de la matière permettent d'écrire la seconde loi de *Fick* dans le cas uniaxial:

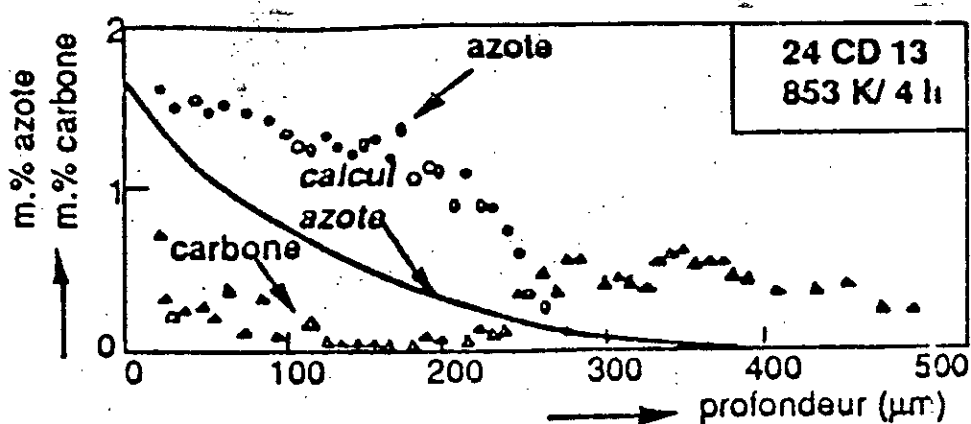
$$\partial c / \partial t = \partial / \partial z (D \partial c / \partial z) \quad (1-3)$$

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

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erfc} (x / 2 (Dt)^{1/2}) \quad (1-4)$$

La fonction *erfc* est la fonction d'erreur complémentaire, c_0 la concentration d'azote.

D varie en fonction de la concentration en azote. L'équation (1-4) est bien évidemment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote. La figure(1-4) montre l'écart important entre la courbe réelle de la teneur en azote d'un acier nitruré et la courbe que pourrait donner le calcul. En réalité la loi de *Fick* (1-4) n'est plus vérifiée quand il y a formation de barrière de diffusion par excès de nitrure formés, et des modélisations plus complexes doivent être alors employées. On voit que les réactions de diffusion sont des réactions contrôlées par le temps aussi bien que par la température.



fig(1-4): Diffusion de l'azote et du carbone dans un acier allié, comparaison des valeurs mesurées (d'après Mittemeijer) avec le calcul (loi de Fick)[1].

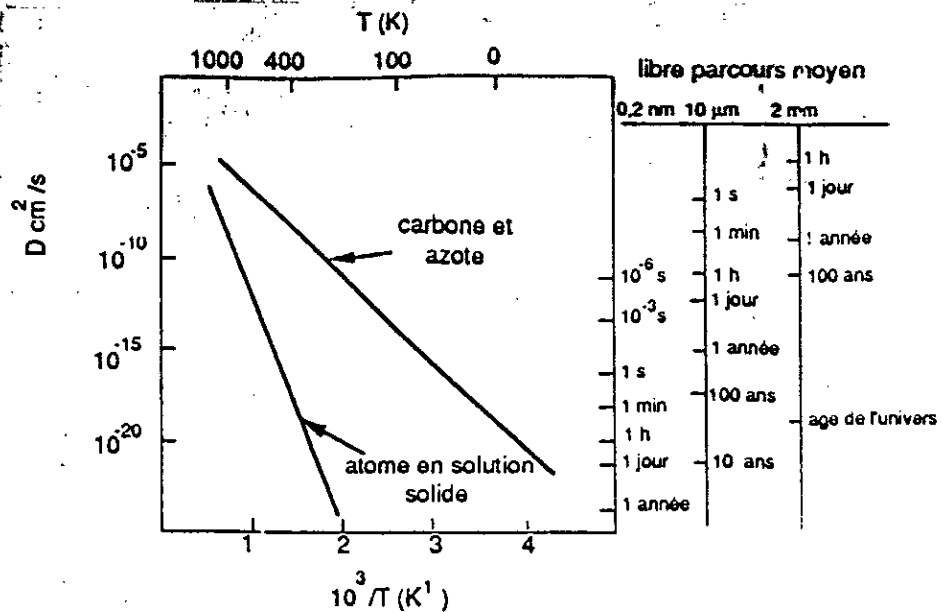
1-4-2-Diffusion dans les aciers:

Lors de la nitruration, les atomes interstitiels ont une vitesse de diffusion plus importantes que celle des atomes des éléments d'addition qui sont en substitution dans le réseau cristallin figure(1-5). Lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la matrice ferritique est atteinte il y a formation de précipites.

Les lois de diffusion classiques ne sont plus suffisantes en vue de décrire l'évolution de la répartition de l'azote dans la couche nitrurée.

Il convient dès à présent de définir la profondeur efficace de nitruration qui est une valeur numérique importante, très utilisée en pratique, pour donner l'étendue d'une couche nitrurée. Elle peut être définie comme étant l'épaisseur de dureté ΔHV .

Arbitrairement choisie entre celle du coeur et celle de la couche superficielle[2], ceci n'est qu'une approximation, il faudrait en fait déterminer la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur pour connaître l'étendue de la zone affectée par la nitruration. Mais l'analyse des profils d'azote est difficile à réaliser, c'est pour cela dans la pratique on utilise des essais de microdureté.



fig(1-5): Diffusion d'atomes en solution solide d'insertion ou en substitution dans le fer (d'après Darken)[1].

I-4-3 Mécanisme de la diffusion de l'azote :

D'après *H. De Leiris*[3], lors de la nitruration gazeuse, l'ammoniac se dissocie pour donner de l'hydrogène et de l'azote atomique selon la réaction chimique:



La constante d'équilibre de la réaction est:

$$K = P_{\text{NH}_3} / (N) (P_{\text{H}_2})^{3/2} \quad (1-5)$$

où:

(N): désigne la concentration en azote atomique.

L'azote possède un rayon atomique plus faible que celui du carbone et est un élément d'insertion qui diffuse plus aisément dans la matrice ferritique. Il peut alors se combiner avec les atomes de fer pour former les nitrures, par exemple Fe_4N . La présence de Fe_4N entraîne un durcissement structural. Mais, dans la pratique, pour les aciers courants, celui-ci s'accompagne en général d'une grande fragilité.

Ce phénomène, seul, ne permet pas d'expliquer les bonnes caractéristiques obtenues par nitruration. Une explication plus complète

- Nitride de fer (Fe_4N) de structure quadratique centrée.

I-5-2-La couche de diffusion:

En anglais, on la nomme « *nitrided layer* » son épaisseur varie entre **300** et **700 μm** voire **1000 μm** . L'azote est en solution solide d'insertion dans la ferrite et sous forme de nitrides ou de carbonitrides par combinaison avec les éléments d'addition.

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

I-5-3-La couche nitrurée:

La couche nitrurée est la réunion de ces deux couches. Son épaisseur est inférieure à celle obtenue en cémentation pour des temps de traitement équivalents, on peut aller jusqu'à des profondeurs de 1mm suivant le traitement et la nuance utilisée. On parle alors de nitruration « *profonde* » par opposition à la nitruration « *standard* » ou classique qui s'applique pour l'obtention des profondeurs de l'ordre de **0.5mm**.

On caractérise la couche nitrurée par deux éléments:

- *La dureté maximale.*
- *La profondeur durcie.*

Il convient de noter qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de normes définissant la profondeur de nitruration. On utilise conventionnellement dans l'industrie la valeur de l'épaisseur de la couche nitrurée dont la valeur de la dureté est supérieure de **100HV** à la valeur mesurée à coeur, en microdureté *Vickers* sous charge faible, soit généralement **HV_{0.2}** ou **HV_{0.5}**.

I-6-Rôles des éléments d'alliages [3] à [10]:

Il ressort des différentes lectures les points suivants:

s'appuie sur la présence d'éléments d'alliage appropriés. L'élément azote interagit avec chacun des éléments d'alliage et forme des nitrures. En se combinant avec certains éléments plus nitrurigenes, il provoque un état de dispersion de nitrures important dans le volume de la matrice ferritique. La répartition de ces derniers est quasiment homogène, ils entraînent une amélioration de la dureté macroscopique par blocage des dislocations. L'augmentation de volume spécifique qui découle de leur formation tend à générer dans les couches superficielles des contraintes de compression très élevées bénéfiques pour la limite d'endurance en fatigue.

Le phénomène se complique par modification de la cinétique en cours de réaction.

- Premièrement, il y a ralentissement de la diffusion de l'azote par réduction du nombre de sites interstitiels.

- Deuxièmement, par modification du gradient de concentration lié à la fixation sélective de l'azote. Le gradient de concentration entre l'atmosphère et la pièce va donc tendre à s'estomper, entraînant par la même un ralentissement de la diffusion.

On emploie parfois à ce propos le terme de barrière de diffusion.

I-5-Propriétés de la couche nitrurée:

On peut distinguer deux couches différentes avant de retrouver le métal de base.

I-5-1-La couche de combinaison:

C'est la couche poreuse parfois appelée « *couche blanche* » à cause de sa couleur après attaque au Nital. Elle mesure généralement de 5 à 50 μm suivant le procédé et la nuance utilisée, elle est composée de :

- Nitrures de fer γ' de structure cubique à faces centrées . L'azote est en insertion dans le site octaédrique au centre de la maille élémentaire . La teneur moyenne de l'azote dans ce nitrure est de 6%.

- Nitrure de fer ϵ de structure hexagonale. La teneur de l'azote en insertion varie de 8 à 11%.

Après nitruration, la dureté de la couche de fer est plutôt faible malgré les grandes modifications structurales dont elle est le siège. On en déduit donc qu'il est nécessaire d'introduire des éléments d'addition. Le durcissement structural résultant sera d'autant plus important que l'acier contiendra des éléments d'alliages susceptibles de former des nitrures plus stables et plus finement dispersés que le nitrure de fer. Les éléments les plus couramment cités sont le chrome, le molybdène et le vanadium.

Cependant les réactions de diffusion sont contrôlées par le temps et la température. De ce fait, les précipités formés dépendent de ces deux paramètres en plus de leur concentration.

Suivant la température de nitruration, la cinétique du système peut permettre de déterminer les précipités qui se forment. Aux températures dite intermédiaires [4], qui correspondent à l'intervalle de la nitruration commerciale, les réactions sont plus complexes du fait d'une interaction plus importante entre les différents paramètres.

Un de ces paramètres, la solubilité de l'azote dans la ferrite peut être exprimée à partir du coefficient d'activité dont la variation lui est inversement proportionnelle.

Les éléments de substitution comme le molybdène, le manganèse tendent à diminuer le coefficient d'activité de l'azote dans le fer.

Ce coefficient s'écrit sous la forme:

$$f_N = f_N^N \cdot f_N^X \cdot f_N^Y \dots$$

avec

$$f_N^X = \left[\frac{\% \text{massique N dans Fe - N}}{\% \text{massique N dans Fe - N - X}} \right]_{T, P_{N_2}, X}$$

Dans la figure(1-6), on voit que les éléments suivants: **Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn** abaissent le coefficient d'activité de l'azote, augmentent sa solubilité dans le fer, le carbone et le silicium ont l'effet contraire.

La teneur en éléments d'addition joue un rôle important: elle doit non seulement assurer l'obtention de certaines caractéristiques superficielles mais aussi garantir certaines propriétés à coeur.

Les effets peuvent être antagonistes, il faut rechercher un compromis. On peut les diviser en deux groupes: Les éléments à l'origine de l'augmentation de la dureté sont le chrome, le vanadium et le molybdène: les autres éléments servent essentiellement à fixer les caractéristiques à coeur.

En développant plus en détail le rôle des divers éléments, nous constatons que:

- Le carbone a une teneur d'autant plus élevée que l'on cherche à obtenir une plus forte résistance, mais entraînera une réduction de la pénétration de l'azote.

- Une teneur importante de chrome gêne la diffusion bien qu'il augmente la quantité d'azote absorbée. Il forme des nitrures stable et très durs (CrN , Cr_2N) plus stables vis-à-vis de l'oxydation que ceux de Fe, Mn et Mo.

De plus, une teneur inférieure à 5% abaisse la température AC_3 . De ce fait, la présence du chrome améliore la trempabilité et légèrement la ténacité à coeur.

- Le manganèse gêne la diffusion de l'azote ainsi que le nickel. Il augmente la dureté.

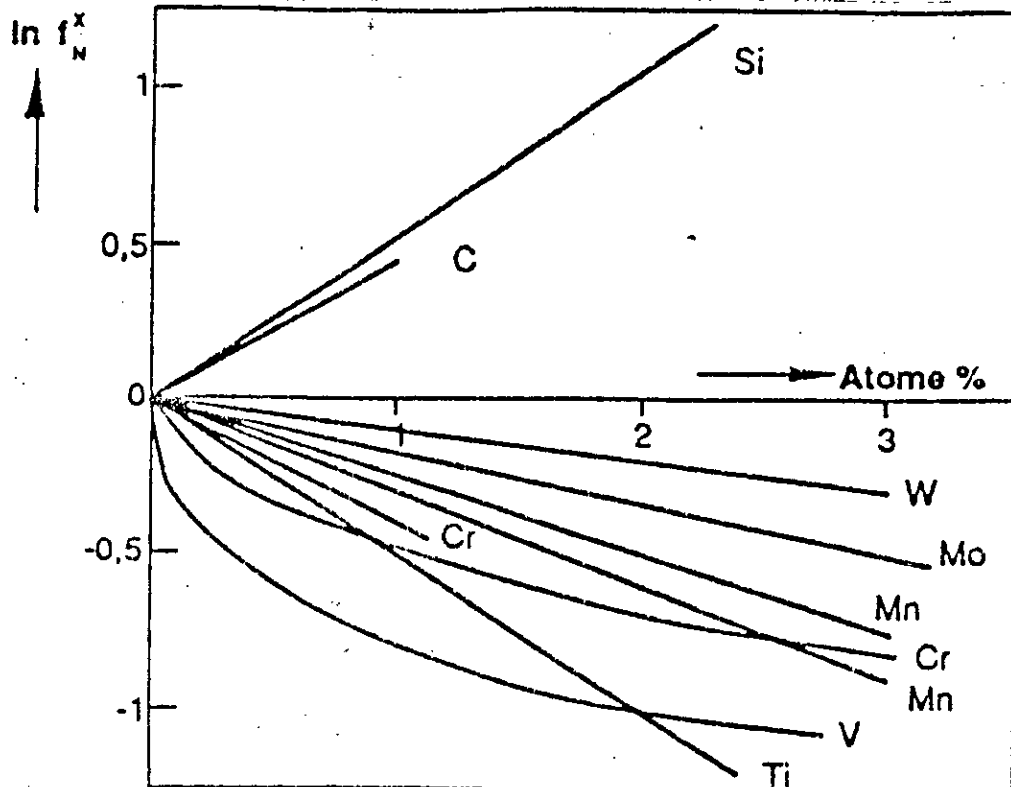
- Le molybdène augmente la ténacité à coeur mais il est surtout utilisé afin de combattre la fragilité pouvant résulter d'un maintien prolongé à la température de traitement ou d'un revenu sous l'effet d'un refroidissement lent à partir de la température de nitruration à teneur de l'ordre de 0.3%, il forme des nitrures stables, très durs et tend à gêner la diffusion de l'azote.

- Le nickel, en quantité importante, restreint l'absorption de l'azote et la profondeur nitrurée. C'est pour cela que le pourcentage du nickel est rarement supérieur à 35%.

- Le tungstène et le vanadium forment facilement de nitrures mais ne semblent pas avoir un effet sur la pénétration. Le vanadium, pour des teneurs inférieures à 0.3%, peut donner un grain austénitique très fin, accroître la trempabilité du matériau et améliorer le ténacité à coeur.

- Le titane forme des nitrures durs et stables mais fragilisants.

- Il n'est pas possible de nous affranchir complètement de l'oxygène. L'importance de l'oxygène en tant que impureté interstitielle semble devenir apparente. L'oxygène stabilise une structure aux dépens d'une autre; C'est une barrière au transport de l'azote, absorbé sous forme de précipités aux interfaces de la matrice, l'oxygène affecte la morphologie, la taille et la dispersion des précipités.



fig(1-6): Effet des éléments d'alliage sur le coefficient d'activité de l'azote à 500°C (d'après Jack).

I-7-Précipités susceptibles d'être rencontrés dans les couches nitrurées:

La nitruration des alliages ferreux fait le plus souvent intervenir un ou plusieurs éléments en substitution qui interagissent avec l'azote interstitiel pour former des nitrures.

Les principaux nitrures formés à partir des éléments cités ci-dessus sont donnés dans le *tableau(1-7)*, il peut exister d'autres nitrures plus ou moins complexes ($\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{N}_2$) ou formés à partir des autres éléments d'addition (MoN , NbN , WN) mais la littérature ne nous apprend rien sur leur présence effective lors de la nitruration d'aciers industriels. Lorsque le diagramme d'équilibre prévoit l'existence de plusieurs nitrures, ces derniers n'ayant pas la même stabilité relative, ce sont les variables thermodynamiques du système qui détermineront le précipité formé.

En règle générale, les nitrures qui se forment sont ceux qui ont l'enthalpie de formation ΔH_{298K}^0 la plus basse.

Nitruire	Phase	Réseau de Bravais	Enthalpie de formation ΔH_{298}° KJ.mol ⁻¹	Paramètre cristallin Å
ϵ	$Fe_{2-x}N-Fe_{2.3}N-Fe_2N_{1-x}$	Hexagonale compact	-3,76	a=4,787 b=4,422
ξ	Fe_2N	Orthorhombique	-	a=5,524 b=4,827 c=4,422
γ'	Fe_4N	Cubique à faces centrées	$-10,9 \pm 8,4$	a=3,790
γ	Mo_2N	Cubique à faces centrées	$-69,4 \pm 2,1$	a=4,160
-	Cr_2N	Hexagonal compact	$-105,3 \pm 12,6$	a=4,796 h=4,470
ϵ	CrN	Cubique à faces centrées	$-118 \pm 10,5$	a=4,149
ϵ	Mn_4N	Cubique à faces centrées	$-130,4 \pm 12,6$	a=3,865
η	Mn_3N_2	Quadratique à faces centrées	-191,4	a=4,194 c=4,031
-	VN	Cubique à faces centrées	-251 ± 21	a=4,169
-	AlN	Hexagonal	$-320 \pm 4,2$	a=3,104 h=4,965
-	TiN	Cubique à faces centrées	$-336 \pm 3,3$	a=4,237
α	Si_3N_4	Hexagonal	$-748 \pm 33,4$	a=7,748 h=5,617
α''	$Fe_{16}N_2$	Quadratique centré	-	-

tableau(1-7): Données thermodynamiques et cristallographiques relatives à certains nitrures d'après Barralier[1] et Cisneros[11].

I-8-Phénomène de précipitation:

I-8-1- Phénomène majeur de la nitruration:

Il y a formation de nitrures à partir de l'azote en solution solide d'insertion et des éléments d'alliage en solution de substitution lorsque la limite de solubilité d'azote dans la ferrite est atteinte. Les éléments d'addition les plus couramment utilisés sont le chrome, le molybdène, le manganèse, vanadium, l'aluminium et le titane qui sont des éléments nitrurigènes. Il est possible de déterminer thermodynamiquement en fonction de la teneur en azote et des différentes enthalpies libres de formation ΔG des nitrures, la nature des précipités formés. L'enthalpie de formation est reliée à l'enthalpie libre par la relation:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-7)$$

ΔS est l'entropie de formation qui dans le cas des solides ne varie pas beaucoup avec la température et a une valeur à peu près identique pour les phases étudiées. L'enthalpie de formation peut être, dans ce cas, un élément de comparaison. Le tableau (1-7) donne des enthalpies de formation, la structure cristallographique et les paramètres cristallins des différents précipités rencontrés.

Les nitrures de structure cubiques à faces centrées précipitent sous forme de particules cohérentes avec la matrice [4] [12], alors que les nitrures de structure hexagonale germent et croissent sur les défauts tels que les joints de grains, les lacunes[8].

Suivant la nature des éléments d'alliage et leur quantité présente dans la matrice, la constitution métallurgique de la couche nitrurée est différente. L'étude des profils de microdureté peut être un indicateur.

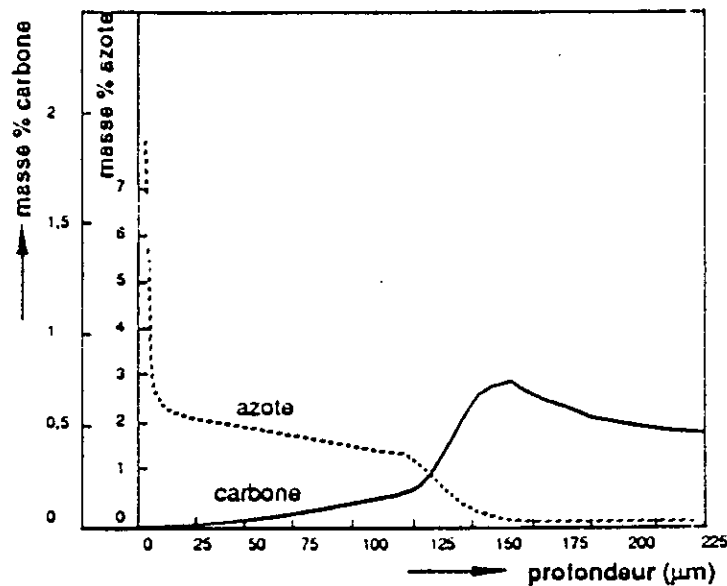
Le durcissement est essentiellement provoqué par la précipitation des nitrures de type cubique à faces centrées et dépend de la fraction volumique d'éléments d'alliage dans la matrice. Dans le cas d'un élément moyennement nitrurigène, comme le Chrome, on obtient une dureté, près de la surface, de l'ordre de **900HV** pour une teneur de l'alliage binaire Fe-Cr à 3% en masse.

Lors de la nitruration on observe généralement une augmentation de la teneur en carbone en sous-couche[13] figure (1-8); ce phénomène est expliqué par la dissolution des carbures alliés et par la formation des nitrures correspondants, thermodynamiquement plus stables. Cette enthalpie est généralement plus faible

généralement plus faible lorsque le carbone se combine avec un élément d'addition.

Prenons par exemple, le nitrure de vanadium VN dont l'enthalpie de formation est égale à (-251KJ/mole) , celle correspondante à l'enthalpie de formation du carbure de Vanadium est de (-102KJ/mole) .

Lors de la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage, le carbone diffuse vers le coeur de la pièce, les nitrures se formant en déterminant des carbures moins stables thermodynamiquement. Il faut cependant noter que la diffusion inverse du carbone peut être favorisée par un effet d'entraînement dû à la diffusion simultanée de l'azote.



fig(1-8): Profils des concentrations en carbone et en azote pour un acier de nuance Z38CDV05 nitruré 16 heures par voie gazeuse (d'après Michel)

I-8-2-Influence des éléments d'addition sur la précipitation:

Pour une fraction volumique donnée, l'évolution de la dureté ne fait intervenir que la taille des précipités. Cette taille peut être rattachée à deux phénomènes physiques bien distincts:

Initialement la croissance des précipités est due à l'apport extérieur d'azote.

Par la suite les précipités coalescent pour en former d'autres de taille plus importante.

La stabilité des nitrures est fonction de la température, de l'activité des solutés et de l'énergie de formation des constituants. La complexité du phénomène fait apparaître de phases métastables. Avec plusieurs éléments de substitution, il est possible, en connaissant avec précision la teneur en azote de la ferrite, qu'un seul type de nitrure précipité.

Le schéma de formation est le suivant [14]:

Formation des zones *Guinier-Preston* (zones *GP*)

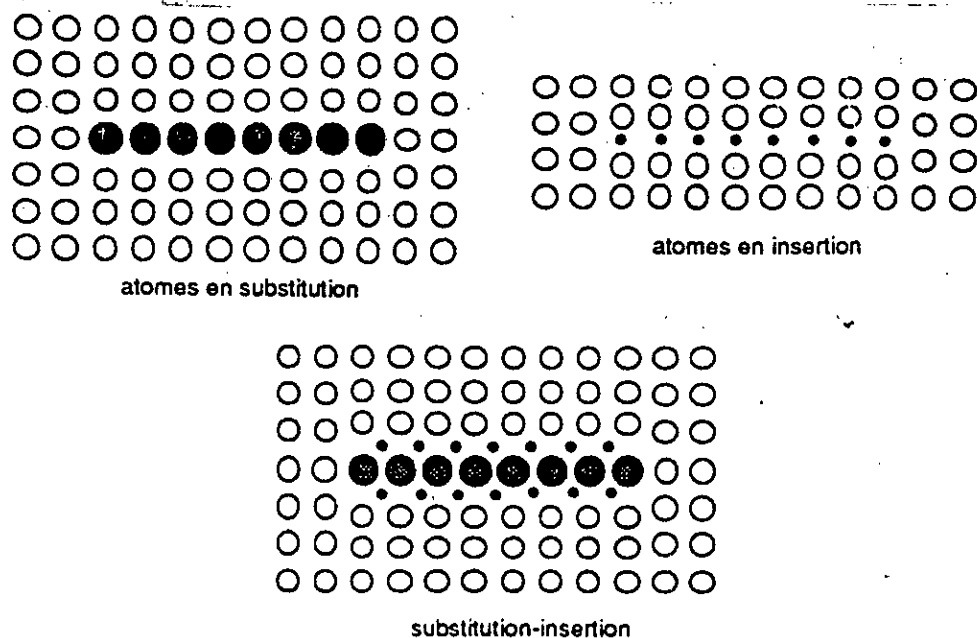
Précipités intermédiaires métastables cohérents puis incohérents avec la matrice

Précipités d'équilibre en général incohérents.

I-8-3-Zones de Guinier-Preston:

La formation des zones *Guinier-Preston* (zones *GP*) est le premier mécanisme susceptible de contribuer au durcissement de la matrice. Ces zones sont constituées d'azote et éléments d'alliage. Elles sont métastables par rapport aux précipités d'équilibre et leur formation nécessite une sursaturation en azote.

La morphologie des zones *Guinier-Preston* est donnée schématiquement par la figure(1-9). Les atomes en insertion et en substitution viennent s'aligner suivant des plans bien précis de la ferrite pour former les zones *GP*. Généralement, ces plans sont de type $\{100\}$. Il se crée, autour de chaque zone, un champ de déformation qui conduit à une distorsion du réseau de la ferrite. Il en résulte un champ de contraintes locales. Ces zones participent au durcissement de la couche nitrurée.



fig(1-9): Positions possibles des atomes dans une zone GP (d'après Jack).

I-8-4-Précipités intermédiaires et d'équilibre:

Les traitements de nitruration durent généralement plusieurs heures, les zones **Guinier-Preston** évoluent en formant des précipités intermédiaires puis d'équilibre.

Les précipités intermédiaires sont des précipités dont la composition chimique se situe entre la composition chimique des précipités d'équilibre et celle des zones **Guinier-Preston**. La morphologie des précipités d'équilibre se rapproche des disques dont le diamètre varie de **1 à 50 nm** suivant leur nature, la température et le temps de nitruration [17] [9].

L'évolution des précipités intermédiaires vers les précipités d'équilibre s'accompagne de la perte de cohérence entre le précipité et la matrice. Ce phénomène est à relier avec l'augmentation de leur taille, qui dans ce cas là, est due à leur coalescence.

I-9-Contraintes résiduelles de nitruration:

L'effet durcissant du traitement de nitruration est complété par la génération de contraintes résiduelles généralement de compression. Il y avait eu que quelques études qui ont été entreprises afin de comprendre le phénomène de génération de contraintes résiduelles. Quelques modèles ont aussi été proposés pour estimer, en fonction des paramètres de nitruration, l'évolution du champ des contraintes.

I-9-1- Genèse des contraintes résiduelles:

La diffusion de l'azote dans la ferrite engendre deux effets physiquement importants:

a) La modification du volume massique de la ferrite, l'azote étant en solution solide d'insertion

b) La formation de nitrures ou de carbonitrures ayant des volumes massiques différents de celui de la ferrite.

D'un point de vue mécanique, il est très intéressant de se demander qu'elles en sont les conséquences. Ces différences de volume massique, d'origine microscopique, sont usuellement appelées « *variation de volume spécifique $\Delta V/V$* ». Cette variation de volume induit des contraintes, une fois le

traitement de nitruration terminé. Le problème réside dans la détermination de $\Delta V/V$.

La mise sous contrainte de la couche nitrurée peut être schématisée, dans le cas de pièces épaisses, comme suit figure(1-10):

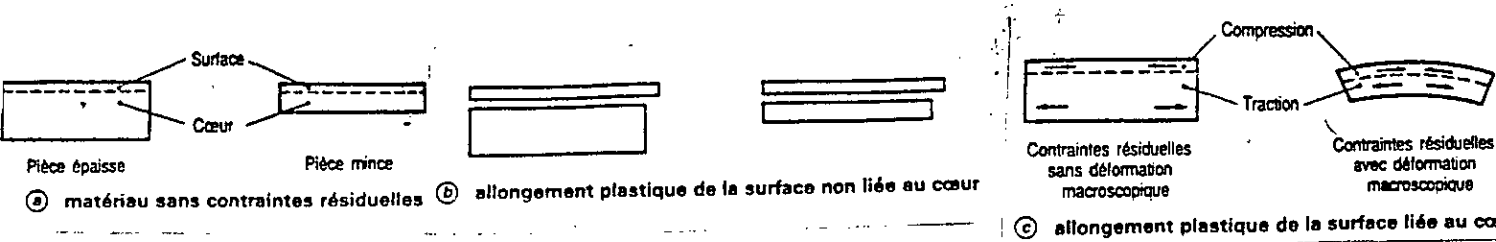


fig1-10: Schématisation de la génération des contraintes résiduelles d'un échantillon traité thermiquement, mécaniquement ou thermodynamiquement.

Stade a - état initial du matériau en proche surface

Stade b- déformation de la couche superficielle due au chargement mécanique

Stade c- la sous-couche du matériau ne se déforme pas ou peu et impose les déformation à la couche superficielle à cause de sa massivité, on parle de déformations incompatibles.

Stade d- l'incompatibilité des déformations engendre le champ des contraintes dans la couche nitrurée. L'équilibre mécanique de la pièce donne la répartition finale des contraintes.

I-9-2-Contraintes résiduelles dans une couche nitrurée:

L'établissement d'un champ résiduel de contraintes se fait dans toute la couche de diffusion puisque la concentration en azote et carbone varie continûment de la surface au cœur de la pièce. Il est donc possible de connaître leur évolution en fonction de la profondeur par la détermination des contraintes résiduelles au moyen de la diffractométrie X. La figure(1-11)montre l'évolution des contraintes résiduelles qui sont des contraintes de compression et elles affectent une profondeur comparable à ce que l'on observe en effectuant une filiation de microdureté. Cette observation est à généraliser à tous les traitement de nitruration.

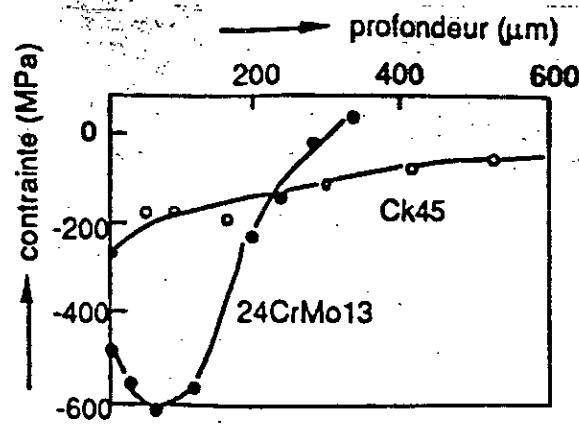


fig1-11: Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur (d'après Mittemeijer) [11].

Tout comme les profils de microdureté, la répartition des contraintes dépend de la nature de l'acier traité et des paramètres de nitruration. *Castex et al* ont étudié l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de certains paramètres de nitruration [15] figure (1-12).

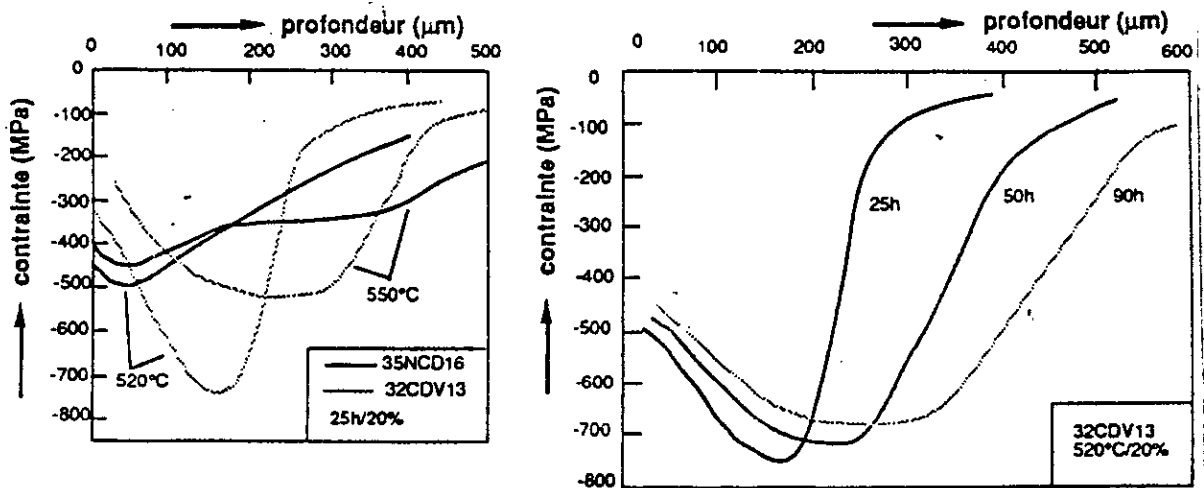


fig1-12: Evolution du profil de contraintes résiduelles en fonction de quelques paramètres de nitruration (d'après Castex) [15].

L'allure des profils des contraintes résiduelles est presque toujours identique et peut être caractérisée par 4 paramètres qui sont donnés par la figure (1-13).

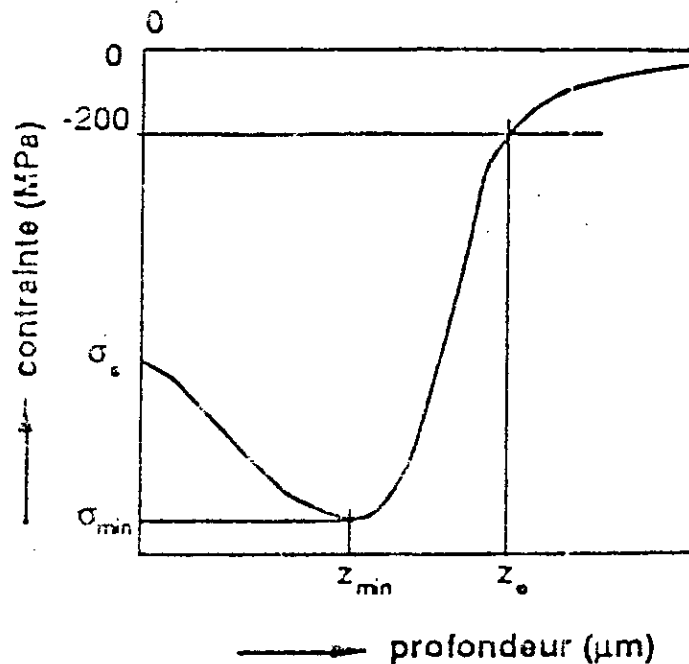


fig1-13: Allure des profils de contraintes déterminées par diffraction des rayons X.

- Le minimum de contrainte σ_{min}
- La position z_{min} du minimum de contrainte qui peut être située en surface ou en sous-couche
- L'étendue du champ de contraintes z_e correspondant à une contrainte de (-200MPa) choisie de façon arbitraire
- La valeur des contraintes résiduelles à la surface de l'échantillon σ_s .

Compte tenu de la symétrie axiale du traitement de nitruration, le champ des contraintes est axisymétrique. Les contraintes de cisaillement associées aux contraintes normales sont négligeables.

I-10- Modèles existants sur le calcul des contraintes résiduelles:

A partir de ces quelques considérations métallurgiques et mécaniques, quelques auteurs ont développé des modèles décrivant la mise en place des contraintes résiduelles lors de la nitruration.

I-10-1- Modèle de Mittemeijer et al:

Mittemeijer[16] a proposé un modèle basé sur les relations établies par *Richmond et al*[18] et le modèle *de Rozendal*[20].

Appliqué à la nitruration du fer pur, les contraintes macroscopiques σ et la concentration locale c peuvent être liées par la relation suivante:

$$\sigma(z) = \frac{\beta E}{1 - \nu} [\hat{c} - c(z)]$$

seulement valable dans le cadre de la théorie de l'élasticité pour un massif semi-infini. β la constante de *Vegard*, E et ν les constantes d'élasticité de la ferrite, \hat{c} la concentration moyenne dans l'échantillon.

Une solution analytique du problème de diffusion, en considérant la concentration constante à la surface de l'échantillon, permet de calculer $c(z)$. *Mitte meijer* a démontré qu'en réalité la concentration superficielle n'est pas constante durant tout le traitement mais varie pour atteindre une valeur d'équilibre. A partir de ces considérations, l'évolution des contraintes résiduelles superficielles en fonction du temps de nitruration a pu être représentée figure(1-14).

Le principal défaut de ce modèle est sa limitation à la nitruration du fer pur. Il ne peut pas être appliqué aux aciers alliés pour les raisons suivantes:

- * La précipitation de nitrures des éléments d'alliage n'est pas prise en compte;
- * Les lois de diffusion ne sont pas aussi simples pour un acier de nitruration;
- * La modification des caractéristiques mécaniques dans la couche nitrurée lors du traitement même de nitruration et éventuelle plastification de la matrice ne sont pas décrites par ce genre de modèle.

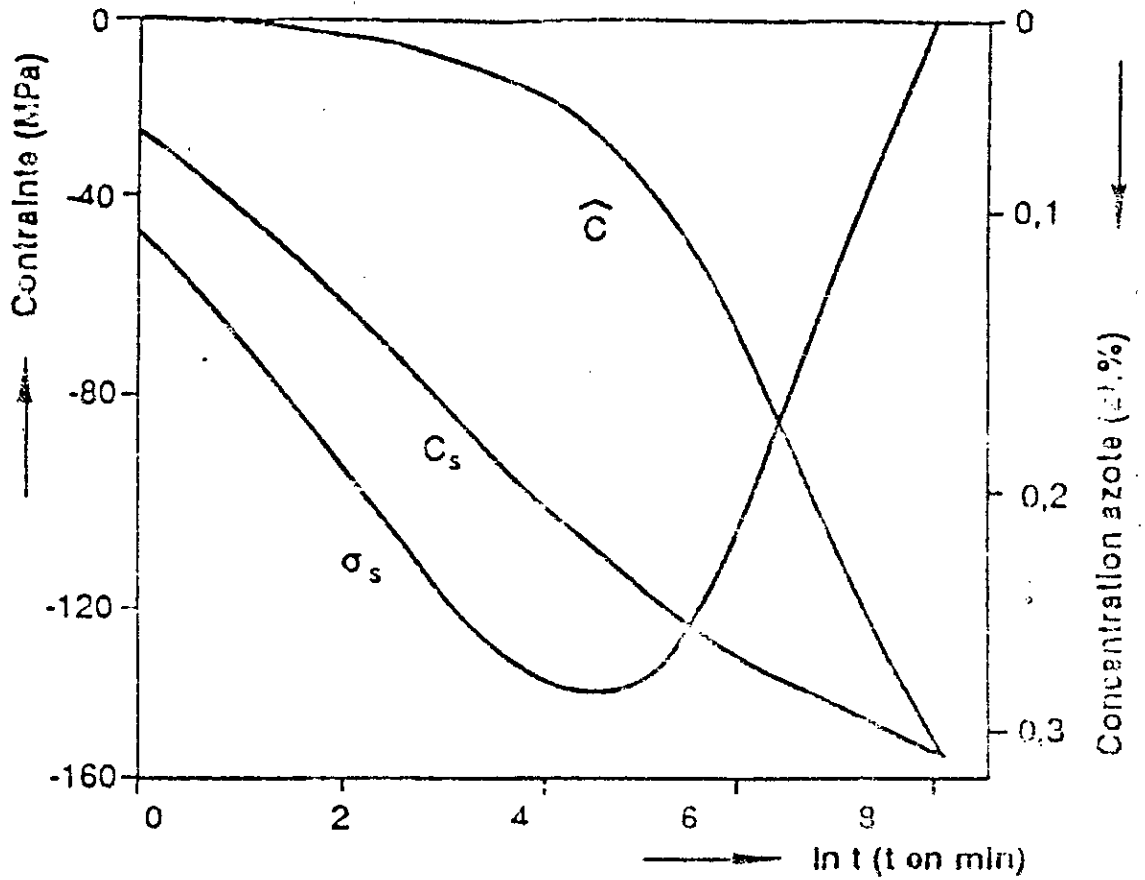


fig1-14: Evolution des contraintes résiduelles (σ_s), de la concentration superficielle en azote (c_s) et de la concentration moyenne en azote dans l'échantillon (\bar{c}) en fonction du temps de nitruration pour du fer pur (d'après Mittemeijer) [1].

II-1- Modélisation macroscopique de la cinétique des transformations :

La modélisation thermodynamique permet de définir une transformation par son état initial, son état final et les valeurs des paramètres intensifs et extensifs. Elle permet également de prévoir l'influence de certains de ces paramètres en précisant les domaines de variation à l'intérieur desquels la transformation est envisageable. Mais cette modélisation thermodynamique indique seulement une potentialité de transformation sans la décrire. Toutefois, il faut noter que la modélisation cinétique n'est pas disjointe de la modélisation thermodynamique.

II-2- Aspect macroscopique de diffusion:

L'étude de la diffusion revient à suivre au cours du temps un transport de matière. C'est donc un problème de cinétique que l'on caractérise à l'échelle du réseau cristallin, il s'agit localement d'un déplacement atomique favorisé par l'agitation thermique et les défauts.

A notre échelle, l'aspect macroscopique de la diffusion se manifeste par une évolution de la concentration. La diffusion en phase solide-gaz est étudiée généralement suivant une direction normale au plan de séparation initial gaz-métal. Cependant on se pose la question comment la diffusion va se produire, du fait que la zone d'interdiffusion soit d'une extrême complexité.

Le phénomène diffusionnel est régi par les lois classiques de *Fick* dont la résolution mathématique impose des conditions initiales et limites qu'on doit déterminer.

II-3- Théorie phénoménologique de la diffusion:

On sait que la relation de proportionnalité entre le flux de diffusion et le gradient de concentration a été proposée par *Fick* par analogie avec la loi d'écoulement de la chaleur de *Fourier*. On peut s'interroger sur les bases physiques de cette loi à partir de deux points de vue très différents: le point de vue thermodynamique et le point de vue atomique. De ces deux analyses

découle la théorie phénoménologique de la diffusion. Toutes les expériences de diffusion ne peuvent d'ailleurs s'interpréter par la loi classique de *Fick*.

Prenons un exemple, considérons en effet la diffusion entre l'alliage Fe-C et Fe-C-Si, de même teneur en carbone. Puisqu'il n'y a pas de gradient de concentration en carbone, la loi de *Fick* ne prévoit aucune diffusion de cet élément. Or il n'est rien; on observe une redistribution du carbone : c'est la célèbre expérience de *Darken*. Ce résultat en contradiction avec la loi de *Fick* s'explique au fond assez facilement. En effet un système isotherme non soumis à des forces extérieures est en équilibre thermodynamique lorsque son enthalpie libre est minimale, ou ce qui revient au même, lorsque les potentiels chimiques de ces constituants sont constants il est donc logique de penser que le système va évoluer sous l'effet des gradients de potentiels chimiques et l'on est amené à remplacer le loi de *Fick* par l'équation:

$$J = - L \frac{d\mu}{dx} \quad (2-1)$$

où:

L: désigne le coefficient phénoménologique.

II-4- Application des équations phénoménologiques aux systèmes ternaires:

Il est d'un grand intérêt d'appliquer les équations phénoménologiques aux systèmes ternaires en vue d'étudier la rétrodiffusion du carbone en présence de l'azote dans une matrice ferritique. On se limitera donc qu'à l'étude des solutions solides diluées.

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

$$\left\{ \begin{array}{l} -J_1 = \frac{L_{11}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_1 - \mu) + \frac{L_{12}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_2 - \mu) + \frac{L_{13}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_3 - \mu) \\ -J_2 = \frac{L_{21}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_1 - \mu) + \frac{L_{22}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_2 - \mu) + \frac{L_{23}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_3 - \mu) \\ -J_3 = \frac{L_{31}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_1 - \mu) + \frac{L_{32}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_2 - \mu) + \frac{L_{33}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_3 - \mu) \end{array} \right. \quad (2-2)$$

$$J_I = -(J_1 + J_2 + J_3)$$

Ces équations ne sont valables que dans le cas d'une solution diluée des constituants 1 et 2 dans le solvant 3. On peut alors négliger en première approximation l'effet *Kirkendall*. En fait, le nombre de coefficients étant trop grand pour que ceux-ci soient déterminés facilement, on se contente souvent de négliger les lacunes en tant que constituant, ce qui permet d'écrire:

$$\left\{ \begin{array}{l} -J_1 = \frac{L_{11}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_1 - \mu_3) + \frac{L_{12}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_2 - \mu_3) \\ -J_2 = \frac{L_{21}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_1 - \mu_3) + \frac{L_{22}}{T} \frac{d}{dx} (\mu_2 - \mu_3) \end{array} \right. \quad (2-3)$$

$$J_3 = -(J_1 + J_2)$$

où:

μ_i : désigne le potentiel chimique du constituant 'i'.

Les coefficients L_{ij} ($i=1,2; j=1,2$) désignent les coefficients phénoménologiques dont a priori on ne sait rien, si ce n'est qu'ils sont indépendants des forces thermodynamiques $\text{grad}\mu$, $\text{grad}(1/T)$, etc... et qu'ils satisfont en général la relation de réciprocité d'*Onsager* $L_{ij} = L_{ji}$.

En éliminant μ_3 par application de la relation de *Gibbs-Duhem*:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + n_3 d\mu_3 = 0$$

La première équation du système d'équations (2-3) devient:

$$-J_1 = \frac{L_{11}}{T} \frac{d}{dx} \left(\mu + \frac{n_1}{n_3} \mu_1 + \frac{n_2}{n_3} \mu_2 \right) + \frac{L_{12}}{T} \frac{d}{dx} \left(\mu_2 + \frac{n_1}{n_3} \mu_1 + \frac{n_2}{n_3} \mu_2 \right) \quad (2-4)$$

Comme le système étudié ne dépend que de deux variables indépendantes n_1 et n_2 , on a:

$$\frac{d\mu_i}{dx} = \frac{\partial \mu_i}{\partial n_1} \frac{dn_1}{dx} + \frac{\partial \mu_i}{\partial n_2} \frac{dn_2}{dx}$$

De sorte que l'équation (2-4) devient:

$$\begin{aligned} -J_1 = & \left\{ \frac{L_{11}}{T} \left[\left(1 + \frac{n_1}{n_3} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + \frac{n_2}{n_3} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right] + \frac{L_{12}}{T} \left[\left(1 + \frac{n_2}{n_3} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} + \frac{n_1}{n_3} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right] \right\} \frac{dn_1}{dx} \\ & + \left\{ \frac{L_{11}}{T} \left[\left(1 + \frac{n_1}{n_3} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} + \frac{n_2}{n_3} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right] + \frac{L_{12}}{T} \left[\left(1 + \frac{n_2}{n_3} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} + \frac{n_1}{n_3} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right] \right\} \frac{dn_2}{dx} \end{aligned} \quad (2-5)$$

Cette dernière équation peut être écrite, par analogie avec la première loi de *Fick*, sous forme:

$$J_1 = -D_{11} \frac{\partial n_1}{\partial x} - D_{12} \frac{\partial n_2}{\partial x} \quad (2-6)$$

Où « les coefficients de diffusion » D_{11} et D_{22} sont identifiés aux termes entre accolades de l'équation (2-5). On a donc:

$$\frac{D_{12}}{D_{11}} = \frac{L_{11} \left[\left(1 + \frac{n_1}{n_3} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} + \frac{n_2}{n_3} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right] + L_{12} \left[\left(1 + \frac{n_2}{n_3} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} + \frac{n_1}{n_3} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right]}{L_{11} \left[\left(1 + \frac{n_1}{n_3} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} + \frac{n_2}{n_3} \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} \right] + L_{12} \left[\left(1 + \frac{n_2}{n_3} \right) \frac{\partial \mu_2}{\partial n_1} + \frac{n_1}{n_3} \frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \right]} \quad (2-7)$$

Et une relation analogue pour le rapport (D_{21}/D_{11}), notons que $D_{21} \neq D_{12}$. L'expression (2-7) n'est pas simple que si $(L_{21}/L_{11}) \approx 0$. En outre,

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = D_{21} \frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + D_{22} \frac{\partial^2 n_2}{\partial x^2}$$

en supposant que les coefficients D sont indépendants de la concentration (solution diluée).

II-5- Application des équations de diffusion pour l'étude de la nitruration dans un système ternaire:

La diffusion dans un système ternaire est régie par le système d'équations différentielles suivant:

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

Comme on étudie les solutions diluées, les coefficients de diffusion sont indépendants de la concentration. La solution du système (2-12) a été donnée par les auteurs *Gosting-Fujita*[21]:

$$\begin{aligned} n_1(x,t) &= a \operatorname{erf}(\lambda/2 \sqrt{u}) + b \operatorname{erf}(\lambda/2 \sqrt{v}) + c \\ n_2(x,t) &= d \operatorname{erf}(\lambda/2 \sqrt{u}) + e \operatorname{erf}(\lambda/2 \sqrt{v}) + f \end{aligned} \quad (2-13)$$

Où

erf : représente la fonction d'erreur ($\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx$)

n_1, n_2 : concentrations des constituants 1 et 2

λ : variable de la transformation de *Boltzmann* ($= x/\sqrt{t}$).

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

$$\begin{aligned} a &= 1/2D [D_{12}(C_{21} - C_{20}) - (D_{21} - D_{11} - D)(C_{11} - C_{10})/2] \\ b &= (C_{11} - C_{10})/2 - a \end{aligned}$$

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

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

avec $n_1(-\infty, t) = c_{10}$; $n_1(+\infty, t) = c_{11}$
 et $n_2(-\infty, t) = c_{20}$; $n_2(+\infty, t) = c_{21}$

Avant d'appliquer ce modèle diffusionnel pour l'étude de la nitruration appliquée à un système ternaire, il faut au préalable déterminer les coefficients partiels de diffusion D_{ij} ($i, j = 1, 2$). Néanmoins peu d'études ont pu être menées sur la diffusion ternaire; ce qui représente une grande difficulté pour notre étude à cause du manque de données numériques concernant les coefficients partiels de diffusion. C'est pourquoi on a utilisé certaines hypothèses simplificatrices en vue d'établir le profil de concentration en fonction de la profondeur de nitruration.

Il faut noter que ce modèle est très limitatif, en réalité, il ne tient pas compte des phénomènes pouvant interférer avec le phénomène de diffusion, c'est le cas des phénomènes de précipitations dans les aciers de nitruration qui constituent une entrave à la diffusion d'azote sur de plus grandes profondeurs.

de nitruration, ce qui rend l'étude plus complexe et limite donc le champ d'interprétation du phénomène de diffusion dans le système ternaire.

Les figures (2-1) et (2-2) montrent l'évolution des profils de concentrations des éléments azote et carbone en fonction de la profondeur nitrurée. Ces courbes tracées mettent en évidence le phénomène de rétrodiffusion du carbone qui est rejeté en avant du front de progression de la couche de diffusion.

Cette rétrodiffusion du carbone en présence d'azote résulte de la déstabilisation des carbures déjà formés en présence d'azote. La rétrodiffusion du carbone a été bien observée et confirmée expérimentalement. Dans notre cas, nous avons effectué une nitruration gazeuse d'une durée de 35 heures. Une comparaison entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales a été faite et elle montre un certain écart entre la valeur calculée de la concentration et celle obtenue expérimentalement.

La courbe théorique du profil de concentration en fonction de la profondeur de nitruration montre que le processus de diffusion de l'azote se poursuit encore, contrairement à la courbe expérimentale dans laquelle on voit une entrave à la diffusion d'azote au delà d'une certaine profondeur effective de nitruration. Ce fait est attribué à la précipitation de nitrures d'éléments d'alliage qui limite le processus diffusionnel de l'élément azote. L'algorithme du calcul des profils de concentrations des éléments azote et carbone est donné par:

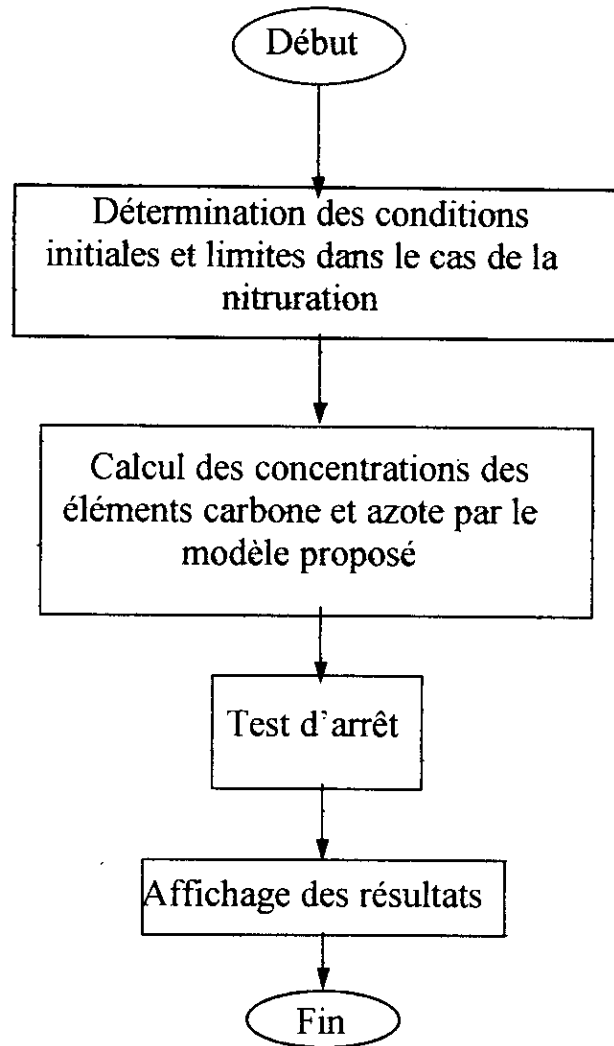


fig2: Schématisation algorithmique du calcul des profils de diffusion des éléments C et N appliqué au système ternaire

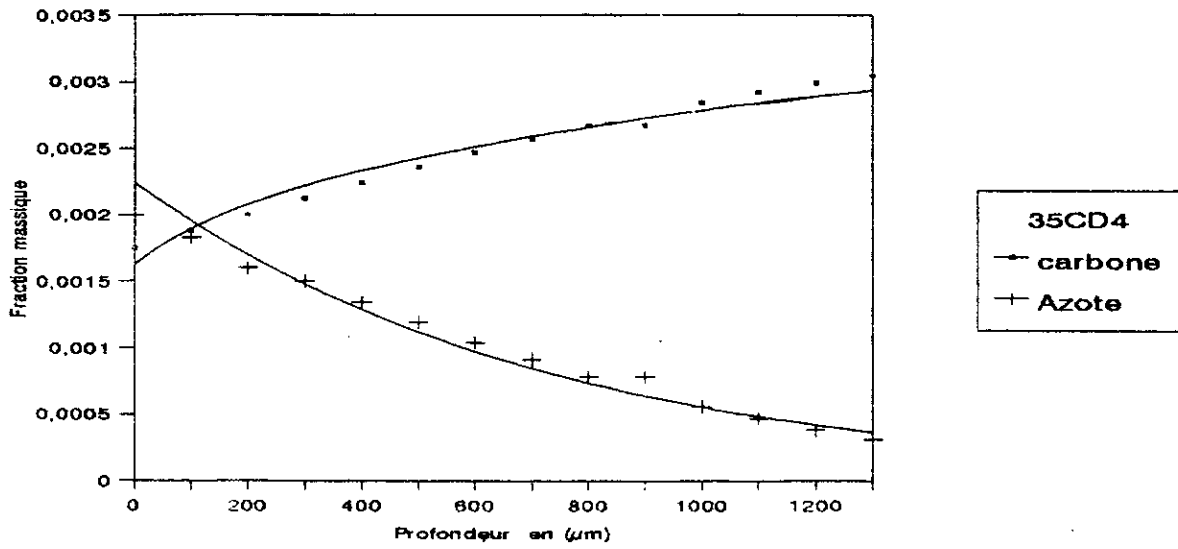


fig2-1: Profils de diffusion de l'azote et du carbone de l'acier 35CD4 nitruré pendant 35 heures

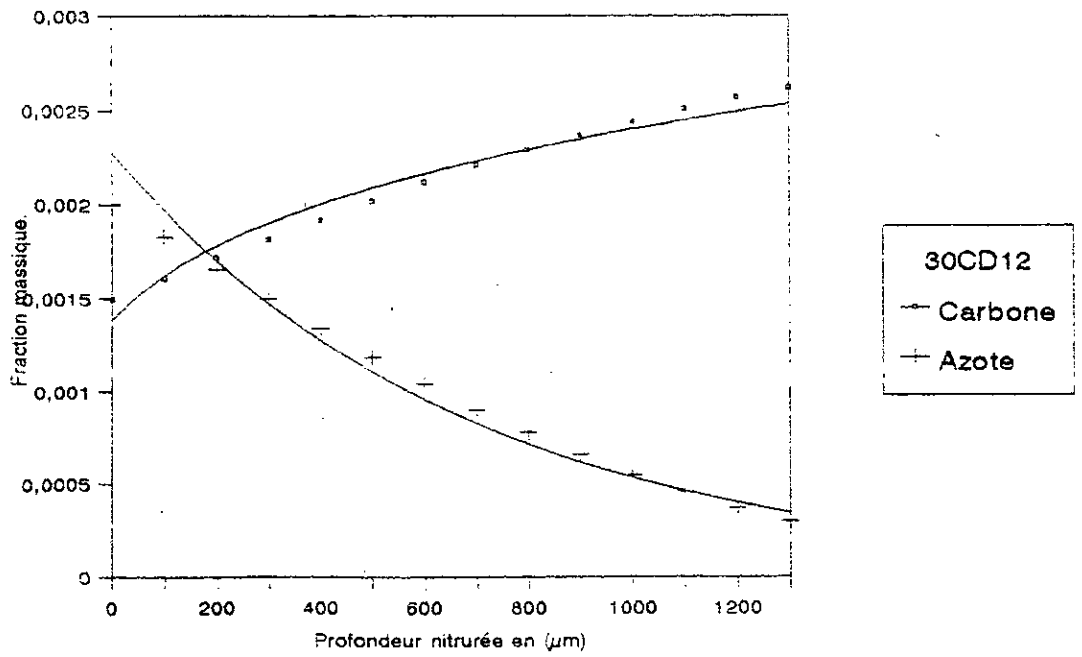


fig2-2: Profils de diffusion de l'azote et du carbone de l'acier 30CD12 nitruré pendant 35 heures.

III-1- But de l'approche thermodynamique:

Cette partie de l'étude s'inscrit dans une perspective qui a pour tâche une évaluation des énergies libres de formation des phases carbures et/ou nitrures.

Le principe du calcul repose sur la minimisation des énergies libres de *Gibbs* relatives aux phases cristallines dans un système multiconstitué, et cela à la condition d'équilibre thermodynamique.

L'intérêt de cette modélisation thermodynamique est d'entrevoir comment décrire la thermodynamique d'un système multiconstitué, avec un ensemble de paramètres qui tiennent compte de toutes les formes d'énergies intervenant dans la formulation mathématique des énergies libres de mélange propre à chaque phase, c'est donc une manière de prédire la stabilité et le domaine d'existence de chaque phase.

La complexité d'une description thermodynamique d'un système multiconstitué est intimement liée à son comportement thermodynamique qui est, à son tour, tributaire de plusieurs facteurs parmi lesquels le paramètre de composition chimique et les activités thermodynamiques de chaque élément dans la solution solide et pour ne citer que ces paramètres.

Le concept de la solution régulière a été jugé applicable en vue de décrire le comportement thermodynamique de ce système; contrairement au concept de la solution idéale qui est d'un emploi très limité car il ne peut tenir compte de la réalité thermodynamique de par influence de plusieurs facteurs y intervenant. Dans notre cas, nous avons pris deux nuances d'aciers de nitruration type *35CD4* et *30CD12* dans le but d'approcher les valeurs des énergies libres de formation propre à chaque phase par application directe du modèle des sous-réseaux en phase solide.

III-2- Modélisation macroscopique des solutions solides:

L'objectif de la modélisation thermodynamique est d'explicitier les coefficients thermodynamiques avec la composition de chaque phase. Cette

étude nécessite donc un ensemble de variables définissant entièrement l'état thermodynamique qui sont:

- Les variables intensives physique, pression, température,
- Les nombres de moles de N constituants: n_1, n_2, \dots, n_N .

Le système sera complètement déterminé par la connaissance de la fonction enthalpie libre G telle que:

$$G = U - TS + PV \quad (3-1)$$

et sous forme différentielle

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (3-2)$$

Historiquement, les premières modélisations ont conduit à des lois dites des solutions parfaites. A partir de ces lois, s'est développé la modélisation des équilibres chimiques qui a conduit à la célèbre loi d'action des masses.

Lorsque *Lewis* a repris une modélisation des solutions plus proches de la réalité, il a préféré conserver intact le formalisme mathématique de la loi d'action des masses, ce qui l'a conduit à introduire la notion d'activité d'un constituant dans une solution.

III-3- Activité (états de référence):

Le potentiel chimique d'une phase quelconque, qui est une grandeur molaire partielle, s'explique par:

$$\mu_i = \mu_i^*(P, T) + RT \ln \gamma_i(P, T, x_i) x_i \quad (3-3)$$

où:

μ_i^* : potentiel chimique du constituant i de l'état standard.

γ_i : activité chimique du constituant i .

Dans cette relation, le premier terme n'est fonction que des variables intensives choisies pour décrire la phase. Le terme γ_i est fonction des mêmes

paramètres et de la composition. Cette grandeur s'appelle le coefficient d'activité du constituant 'i' le produit $a_i = \gamma_i x_i$ s'appelle l'activité du constituant 'i'.

Pour compléter ces définitions, on convient de choisir, arbitrairement, dans quelles conditions le coefficient γ_i devient égal à l'unité, c'est ce que l'on appelle la convention ou l'état de référence. Il convient donc de définir des états de référence.

a) Convention 1: Référence(corps pur):

Par convention, γ_i sera pris égal à l'unité lorsque $x_i = 1$; c'est à dire le constituant 'i' sera pur dans la phase dans le même état physique que la solution donc:

$$\gamma_i^{(1)} = 1 \quad \text{si} \quad x_i = 1$$

Si la solution est une solution cristallisée, la référence doit être le constituant 'i' pur qui n'existe pas dans le même état que la solution, dans ce cas, l'état de référence est donc un état dit hypothétique.

Dans cette convention, le potentiel chimique s'écrit:

$$\mu_i = g_i^0 + RT \ln(g_i^{(1)} x_i) \quad (3-4)$$

En effet, il est évident que μ_i^* dans cette convention se confond avec l'enthalpie libre molaire du constituant 'i' dans l'état de référence, que nous désignerons par g_i^0 .

b) Convention 2: Référence(solution infiniment diluée):

Dans cette convention; tous les constituants ne jouent pas le même rôle, on fait la distinction entre celui qui a la grande fraction molaire que l'on

appelle le solvant (*affecté de l'indice 0*) et les autres solutés (*affectés de l'indice 1*).

La convention 2 est la suivante:

$$\text{-Pour le solvant: } \gamma_0^{(2)} = 1 \quad \text{si} \quad x_0 = 1$$

$$\text{-Pour chaque soluté: } \gamma_1^{(2)} = 1 \quad \text{si} \quad x_1 \rightarrow 0$$

On remarque que pour tous les constituants, la référence correspond à la solution infiniment diluée des solutés dans le solvant.

-Pour le solvant:

$$\mu_0 = g_0^0 + RT \ln(\gamma_0^{(2)} x_0) \quad (3-5)$$

-Pour chaque soluté:

$$\mu_1 = \mu_1^{*(2)} + RT \ln(\gamma_1^{(2)} x_1) \quad (3-6)$$

Le terme $\mu_1^{*(2)}$ apparaît comme le potentiel chimique du soluté '1' dans la solution hypothétique, infiniment diluée.

III-4- Application du concept de la solution régulière à un système multiconstitué:

Pour notre étude thermodynamique, on se place dans le cas d'une solution infiniment diluée (*convention 2*) car la proportion de chaque soluté dans la solution est très faible par rapport à celle du solvant. Ce qui justifie

l'application du modèle de la solution régulière, selon *Hildebrand*, pour notre système. Du fait des interactions entre solutés, afin de décrire la réalité thermodynamique du système, un développement en série de *Taylor* a été effectué et on a ainsi défini les coefficients d'interaction de *Wagner*.

III-5- Développement de *Wagner*:

III-5-1- Définition des coefficients d'interaction de *Wagner*:

Soit une solution contenant les constituants 1, 2, 3, 4, i, j, ..., N, supposons que cette solution soit diluée dans le solvant 1, pour exprimer les variations des coefficients d'activité des solutés en fonction des fractions molaires; x_i ($i \neq 1$) petites, on prend le développement en série de *Taylor* de $\ln \gamma_i^{(2)}$ au voisinage de l'unité:

$$\ln \gamma_i^{(2)} = \ln \gamma_i^{(2)\infty} + \sum_{j=2}^N x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(2)}}{\partial x_j} \right)_{\infty} + \Lambda \quad (3-7)$$

Si dans ce développement on se contente du premier terme, on obtient le modèle de la solution diluée idéale et si on prend en plus le terme du premier ordre, on peut écrire:

$$\ln \gamma_i^{(2)} = \ln \gamma_i^{(2)\infty} + \sum_{j=2}^N x_j \varepsilon_i^j + \Lambda \quad (3-8)$$

$$\text{et } \varepsilon_i^j = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i^{(2)}}{\partial x_j} \right)$$

où:

ε_i^j : est le coefficient d'interaction de *Wagner*.

La simple application de la relation $(\partial \ln \gamma_i / \partial x_k) = (\partial \ln \gamma_k / \partial x_i)$ montre que la matrice de ces coefficients de *Wagner* est symétrique soit $\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$

III-6- Détermination expérimentale des coefficients d'interaction:

Soit un système ternaire de solvant 1 et les solutés 2 et 3. D'après les relations, il vient:

$$\ln \gamma_2^{(2)} = \ln \gamma_2^{(2)\infty} + x_2 \varepsilon_2^2 + x_3 \varepsilon_2^3 \quad (3-9)$$

$$\ln \gamma_3^{(2)} = \ln \gamma_3^{(2)\infty} + x_2 \varepsilon_3^2 + x_3 \varepsilon_3^3 \quad (3-10)$$

On distingue deux types de coefficients de *Wagner*:

-Les coefficients diagonaux: ε_2^2 et ε_3^3

-Les coefficients symétriques: ε_3^2 et ε_2^3 , qui sont égaux.

Déterminons d'abord les termes diagonaux par exemple ε_2^2 . Par définition:

$$\varepsilon_2^2 = \left(\frac{\partial \ln \gamma_2^{(2)}}{\partial x_2} \right)_{\infty}$$

comme ce terme ne dépend pas du constituant **3**, on peut se placer dans le système binaire et mesurer simplement la tangente à l'origine de la courbe donnant $\ln \gamma_i^{(2)}$ en fonction de x_2 .

Afin de déterminer le coefficient symétrique ε_2^3 , on trace pour différentes valeurs de x_3 la courbe expérimentale donnant les variations de $\ln \gamma_2^{(2)}$ en fonction de x_2 . Par extrapolation à $x_2 = 0$, on obtient les valeurs de $\ln \gamma_i^{(2)}$ à $x_2 = 0$ pour différentes valeurs de x_3 et par extrapolation on obtient la tangente à l'origine c'est à dire ε_2^3 .

III-7- Application du modèle des sous-mailles à deux types d'aciers de nitruration:

Les chercheurs *Hillert* et *Staffanson* [49] ont pu développé un modèle pour l'étude des phases à stoechiométrie fixe dont la formulation chimique peut être représentée, en général, par: $(A, B)_a (C, V)_c$.

Les constantes **a** et **c** représentent les nombres de sites sur chaque sous-maille. Ce même modèle peut être aussi appliqué pour l'étude d'une solution

solide mixte de substitution et d'insertion avec une première sous-maille qui est occupée par l'élément de base A ainsi que par l'élément de substitution B tandis que la seconde sous-maille contient l'élément interstitiel C et la lacune interstitielle V.

Avec:

$$Y_A = X_A / (1 - X_C) \quad ; Y_B = X_B / (1 - X_C) \quad (3-11)$$

$$Y_C = a X_C / c(1 - X_C) \quad ; Y_V = 1 - a X_C / c(1 - X_C) \quad (3-12)$$

où:

Y_A, Y_B : Fractions molaires des éléments A et B sur la première sous-maille.

Y_C, Y_V : Fraction molaire de l'élément C et celle de la lacune interstitielle V sur la deuxième sous-maille.

X_A, X_B, X_C : Fractions molaires ordinaires des éléments A, B, C.

Les deux nuances d'aciers qui ont fait l'objet de notre étude sont de type **35CD4** et **30CD12**. Ils ont subi au préalable un traitement de nitruration.

En fonction de la nature de chaque élément d'addition et sa teneur, ils peuvent former des nitrures ou des carbonitrures isomorphes des structures Fe_4N et $Fe_{2-3}(C, N)$.

La formulation de ces composés sera fonction de leur enthalpie de formation à la température de traitement.

Une approche thermodynamique théorique, systématiquement associée à une étude expérimentale devrait préciser l'influence de chaque élément d'addition sur la précipitation des nitrures et la mise en solution solide de l'azote.

Le but de cette étude est l'analyse de ces deux types d'aciers cités comme une combinaison de plusieurs systèmes ternaires et quaternaires et de

développer un modèle thermodynamique qui est capable d'analyser les différents carbures alliés et les nitrures.

Un travail expérimental a été mené en vue de déterminer le type de carbure et nitrure ainsi que leurs compositions d'alliage en se basant sur les résultats connus permettant de calculer les paramètres thermodynamiques propres aux carbures de type $M_{23}C_6$ et M_7C_3 et peut être M_2C .

Dans l'approche thermodynamique, l'information expérimentale la plus disponible, est celle du système d'ordre bas, elle est analysée dans l'emploi des modèles thermodynamiques décrivant les énergies de *Gibbs* des phases individuelles.

Par emploi de modèles cohérents d'ordre bas, on peut combiner les calculs d'équilibre des systèmes d'ordre haut en ce qui concerne les calculs avec solubilité de l'azote dans les phases cubiques centrées, cubique à faces centrées, nitrure ϵ et le nitrure CrN , en prenant en considération l'azote contenu dans ces phases en équilibre avec le gaz N_2 .

En adoptant le modèle de la solution régulière, on tiendra compte de l'effet magnétique de certaines phases d'équilibre dans ce modèle.

III-7-1- Modèles thermodynamiques appliqués:

-Les phases solides:

Les modèles utilisés sont combinés sous forme d'énergie libre de *Gibbs* pour les phases dans un système quinaire. Les phases *CC* et *CFC* et ϵ sont décrites avec la première sous-maille qui contient les éléments **Fe, Cr, V, Mo** tandis que la seconde sous maille est occupée par les atomes d'azote et la lacune interstitielle **Va**.

Pour la phase de formulation chimique suivante:

$(\text{Cr, Fe, V, Mo})_a (\text{N, Va})_c$ où les constantes a et c sont les nombres de sites sur chaque sous maille.

L'expression de l'énergie libre de *Gibbs* pour chaque phase est donnée par:

$$G_m = \sum_i \sum_k y_i y_k G_{i:k}^0 + RT \left(a \sum_i y_i \ln y_i + c \sum_k y_k \ln y_k \right) + G_m^E + G_m^{mg} \quad (3-13)$$

avec

$$G_m^{mg} = RT \ln(1 + \beta) f\left(\frac{T}{T_c}\right)$$

où:

i : représente les éléments **Cr, Fe, V** ou **Mo**

k : représente l'azote ou la lacune **Va**

y : représente la fraction de l'élément ' i ' dans chaque sous maille

$f(T/T_c)$: fonction dépendant du rapport T/T_c

β : paramètre relatif à l'entropie magnétique totale

T_c : température critique d'ordre magnétique.

Les paramètres variés $G_{i:k}^0$ représentent l'énergie de *Gibbs* de l'état hypothétique non magnétique de l'élément ' i ' pur quand $K = V$ et l'énergie de *Gibbs* de l'état hypothétique, quand tous les sites interstitiels sont complètement occupés par l'azote quand $K = N$.

$G_{i:k}^0$: paramètres se référant à l'enthalpie de l'état stable de l'élément ' i ' à $298.15 \text{ }^\circ\text{K}$ et 1 atmo, et sont pris comme préalablement évalués.

G_m^{mg} : contribution magnétique de l'énergie de *Gibbs*, elle est décrite par les polynômes donnés par *Jarl* et *Hillert* [32].

L'expression de l'excès d'énergie de mélange de *Gibbs* est alors donnée par:

$$\begin{aligned}
 G_m^E = & \sum_l \sum_{j>l} \sum_k y_l y_j y_k (y_k L_{l,j;k}) + y_N y_{Va} \left(\sum_i y_i L_{i,N,Va} \right) + \\
 & y_{Cr} y_{Fe} y_{Mo} \sum_k y_k L_{Cr,Fe,Mo;k} + \left(y_{Cr} y_{Fe} y_V \sum_k y_k L_{Cr,Fe,V;k} \right) + \\
 & y_{Cr} y_{Mo} y_V \sum_k y_k L_{Cr,Mo,V;k} + y_{Fe} y_{Mo} y_V \sum_k y_k L_{Fe,Mo,V;k} + \\
 & \sum_l \sum_{j>l} \sum_k (y_l y_j y_k L_{l,j,N,Va})
 \end{aligned} \tag{3-14}$$

où:

i, j : représentent les éléments d'alliage Cr, Fe, V ou Mo

k : représente l'azote ou la lacune interstitielle.

Les paramètres thermodynamiques $L_{i,j;k}$ représentent les différentes interactions entre les éléments, de sorte que la virgule représente les éléments se trouvant sur la même sous-maille tandis que la colonne représente les éléments se trouvant sur différentes sous-mailles.

Ces paramètres dépendent essentiellement de la température et des activités thermodynamiques des éléments d'alliage.

Les paramètres $G_{Cr,Va}^0$ et $G_{Fe,Va}^0$ intervenant dans les calculs sont pris des évaluations de *Anderson et al* [31] pour l'élément chrome et par *Fernandez* [23] et *Gustafson* pour l'élément fer.

Le paramètre d'interaction $L_{Cr,Fe;Va}$ a été évalué à partir du système binaire Cr-Fe par *Anderson et Sundman* tandis que les paramètres $L_{Fe;N,Va}$ et $L_{Cr;N,Va}$, $L_{Mo;N,Va}$ et $L_{V;N,Va}$ sont évalués par *Frisk* [33].

Dans notre cas, on a appliqué le modèle des sous-réseaux aux aciers *35CD4* et *30CD12* en approchant les systèmes multiconstitués par des systèmes ternaires Fe-Cr-C et Fe-Cr-N dont les données thermodynamiques sont disponibles.

Les figures (3-1) et (3-2) montrent les tracés des courbes représentant les énergies libres totales de mélange de *Gibbs* en fonction de la température en

vue d'analyser la stabilité des phases pouvant se former. La concordance des résultats expérimentaux et avec ceux obtenus par ce modèle thermodynamique s'est avérée bonne.

Un exemple de calculs thermodynamiques concernant le système ternaire Fe-Cr-N a été présenté en annexe. Nous présenterons que l'algorithme du programme principal qui nous a permis d'effectuer les calculs thermodynamiques, qui est le suivant:

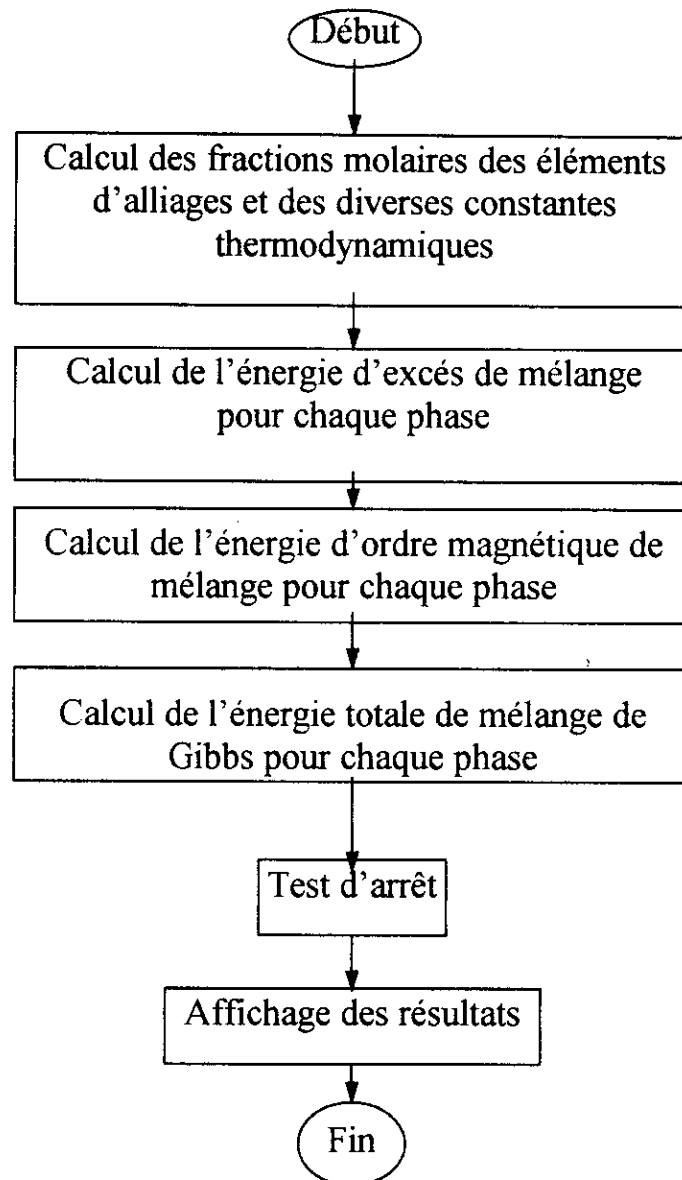


fig3: Schématisation de l'algorithme de calculs thermodynamiques relatif au système ternaire Fe-Cr-N

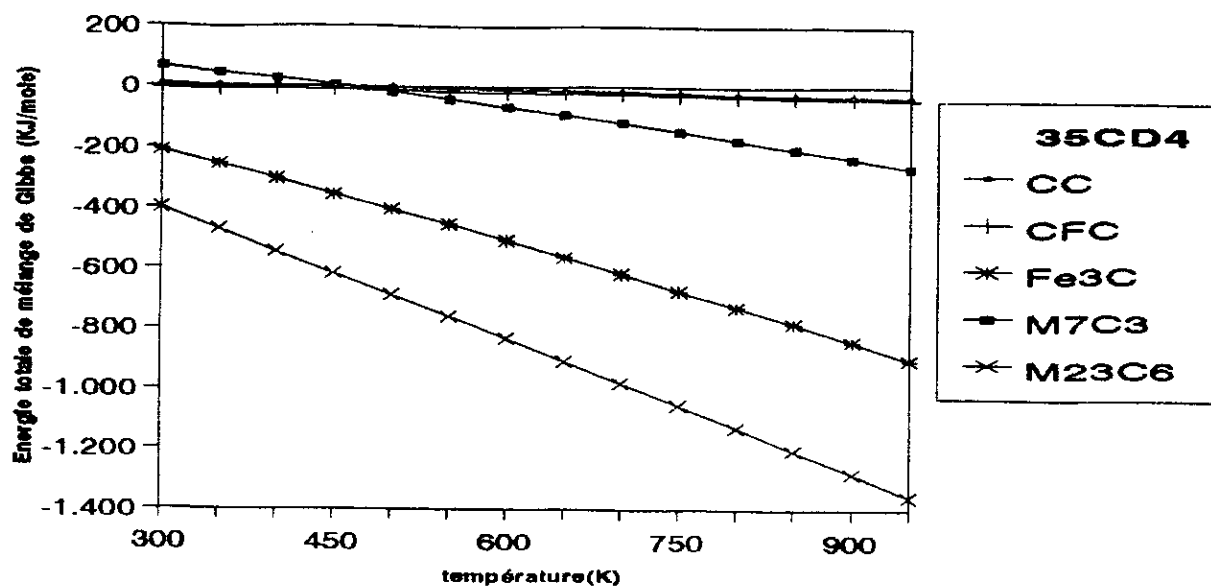


fig 3-1: Stabilité des phases dans le système Fe-Cr-C

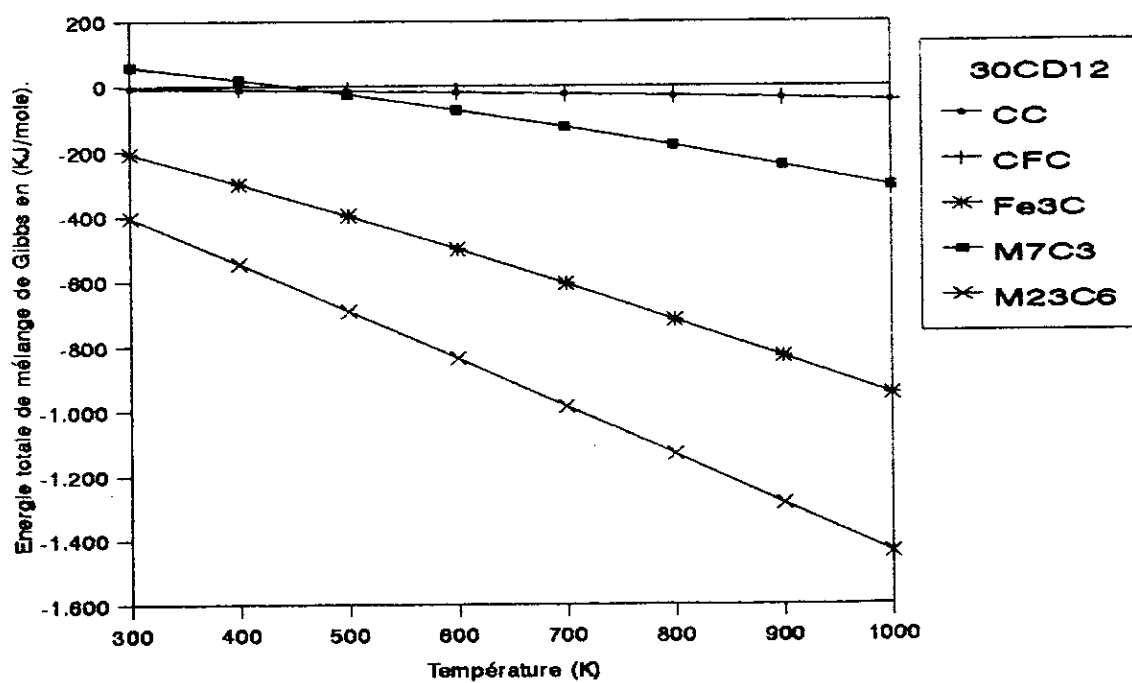


fig 3-2: Stabilité des phases dans le système Fe-Cr-C

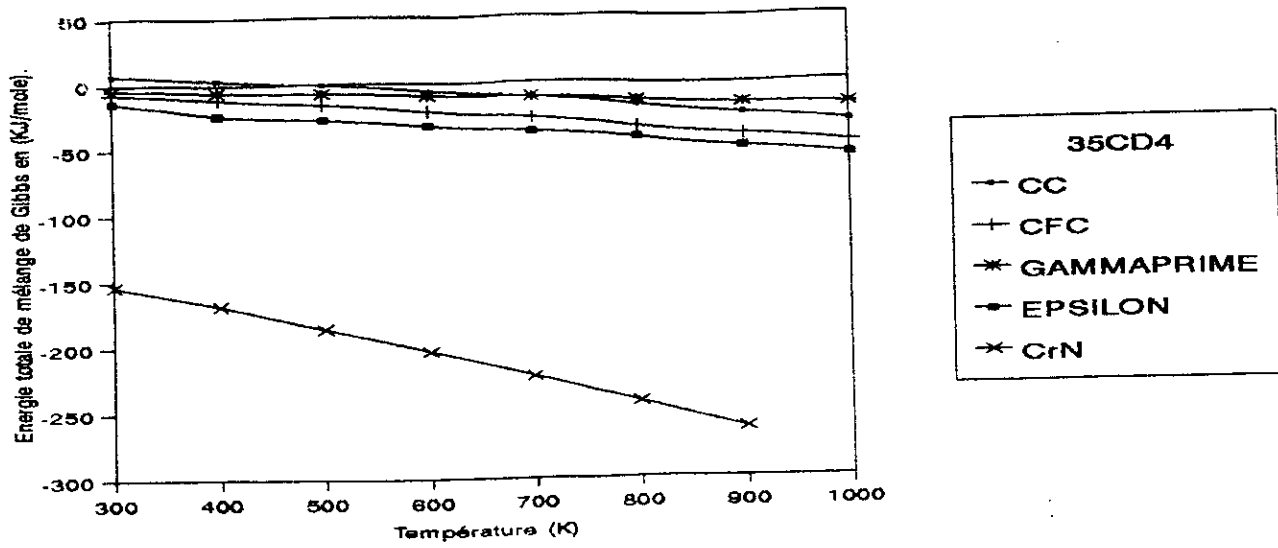


fig 3-3: Stabilité des phases dans le système Fe-Cr-N

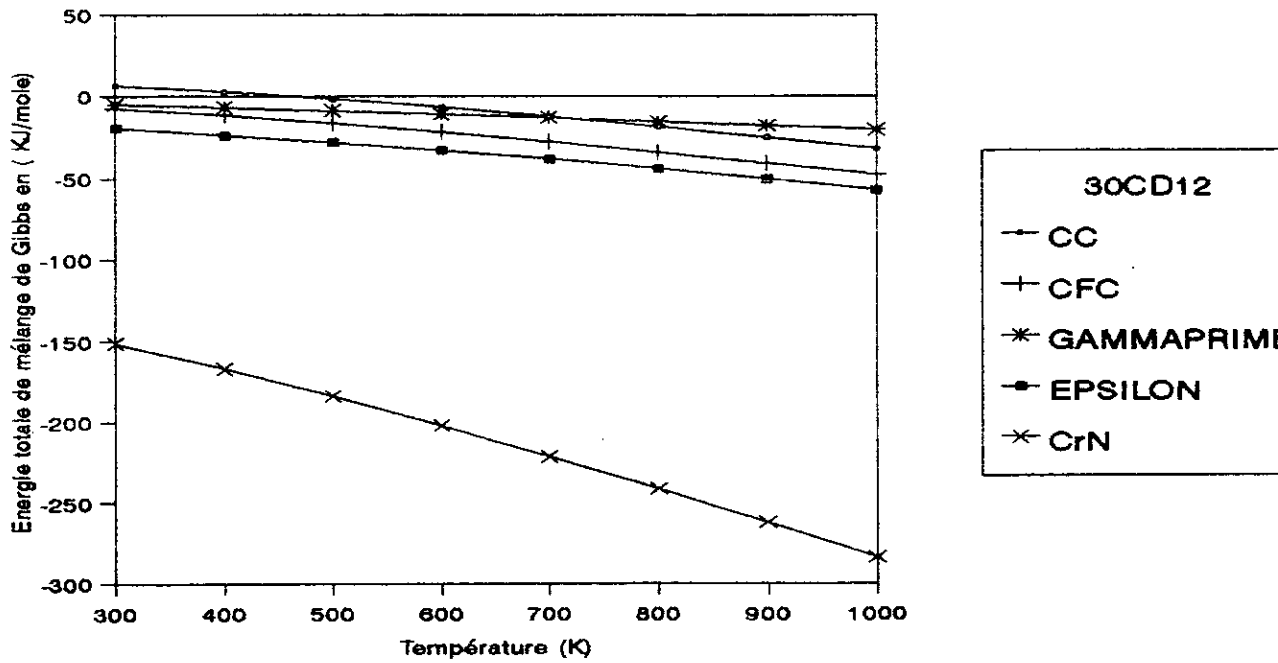


fig 3-4: Stabilité des phases dans le système Fe-Cr-N

IV-1- Chargements mécaniques:

IV-1-1- Variation de volume liée à la précipitation:

Le chargement mécanique correspond à la variation de volume due à la précipitation des différents nitrures lors du traitement de nitruration.

Cette variation relative de volume locale d'un élément de matière peut être calculée par comparaison entre le volume massique après le traitement de nitruration et un volume massique de référence V_{init} . Cet état de référence est choisi comme un état de trempe et revenu avant le traitement de nitruration.

On peut écrire donc:

$$\Delta V/V = (V_p - V_{init})/ V_{init}$$

où:

V_p : volume total des précipités formés

V_{init} : volume initial avant nitruration

La structure de revenu correspond à la ferrite F avec présence de carbures, on peut écrire encore:

$$V_{init} = V(F + \text{carbures})$$

IV-2- Détermination du volume massique V_{ϕ_i} :

Le volume massique de la phase ϕ_i est le volume occupé par cette phase par unité de masse. Ce volume dépend essentiellement de la structure cristalline de la phase. Le volume V^* occupé par une mole de maille de la phase est donné par la relation:

$$V^* = V_{maille} N$$

où:

N : Nombre d'Avogadro ($N = 6,022 \cdot 10^{23}$ atome/mole)

V_{maille} : volume de la maille.

Ce volume dépend du type de structure cristalline (*tableau4-1*). Il faut déterminer le nombre d'atomes par espèce chimique et par maille $N_{z_i}^{\phi_i}$:

$$V_{\phi_i} = \frac{V_{\text{maille}} N}{\sum_{j=1}^{j=q} N_{z_j}^{\phi_i} M_{z_j}}$$

où:

M_{z_j} : masse molaire des éléments lourds (Cr, Fe, ...) et légers (C, N)

Z_j : élément d'alliage considéré

Si on considère la phase ϕ_i type $(Z_1 \dots Z_p)_x (Z_{p+1} \dots Z_q)_y$ où les coefficients X et Y sont les coefficients stoechiométriques qui se ramènent aux éléments lourds (p éléments: Fe, Cr, Mo, V, ...) et aux éléments légers ((q-p) éléments: C, N).

Dans cette relation, l'azote et le carbone ne sont pas pris en compte. Dans une première approximation, des éléments peuvent être négligés compte tenu de leur faible limite de solubilité.

Système cristallin	Volume de la maille élémentaire
Cubique	a^3
Quadratique	$a^2 \cdot c$
Hexagonal	$0,86 a^2 \cdot c$
Orthorhombique	$a \cdot b \cdot c$

Tableau4-1 : Volume de la maille des différents systèmes cristallins

IV-3- Détermination de la variation relative de volume:

Avant d'effectuer le calcul de $\Delta V/V$, il va falloir déterminer la structure cristalline des différentes phases formées afin de pouvoir calculer le volume massique de chacune des phases.

Le tableau (4-3) donne la nature retenue et les paramètres cristallins correspondants en fonction des différents types de phases présentes compte tenu des données en notre possession, il n'a pas été possible de connaître l'évolution des paramètres des mailles en fonction du pourcentage massique d'éléments d'alliage dans chaque phase. Les valeurs retenues sont celles de nitrure ou du carbure, de composition chimique la plus proche, pour lequel les données sont disponibles.

L'influence des éléments d'addition comme le fer, le chrome, ou le vanadium doit être négligeable car ces éléments ont des rayons atomiques voisins. Mais la fraction massique du molybdène dans les phases de type FCCA1#3 ou $M_{23}C_6$ est peu importante.

Type	Pourcentage massique d'azote $\approx 0 \rightarrow 2$
FCC A1#2	VC \rightarrow VN puis (V,Fe)N
FCC A1#3	CrN \rightarrow (Cr,Fe,Mo)N
$M_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6 \rightarrow (Cr,Fe,Mo)_{23}C_6$
M_7C_3	$Cr_7C_3 \rightarrow (Cr,Fe)_7C_3$
Cémentite	$(Cr, Fe)_3C \rightarrow Fe_3C$
HCP A3#2	$(Cr, Mo)C \rightarrow Fe_{2-3}N$

Tableau 4-2: Evolution de la composition des différents précipités en fonction de la fraction massique d'azote.

Type	Phase	Structure cristallin	Paramètres de maille (Å)
BCC A2	α -Fe	Cubique	a = 2,8664
FCC A1#2	VN	Cubique	a = 4,169
FCC A2#3	CrN	Cubique	a = 4,149
$M_{23}C_6$	$Cr_{23}C_6$	Cubique	a = 10,66
M_7C_3	Cr_7C_3	Hexagonal	a = 13,98 c = 4,523
Cémentite	Fe_3C	Ortho	a = 4,514 b = 5,078 c = 6,729
HCP A3#2	$Fe_{2,3}N$	Hexagonal	a = 2,695 c = 4,362

tableau(4-3): Nature et paramètres cristallins des différents nitrures utilisés lors du calcul

Les figures 4-1 et 4-2 montrent l'évolution de la variation relative de volume lors du traitement de nitruration. Le modèle ainsi appliqué montre bien que le traitement de nitruration s'accompagne d'une variation relative de volume $\Delta V/V$ de l'ordre de 0,22.

on note un $\Delta V/V$ plus faible en proche surface qu'au centre de la couche nitrurée.

Le niveau de chargement mécanique est important dans le cas de l'acier 30CD12 suite à une forte précipitation de nitrures d'éléments d'alliage et une teneur en chrome trois fois plus grande que dans l'acier 35CD4, connu pour son rôle nitrurigène.

La figure 4-3 montre l'évolution de la fraction totale des précipités en fonction de la profondeur nitrurée. On peut aisément affirmer que la fraction totale des précipités est maximale au centre de la couche nitrurée, cette fraction est de l'ordre de 0,1 dans la couche nitrurée et elle n'est que de 0,078 approximativement dans le matériau de base.

L'algorithme de calcul de la variation relative de volume est donnée par:

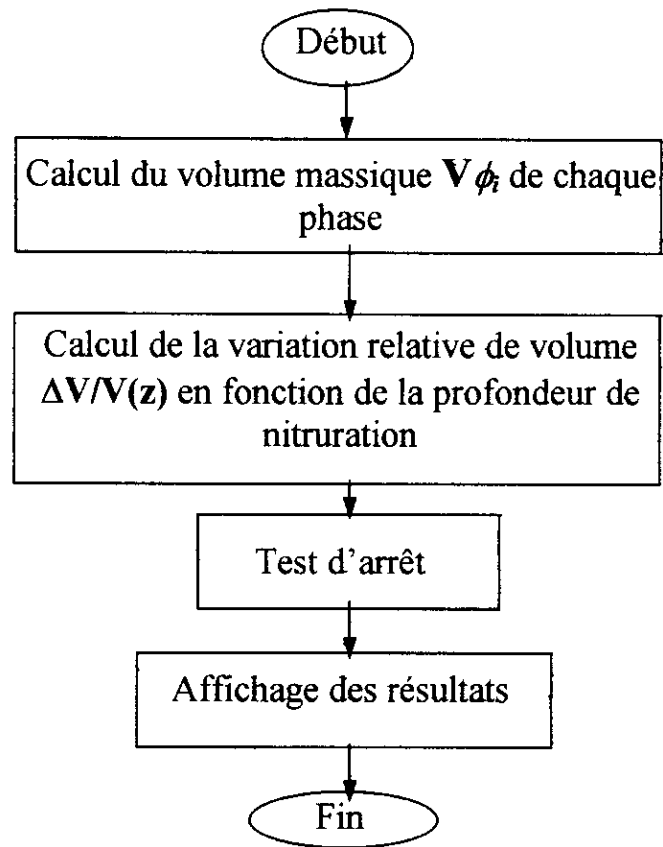


fig4: Schématisation de l'algorithme de calcul de la variation relative du volume $\Delta V/V(z)$

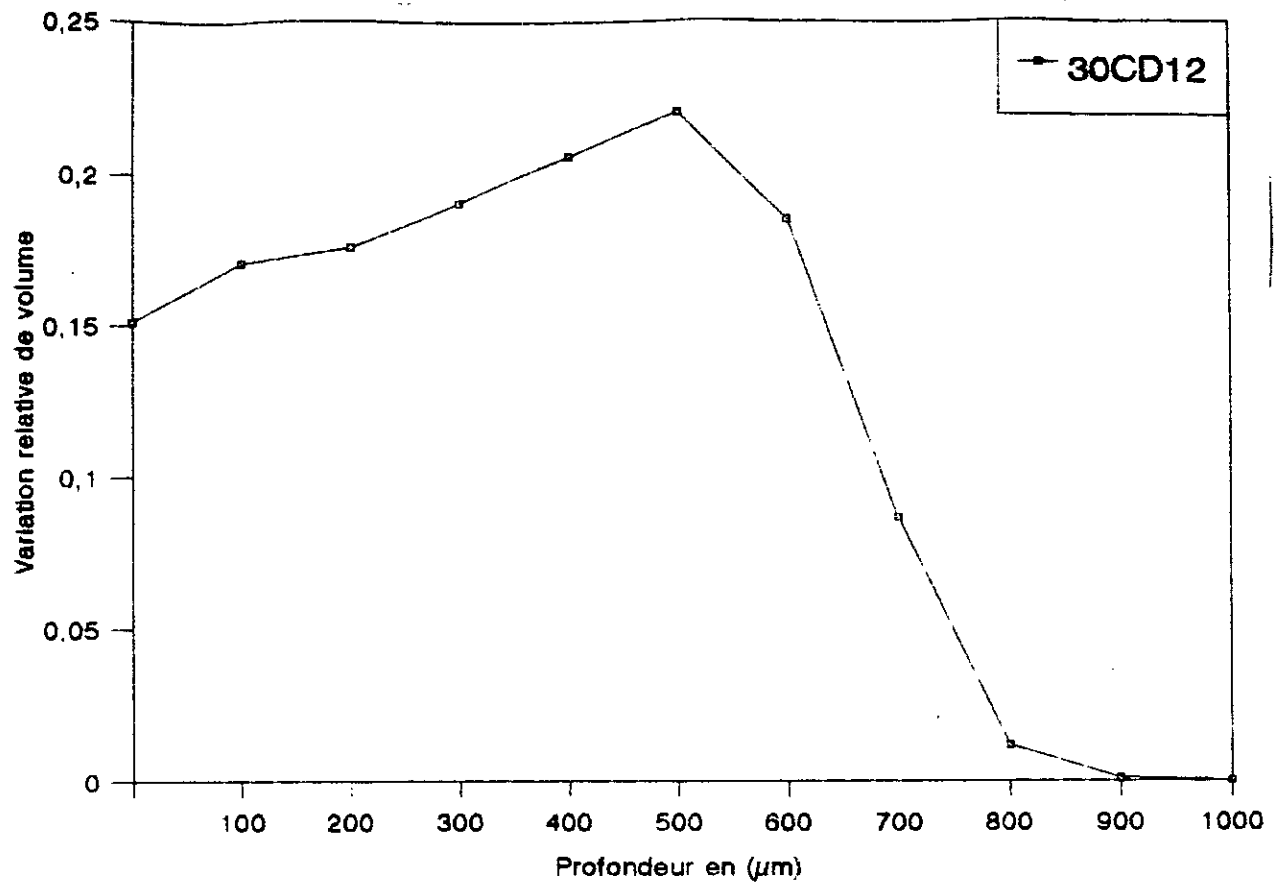


fig4-1: Variation relative de volume des précipités durant la nitruration

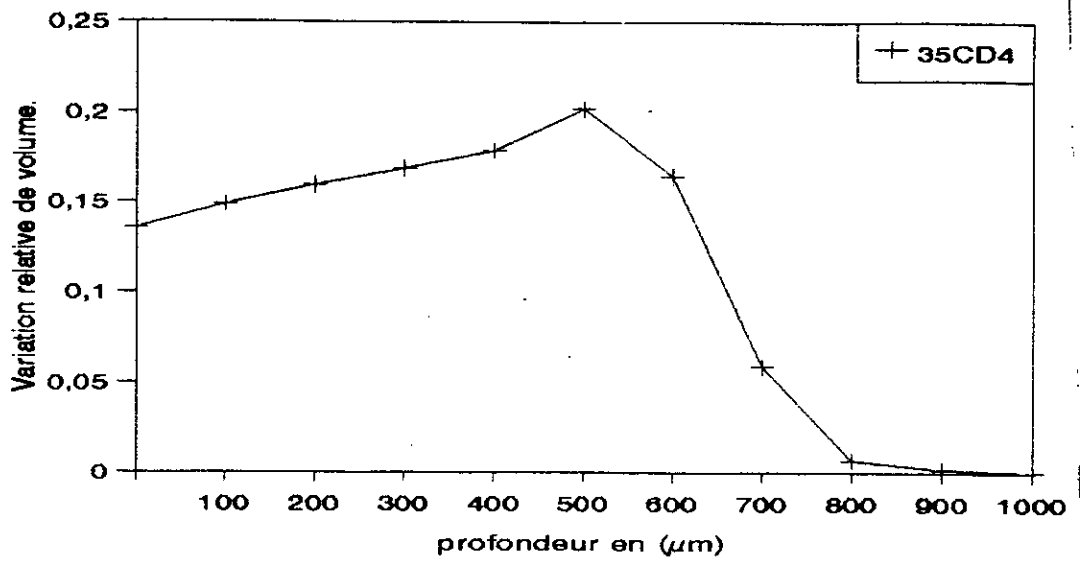


fig 4-2: Variation relative de volume des précipités

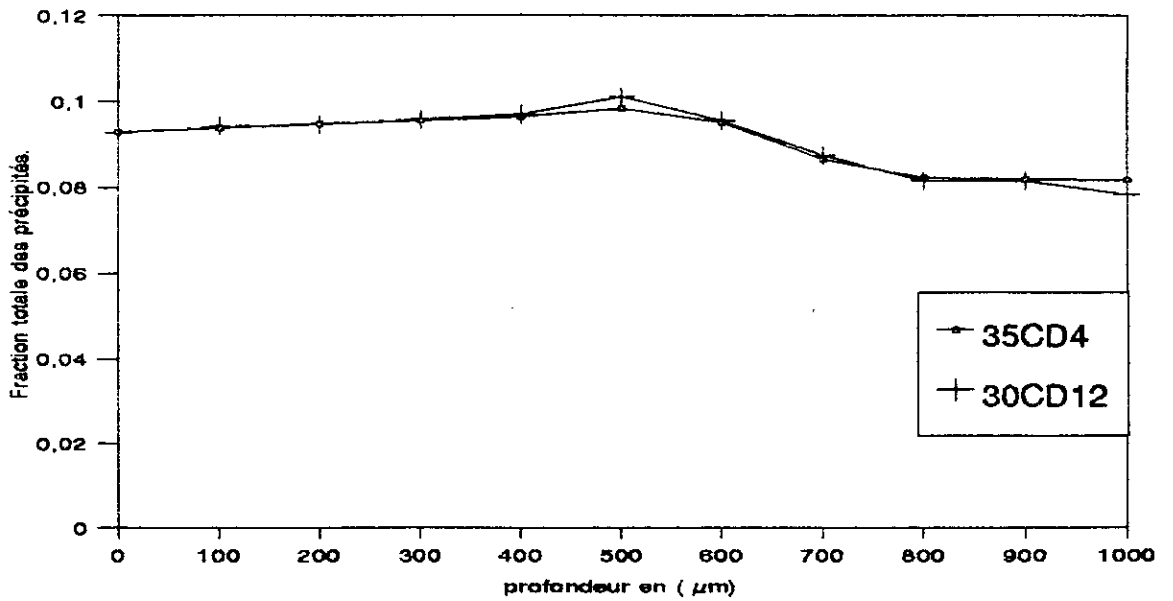


fig 4-3: Evolution de la fraction totale des précipités

V-1- Analyse des phases par diffraction des rayons X:

V-1-1- Principe:

L'analyse des phases par diffraction X s'effectue à l'aide d'un diffractomètre à montage Ω . La configuration du montage est schématisée (fig5-1).

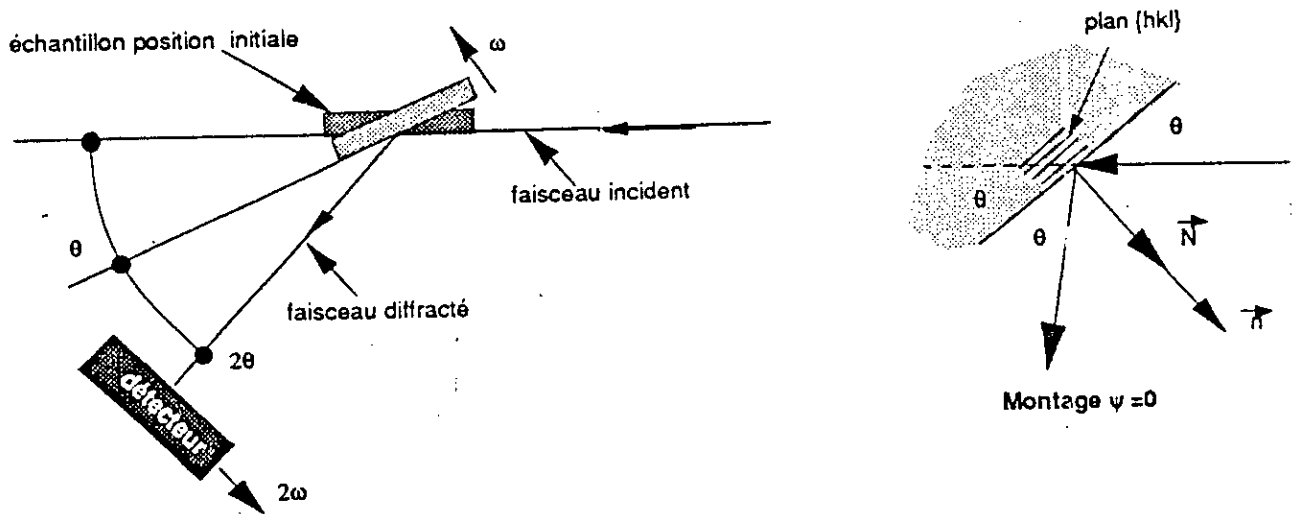


fig5-1: Montage pour l'analyse des phases

L'identification des spectres de diffraction permet donc de connaître la nature de la structure cristalline (CC-CFC, HC, ...) de la (ou des) phase(s) constituant l'échantillon.

On peut faciliter l'identification en utilisant:

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

V-1-2- Analyse Quantitative:

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

$$I_{ij} = K_{ij} y_{ij} \quad \text{avec} \quad \sum_j y_j = 1$$

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

V-1-3- Facteurs K_{ij} :

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

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

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

K : facteur instrumental constant s'éliminant

$|F_{hkl}|^2$: carré du module du facteur de structure, faisant intervenir le facteur de diffusion atomique f , dépendant de Z moyen et de $(\sin\theta/\lambda)$

M : multiplicité des plans $\{h k l\}$

LP : facteur de *Lorentz-Polarisation*

$[LP = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)]$

A : facteur d'absorption constant dans le montage à $\Psi = 0$, il s'élimine dans le rapport

$\exp(-2m)$: facteur thermique tenant compte de la vibration thermique des particules constituant la structure (ions, atomes, ...). Il dépend comme f de Z moyen et de $(\sin\theta/\lambda)$

V_{maille} : volume de la maille élémentaire.

Phase	N° fiche PDF
Fe ₂₋₃ N	1-1236
Fe ₄ N	6-0627
Fe(α)	6-0696
CrN	11-0065

Tableau 5-2: Nature des différents phases rencontrées lors des analyses par diffraction des rayons X.

V-1-4- Limitation:

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

V-1-5- Analyse de phases dans la couche nitrurée:

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

V-1-6- Calcul des facteurs R_{ij}

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

Phase	Plan{hkl}	$F_{hkl}^2 \exp(-2m)$	M	LP	V_{maille}	R_{ij}
Fe2-3N	{112}	281,1	12	3,106	0,00914	53300
Fe4N	{200}	4865	6	3,69	5	363300
Fe(a)	{200}	852	6	2,81	0,05466	258500
CrN	{111}	4324	8	6,41	0,02355	440500
					0,07096	

Tableau5-3: Facteur de structure pour les plans de diffraction choisis.

V-2- Analyse des contraintes par diffraction des rayons X:

V-2-1- Origine des contraintes résiduelles :

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

V-2-1-1- Approche physique:

Les contraintes résiduelles sont liées à l'existence dans la matière de défauts tels que les joints de grains de phases, sous-joints, dislocation, lacunes, interstitiels, etc... . Ces défauts constituent autant de sources de discontinuité de déformation (microdéformations) qui engendrent des champs de contrainte très variable localement. Selon le pouvoir de résolution de la technique d'observation, des effets de moyenne différents apparaissent. Ceci nous amène à définir trois ordres de contraintes.

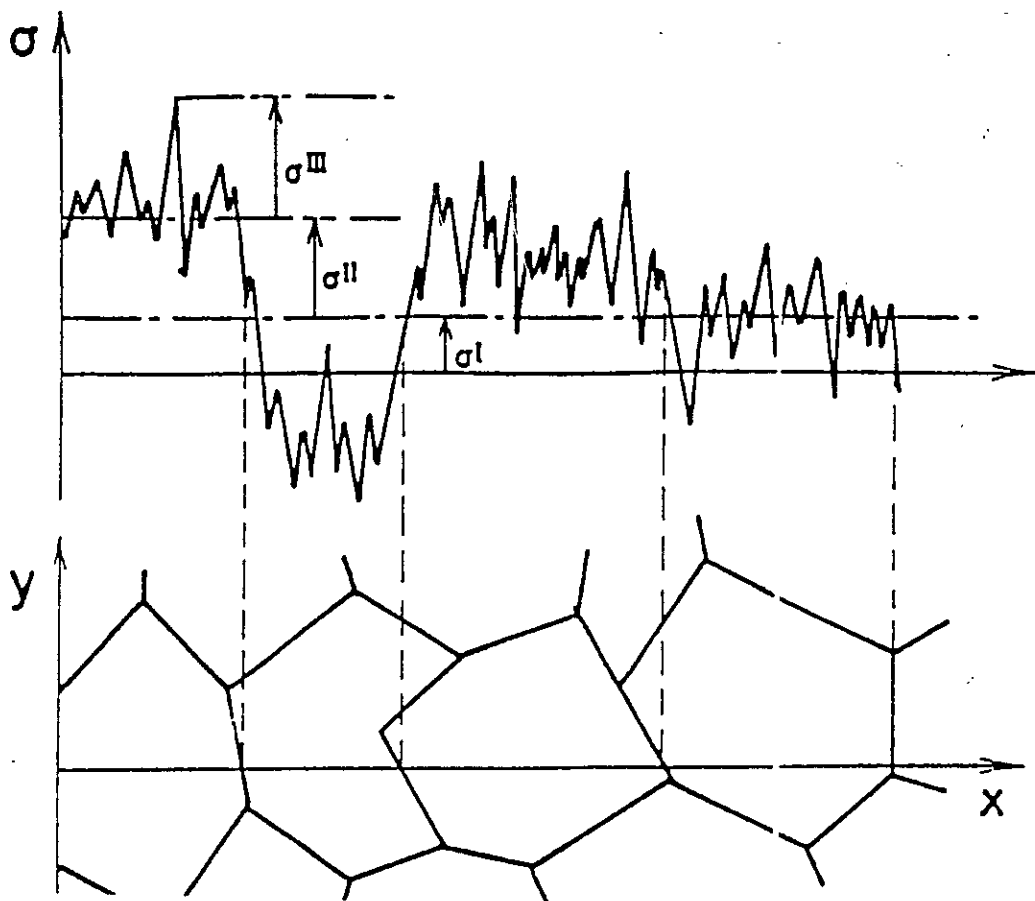


fig5-4: Les trois ordres de contraintes [52].

a) Contraintes du 3^{eme} ordre $\sigma^{(III)}$.

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

b) Contrainte du 2^{eme} ordre $\sigma^{(II)}$.

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

c) Contraintes du 1^{er} ordre $\sigma^{(I)}$.

Elles sont la moyenne sur un grand nombre de grains des contraintes de 2^{eme} ordre. Sur une pièce, les contraintes sont nulles en moyenne sur l'ensemble de la pièce, mais elles peuvent atteindre localement une grande intensité et ainsi

être responsables de renforcements ou d'affaiblissements locaux du matériau. Les techniques classiques de détermination de contraintes ne donnent accès qu'aux contraintes du 1^{er} ordre. Cependant, des techniques telles que la diffraction X permettent une estimation des phénomènes à l'échelle microscopique pour la détermination des microdéformations non reliables à des microcontraintes. Cette approche ne peut permettre qu'une description qualitative de l'apparition des contraintes résiduelles.

V-3- Principe de détermination des contraintes résiduelles:

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

Cette distance varie en fonction des contraintes volumiques. La loi de **Bragg** permet de déterminer les position angulaires des pics de diffraction d'une phase cristalline *figure(5-5)*.

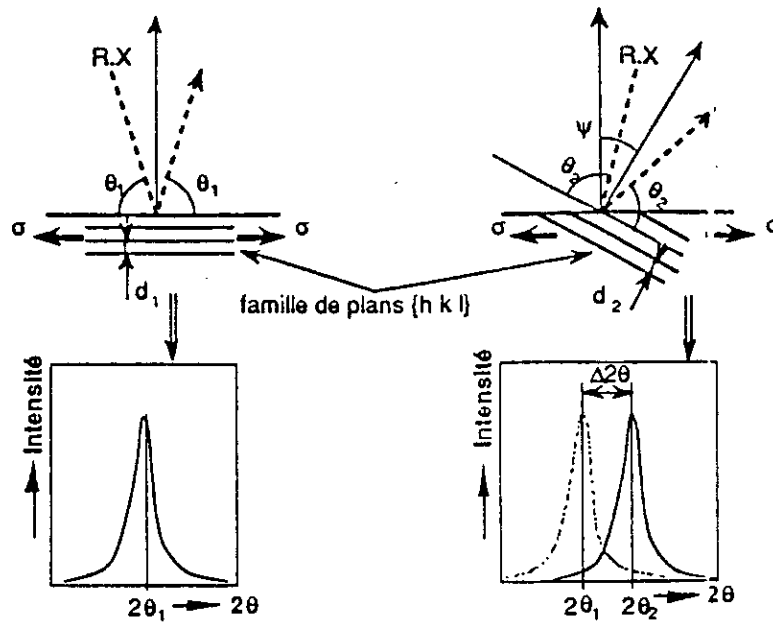


fig5-5: Condition de diffraction.

L'expression de la déformation est alors:

$$\varepsilon = (d - d_0)/d_0 = \Delta d/d_0 \quad (5-1)$$

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

$$\Delta d/d_0 = -\cotg\theta_0 \Delta\theta = \varepsilon \quad (5-2)$$

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

- Une composante à l'échelle macroscopique dite « *macrocontrainte* » à peu près constante dans les limites de la zone analysée et correspond à une variation globale ε des distances interréticulaires d_{hkl} , celle-ci provoque un déplacement du pic de diffraction.

- Une composante à l'échelle microscopique dite « *microcontrainte* » présentant localement des variations Δd_{hkl} autour de la valeur moyenne d_{hkl} qui se traduira par un élargissement de pic de diffraction. Cet élargissement est le résultat de ce que nous appellerons un effet de

distorsion. L'application d'un champ de forces en conditions isothermes conduit à un déplacement $\Delta\theta$ du pic de diffraction considéré.

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

V-3-1- Calcul de la déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$:

Si l'on considère un solide homogène et isotrope, et que l'on isole un volume sphérique auquel on fait subir une déformation élastique, on constate qu'il se déforme en un ellipsoïde (*fig a-b*)

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

$$\varepsilon_{\phi\psi} = a_1^2 \varepsilon_1 + a_2^2 \varepsilon_2 + a_3^2 \varepsilon_3 \quad (5-3)$$

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

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

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

$$a_3 = \cos\psi$$

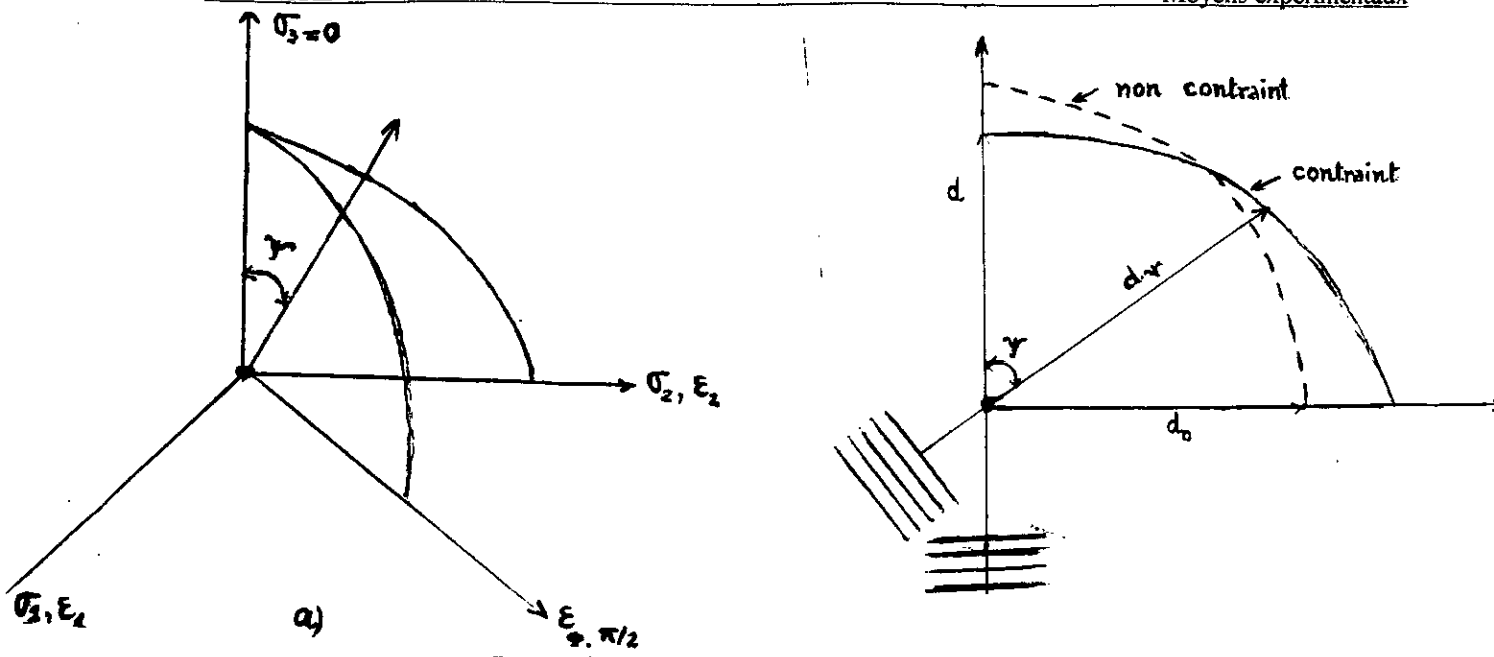


fig a et b: a): Repérage des angles ϕ et ψ .
 b): Relation entre d , d_0

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

$$\sigma_{\phi\psi} = a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3 \tag{5-4}$$

Les relations contraintes-déformations principales sont les suivantes:

$$\begin{cases} \epsilon_1 = \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \epsilon_2 = \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] \\ \epsilon_3 = \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] \end{cases} \tag{5-5}$$

En remplaçant $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ dans (5-1) il vient:

$$\epsilon_{\phi\psi} = (1+\nu)/E [a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3] - \nu/E [\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] \tag{5-6}$$

V-3-2- Cas de l'analyse par rayon X- loi des $\sin^2\psi$:

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

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

La relation (5-6) s'écrit:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (1+\nu)/E [a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2] - \nu/E [\sigma_1 + \sigma_2] \quad (5-7)$$

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

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

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

soit:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\phi \sin^2\psi + S_1 [\sigma_1 + \sigma_2] \quad (5-8)$$

où:

S_1, S_2 : sont des constantes radiocristallographiques.

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

V-3-3- Relation avec les distances interréticulaires:

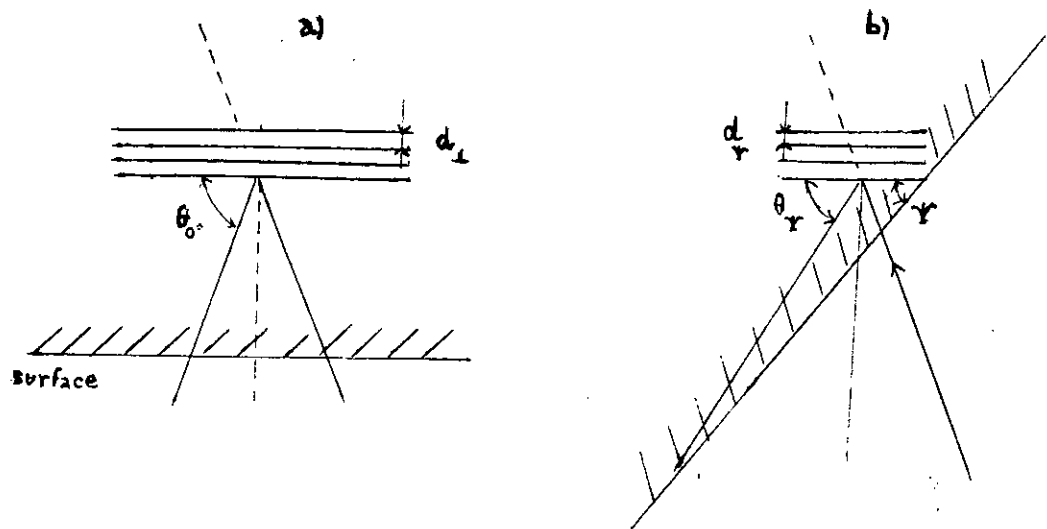


fig5-6: Orientation des plans cristallins servant à la mesure par rapport à la surface de l'échantillon.

a) $\Psi = 0$ b) $\Psi \neq 0$

D'après l'équation (5-6), on voit que si l'on connaît ν et E , il suffit de mesurer $\varepsilon_{\phi\psi}$ pour deux valeurs de ψ pour déterminer σ_{ϕ} , et la mesure de $\varepsilon_{\phi\psi}$ revient à la mesure des distances interréticulaires.

Quand $\psi = 0$ figure(5-6), la déformation normale à la surface de l'échantillon est égale à

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

Si $\psi = 0$, d'après (5-6), on a aussi:

$$\varepsilon_{\perp} = -\nu/E (\sigma_1 + \sigma_2)$$

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

$$\sigma_{\phi} = (\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp}) [E/(1 + \nu)] [1/\sin^2\phi] \quad (5-9)$$

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

d'où:

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

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

$$\varepsilon_{\phi\Psi} - \varepsilon_{\perp} = (d_{\phi} - d_{\perp}) / d_{\perp} \quad (5-10)$$

En combinant (5-7) et (5-8), il vient :

$$\sigma_{\phi} = \frac{(d_{\Psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} \frac{E}{\sin^2\Psi} \frac{1}{(1+\nu)} \quad (5-11)$$

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

Relation avec les angles de diffraction θ :

On utilise la relation de **Bragg** : $\Delta d/d = -\cotg\theta\Delta\theta$

Au point de vue mesure, c'est plutôt l'angle 2θ qui est déterminé, si bien que l'on utilise la relation:

$$\Delta d/d = -\cotg\theta \Delta(2\theta)/2 \quad (5-12)$$

On peut écrire que:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{(d_{\Psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} = -\cotg\theta \frac{(2\theta_{\Psi} - 2\theta_{\perp})}{2}$$

On considère en général que $\cotg\theta$ est constant et on choisit la valeur de $\cotg\theta_{\perp}$.

Il vient donc à partir de l'équation (5-9), en exprimant θ en degrés:

$$\sigma_{\phi} = (2\theta_{\perp} - 2\theta_{\psi}) \frac{\cot g\theta}{2} \frac{E}{(1+\nu)} \frac{1}{\sin^2 \Psi} \frac{\pi}{180} \quad (5-13)$$

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

V-3-4- Principe de mesures:

D'après l'équation $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2 \psi)$, il est possible de déterminer la position des pics de diffraction d'une même famille $\{ hkl \}$ en fonction de l'angle ψ qui est l'angle que fait la normale à la surface de la pièce, avec la normale aux plans diffractants figure(5-7).

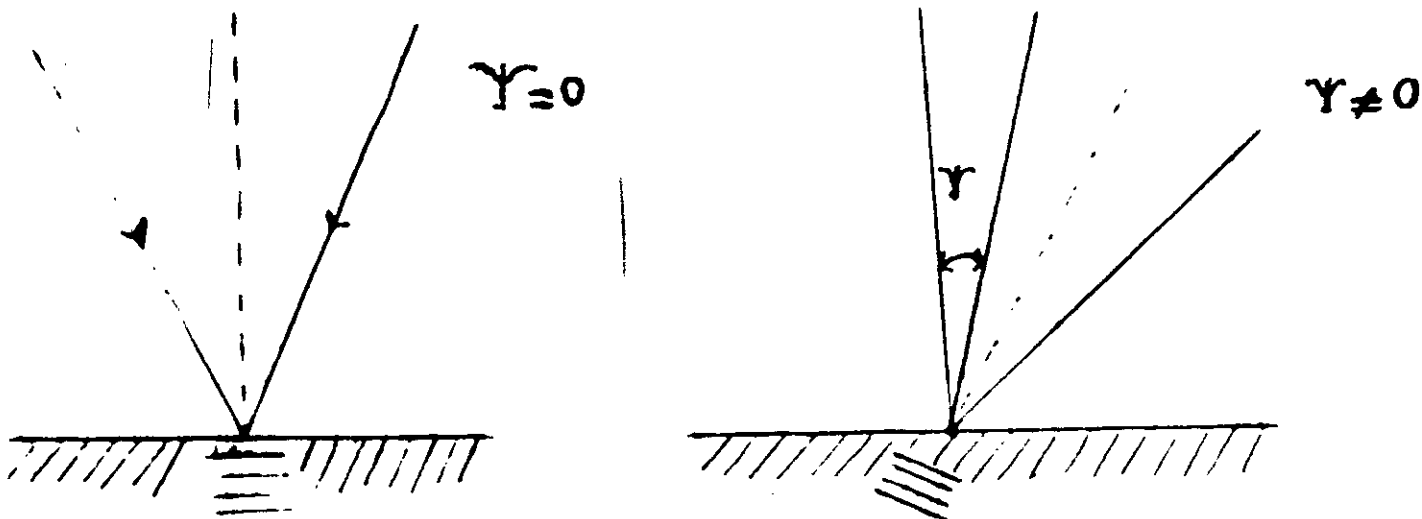


fig5-7: Angle ψ .

La méthode consiste à établir avec une précision suffisante le diagramme en $\sin^2 \psi$, en mesurant pour plusieurs valeurs de l'angle ψ figure(5-8), les valeurs des déformations $\varepsilon_{\phi\psi}$.

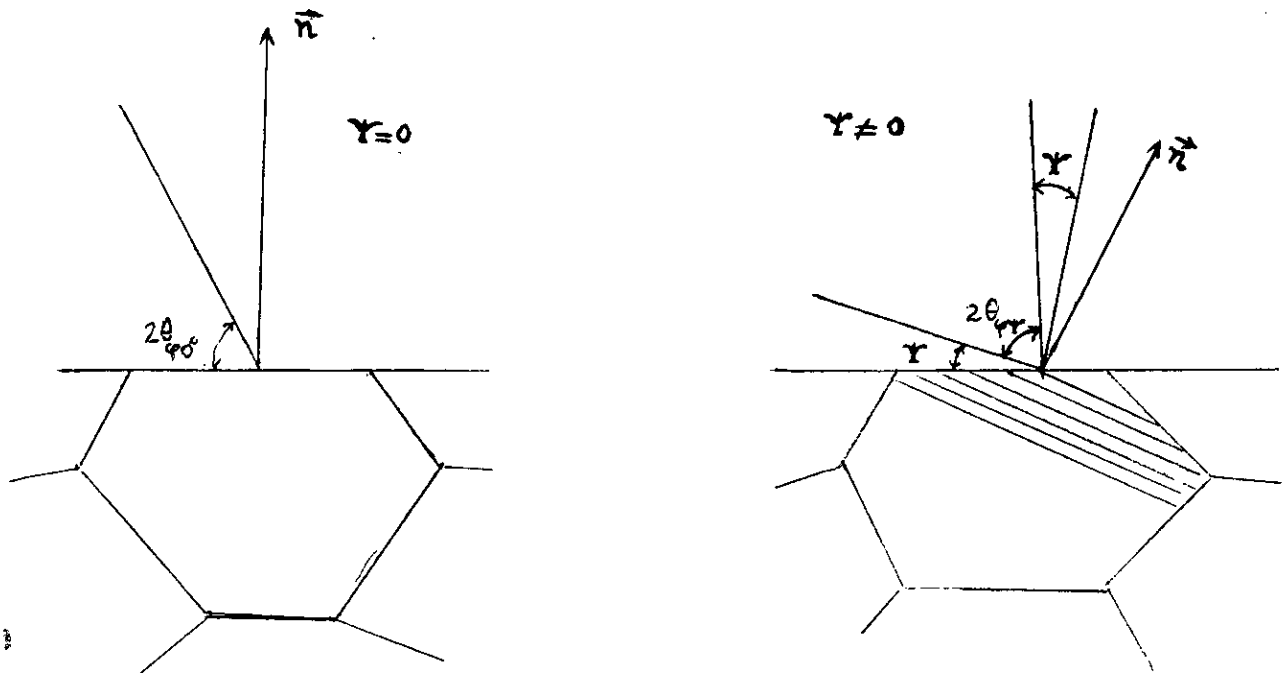


fig5-8: Diffraction à $\psi = 0$ et $\psi \neq 0$.

Si l'on connaît la valeur de S_2 pour le matériau considéré, le diagramme $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ permet de déterminer σ_{ϕ} . Théoriquement il suffit de choisir deux valeurs de l'angle ψ (généralement $0^\circ \leq \psi \leq 45^\circ$).

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

V-3-5- Méthodes de détermination de σ_{ϕ} :

a) Méthode de double exposition:

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

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

où:

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

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

Une méthode plus précise revient à augmenter le nombre d'angles ψ , de telle sorte que les valeurs de $\sin^2\psi$ soient également réparties. On se réfère à l'équation de base (5-6):

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

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

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

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

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

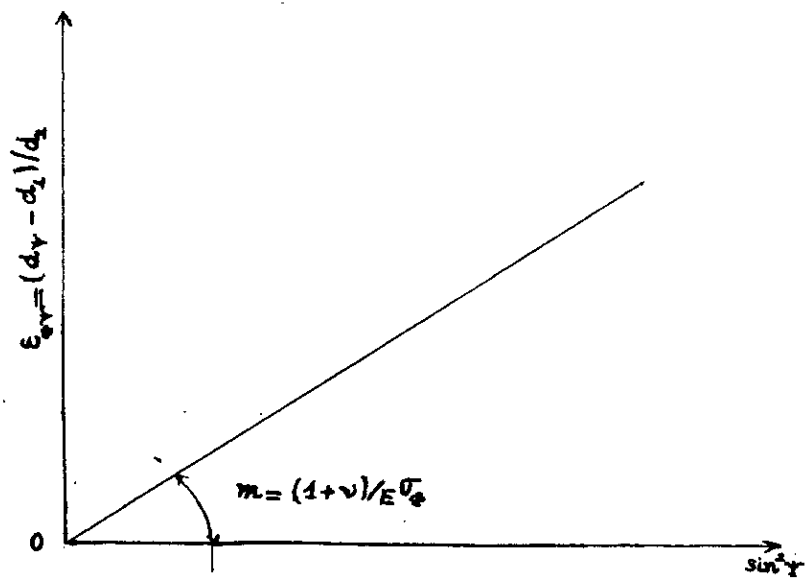


fig5-9: $\varepsilon_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$

Notons que:

- Une déformation nulle a lieu pour un angle ψ tel que

$$\sin^2 \Psi = \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)}{\sigma_\phi} \left(\frac{\nu}{1 + \nu} \right)$$

- Les valeurs de déformation devront être reportées en ordonnées sont $[(d_\psi - d_0)/d_0]$, c'est à dire que l'on fait référence à un état sans contrainte qu'il est difficile d'obtenir.

- Au lieu d'utiliser l'équation (5-6), on utilise l'équation (5-9) qui suppose que d_\perp est peu différent de d_0 . Il vient alors:

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

En portant graphiquement $(\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_\perp)$ en fonction de $\sin^2 \psi$, on obtient comme dans le cas précédent une droite de pente $m = (1 + \nu)/E \cdot \sigma_\phi$ mais passant par l'origine figure(5-10). Cette deuxième méthode qui permet de ne pas déterminer d_0 est la méthode couramment employée.

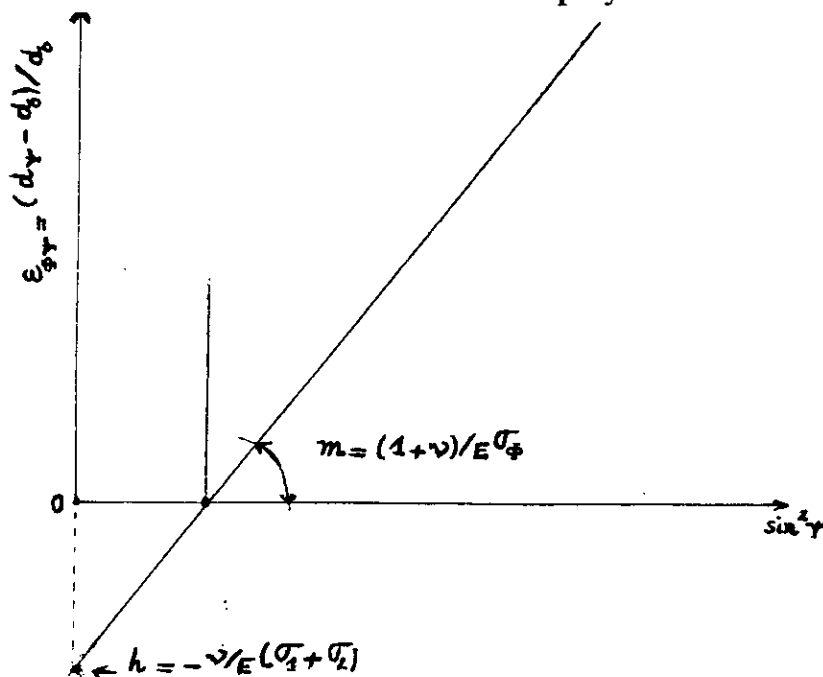


fig5-10: $(\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_\perp) = f(\sin^2 \psi)$

N.B.: On porte en ordonnée plus généralement le angles des pics de diffraction suivant l'équation (5-13):

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

Dans ce cas

$$\sigma_{\phi} \approx K_1 \cdot \text{« pente en degrés } 2\theta \text{ »}$$

avec

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

V-3-6- Limitation de la méthode:

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

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

V-3-7- Conditions opératoires:

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

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

- Montage de type Ω , automatique en ψ et ϕ .
- Générateur réglé sur **20-30KV** et **30mA**.

- Raie K_α du rayonnement du chrome.
- Filtre arrière de vanadium devant le détecteur linéaire.
- Famille de plans diffractants $\{211\}$, angle de diffraction $2\theta \approx 156^\circ$.
- $\frac{1}{2} S_2 = 6,19.10^6 \text{ MPa}^{-1}$, $S_1 = -1,43.10^6 \text{ MPa}^{-1}$.
- 9 angle ψ avec des oscillations de $\pm 3^\circ$.
- 30-60 secondes d'acquisition par pic (sauf à l'extrême surface où le temps d'acquisition par pic pouvait être de 300 à 600 secondes).
- Collimateur donnant une tâche de 3 mm de diamètre sur l'éprouvette.

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

V-4- Analyse des élargissements des profils de diffraction:

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

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

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

VI-1- Aciers étudiés:

Deux aciers ayant des teneurs en carbone à peu près comparables, type **35CD4** et **30CD12**, ont été choisis pour le traitement de nitruration. Ces aciers ont été sélectionnés parmi les nuances les plus usitées dans la fabrication des pièces mécaniques. Leurs compositions chimiques sont regroupées dans le tableau suivant:

<i>m%</i>	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V
35CD4	0.35	0.39	0.62	0.007	0.007	1.1	0.27	0.23	--
30CD12	0.32	0.29	0.63	0.005	0.01	3.0	0.17	0.43	--

VI-1-1- Gamme des traitements thermique utilisés:

La nitruration choisie est une nitruration appartenant à la gamme industrielle des nitrurations de l'entreprise Française **Aubert-Duval**. Elle est d'une seule température **510°C** et d'une durée de **35** heures avec un taux de dissociation de **10 à 15%**.

L'austénitisation a été effectuée dans un four à bain de sels de chauffe, la composition des sels de chauffe a été par rapport au diagramme de chauffe.

La composition retenue est la suivante:



pour une température de travail de **1200°C**. Les revenus ont été, pour leur part, effectués dans un four sous air.

Nous avons fait varier un paramètre de revenu, la température, afin d'en étudier succinctement les influences sur la dureté, sur l'épaisseur de la couche nitrurée et sur la microstructure.

Le choix des traitements thermiques est donné dans le tableau suivant:

Type d'aciers	$T_a(C^\circ)$	$t_a(mn)$	R	$T_r(C^\circ)$	$t_r(mn)$
<i>35CD4</i>	850	60	huile	600(A) 650(B) 680(C)	180
<i>30CD12</i>	885	60	huile	600(A) 650(B) 680(C)	180

avec $T_a = AC_3 + 50^\circ C$ (température d'austénisation)
 R = type de refroidissement pour la trempe.
 T_r = température de revenu.
 t_r = temps de maintien pendant l'austénisation.

Les échantillons de type *A* ont subi un revenu à $600^\circ C$.
 Les échantillons de type *B* ont subi un revenu à $650^\circ C$.
 Les échantillons de type *C* ont subi un revenu à $680^\circ C$.

En comparant les résultats obtenus avec les nuances d'aciers *35CD4* et *30CD12*, on fait ressortir essentiellement l'influence de l'élément chrome.

VI-1-2- Etude métallurgique:

VI-1-2-1- Etude microstructurale des couches formées:

Les micrographies optiques des figures (6-1), (6-2), (6-3) et des figures (6-4), (6-5), (6-6) respectivement sont effectuées sur des sections droites des échantillons d'aciers *35CD4* et *30CD12*. Ces micrographies montrent la profonde modification microstructurale de la zone superficielle des pièces traitées.

La structure de la zone nitrurée correspond à celle qui est prévisible:

- La zone du coeur du matériau non affectée par le traitement de nitruration.
- Une zone intermédiaire, noircie par une attaque au Nital 4% (96 ml d'alcool éthylique + 4 ml d'acide nitrique).
- Une zone extérieure fine (quelques dizaines de μm) non attaquée par le Nital.

a) *Le matériau de base:*

La zone interne, non affectée par la nitruration, présente dans les aciers **35CD4** et **30CD12** une structure typique de trempe et revenu. La structure est aciculaire et fait rappeler les aiguilles de la phase martensitique. Un fin liseré sombre marque les anciens grains austénitiques.

b) *La couche de diffusion:*

La zone intermédiaire qui s'étend sur quelques centaines de μm est appelée couche de diffusion. Elle apparaît bien dans les deux types d'aciers **35CD4** et **30CD12**. Après une attaque au Nital (4%), on peut remarquer la formation du nitruire γ' dans les anciens joints de grains austénitiques. La formation des nitrures dans les aciers **35CD4** et **30CD12** est beaucoup marquée où les grains peuvent être complètement isolés du reste du matériau.

c) *La couche de combinaison:*

La couche blanche externe, présente un aspect différent selon la composition chimique de l'acier. La transition entre la couche de diffusion et la couche de combinaison est nette. Par endroits, la couche de nitrures projette des ramifications vers l'intérieur de la zone de diffusion. Elle semble relativement dense malgré une très légère porosité superficielle. Certains auteurs [51] attribuent l'existence de cette porosité à la formation d'azote moléculaire dans les atmosphères de *Cottrell* près des dislocations. Les pressions atteintes peuvent être importantes et ainsi provoquent l'apparition des pores.

Les auteurs *Glushchenko et al* [36] observent que la présence des éléments chrome et molybdène réduit la porosité des couches de combinaison. Les couches de combinaison sont extrêmement fragiles. Cette cohésion se

produit généralement à l'intérieur de la couche approximativement au niveau de la transition zone poreuse - zone compacte.

d) Etude métallographique des alliages binaires Fe:Cr:

On a envisagé en parallèle une étude sur la nitruration d'alliages synthétiques binaires en vue de préciser le rôle de chaque élément d'alliage présent dans nos aciers industriels. L'élément chrome est un élément principal dans ces aciers, connu pour son rôle durcissant et nitrurigène, et nous avons alors dirigé notre étude vers celle des alliages binaires Fe-Cr avec des teneurs en chrome croissantes 1,2 et 5% en masse respectivement.

La figure (6-7) montre une observation au microscope électronique à balayage de l'alliage Fe-Cr à 2%, elle met en évidence la porosité de la couche de combinaison comme l'atteste les auteurs *Mridha* et *Jack* [54]. Ce fait est attribué à la formation d'azote moléculaire piégé dans les atmosphères de *Cottrell* [51].

La figure (6-8) montre le front de diffusion de l'alliage binaire Fe-Cr à 5% , qui marque la transition entre la couche poreuse et la couche compacte. La profondeur de la couche de diffusion suit une loi d'allure parabolique [17].

La figure(6-9) montre une micrographie optique de l'alliage Fe-Cr à 1% où l'on peut remarquer les grandes et les petites lamelles qui correspondent respectivement aux phases γ' : $(\text{Fe-Cr})_4\text{N}$ et α'' (Fe_{16}N_2) de nature métastable[44], qui précipitent entre les lamelles de la phase γ' . La phase α'' germe sur les dislocations introduites par l'existence du profil de concentration d'azote.

Les micrographies optiques des figures (6-10) et (6-11) d'alliages Fe-Cr à 2 et 5% , exhibent un fin réseau de nitrures de chrome (CrN) qui est d'autant plus dense que la teneur en chrome augmente.

D'après *Jack*[5], la phase CrN cristallise dans le système cubique à faces centrées (CFC) et précipite sous forme de plaquettes très cohérentes avec la matrice, d'épaisseur de quelques plans atomiques, localisés sur les plans denses de la ferrite $\{100\}$ et satisfont la relation de *Baker-Nutting*:

$$(001)_\alpha // (001)_{\text{CrN}} : [100]_\alpha // [110]_{\text{CrN}}$$

Ce résultat a été obtenu en utilisant la microscopie électronique à transmission.

VI-1-3- Analyse diffractométrique aux rayons X:

L'identification des phases formées a été réalisée à l'aide d'un goniomètre à compteur type « *D500 SIEMENS* » où on peut collecter simultanément les rayons X diffractés par l'échantillon sur un angle assez large 155° , dans le cas présent.

L'analyse diffractométrique a été effectuée en utilisant la raie K_{α} , de l'élément chrome, ($\lambda K_{\alpha}(Cr) = 2,62694^\circ$). Les phases présentes ont été identifiées ainsi que leurs proportions.

VI-1-4- Microscopie électronique à balayage:

Un microscope électronique à balayage type « *PHILIPS SEM 505* » a été utilisé en vue d'obtenir des images modulées par électrons secondaires (contraste topographique) ou par électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique).

Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les observations micrographiques.

VI-1-5- Mesure de microdureté:

Les filiations de microdureté ont été effectués en utilisant un microduramètre type « *LEITZ DURIMET* » équipé d'un indentateur *Vickers* sous une charge de *200gr*.

VI-1-6- Analyse chimique de la couche de combinaison:

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

VI-2- Essais Mécaniques:

VI-2-1- Allure des profils de microdureté:

Les figures (6-12) et (6-13) montrent l'évolution des profils de microdureté en fonction de la profondeur des aciers **35CD4** et **30CD12** respectivement. On remarque que les profils de microdureté ont tous une allure quasi-identique quelle que soit la température de revenu, on distingue donc trois zones de caractéristiques différentes:

- La zone du coeur du matériau non affectée par la nitruration. Sa dureté est constante et dépend de la composition de l'acier et du traitement thermique avant nitruration.

Dans notre cas, après les traitements de trempes et revenus aux températures de **600°C**, **650°C** et **680°C** pendant une durée de trois heures, les résultats de microduretés à coeur sont regroupés dans le tableau suivant:

Type d'acier	HV à coeur(600°C)	HV à coeur(650°C)	HV à coeur(680°C)
35CD4	300	260	235
30CD12	303	258	235

- Une zone intermédiaire où la dureté augmente plus ou moins rapidement lorsque l'on s'approche de la surface de la pièce.

- Une zone superficielle où l'on observe une saturation de la dureté du matériau, elle est maximale et n'évolue plus jusqu'à la surface de la pièce.

Les résultats de microduretés en surface sont représentés dans le tableau suivant:

Type d'acier	HV en surface(600°C)	HV en surface(650°C)	HV en surface(680°C)
35CD4	870	860	770
30CD12	1010	927	902

Le phénomène de durcissement structural observé au cours de la nitruration des aciers alliés est bien connu.

Dans le cas des aciers alliés au chrome-molybdène, l'affinité de l'azote pour le chrome provoque la précipitation cohérente de nitrures de chrome CrN de structure cubique à face centrée qui, en s'opposant au mouvement des dislocation, provoque un durcissement important du matériau.

Le molybdène contenu dans l'acier *30CD12* n'intervient pas dans le durcissement parce que d'une part sa teneur est faible (0.23% en masse) et que d'autre part, à la température de $510^{\circ}C$, le nitrure du chrome (CrN) est beaucoup plus stable que le nitrure du molybdène Mo_2N [37].

Il en résulte donc un durcissement structural plus important dans le cas de l'acier *30CD12* [52].

VI-2-2- Analyse des contraintes résiduelles:

VI-2-2-1- Mesure des contraintes résiduelles de nitruration par diffraction des rayons X:

Elle nous permet de réaliser les profils des contraintes résiduelles de compression.

On accède aux couches successives par polissage électrochimique en travaillant par passes de 5, 10, 20, 30 et 40 μm selon la profondeur à laquelle on se situe et selon l'état considéré. Cet enlèvement de matière a été contrôlé à l'aide d'un comparateur micrométrique venant palper la surface polie et il faut rappeler que la dissolution électrochimique est une technique qui n'introduit pas de contraintes [4]. Les conditions opératoires de cette dissolution étaient les suivantes:

Appareillage:

- banc de polissage électrolytique **STRUERS (POLECTROL)**
- Electrolyte de composition suivante [39]:
 - Alcool méthylique (66%)
 - Acide sulfurique (22%)
 - Glycérol (12%)
 - Densité de courant $\approx 40 \text{ A/dm}^2$
 - Surface usinée $\approx 20 \times 15 \text{ mm}^2$
 - Vitesse d'érosion = 4 à 5 $\mu\text{m/mn}$

Les conditions de diffraction sont résumées dans le tableau

Montage	Ω
Détecteur linéaire	
Tension (KV)	20
Intensité (mA)	20
Plans diffractants	Ferrite {211}
Anode	Chrome
2θ (°)	155
L'angle Ψ	9
Oscillation Ψ (°)	± 3
Temps d'acquisition (s)	90

Il faut noter que le fait d'enlever de la matière dans le but d'accéder au point de mesure provoque une relaxation de contraintes dont il faut tenir compte afin de corriger le profil contrainte-profondeur de ces effets, une méthode de correction dite « Méthode de *Moore* et *Evans*[50] » a été utilisée. Le principe de calcul a été défini par ces derniers, *Castex* [1] l'a amélioré en prenant en compte la géométrie de la zone polie.

D'un point de vue de la fiabilité des mesures, il est difficile de calculer la précision expérimentale de cette technique d'analyse.

En effet, la précision de la détermination de la position d'un pic de diffraction dépend de la forme du pic, de son intensité, de la largeur, autant de paramètres qui varient constamment dans des proportions assez grandes.

VI-2-2-2- Etude des profils de contraintes:

Les figures (6-14) et (6-15) représentent les profils des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur de nitruration pour les trois températures de revenu 600°C , 650°C et 680°C .

VI-2-2-3- Répartition des contraintes dans l'épaisseur des couches nitrurées:

Dans la couche de combinaison, il existe un gradient de contrainte, allié à la fragilité intrinsèque de nitrures. Le champ de contraintes, qui règne dans la zone superficielle des deux échantillons d'aciers *35CD4* et *30CD12*, est fortement perturbé par le traitement de nitruration.

Pour l'acier *35CD4*, d'après la figure(6-14), à partir d'une légère tension à coeur du matériau, le niveau de compression augmente brutalement pour se stabiliser environ à (-516 MPa), pour un revenu de 600°C jusqu'à quelques dizaines de micromètres sous la surface où il y a une mise en tension qui est due aux phénomènes de relaxation de contraintes à l'échelle du réseau cristallin de la maille ferritique liée à la plastification des zones entourant les précipités et qui se traduit par une perte de cohérence entre les précipités en croissance et la matrice ferritique.

On retrouve les mêmes conclusions pour les températures de revenu 650°C et 680°C .

Pour l'acier *30CD12*, d'après la figure(6-15), on observe une mise en compression plus importante en proche surface relativement à l'acier *35CD4*, qui est due à une précipitation plus importante de nitrures d'éléments d'alliage. La valeur de la contrainte maximale atteinte est de (-528 MPa) pour un revenu de 600°C et de (-485 MPa) et (-470 MPa) respectivement pour des revenus de 650°C et 680°C .

On peut noter que lorsque la température de revenu augmente il y a une diminution de la valeur de la contrainte maximale de compression; ce qui est attribuée aux phénomènes de relaxation de contraintes due à l'augmentation de la température de revenu.

Certains auteurs [40] attribuent la diminution des contraintes à la surface de la pièce, à des phénomènes de relaxation de contraintes (réduction de l'énergie stockée dans l'échantillon) et les précipités cohérents sont remplacés par des précipités de forme lamellaire et, simultanément, la saturation en azote de la matrice ferritique diminue.

William [41] attribue l'origine de la relaxation des contraintes à une précipitation discontinue des nitrures de chrome type *CrN*.

On peut représenter les valeurs des contraintes maximales de compression dans le tableau récapitulatif suivant:

Type d'acier	600°C	650°C	680°C
35CD4	-516MPa	-390MPa	-350MPa
30CD12	-528MPa	-485MPa	-470MPa

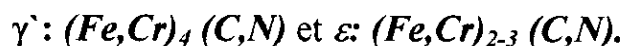
VI-2-3- Analyse des phases par diffraction X:

Les figures (6-16), (6-17), (6-18) et (6-19), (6-20) et (6-21) respectivement présentent des allures quasi-identiques quelle que soit la température de revenu.

On remarque que lorsque la température de revenu augmente, l'épaisseur de la couche compacte augmente également et on retrouve de même certaines phases à plus grandes profondeurs de nitruration.

Pour l'acier **35CD4**, en plus des carbures, on est en présence des phases γ' , ε et la phase α où l'on observe une répartition des phases constituée de la succession de phases: $\varepsilon/\gamma'/(α +carbures)$. Certaines zones du matériau se trouvent en sursaturation en azote, ceci étant dû aux différences de solubilités de l'azote dans les diverses phases.

Le chrome a un rôle bien connu de générateur de nitrures et il provoque une précipitation de nitrures types (CrN) dans la couche de diffusion et se trouve en substitution dans les carbonitrures de fer de la couche de combinaison



Confente [42] met en évidence que dans des conditions de traitements données, la teneur en chrome a une influence sur l'épaisseur de la couche γ' [celle-ci pouvant disparaître pour des teneurs supérieures à 1% en poids] c'est à dire sur la cinétique de croissance des couches nitrurées, mais il ne semble pas que le chrome ait un effet sur la morphologie des couches.

Le carbone présent dans l'acier ralentit la cinétique de nitruration [13].

Le molybdène contenu dans l'acier **35CD4** a une teneur très faible (0.23% en poids), à la température de nitruration $510^{\circ}C$, le nitrure de chrome CrN est beaucoup plus stable que le nitrure Mo_2N [37] dont l'existence n'a pu être confirmée par la diffractométrie X des phases à cause probablement de sa très faible fraction volumique.

Pour l'acier **30CD12**, la fraction volumique du nitrure CrN est plus importante dans la couche nitrurée compte tenu de la teneur élevée du chrome (3% en masse); ce qui constitue une entrave à la diffusion d'azote comparativement à l'acier **35CD4**.

La précipitation des nitrures type CrN a été également observée dans le cas de la nitruration d'alliages binaires *Jack* [7].

En outre, il a été montré dans le cas d'alliages binaires $Fe-M$ où ($M = Ti, V$ ou Cr), *Jack* [6], qu'il y avait apparition de groupements d'atomes type *Guinier-Preston* antérieurement à la précipitation des nitrures. Cependant ce résultat a été controversé dans certains travaux trouvés dans la littérature.

Pour l'acier *30CD12*, les phases ϵ et γ' ne sont pas détectées au delà d'une profondeur nitrurée de $50\mu m$ à partir de laquelle il y a constitution d'un très fin réseau de nitrures qui bloque la diffusion d'azote.

VI-2-3-1- Phases présentes dans la couche nitrurée

Les figures (6-22) et (6-23) montrent les spectres de diffraction α , qui permettent de prévoir les phases présentes dans la couche nitrurée, qui étaient prévisibles à partir du diagramme d'équilibre de phases. Ils montrent l'existence des pics de diffraction des nitrures de Fer ($Fe_{2-3}N$) diffractant suivant les plans cristallographiques $\{112\}$ et $\{200\}$ respectivement et on détecte évidemment la phase α suivant le plan cristallographique $\{200\}$ ainsi que la mise en évidence du nitrure de chrome type (CrN) diffractant selon le plan $\{311\}$. Ces mêmes phases ont été observées dans les aciers *35CD4* et *30CD12*.

En outre, la méthode d'extraction des carbures par réplique a permis d'identifier les phases carbures suivantes: $FeC\{112\}$, $Fe_3C\{201\}$, $Cr_{23}C_6\{531\}$ et le carbure allié de *Hagg* $(Cr,Fe)_7C_3$ diffractant suivant le plan $\{403\}$.

VI-2-4- Analyse des courbes:

Largeurs intégrales-Profondeur nitrurée:

D'après diverse études [52] déjà entreprises sur les pics des largeurs intégrales, il s'avère qu'ils sont une indication des distances entre précipités.

Les figures (6-22) et (6-23) montrent que les pics des largeurs intégrales diminuent lorsque la température de revenu augmente ce qui est lié aux phénomènes de croissance et coalescence des précipités.

On note également un décalage vers le coeur de la pièce des profils de largeurs intégrales.

Tout comme l'évolution des profils de microdureté, cela indiquerait que le processus de diffusion continue pendant l'expérimentation ce qui nous permet d'affirmer la bonne corrélation entre les résultats des profils microduretés et ceux des largeurs intégrales.

Pour l'acier *35CD4*, la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic est de $2,8^\circ$ en surface traduisant une forte augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin du fer.

La formation des nitrures ϵ et γ' engendre en proche surface des dislocations qui sont à l'origine d'un arrangement des atomes d'azote dans le réseau de la maille ferritique.

-Dans la zone éloignée de la surface, la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage n'est pas encore apparue.

L'azote étant presque exclusivement en solution d'insertion, il provoque un durcissement de la matrice et mise en compression.

-On trouve ensuite une zone d'épaisseur relativement faible, dans laquelle on assiste au début de la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage; chaque précipité est entouré d'une zone plastifiée et fortement déformée. L'hétérogénéité des déformation dans la zone analysée provoque un élargissement du pic de déformation.

Les paliers observés sur les courbes (pics de largeurs intégrales-profondeur nitrurée) ne sont pas totalement horizontaux pour les deux nuances d'aciers *35CD4* et *30CD12* ce qui laisserait penser à la formation des nitrures entre les carbures (discontinuité des pics de largeurs intégrales). Ce phénomène est moindre pour la nuance d'acier *35CD4*. Enfin la zone superficielle est la plus perturbée. La précipitation est de plus en plus importante; les précipités déjà existants croissent. La contrainte limite du matériau est localement atteinte. La création des dislocations est très importante dans cette zone.

Il y a une forte précipitation de nitrures d'éléments d'alliage dans l'acier **30CD12** contrairement à l'acier **35CD4**.

La teneur en carbone intervient dans le phénomène de nitruration et on peut aisément conclure qu'il y a facilité de formation de nitrures dans une matrice ferritique moins riche en carbone car l'élément carbone gêne la diffusion d'azote.

La discontinuité des pics de largeurs intégrales est très manifeste pour l'acier **30CD12**; ce fait est la conséquence directe d'une très fine et homogène précipitation de nitrures de chrome (CrN) très stables thermodynamiquement. La diminution considérable des pics de largeurs intégrales à une profondeur de **150 μ m** conforte bien les résultats de microduretés.

VI-2-5- Analyse des courbes

Largeurs intégrales - microdureté

- Les figures (6-26) et (6-27) montrent l'évolution des pics de largeurs intégrales en fonction des microduretés.

L'examen des courbes Largeurs intégrales-microduretés permet de définir deux couches dans la couche durcie.

- Une première zone située à l'avant du front de diffusion. Dans cette zone, la dureté augmente sans variation de largeur de pic, c'est à dire sans précipitation. Cette zone subit donc un durcissement par une mise en solution solide d'insertion de l'azote dans le réseau du Fer. Cette solubilisation de l'azote permet de durcir le matériau jusqu'à **470 $HV_{0.2}$** pour l'acier **35CD4** et jusqu'à environ **610 $HV_{0.2}$** pour l'acier **30CD12**.

- Au delà, l'augmentation de la dureté ne peut se produire que si elle est accompagnée d'un élargissement du pic de diffraction; Cet élargissement est d'ailleurs proportionnel à l'augmentation de dureté.

Le coefficient de proportionnalité est plus faible dans le cas de l'acier **35CD4**.

Plusieurs remarques peuvent être d'ores et déjà dégagées. En effet, nous avons là une confirmation de ce qui laisserait entrevoir l'étude de la cinétique de précipitation.

La limite de 470 $HV_{0.2}$ dans le cas de l'acier *35CD4* représente une augmentation de dureté d'environ 150 unités *Vickers* par rapport au coeur.

Dans l'acier *30CD12*, cette augmentation de dureté est d'environ $\Delta = \underline{280}$ unité *Vickers*.

Ceci confirme l'existence à l'avant du front de diffusion d'une zone quasiment exempte de précipitation dont la progression est contrôlée par la diffusion.

VI-2-6- Analyse des courbes **contraintes résiduelles - microdureté**

Les figures (6-28) et (6-29) montrent l'évolution des contraintes résiduelles en fonction des microduretés.

La courbe (contraintes résiduelles - microduretés) permet de définir deux autres zones du matériau.

A partir du coeur du matériau, on trouve une zone dans laquelle, l'augmentation de la dureté est accompagnée d'une mise sous-compression du matériau.

Ensuite, vient une zone où le niveau de compression se stabilise, voire même diminuer, alors que la dureté continue d'augmenter.

Le niveau de saturation se trouve respectivement à *(-470 MPa)* et à *(-530 Mpa)*. La limite entre ces deux zones se situe vers 585 HV_{0,2} unité Vickers pour l'acier *35CD4* et vers 748 unité Vickers pour l'acier *30CD12*.

L'analyse de la courbe (contraintes résiduelles - microduretés) a donc permis de révéler l'existence de trois zones de caractéristiques différentes dans lesquelles les phénomènes qui apparaissent sont différents:

- Dans la zone la plus éloignée de la surface, la précipitation d'éléments d'alliage n'est pas encore apparue. L'azote est en majeure partie en solution solide d'insertion, il provoque à la fois un durcissement de la matrice et mise en compression.

- Il s'ensuit une zone d'épaisseur relativement faible, qui est le siège d'un début de précipitation des nitrures d'éléments d'alliages. Dans cette zone, le durcissement structural se substitue au durcissement par solution solide; la mise en compression se poursuit.

- En définitive, on trouve une zone superficielle très perturbée par la nitruration, qui est marquée par une précipitation de plus en plus importante; les précipités déjà existants croissent.

La croissance des précipités entraîne une plastification des zones entourant ces mêmes précipités qui est à l'origine d'une relaxation des contraintes qui tendraient à augmenter. On observe donc une saturation du niveau de contrainte; le niveau de compression n'évolue plus.

VI-3- Microanalyse de la couche nitrurée:

VI-3-1- Analyse chimique de la couche nitrurée:

L'analyse chimique a été utilisée pour la détermination des concentrations en carbone et azote. L'azote, dans une matrice ferritique, est un élément très difficile à doser. On a utilisé un microanalyseur à dispersion d'énergie *Link eX L-2* couplé à un microscope électronique à balayage. La tension d'accélération a été choisie de 20kV pour les éléments de masse atomique supérieure à celle du sodium et 8kV pour les autres. Les temps d'acquisition ont été choisis entre 200 et 300 secondes par spectre. La sensibilité de détection était de 135 eV avec un bruit de fond estimé à 50 eV .

Les échantillons utilisés ont été préparés minutieusement afin d'éviter toute pollution parasite de la surface lors de la mesure. Les échantillons polis n'ont pas été attaqués pour éviter les problèmes de passivation superficielle et de pollution par les résidus chimiques qui se seraient formés lors de l'attaque.

La méthode d'analyse de la couche nitrurée est donc basée sur l'utilisation d'un spectre résultant de la soustraction d'un spectre de référence obtenu à coeur de l'échantillon aux spectres obtenus pour chaque profondeur analysée. L'avantage de cette méthode est de nous affranchir des tracés éventuelles de pollution. La figure(6-30) montre l'existence des profils du carbone et de l'azote à une profondeur de $10\mu\text{m}$ sous la surface.

La figure (6-31) présente les profils de concentrations de l'azote à une profondeur nitrurée de $300\mu\text{m}$ de l'acier 35CD4.

VI-3-2- Eléments interstitiels: N, C, O

Pour l'acier 30CD12, à partir de la surface, la concentration d'azote diminue rapidement à l'intérieur de la couche de combinaison, se stabilise à un niveau relativement faible correspondant à la zone de diffusion.

L'étude du profil d'oxygène met en évidence deux phénomènes:

- Une pollution superficielle de l'échantillon correspondant approximativement à la zone poreuse de la couche de combinaison.

- Une décroissance lente et régulière de la concentration d'oxygène qui traduit qu'une diffusion d'oxygène s'est produite pendant le traitement. Ceci montre la présence d'oxygène résiduel dans l'atmosphère de traitement.

Le profil du carbone démontre l'existence d'une décarburation superficielle relativement marquée qui peut s'expliquer par la présence dans l'atmosphère de traitement, d'oxygène résiduel et d'oxygène résultant de la dissociation de l'ammoniac. L'une de ces deux espèces provoque une consommation de carbone à l'interface métal/gaz.

On remarque l'existence d'une augmentation locale plus ou moins intense de la teneur en carbone situé approximativement à l'interface γ'/α ceci peut s'expliquer par un rejet de carbone en avant du front de croissance de la couche de nitrure γ' . En effet, le diagramme ternaire (*Fe-C-N*) montre que la solubilité du carbone dans γ' est très faible ($< 0.27\%$ en poids).

La couche γ' progresse dans une matrice sorbitique formée de Fer α légèrement sursaturée et de carbures globulaires. La concentration moyenne en carbone (0.35% en poids pour la nuance *35CD4*, 0.3% pour la nuance *30CD12*) est assez importante et la dissolution de la matrice du fer α et des carbures dans le nitrure γ' ne peut se faire que si elle est accompagnée d'un rejet du carbone en avant du front de transformation. Ainsi, le carbone contre diffuse en présence de l'azote par suite de la substitution partielle de carbures par les nitrures d'éléments d'alliage.

VI-4- Méthode électrolytique d'extraction des carbures et nitrures:

L'identification de la nature cristalline des phases carbures et nitrures présents dans la couche nitrurée a été aussi effectuée par voie électrolytique.

Le montage utilisé est un montage électrochimique constitué de trois différentes électrodes, qui sont :

- Une électrode de référence au calomel ou électrode de référence.
- Une électrode qui suit les variations de potentiel.
- Une électrode qui suit les variations de courant.

Une solution organique d'attaque a été utilisée pour l'extraction de carbures et nitrures. Cette solution est filtrée avec un filtre de $0.2\mu\text{m}$.

La filtration a été effectuée sous vide en vue d'accélérer le processus de dissolution de carbures et nitrures.

Le résidu est ensuite récupéré et passé aux rayons x en utilisant un goniomètre type *SIEMENS* avec les conditions suivantes :

- anticathode en cuivre.
- Tension = 30kV .
- Angle minimal = 20° .
- Angle maximal = 135° .

Tout en effectuant un balayage systématique de 20° à 100° à raison d'une vitesse de $(0.5^\circ/\text{min})$.

L'avantage de cette méthode d'extraction par voie électrochimique est la possibilité d'identifier des précipités de tailles très réduites, c'est l'exemple du nitrure de chrome (CrN) qui a été bien identifié.

Cette méthode électrolytique a pu mettre en évidence un carbone type Fe_2C de nature métastable.

La stabilité des carbures dépend de la teneur en chrome. Dans les aciers *35CD4* et *30CD12*, la teneur en carbone est à peu près la même. En revanche, la teneur en chrome est élevée dans le cas de l'acier *30CD12*, il confère aux carbures type M_{23}C_6 une stabilité relative plus importante que dans le cas de l'acier *35CD4* car le chrome est un élément carburigène.

Le carbure de Hagg $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ allié au chrome se trouve en faible proportion dans les deux aciers *35CD4* et *30CD12*. Le nitrure de chrome (CrN) engendre une précipitation homogène et très fine dans le volume de la matrice ferritique de ces aciers dont l'extraction n'a été possible que par voie électrolytique.

Le modèle thermodynamique des sous-réseaux appliqué à nos deux aciers montre que le nitrure de chrome (CrN) est plus stable vis-à-vis des carbures alliés et la littérature corrobore ce résultat et elle montre que ce nitrure (CrN) est très stable à une température inférieure à $573^{\circ}C$ tandis que le nitrure de chrome (Cr_2N), n'existe que pour une teneur en chrome supérieure à 14% en poids dans les alliages binaires *Fe-Cr*, *Jack*. [6]

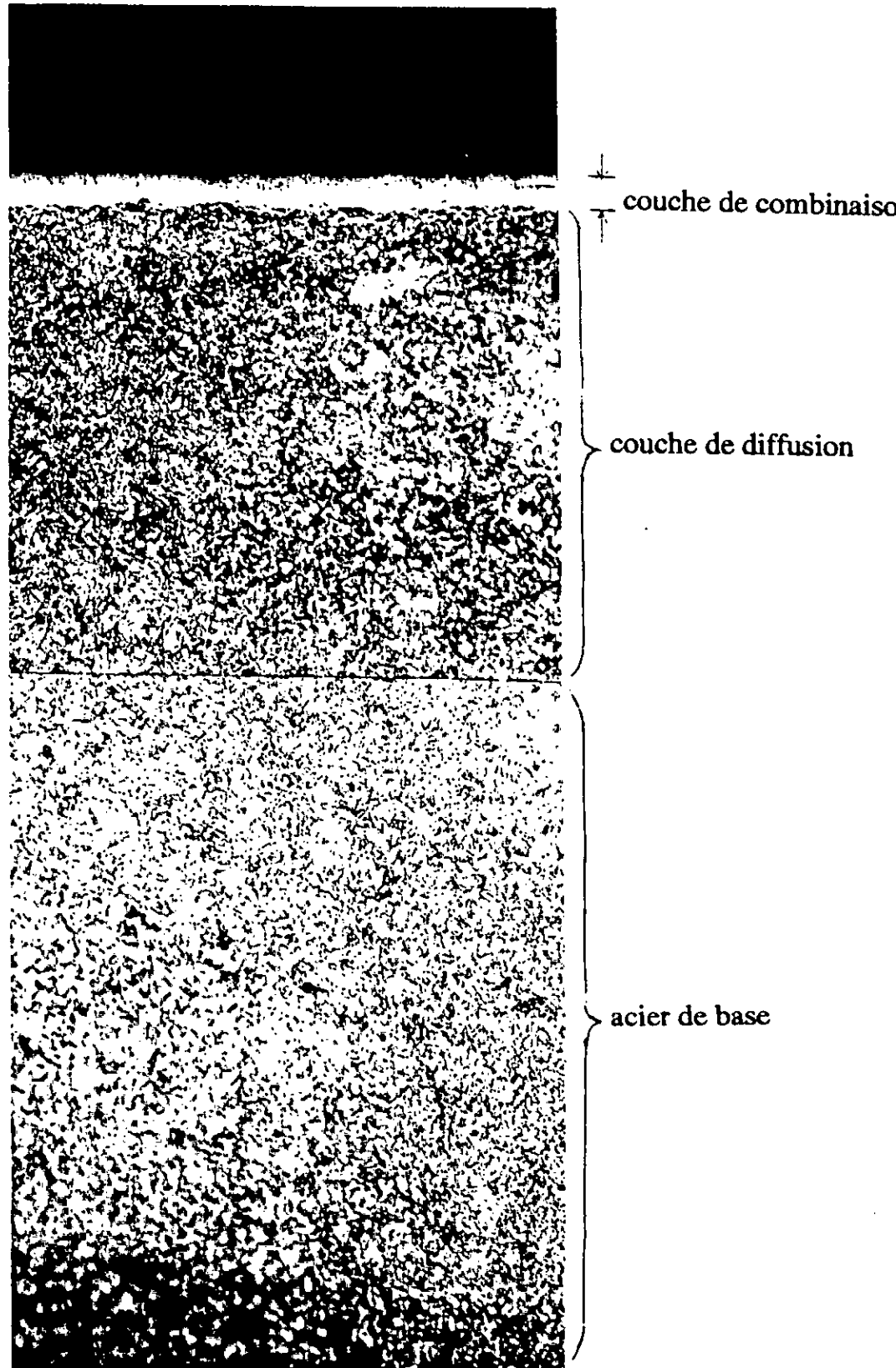


Fig6-1: Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier 35CD4 revenu à 680°C (3h) (x 320).

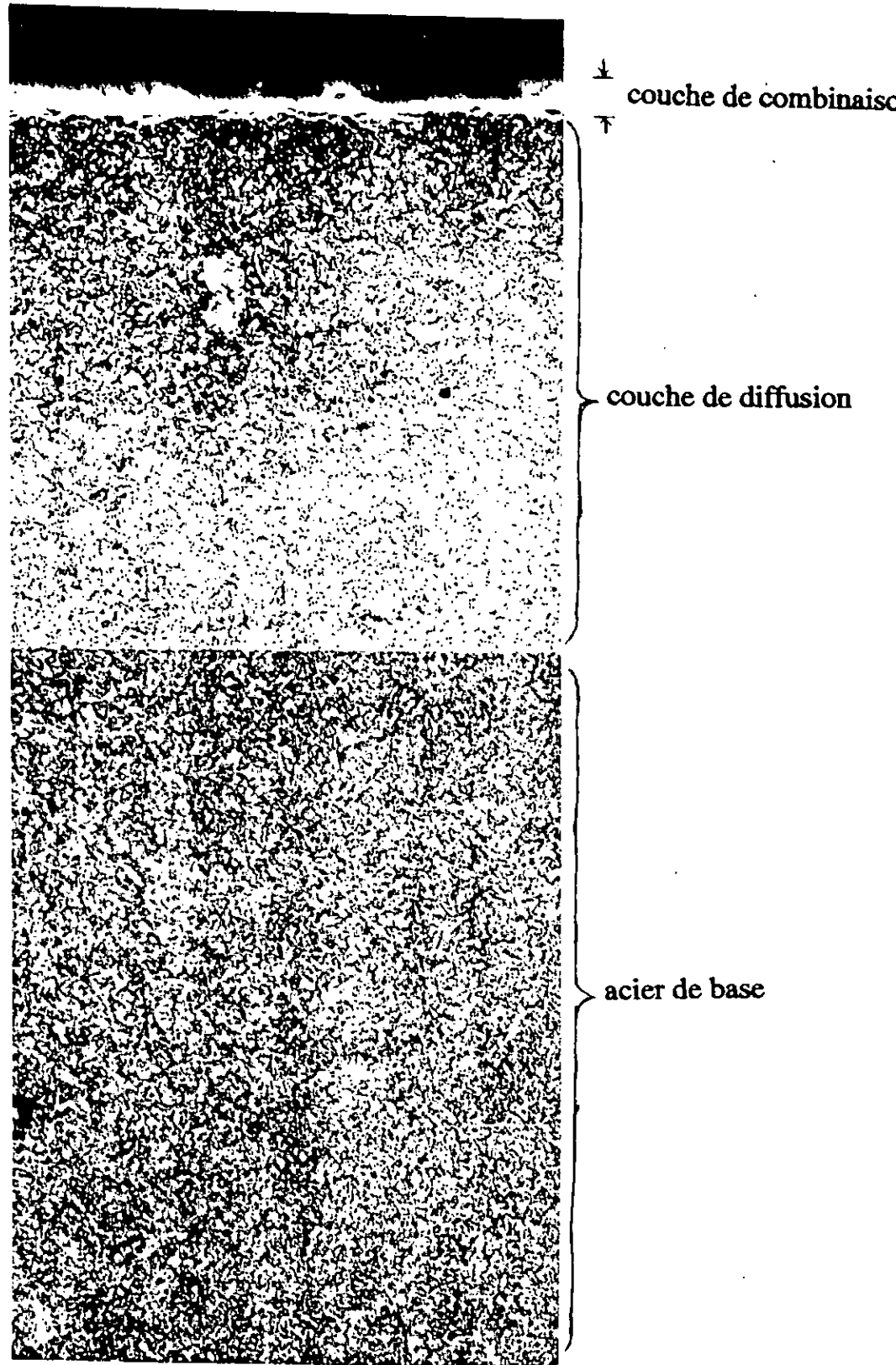


Fig6-2: Micrographie optique de la couche niturée de l'acier 35CD4 revenu à 600°C (3h) (x 320).

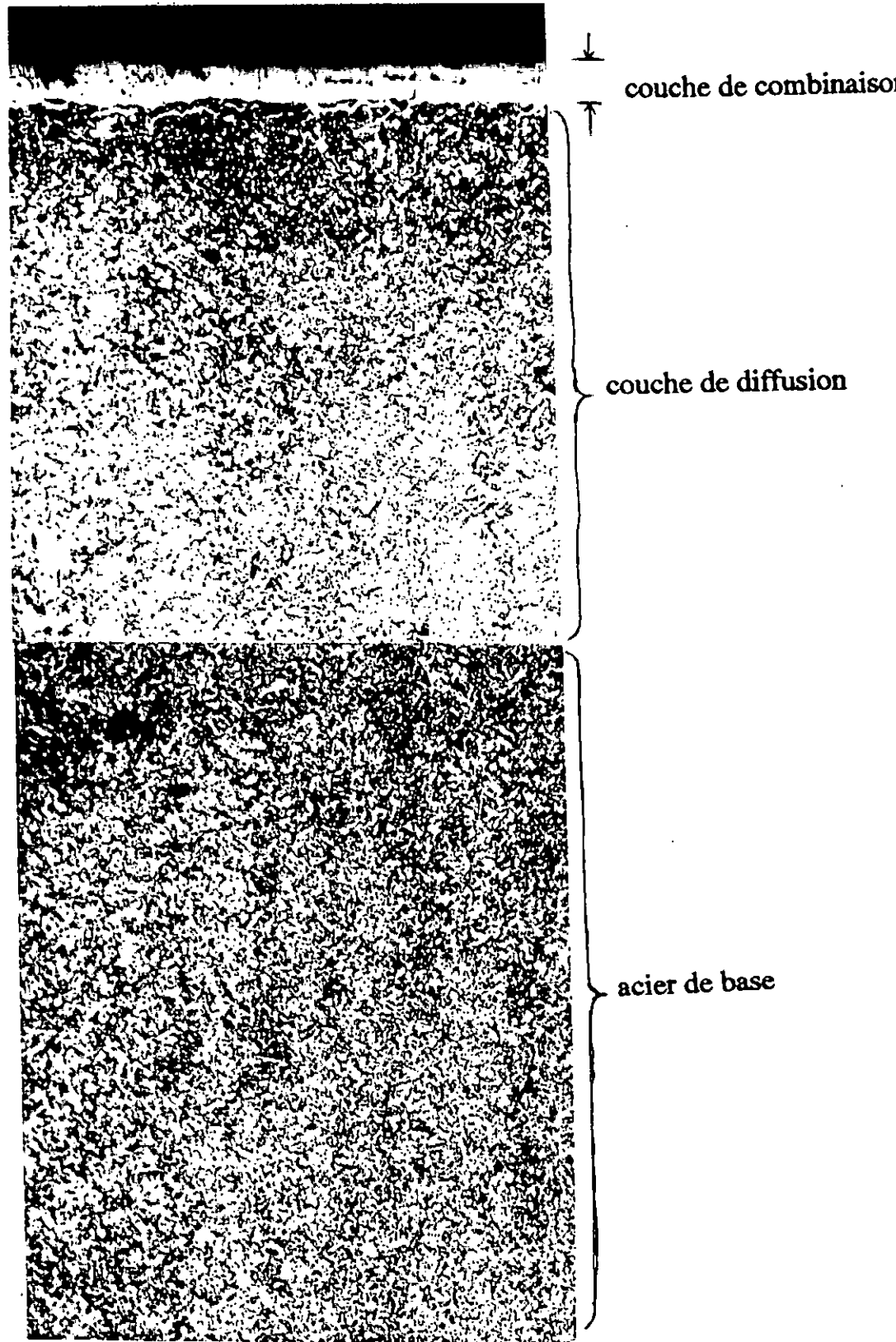


Fig6-3: Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier 35CD4 revenu à 650°C (3h) (x 320).

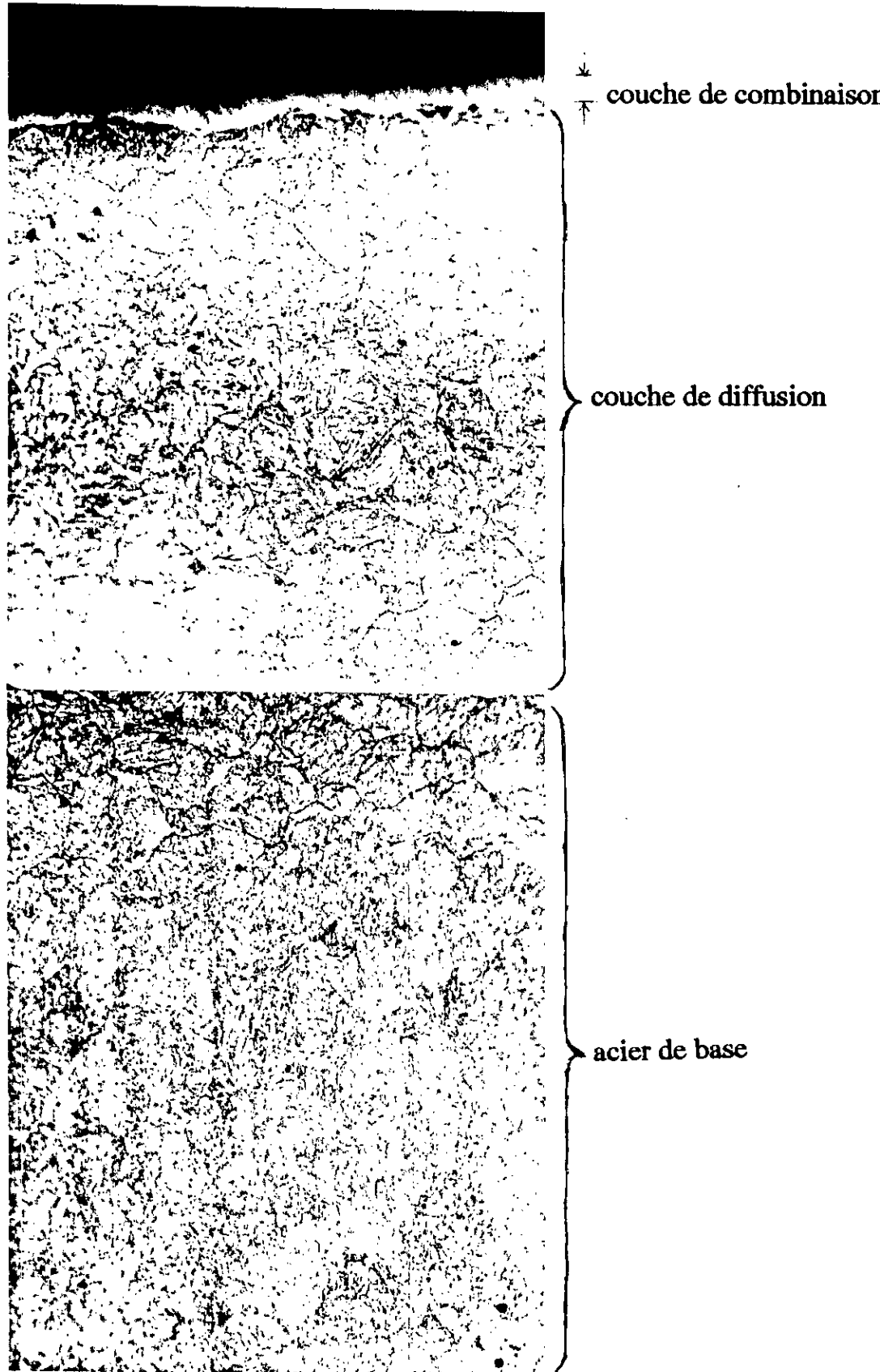


Fig6-4: Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier 30CD12 revenu à 600°C (3h) (x 320).

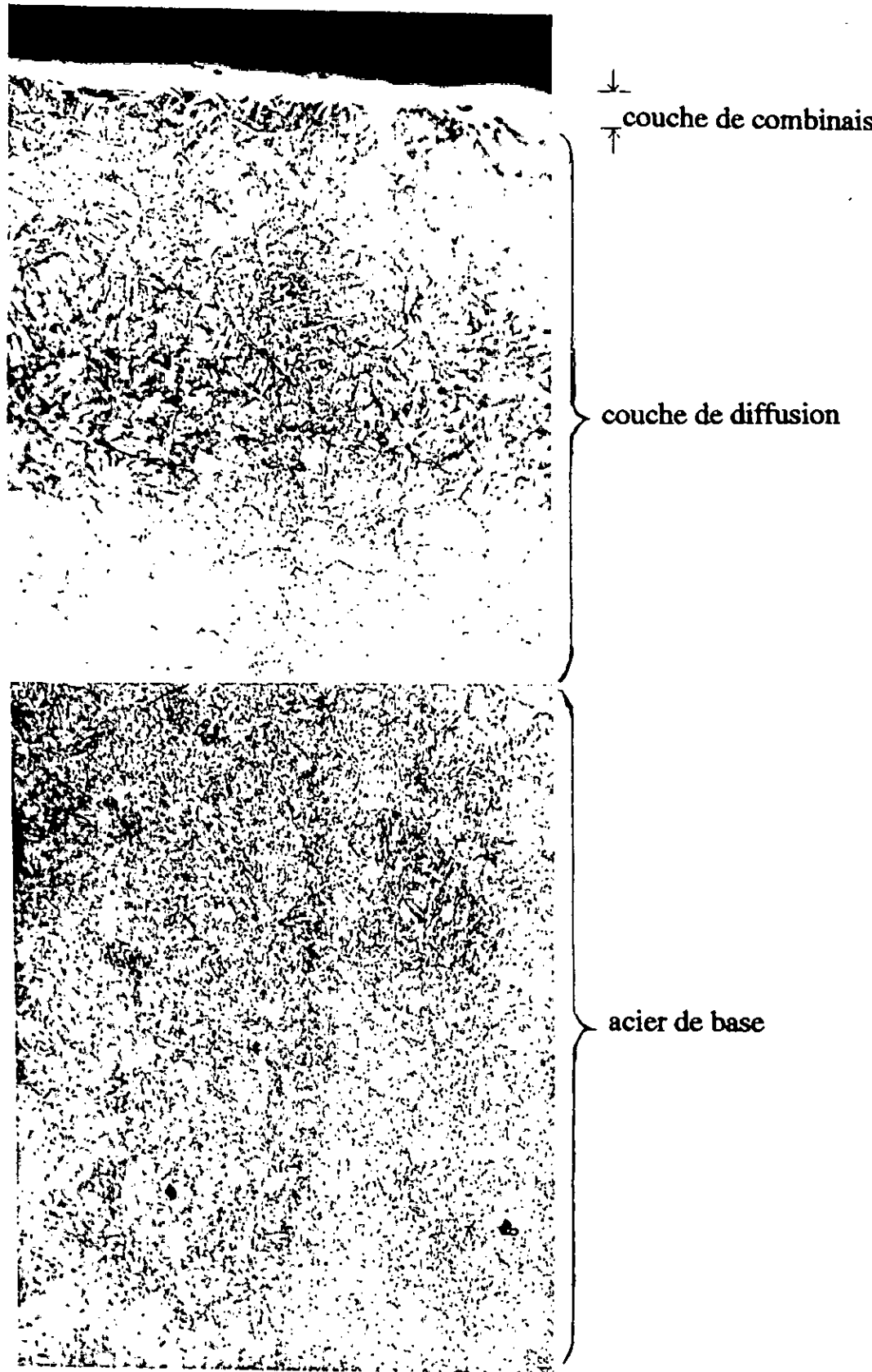


Fig6-5: Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier 30CD12 revenu à 650°C (3h) (x 320).

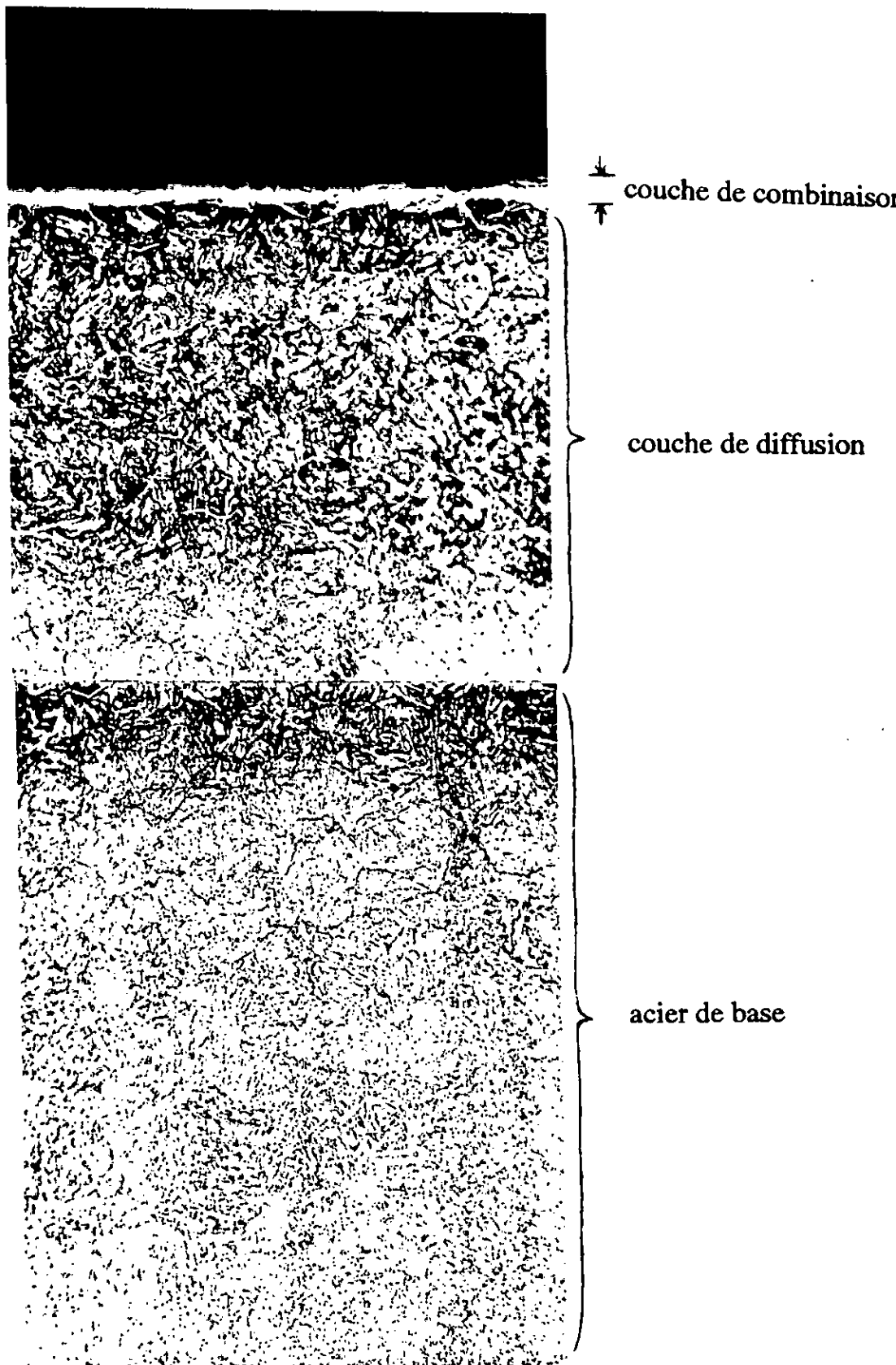


Fig6-6: Micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier 30CD12 revenu à 680°C (3h) (x 320).



Fig 6-7: Micrographie optique montrant un réseau dense de nitrures (X500) d'un alliage binaire Fe-Cr à 2% nitruré 35h à 510°C, attaqué au Nital 2%



Fig 6-8: Micrographie optique montrant un réseau très dense de nitrures (X200) d'un alliage binaire Fe-Cr à 5% nitruré 35h à 510°C, attaqué au Nital 2%

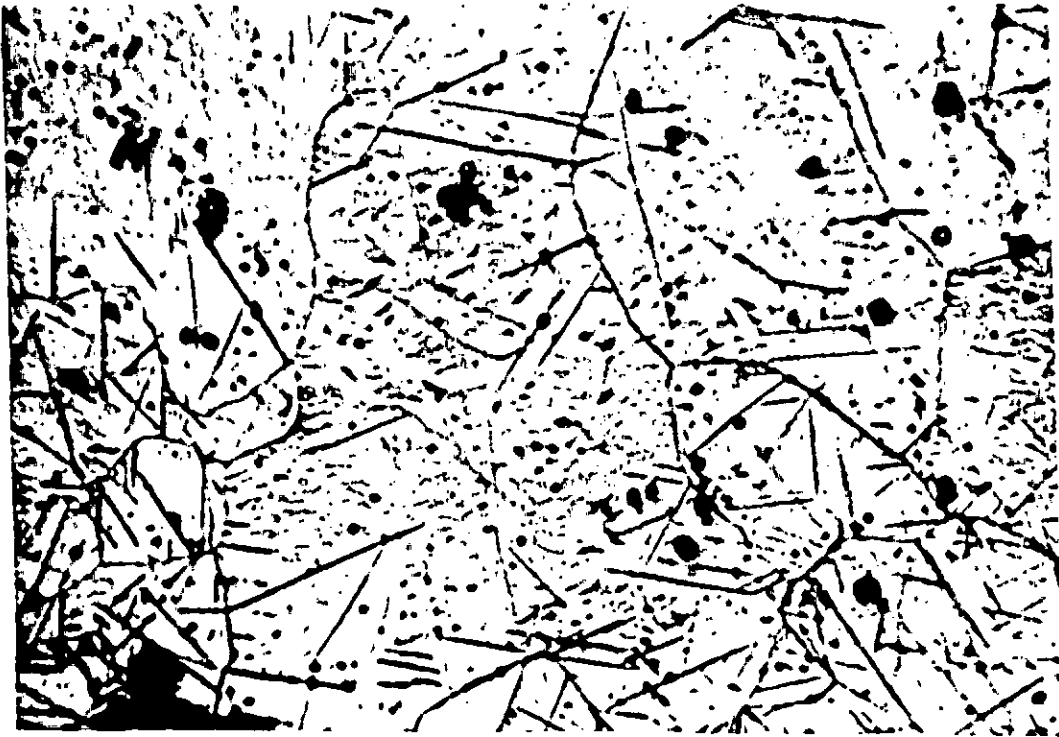


Fig6-9 :Micrographie optique montrant les lamelles de nitrures γ' ainsi que les nitrures métastables α'' (Fe_{16}N_2) entre les lamelles de γ' (X200) d'un alliage binaire Fe-Cr à 1% Cr nitruré 35h à 510°C, attaqué au Nital 2%.



Fig 6-10 :Micrographie réalisé au microscope électronique à balayage montrant le front de progression de la couche de diffusion d'un alliage binaire Fe-Cr à 2% nitruré 35h à 510°C,attaqué au Nital 2%.

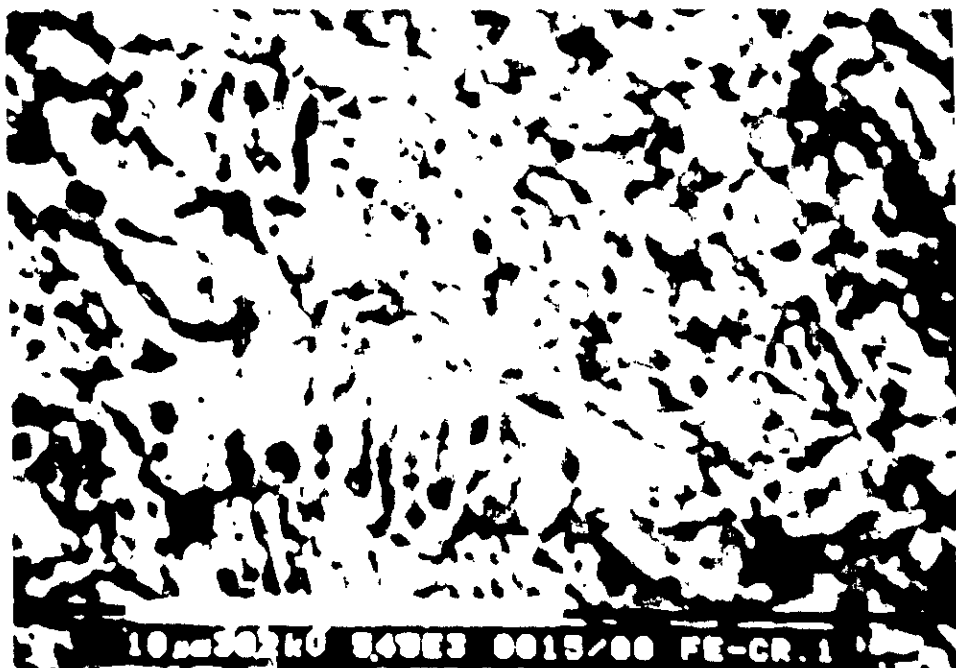


Fig 6-11 :Micrographie réalisé au microscope électronique à balayage montrant le caractère poreux de la couche de combinaison d'un alliage binaire Fe-Cr à 1% nitruré 35h à 510°C,attaqué au Nital 2%.

Fig6-13: Profil de microdureté du 30CD12 pour différents traitements de revenu

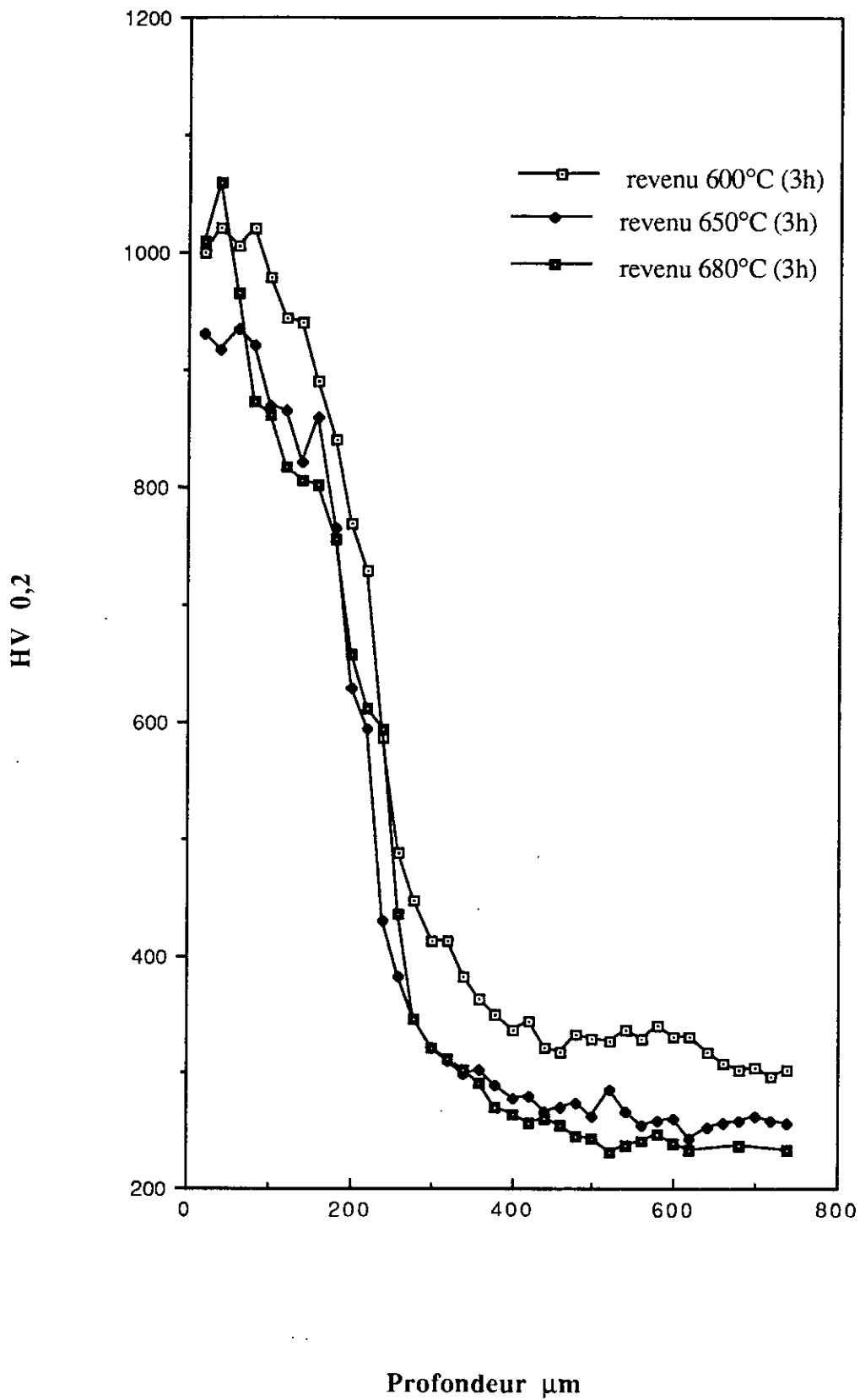
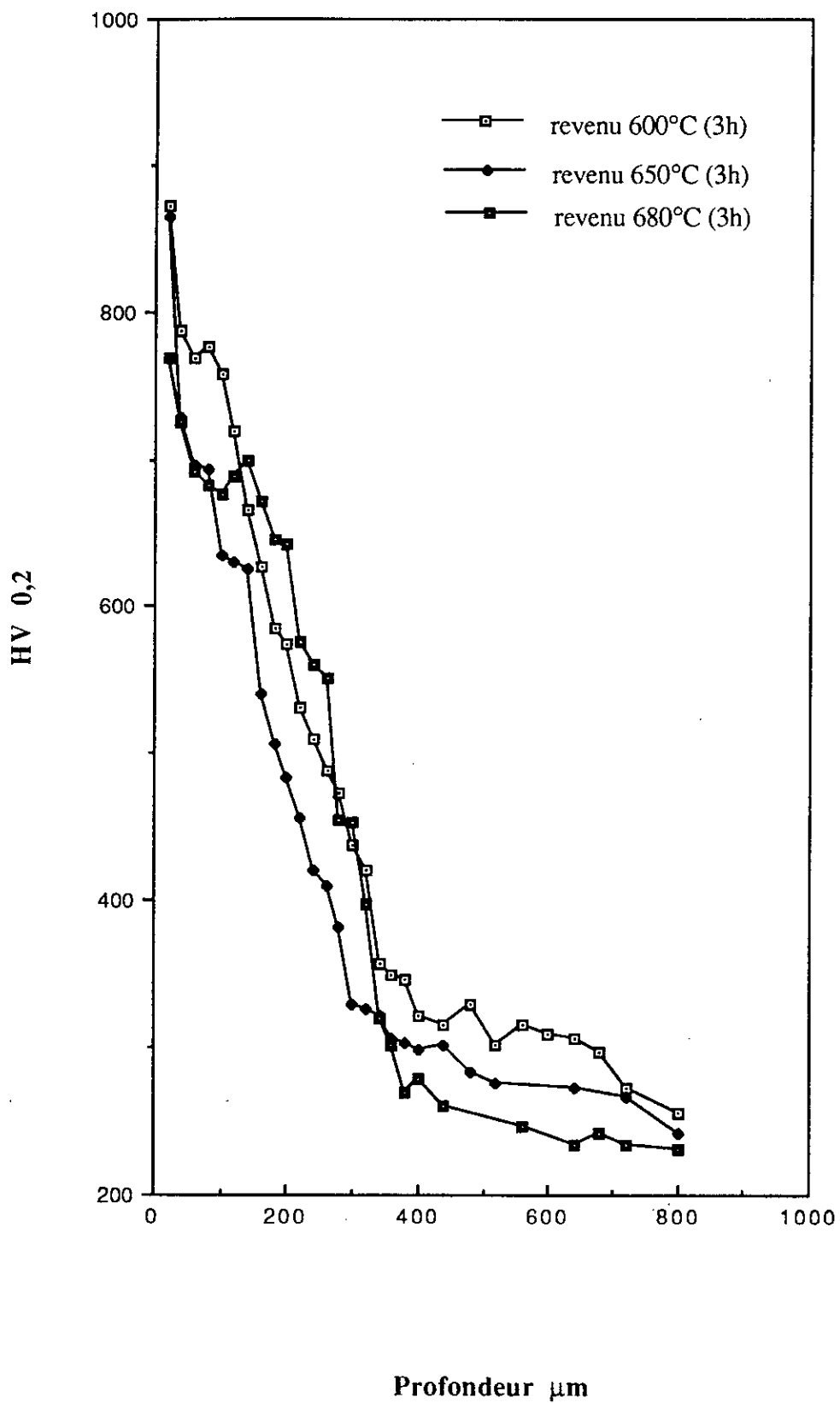
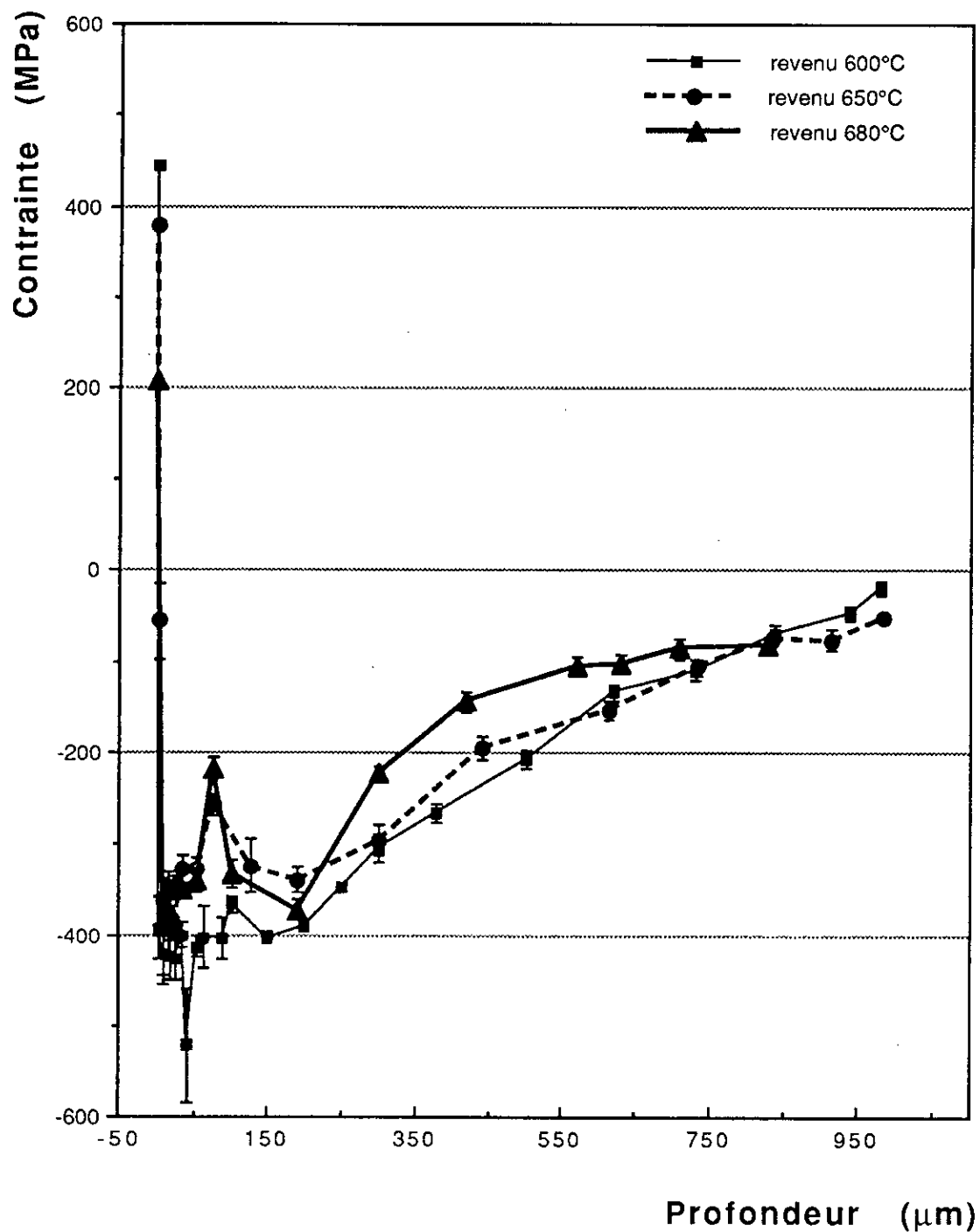


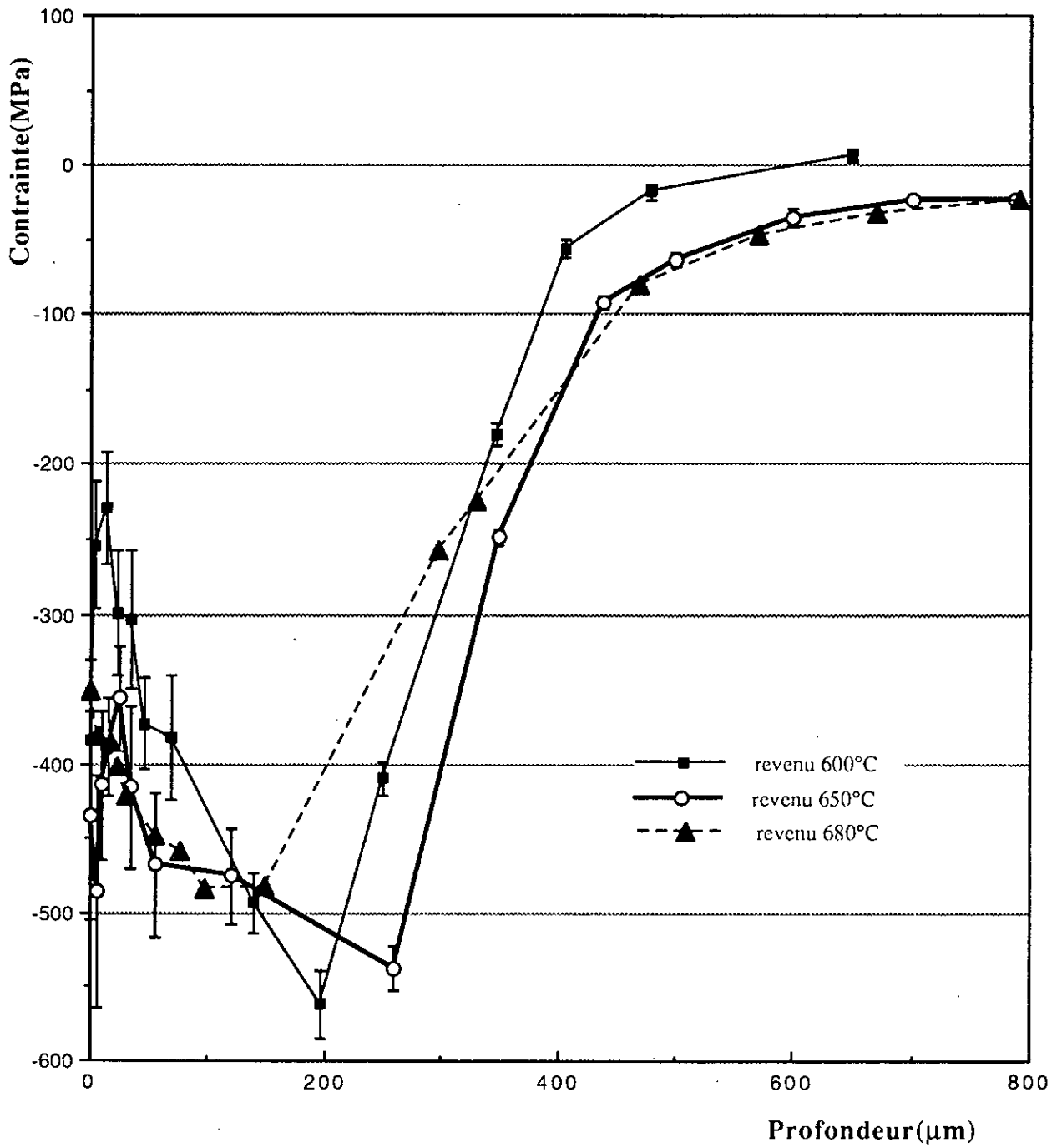
Fig6-12: Profil de microdureté du 35CD4 pour différents traitements de revenu



**Fig 6-14: PROFIL DE CONTRAINTES RESIDUELLES
DU 35 CD 4 A DIFFERENTS REVENUS.**



**Fig6-15: PROFIL DE CONTRAINTES RESIDUELLES
DU 30 CD 12 A DIFFERENTS REVENUS.**



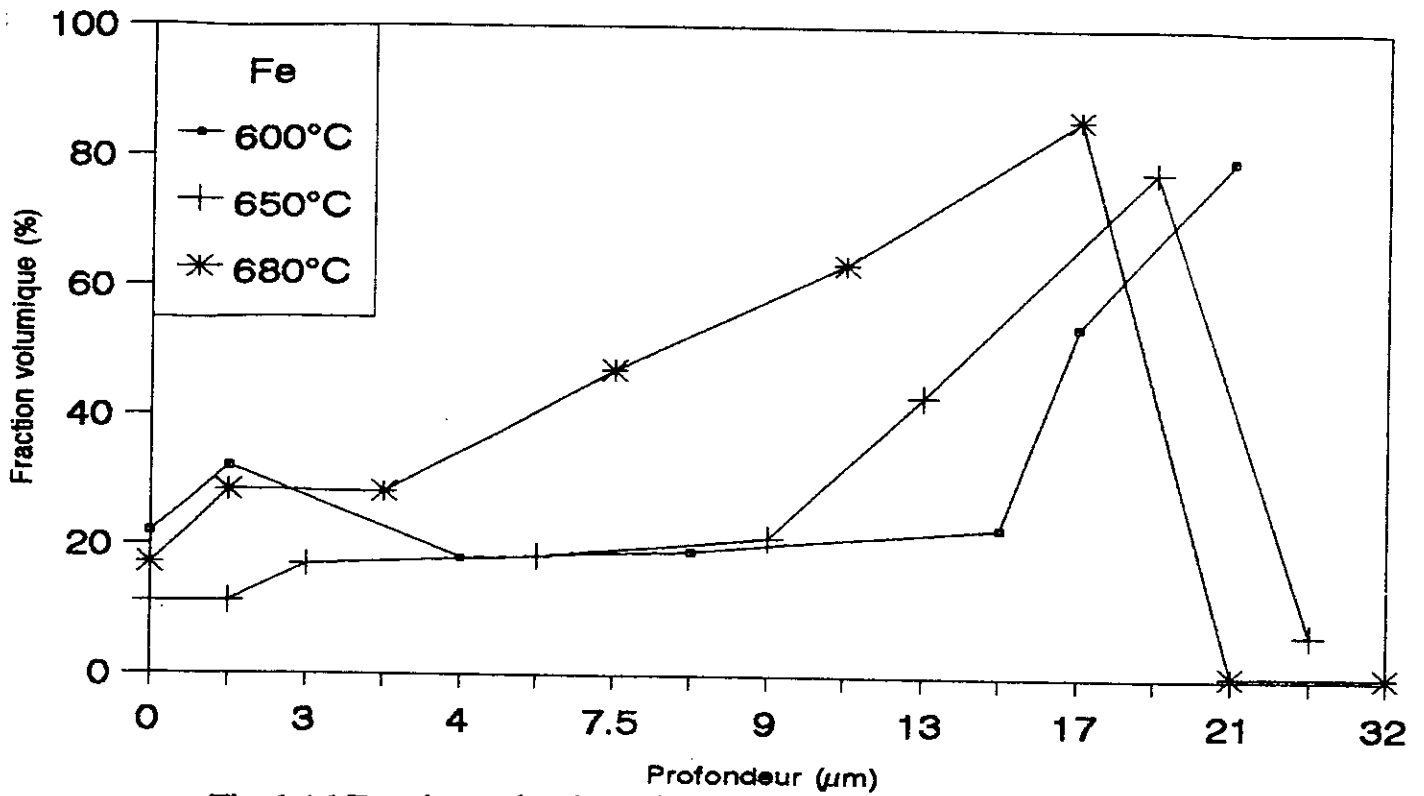


Fig 6-16: Fraction volumique de la phase Fer de l'acier 35CD4

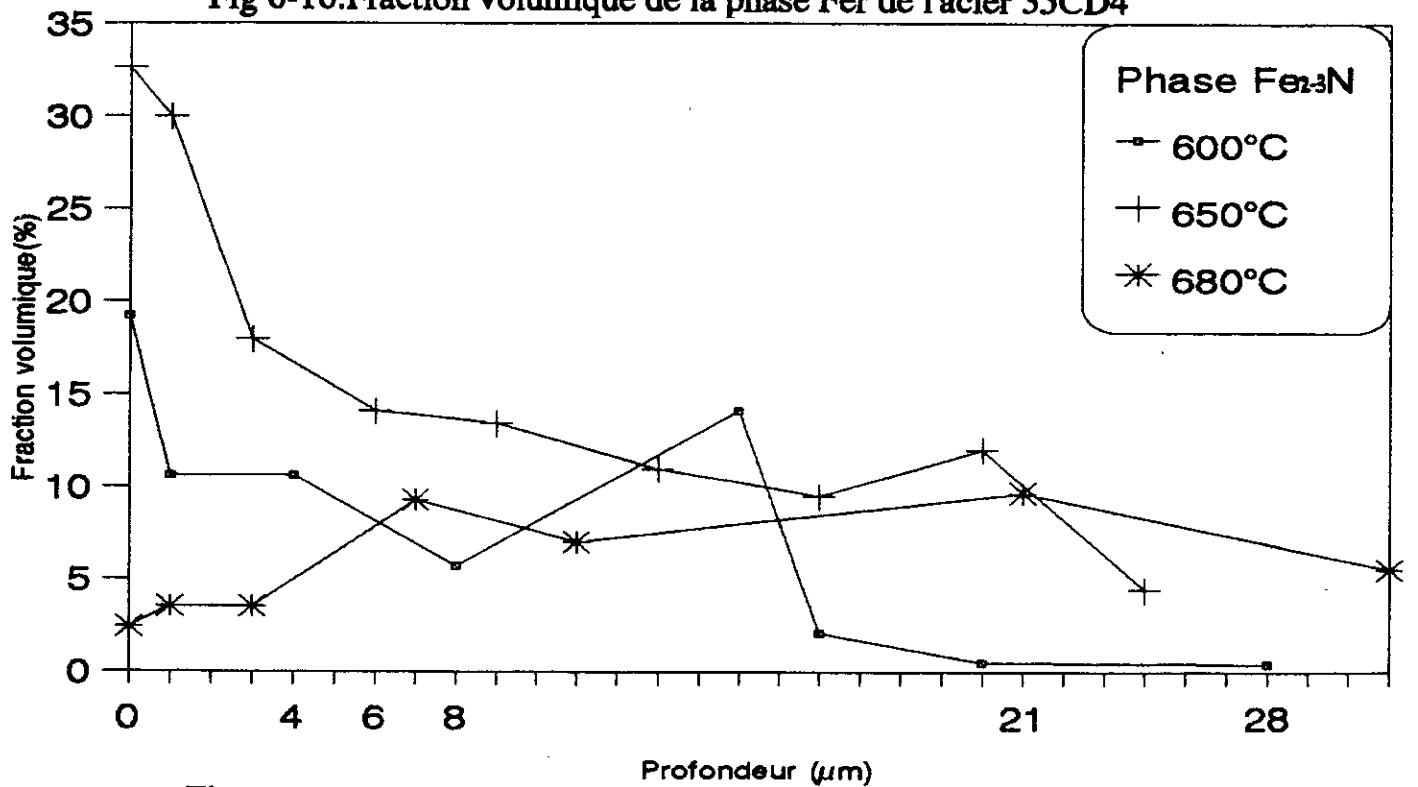


Fig 6-17: Fraction volumique de la phase Fe₂₃N de l'acier 35CD4

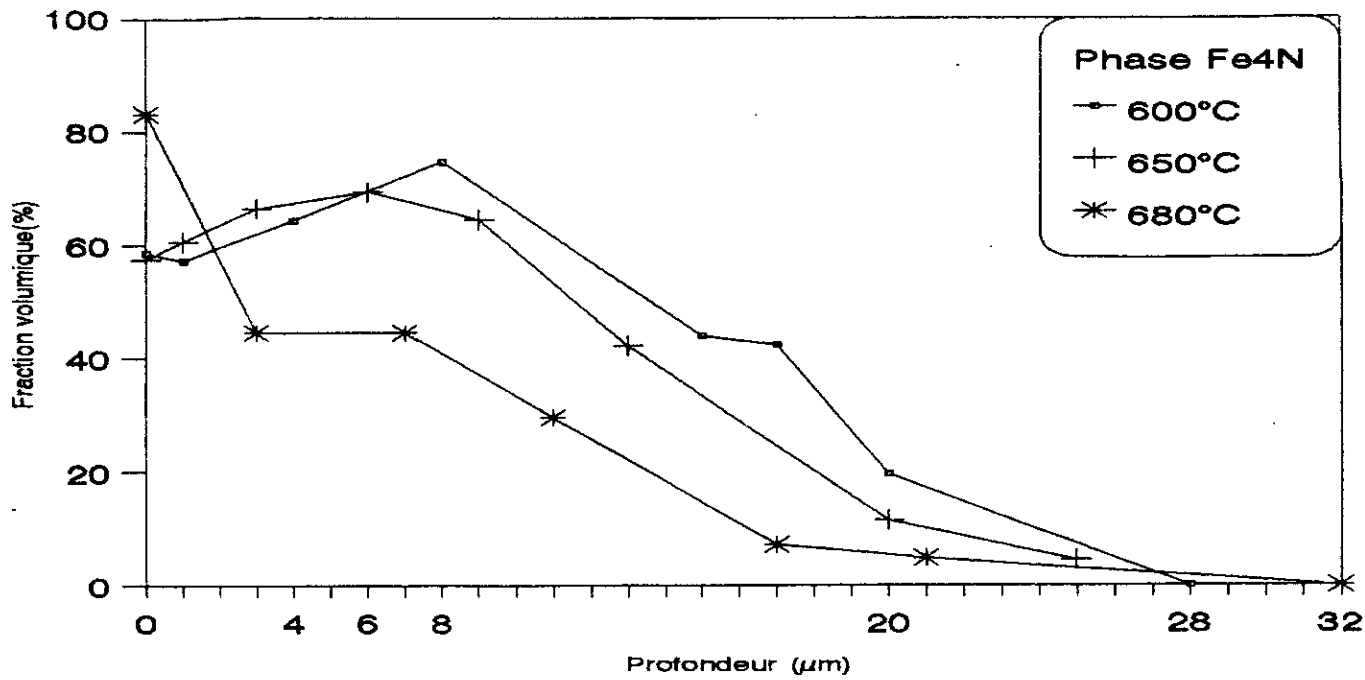


Fig 6-18: Fraction volumique de la phase Fe₄N de l'acier 35CD4

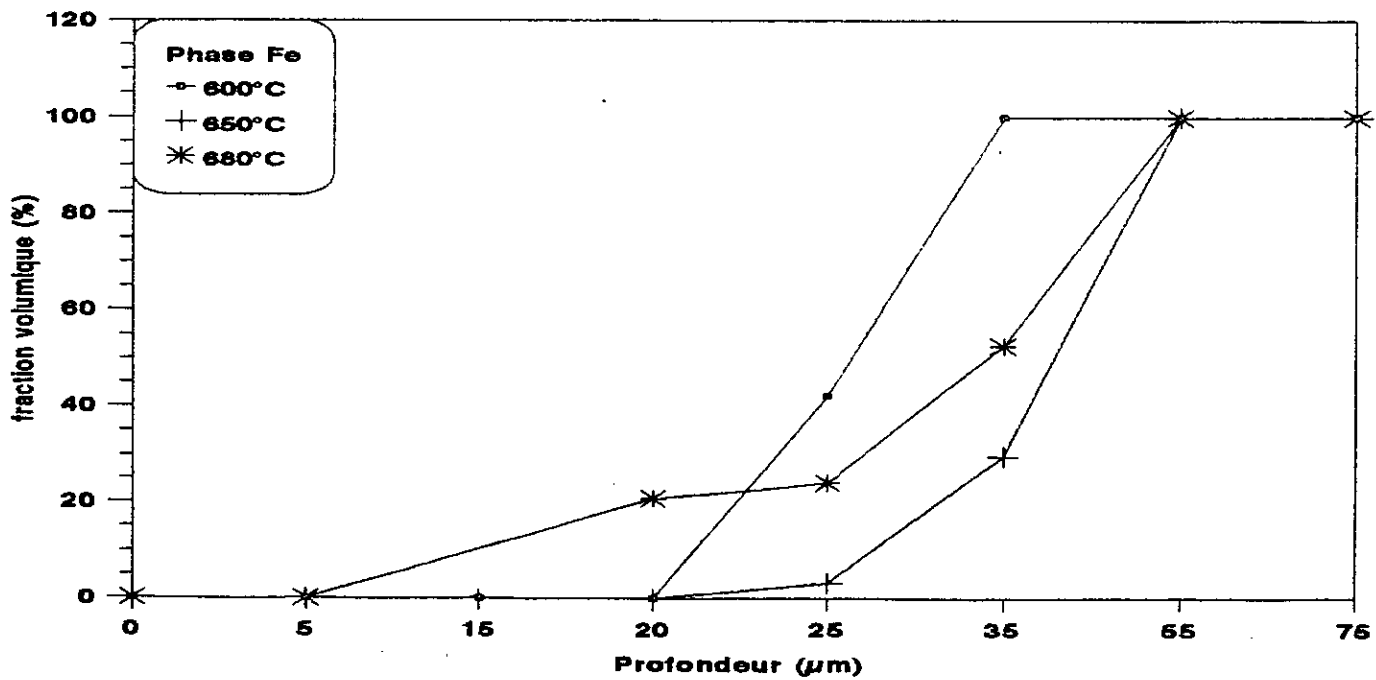


Fig 6-19: Fraction volumique de la phase Fe de l'acier 30CD12

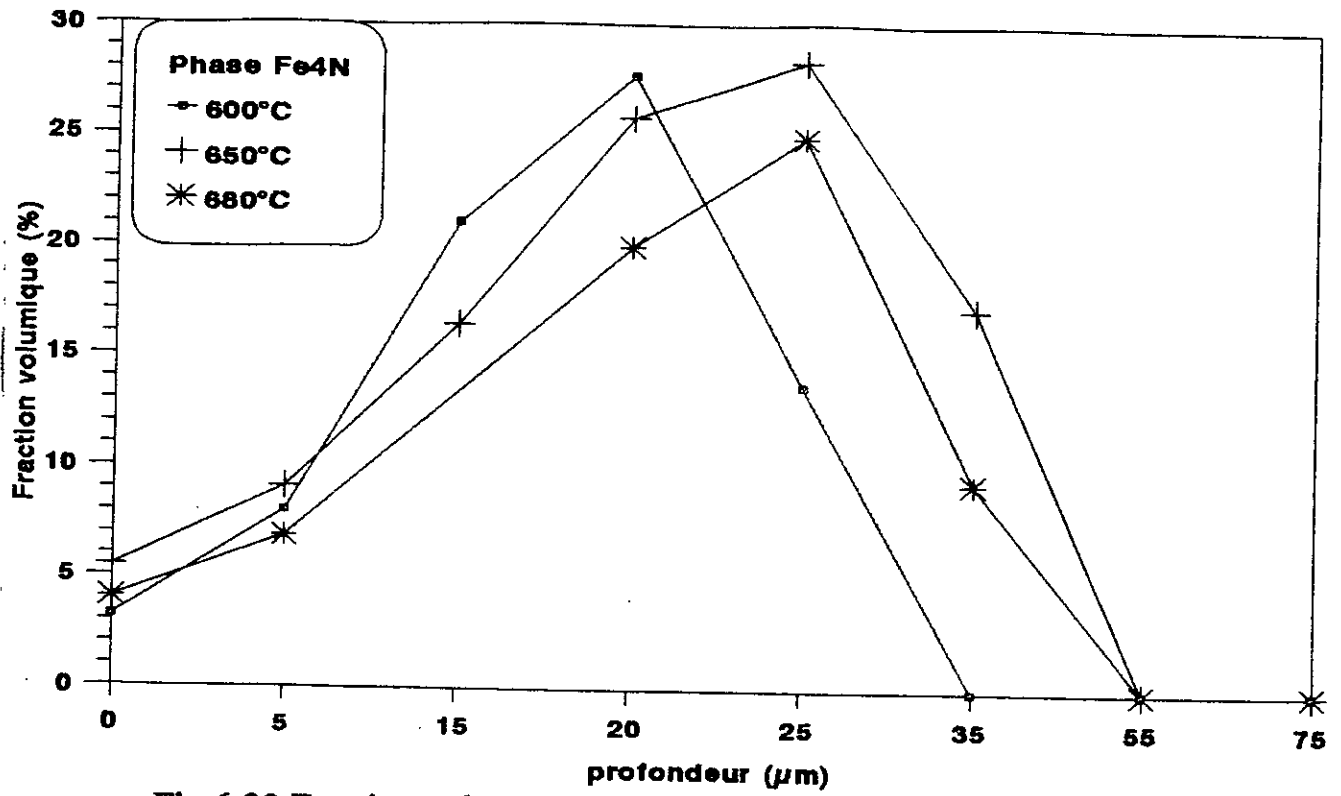


Fig 6-20: Fraction volumique de la phase Fe₄N de l'acier 30CD12

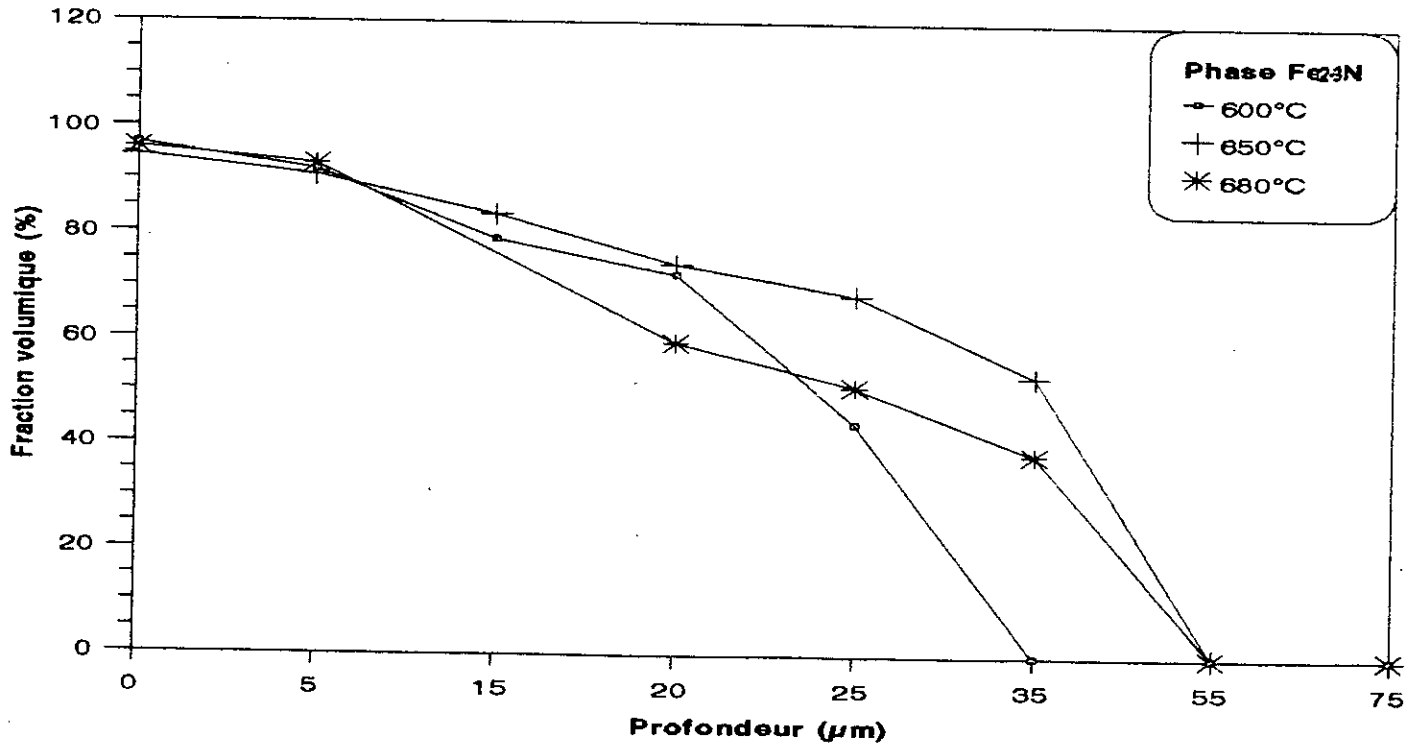


Fig 6-21: Fraction volumique de la phase Fe₂₃N de l'acier 30CD12

Fig6-22: Evolution de la Largeur Intégrale des Pics de Diffraction du 35 CD 4 à différents revenus.

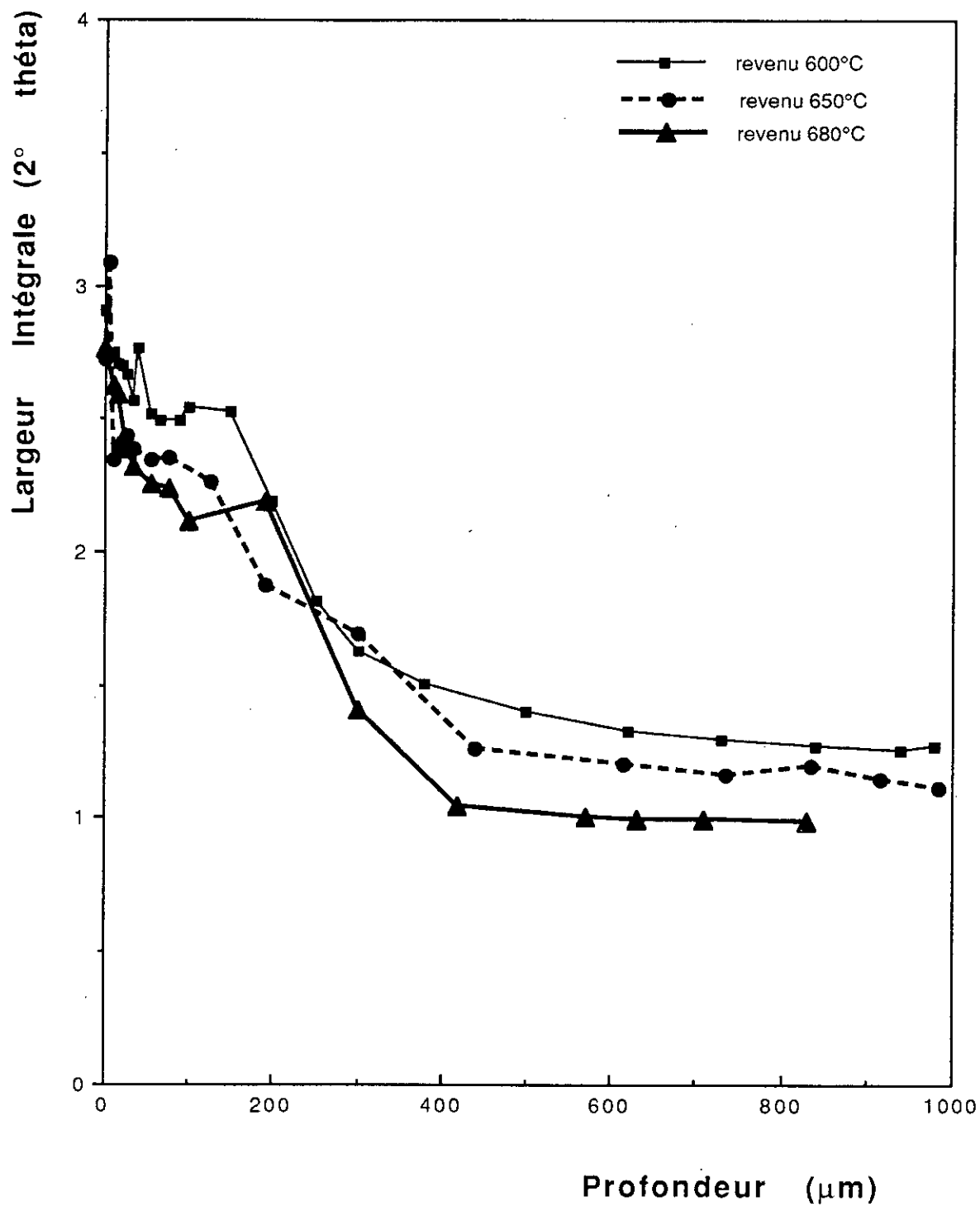
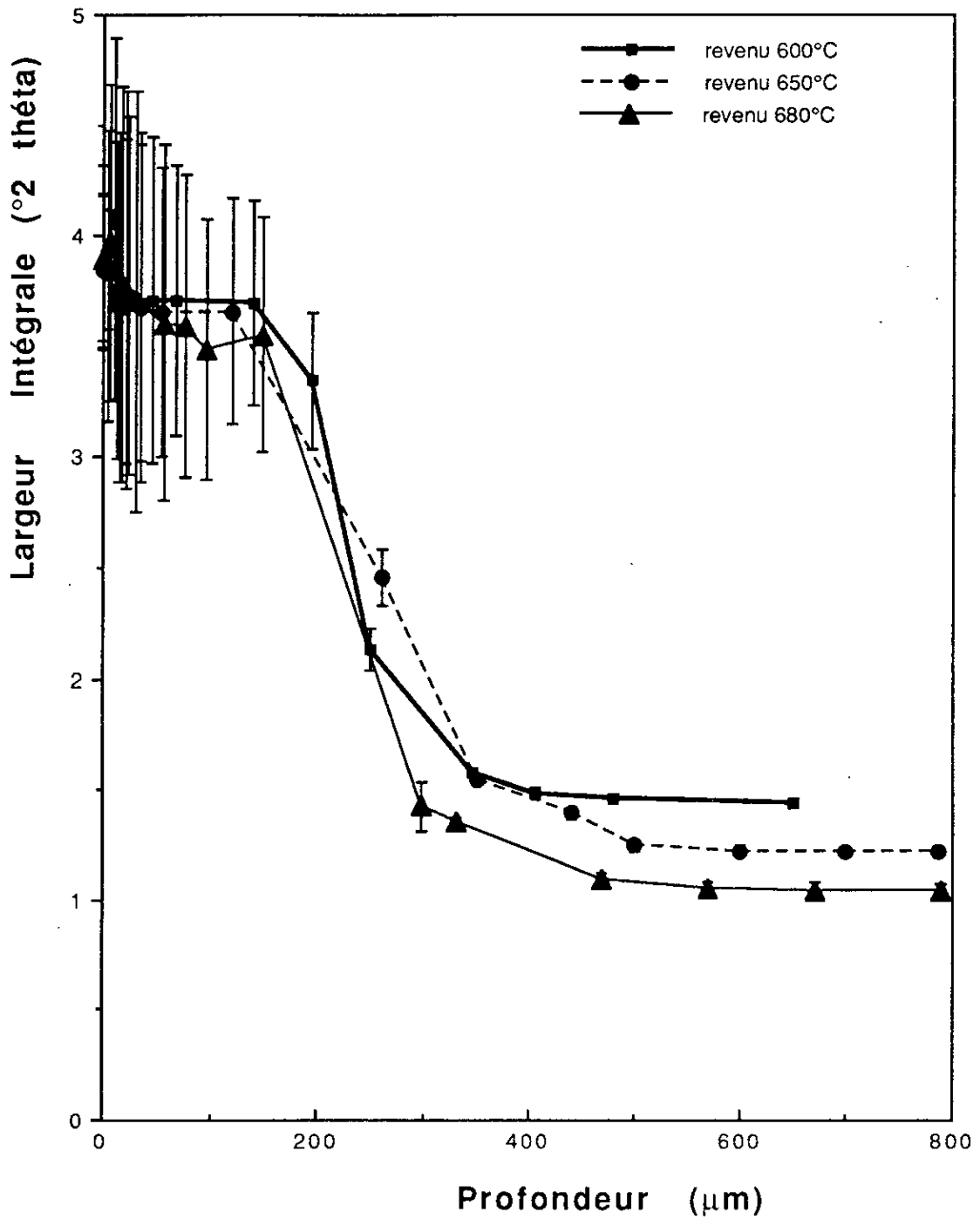


Fig6-23: Evolution de la Largeur Intégrale des Pics de Diffraction du 30 CD 12 à différents revenus.



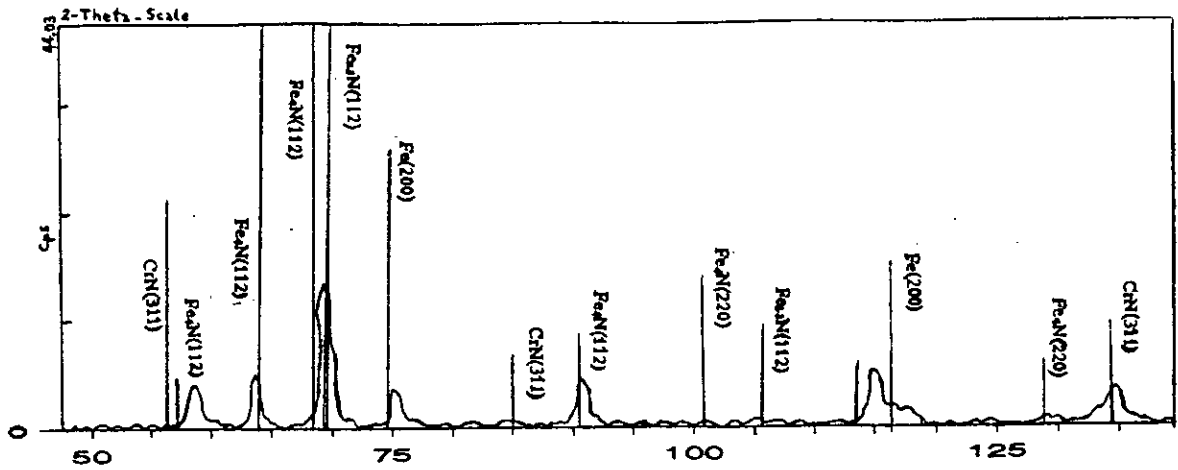


Fig 6-24: Diffractomètre X des phases nitrures présentes dans la couche nitrurée de l'acier 35CD4.

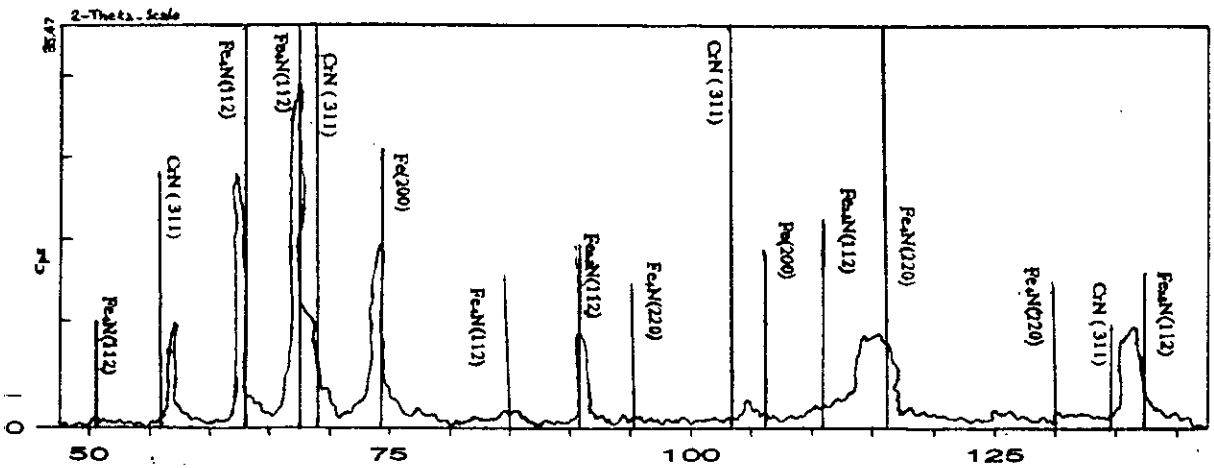


Fig 6-25: Diffractomètre X des phases nitrures présentes dans la couche nitrurée de l'acier 30CD12.

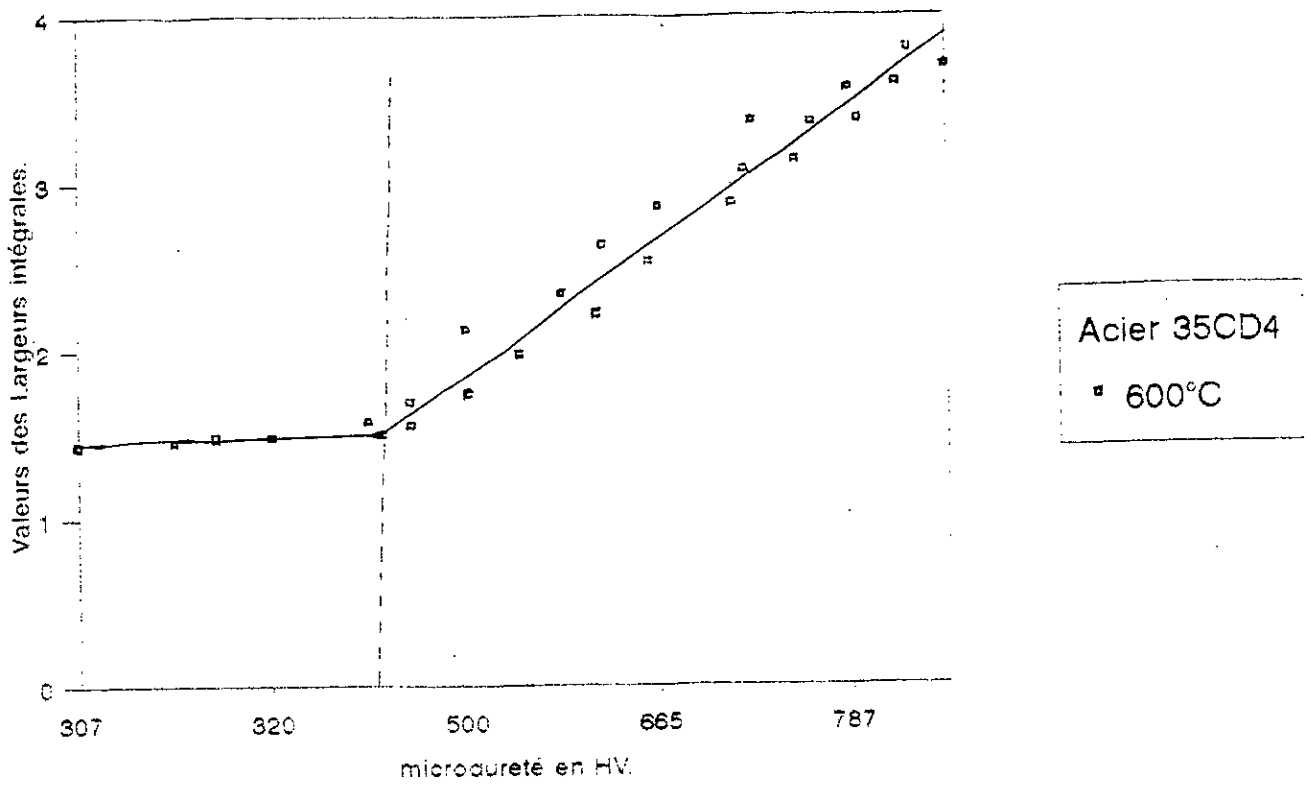


Fig 6-26: Courbe des largeurs intégrales-microduretés de l'acier 35CD4 revenu à 600°C.

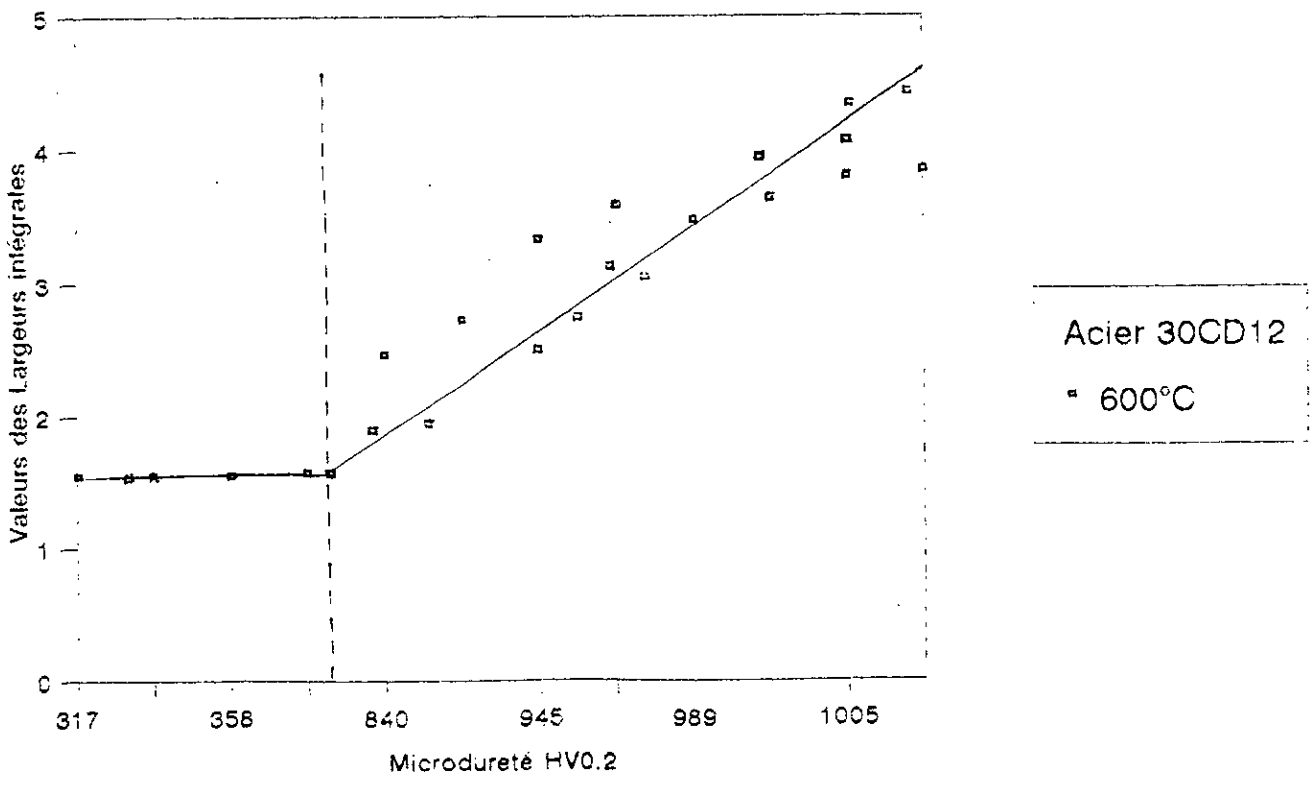


Fig 6-27: Courbe des largeurs intégrales-microduretés de l'acier 30CD12 revenu à 600°C.

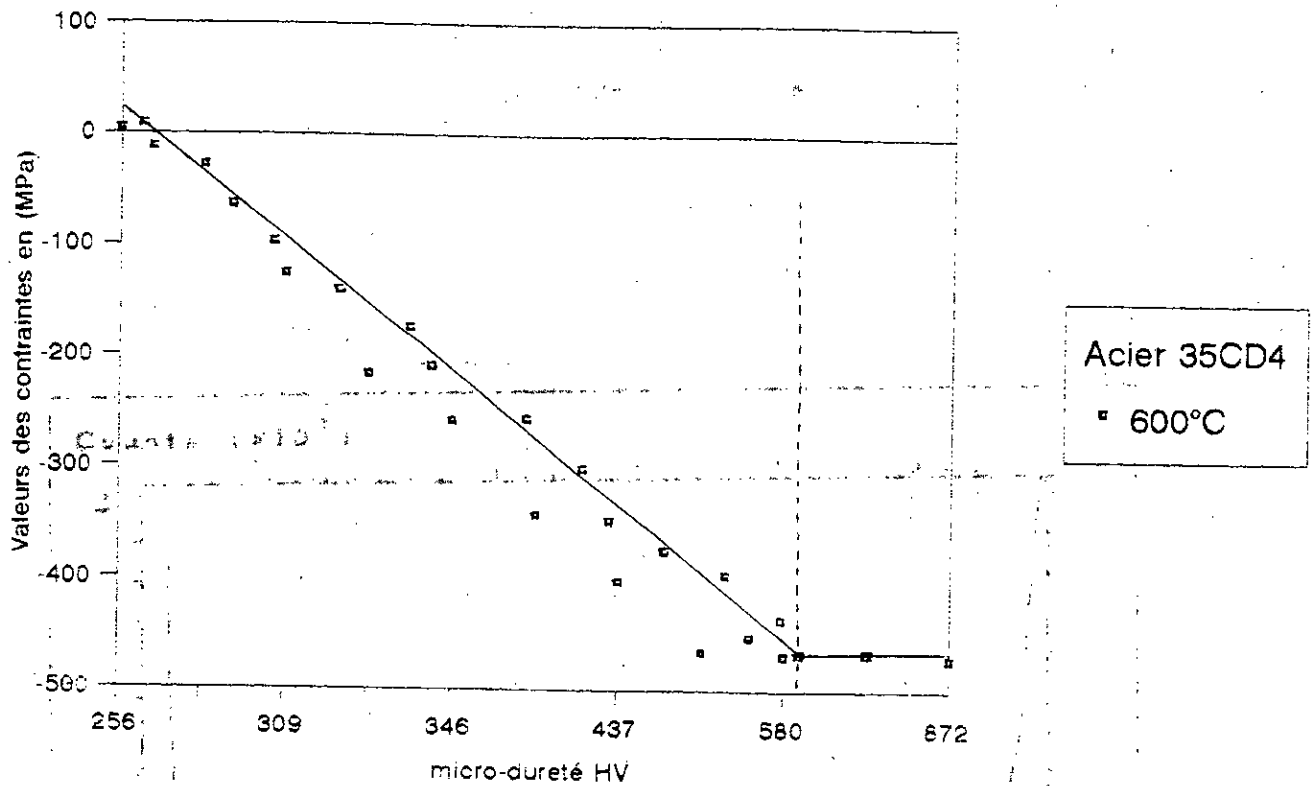


Fig 6-28: Courbe des contraintes-microduretés de l'acier 35CD4 revenu à 600°C.

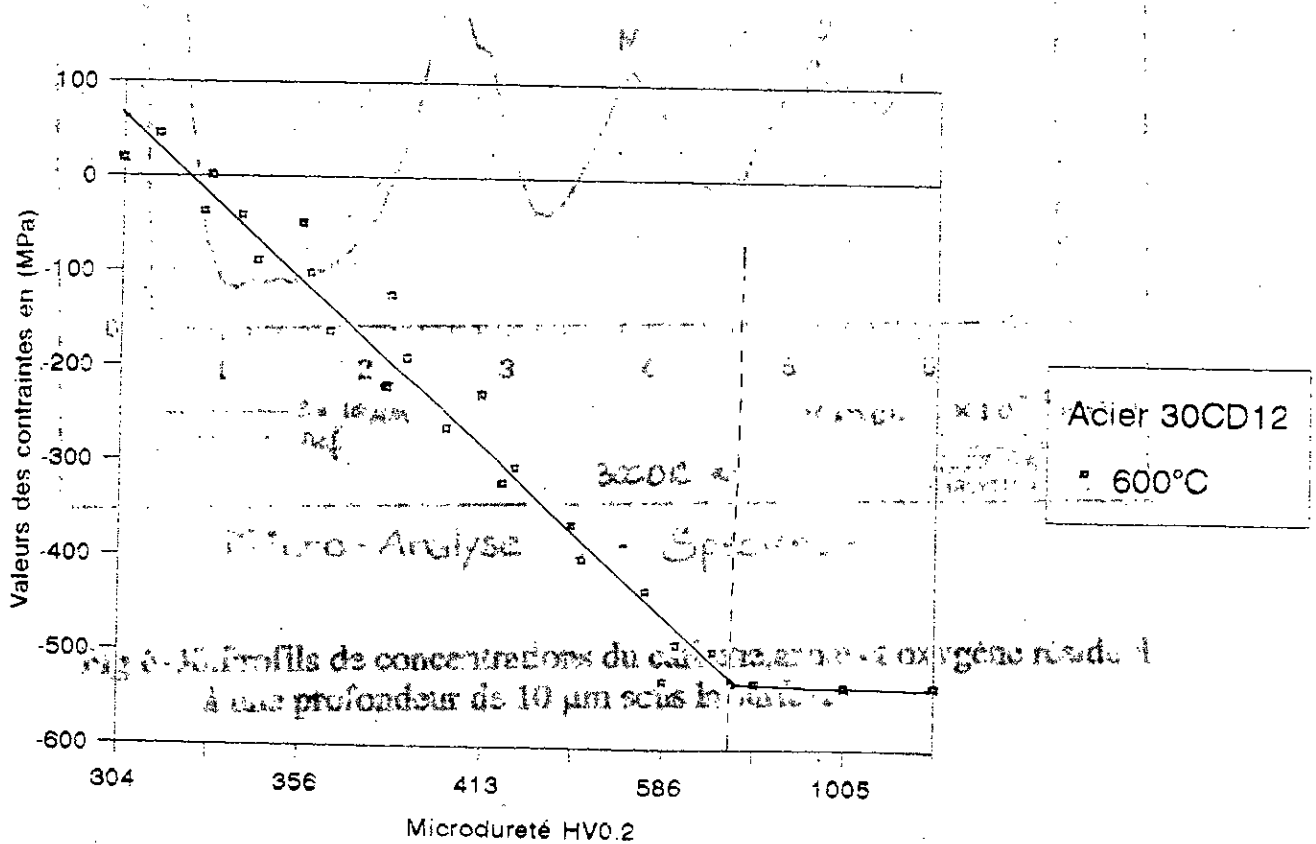


Fig 6-29: Courbe des contraintes-microduretés de l'acier 30CD12 revenu à 600°C.

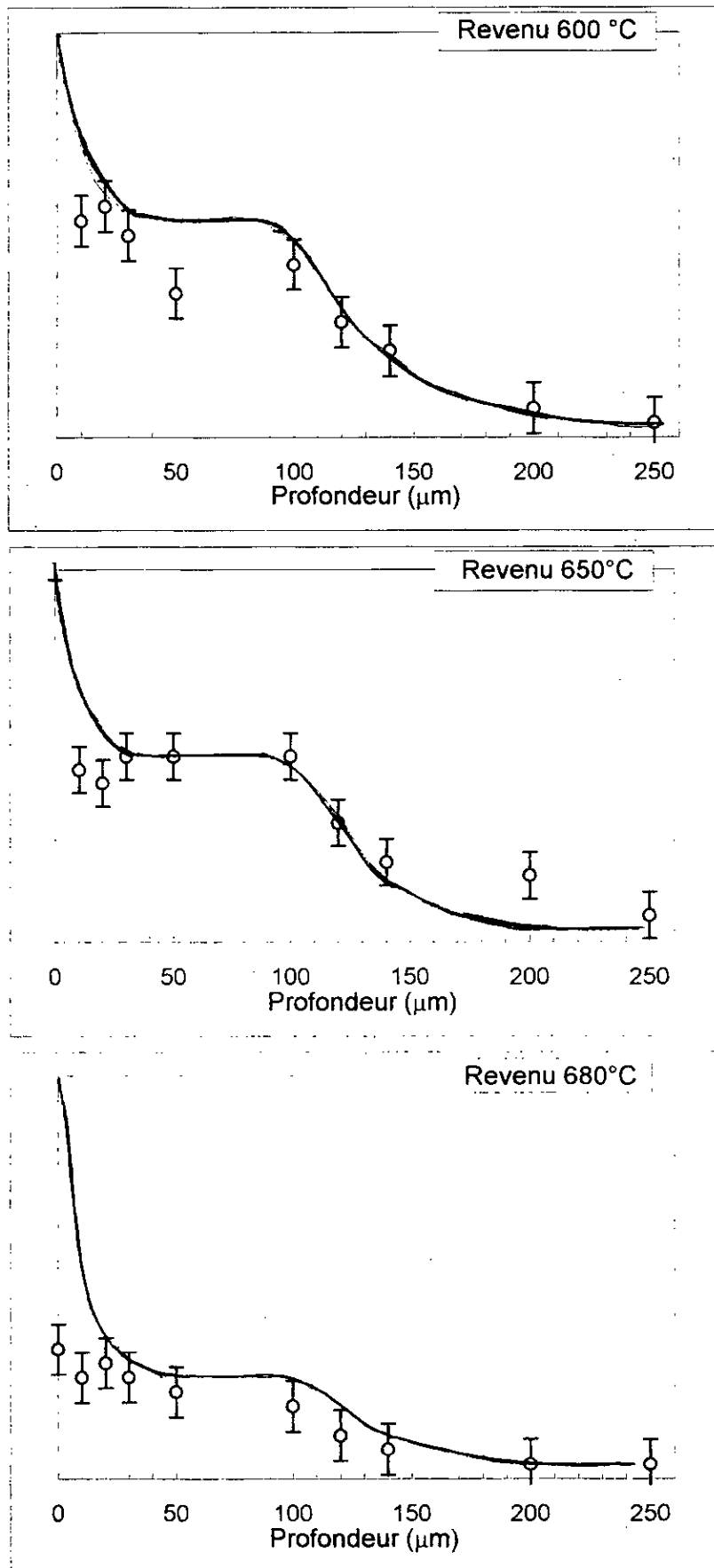


Figure 6.31: Profil de concentration (échelle arbitraire) de l'azote en fonction de la profondeur de nitruration de l'acier 35CD4.

VI -5- CONCLUSION

L'étude comparative des deux nuances d'aciers 35CD4 et 30CD12 a fait ressortir les points suivants et a permis :

-de voir le rôle de l'élément chrome dans la génération des contraintes résiduelles de compression dans la couche nitrurée et son influence sur la cinétique de croissance de celle-ci.

-d'affirmer que le niveau de durcissement structural est important dans le cas de l'acier 30CD12 comparativement à celui de l'acier 35CD4.

-de conclure que le niveau de contraintes résiduelles de compression est élevé dans la nuance d'acier 30CD12 par rapport à celui de l'acier 35CD4

-de montrer que le traitement thermochimique de nitruration introduit au sein du matériau une variation relative de volume due au chargement mécanique

-de montrer que la largeur des pics intégrales est une indication de la taille des domaines cohérents de diffraction et ne peut être reliée aux déformations plastiques.

L'étude théorique a permis en outre de mettre en évidence que :

-la nitruration est un traitement thermochimique où les phénomènes de précipitation sont importants dans la compréhension de l'origine des contraintes résiduelles.

-le chargement mécanique est lié à la différence de volume massique des phases qui se forment durant le processus thermochimique.

-la génération des contraintes résiduelles de compression a lieu au cours du traitement de nitruration. Durant le refroidissement, le champ de contraintes initial évolue dans de faibles proportions sans toutefois introduire de nouvelles déformations plastiques

La modélisation thermodynamique a permis de son côté de comprendre les différents phénomènes physico-chimiques générés par le traitement de nitruration.

On a pu effectuer certains calculs thermodynamiques en utilisant le modèle des sous-mailles et on a pu prévoir la formation de certaines phases carbures et nitrures en déterminant directement les valeurs des énergies libres totales de mélange correspondantes.

-Le modèle proposé pour le calcul du chargement mécanique a montré que la variation relative de volume était de l'ordre de 0.22.

-L'application du modèle de la diffusion ternaire a permis d'établir les profils des concentrations d'azote et du carbone et de montrer surtout le phénomène de rétrodiffusion du carbone en présence d'azote, résultat d'ailleurs confirmé expérimentalement.

En définitive, Les résultats expérimentaux concordent bien avec les résultats avancés par la théorie.

VI-6-Perspectives

A l'issue de ce travail et vu l'ampleur de l'étude, il devient très impératif d'entreprendre cette présente étude en suivant différents axes qui sont:

- étude de la précipitation par microscopie électronique en transmission des différents nitrures
- étude de l'effet des différents éléments d'alliage sur le champ de contraintes développé
- étude de l'effet de l'association de plusieurs éléments d'alliage sur tous les phénomènes se rattachant au traitement de nitruration
- modélisation du champ de contraintes à partir de paramètres décrivant la précipitation des nitrures
- développement de modélisations plus complexes en vue d'étudier la diffusion de l'azote dans un système à multi-élément
- étude des interactions carbures et phases nitrures au cours du phénomène de précipitation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) L. BARRALIER, génèse des contraintes résiduelles de nitruration. Modélisation et expérimentation. th de de Doctorat, E.N.S.A.M, 1992.
- 2) Norme NFA04-204, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficiellement-Rapport technique, norme Française, 1975.
- 3) H. De LEIRIS, Métaux et alliages, tome 2: fers, aciers et fontes-Collection de L'E.N.S.T.A, Paris 6eme: Masson et Cie, 1971.
- 4) K.H.JACK, Nitriding, pp.39-50, 1973.
- 5) K.H.JACK, The effect of substitutional alloying elements on the behaviour of interstitial solutes in iron. A review of current work at Newcastle, Scan. Journal of Metallurgy, pp.159-202, 1972.
- 6) S.MRIDHA, D.H.JACK, Characterization of nitrided 3% chromium steel, Metal Science, Vol.16, pp.398-404, 1982.
- 7) D.H.JACK, The structure of nitrided Fe-Ti alloys, Acta. Met, Vol.16, pp.398-404, 1982.
- 8) W.H.KOOL, E.J.MITTEMEIJER, D.SCHALKKOORD, Characterization of surface layers on nitrided iron and steel, Mikrochimica Acta, pp.349-372, 1981.
- 9) JONSSON-HOLMQUIST, K.H.JACK, P.GRIEVESON, The nitride hardening of ferritic Fe-Mn and Fe-Mn-Si, Scan. Journal of Metallurgy, pp.35-38, 1973.
- 10) J.H.DRIVER, J.R.HANDLEY, K.H.JACK, Substitutional -interstitial solute atom interactions in nitrided austenitic steel, Scan. Journal of Metallurgy, pp.211-216, 1972.
- 11) M.A.CISNEROS GUERRERO, Etude des mécanismes d'interaction entre la manganèse, l'aluminium et l'azote dans les alliages ferreux. Définition et mise au point d'une nouvelle classe d'aciers particulièrement aptes au durcissement superficiel par nitruration, Thèse de Docteur-Ingénieur, I.N.P, N 167, 1983.
- 12) M.POPE, P.GRIEVESON, K.H.JACK, Nitride precipitation in Ferritic Fe-V alloys, Scan. Journal of Metallurgy N 2, pp.67-72, 1985.
- 13) C.LEROY, H.MICHEL, M.GANTOIS, Etude des transformations de phases associées à la nitruration des aciers alliés au chrome. Second International Conference on Heat Treatment of Materials, First National Conference on Metallurgical Coating, Florence, ITALY, pp.207-218, 1980.

14) Y. POURPRIX, Développement industriel de la nitruration ionique, Traitement thermique, N°141, pp.25-28, 1980.

15) L. CASTEX, J. BARRALIS, J. C. CHAIZE, Etude de la tenue en fatigue de l'acier 32CDV13 nitruré, Mémoires et études scientifiques, Revue de Métallurgie, N°168, pp.13-23, 1987.

16) E. J. MITTEMEIJER, Gitterverrungen in nitriertem Eisen und Stahl, Harterei technische Mitteilungen, Vol.36, N°2, pp.55-66, 1981.

17) MORTIMER, P. GRIEVESON, K. H. JACK, Precipitation of nitrides in Ferritic iron alloys containing chromium, Scan. Journal of Metallurgy N°1, pp.203-209, 1972.

18) O. RICHMOND, W. C. LESLIE et H. A. WRIEDT, Theory of residual stresses due to chemical concentration gradients, Mat. Trans. vol.14, pp.9176-9177, 1983.

19) M. A. J. SOMERS, R. M. LANKREIJER, J. MITTEMEIJER, Excess nitrogen in the ferritic matrix of nitrided binary iron-based alloys, Philosophical Magazine A, Vol. 59, N°2, pp.253-378, 1989.

20) Y. ADDA, J. PHILIBERT, La diffusion dans les solides : tome I et II, Presses Universitaires de France, 1966.

21) F. J. J. VAN LOO, G. F. BASTIN, A practical solution for the diffusion equation in binary and multi-component systems with constant intrinsic diffusion coefficients, Meta. Trans A, Vol.18A, pp.801-809, 1987.

22) H. C. F. ROZENDAAL, E. J. MITTEMEIJER, The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron, Meta. Trans. A, Vol.19A, pp.627-636, 1988.

23) FERNANDEZ GUILLERMET, The Fe-Mo System, Bulletin of alloy phase diagram, Vol.18A, pp.801-809, 1987;

24) KARIN FRISK, Solubility of ϵ in Cr-Fe-Mo-Ni alloys, Meta. Trans, A.23, pp.1271-1277, 1992.

25) MATS HILLERT, CAIAN QIU, A thermodynamic assessment of the Fe-Cr-Mo-Ni system, Meta. Trans, A.22, pp.2187-2198, 1991.

26) BYEONG JOOLEE, A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-V system, Z. Metallurgical, Metallkd.83, pp.292-299, 1992.

(27) BYEONG JOO, DONG NYUNG LEE, A thermodynamic study on the Fe-Mn-C system, Calphad. Vol.13, N°4, pp.1585-1592, 1986.

(28) JAN OLOF ANDERSSON, NILS LANGE, an experimental study and a thermodynamical evaluation of the Fe-Cr-Mo system, *Meta. Trans., A.* 19, pp. 1385-1394, 1988.

(29) HARUE WADA, Thermodynamic properties of carbides in 2.25Cr-1Mo steel at 985K, *Metal. Trans., A.* 17, pp. 1585-1592, 1986.

30) HARUE WADA, Thermodynamics of the Fe-Mo-C system at 985K, *Meta. Trans., A.* 17, pp. 391-398, 1986.

31) JAN OLOF ANDERSON, A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-C system, *Meta. Trans., A.* 19, pp. 627-636, 1988.

32) STAFFAN HERTZMAN, MAGNUS JARL, A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system, *Meta. Trans., A.* 18, pp. 1745-1752, 1987.

33) KARIN FRISK, A thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system, *Meta. Trans., A.* 21, pp. 2477-2488, 1990.

34) HONG DU, MATS HILLERT, An assessment of the Cr-Fe-N, *Z. Metallkd. H.* 4, pp. 310-316, 1991.

35) P. R. RIOS, Method for the determination of mole fraction and composition of a multicomponent f.c.c carbonitride, *Mat. Sc. and Engineering, A.* 142, pp. 87-94, 1991.

36) V. GLUSCHENKO, V. GORYUSCHIN, G. KONDRASHOVA, E. DUKA, The effect of alloying on the structure and properties of the nitrated case on medium carbon steels, *Metallov. Term, Obra. Met, N°9*, Traduction plenum Pub-corp, pp. 15-19, 1980.

37) M. LYUTANA, Formation of nitrides of the group VI transition metals, *Poroshkoyaya Metallurgica, N°3*, pp. 60-66, 1979.

38) J. L. BOUTES, Communication Personnelle.

39) V. PERMYAKOV, L. TRUSH, A. DOROFEEVA, A. BILCHENKO, Residual stresses in iron after nitriding carburizing, carburizing and boriding, *Fiziko Khimicheskaya Materialov, Vol. 5, N°3*, pp. 297-301, 1969.

40) P. M. HEKKER, H. C. F. ROZENDAAL, J. MITTEMEIJER, Excess nitrogen and discontinuous precipitation in nitrated Fe-Cr alloys, *Journal of Materials Science, Vol. 20*, pp. 718-729, 1985.

41) D. B. WILLIAM, U. E. P. BUTTER, *Int. Met. Rev.* N°26, p. 153, 1990.

42) M. CONFENTE, Etude physico-chimique et structurale de nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés, Thèse de Doctorat, Université de Nancy, 1976.

43)LEVEQUE,Communication Personnelle.

44)E.J.MITTEMEIJER,A.P.B.P.VOGELS,Morphology and Lattice distortions of nitrided iron and iron-chromium alloys and steels,Journal of Materials Science 15,pp.39-43,1973.

45)A.STEPHENSON,P.GRIEVESON,K.H.JACK,Precipitation in Fe-W-N alloys,Scan.Journal2,pp.39-43,1973.

46)H.P.KLUG,L.E.ALEXANDER,X-ray diffraction Procedures,Wiley,London,1974.

47)C.LEROY,H.MICHEL,M.GANTOIS,Transformation of (Cr,M)7C3 type carbides during nitriding of chromium alloyed steels,Journal of Materials Science 21,pp.3467-3474,1986.

48)M.A.SOMERS,E.J.MITTEMEIJER,Phase transformation and stress relation in γ -Fe₄N_{1-x} layers during oxidation .Meta.Trans A.Vol.21A,pp.901-912,1990.

49)M.HILLERT,L.I.STAFFANSON,The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts,Acta.Chemia.Scan,V.24,pp.3618-3626,1970.

50)M.G.MOORE,P.EVANS,Mathematical correction for stress in removed layers in X-ray diffraction residual stress analysis ,Trans S.A.E,N°66,pp.340-3454,1985.

51)Y.FUCKS,E.RUSEVA,E.YVTEV,Structure and stress in the nitrided case,Metallov.Obra.Met N°11,pp.66-68,1978.

52)J.P.CALVEL,Détermination des contraintes résiduelles induites par la nitruration d'aciers 35CD4 et 40CAD6-12,Thèse de Doctorat,I.N.P.T,1983.

53)M.SOUSTELLE,Modélisation macroscopique des transformations,Edition Masson,Mexico,1986.

54)S.MRIDHA,D.H.JACK,Etching techniques for nitrided irons and steels,Metallography 15,pp.163-175,1982.

APPENDIX

Thermodynamics data of ternary system Fe-Cr-N Summary of parameters

All data in J/mole of formula unit, or K or dimensionless. Parameters evaluated in this work are marked with an asterisk.

Elements

V ref.state: vacuum	mass=0 g/mol.
Cr ref.state: bcc	mass=51.996 g/mol.
Fe ref.state: fcc	mass=55.847 g/mol.
N ref.state: 0.5 mole of N ₂ gas	mass=14.01 g/mol.

Phases

1. Austenite, fcc, γ

Sublattice 1: no. of sites 1	elements Cr, Fe
Sublattice 2: no. of sites 1	elements Va, N

This phase is ferromagnetic. The magnetic contribution to the Gibbs energy is described by method given in References 19 and 12.

$${}^0G_{Cr:Va}^{fcc} - {}^0G_{Cr}^{fcc} - {}^0G_{Va}^{vacuum} = 10460 + 0.628T$$

$$Tc_{Cr:Va}^{fcc} = Tc_{Cr:N}^{fcc} = -1109$$

$$\beta_{Cr:C}^{fcc} = \beta_{Cr:Va}^{fcc} = \beta_{Cr:N}^{fcc} = -2.46$$

$${}^0G_{Fe:Va}^{fcc} - {}^0G_{Fe}^{fcc} - {}^0G_{Va}^{vacuum} = 0$$

$$Tc_{Fe:Va}^{fcc} = Tc_{Fe:N}^{fcc} = -201$$

$$\beta_{Fe:Va}^{fcc} = \beta_{Fe:N}^{fcc} = \beta_{Cr:N}^{fcc} = -2.1$$

$${}^0G_{Cr:N}^{fcc} - {}^0G_{Cr}^{fcc} - {}^0G_N^{gas} = 2288631 - 1463.2T$$

$${}^0G_{N:N}^{fcc} - {}^0G_{Fe}^{fcc} - {}^0G_N^{gas} = -11052 + 179.756T - 13.07T \ln T$$

$$L_{Cr,Fe:Va}^{fcc} = 7100 - 9.375T$$

$$L_{Fe:Va,N}^{fcc} = -26150$$

$$L_{Cr,Fe:N}^{fcc} = 143029 - 205.1T$$

$$L_{Cr:Va,N}^{fcc} = 2711208 + 1712.4T$$

2. Ferrite, bcc, α

Sublattice 1: no. of sites 1	elements Cr, Fe
Sublattice 2: no. of sites 3	elements Va, N

this phase is ferromagnetic.

$${}^0G_{Cr:Va}^{bcc} - {}^0G_{Cr}^{bcc} - 3{}^0G_{Va}^{vacuum} = 0$$

$$Tc_{Cr:Va}^{bcc} = Tc_{Cr:N}^{bcc} = -310$$

$$\beta_{Cr:Va}^{bcc} = \beta_{Cr:N}^{bcc} = -0.4$$

$${}^0G_{Fe:Va}^{bcc} - {}^0G_{Fe}^{bcc} - 3{}^0G_{Va}^{vacuum} = 1462.4 - 8.282T + 1.15T \ln T - 6.4 \cdot 10^{-4} T^2$$

$$Tc_{Fe:Va}^{bcc} = Tc_{Fe:N}^{bcc} = 1043$$

$$\beta_{Fe:Va}^{bcc} = \beta_{Fe:N}^{bcc} = 2.22$$

$${}^0G_{Cr:N}^{bcc} - {}^0G_{Cr}^{bcc} - 3{}^0G_N^{gas} = 110850 + 30T$$

$${}^0G_{Fe:N}^{bcc} - {}^0G_{Fe}^{bcc} - 3{}^0G_N^{gas} = 65596.4 + 411.29T - 31.57 - 6.4 \cdot 10^{-4} T^2$$

$$L^{\text{bcc}}_{\text{Cr,Fe:V}_s} = 22000 - 11.37T$$

$${}^{\circ}\text{Tc}_{\text{Cr,Fe:V}_s} = {}^{\circ}\text{Tc}_{\text{Cr,Fe:N}} = 850$$

$${}^{\circ}\text{Tc}_{\text{Cr,Fe:V}_s} - {}^{\circ}\text{Tc}_{\text{Cr,Fe:N}} = -670$$

$${}^{\circ}\beta_{\text{Cr,Fe:V}_s} - \beta_{\text{Cr,Fe:N}} = -0.4$$

$$L^{\text{bcc}}_{\text{Cr,Fe:N}} = -1613000 + 858.625T$$

3. Epsilon, ϵ

Sublattice 1: no. of sites 2 elements Cr, Fe

Sublattice 2: no. of sites 1 elements V, N

$${}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{Cr:V}} - 2 {}^{\circ}\text{G}^{\text{bcc}}_{\text{Cr}} - {}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{V}} = 126100 - 65.92T$$

$${}^{\circ}\text{G}^{\text{bcc}}_{\text{Fe:V}} - 2 {}^{\circ}\text{G}^{\text{bcc}}_{\text{Fe}} - {}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{V}} = 2939$$

$${}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{Cr:N}} - 2 {}^{\circ}\text{G}^{\text{bcc}}_{\text{Cr}} - {}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{N}} = -117800 + 62.68T$$

$${}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{Fe:N}} - 2 {}^{\circ}\text{G}^{\text{bcc}}_{\text{Fe}} - {}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{N}} = -26227 + 167.776T - 13.07T \ln T$$

$$L^{\text{fcc}}_{\text{Cr:V,N}} = -118900 + 64.2T$$

$$L^{\text{fcc}}_{\text{Fe:V,N}} = -12496$$

$$L^{\text{fcc}}_{\text{Cr,Fe:N}} = 307550 - 237.5T$$

4. CrN nitride

Sublattice 1: no. of sites 1 elements Cr, Fe

Sublattice 2: no. of sites 1 element N

$${}^{\circ}\text{G}^{\text{CrN}}_{\text{Cr:N}} - {}^{\circ}\text{G}^{\text{bcc}}_{\text{Cr}} - {}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{N}} = -109470 + 69.5T$$

$${}^{\circ}\text{G}^{\text{CrN}}_{\text{Fe:N}} - {}^{\circ}\text{G}^{\text{bcc}}_{\text{Fe}} - {}^{\circ}\text{G}^{\text{fcc}}_{\text{N}} = 2573560$$

$$L^{\text{CrN}}_{\text{Cr,Fe:N}} = -2680400$$