

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Projet de Fin d'Etude
Pour l'obtention du diplôme
d'ingénieur d'état en Métallurgie

THEME

**Détermination Des Phases
Présentes Dans Le Cas Des
Binaire Nitrurées
Fe-Cr, Fe-V, Fe-Mo
Par Le Calcul
Thermodynamique**

Proposé par :

Mr : M. E. DJEGHLAL

Etudié par :

Mr : M. HABAK

Session
Juin 2000

Remerciements



Ce travail a été réalisé au sein du département métallurgie – Ecole nationale polytechnique sous la responsabilité de Monsieur M.E.DJEGHLAL, chargé de cours et chef du département METALLURGIE, à qui j'exprime mes remerciements pour avoir accepté de diriger et de suivre cette étude avec lucidité et bienveillance.

Que Monsieur K.ABADLI, chargé de cours à l'école nationale polytechnique trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'honneur qu'il ma fait en présidant ce jury.

Que Messieurs M.BOUABDALLAH et M. KEDDAM, respectivement Maître de conférence à l'école nationale polytechnique, chargé de cours à l'université de bab ezouar trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Mes remerciements vont également toucher tous les enseignants du département métallurgie pour tous les efforts fournis durant tout le cursus universitaire.

*Je n'oublierai guère d'exprimer toute ma gratitude à mes ami(e)s et collègues
Karim NASRI, Rafik KAOUA, Salim BENBOUZID, Riad AFFIF CHAOUECHE,
A.Malek HALIL, Khier GUENDOUL, Mehdi SALEM, Bouabdallah EL-ABBASSI, Redouan
BELGHELLAB, Samir M'LIK, Samadou MAZOUZ, Karim BENCHERIF, Karim KADRI,
Mohamed KARBOUZ, Amine DAHANE, Sofiane SEBAIBI, Salim KOUDIL, Dalila, Samia,
Halla, Amel, Nassima, Thiziri, Louiza, Ghania, Saliha, Djouher, Malika, Ouahiba, toute
l'équipe de DEVPAQ,,
toute l'équipe de sidi fredj,
les agents de l'école polytechnique,*



*et beaucoup d'autres que je n'ai pas cités et qu'ils m'excusent
de n'avoir pas mentionnés leurs noms, car la liste est très longue, et toute cette thèse ne
suffira pas pour les écrire tous.*

*L'équipe de la bibliothèque qui nous ont tant aidé, j'admire votre
Sens de responsabilité et votre patience, en particulier
Salleh, Krimo, haffida, Farida, Naouel, Chrifa, Kamel, Djamel, Toufik, Malika, Ghania,
Sabina et tous les autres.*

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

***A LA FIN , EN PARTICULIER JE VOUDRAIS ADRESSER MES VIFS REMERCIMENTS ET
TOUTES MA GRATITUDE AVEC TOUTES SINCERITE A MA CHERE MERE, MON CHER
PERE , MES FRERE ET SCEURS , MES GRNDS PARENTS , MES TENTES, MES ONCLES
ET TOUTES MA FAMILLE POUR LEURS SOUTIENT PERMANENT.***

DÉDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie ce modeste travail :

à mon très cher père et à ma très chère mère,

à qui je dois mon existence et qui ont été sans cesse à mes côtés ;

à mon cher frère Sofiane,

à mes chères sœurs Lamia, Nawel, Yamina ;

qui m'ont soutenu durant toutes mes années d'études ;

à mes grands parents ;

à tous mes oncles ;

à la mémoire de mes grands-parents paternel ;

à la mémoire de mon cousin Rafik ;

à toute ma famille ;

*à mes compagnons de toujours, K. Nasri (le trésorier),
R. Affif Chaouèche (dingué), J. Benbouzid (victor) ;*

et à tous ceux et celles qui me sont très chers.

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبية — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Sommaire

<u>Matières</u>	<u>pages</u>
INTRODUCTION GENERALES	1
PREMIERE PARTIE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE I : PROCEDE DE NITRURATION.....	3
I.1 Principe.....	3
I.2 Les techniques de nitruration.....	5
I.2.1 Nitruration en bain de sels.....	6
I.2.2 Nitruration ionique.....	6
I.2.3 Nitruration gazeuse.....	6
I.2.3.1 Principe.....	6
I.2.3.2 Avantages et inconvénients de la nitruration gazeuse.....	7
CHAPITRE II : STRUCTURE METALLURGIQUE.....	9
II.1 Introduction.....	9
II.2 Couche de combinaison.....	9
II.2.a Le nitruure Fe ₄ N.....	9
II.2.b Le nitruure Fe ₂₋₃ N.....	10
II.3 La couche de combinaison.....	11
II.3.1 Précipitation des nitruures intergranulaires.....	11
II.3.4 Excès d'azote.....	12
CHAPITRE III : LA THERMODYNAMIQUE.....	15
III.1 Introduction.....	15
III.2 Equilibre et thermodynamique.....	15
III.2.a Equilibre stable et métastable.....	15
III.2.b Thermodynamique des solutions binaires.....	16
III.3 Le potentiel chimique.....	18
CHAPITRE IV : ETUDE DE LA DIFFUSION.....	21
IV.1 Introduction.....	21
IV.2 La diffusion.....	21
IV.2.1 Théorie de FICK.....	21
IV.2.2 Théorie de DARKEN.....	21
IV.3 Diffusion de l'azote dans le fer pur.....	23
IV.4 Diffusion de l'azote dans les binaires.....	24
IV.4.1 Interactions fortes.....	25
IV.4.2 Interactions moyennes.....	25
IV.4.3 Interactions faibles.....	26
IV.5 Les chemins de diffusion.....	27
IV.5.1 Couple de diffusion monophasé.....	27
IV.5.2 Couple de diffusion diphasé.....	28

CHAPITRE V : MECANISME DE DURCISSEMENT.....	31
V.1 Introduction.....	31
V.2 Mécanisme de cisaillement.....	32
V.3 Mécanisme de durcissement.....	33
CHAPITRE VI : ETUDE DE LA GERMINATION.....	34
VI.1 Formation des germes.....	34
VI.2 La germination.....	34
VI.2.1 La germination homogène.....	34
VI.2.1 La germination hétérogène.....	34
VI.2.1 La germination cohérente.....	34
VI.2.1 La germination incohérente.....	35
VI.2.1 La germination continue.....	35
VI.2.1 La germination discontinue.....	35
VI.3 La précipitation au cours de la nitruration.....	35
VI.3.1 Différents aspect phénoménologiques de la précipitation.....	35
DEUXIEME PARTIE : MODELISATION	
CHAPITRE I : LE MODELE THERMODYNAMIQUE.....	37
I.1 Introduction.....	37
I.2 Le modèle thermodynamique.....	37
I.3 Modélisation des alliages binaires.....	38
I.4 Etat de référence pour l'énergie libre.....	40
I.5 Représentation d'énergie libre d'excès de puissance.....	41
I.6 Expression des énergies libres partielles.....	42
I.7 Expression de l'énergie libre magnétique.....	43
CHAPITRE II : APPLICATION DU MODELE DES SOUS RESEAUX.....	45
II.1 Introduction.....	45
II.2 Modélisation des alliages binaires.....	46
II.3 Tracés des potentiels chimiques des éléments.....	48
CHAPITRE III : INTERPRETATION ET COMMENTAIRES DES RESULTATS.....	54
III.1 Présentation des phases étudiées.....	54
III.1.1 Présentation de la nitroferrite.....	54
III.1.2 Présentation de la phase austénitique.....	54
III.1.3 Présentation du nitrure GAMMA PRIMME.....	55
III.1.4 Présentation du nitrure EPSILONE.....	55
III.1.5 Présentation des autres nitrures.....	55
III.2 Interprétation des résultats.....	55
III.2.1 Interprétation des diagrammes d'équilibres.....	56
III.3 Conclusion.....	76
CONCLUSION GENERALE.....	78
ANNEXES.....	80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	99

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction Générale



INTRODUCTION GENERALE

Le développement technologique met à la disposition de la recherche scientifique des moyens d'investigations divers et complémentaires, le chercheur ne se contente plus d'observer et de commenter, mais cherche à expliquer les phénomènes naturels et même à les modéliser et les simuler, pour mieux les exploiter.

Dans le but de comprendre et d'expliquer le comportement des couches nitrurées et dans les soucis de discrétiser les aciers faiblement alliés sous sollicitation mécanique de type fatigue de contact, une étude préalable des binaires nitrurées s'imposait. En effet lorsque des éléments de structure exigent des tolérances dimensionnelles de grande précision et nécessitent un traitement thermo-chimique du durcissement superficiel, la nitruration serait le traitement le plus adéquat car s'effectue sans changement allotropique du fer, les déformations et le gonflement pouvant surgir, reste très faible.

La caractérisation microstructurale des couches nitrurées a permis l'identification de toutes les populations de précipités présents dans le matériau de base ainsi que dans la couche nitrurée elle-même, et a fait l'objet dans notre étude d'une diffractométrie qui a permis de mettre en exergue la corrélation des calculs thermodynamiques effectués dans le cas des binaires Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo.

L'évolution des caractéristiques mécaniques s'explique aisément par le durcissement structural induit par la précipitation des nitrures.

Nous avons choisi d'étudier l'influence d'un paramètre sur le produit de nitruration, qui est la teneur en éléments d'alliage de la pièce. Ce paramètre peut conditionner les propriétés du produit dans le cas des aciers.

La démarche adoptée consiste à discrétiser l'acier CDV en alliages binaires Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo, comprendre et étudier tous les phénomènes et les interactions sévissant.

Nous avons développé cette étude en commençant tout d'abord par :

Une recherche bibliographique pour nous permettre de comprendre la phénoménologie de l'opération et de nous mettre à jour vis à vis des études déjà entreprise.

Une partie modélisation thermodynamique qui constitue une étape de la modélisation de tout le phénomène de nitruration, en utilisant le modèle appliqué dans le cas des solutions régulières.

Le modèle utilisé dans le cadre de notre étude, a permis de mettre en évidence les différents précipités obtenus, la stabilité des phases nitrurées et l'identification de toutes les populations de précipités présents dans le matériau de base.



Première Partie

Etude
Bibliographique

Chapitre I

Procédé De Nituration

CHAPITRE I

PROCEDE DE NITRURATION

I.1 Principes

Le Traitement thermochimique dans lequel on diffuse de l'azote de la surface vers le cœur d'une pièce à une température bien définie et d'après la norme française *NF A02-010* est définie par la Nitruration (traitement thermochimique auquel est soumis un produit ferreux pour obtenir un enrichissement superficiel en azote) [1,2].

Lorsque des pièces mécaniques (application industrielle) exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et nécessitent un durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur traitement thermochimique, qui consiste par une simple réaction chimique de faire diffuser de l'azote en phase ferritique afin de former des zones de Guinier-Preston et des nitrures capables de produire un durcissement de la couche enrichie avec le fer et les éléments d'alliage.

La nitruration est classée dans le procédé des traitements thermochimique, dont l'objet est la modification de la composition chimique des couches superficielles, en vue d'obtenir les caractéristiques désirées soit directement soit à l'aide d'un traitement thermique ultérieur.

Il ressort de ce qui précède que le diagramme Fer-Azote (figure 1.1) est l'un des outils indispensables à la bonne maîtrise du traitement lui-même.

D'après ce diagramme, on peut montrer l'existence [3] :

- ❖ D'une solution solide α stable dans le fer à très faible solubilité en azote.
- ❖ De nitrure γ' (Fe_4N) stable dans un domaine de composition.

- ❖ De nitride ϵ ($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$) stable à partir de 24 % d'atomes à 570°C soit 7.35% en masse, la limite d'existence correspond à l'apparition du nitride Fe_2N . Par ailleurs, il est thermodynamiquement instable lorsque sa teneur en azote dépasse 10%.

Les nitrides susceptibles de se former en présence d'éléments d'alliages considérer dans notre étude sont portés sur le tableau I.1 [4].

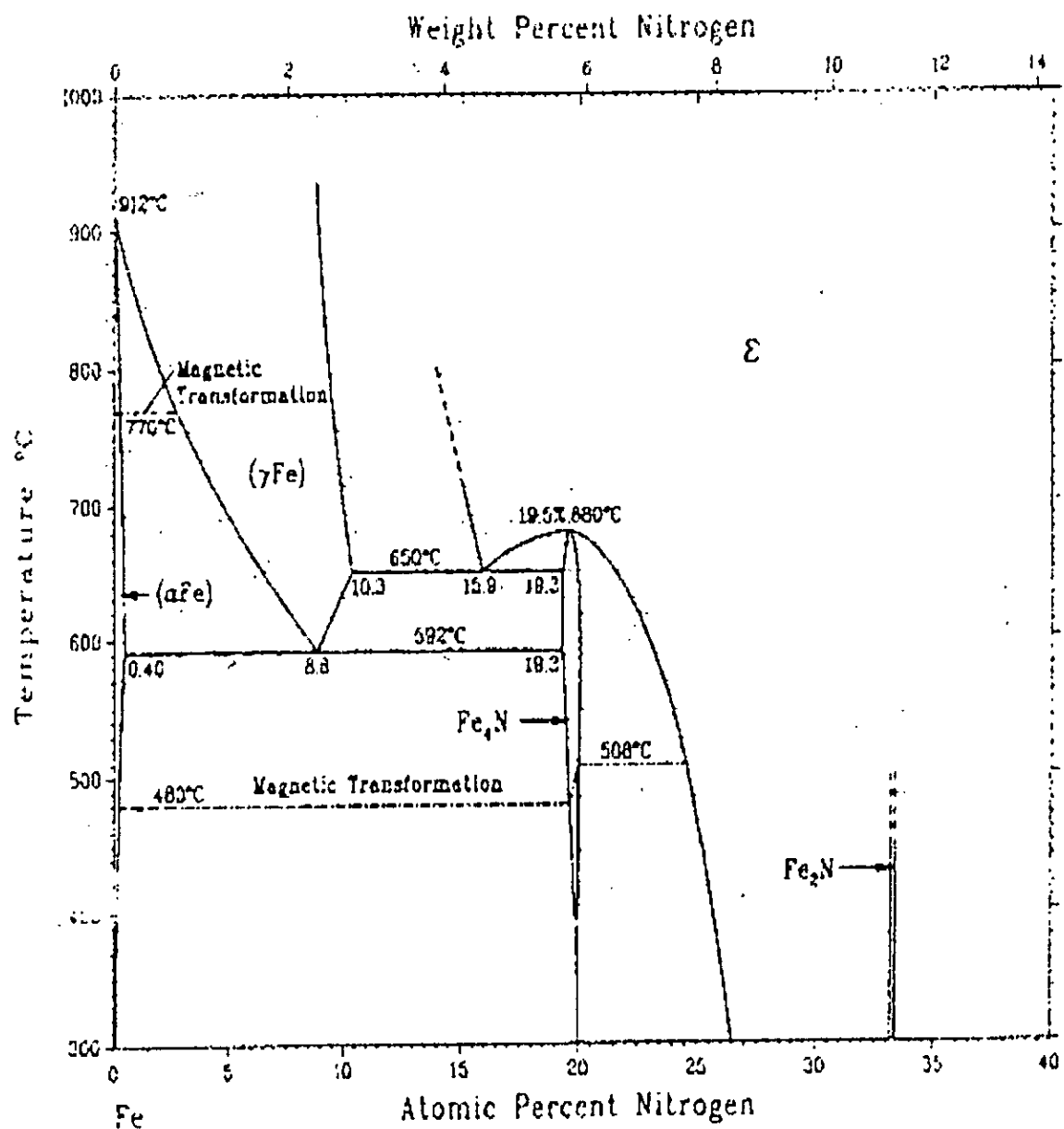


Figure I.1: Diagramme d'équilibre Fer-Azote

<i>Phase</i>	<i>Réseau de bravais</i>	<i>Paramètres $10^{-10} m$</i>	<i>Affinité standard De formation (J / mole de N_2)</i>
Fe_2N	<i>Orthorhombique</i>	$a = 5.530$ $b = 4.835$ $c = 4.425$	- 71.82
Fe_4N	<i>Cubique à faces centrées</i>	$a = 3.790$	- 28.58
Mo_2N	<i>Cubique à faces centrées</i>	$a = 4.169$	+ 33.15
CrN	<i>Cubiques à faces centrées</i>	$a = 4.149$	+ 105.14
Cr_2N	<i>Hexagonal</i>	$a = 4.818$ $c = 4.490$	+ 115.94
VN	<i>Cubique à faces centrées</i>	$a = 4.139$	+ 359.07

Tableau I.1: Structure cristallographique et affinité standard de formation de nitrure à 540°C.

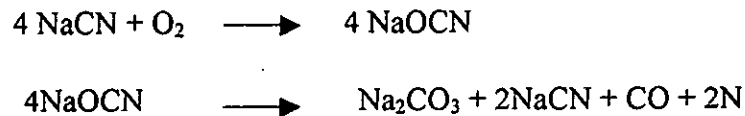
I.2 Les techniques de nitruration

Il existe dans l'industrie différents traitements de nitruration, certaines commencent à prendre de l'importance comme celles basées sur le principe des bains de sels alors que d'autres, comme la nitruration ionique sont en plein essor.

Entre ces deux techniques, il existe celles basées sur la diffusion des atomes d'azote dans le matériau à partir d'une atmosphère d'ammoniac appelée nitruration gazeuse (industrielle).

I.2.1 Nitruration en bain de sels (Liquide)

Dans ce type de nitruration, on utilise des bains de sels fondus (cyanures alcalins) à 570 °C. Applicable aux aciers non alliés et aux aciers de nitruration alliés [5]. L'apport d'azote est dû à la décomposition des cyanates formés par oxydation des cyanures:



I.2.2 Nitruration ionique

La nitruration ionique permet l'introduction d'azote à partir des ions d'un plasma obtenu par décharge électrique sous quelques centaines de volts dans un mélange (N₂ + NH₃) à faible pression.

I.2.3 Nitruration gazeuse

I.2.3.1 Principe

La nitruration gazeuse se déroule généralement dans un four de type cloche ou puits équipé d'un système de convection forcé de l'atmosphère, voir *figure I.2*.

Le principe de base est d'amener du gaz anhydre dans le four étanche doté d'un brassage parfait de l'atmosphère et d'une température bien précise.

L'apport de l'azote à la surface est obtenu par dissociation thermique d'ammoniac catalysé par le fer, et ceci entre 125 °C et 225 °C à 0.1 MPa [7], comme le montre l'équation suivante:



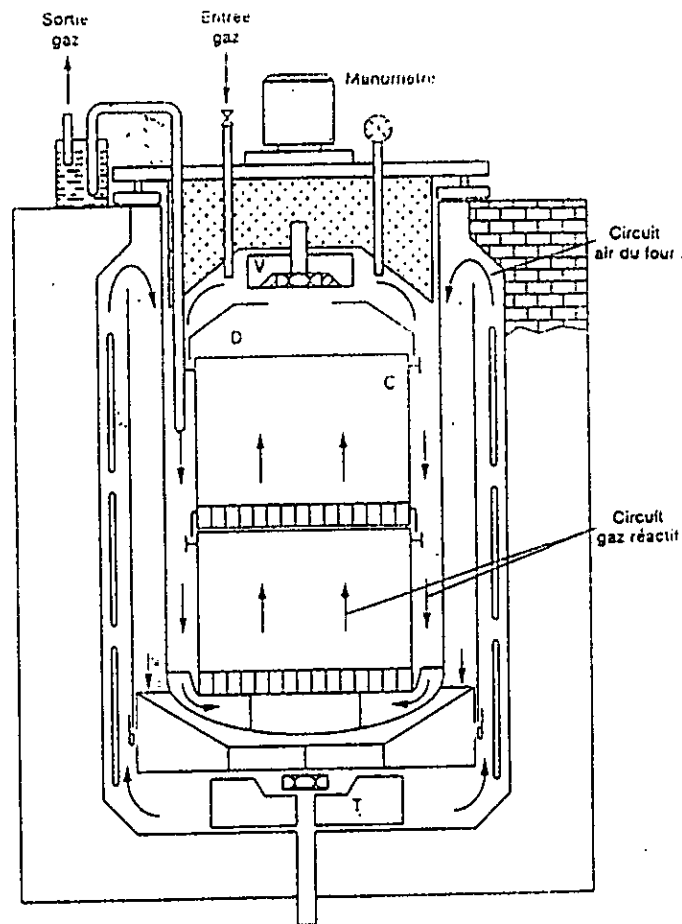


Figure I.2: Schéma d'un four vertical de nitruration gazeuse d'après Béranger et Al [6].

I.2.3.2 Avantages et inconvénients de la nitruration gazeuse [8]

On peut résumer les avantages et les inconvénients de la nitruration gazeuse comme suit :

Avantages

- ❖ Matériels simples, peu coûteux.
- ❖ Facilité de mise en forme.
- ❖ Traitement de grosses pièces.

Inconvénients

- ❖ Traitement long, il peut prendre des dizaines d'heures.
- ❖ Consommation de gaz élevée.
- ❖ Utilisation d'aciers spéciaux de nitruration.
- ❖ Manque souplesse du procédé, car il ne permet pas de réaliser des couches de combinaison monophasées.
- ❖ Reprise éventuelle en rectification pour enlever la couche de combinaison.



Chapitre II

Structure Métallurgique

CHAPITRE II

STRUCTURE METALLURGIQUE

II .1- Introduction

La nitruration provoque des changements métallurgiques importants dans le matériau traité. Quelque soit le procédé de nitruration utilisé, les couches de nitrures peuvent être décrites suivant un schéma général, elles se composent :

- ❖ D'une couche de combinaison.
- ❖ D'une couche de diffusion.
- ❖ Métal de base.

II .2 Couche de combinaison

Elle peut atteindre une épaisseur de 50 μ m, les phases majoritaires sont les nitrures de fer Fe₄N(γ') et Fe₂₋₃N(ϵ).

II .2.1 Le nitrure Fe₄N [9], [10]

Ce nitrure est le premier à se former dans la série de nitrure de fer sachant qu'il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20% atomique environ, il n'est stable qu'en dessous de 680°C.

Les atomes de fer forment un cubique à faces centrées et les atomes d'azote occupent de façon ordonnée un quart des sites octaédriques du cristal en formant un cubique simple (Figure II.1). De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration.

II .2.2 Le nitrure Fe_2_3N

Ce nitrure possède une maille élémentaire hexagonale compact (Figure II.2) [9]. Les atomes de fer forment un réseau hexagonal compact déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques [11]. Ces derniers forment un réseau hexagonal de paramètres a et $c/2$.

Par ailleurs, de nombreux auteurs [10,12] s'accordent sur les bons précipités tribologiques de cette phase et sa ductilité accrue par rapport à la phase (γ'). Elle permet entre autre d'améliorer la résistance à l'usure en évitant certains problèmes d'adhésion [13].

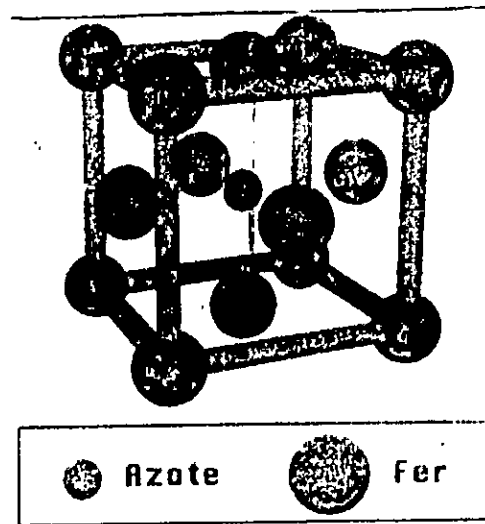


Figure II.1 : structure cristallographique du nitrure $Fe_4N(\gamma')$

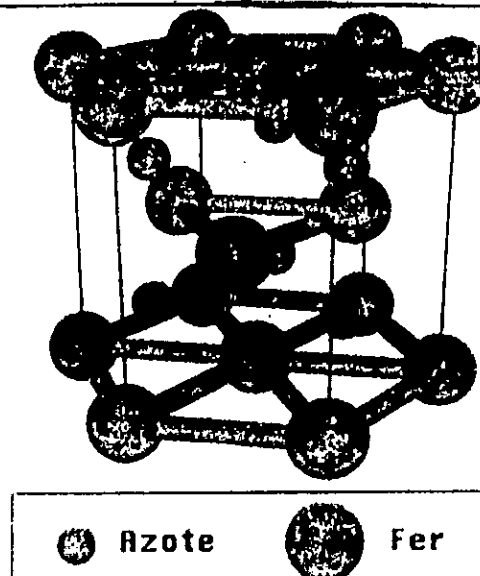


Figure II.2 : structure cristallographique du nitrure $Fe_2_3N(\epsilon)$.

II .3 La couche de diffusion

La dissolution de l'azote et du chrome par insertion dans la ferrite augmente la résistance à la déformation (le durcissement).

La structure obtenue après nitruration de la couche de diffusion est essentiellement conditionnée par la nature et la teneur en éléments d'alliage, par la température de traitement et la vitesse de refroidissement [14].

II .3.1 Précipitation des nitrures inter-granulaires [9]

Les nitrures peuvent être sous forme globulaire avec un caractère incohérent s'ils se forment à partir de carbures de revenu présent dans la ferrite. Ils peuvent également avoir une forme de plaquette avec un caractère cohérent ou semi-cohérent s'ils se forment à partir d'éléments d'alliages présents dans la ferrite où ils apparaissent dans les alliages binaires : Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo .

Dans notre étude on s'intéressera particulièrement à la famille de précipités des nitrures cohérents.

L'étude de la nitruration d'alliages binaires permet de mettre en évidence la nature des éléments d'alliages correspondant. Avant la nitruration ces alliages sont composés d'une matrice ferritique dans laquelle est présentée une solution solide de l'élément d'alliage, c'est à partir de cette solution solide que les nitrures vont précipiter suivant le réseau de la ferrite pendant la nitruration.

Ces nitrures possèdent tous la même structure cristallographique (cubique à faces centrées), ils précipitent de la même façon et possèdent un paramètre de maille d'environ 0.4 nm (*tableau II.1*) et lors du traitement de nitruration, ils précipitent en cohérence avec la ferrite [15,18].

Type de précipité	structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	enthalpie de formation (Kj/mol)	Volume Massique (cm ³)
ferrite	cc	0.28664	-----	0.1270
CrN	cfc	0.4140	-118	0.164
VN	cfc	0.4169	-251	0.177
Mo ₂ N	cfc	0.4165	-69.4	0.125

Tableau II. 1: caractéristiques des différents précipités étudiés d'après Goldschmidt

II .3.4 Excès d'azote [9]

De nombreux auteurs ont déjà observé pour les alliages Fe-M et les aciers faiblement alliés que les couches nitrurées possédaient une teneur en azote supérieure à la teneur prévue théoriquement. Cette concentration théorique étant calculée en posant l'hypothèse que tous les atomes susceptibles de former des nitrures étaient liés effectivement à des atomes d'azote.

Des analyses quantitatives de composition par microsonde électronique donnent une teneur globale en azote de l'ordre de 1.2% massique. En considérant que tous les atomes de chrome, de vanadium et de molybdène sont saturés par des atomes d'azote, la valeur théorique est de 1%. Il y a donc 0.20% d'azote en supplément. Les analyses par sonde atomique ont permis de prouver expérimentalement ce qui était communément admis jusqu'à présent à la suite de mesures indirectes. En effet, certains auteurs tels que Jack ou Mittermeijer ont émis l'hypothèse que cet azote en surplus était situé autour des chromes semi-cohérents, dans la zone où le réseau de ferrite est distordu par la formation de ces précipités. Dans ces zones déformées, la limites de solubilité de l'azote est alors accrue, les images de répartition obtenues par la sonde atomique sont représentées sur les figures (II.3) et (II.4) respectivement pour l'azote et pour le chrome.

L'image de répartition du chrome permet d'apprécier les dimensions du précipité lui-même avec des contours assez précis. L'image de répartition de l'azote montre quant à elle

que ce contour n'est plus visible et qu'il y a une transition beaucoup plus progressive en surplus entre le cœur du précipité et la matrice.

La différence entre les deux contours des deux répartitions contient l'azote en surplus observé par microsonde.

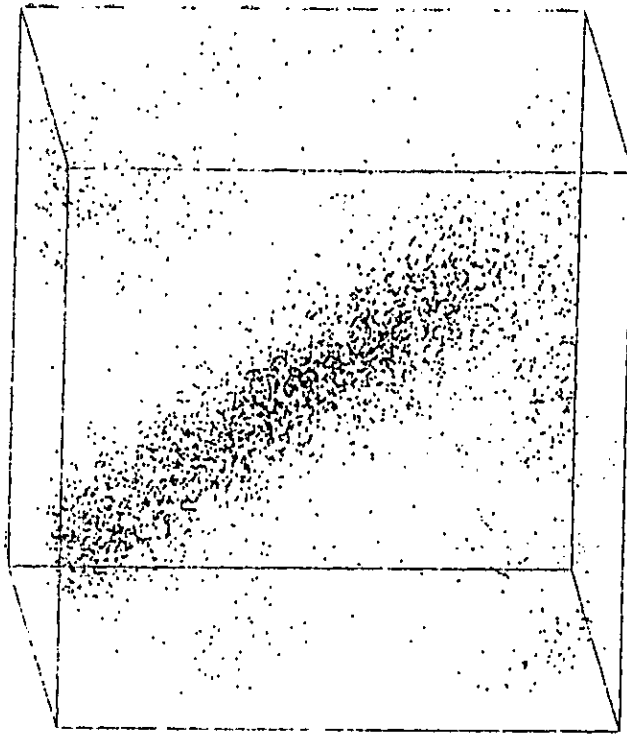


Figure II.3: Répartition des atomes de chrome d'un nitrure semi-cohérent obtenue par sonde atomique.

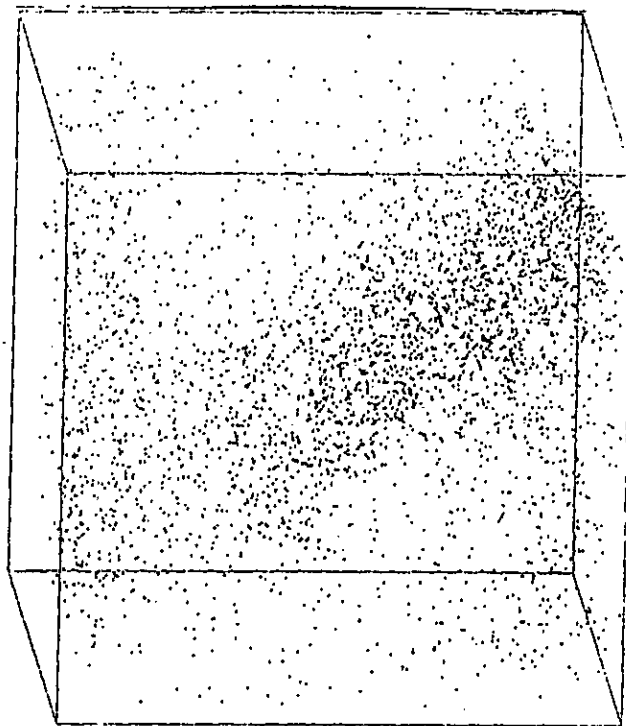


Figure II.4: Répartition des atomes d'azote d'un nitrure semi-cohérent obtenue par sonde atomique.



Chapitre III

La Thermodynamique

CHAPITRE III

LA THERMODYNAMIQUE

III .1 Introduction

La thermodynamique est considérée comme étant une science universelle, cohérente, complète. On peut la départager en deux grands axes:

❖ La thermodynamique du mécanicien thermicien

C'est la science de la conversion de la chaleur et du travail.

❖ La thermodynamique du physico-chimiste

Elle consiste à étudier les propriétés thermodynamiques des mélanges, en vue de la préparation des produits chimiques et des matériaux désirés.

Dans cette partie on se contentera d'introduire les principaux éléments et définitions nécessaires à notre travail.

III .2 Equilibre et thermodynamique

III .2.1 Equilibre stable et métastable

Un système à une température T , sous une pression constante P est en équilibre, lorsque son énergie de Gibbs G est minimale, et $dG = 0$.

La grandeur G , appelée énergie de Gibbs est définie par la relation:

$$G = H - T.S \quad (III.1)$$

Avec:

H : enthalpie du système tel que $H = U + P.V$

U : énergie interne à T et P constantes.

V : volume.

et

$$dG_{(T,P)} = dH_{T,P} - T.dS \quad (III.2)$$

$$dG_{(T,P)} = dU + p.dV - T.dS \quad (III.3)$$

Pour un système condensé (solide), on néglige la variation du volume, c'est à dire $dV = 0$. On obtient alors:

$$dG_{T,P} = dU - T.dS \quad (III.4)$$

Lorsqu'un système vérifie l'équation (III.4), et que son énergie libre est plus petite, il est dit système stable. Dans le cas contraire, on dit qu'il est métastable.

III.2 b Thermodynamique des solutions solides binaires

Supposons un mélange homogène de deux espèces d'atomes A et B.

Avant le mélange

L'énergie libre G_I du système est fonction de l'énergie libre des deux constituants:

$$G_I = N_A.G_A + N_B.G_B \quad (III.5)$$

Avec :

N_A et N_B les fractions molaires respectives de A et B.

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

Lors du mélange

Il y a une variation de l'énergie libre du système, alors on ajoute un facteur d'entropie supplémentaire lié au désordre de la solution solide.

Après le mélange

L'énergie libre G_2 du système sera:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{\text{mélange}} \quad (\text{III.6})$$

Avec :

$\Delta H_{\text{mélange}}$: la différence de l'énergie interne entre les deux états avant et après le mélange.

$\Delta M_{\text{mélange}}$: la variation d'entropie entre les deux états avant et après le mélange.

$\Delta G_{\text{mélange}}$: dépend que de l'état final et initial, et elle dépend aussi de la complexité de la solution solide (différents types d'atomes).

Cas des solutions solides régulières

Dans une solution solide de A et B, il existe trois types de liaisons entre les atomes:

- ❖ Liaison A-A d'énergie ϵ_{AA} .
- ❖ Liaison B-B d'énergie ϵ_{BB} .
- ❖ Liaison A-B d'énergie ϵ_{AB} .

Avec:

ϵ : l'énergie de liaison entre atomes lors d'un excès ou de défaut d'énergie.

On constate que l'énergie interne du système dépend du nombre de chaque type de liaison.

Soit une mole de solution solide, le nombre de liaisons de type A-B est égal à :

$$(N \cdot N_A \cdot N_B \cdot J)$$

tel que :

$$N = N_A + N_B$$

J : est le nombre de liaisons par atome.

Ainsi on obtient, la variation d'enthalpie du mélange :

$$\Delta H_{\text{mélange}} = (N \cdot N_A \cdot N_B \cdot J) \cdot \varepsilon \quad (\text{III.7})$$

Avec:

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})$$

soit:

$$\tau = N \cdot J \cdot \varepsilon$$

d'ou:

$$\Delta H_{\text{mélange}} = \tau N_A N_B \quad (\text{III.8})$$

L'expression de l'énergie libre d'une solution solide régulière s'écrit comme suit:

$$G = N_A \cdot G_B + N_B \cdot G_B + \tau \cdot N_A \cdot N_B + R \cdot T (N_A \cdot \ln(N_A) + N_B \cdot \ln(N_B)) \quad (\text{III.9})$$

III.3 Le potentiel chimique

Dans le cadre d'un système non isolé, les grandeurs thermodynamiques dépendent des variables thermodynamiques P , T , V , et aussi de la variation du nombre de mole dû à l'échange de matière système - milieu extérieur.

Donc on peut écrire la variation de l'enthalpie libre sous la forme suivante:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta T} \right) dT + \left(\frac{\delta G}{\delta P} \right) dP + \sum \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right) dn_i \quad (\text{III.10})$$

Ainsi, on peut définir le potentiel chimique d'un échantillon comme étant la valeur de l'enthalpie libre partielle molaire de l'élément (i).

$$\mu_i = \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{III.11})$$

On considère que les éléments n'ont aucune interaction entre eux, et cela lors d'un mélange parfait ou idéal des corps condensés, le potentiel chimique d'un élément *i* du mélange s'écrit:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln x_i \quad (\text{III.12})$$

Avec:

x_i : la fraction molaire de l'élément *i*.

L'interaction entre les éléments n'est pas négligeable dans le cas d'un mélange réel, mais elle est introduite sous forme d'un terme décrivant l'écart à l'idéalité ; alors on écrit le potentiel chimique de l'élément *i* comme suit:

$$\mu_i = \mu_i^{ideal} + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \quad (\text{III.13})$$

Avec :

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

Après le développement en série de Mack-Lorentz on obtient la relation suivante:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^* + \sum x_j \cdot \epsilon_i^j \quad (\text{III.14})$$

Avec:

ε_i^j : les coefficients d'interactions de Wagner.

γ_i^* : le coefficient d'activité de l'élément i dans une solution solide infiniment diluée.

Le potentiel chimique d'un élément i , lors d'un mélange de phase en équilibre est le même dans toutes les phases. Ainsi, le potentiel chimique d'un élément mesure sa tendance à quitter la phase.



Chapitre IV

Etude
De La
Diffusion

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA DIFFUSION

IV.1 Introduction

La diffusion est le pivot de la nitruration, elle permet de définir ou d'expliquer deux paramètres qui conditionnent tout le phénomène de nitruration:

- ❖ Le profil de concentration d'azote
- ❖ La profondeur efficace de nitruration

IV.2 La diffusion

IV.2.1 Théorie de FICK

Fick admet qu'il est normal que le flux de matière soit proportionnel à son gradient, d'où la formulation dite équation de Fick, qui exprime le profil de concentration d'azote dans la zone nitrurée s'écrit sous la forme[21]:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \cdot \left(\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \right) \quad (IV.1)$$

Avec:

C : concentration d'azote [atome/mole].

t : le temps de nitruration [sec].

D : coefficient de diffusion de l'azote.

x : profondeur de nitruration [μm].

Pour résoudre cette équation et sachant que le coefficient de diffusion dépend de la concentration, il faudrait donc poser une hypothèse qui néglige cette variation.

Au cours d'un dépôt de couche mince sur un substrat semi-infini, on adopte les conditions aux limites suivantes:

$$\begin{cases} t=0 \\ \forall x \end{cases} \Rightarrow C(0,x) = 0 \quad \text{et} \quad \begin{cases} t \neq 0 \\ x=0 \end{cases} \Rightarrow C(0,t) = C_0 \quad (IV.2)$$

d'où la solution de l'équation précédente s'écrit:

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot (D \cdot t)^{1/2}} \right) \quad (IV.3)$$

L'application directe de cette loi donne un profil d'azote très loin de la réalité, que se soit pour le fer pur, les alliages binaires ou les aciers. Ceci peut être expliqué par:

- ❖ La variation de D en fonction de la concentration d'azote;
- ❖ L'effet des éléments d'alliages sur D ;
- ❖ Le changement de phase est induit par l'apport d'azote;
- ❖ La précipitation des phases nitrures et carbonitrures.

III .2.2 Théorie de DARKEN

Soit un système à composants multiples.

D'après Darken [22,23] un composant commence à diffuser lorsque son énergie libre molaire partielle n'est pas partout égale dans le système.

Lorsque l'énergie libre partielle molaire de tous les composants est uniforme on parle de critère d'équilibre ($dG=0$).

Dans un système mécanique, la force agissant sur un corps est l'opposé du gradient d'énergie potentiel. Par analogie, il est tentant d'écrire que la force thermodynamique virtuelle agissant sur un atome A est l'opposé du gradient de son énergie libre partielle molaire :

$$- \delta \bar{G}_A / \delta x$$

Lors du développement des calculs relatifs à la diffusion dans les systèmes à composants multiples, on doit tenir compte du rôle du flux des lacunes et de l'interaction entre le flux de ces différents composants.

Ainsi la vitesse de transport J_A s'écrit sous la forme:

$$J_A = M_A \cdot (-\delta \bar{G}_A / \delta x) \quad (IV.4)$$

Avec:

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

\bar{G}_A : énergie libre partielle molaire par atome de A.

IV.3 Diffusion de l'azote dans le fer pur

Pour la correction du profit de diffusion de l'azote dans le fer pur Mittemeijer et Torchane[24], ont appliqué l'équation (IV.1) par le biais d'un modèle où ils adoptaient la méthode de Jean Philiber [21] sous le titre "diffusion avec changement de phase".

Le modèle consiste à appliquer l'équation de diffusion de Fick à chaque domaine de la figure IV.1.

Dans le cas du fer pur, il est facile de prévoir les phases susceptibles de se former, et définir les concentrations aux frontières de chaque phase qui vont servir de conditions aux limites pour résoudre l'équation de Fick.

Les figures (IV.1.b, IV.1.c) indiquent la configuration de la couche affectée d'azote où l'on peut distinguer une couche superficielle ε d'épaisseur λ_ε , une couche γ' médiane d'épaisseur $\lambda_{\gamma'}$, ces deux dernières forment la couche de combinaison d'épaisseur $\lambda_{\varepsilon\gamma'}$, la couche α où la nitroferrite se forme dans des zones plus profondes appelées couche de diffusion.

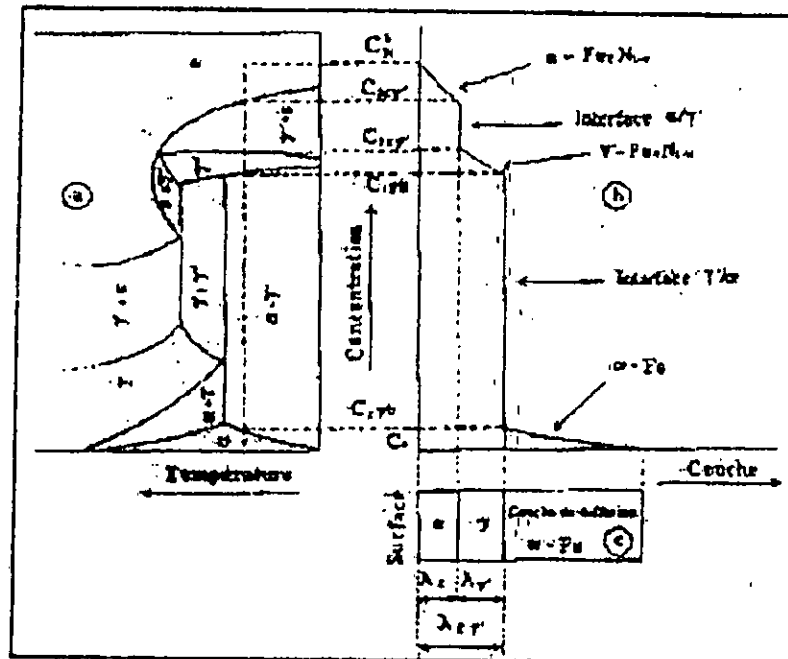


Figure IV.1: relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la microstructure de la couche nitrurée [24]. a) diagramme d'équilibre Fe-N, b) profil de concentration d'azote, c) microstructure de fer nitruré.

IV.4 Diffusion de l'Azote dans les binaires

Dans le cas des binaires Fe-M, le phénomène de diffusion de l'azote se complique, car on ne peut plus faire appel au diagramme binaire pour définir les conditions aux limites, mais il faut passer au ternaire Fe-M-N ou à la rigueur aux pseudobinaires Fe-N à M donné.

Des études effectuées sur des alliages binaires Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo nitrurés à 575°C en phase gazeuse définissent à partir de profils de microdureté trois modes d'interaction azote-élément métallique qui se résument comme suit:

- ❖ Interactions fortes
- ❖ Interactions moyennes
- ❖ Interactions faibles

IV.4.1 Interactions fortes

La réaction de nitruration entraîne avec quelques éléments d'alliages la formation d'une couche de diffusion de dureté uniforme arrivant jusqu'au cœur de l'alliage.

La *figure IV.2* [26] nous schématise le profil de microdureté en éléments métalliques. Cas des Fe-Cr avec un pourcentage de chrome supérieure à 5% et Fe-V avec un pourcentage de vanadium supérieure à 1%.

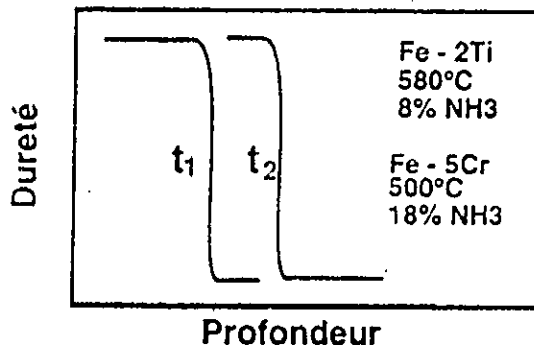


Figure IV.2 : Les interactions fortes

III.4.2 Interactions moyennes

La *figure IV.3* [26], représente le type d'interaction moyenne, elle fait apparaître une zone intermédiaire ΔX d'épaisseur variable entre le palier de dureté et la matrice non affectée par la diffusion, ou la chute de dureté est progressive. Dans ce cas on ne peut déterminer la profondeur réelle de la couche, alors on a tendance à définir une profondeur efficace de nitruration qui ne correspond pas à l'épaisseur de la zone de diffusion.

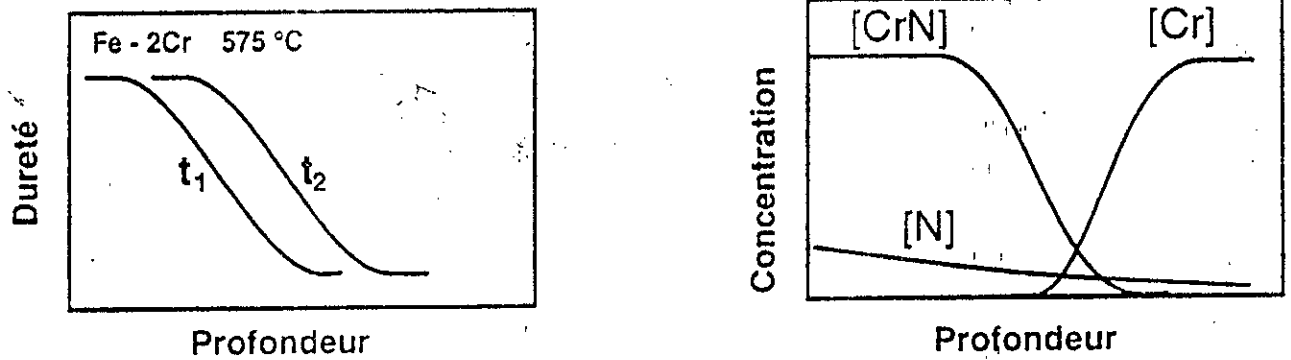


Figure IV.3: Les interactions moyennes

III .4.3 Interactions faibles

Dans le cas des interactions faibles, il faudrait une forte sursaturation en azote pour faire apparaître les premiers germes et la vitesse de durcissement est contrôlée par la vitesse de réaction de formation des nitrures .

Cas du Fe-Cr avec un pourcentage de chrome allant de 1 à 2% et du Fe-Mo avec un pourcentage de molybdène inférieure à 5 %.[27]

La figure IV.4 schématise le cas des interactions faibles:

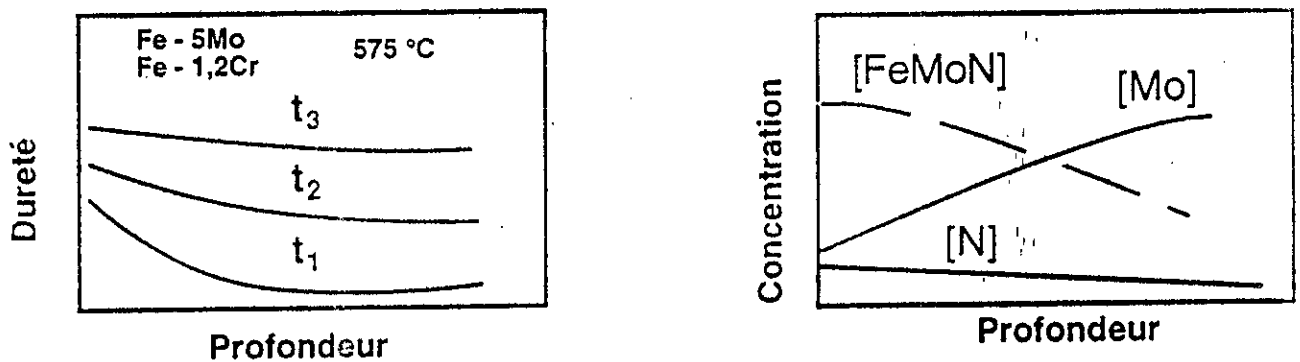


Figure IV.4 : Les interactions faibles.

IV .5 Les chemins de diffusion [16]

la nitruration des aciers fait intervenir la diffusion en système ternaire fer-M-azote; où M représente l'élément d'alliage.

L'interprétation des structures obtenues peut se faire à l'aide du concept du chemin de diffusion. On distingue deux types:

IV .5.1 Couple de diffusion monophasé

Nous représentons la phase gazeuse par un diagramme triangulaire. L'un de ces points représente un mélange dont la composition est définie par les projections sur les trois côtés, donc nous représentons le chemin de diffusion dans la figure suivante:

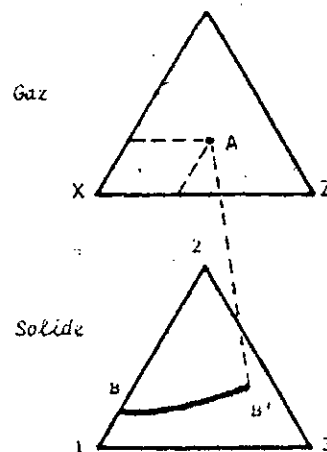


Figure IV.5: Schématisation d'un chemin de diffusion dans le cas d'un couple monophasé

La figure IV.6 représente les variations de concentration de chaque élément dans la zone de diffusion.

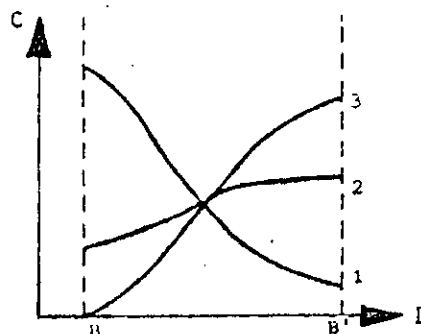


Figure IV.6: profils des concentrations

Le mécanisme du traitement peut être divisé en deux étapes :

Première étape

La phase gazeuse de composition A réagit avec la phase α de composition B pour former la phase α de composition B', d'où on a relié les points A et B par une ligne discontinue.

Deuxième étape

Nous avons une diffusion à l'état solide consécutive à la formation du gradient de concentration entre la phase α de composition B et la phase α de composition B'.

Le chemin de diffusion BB' représente les variations de la composition en chacun des points entre le couple BB'.

Dans le cas d'un couple semi-infini, Kirkaldy et Brown [28] ont démontré que le chemin de diffusion était unique quel que soit le temps de recuit isotherme, et que la croissance des couches était parabolique.

Le chemin de diffusion est déterminé par les paramètres cinétiques tels que les coefficients de diffusion directes et croisés aux différentes concentrations, et par les conditions aux limites, c'est-à-dire les compositions B et B'.

IV .5.2 Couple de diffusion diphasé

Lorsque le composé formé à la surface du métal constitue une phase solide différentes de la phase solide initiale, on a la formation d'un couple diffusion diphasé.

Le chemin de diffusion sera donc représenté comme suit:

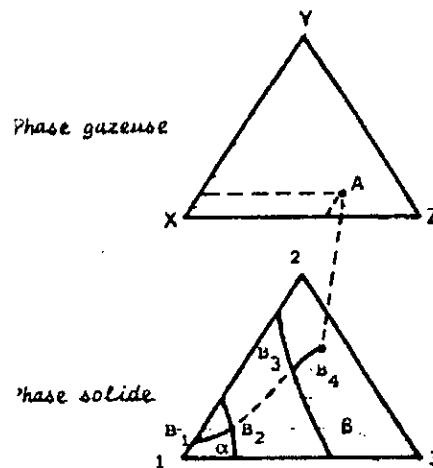


Figure IV.7 : schématisation du chemin de diffusion d'un couple diphasé

La phase gazeuse de composition A réagit avec la phase α de composition B_1 pour former la phase solide β de composition B_4 . Le chemin de diffusion compris entre B_4 et B_1 est constitué d'une portion $B_4 B_3$ dans la phase β et d'une portion $B_2 B_1$ dans la phase α .

Les points B_3 et B_2 , représentatifs des concentrations de chaque élément de part et d'autre de l'interface, sont situés sur une droite d'équiactivité du conode, comme l'exige l'équilibre thermodynamique.

Le chemin de diffusion et les conodes sont déterminés par les paramètres cinétiques et par les conditions aux limites.

La composition de part et d'autre de l'interface est fixée d'une part par la condition d'équilibre thermodynamique, d'autre part par les paramètres cinétiques et les conditions aux limites.

Nous pouvons étendre le concept du chemin de diffusion aux couples polyphasés, c'est-à-dire lorsque la diffusion des éléments 1, 2 et 3 entre les deux éléments du couple solide-gaz, conduit à la formation de plusieurs phases.

La figure suivante nous explique le profil des concentration pour un couple diphasé.

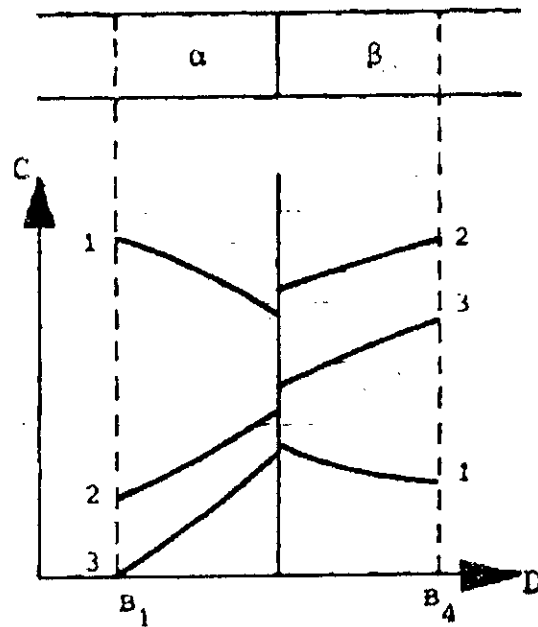


Figure IV.8: Profils des concentrations pour un couple diphasé.



Chapitre V

Mécanisme De Durcissement

CHAPITRE V

MECANISME DE DURCISSEMENT

V.1 Introduction

Le déplacement des dislocations est à l'origine des mécanismes de déformation plastique, alors le mécanisme de durcissement pour un métal est de gêner le déplacement des dislocations d'où l'introduction des obstacles, qui peuvent être sous les formes :

- ❖ Autre dislocation.
- ❖ Atomes étrangers en insertion ou en substitution.
- ❖ Des joints de grains.
- ❖ Des précipités de la deuxième phase.

Dans le cas de la nitruration prépondérante, le durcissement est attribué aux obstacles induits par les précipités. L'aspect important à prendre en compte est la nature cohérente ou incohérente des précipités avec la matrice, voir *figure V.1*

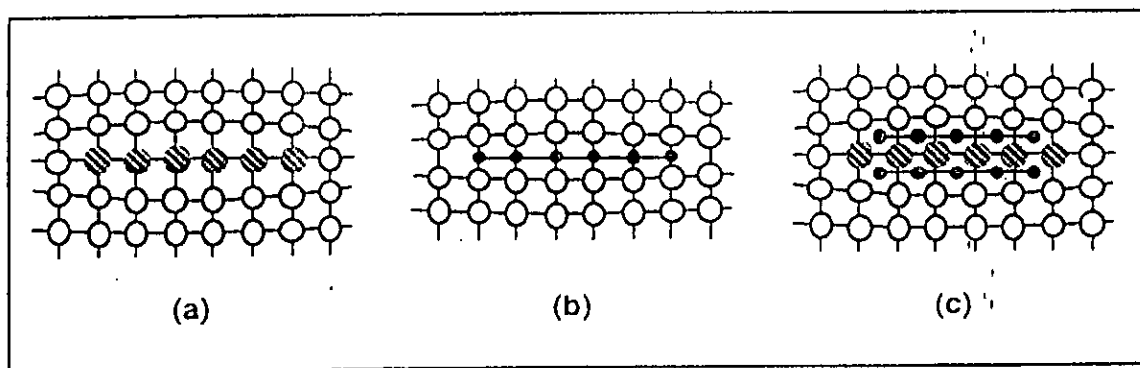


Figure V.1 : a). Précipité cohérent induisant des contraintes de cohérence dans la matrice.

b). Précipité partiellement cohérent présentant des dislocations d'accommodation.

c). précipité incohérent [9]

V.2 Mécanisme de cisaillement

Lorsque le précipité est cohérent avec la matrice, ceci entraîne que le passage d'une dislocation à travers ce précipité va se faire par un mécanisme de cisaillement.

Ce mécanisme fait appel à des effets à courte distance, qui se manifestent lorsque la dislocation entre en contact avec le précipité.

Lorsqu'une dislocation passe à travers le précipités, on a un mécanisme consommateur d'énergie, car il va induire la formation d'une interface d'antéphase à l'intérieur du précipité, ainsi, qu'une surface nouvelle sur son bord, *figure V.2 [9, 28]*.

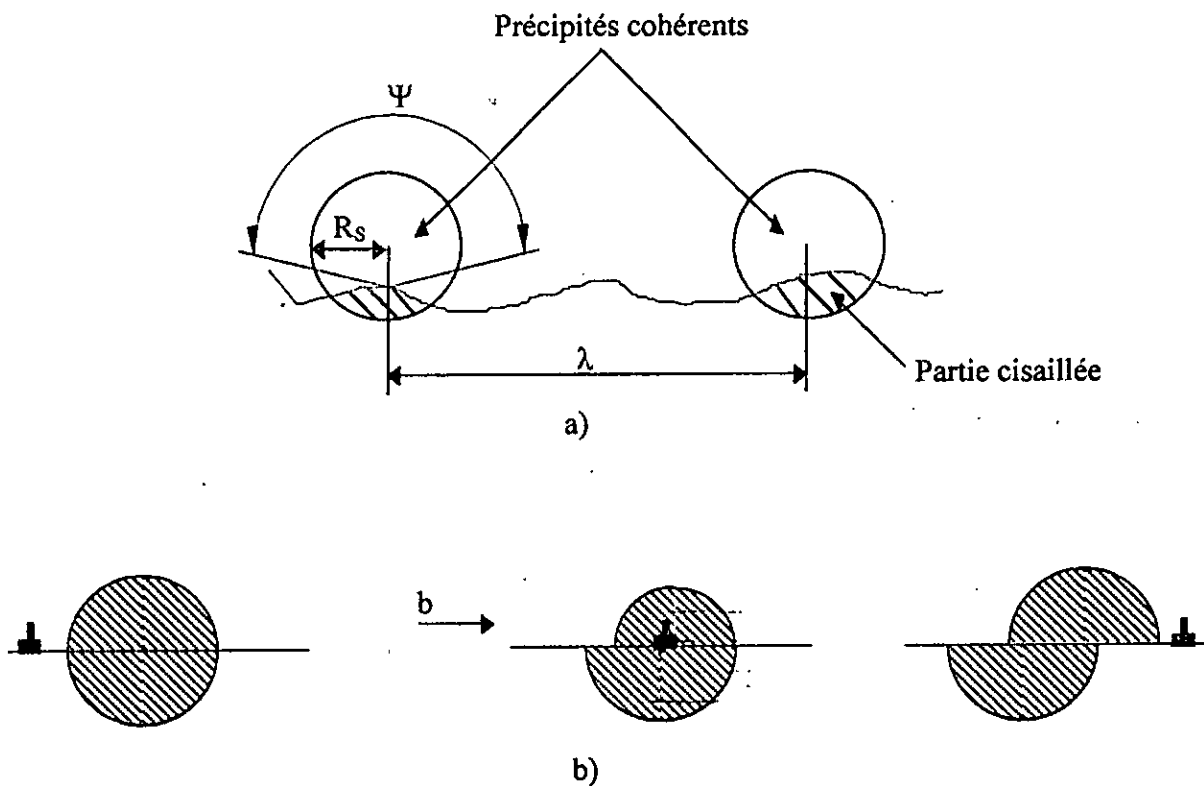


Figure V.2 : Mécanisme de cisaillement

a) Position d'équilibre d'une dislocation entre deux précipités.

b) Cisaillement d'un précipité cohérent par passage d'une dislocation.

V.3 Mécanisme de contournement

On parle de mécanisme de contournement, dans le cas d'un précipité incohérent, car l'énergie nécessaire à son cisaillement est très importante ; alors la dislocation adopte la solution de contourner ce précipité suivant un mécanisme d'Orowan, *figure V.3* [29].

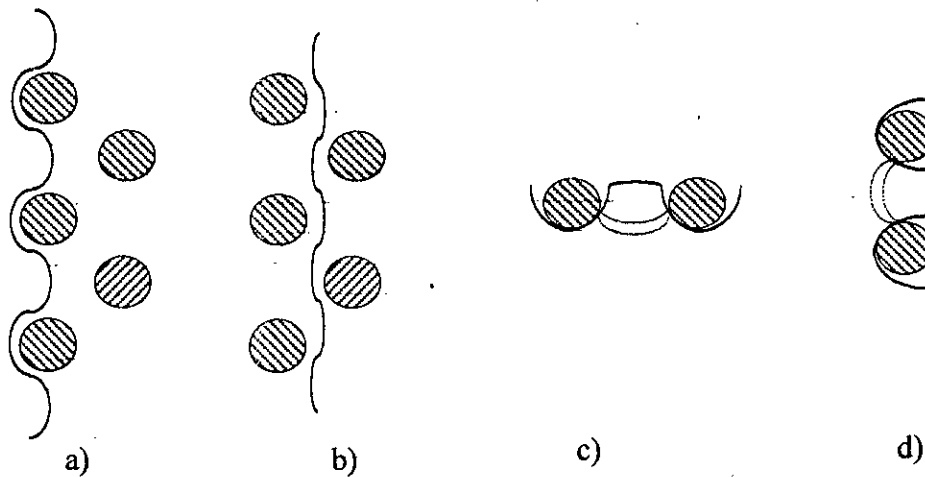


Figure V.3 : Mécanisme de contournement d'Orowan.

- ❖ La *figure V.3.a* Représente le mécanisme de contournement d'Orowan par passage d'arc entre les particules.
- ❖ La *figure V.3.b* représente ce mécanisme en laissant des boucles de dislocations autour des particules.
- ❖ Les *figures V.3.c et d* désignent la forme des arcs suivant le caractère vis ou coin de la dislocation.

Il existe trois mécanismes différents de contournement de particules. il s'agit de mécanisme de contournement par [9]:

- ❖ Glissement simple.
- ❖ Glissement dérivé.
- ❖ Montée de dislocation.

Par conséquent le mécanisme le plus fréquent est le mécanisme de contournement par glissement simple.



Chapitre VI

Etude De La Germination

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA GERMINATION

VI.1 Formation des germes

Les fluctuations localisées dites hétéro-phase, sont à l'origine des embryons. Elles ont été engendrées par des vibrations thermiques des atomes d'une phase, qui ne sont jamais au repos absolu.

VI.2 La germination

VI.2.1 La germination homogène

On dit qu'on a une germination homogène, lorsque les germes apparaissent au hasard à travers tout un système, pour cela il faut que tous les éléments du volume de la phase mère soient chimiquement, énergétiquement et structurellement identiques, ce qui est impossible.

VI.2.2 La germination hétérogène

Dans les cristaux réels, l'énergie d'un groupe d'atomes situés au voisinage de défauts est plus grande, d'où l'énergie de formation des germes est faible, alors on a une germination préférentielle. Dans ce cas on parle de germination hétérogène.

VI.2.3 La germination cohérente

Une interface entre deux cristaux est parfaitement cohérente lorsque le plan d'atomes constituant l'interface indépendamment de leur nature chimique est commune entre eux.

La condition nécessaire pour la cohérence est que les deux cristaux possèdent des plans cristallographiques dans lesquels la configuration et l'espacement des atomes sont identiques.

VI .2.4 La germination incohérente

Une interface incohérente est celles au travers de laquelle il n'existe pas de continuité du réseau cristallin.

L'énergie des interfaces cohérentes est plus faible que dans le cas de l'incohérence. Il en résulte que, si les embryons sont limités par des interfaces cohérentes, on a une diminution substantielle de l'énergie libre de formation du germe.

VI .2.5 La germination continue

On parle de germination continue lorsque de nouveaux germes se forment à la croissance de ceux déjà formés.

VI .2.6 La germination discontinue

Si la formation de nouveaux germes ne se produit pas simultanément à la croissance des ceux déjà formés, on dit qu'on a une germination discontinue.

VI .3 La précipitation au cours de la nitruration

Parallèlement à la condition thermodynamique, la donnée cinétique revête d'une très grande importance dans les transformations ayant lieu au cours de la nitruration.

VI .3.1 Différents aspects phénoménologiques de la précipitation

Parallèlement à la condition thermodynamique, la donnée cinétique revêt d'une grande importance au cours de la nitruration. Ces deux aspects sont reliés à la température. [2]:

Haute température

Dans ce cas, les atomes substitutionnels se déplacent facilement dans la matrice d'où la précipitation des nitrures alliés conformément aux prédictions de la thermodynamique du système et à la panoplie des nitrures dont la formation est possible.

Basse température

A une température inférieure à 350°C, les atomes en substitution sont presque immobiles mais ils changent le coefficient d'activité de l'azote dans le fer alors qu'ils manquent leurs effets sur le taux, la taille et la vitesse de précipitation des nitrures de fer à partir de la solution sursaturée.

Température intermédiaire

A une température intermédiaire, les atomes du soluté substitutionnels se déplacent sur de petite distance contrairement à l'azote, d'où l'apparition d'un nouveau type de mélange d'atomes en substitution et en insertion. Ceci engendre un durcissement et une résistance spécifique du matériau pour les alliages cubiques centrés ou à faces centrées.



Deuxième Partie

Modélisation



Chapitre I

Le Modèle Thermodynamique

CHAPITRE I

LE MODELE

THERMODYNAMIQUE

I.1 Introduction

Les propriétés thermodynamiques du système Fe-M-N (où M représente l'élément d'alliage), ont été analysées au moyen des modèles thermodynamiques décrivant l'énergie de Gibbs de chaque phase. Le modèle des deux sous-mailles a été utilisé pour des solutions régulières interstitielles et le modèle de la solution pour la phase liquide.

L'analyse a été faite, en s'appuyant sur les récentes évaluations concernant les diagrammes d'équilibre. Tous les paramètres de calcul ont été fournis en vue de déterminer l'énergie de Gibbs du système étudié (*Annexe III*).

I.2 Le modèle thermodynamique

Le modèle de la solution régulière développé par les phases stœchiométriques de type $(Fe, M)_a(N, Va)_c$ utilise une méthode formelle.

Avec:

Fe : le fer.

M : le Chrome, Vanadium ou le Molybdène.

N : l'Azote.

Va : la phase Vacante.

La validité de l'équation d'écoulement pour les réactions d'échange entre les espèces du mélange ionique, a été présentée dans le cas de ce modèle, car elle est applicable aux phases contenant un soluté interstitiel et un soluté substitutionnel.

Les lacunes dans la sous-maille des interstices sont considérées comme éléments d'addition dans le système. On a dérivé les expressions des énergies de Gibbs et des énergies libres partielles.

Les phases stœchiométriques peuvent être constituées de deux sous-mailles ou les sites de chaque sous-maille sont occupés par un certain élément du système. Il est souvent possible de dissoudre une certaine quantité d'un nouvel élément par substitution.

Par conséquent, on peut constituer un système ternaire composé de deux sous-mailles dont l'une est occupée par les atomes du mélange des deux éléments et l'autre par le troisième élément.

La thermodynamique de chaque système peut être prédite par le modèle de la solution régulière, si l'on applique le modèle de la sous-maille constituée de deux éléments.[30]

I.3 Modélisation des alliages

Les propriétés d'une solution régulière sont supposées comme étant la résultante des interactions binaires entre les atomes de la solution, alors on a introduit les potentiels d'interaction entre les constituants du solide.

Les coefficients dans la formule $(\text{Fe}, \text{M})_a (\text{N}, \text{Va})_c$ expriment le nombre de sites dans chacune des deux sous-maille. Par convenance, la taille des sous-mailles peut être choisie telle que:

$$a + c = 1$$

La loi d'électroneutralité dans un mélange ionique contenant deux cations Fe et M et deux anions N et Va, s'exprime comme suit:

$$n_E = n_{Fe}/a + n_M/b = n_N/c + n_{Va}/d \quad (I.1)$$

Avec:

n_E : la taille du système

$1/a, 1/b$: la valence de chaque ion.

On exprime la fraction molaire X_i de l'élément i comme suit:

$$X_{Fe} = n_{Fe} / (n_{Fe} + n_M + n_N + n_{Va}), \quad \sum X_{fe} = 1 \quad (I.2)$$

Pour le mélange ionique, on définit les fractions de sites Y_i , séparément pour les cations et les anions comme suit :

$$Y_{Fe} = n_{Fe} / (n_{Fe} + n_M); \quad Y_{Fe} + Y_M = 1 \quad (I.3)$$

$$Y_N = n_N / (n_N + n_{Va}); \quad Y_N + Y_{va} = 1 \quad (I.4)$$

En tenant compte de la charge des ions, il est commode de définir les fractions correspondantes:

$$Z_{Fe} = \frac{n_{Fe}/a}{n_{Fe}/a + n_M/b} = \frac{n_{Fe}}{a \cdot n_E}; \quad Z_{Fe} + Z_M = 1 \quad (I.5)$$

$$Z_N = \frac{n_N/c}{n_N/c + n_{Va}/d} = \frac{n_N}{a \cdot n_E}; \quad Z_N + Z_{va} = 1 \quad (I.6)$$

Les quantités correspondantes pour la phase stœchiométriques, sont reliées telle que $a = b$ et $d = c$, d'où on aura (voir annexe I) :

$$Z_{Fe} = Y_{Fe} = X_{fe} / (1 - X_N) \quad (I.7)$$

$$Z_M = Y_M = X_M / (1 - X_N) \quad (I.8)$$

$$Z_N = Y_N = [a/c] \cdot [X_N / (1 - X_N)] \quad (I.9)$$

$$Z_{va} = Y_{va} = 1 - Y_N \quad (I.10)$$

Dans ce système, il y a quatre éléments, mais en vertu de la relation (I.1) le degré de liberté en variant la composition, est moins élevée que pour le système quaternaire ordinaire.

La variation dans la composition peut être représentée sous forme carrée, où les sommets correspondent aux quatre composés de base Fe_aN_c , Fe_aVa_d , M_bN_c et M_bVa_d et les paramètres Z_M et Z_{va} sont utilisés afin de représenter la composition d'un point intermédiaire, voir la figure I.1.

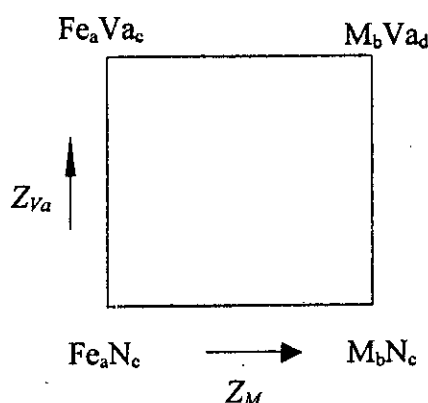


Figure I.1 : la composition dans un système quaternaire

I.4 Etat de référence pour l'énergie libre

Dans un système à multi-éléments, il est commode de définir l'excès d'énergie G_m^E par l'expression suivante:

$$G_m^E = \sum X_i^0 \cdot G_i - Ts_m^{ideal} + G_m^E \quad (I.11)$$

Avec :

G_i^0 : les énergies libres des éléments purs.

Pour un système ternaire, on définit le plan de référence de l'énergie libre par l'équation suivante :

$$G_m = Z_{Fe} Z_N G_{Fe a Nc} + Z_{Fe} Z_{Va} G_{Fe a Vad} + Z_M Z_N G_{Mb Nc} + Z_M Z_{Va} G_{Mb Vad} - T \cdot S_m^{ideal} + G_m^E \quad (I.12)$$

tel que:

$$S_m^{ideal} / R = S^{ideal} / n_E \cdot R = a Z_{Fe} \ln Y_{Fe} + b Z_M \ln Y_M + c Z_N \ln Y_N + d Z_{Va} \ln Y_{Va}$$

Où $Z_{Fe} Z_N G_{Fe a Nc} + Z_{Fe} Z_{Va} G_{Fe a Vad} + Z_M Z_N G_{Mb Nc} + Z_M Z_{Va} G_{Mb Vad}$ représente la surface de référence illustrée dans la figure I.2, et la déviation à partir de ce plan est défini par la quantité :

$$\Delta G = G_{Fe a Vad}^{\circ} + G_{Md Nc}^{\circ} - G_{Fe a Nc}^{\circ} - G_{Mb Vad}^{\circ} \quad (I.13)$$

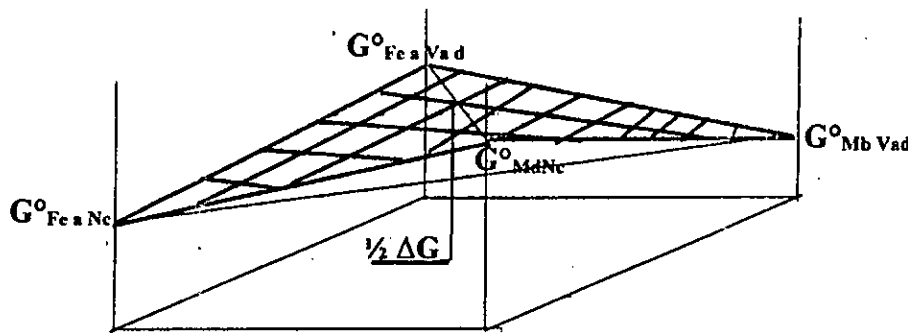


Figure I.2: La surface de référence proposée par Hillert et Staffansson [31]

I.5 Représentation d'énergie libre d'excès de puissance

Dans ce cas, l'excès d'énergie libre est souvent représenté par une série de puissance. L'expression pour l'excès d'énergie libre commence à la puissance d'ordre 2 qui permet de définir le modèle de la solution régulière

$$G_m^E = \sum X_i X_j K_{ij} \quad (I.14)$$

L'excès d'énergie libre pour le cas simple peut être décrit par deux termes, elle s'exprime alors comme suit:

$$G_m^E = Z_{Fe} Z_M K_{FeM} + Z_N Z_{Va} K_{NVa} \quad (I.15)$$

Il apparaît improbable que les interactions entre les atomes Fe et M seraient indépendantes si l'autre sous-maille est occupée par les atomes N ou Va, d'où la possibilité d'exprimer G_m^E pour modèle de la solution régulière:

$$G_m^E = Z_{Fe} Z_M Z_N L_{FeM}^N + Z_{Fe} Z_M Z_N L_{FeM}^{Va} + Z_{Fe} Z_{Va} Z_N L_{NVa}^{Fe} + Z_{Va} Z_M Z_N L_{NVa}^M \quad (I.16)$$

I.6 Expression des énergie libres partielles

Pour le composé $(Fe,M)_a(N,Va)_c$ et à partir des équations (I.15) fournissent les qualités partielles suivantes:

$$G_{Fe a Nc}^E = Z_M^2 K_{FeM} + Z_{Va}^2 K_{NVa} \quad (I.17)$$

$$G_{Fe a Va d}^E = Z_M^2 K_{FeM} + Z_N^2 K_{NVa} \quad (I.18)$$

$$G_{Mb Nc}^E = Z_{Fe}^2 K_{FeM} + Z_{Va}^2 K_{NVa} \quad (I.19)$$

$$G_{Mb Va d}^E = Z_{Fe}^2 K_{FeM} + Z_N^2 K_{NVa} \quad (I.20)$$

$$G_{Fe a Nc}^E - G_{Fe a Va d}^E = G_{Mb Nc}^E - G_{Mb Va d}^E = (Z_{Va} - Z_N) K_{NVa} \quad (I.21)$$

$$G_{Fe a Nc}^E - G_{Mb Nc}^E = G_{Fe a Va d}^E - G_{Mb Va d}^E = (Z_M - Z_{Fe}) K_{FeM} \quad (I.22)$$

A partir de l'équation (I.16) on définit les équations suivantes:

$$G_{Fe a Nc}^E = Z_M (Z_{Va} Z_{Fe} + Z_N Z_M) L_{FeM}^N + Z_{Va} (Z_{Va} Z_{Fe} + Z_M Z_N) L_{NVa}^{Fe} + Z_M Z_{Va} (Z_{Va} - Z_N) L_{NVa}^M + Z_M Z_{Va} (Z_M - Z_{Fe}) L_{FeM}^{Va} \quad (I.23)$$

$$G_{Fe a Va d}^E = Z_N (Z_N Z_{Fe} + Z_{Va} Z_M) L_{NVa}^{Fe} + Z_M (Z_N Z_{Fe} + Z_M Z_{Va}) L_{FeM}^{Va} + Z_M Z_N (Z_M - Z_N) L_{FeM}^N + Z_M Z_N (Z_N - Z_{Va}) L_{NVa}^M \quad (I.24)$$

Avec:

L_{ijk} : Représente les valeurs des coefficients d'interactions.

I.7 Expressions de l'énergie magnétique

La contribution magnétique de l'énergie de Gibbs est donnée par la formule suivante:

$$G^{mg} = (1 + \beta) f(\tau) \quad (I.24)$$

tel que

β : Représente les moments magnétiques.

Le modèle a été développé en se basant sur des résultats concernant la contribution magnétique à la chaleur spécifique d'un métal. (voir *annexe II*)

D'où le résultat s'écrit comme suit:

$$G^m = R T \ln (\beta + 1) f(\tau) \quad (I.25)$$

Avec: $\tau = T / T_c$

Et

R : la constante de blank.

T : la température de curie.

T_c : représente la température de curie.

β : Représente le moment magnétique de l'alliage, tel que: $\beta = x_A \beta + x_B \beta$

Tel que:

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{185} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A \quad \text{Si } \tau < 1$$

$$f(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / A \quad \text{Si } \tau > 1$$

Et

$$A = \left[\frac{518}{1125} \right] + \left[\frac{11692}{15975} \right] \left[\frac{1}{p} - 1 \right]$$

Avec :

P : la fraction de l'enthalpie magnétique, et dépend de la structure

$P = 0.4$ pour le cubique centré,

$P = 0.28$ pour le cubique à faces centrées.

Et l'énergie libre du composé s'écrit comme suit:

$$G = G^{idéal} + G^E + G^m \quad (I.26)$$

Avec:

$G^{idéal}$: l'énergie du mélange idéal,

G^E : représente l'énergie du mélange,

G^m : représente la contribution magnétique à l'énergie libre.

Chapitre II

Application Du Modèle Des Sous Réseaux

CHAPITRE II

APPLICATION DU MODELE

DES SOUS-RESEAUX

II.1 Introduction

L'amélioration des propriétés mécaniques de la surface d'un matériau est conditionnée par la microstructure obtenue à partir de la nitruration de celui-ci, sachant que chaque nitrure apporte des améliorations.

Le fait que la diffusion de l'azote dans la structure de l'alliage binaire donne naissance aux nitrures, qui augmentent le nombre de phases existantes, on parlera de l'existence de précipités dans le matériau en se basant sur l'existence des nitrures à micro duretés élevées, la multiplication des phases et l'affinement de grain.

Ces précipités constituent la phase primaire du précipité stable, et il est favorisé par deux phénomènes :

- ❖ D'enthalpie libre de la phase mère, sachant que tout précipité intermédiaire est La vitesse de germination qui est inversement proportionnelle à la différence métastable (enthalpie libre supérieure à l'enthalpie libre du précipité d'équilibre). Ces germes seront les premiers à apparaître.
- ❖ Le deuxième phénomène favorisant les précipités intermédiaires est l'énergie d'interface, qui est dans ce cas inférieure à celle des précipités d'équilibre, car la plus parts de ceux-la sont cohérents avec la phase mère, chose qui réduit l'énergie produite par l'apparition des défauts de structure, comme les joints de grains.

II.2 Modélisation des alliages binaires

La nitruration d'un alliage binaire Fe-M (où M représente l'élément d'alliage) a mis en évidence l'existence de deux nitrures, γ' et ϵ , qui ne sont plus dans ce cas des nitrures de fer pur, car ils permettent la dissolution d'une certaine quantité de l'élément d'alliage M. le nitrure ne s'écrit plus sous la forme Fe_nN_c mais $(Fe, M)_nN_c$, où l'élément d'alliage se place en substitution dans le réseau cristallin du fer. En plus de ces phases principales, il y a précipitation des nitrures d'éléments d'alliage. La grande affinité de ces derniers vis à vis de l'azote fait que les précipités sont constitués principalement d'élément d'alliage et d'azote et ne permettent qu'une faible solubilité du fer.

Pour mettre en évidence les phases susceptibles de se former, nous avons appliqué le modèle des sous réseaux de Hillert aux trois systèmes Fe-Cr-N, Fe-Mo-N et Fe-V-N, dont les binaires sont exposés aux *annexes III et IV*. L'application de ce modèle à la nitruration revient à l'appliquer aux phases nitrurées présentes dans la microstructure d'alliage nitruré, et pouvoir ainsi, suivre l'évolution de la stabilité relative de ces phases en fonction de la température, de la teneur en azote et en éléments d'alliage.

Dans ce qui suit, nous allons essayer de donner le plus d'informations possibles sur l'utilisation de ce modèle, et en suite interpréter les résultats obtenus.

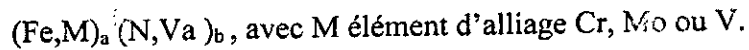
Le modèle thermodynamique

Depuis la mise au point du modèle des solutions régulières ou des sous réseaux, plusieurs articles en relation avec ce modèle ont été publiés afin de décrire les transformations allotropiques dans les alliages métalliques et mettre au clair certains points d'ombre dans les diagrammes d'équilibres:

Mais tout ce que nous avons pu rencontrer jusqu'à présent se limite à des études à hautes températures. La plus basse ne descendant pas au dessous de 1000°C pour l'application de ce modèle [32] aux systèmes Fe-M-N.

Le deuxième constat que nous avons pu faire, est que les applications restent sur les alliages binaires (Fe-N, Fe-Cr et Fe-Mo). On peut l'attribuer à la complexité des effets interactifs qui peuvent avoir lieu entre les différents constituants. La modélisation utilisée dans notre cas constitue un premier pas pour la modélisation des aciers.

Ainsi la formule chimique simplifiée pour nitrurés, peut être écrite comme suit :



Ce qui nécessite la connaissance de toutes les phases susceptibles de se former pour différents éléments d'alliages, et par suite la détermination des paramètres thermodynamiques relatifs à chaque phase, à savoir :

- ❖ Les enthalpies libres standards de formation $G^0(i)$.
- ❖ Les coefficients d'interaction L_{ijk} .
- ❖ Les paramètres relatifs à l'énergie magnétique.

Les applications de ce modèle dans certains travaux ont introduit des approches simplificatifs qui nous beaucoup aidé à entreprendre notre travail.

L'expression générale de l'énergie libre de Gibbs pour chaque phase et donnée par :

$$G_m = \sum \sum Y_i Y_k G_{i:k}^0 + RT(a \sum Y_i \ln Y_i + c \sum Y_k \ln Y_k) + G_m^E + G_m^{mg}$$

Avec :

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

k : représente l'azote ou la lacune Va

Y_i : représente la fraction de l'élément i dans chaque sous réseau.

β : paramètre relatif à l'entropie magnétique totale.

T_c : température critique d'ordre magnétique.

G_m^{mg} : la contribution de l'énergie de Gibbs, elle est décrite par les polynômes de Jarl

et Hillert:

$$G_m^{mg} = R \cdot T \cdot \ln(1 + \beta) \cdot f(T/T_c)$$

G_M^E : l'expression de l'excès d'énergie de mélange de Gibbs, son expression est la suivante :

$$G_M^E = \sum_{i,j>i} \sum_k Y_i Y_j (Y_k L_{ijk}) + Y_N Y_{Va} (\sum_i Y_i L_{i:N, Va}) + Y_{Cr} Y_{Fe} Y_{Mo} \sum_k Y_k L_{Cr, Fe, Mo : k} + Y_{Cr} Y_{Fe} Y_V (\sum_k Y_k L_{Cr, Fe, V : k}) + Y_{Cr} Y_{Mo} Y_V (\sum_k Y_k L_{Cr, Mo, V : k}) + Y_{Fe} Y_{Mo} Y_V (\sum_k Y_k L_{Fe, Cr, V : k}) + \sum_{i,j>i} \sum_k (Y_i Y_j Y_k L_{i,j:N, Va})$$

II.3 Tracés des potentiels chimiques et des énergies de Gibbs des éléments

Pour mettre en évidence l'effet des traitements de nitruration sur la configuration de la microstructure, on doit relier les résultats thermodynamiques à un modèle de diffusion. Ceci, a permis d'évaluer les valeurs des potentiels chimiques et des énergies de Gibbs servant à déterminer la distribution des éléments entre les phases en équilibre et à calculer les proportions des phases présentes.

Pour ce faire, il est nécessaire de définir les potentiels chimiques et les énergies de Gibbs des éléments, en particulier celui de l'azote dans les différentes phases des systèmes étudié, et dans la phase nitrurée.

Sachant que le potentiel chimique pour notre modèle est défini par la dérivée de l'énergie de Gibbs de la phase par rapport à la fraction de sites de l'élément correspondant. Ainsi d'après Hillert on a :

$$G(i) = \mu_i(i) = (\delta \bar{G}_A / \delta y_i) \quad (II.1)$$

Avec :

$\bar{G}(i)$: enthalpie libre partielle de l'élément i .

les expressions du potentiel chimique utilisées sont :

$$\bar{G}_{Fe} = G_{Fe}^0 + R.T. \ln Y_{Fe} + R.T. / a. \ln (1 - Y_N) + G_{Fe}^E \quad (II.2)$$

$$\bar{G}_M = G_M^0 + R.T. \ln Y_M + R.T. c/a. \ln (1-Y_N) + G_M^E \quad (II.3)$$

$$\bar{G}_N = G_N^0 + R.T. \ln Y_N / (1-Y_C) + G_N^E \quad (II.4)$$

Tel que

$$a. G_{Fe}^E = -Y_M Y_N (\Delta G + L_{FeMN} - L_{FeMVa} + L_{MNVa} - L_{FeNVa}) + Y_M^2 L_{FeMVa} + Y_N^2 L_{FeNVa} \\ + Y_M^2 Y_N 2(L_{FeMN} - L_{FeMVa}) + Y_M Y_N^2 2(L_{MNVa} - L_{FeNVa})$$

$$a. G_M^E = Y_{Fe} Y_N (\Delta G + L_{FeMVa} - L_{FeMN} + L_{MNVa} - L_{FeNVa}) + Y_{Fe}^2 L_{FeMVa} + Y_N^2 L_{MNVa} \\ + Y_{Fe}^2 Y_N 2(L_{FeMN} - L_{FeMVa}) + Y_{Fe} Y_N^2 2(L_{FeNVa} - L_{MNVa})$$

$$c. G_N^E = Y_M (\Delta G + L_{FeMN} - L_{FeMVa} + L_{MNVa} - L_{FeNVa}) + Y_N 2 L_{FeMVa} + Y_M Y_N 2(L_{FeNVa} + \\ L_{MNVa}) + Y_M^2 2(L_{FeMVa} - L_{FeMN})$$

et :

$$\Delta G = G_{FeaVac}^0 + G_{MaNc}^0 - G_{FeaNc}^0 - G_{MaVac}^0$$

Le résultat de ce modèle donne le tracé du potentiel chimique et d'énergie de Gibbs en fonction de la teneur en azote. On a jugé bon de reprendre le programme et quelques tracés déjà obtenus [31], ceci pour une meilleur précision de modélisation concernant la détermination des diagrammes d'équilibres des différents systèmes étudiés.

Sachant que l'évaluation des potentiels chimiques et des énergies de Gibbs, peut être utile pour déterminer :

- ❖ L'existence et la stabilité des phases.
- ❖ La distribution des éléments entre les phases en équilibre.
- ❖ Le pourcentage des phases présentes.

Dans ce qui suit nous présentons l'organigramme de calcul des tracés des potentiels chimiques et des énergies de Gibbs des éléments, appliqué aux trois systèmes étudiés (figure II.1).

Les résultats de ce programme sont représentés sur les figures (II.2.....II.9), élaboré pour une température T de 500°C pour des pourcentages différents pour chaque constituant.

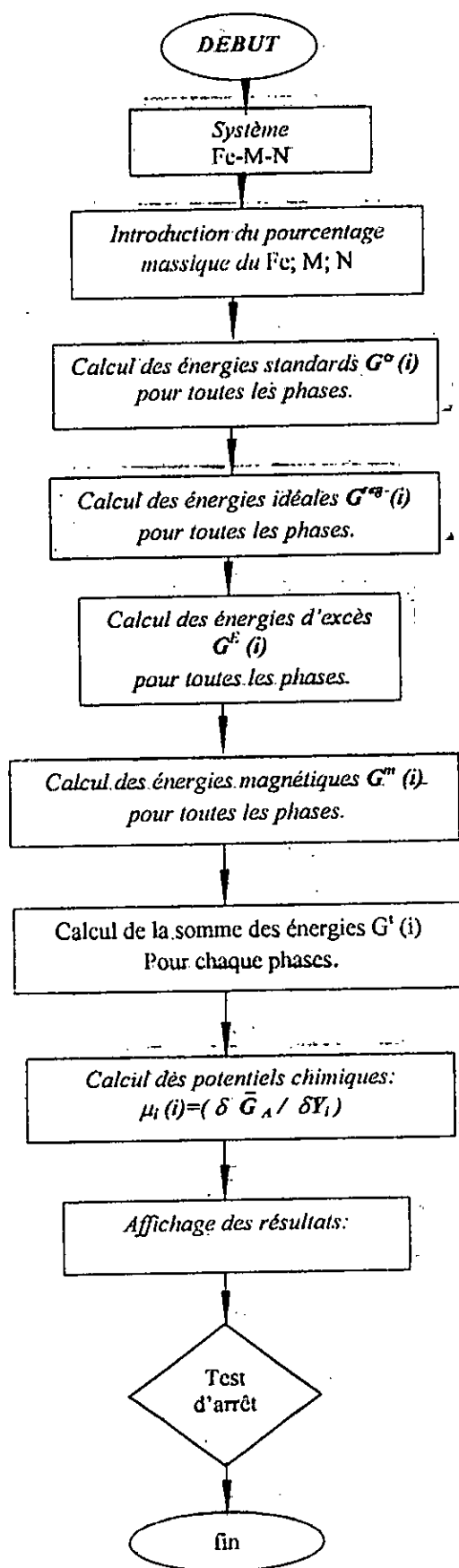


Figure II.1 : organigramme du calcul des potentiels chimiques et des énergies de Gibbs des éléments.

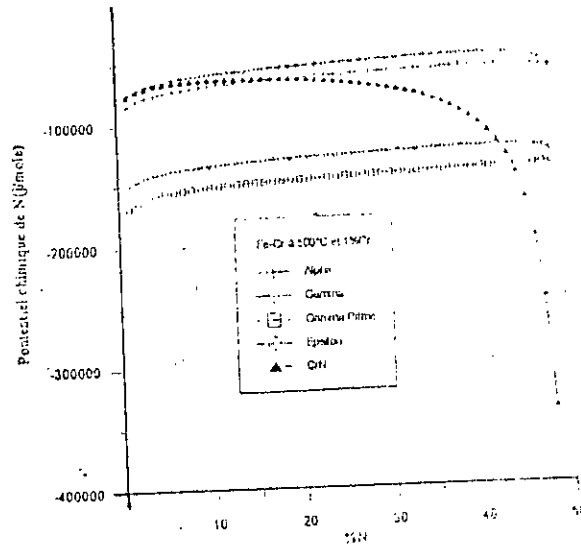


Figure II.2 : Tracés du potentiel chimique pour 1% de Cr à 500°C

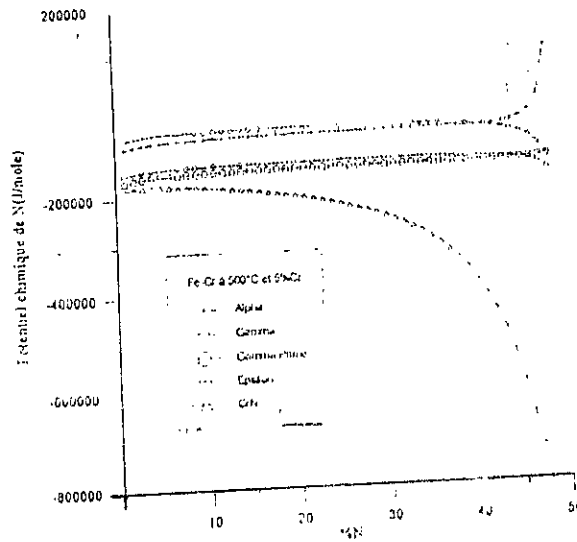


Figure II.3 : Tracés du potentiel chimique pour 5% de Cr à 500°C

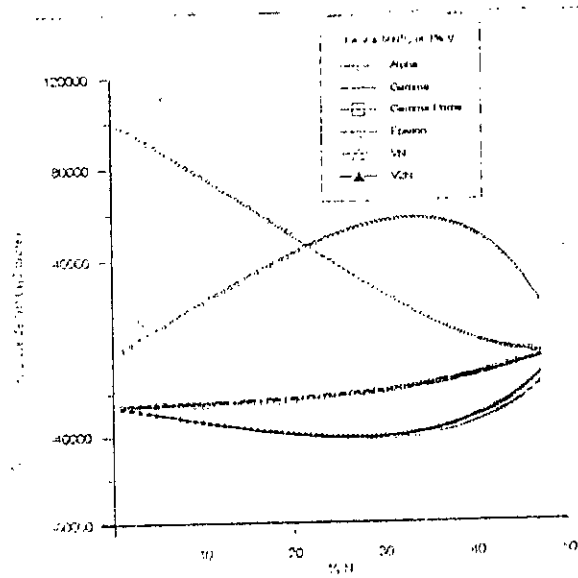


Figure II.4 : Tracés d'énergie de Gibbs en fonction de la concentration de N pour 1% de V à 500°C.

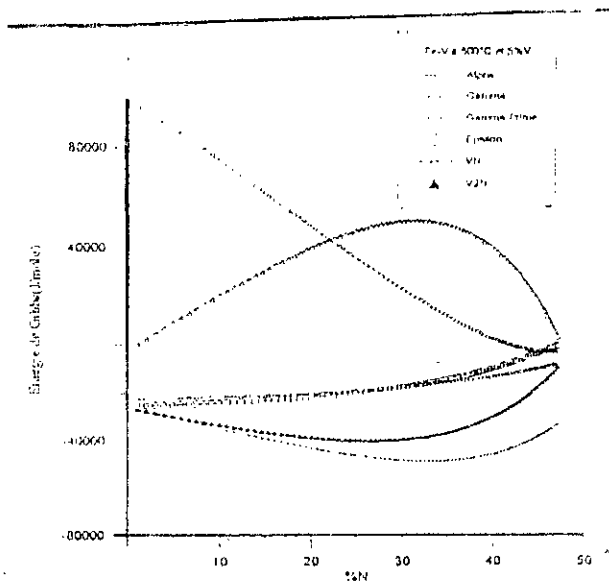


Figure II.4 : Tracés d'énergie de Gibbs en fonction de la concentration de N pour 5% de V à 500°C.

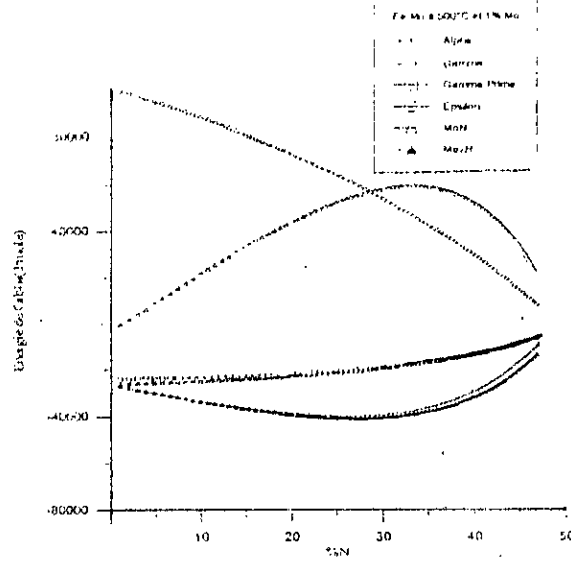


Figure II.4 : Tracés d'énergie de Gibbs en fonction de la concentration de N pour 1% de Mo à 500°C.

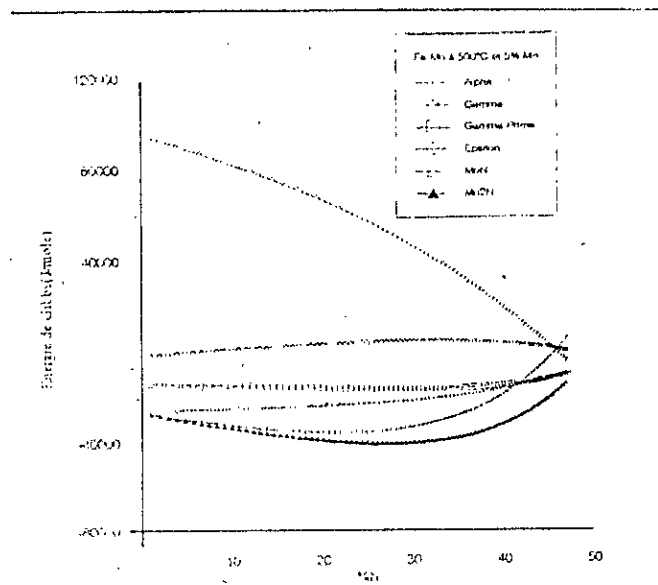


Figure II.4 : Tracés d'énergie de Gibbs en fonction de la concentration de N pour 5% de Mo à 500°C.

Chapitre III

Interprétations
Et
Commentaires
Des
Résultats

CHAPITRE III

INTERPRETATION ET COMMENTAIRES DES RESULTATS

III.1 Présentation des phases étudiées

Suite à la recherche bibliographique que nous avons effectué, en ce qui concerne les phases susceptibles de se former lors du traitement de nitruration des alliages binaires Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo, on est arrivé à sélectionner les phases les plus indiquées. Cependant, il existe quatre phases communes pour les différents systèmes utilisés. Dans ce qui suit nous allons les présenter, ainsi que les nitrurés susceptibles de se former.

III.1.1 Présentation de la nitroferrite (Fe-M)₃N

La nitroferrite est surnommée la phase ALPHA, où la détermination des coefficients stœchiométriques relatifs à cette maille est facile, et égale à trois sites d'azote pour chaque atome de fer (ou d'élément de substitution), car les atomes de fer forment un réseau cubique centré pour lequel, les sites octaédriques situés au centre des arêtes du cube et au centre de chaque face sont occupés par les atomes d'azote.

III.1.1 Présentation de la phase austénitique (γ)

La phase austénitique est dite phase GAMMA, définie par le réseau cubique à faces centrées d'atomes de fer, dont les sites octaédriques des centres des arêtes et du centre de la maille sont occupés aléatoirement par l'azote, ce qui conduit à une stœchiométrie d'un atome d'azote pour chaque atome de fer.

III.1.2 Présentation du nitrure GAMMA PRIMME (γ')

Il se cristallise dans le système cubique à faces centrées, de formule Fe_4N . L'atome d'azote occupe le site octaédrique du centre du cube. Ce qui nous conduit aux coefficients stœchiométriques 4 et 1 respectivement, pour la première et la deuxième sous-maille.

III.1.3 Présentation du nitrure EPSILONE (ϵ)

Le nitrure EPSILONE s'écrit sous la formule $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ et se cristallise dans le système hexagonal compact, où l'atome d'azote occupe les sites octaédriques. Les coefficients stœchiométriques seront respectivement 1 et 0.5.

III.1.4 Présentation des autres nitrures

En plus des nitrures et phases citées ci-dessous, il existe d'autres nitrures qui se forment, lors de la nitruration des différents alliages, leurs coefficients ont été proposés par plusieurs auteurs et adoptés dans la banque de données du logiciel THERMO-CALC :

- ❖ Dans le système Fe-Cr-N :
Existence du nitrure Cr-N avec les coefficients stœchiométriques 1 et 1.

- ❖ Dans le système Fe-Mo-N
On distingue deux nitrures, MoN avec les coefficients stœchiométriques 1 et 1, et le nitrure Mo_2N de coefficients stœchiométriques 2 et 1.

- ❖ Dans le système Fe-V-N
On trouve le nitrure VN avec les coefficients stœchiométriques 1 et 1, et le nitrure V_2N de coefficients 2 et 1.

III.2 Interprétation des résultats

Les résultats obtenus durant notre étude pour chaque système utilisé, en y incluant l'effet de la température, taux de l'élément d'alliage et le taux d'azote sur les évolutions de

l'énergie totale de Gibbs, paraissent logiques et très satisfaisants comparé aux résultats obtenus par plusieurs élèves chercheurs, lors de la caractérisation des alliages nitrurés, et la détermination de raies de diffractions obtenues pour les différents alliages à partir des analyses aux rayons X. voir Annexe IV.

Dans ce qui suit, nous allons expliquer le phénomène de la contribution de l'élément d'alliage sur le produit de nitruration ; malgré le manque de quelques données, en ce qui concerne les valeurs des coefficients d'interactions pour les différents alliages dans la plupart des phases. Les diagrammes d'équilibres, qui ont été introduits, ne ressortent pas de la méthode qui consiste à tracer les tangentes communes aux courbes des phases des diagrammes d'énergies de Gibbs, mais à partir d'une programmation englobant presque toutes les valeurs possibles utilisées dans le logiciel THERMO-CALC, et qui sert généralement pour les calculs thermodynamiques.

Après l'exécution de cette programmation, et en utilisant les données thermodynamiques adéquat aux systèmes d'alliage étudiés (voir Annexe III), les résultats qu'on a pu obtenir (les diagrammes d'équilibre), sont illustrés dans les figures (III.1 à 16). Pour chaque diagramme, on a schématisé deux figures : la première est numérotée pour définir les différentes phases existantes, cela encombre le graphe, ce qui nous mène à placer un deuxième graphe sans numérotation, afin de mieux voir les différentes phases.

III.2.1 Interprétation des diagrammes d'équilibres

Avant de commencer l'interprétation, nous pouvons dire, que malgré le manque de données de quelques phases auxquelles nous étions confrontés, nous avons pu avoir des résultats qui sont très intéressants et positifs.

NB :

HCP_A3+2 : Désigne la phase $Fe_{2-3}N - Fe_2N$.

FCC_A1+2 : Désigne la phase $Fe_{2-3}N - (CrN, VN \text{ ou } Mo_2N)$.

BCC_A2 : Désigne la phase alpha.

FCC_A1 : Désigne la phase CrN, VN ou Mo_2N .

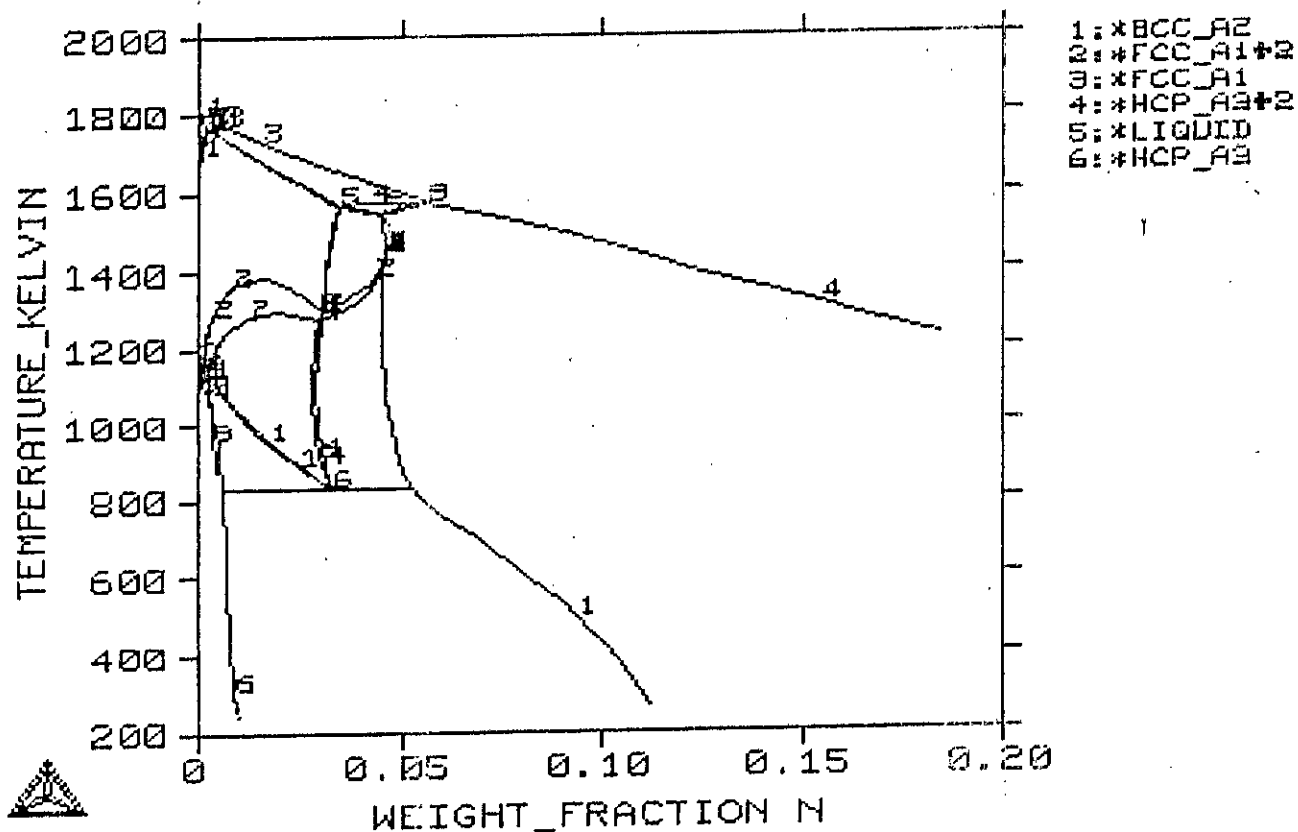
HCP_A3 : Désigne la phase $Fe_{2-3}N$.

LIQUID : Désigne la phase liquide.

*Diagrammes d'équilibres
pour Fe-Cr-N
à 1, 2, 3, 4 et 5 % de Cr*

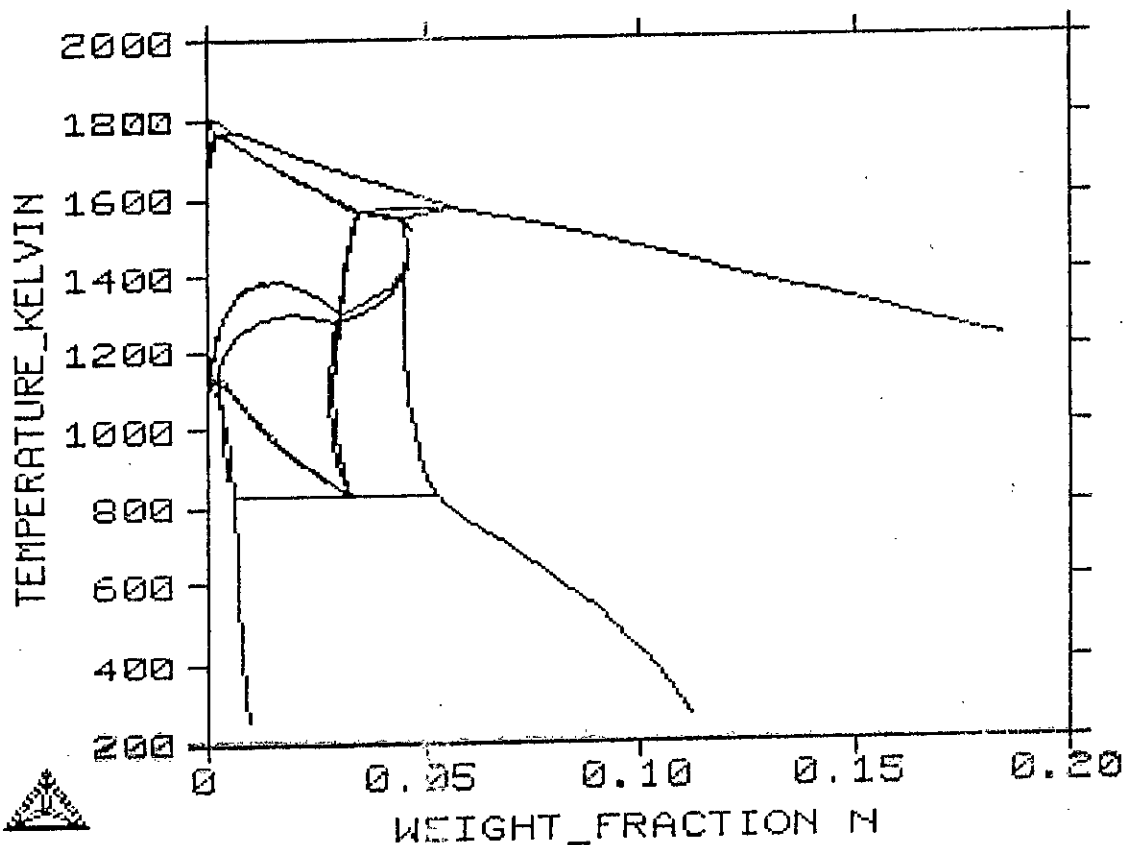
THERMO-CALC

:Fe-Cr-N 1% Cr



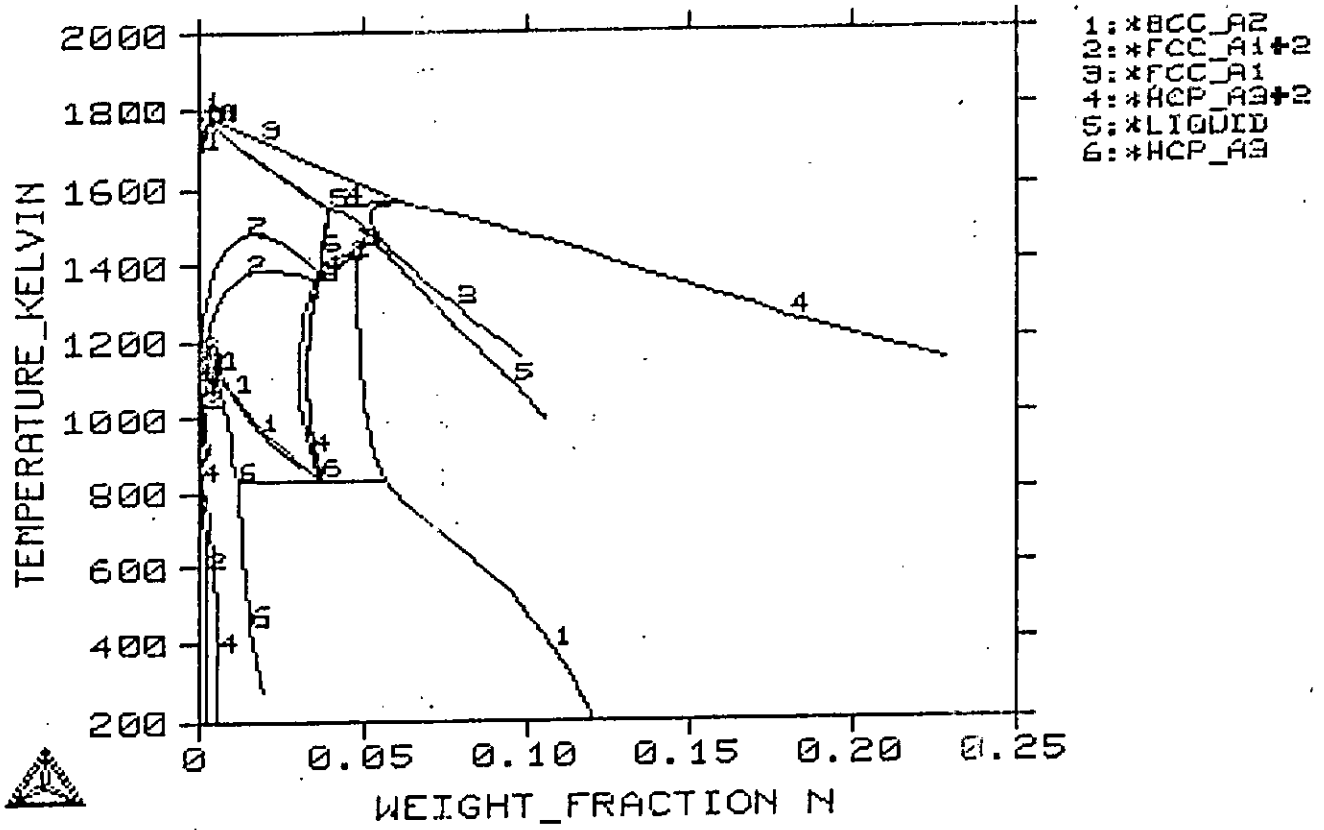
THERMO-CALC

:Fe-Cr-N 1% Cr



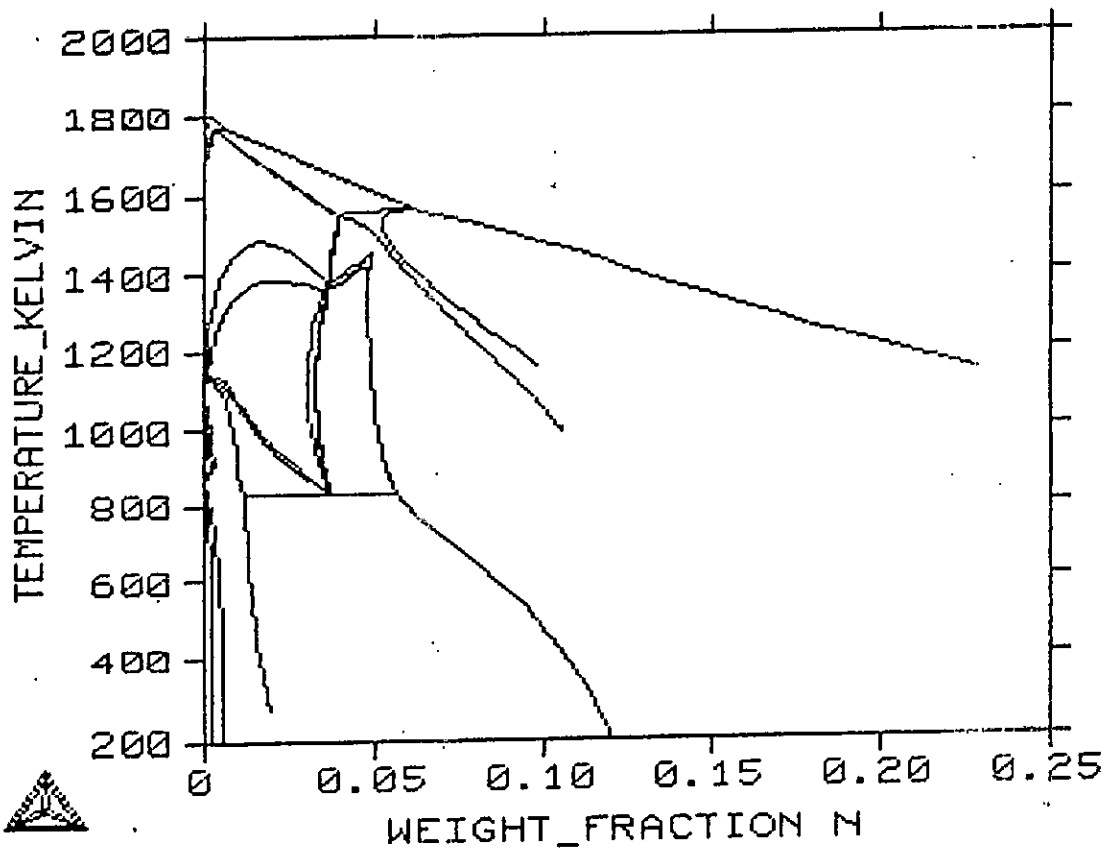
THERMO-CALC

: Fe-Cr-N 2% Cr



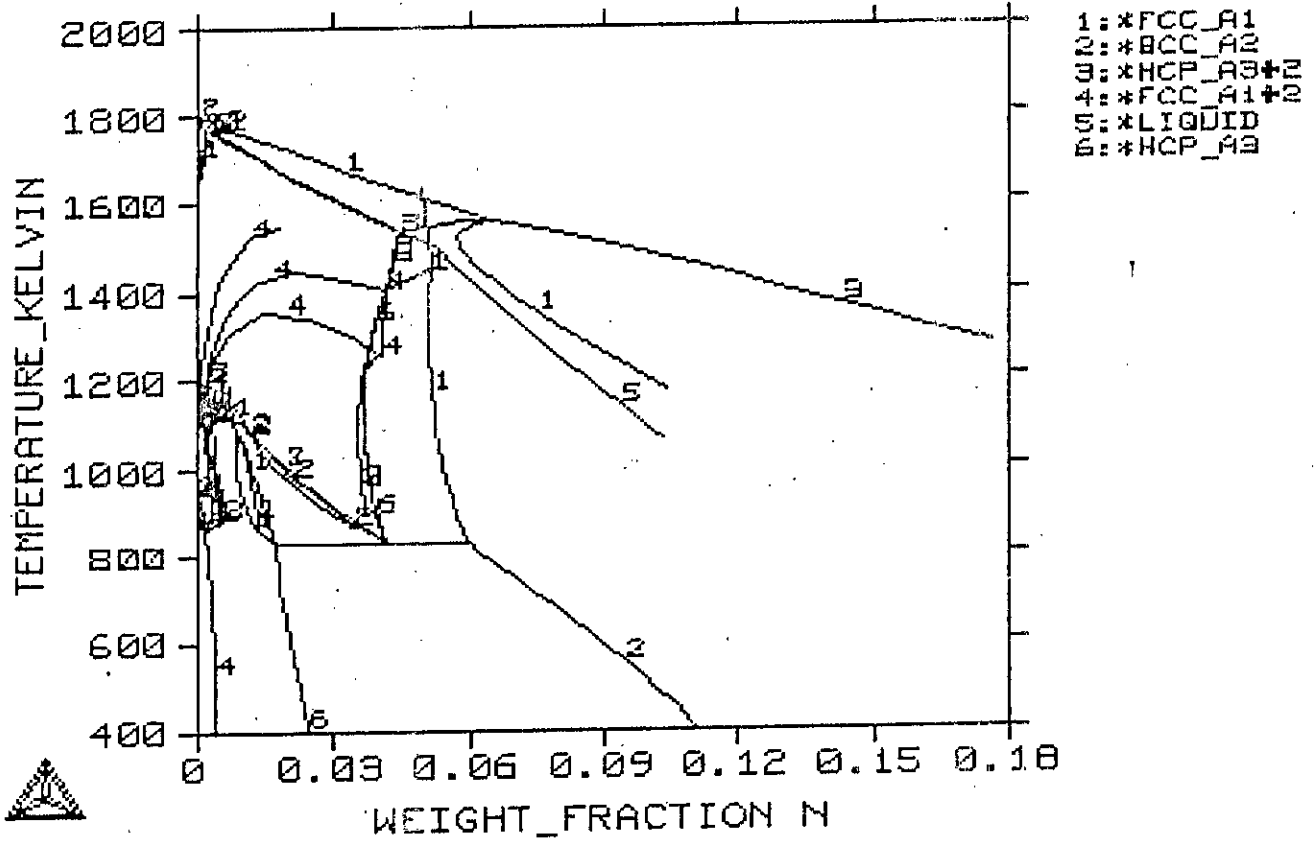
THERMO-CALC

: Fe-Cr-N 2% Cr



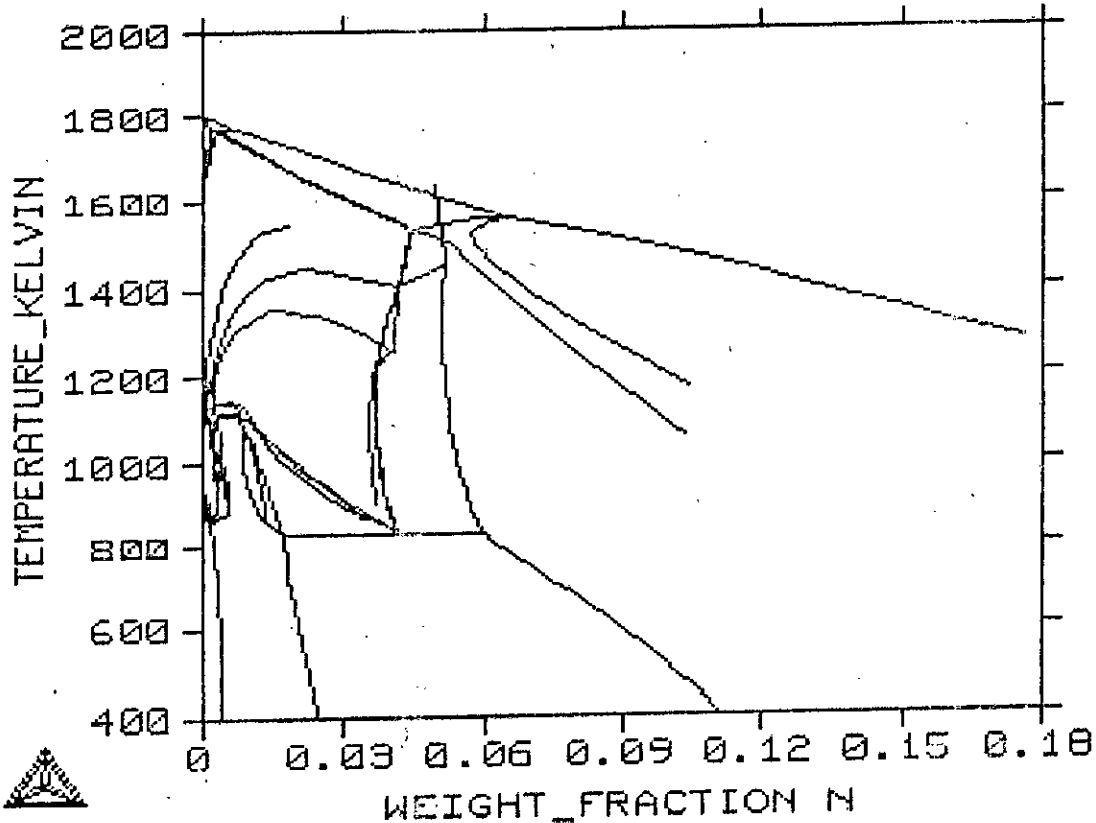
THERMO-CALC

: Fe-Cr-N 3% Cr



THERMO-CALC

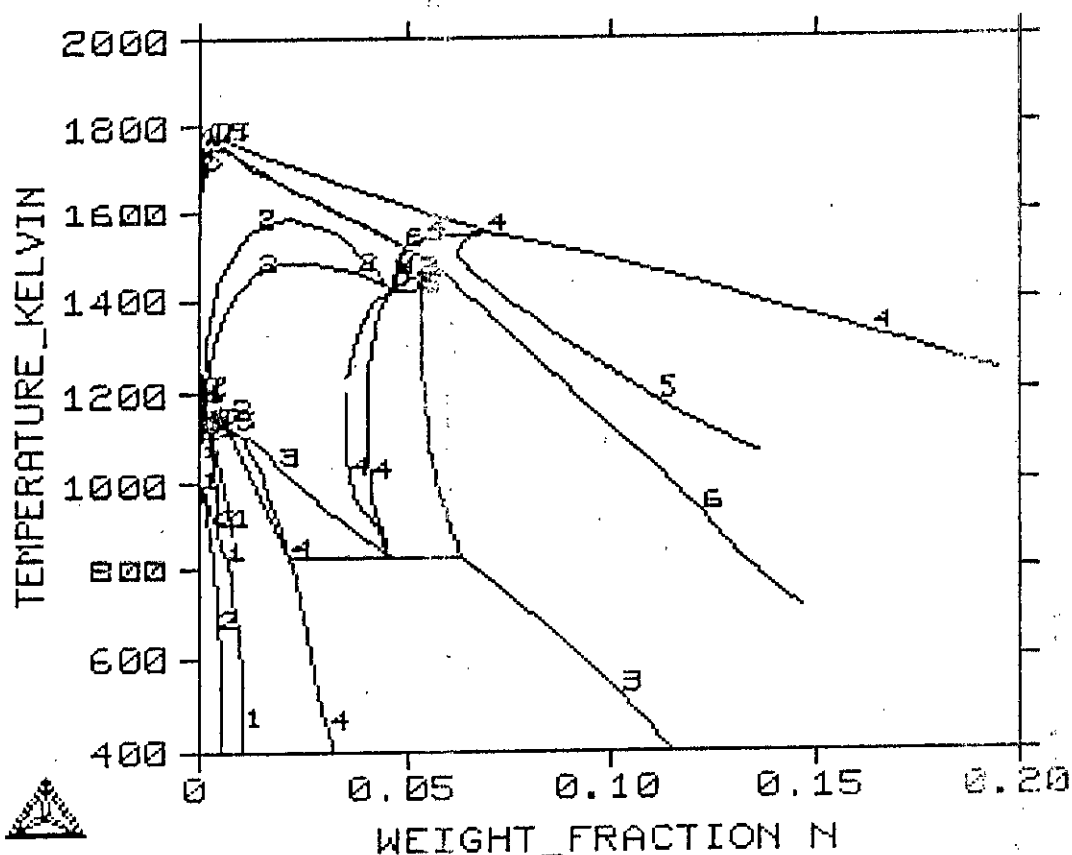
: Fe-Cr-N 3% Cr



THERMO-CALC

: Fe-Cr-N

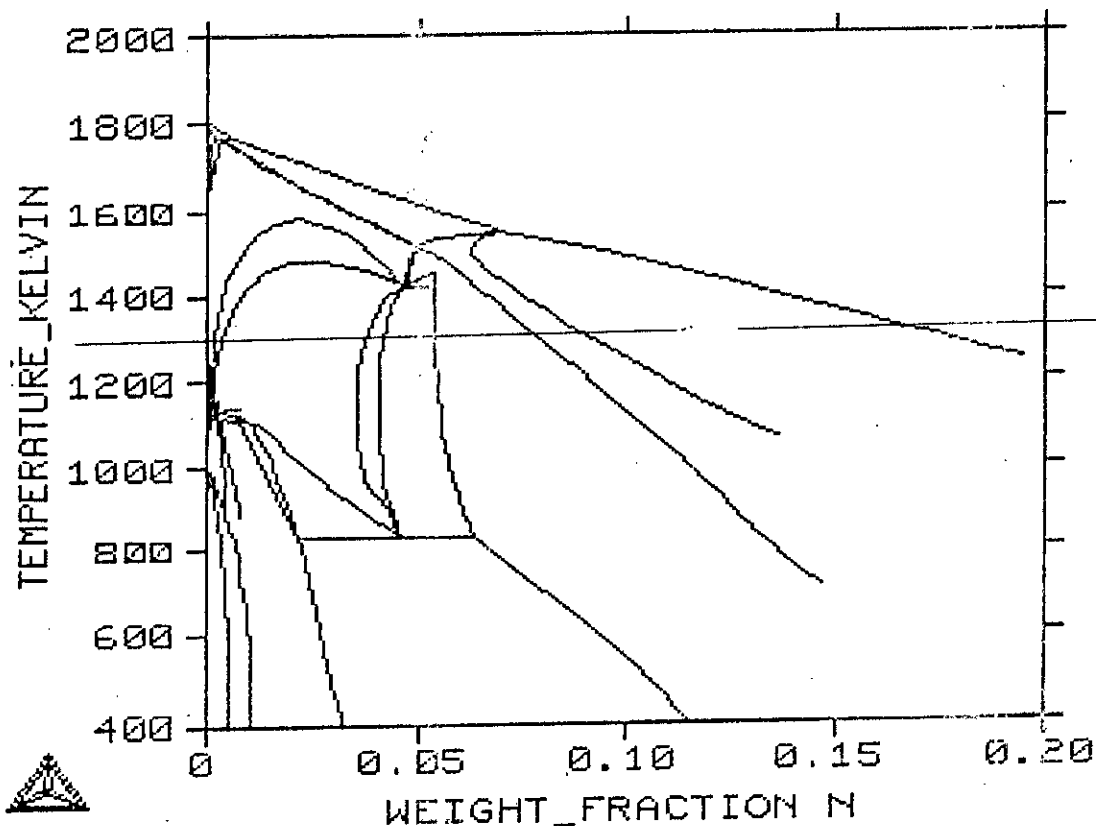
4% Cr



THERMO-CALC

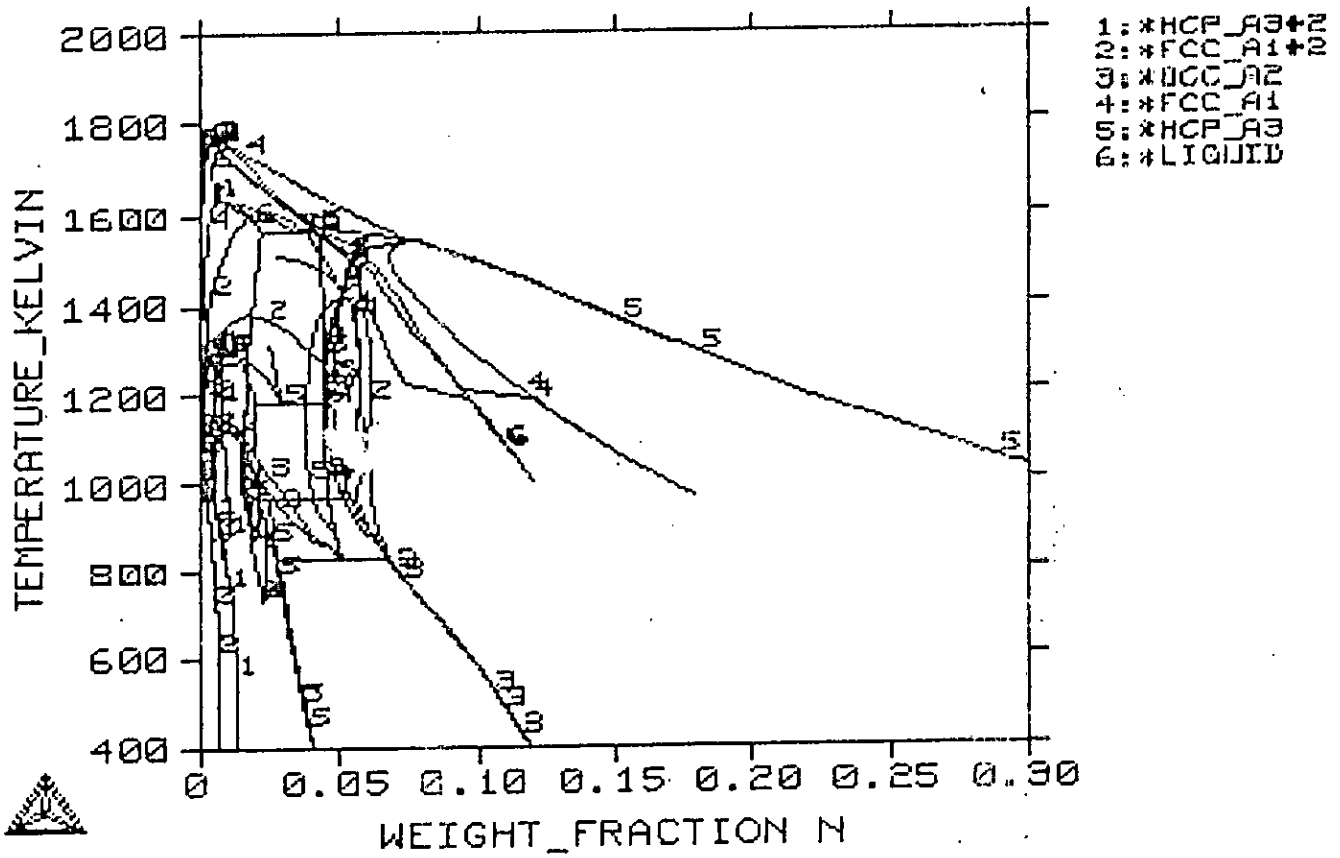
: Fe-Cr-N

4% Cr



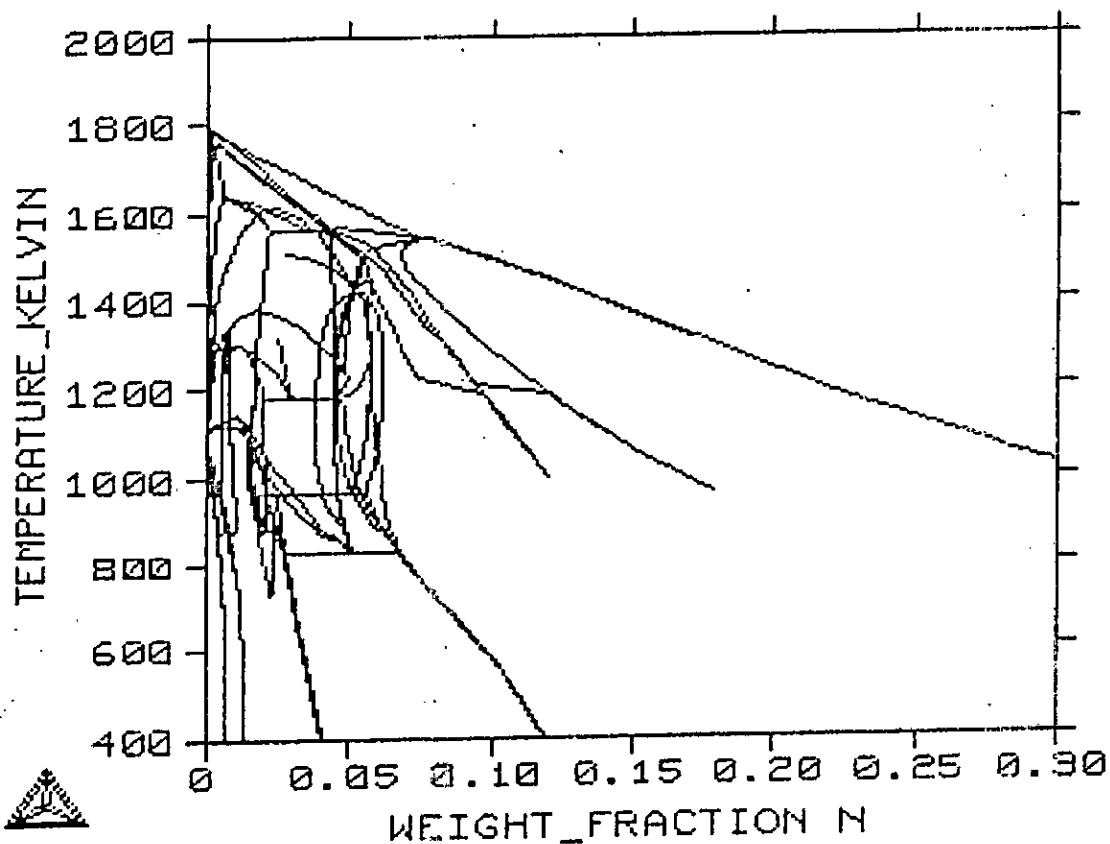
THERMO-CALC

:Fe-Cr-N 5% Cr



THERMO-CALC

:Fe-Cr-N 5% Cr

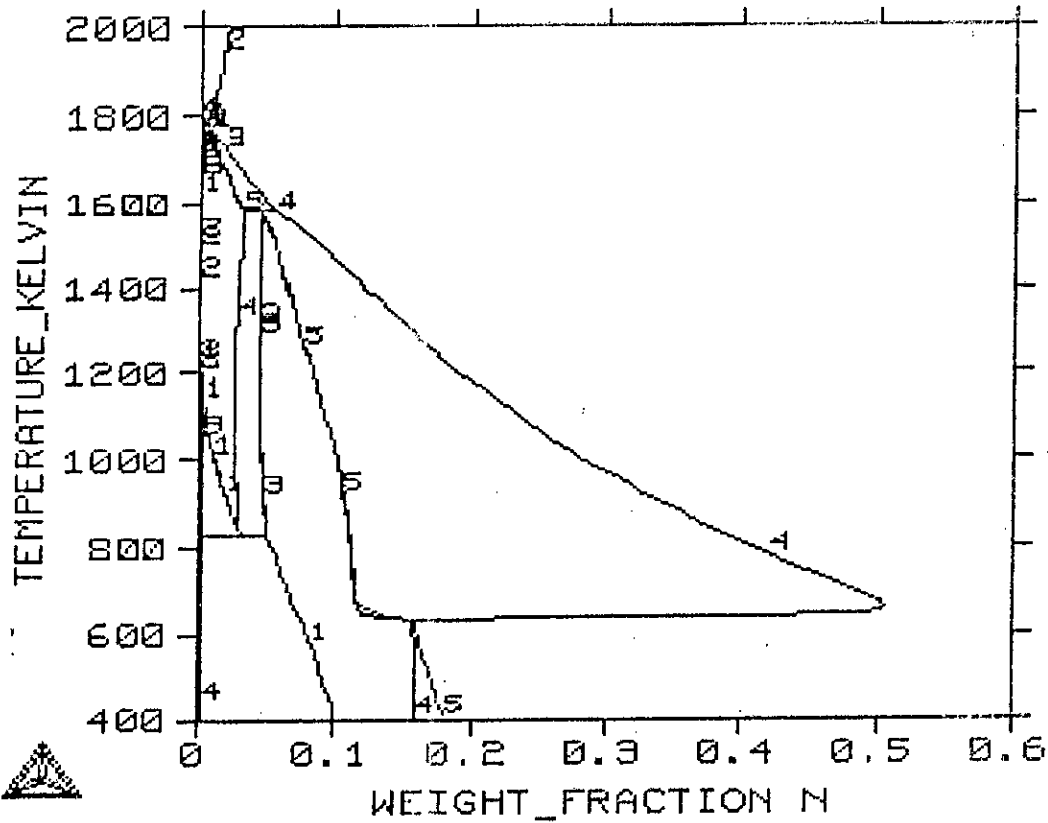


*Diagrammes d'équilibres
pour Fe-V-N
à 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5
et 3 % de V*

THERMO-CALC

:Fe-V-N

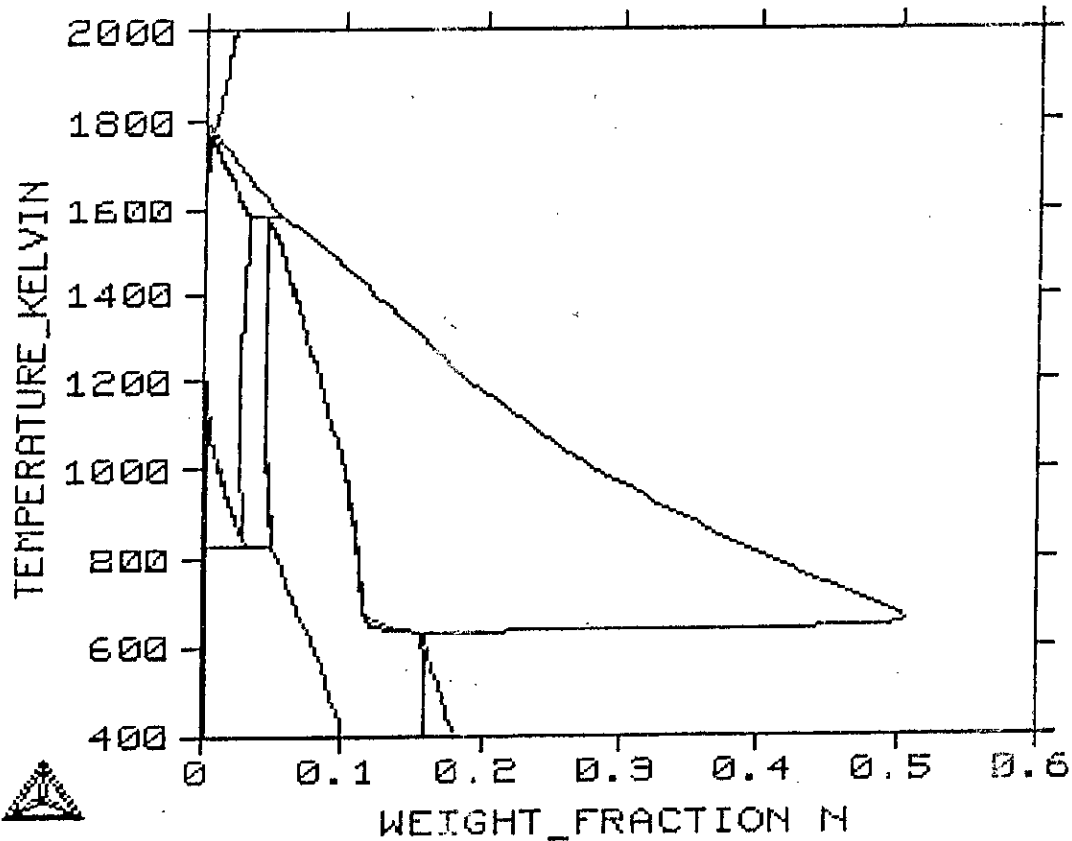
0.5% V



THERMO-CALC

:Fe-V-N

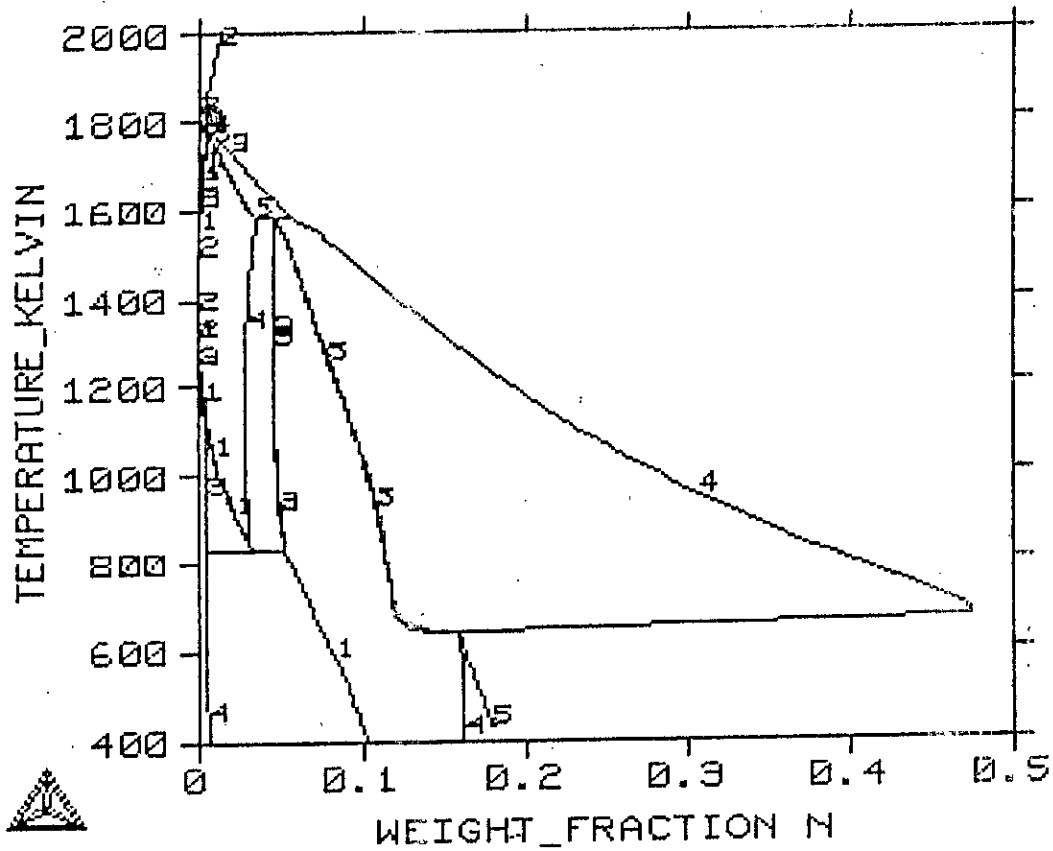
0.5% V



THERMO-CALC (

:Fe-V-N

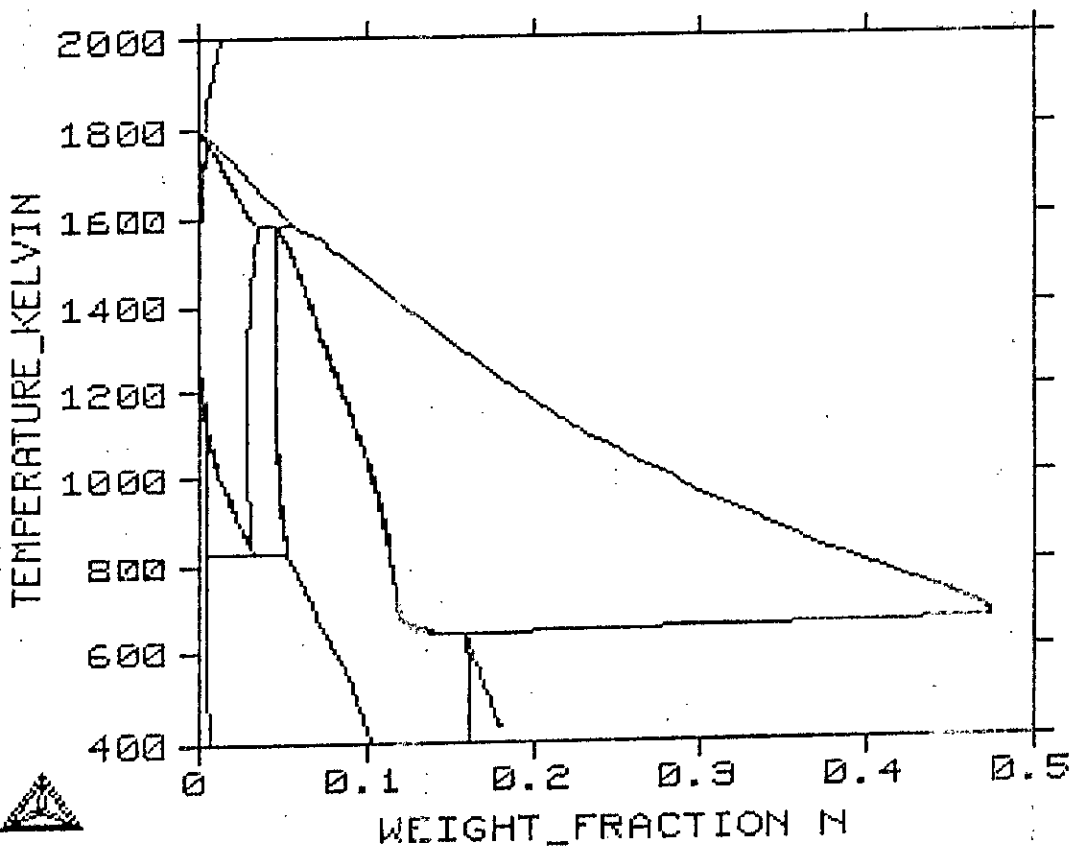
1% V



THERMO-CALC (

:Fe-V-N

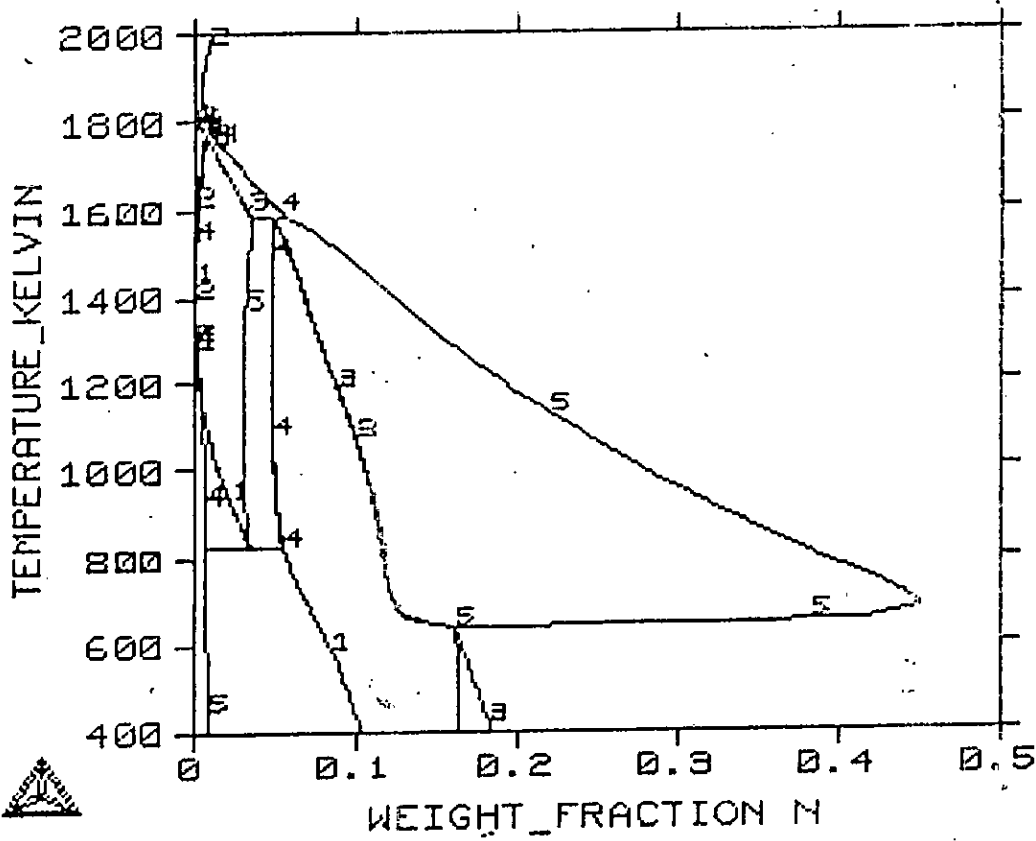
1% V



THERMO-CALC ()

: Fe-V-N

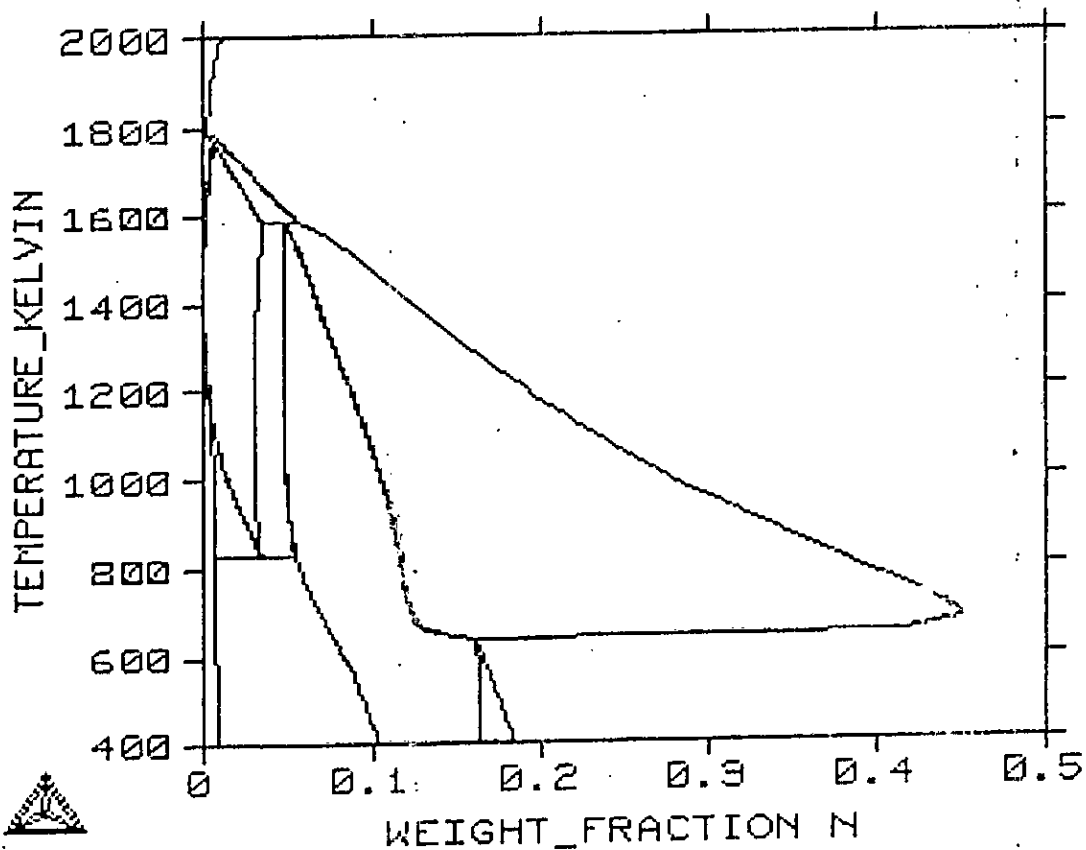
1.5% V



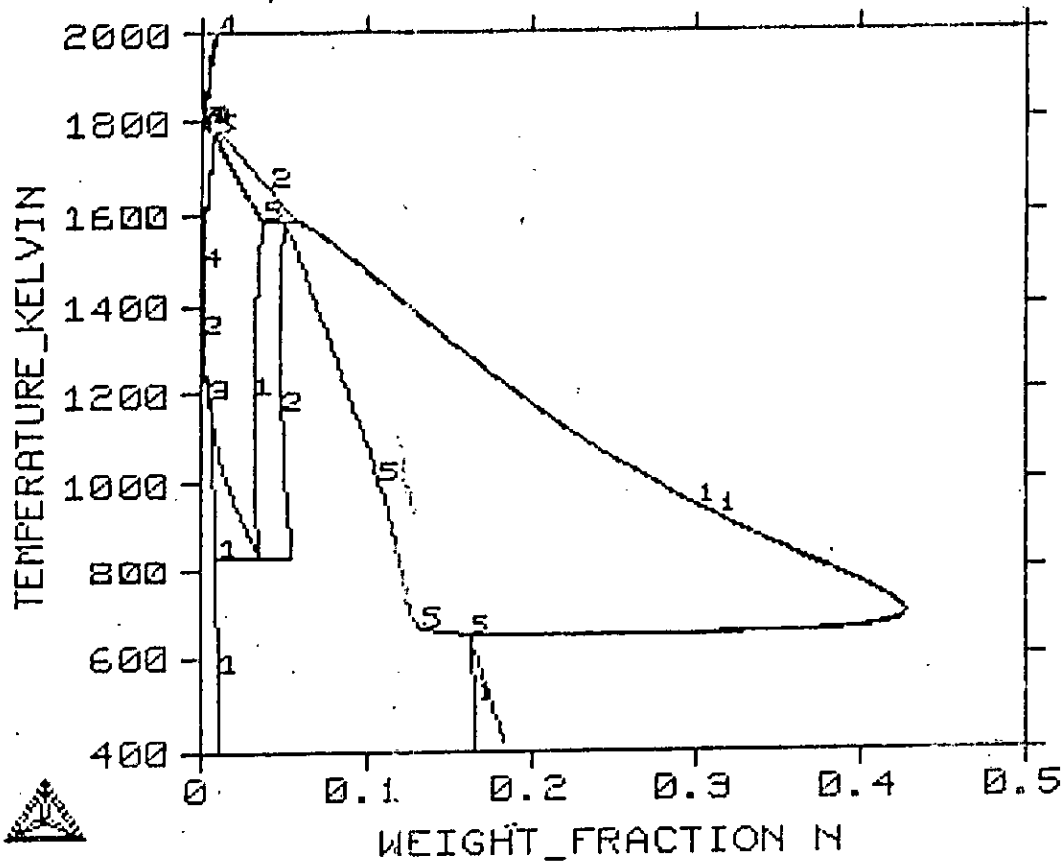
THERMO-CALC ()

: Fe-V-N

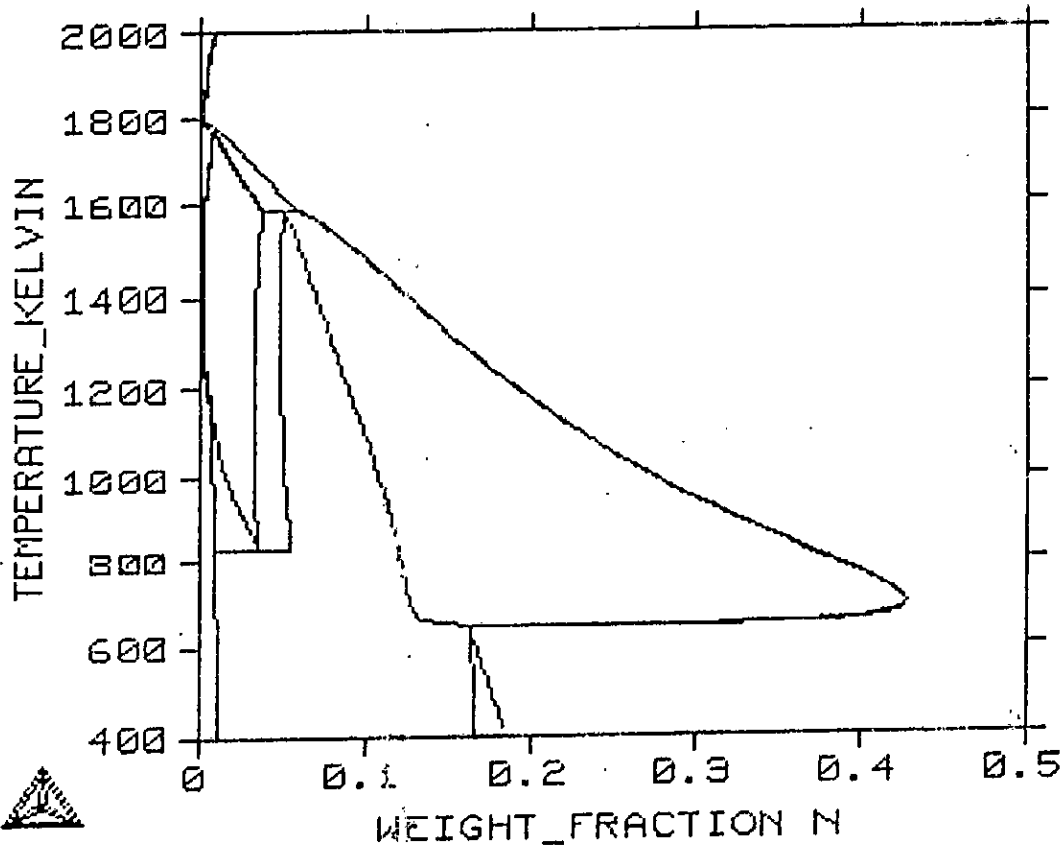
1.5% V



THERMO-CALC () : Fe-V-N 2% V



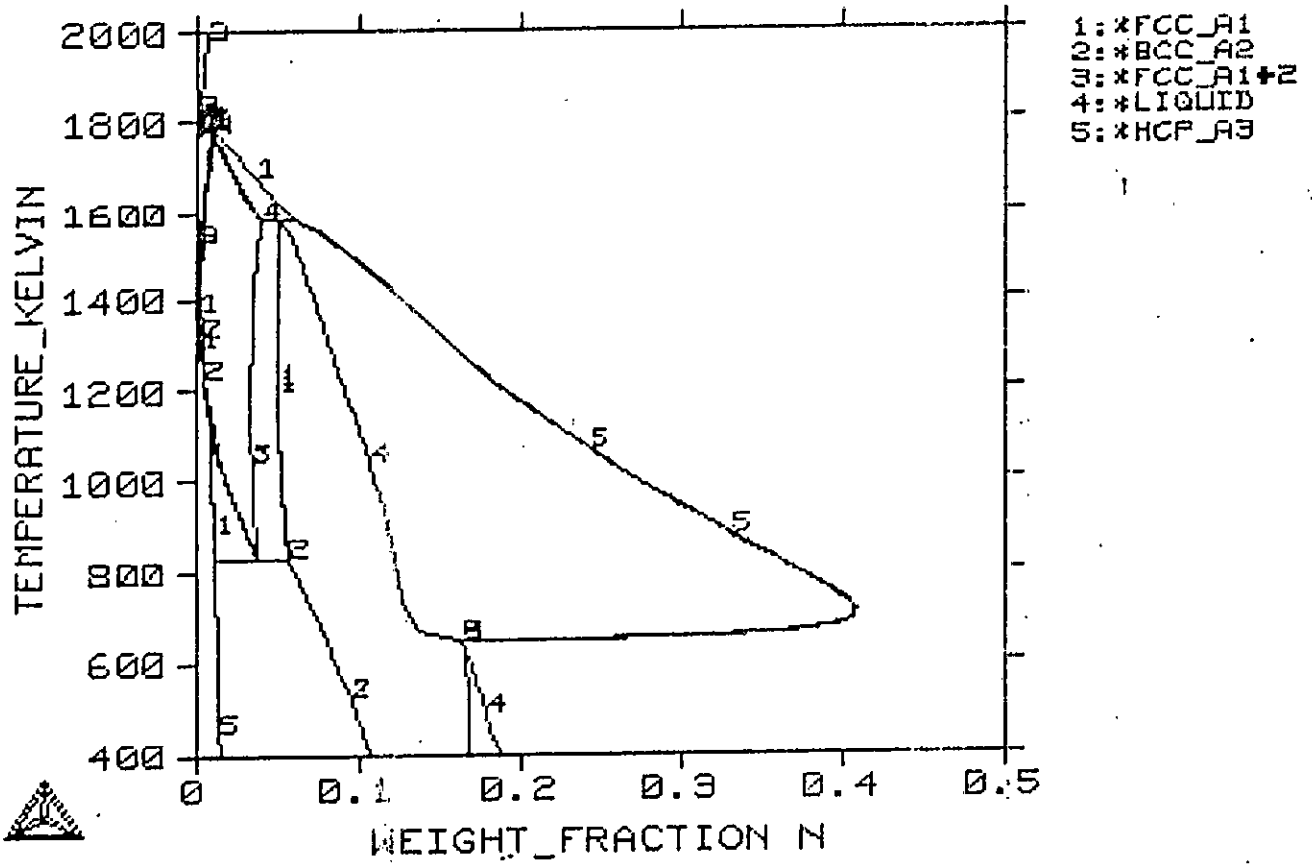
THERMO-CALC () : Fe-V-N 2% V



THERMO-CALC

:Fe-V-N

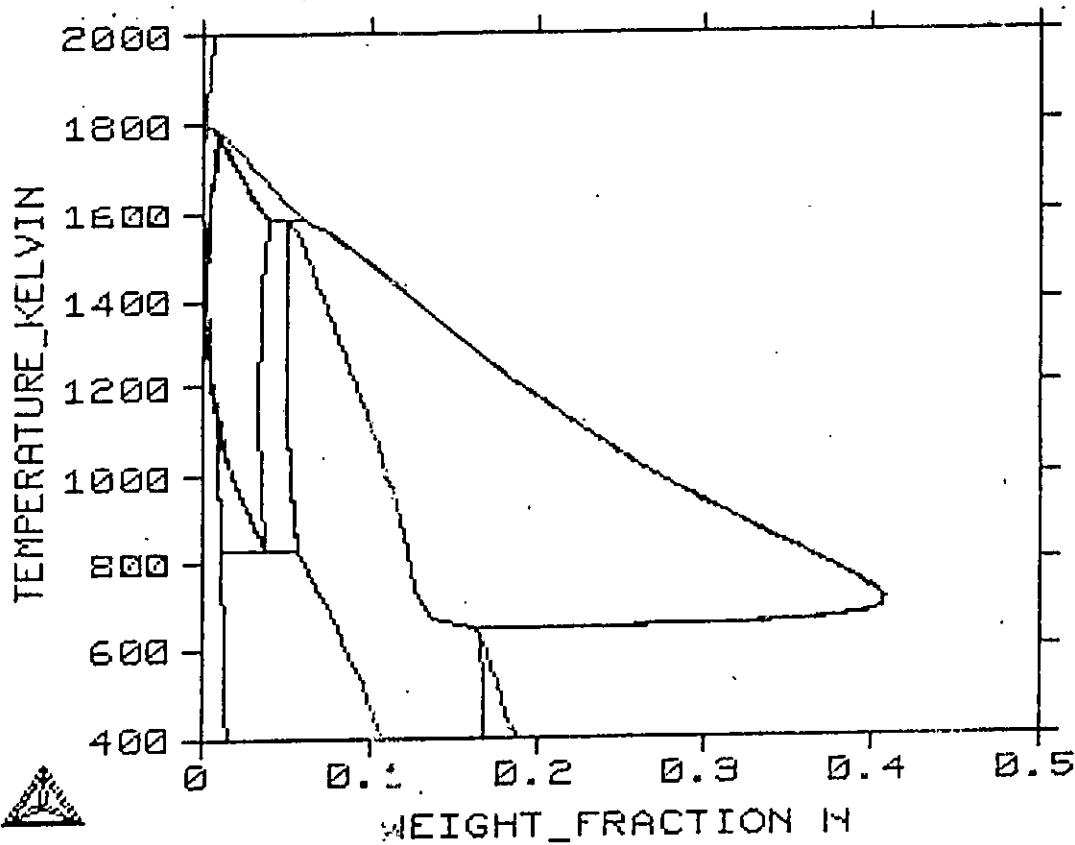
2.5% V



THERMO-CALC

:Fe-V-N

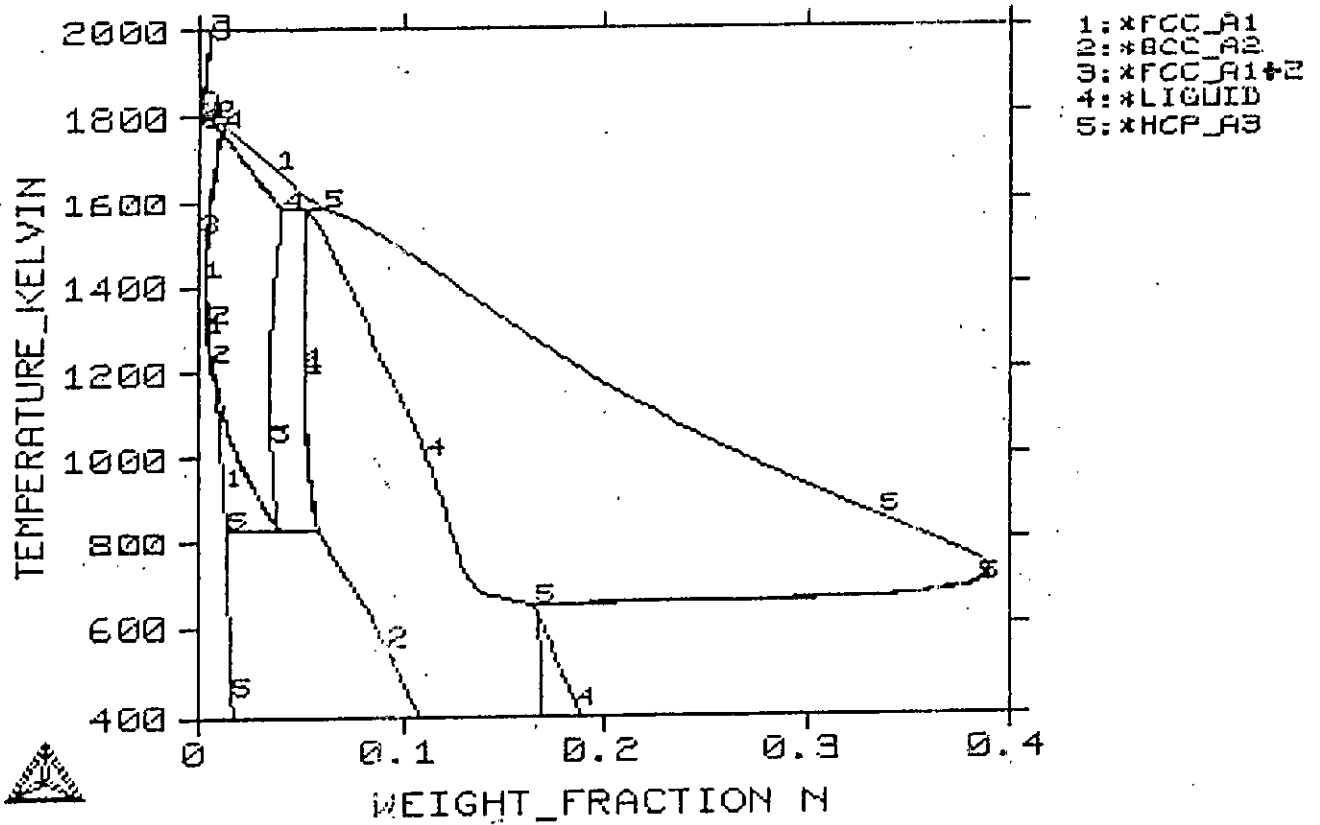
2.5% V



THERMO-CALC

:Fe-V-N

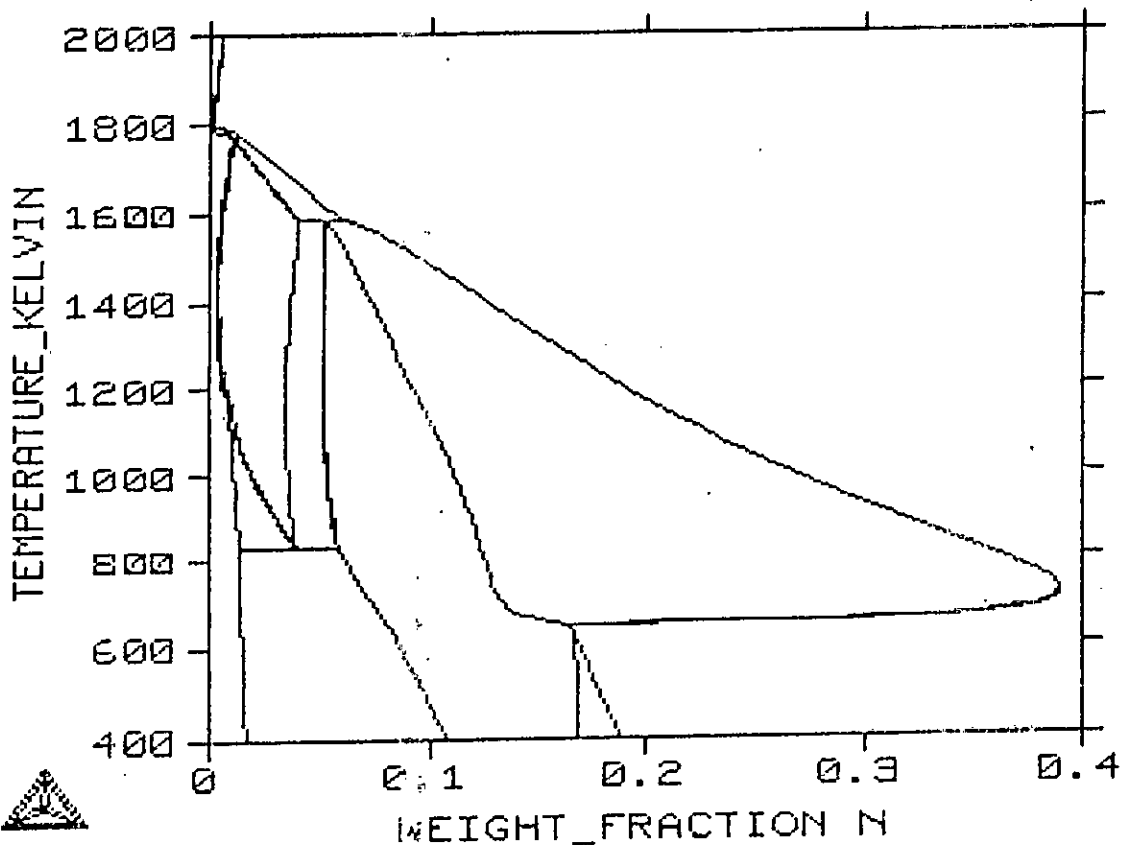
3% V



THERMO-CALC

:Fe-V-N

3% V

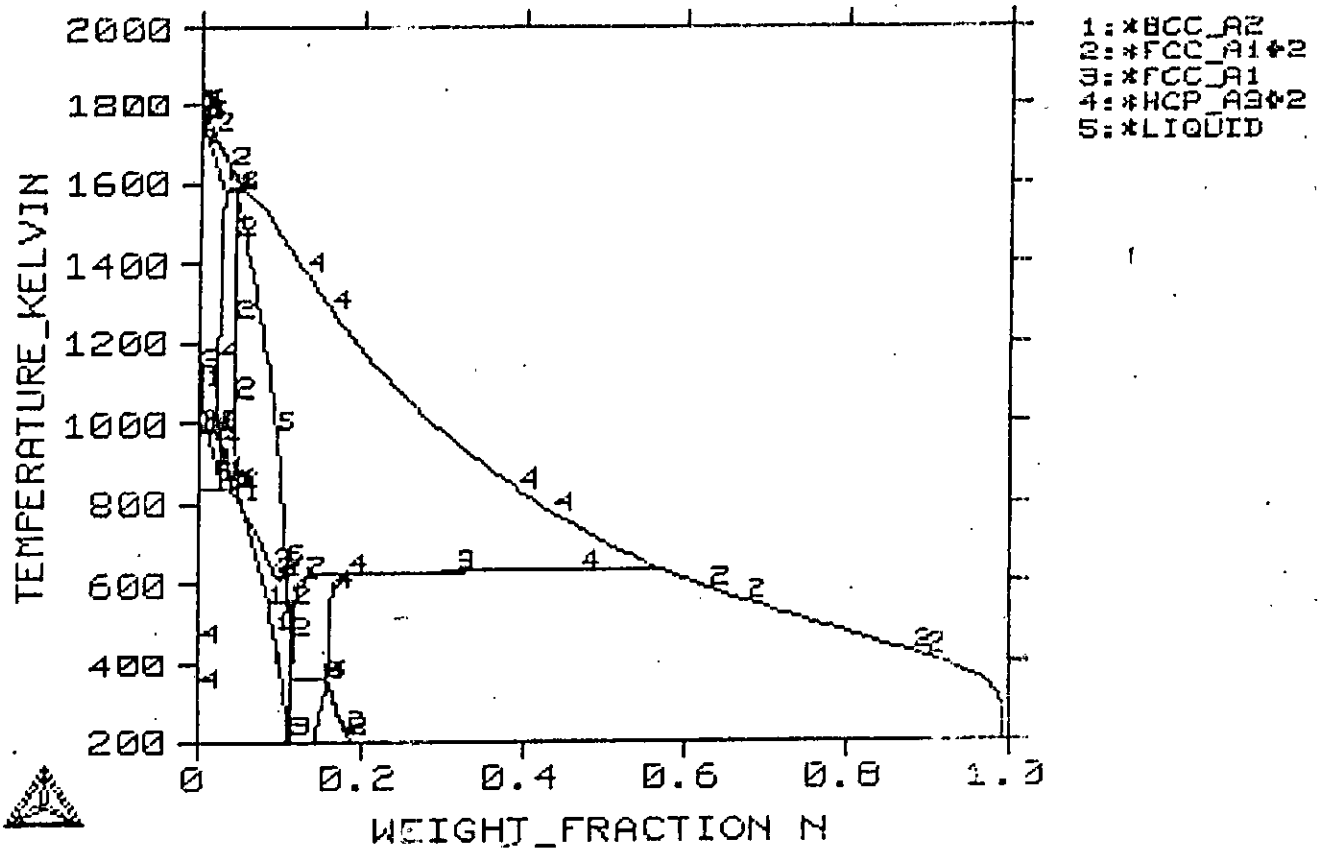


*Diagrammes d'équilibres
pour Fe-Mo-N
à 1, 2, 3, 4 et 5 % de Mo*

THERMO-CALC

: Fe-Mo-N

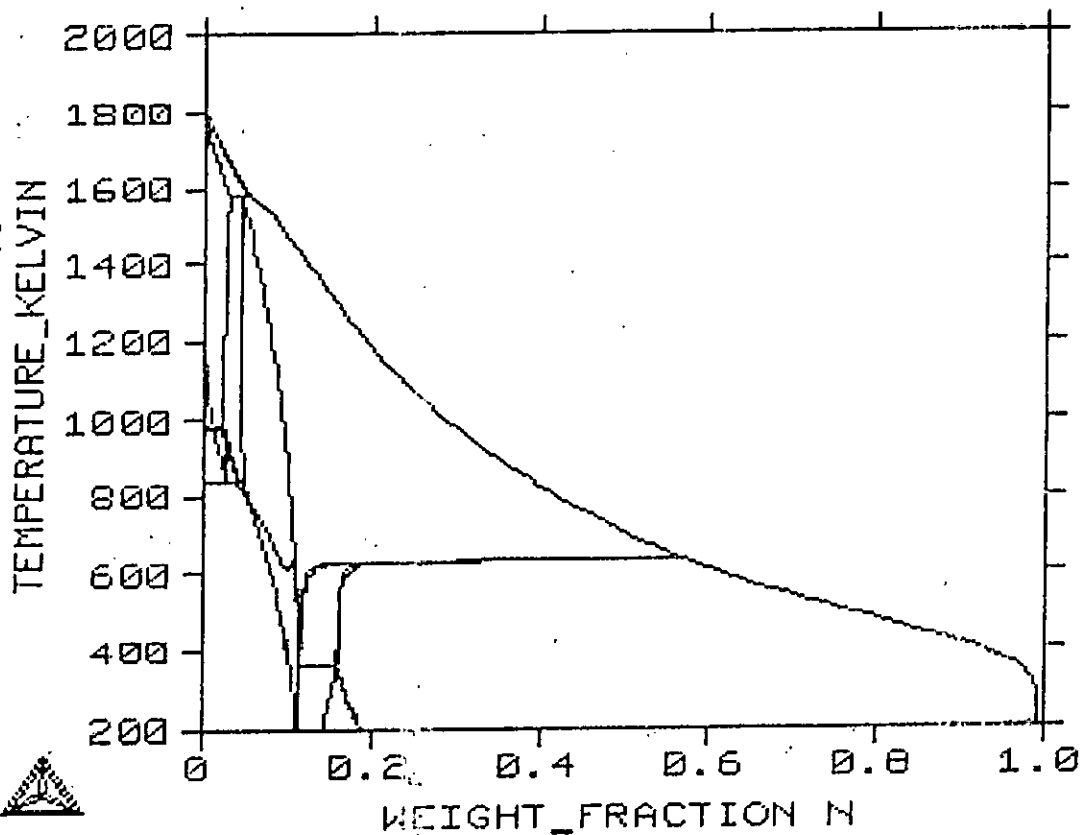
1% Mo



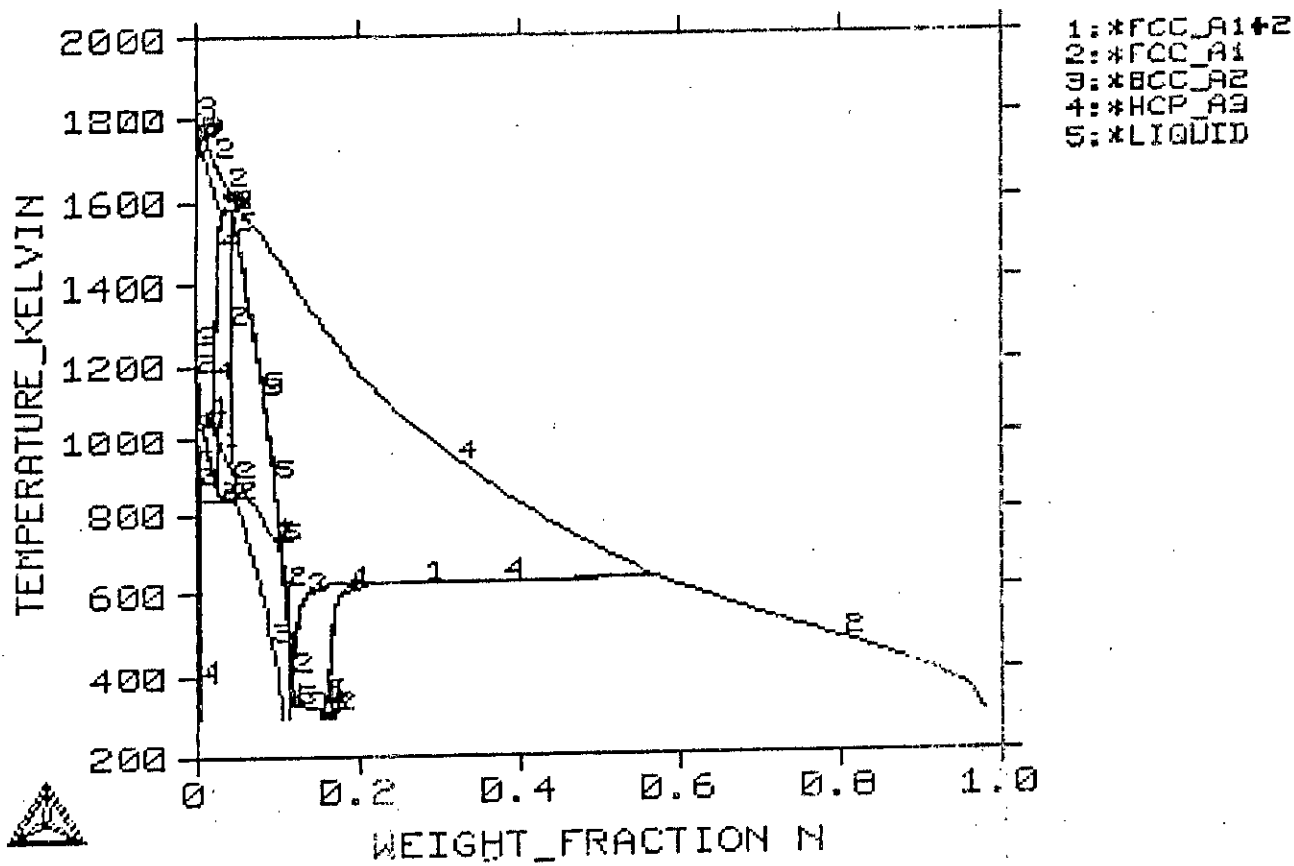
THERMO-CALC

: Fe-Mo-N

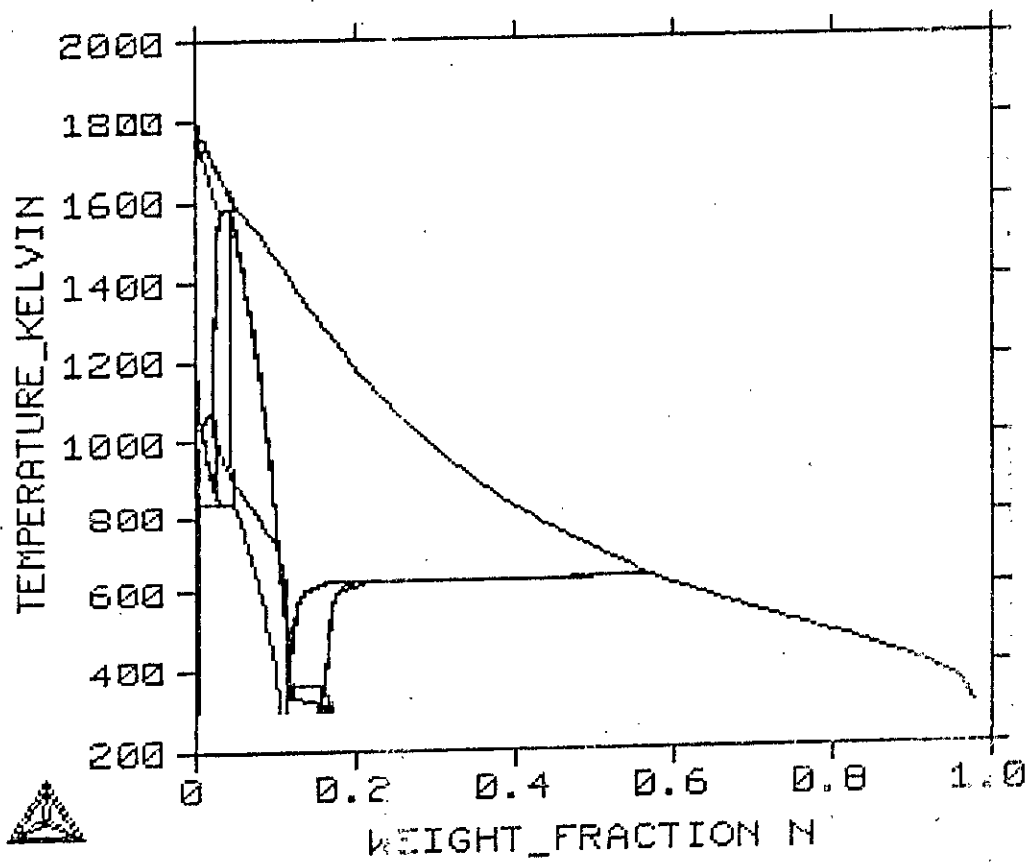
1% Mo



THERMO-CALC : Fe-Mn-N 2% Mn

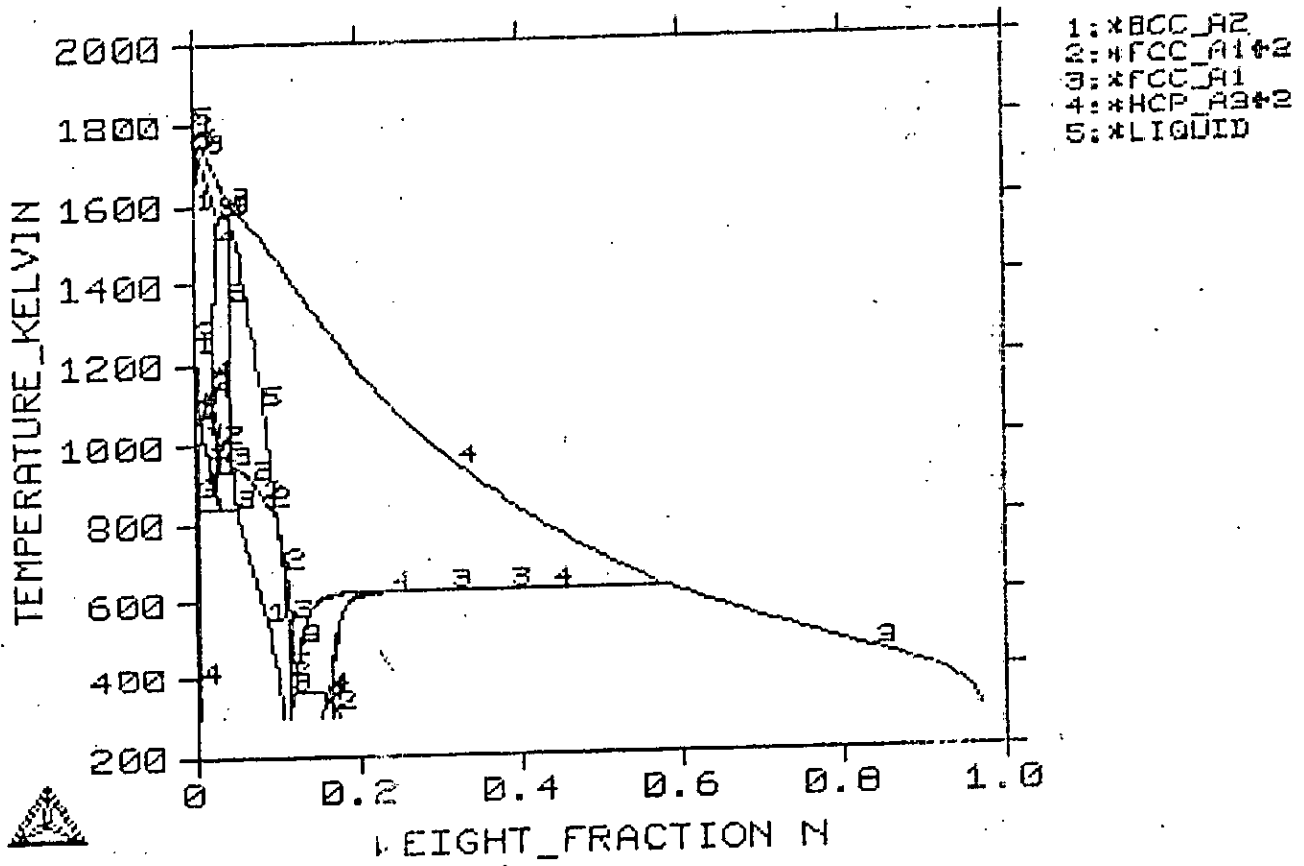


THERMO-CALC : Fe-Mn-N 2% Mn



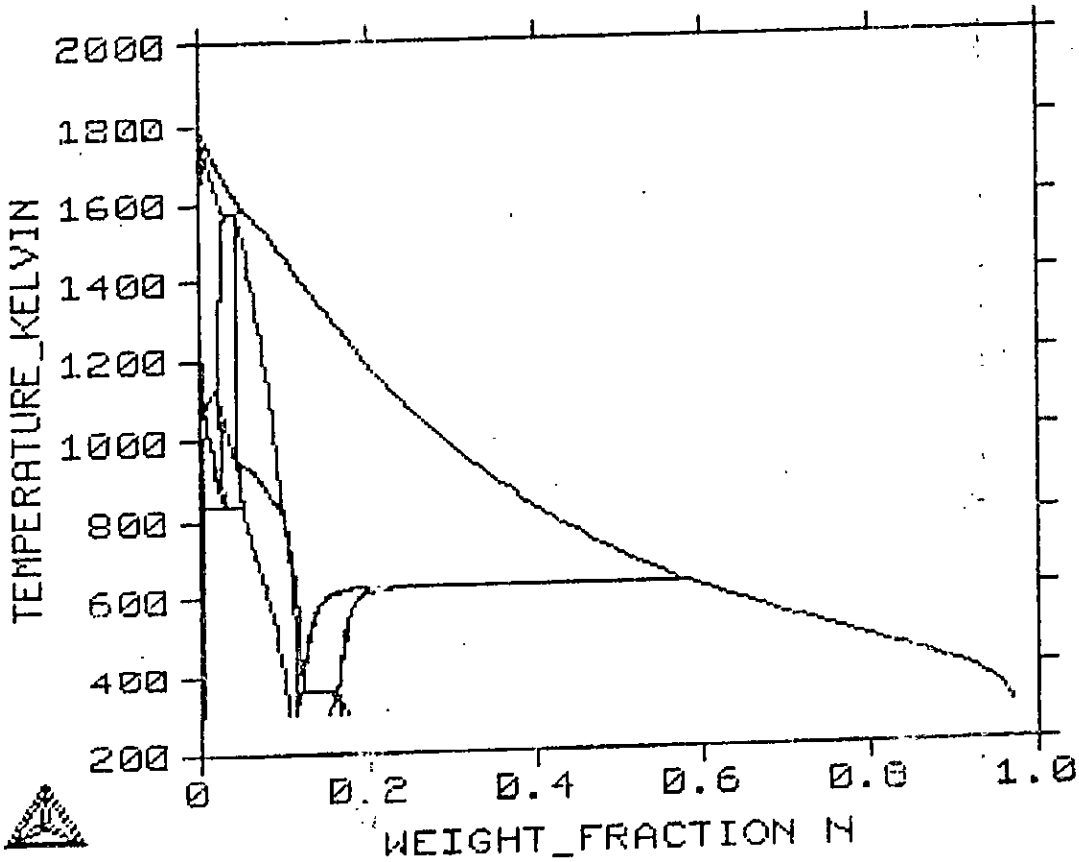
THERMO-CALC

: Fe-Mo-N 5% Mo



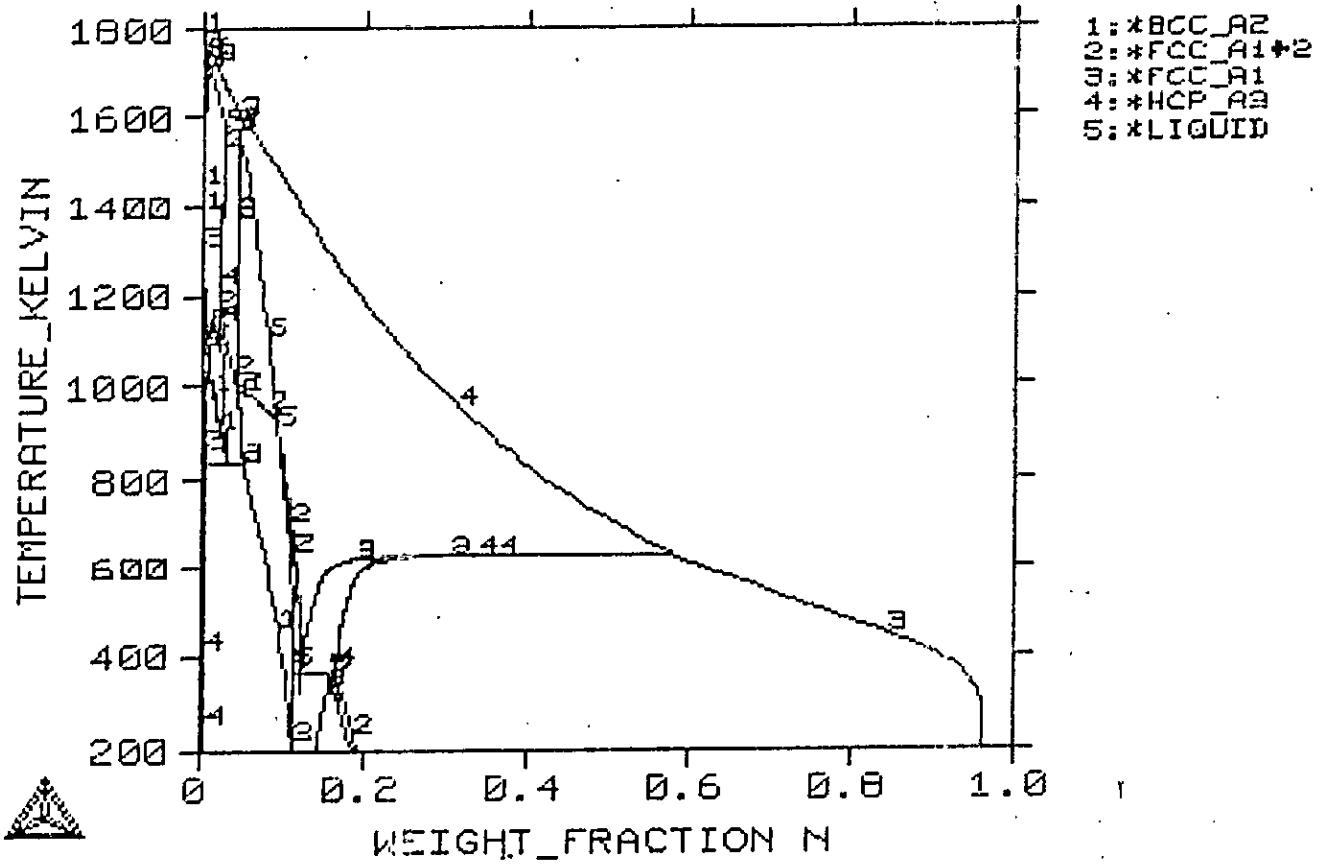
THERMO-CALC

: Fe-Mo-N 5% Mo



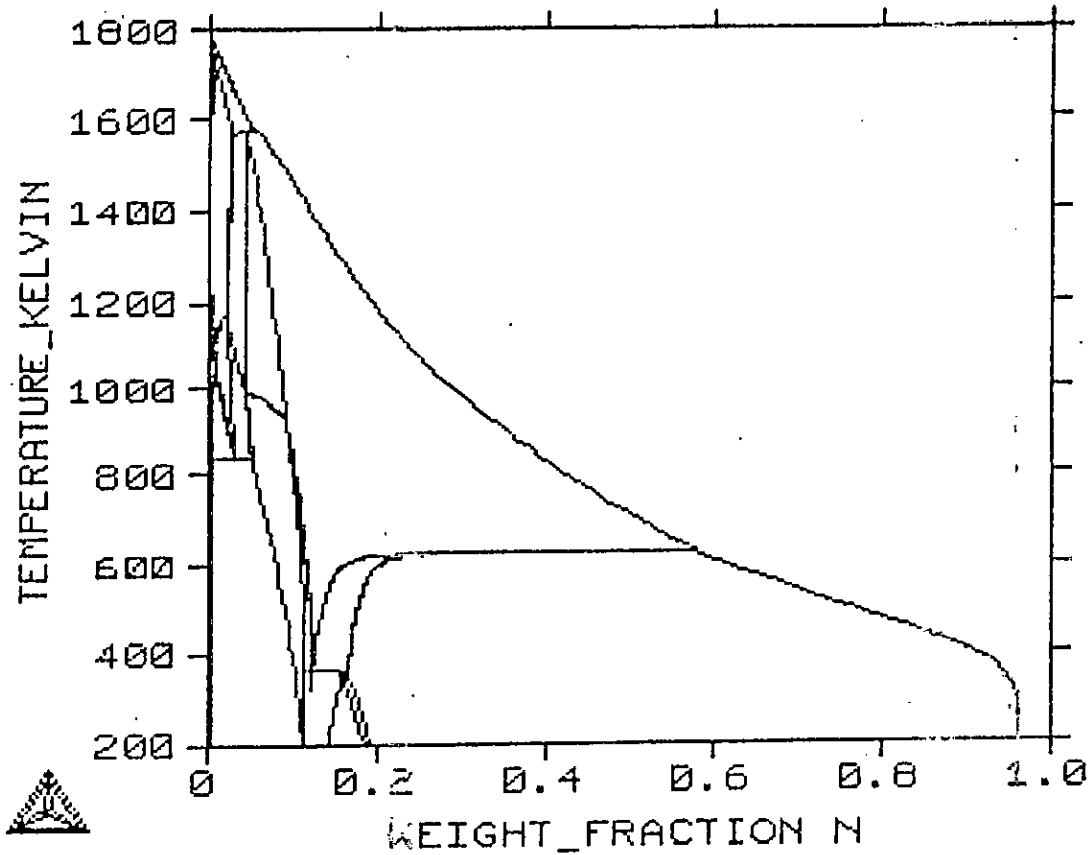
THERMO-CALC

: Fe-10-N 4% Mo



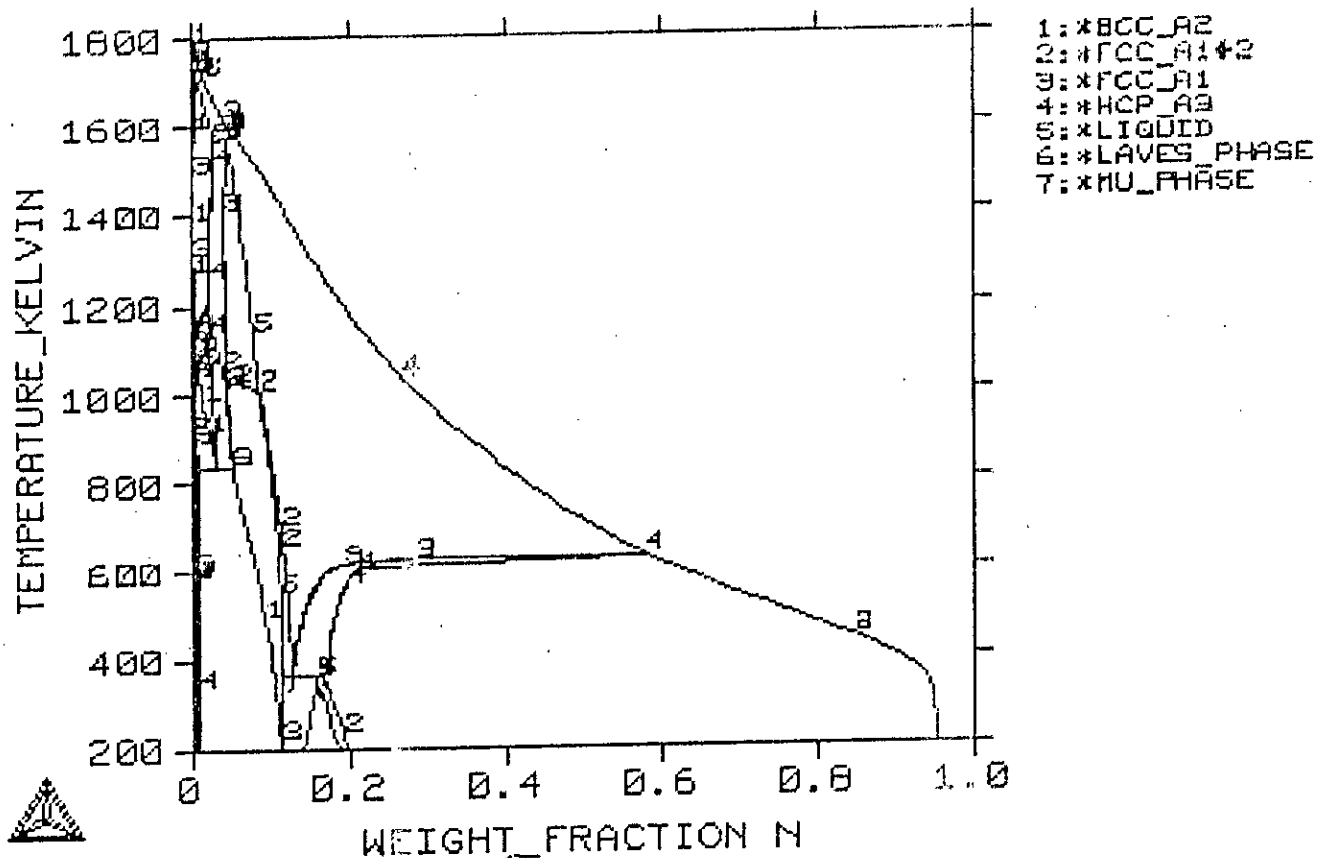
THERMO-CALC

: Fe-Mo-N 4% Mo



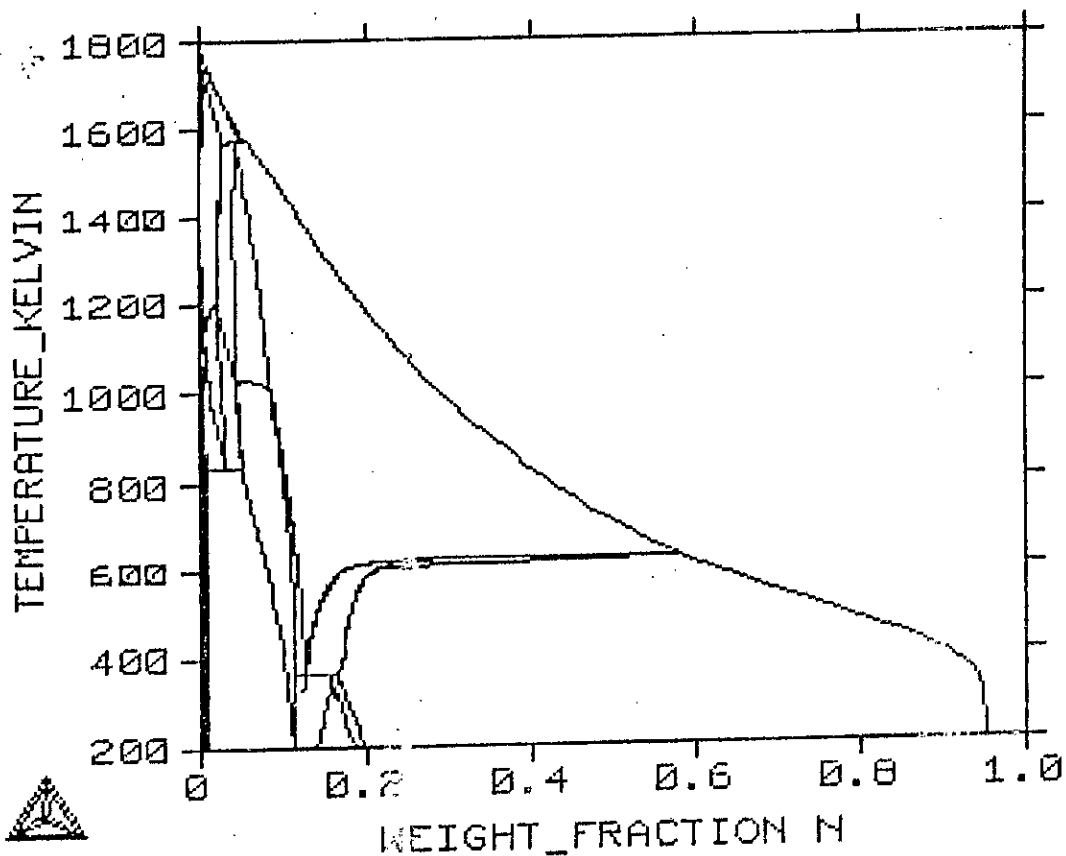
THERMO-CALC

: Fe-Mo-N 5% Mo



THERMO-CALC

: Fe-Mo-N 5 % Mo



L'interaction des atomes avec les éléments d'alliages M, forme des nitrures MN avec la relation d'orientation de BAKER-NUTTING [18], sous forme de disques (VN, CrN et Mo₂N).

La différence des volumes massique entre les précipités et la matrice, entraîne le gonflement de la couche nitrurée, qui est principalement à l'origine des contraintes résiduelles.

La dilatation moyenne du paramètre de la matrice ferritique, induite par l'accommodation élastique de l'écart à la cohérence, entre les deux réseaux cristallins, fait en sorte qu'il y a souvent excès d'azote en solution dans la ferrite. Ce processus contribue au durcissement des couches.

Comme les domaines d'existence et de stabilité des quatre phases communes sont connus, et sachant que le traitement de nitruration se fait à une température qui ne dépasse pas les 853 °K, on se contentera d'expliquer nos diagrammes d'équilibre aux températures inférieures à 1000°K (avec le THERMO-CALC on a pris : $298 < T < 6000^{\circ}\text{K}$). Donc les phases les plus intéressantes se sont les nitrures CrN, VN et Mo₂N. Les diagrammes d'équilibre tracés sont pseudo-binaires.

Système Fe-Cr-N

Dans ce système, nous avons varié les pourcentages massiques de Cr de 1 à 5 % avec un pas de 1%. Nous avons constaté qu'avec l'augmentation du pourcentage du Cr, nous obtenons une multiplication de phases, et le domaine du nitrure CrN qui augmente progressivement, jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur de saturation. On remarque aussi qu'à 5% de Cr, on aura environ 20% de N, et le nitrure CrN augmente progressivement avec l'augmentation du pourcentage d'azote. Ceci est vrai, en comparant avec les raies de diffractions (*Annexe IV*) déjà obtenues [30], où on remarque l'existence et l'augmentation de cette phase, chose qui peut être expliquée par le biais d'interactions entre atomes.

Dans le cas Fe-Cr avec un pourcentage de chrome inférieur à 5 %, il n'y a qu'une faible précipitation des nitrures de CrN (faible interaction), mais lorsque le pourcentage de Cr sera

supérieur à 5%, l'interaction devient forte, et l'élément Cr est immédiatement et totalement combiné à la zone nitrurée du cœur, ce qui implique le modèle diffusionnel de nitruration interne. D'où l'obtention d'une forte précipitation du CrN dans toute la zone riche en azote.

Le nitrure CrN se cristallise dans le système cubique à faces centrées, son enthalpie de formation est égale à (- 30 Kcal / g), l'affinité standard de formation est de l'ordre de (+ 105.14 J / mole de N₂) et avec un paramètre de maille $a = 4.169 \cdot 10^{-10}$ m .

Système Fe-V-N

Nous avons jugé bon de varier le pourcentage de vanadium entre 0.5 et 3 %, avec un pas de 0.5 %, pour mieux voir la variation des phases. Les résultats sont satisfaisants.

On remarque qu'à 0.5 % de V, le pourcentage d'azote atteint les 0.056 %, mais au-delà de 1 % et jusqu'à 3 % de V, la phase devient stable (% N = 0.07), chose que les interactions azote-vanadium peuvent expliquer.

Le vanadium a une très grande affinité pour de l'azote, ceci engendre une forte interaction entre ces deux éléments, même a une faible teneur en V, car l'azote piège tout cet élément métallique.

Pour le VN, on peut avoir, soit :

- ❖ La stœchiométrie du nitrure VN.
- ❖ L'accommodation de l'azote par la matrice modifiée.

Du point de vue germination, on peut dire qu'il existe deux processus qui peuvent avoir lieu : soit une forme directe des disques cohérents, soit on passe d'abord par une forme intermédiaire Fe-V-N.

Le nitrure de VN cristallise dans le système cubique à faces centrées, le paramètre de la maille est égale à $4.139 \cdot 10^{-10}$ m, avec une affinité standard de l'ordre de +223.80 J / mole de N₂. On remarque l'existence de VN et non de V₂N, ceci n'est valable qu'à des températures inférieures à 580°C le nitrure VN est plus stable que le nitrure V₂N [17].

Aussi, on remarque l'augmentation de la phase Alpha avec l'augmentation du pourcentage de V, car l'élément V comme Cr et Mo sont des éléments alpha gènes.

Système Fe-Mo-N

La variation de Mo est de 1 % jusqu'à 5 %, avec un pas de 1 %. La figure du diffractogramme du binaire Fe-Mo à 2 % et à 100 μm de la surface (*Annexe IV*), explique les phases obtenues dans le diagramme d'équilibre tracer ; en plus des quatre phases communes, on a la formation du nitrure Mo_2N .

Nous remarquons, que le domaine de Mo_2N devient d'autant plus grand, qu'on augmente la teneur en azote, et il ne se stabilise guère qu'à une très grande teneur de ce dernier. On peut expliquer ce phénomène par l'intermédiaire des interactions, car l'agrandissement du domaine est dû à la faible interaction Mo-N (faible affinité de Mo en vers N, en comparant avec les autres éléments étudiés, et elle est de l'ordre de + 33.15 J/mole de N_2 , à des températures voisines à 540 °C) entre ces deux éléments, ce qui fait que la majeure partie de l'azote se trouve dissoute, d'où pour atteindre la stabilité du nitrure il faut une grande sursaturation en azote.

Le nitrure Mo_2N cristallise sous une forme cubique à faces centrées de paramètre de maille égale à $4.169 \cdot 10^{-10}$ m, pour une enthalpie standard de - 33.15 J/mole de N_2 .

La stabilité de Mo_2N aux taux élevés de molybdène, peut être due à l'augmentation du coefficient d'activité de l'azote par rapport au fer ; mais rarement à un niveau plus adéquat pour l'interaction Mo-N, ajoutée à cela, l'augmentation de la probabilité qu'un atome d'azote rencontre un autre molybdène au cours de la diffusion. La prépondérance de Mo_2N sur MoN (nitrure peut se former) peut s'expliquer par la tendance du molybdène, élément peu nitrurigène, à présenter une interaction moins forte avec l'azote, en s'y combinant avec des proportions moins élevées.

D'après l'étude bibliographique effectuée et la partie de modélisation, on est arrivé à des résultats expliquant l'effet des éléments d'alliage Cr, V et Mo sur la structure et l'effet de l'azote sur ses alliages binaires ; d'où, l'augmentation de la teneur en éléments d'alliage, diminue la profondeur de nitruration, en combinant les domaines de la phase epsilon (ϵ) et

gamma prime (γ'), pour former une couche de combinaison biphasée et en repoussant la couche alpha vers la surface de l'échantillon. La précipitation des nitrures de ces éléments et le phénomène de déconvolution des pics de diffraction des phases augmente avec l'augmentation de l'élément d'alliage.

On peut parler de la dureté de l'alliage, qui augmente tant en surface qu'à cœur. Dans le cas du molybdène, il délivre une dureté superficielle remarquable, mais non profonde, et la valeur limite des contraintes résiduelles augmente dans les phases, car la présence des éléments Cr et V favorisent la meilleure création des contraintes, et présentent, un gain en endurance le plus significatif.

III.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, on a pu modéliser les diagrammes d'équilibres des alliages binaires nitrurés Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo avec succès.

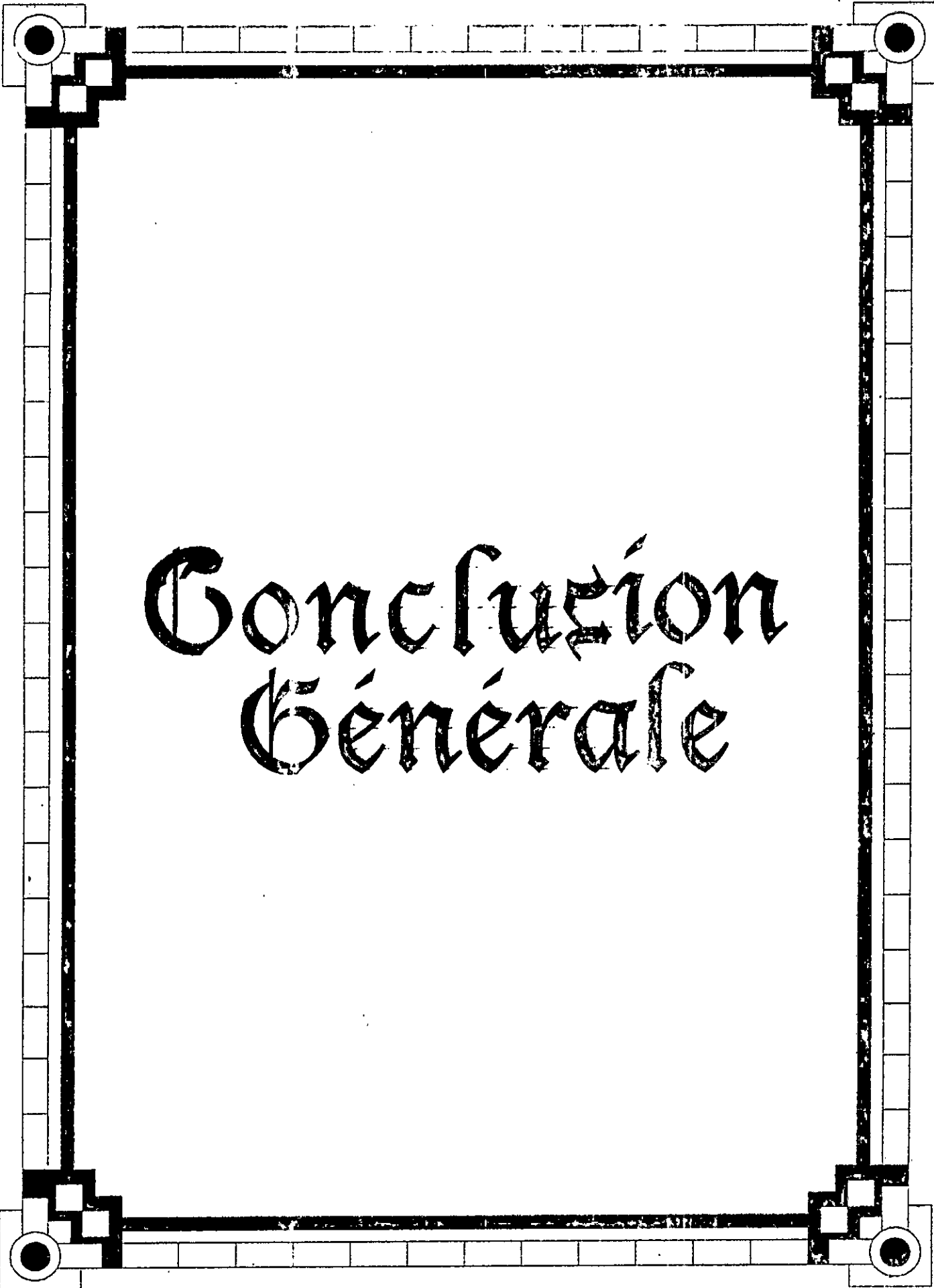
A partir des interprétations et commentaires des résultats, nous avons mis en évidence, l'effet des éléments d'alliage sur les propriétés des couches nitrurées.

D'après les diagrammes déterminés, nous pouvons dire que l'augmentation de la teneur en éléments d'alliage :

- ❖ Augmente la profondeur de nitruration.
- ❖ Favorise la précipitation des nitrures de ces éléments .
- ❖ Augmente la dureté de l'alliage tant en surface qu'à cœur .
- ❖ Augmente la valeur des contraintes résiduelles dans les phases. ,
- ❖ Augmente le phénomène de déconvolution des pics de diffraction des phases.

Ainsi, pour l'amélioration de la propriété d'endurance, la meilleure façon serait d'élever la teneur en Cr et V de l'alliage. Pour avoir de bonnes propriétés d'usure, le molybdène délivre les meilleures propriétés de surface.

A la fin, nous pouvons dire que cette modélisation a permis d'éclaircir certains points sur le comportement des éléments chrome, vanadium et molybdène, séparément lors de la nitruration, et de définir le rôle de chacun dans la consolidation des propriétés mécaniques, et dans le domaine d'une composition étudiée.



Conclusión Générale

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons adopté le modèle des sous-réseaux, afin d'estimer les valeurs des énergies libres de Gibbs des phases nitrurées susceptibles de se former, lors de la nitruration par voie gazeuse des alliages binaires synthétiques: Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo.

Le modèle des sous-réseaux ainsi appliquée, a bien prédit la formation et la stabilité thermodynamique des nitrures alliés suivant CrN, Mo₂N et VN, et il a été validé par l'expérience; ce qui montre que ce modèle thermodynamique est satisfaisant, en constituant un outil de prévision de l'existence des différentes phases nitrures.

L'étude bibliographique que nous avons développée, nous a permis de définir la nitruration du point de vue procédés, matières premières et produits, d'élucider les phénomènes régissant le traitement de nitruration et conditionnant les propriétés mécaniques et tribologiques des produits, qui se résume en deux phénomènes : La diffusion à l'état solide et les changements de phases.

La diffusion de l'azote dans la matrice ferritique des alliages Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V est rendue complexe, grâce à l'effet d'interaction entre les éléments d'alliage. Le concept de chemin de diffusion a été adopté dans l'étude de la diffusion dans un système ternaire, qui constitue d'ailleurs une tentative de compréhension des phénomènes de la diffusion dans les systèmes poly constitués.

L'introduction de l'azote conduit au phénomène de durcissement structural, et provoque la germination croissante et la précipitation des différents nitrures alliés ; ce qui crée un champ de compression dans les couches nitrurées et contribue à l'amélioration des caractéristiques des matériaux.

Cette étude a permis de montrer que le modèle thermodynamique de Hillert été en bon accord avec les résultats expérimentaux par le biais de la diffraction des rayons x.

En définitive, cette étude pourra être affinée, en pensant à établir le profil de la diffusion de l'azote dans un système ternaire, en fonction du taux d'azote et de la profondeur nitrurée, et à modéliser la croissance des couches nitrurées, en utilisant la méthode des volumes finis, en vue de déterminer les épaisseurs et les configurations micro structurales souhaitables à une application industrielle de ces alliages synthétiques.



Annexes

ANNEXE I**I.1 Etablissement des fractions de sites**

Le composé étudié est de formule chimique $(Fe, M)_a (N, Va)_b$, et n_{Fe} , n_M , n_N et n_{Va} le nombre de moles respectif de Fe (fer), M (l'élément d'alliage : Cr, V ou Mo), N (azote) et Va (la phase vacant).

Sachant que le premier sous réseau est occupé par les atomes de Fe et M et le deuxième par les atomes de N et Mo. On exprime les fraction de site Y_i de l'élément (i) a partir de la fraction molaire dans le même sous réseau comme suit :

$$Y_{Fe} = n_{Fe} / (n_{Fe} + n_M) = n_{Fe} / n_1 \quad (1)$$

$$Y_M = n_M / (n_{Fe} + n_M) = n_M / n_1 \quad (2)$$

$$Y_N = n_N / (n_{Fe} + n_M) = n_N / n_2 \quad (3)$$

$$Y_{Va} = n_{Va} / (n_{Fe} + n_M) = n_{Va} / n_2 \quad (4)$$

où:

n_1 représente le nombre de mole dans le premier sous réseau.

n_2 représente le nombre de mole dans le deuxième sous réseau.

Des équations précédentes on arrive à :

$$Y_{Fe} + Y_M = Y_N + Y_{Va} = 1. \quad (5)$$

Et que les fractions molaires d'un élément (i) s'écrirons :

$$X_i = n_i / (n_1 + n_2) \quad (6)$$

D'ou :

$$n_i = X_i (n_1 + n_2).$$

A partir des équations (1), (2), (3), (4) et (6), on aura :

$$Y_{Fe} = X_{Fe} \cdot ((n_1 + n_2) / n_1) = X_{Fe} (1 + n_2 / n_1) = X_{Fe} (1 + c / a) \quad (7)$$

$$Y_M = X_M \cdot ((n_1 + n_2) / n_1) = X_M (1 + n_2 / n_1) = X_M (1 + c / a) \quad (8)$$

$$Y_N = X_N \cdot ((n_1 + n_2) / n_2) = X_N (1 + n_1 / n_2) = X_N (1 + a / c) \quad (9)$$

$$Y_{Va} = X_{Va} \cdot ((n_1 + n_2) / n_1) = X_{Va} (1 + n_2 / n_1) = X_{Va} (1 + a / c) \quad (10)$$

Or on peut voir que :

$$(X_{Fe} + X_M) / (X_N + X_{Va}) = a / c \quad (11)$$

et donc :

$$Y_{Fe} = X_{Fe} \cdot ((X_N + X_{Va}) / (X_{Fe} + X_M) + 1) = X_{Fe} \cdot ((X_N + X_{Va} + X_{Fe} + X_M) / (X_{Fe} + X_M)) = X_{Fe} (1 / (X_{Fe} + X_M))$$

$$Y_M = X_M (1 / (X_{Fe} + X_M)) \quad (12)$$

$$Y_N = X_N \cdot ((X_{Fe} + X_M) / (X_N + X_{Va}) + 1) = X_N \cdot ((X_N + X_{Va} + X_{Fe} + X_M) / (X_N + X_{Va})) = X_N (1 / (X_N + X_{Va}))$$

$$Y_{Va} = X_{Va} (1 / (X_N + X_{Va}))$$

Or :

$$X_{Fe} + X_{Va} = (1 - X_N - X_{Va}) \quad (13)$$

Donc on peut écrire:

$$Y_{Fe} = X_{Fe} / (1 - X_N - X_{Va})$$

$$Y_M = X_M / (1 - X_N - X_{Va}) \quad (14)$$

$$Y_N = (a / c) (X_N / (X_{Fe} - X_M))$$

Avec

$$Y_N = (a/c) (X_N / (1 - X_N - X_{Va}))$$

I.2 Les valeurs des concentrations admises par le modèle de Hillert

Dans le cas où le quatrième élément (V_a) est un site vacant, ce qui est le cas, alors réellement on ne peut pas parler de sa fraction molaire X_{Va} , car ceci n'a aucun sens du point de vue massique et X_{Va} peut être considéré comme étant nulle, 'd'où on définit Y_{Va} à partir de l'équation(5).

Donc nous aurons les équations suivantes :

$$\begin{aligned} Y_{Fe} &= X_{Fe} / (1 - X_N) \\ Y_M &= X_M / (1 - X_N) \\ Y_N &= (a/c) X_N / (1 - X_N) \\ Y_{Va} &= 1 - Y_N \end{aligned} \tag{15}$$

Puisque, les fractions molaires de ces éléments sont reliées à leurs fractions massiques (W_i) alors nous obtiendrons les équations suivantes :

$$\begin{aligned} X_{Fe} &= (W_{Fe} / M_{Fe}) * 1 / [(W_{Fe} / M_{Fe}) + (W_M / M_M) + (W_N / M_N)] \\ X_M &= (W_M / M_{Fe}) * 1 / [(W_{Fe} / M_{Fe}) + (W_M / M_M) + (W_N / M_N)] \\ X_N &= (W_N / M_N) * 1 / [(W_{Fe} / M_{Fe}) + (W_M / M_M) + (W_N / M_N)] \end{aligned} \tag{16}$$

Avec

$$\sum X_i = 1 \text{ et } \sum W_i = 1.$$

Donc, de ce qui précède Y_N n'est défini que lorsque Y_N est inférieur à 1, ceci impliquerait :

$$Y_N = (a/c) X_N / (1 - X_N) \leq 1 \Rightarrow (a/c) \leq X_N / (1 - X_N) \Rightarrow X_N \leq c / (a + c). \quad (17)$$

Et donc on obtient:

$$(W_N / M_N) * 1 / [(W_{Fe} / M_{Fe}) + (W_M / M_M) + (W_N / M_N)] \leq c / (a + c). \quad (18)$$

En remplaçant W_{Fe} par $(1 - W_M - W_N)$, le résultat obtenu sera :

$$(W_N / M_N) * 1 / [(1 / M_{Fe}) + W_M(W_M - 1 / M_{Fe}) + W_N (1 / W_N - 1 / M_{Fe})] \leq c / (a + c) \quad (19)$$

On peut conclure que les valeurs de W_N et W_M doivent vérifier l'équation précédente. La valeur la plus basse du rapport $c/(a+c)$ correspond aux coefficients de la phase gamma prime c'est à dire $a = 4$ et $c = 1$. En remplaçant les masses molaires des éléments par leurs valeurs on obtient :

Pour le système Fe-Cr

$$[0.071 W_N / (0.0179 + 0.001326 W_{Cr} + 0.05347 W_N)] \leq 0.2 \quad (20)$$

Pour le système Fe-V

$$[0.071 W_N / (0.0179 + 0.00172 W_V + 0.05347 W_N)] \leq 0.2 \quad (21)$$

Pour le système Fe-Mo

$$[0.071 W_N / (0.0179 - 0.00748 W_{Mo} + 0.05347 W_N)] \leq 0.2 \quad (22)$$

Afin de mieux voir la dépendance de l'élément d'alliage avec l'azote nous allons exprimer à partir des équations précédentes les équations suivantes :

$$\begin{aligned} W_N &\leq 4.2 * 10^{-3} W_{Cr} + 5.93 * 10^{-3}, \\ W_N &\leq 5.7 * 10^{-3} W_V + 5.93 * 10^{-3}, \\ W_N &\leq -2.5 * 10^{-2} W_{Mo} + 5.93 * 10^{-2}. \end{aligned} \quad (23)$$

ANNEXE II**La contribution magnétique de l'énergie de Gibbs**

En se basant sur les résultats qui déterminent la contribution magnétique à la chaleur spécifique d'un métal, on a :

$$C_A^{m\alpha} = K_A^\alpha R \ln(1 + \tau^3 / 1 - \tau^3) \quad \text{pour } \tau < 1 \quad (1)$$

$$C_A^{m\beta} = K_A^\beta R \ln(1 + \tau^5 / \tau^5 - 1) \quad \text{pour } \tau > 1 \quad (2)$$

La quantité τ est définie comme T/T_c où T représente la température et T_c représente de Curie.

K_A^α et K_A^β représentent deux constantes de l'élément A dans son état ferromagnétique et paramagnétique (β).

Les équations précédentes ont été développées par Hillert [39] en série de puissances, puis simplifiées pour faciliter l'opération. Alors on a obtenu l'approximation suivante des équations (1) et (2) :

$$C_A^{m\alpha} = 2K_A^\alpha R (\tau^5 + \tau^9/3 + \tau^{15}/5) \quad \text{pour } \tau < 1 \quad (3)$$

$$C_A^{m\beta} = 2K_A^\beta R (\tau^{-5} + \tau^{-15}/3 + \tau^{-25}/5) \quad \text{pour } \tau > 1 \quad (4)$$

Les valeurs de K_A^α et K_A^β évaluées par Idem étaient respectivement 0.994 et 0.714. ces résultats ont permis de calculer la variation de l'entropie et de l'enthalpie par les équations :

$$S_A^m(\infty) - S_A^m(0) = \int C_A^{m\alpha} dT/T + \int C_A^{m\beta} dT/T = 518/675 * R(K_A^\alpha + 0.6 K_A^\beta) \quad (5)$$

$$H_A^m(c) - H_A^m(\infty) = \int C_A^{m\beta} dT = (79/140) RT_c K_A^\beta \quad (6)$$

$$H_A^m(T_c) - H_A^m(0) = \int C_A^{m\beta} dT = (71/120) RT_c K_A^\alpha \quad (7)$$

Soit la fraction de l'enthalpie magnétique totale absorbée à température supérieure à la température de curie (6) et (7) donnent :

$$K_A^\alpha = (474 / 497) \{ (1/f) - 1 \} K_A^\beta \quad (8)$$

D'après Idem, la valeur de $f = 0.4$ pour le cubique centré et $f = 0.24$ pour le cubique à faces centrées. Il a suggéré que f ne dépendait que de la structure cristalline.

L'entropie peut être exprimée par l'expression suivante :

$$S_A^m(\infty) - S_A^m(0) = R \ln(\beta_A^0 + 1) \quad (9)$$

Où:

β_A^0 représente le moment magnétique moyen exprimé en magnéton de Bohr.

Des équations (5) et (9), nous obtiendrons :

$$K_A^\alpha + 0.6 K_A^\beta = (675 / 518) \ln(\beta_A^0 + 1) \quad (10)$$

En combinant (10) avec (8) et en utilisant la valeur de $f = 0.4$ pour le cubique à faces centrées on aura :

$$K_A^\alpha = 0.9180 \ln(\beta_A^0 + 1) \quad (11)$$

Pour le fer cubique centré la valeur de β_A^0 est de 2.22 donc K_A^α serait de 1.073 et K_A^β de 0.7504.

Pour les métaux cubique faces centrées la valeur de $f = 0.28$ va donner :

$$K_A^\beta = 0.4269 \ln(\beta_A^0 + 1) \quad (12)$$

$$K_A^\alpha = 1.0469 \ln(\beta_A^0 + 1) \quad (13)$$

En évaluant la contribution magnétique à l'énergie de Gibbs Hillert était contraint de définir cette quantité comme nulle à $T = \infty$. Pour satisfaire cette condition, l'expression suivante a été obtenue pour les températures supérieures à la température de Curie :

$$G_A^{om\beta} = \int (t - T/t) C_A^{m\beta} dT \quad (14)$$

Où :

T représente la température sous le signe d'intégration.

En insérant l'équation (5) on aura :

$$G_A^{om\beta} = -K_A^\beta R T_c [(\tau^4/10) + (\tau^{14}/315) + (\tau^{24}/1500)] \quad (15)$$

Continuant l'intégration à T inférieure à T_c , on obtient l'expression suivante pour l'état ferromagnétique (α) :

$$G_A^{om\alpha} = \int (t - T/t) C_A^{m\beta} + \int (t - T/t) C_A^{m\alpha} dT \quad (16)$$

La combinaison avec l'équation (4) et (5) donne après intégration :

$$\begin{aligned} G_A^{om\alpha} = & -K_A^\beta R T_c [(79/140) - (518/1125) \tau] \\ & - K_A^\alpha R T_c [\tau^{-4}/6 + \tau^{-10}/135 + \tau^{-16}/600 \\ & + 71/120 - 518\tau/675] \end{aligned} \quad (17)$$

D'où le résultat s'écrit sous la forme :

$$G_m^{mg} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (18)$$

Où: β est le moment magnétique de l'alliage $\beta = X_A \beta_A + X_B \beta_B$.

$$f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140P} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^4}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A \quad \text{Si } \tau < 1$$

$$f(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / A \quad \text{Si } \tau > 1$$

Où :

$$A = \left[\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \right]$$

P, étant la fonction de l'enthalpie magnétique, elle dépend de la structure :

P = 0.4 pour le C.C.

P = 0.28 pour le C.F.C.

ANNEXE III**Données thermodynamique**

$$R = 8.314.$$

Valeurs des masses molaires:

$$M_{Fe} = 55.487.$$

$$M_{Cr} = 50.996.$$

$$M_N = 14.007.$$

$$M_{Mo} = 95.94.$$

Valeurs des différents enthalpies:

$$H_{Fe} = 4489.0.$$

$$H_{Cr} = 4050.0.$$

$$H_N = 4335.0.$$

$$H_{Mo} = 4589.0.$$

Valeurs des différents entropies:

$$S_{Fe} = 24.280.$$

$$S_{Cr} = 23.560.$$

$$S_N = 95.5751.$$

$$S_{Mo} = 28.560.$$

Le système Fe-Cr:

La phase α : deux sous réseaux: 1:3; constituants Cr, Fe, Va.

$$1/2 G^{\circ}_{Ngaz} = H_N - 3750.675 - 9.45425 T - 12.7819T \ln T - 0.00176686T^2 + 2.680735 \cdot 10^{-9} T^3 - 32374 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) = H_{Cr} - 8851.92 + 157.48 T - 26.908 T \ln T + 0.00189435 T^2 - 1.47721 \cdot 10^{-6} T^3 - 139250 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{CrN}(\alpha) = G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) + 3/2 G^{\circ}_{Ngaz} + 311870 + 29.12 T.$$

$$G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) = H_{Fe} + 1224.83 + 124.134 T - 23.5143 T \ln T - 0.00439752 T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 - 77358.50 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{FeN}(\alpha) = G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) + 3/2 G^{\circ}_{Ngaz} + 93562 + 165.07 T.$$

$$L_{FeCrN}(\alpha) = -799379 + 293 T.$$

$$L_{FeCrVa}(\alpha) = 20500 - 9.53 T.$$

$$L_{FeNVa}(\alpha) = -12496.$$

$$L_{CrNVa}(\alpha) = -200000.$$

$$T_c(\alpha) = -311 Y_{Cr} + 1043 Y_{Fe} + Y_{Cr} Y_{Fe} (1650 + 550 (Y_{Cr} - Y_{Fe})).$$

$$\text{Tau} = T / T_c.$$

$$p = 0.4.$$

$$\text{Béta}(\alpha) = -0.008 Y_{Cr} + 2.22 Y_{Fe} - 0.85 Y_{Cr} Y_{Fe}.$$

$$A = (518 / 1125) + (11.698 / 15.975)((1/p) - 1).$$

La phase γ : deux sous réseaux: 1:1; constituants Cr,Fe:N,Va.

$$\begin{aligned} G^{\circ}_{CrVa}(\gamma) &= G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) + 7284 + 0.163 T. \\ G^{\circ}_{CrN}(\alpha) &= G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) + 1/4 G^{\circ}_{Ngaz} - 12446 + 142.16 T - 8.5 T \ln T. \\ G^{\circ}_{FeVa}(\gamma) &= G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) - 1462.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2. \\ G^{\circ}_{FeN}(\gamma) &= G^{\circ}_{FeN}(\alpha) + 1/2 G^{\circ}_{Ngaz} - 37460 + 375.42 T - 37.6 T \ln T. \\ L_{FeCrN}(\gamma) &= -128930 + 86.9 T + 24.330 (Y_{Fe} - Y_N). \\ L_{FeCrVa}(\alpha) &= -26150 + 141.7 (Y_{Fe} - Y_N). \\ L_{FeNVa}(\alpha) &= -26150. \\ L_{CrNVa}(\alpha) &= 20000. \end{aligned}$$

La phase γ' : deux sous réseaux: 4:1; constituants Cr,Fe:N,Va.

$$\begin{aligned} G^{\circ}_{CrVa}(\gamma') &= G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) + 7284 + 0.163 T. \\ G^{\circ}_{CrN}(\gamma') &= 4 G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) + 1/2 G^{\circ}_{Ngaz} - 12446 + 142.16 T - 8.5 T \ln T. \\ G^{\circ}_{FeVa}(\gamma') &= G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) - 1462.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2. \\ G^{\circ}_{FeN}(\gamma') &= 4 G^{\circ}_{FeN}(\alpha) + 1/2 G^{\circ}_{Ngaz} - 38744 + 375.42 T. \\ L_{FeCrN}(\gamma') &= 12826 - 19.48 T. \\ L_{FeCrVa}(\gamma') &= 10838 - 7.477 T. \\ L_{FeNVa}(\gamma') &= 10345 - 19.71 T + (11103 + 11.84 T) (Y_{Fe} - Y_N). \\ L_{CrNVa}(\gamma') &= 21120 - 10.61 T - 6204 (Y_{Fe} - Y_N). \\ p &= 0.28. \end{aligned}$$

La phase ϵ : deux sous réseaux: 3:1; constituants Cr,Fe:N,Va.

$$\begin{aligned} G^{\circ}_{CrVa}(\epsilon) &= G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) + 4438. \\ G^{\circ}_{CrN}(\epsilon) &= G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) + 1/4 G^{\circ}_{Ngaz} - 65760 + 64.69 T - 3.93 T \ln T. \\ G^{\circ}_{FeVa}(\epsilon) &= H_{Fe} - 2480.955 + 136.7255 T - 24.6643 T \ln T + 0.00375752 T^2 - 5.89268 \cdot 10^{-8} T^3 \\ &\quad + 77358.5. \\ G^{\circ}_{FeN}(\epsilon) &= 4 G^{\circ}_{FeN}(\alpha) + 1/2 G^{\circ}_{Ngaz} - 12015 + 37.98 T. \\ L_{FeCrN}(\epsilon) &= 12826 - 19.48 T. \\ L_{FeCrVa}(\epsilon) &= 10838 - 7.477 T. \\ L_{FeNVa}(\epsilon) &= 10345 - 19.71 T + (11103 + 11.84 T) (Y_{Fe} - Y_N). \\ L_{CrNVa}(\epsilon) &= 21120 - 10.61 T - 6204 (Y_{Cr} - Y_N). \\ p &= 0.28. \\ \text{Béta}(\epsilon) &= 0. \end{aligned}$$

La phase CrN: deux sous réseaux: 1:1; constituants Cr,Fe:N,Va.

$$\begin{aligned} G^{\circ}_{CrVa}(\text{CrN}) &= G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) - 7284 + 0.163 T. \\ G^{\circ}_{CrN}(\text{CrN}) &= G^{\circ}_{CrVa}(\text{CrN}) + G^{\circ}_{Ngaz} - 109470 + 69.5 T. \\ G^{\circ}_{FeVa}(\text{CrN}) &= G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) - 1462.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2. \\ G^{\circ}_{FeN}(\text{CrN}) &= G^{\circ}_{FeN}(\text{CrN}) + G^{\circ}_{Ngaz} + 2573560. \end{aligned}$$

$$L_{\text{FeCrN}}(\text{CrN}) = -2680409.$$

$$L_{\text{FeCrVa}}(\text{CrN}) = 0.$$

$$L_{\text{FeNVa}}(\text{CrN}) = 0.$$

$$L_{\text{CrNVa}}(\text{CrN}) = 0.$$

$$p = 0.28.$$

$$\text{Béta}(\text{CrN}) = 0.$$

Le système Fe-V:

La phase α : deux sous réseaux: 1:3; constituants V,Fe:N,Va.

$$G_{\text{VVa}}^{\circ}(\alpha) = 5.4 T - 10^{-3} T^2 - 5.4 T \ln T.$$

$$G_{\text{VN}}^{\circ}(\alpha) = 20.517 T + 4.7065 \cdot 10^{-3} T^2 + 0.1028 \cdot 10^{-6} T^3 - 20.517 T \ln T + 1.56 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

$$G_{\text{VVa}}^{\circ}(\alpha) + 2 G_{\text{Ngaz}}^{\circ}.$$

$$G_{\text{FeVa}}^{\circ}(\alpha) = H_{\text{Fe}} - 1224.83 + 124.134 T - 23.5143 T \ln T - 43.9752 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5 T^{-1}.$$

$$G_{\text{FeN}}^{\circ}(\alpha) = G_{\text{FeVa}}^{\circ}(\alpha) + 3/2 G_{\text{Ngaz}}^{\circ} + 93562 + 165.07 T.$$

$$L_{\text{FeVN}}(\alpha) = 0.$$

$$L_{\text{FeVVa}}(\alpha) = 0.$$

$$L_{\text{FeNVa}}(\alpha) = 0.$$

$$L_{\text{VNVa}}(\alpha) = 0.$$

$$p = 0.28.$$

$$\text{Béta}(\alpha) = 0.$$

La phase γ : deux sous réseaux: 1:1; constituants V,Fe:N,Va.

$$G_{\text{VVa}}^{\circ}(\gamma) = 22.589 T - 2.359 \cdot 10^{-3} T^2 - 22.589 T \ln T + 223136.5 T^{-1} - G_{\text{Ngaz}}^{\circ}.$$

$$G_{\text{VN}}^{\circ}(\gamma) = 22.589 T - 2.359 \cdot 10^{-3} T^2 - 22.589 T \ln T + 223136.5 T^{-1}.$$

$$G_{\text{FeVa}}^{\circ}(\gamma) = G_{\text{FeVa}}^{\circ}(\alpha) - 1462.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2.$$

$$G_{\text{FeN}}^{\circ}(\gamma) = G_{\text{FeN}}^{\circ}(\alpha) + 1/2 G_{\text{Ngaz}}^{\circ} - 37460 + 375.42 T - 37.6 T \ln T.$$

$$L_{\text{FeVN}}(\gamma) = 0.$$

$$L_{\text{FeVVa}}(\gamma) = 0.$$

$$L_{\text{FeNVa}}(\gamma) = 0.$$

$$L_{\text{VNVa}}(\gamma) = 0.$$

$$p = 0.28.$$

La phase γ' : deux sous réseaux: 4:1; constituants V,Fe:N,Va.

$$G_{\text{VVa}}^{\circ}(\gamma') = 22.589 T - 2.359 \cdot 10^{-3} T^2 - 22.589 T \ln T + 223136.5 T^{-1} - G_{\text{Ngaz}}^{\circ}.$$

$$G_{\text{VN}}^{\circ}(\gamma') = 3G_{\text{VVa}}^{\circ}(\gamma') - G_{\text{Ngaz}}^{\circ}.$$

$$G_{\text{FeVa}}^{\circ}(\gamma') = G_{\text{FeVa}}^{\circ}(\alpha) - 1462.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2.$$

$$G_{\text{FeN}}^{\circ}(\gamma') = G_{\text{FeN}}^{\circ}(\alpha) + 1/2 G_{\text{Ngaz}}^{\circ} - 38774 + 73.52 T.$$

$$L_{\text{FeVN}}(\gamma') = 0.$$

$$L_{FeVVa}(\gamma') = 0.$$

$$L_{FeNVa}(\gamma') = 0.$$

$$L_{VNVa}(\gamma') = 0.$$

$$p = 0.28.$$

La phase ϵ : deux sous réseaux: 3:1; constituants V,Fe:N,Va.

$$G^{\circ}_{VVa}(\epsilon) = 22.589 T - 2.359 \cdot 10^{-3} T^2 - 22.589 T \ln T + 223136.5 T^{-1} + G^{\circ}_{Ngaz}.$$

$$G^{\circ}_{VN}(\epsilon) = 3G^{\circ}_{VVa}(\gamma) + G^{\circ}_{Ngaz}.$$

$$G^{\circ}_{FeVa}(\epsilon) = H_{Fe} - 2480.955 + 136.7255 T - 24.6643 \ln T - 37.5752 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{FeN}(\epsilon) = G^{\circ}_{FeN}(\alpha) + 1/4 G^{\circ}_{Ngaz} - 12015 + 73.98 T.$$

$$L_{FeVN}(\epsilon) = 0.$$

$$L_{FeVVa}(\epsilon) = 0.$$

$$L_{FeNVa}(\epsilon) = 0.$$

$$L_{VNVa}(\epsilon) = 0.$$

$$p = 0.28.$$

La phase VN: deux sous réseaux: 1:1; constituants V,Fe:N,Va.

$$G^{\circ}_{VVa}(VN) = 22.589 T - 2.359 \cdot 10^{-3} T^2 - 22.589 T \ln T + 223136.5 T^{-1} + G^{\circ}_{Ngaz}.$$

$$G^{\circ}_{VN}(VN) = 22.589 T - 2.359 \cdot 10^{-3} T^2 - 22.589 T \ln T + 223136.5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{FeVa}(VN) = G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) - 1462.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2.$$

$$G^{\circ}_{FeN}(VN) = G^{\circ}_{FeN}(VN) + G^{\circ}_{Ngaz} + 2573560.$$

$$L_{FeVN}(VN) = 0.$$

$$L_{FeVVa}(VN) = 0.$$

$$L_{FeNVa}(VN) = 0.$$

$$L_{VNVa}(VN) = 0.$$

$$p = 0.28.$$

Le système Fe-Mo

La phase α : deux sous réseaux: 1:3; constituants Mo,Fe:N,Va.

$$G^{\circ}_{MoVa}(\alpha) = H_{Mo} - 7747.247 + 131.9197 T - 23.56414 T \ln T - 0.003443396 T^2 + 5.662834 \cdot 10^{-7} T^3 - 1.309265 \cdot 10^{-10} T^4 + 65812.39 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{MoN}(\alpha) = G^{\circ}_{MoVa}(\alpha) + 3/2 G^{\circ}_{Ngaz} + 299700 + 79.73 T.$$

$$G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) = H_{Fe} - 1224.83 + 124.134 T - 23.5143 T \ln T - 43.9752 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{FeN}(\alpha) = G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) + 3/2 G^{\circ}_{Ngaz} + 93562 + 165.07 T.$$

$$L_{FeMoN}(\alpha) = 35724 - 7.675 T + (Y_{Fe} - Y_{Mo})(-5225 - 2.319 T).$$

$$L_{FeMoVa}(\alpha) = 0.$$

$$L_{FeNVa}(\alpha) = 0.$$

$$L_{\text{MoNVa}}(\alpha) = 0.$$

$$p = 0.28.$$

La phase γ : deux sous réseaux: 1:1; constituants Mo,Fe:N,Va.

$$G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\gamma) = G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\alpha) + 15200 + 0.63 T.$$

$$G^{\circ}_{\text{MoN}}(\gamma) = G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\alpha) + 1/2 G^{\circ}_{\text{Ngaz}} - 65344 + 149.7 T - 9.78 T \ln T.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\gamma) = G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\alpha) - 1467.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\gamma) = G^{\circ}_{\text{FeN}}(\alpha) + 1/2 G^{\circ}_{\text{Ngaz}} - 37460 + 375.42 T - 37.6 T \ln T.$$

$$L_{\text{FeVN}}(\gamma) = -52565.$$

$$L_{\text{FeVVa}}(\gamma) = 26965 - 12.698 T.$$

$$L_{\text{FeNVa}}(\gamma) = 0.$$

$$L_{\text{MoNVa}}(\gamma) = 0.$$

La phase γ' : deux sous réseaux: 4:1; constituants Mo,Fe:N,Va.

$$G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\gamma') = G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\alpha) + 15200 + 0.63 T$$

$$G^{\circ}_{\text{MoN}}(\gamma') = 3G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\gamma') + 1/2 G^{\circ}_{\text{Ngaz}}.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\gamma') = G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\alpha) - 1462.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln T + 6.4 \cdot 10^{-4} T^2.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\gamma') = G^{\circ}_{\text{FeN}}(\gamma') + 1/2 G^{\circ}_{\text{Ngaz}} - 38774 + 73.52 T.$$

$$L_{\text{FeMoN}}(\gamma') = 0.$$

$$L_{\text{FeMoVa}}(\gamma') = 269181.$$

$$L_{\text{FeNVa}}(\gamma') = 0.$$

$$L_{\text{MoNVa}}(\gamma') = 0.$$

La phase ϵ : deux sous réseaux: 2:1; constituants Mo,Fe:N,Va.

$$G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\epsilon) = G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\alpha) + 11550.$$

$$G^{\circ}_{\text{MoN}}(\epsilon) = G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\alpha) + 1/4 G^{\circ}_{\text{Ngaz}} - 29450 + 28.7 T.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\epsilon) = H_{\text{Fe}} - 2480.955 + 136.7255 T - 24.6643 \ln T - 37.5752 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\epsilon) = G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\alpha) + 1/4 G^{\circ}_{\text{Ngaz}} - 12015 + 73.98 T.$$

$$L_{\text{FeMoN}}(\epsilon) = 0.$$

$$L_{\text{FeMoVa}}(\epsilon) = 0.$$

$$L_{\text{FeNVa}}(\epsilon) = 0.$$

$$L_{\text{MoNVa}}(\epsilon) = 0.$$

La phase Mo_2N : deux sous réseaux: 2:1; constituants Mo,Fe:N,Va.

$$G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\text{Mo}_2\text{N}) = G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\alpha).$$

$$G^{\circ}_{\text{MoN}}(\text{Mo}_2\text{N}) = 2 G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\text{Mo}_2\text{N}).$$

$$G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\text{Mo}_2\text{N}) = G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\alpha).$$

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\text{Mo}_2\text{N}) = 2 G^{\circ}_{\text{FeN}}(\text{Mo}_2\text{N}) + 1/2 G^{\circ}_{\text{Ngaz}}.$$

$$L_{\text{FeVN}}(\text{Mo}_2\text{N}) = 0.$$

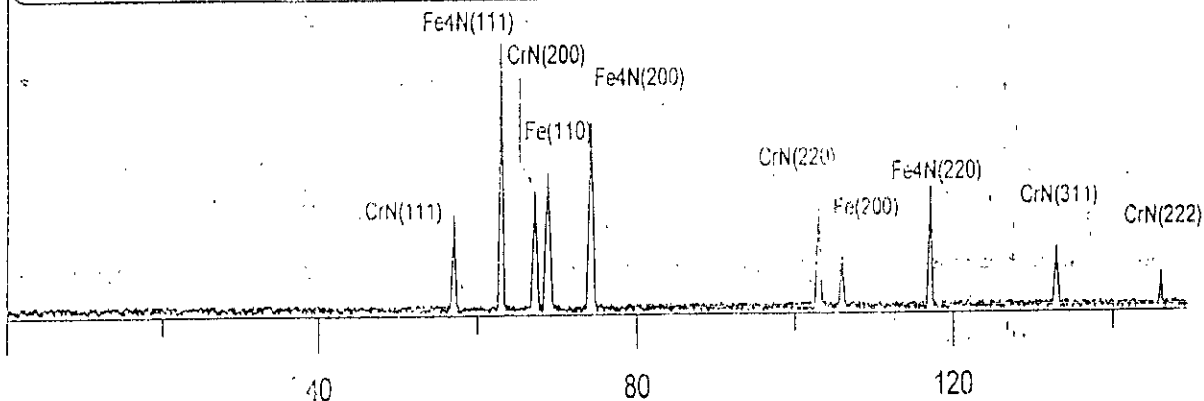
$$L_{\text{FeVVa}}(\text{Mo}_2\text{N}) = 0.$$

$$L_{\text{FeNVa}}(\text{Mo}_2\text{N}) = 0.$$

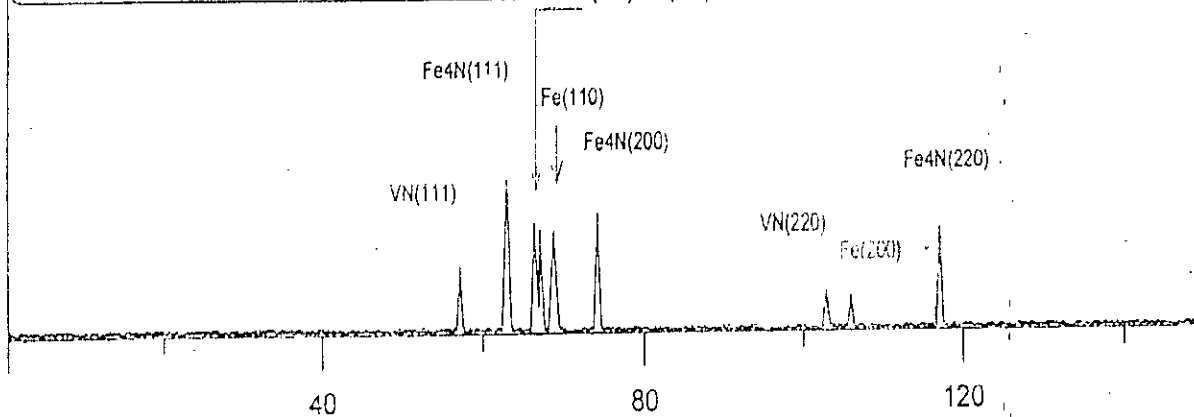
$$L_{\text{VNVa}}(\text{Mo}_2\text{N}) = 0.$$

ANNEXE IV

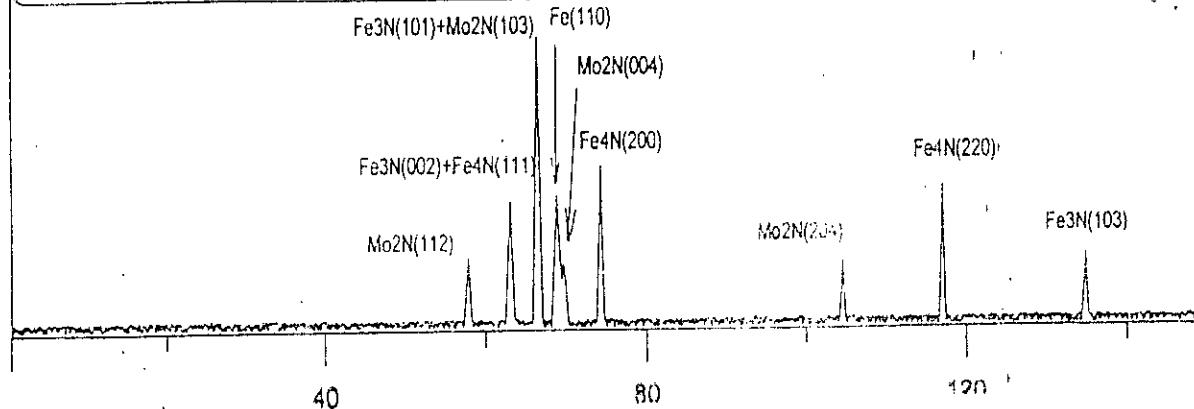
Diffractogramme du binaire Fe-Cr à la profondeur: 150µm



Diffractogramme du binaire Fe-V à la profondeur de: 100µm



Diffractogramme du binaire Fe-Mo nitruré à la profondeur: 100µm



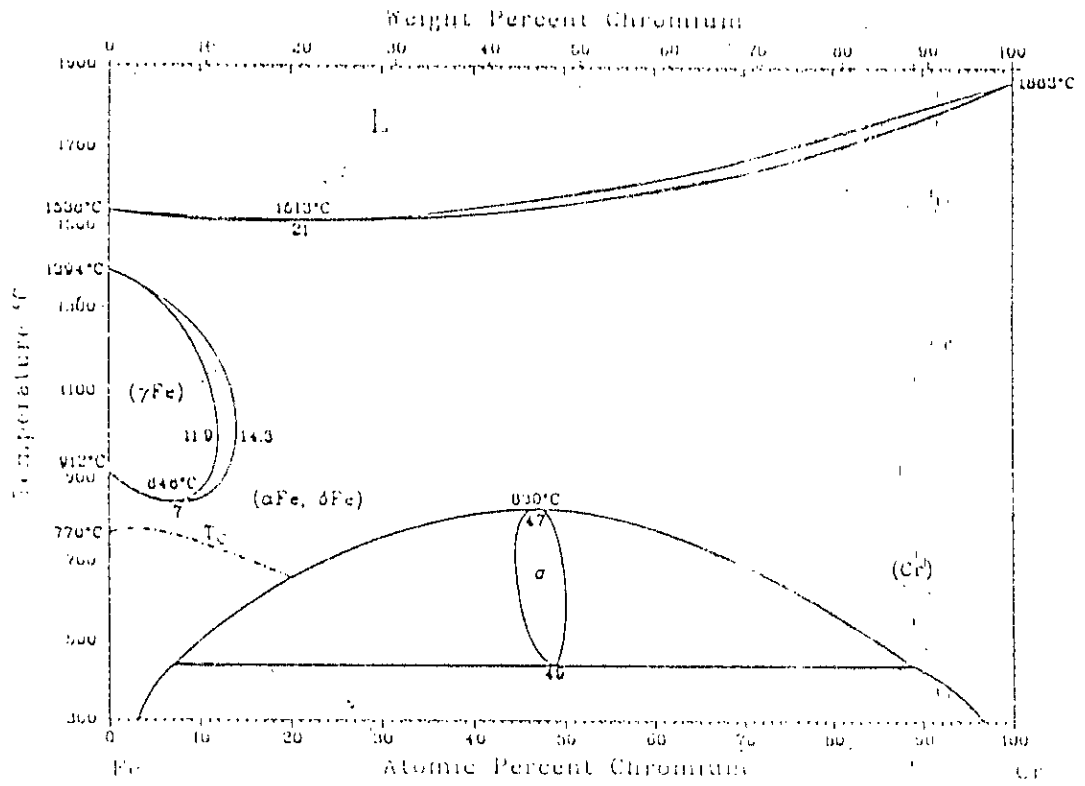


Figure 3. Le diagramme d'équilibre Fe-Cr

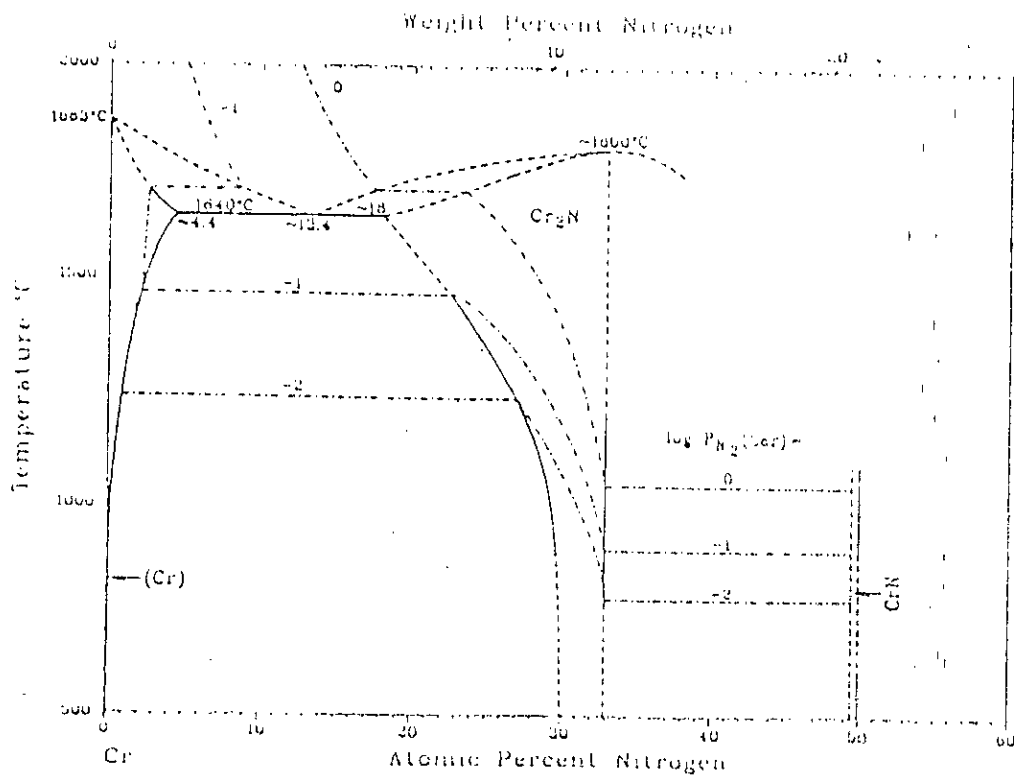


Figure 4. Le diagramme d'équilibre Cr-N

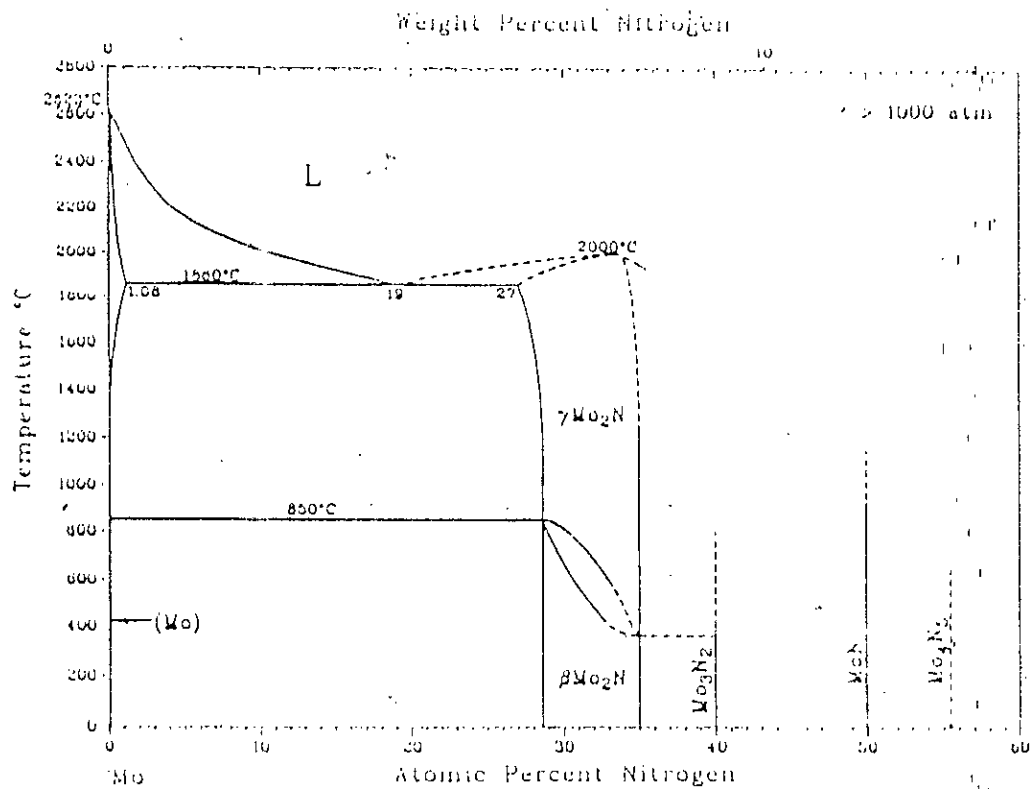


Figure 5. Le diagramme d'équilibre Mo-N.

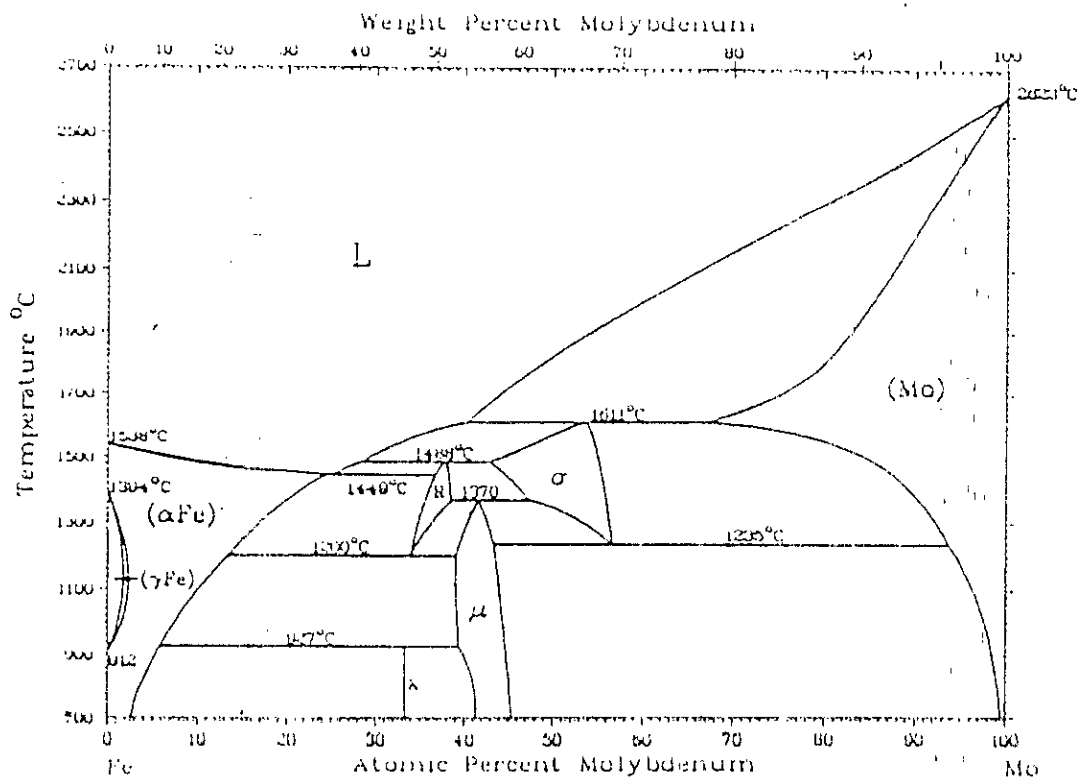


Figure 6. Le diagramme d'équilibre Fe-Mo.

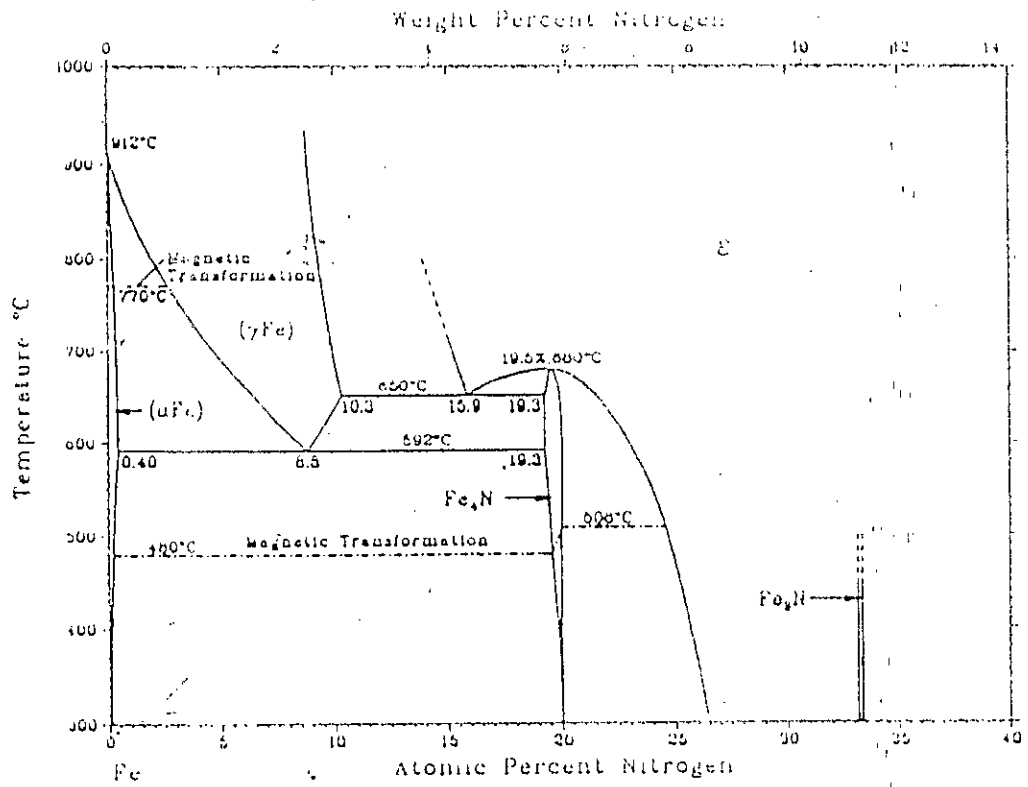


Figure 1. Le diagramme d'équilibre Fe-N.

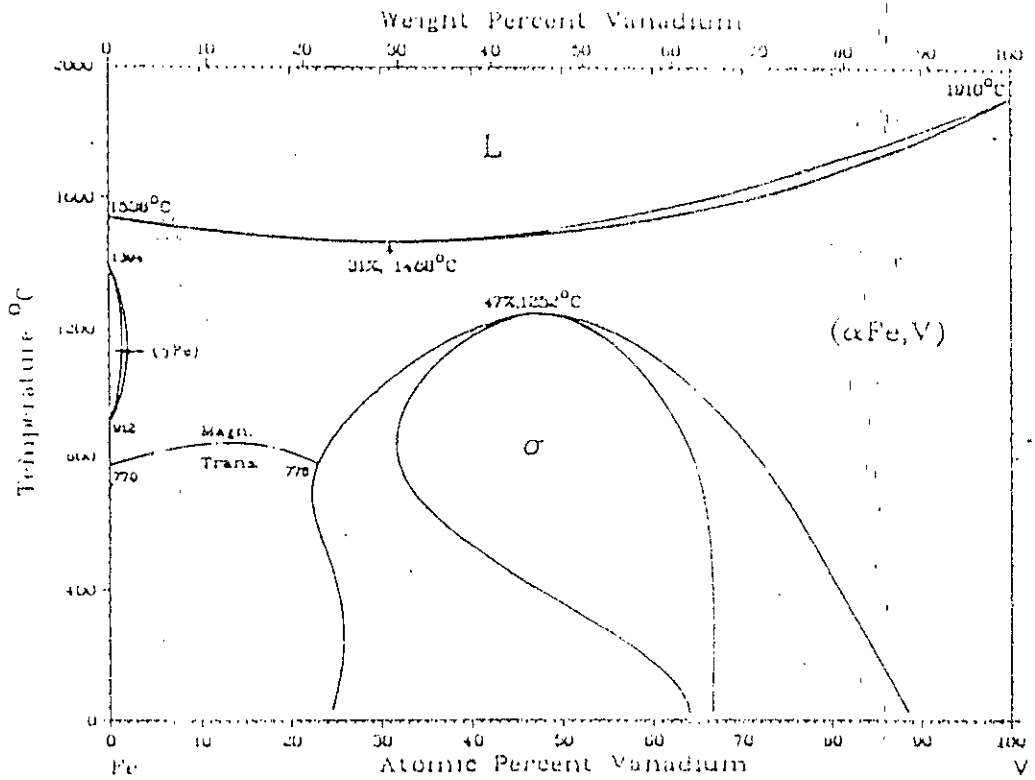


Figure 2. Le diagramme d'équilibre Fe-V.

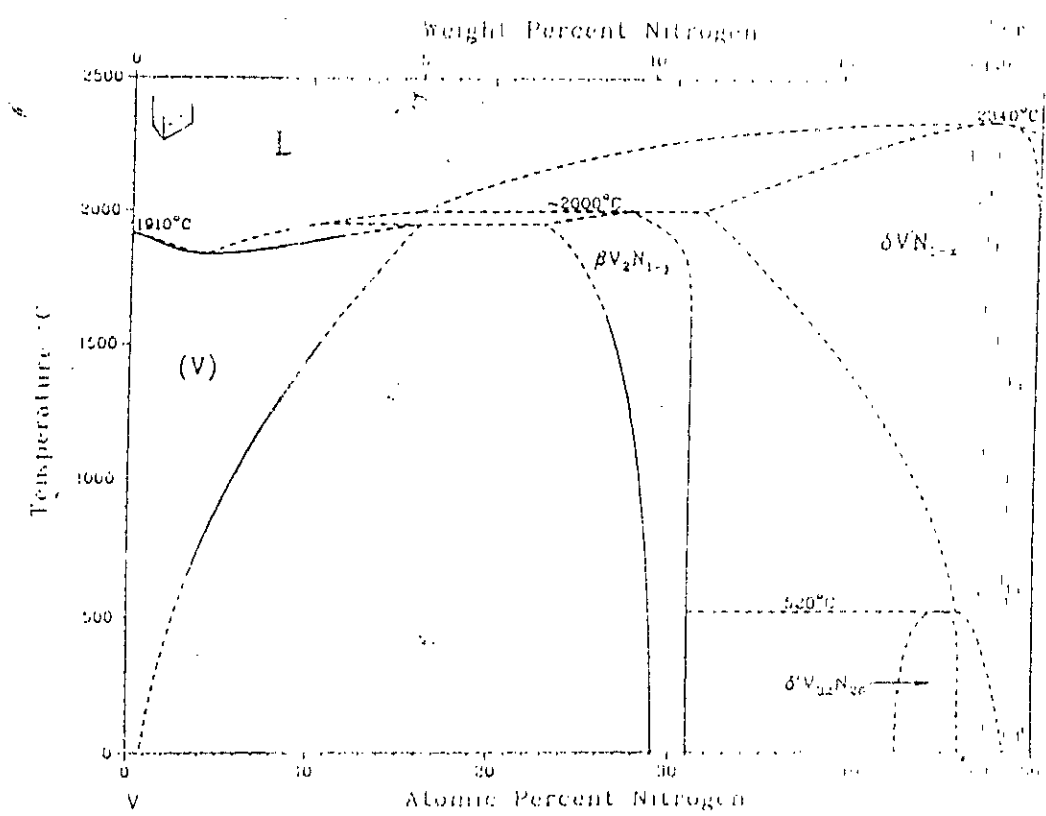


Figure 7. Le diagramme d'équilibre V-N

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Groupe de travail CETIM.

Projet de norme NFA 02-051. Les traitements de nitruration des pièces mécanique et outillage en acier. Journée ATT-OTUA-CETIM Nitruration des outillages de forge à chaud. Edition CETIM, (07 / 02 / 1991).

[2] AISSAT Mohand Saddek

Contribution à l'étude de la nitruration des alliages binaires synthétiques Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V. Modélisation de la croissance des couches nitrurées et de la stabilité thermodynamique des phases. Thèse de Magister (ENP 1998).

[3] J.L.MURAY

ASM-(1986).

[4] H. MICHEL

Nitruration des surfaces métalliques - Journée d'études Clérea 1987. Les éditions de physique pp.465-486, (juin 88).

[5] D.GHILIONE, C. LEROY, C.TOURNIER

Pratique des traitements thermochimiques: Nitruration, Nitrocarburation et dérivés. Techniques de l'ingénieur M4-1227, pp.1-44.

[6] G.BERANGER, G. HENRY, G.LABBE, P. SOULIGNAC.

« Les aciers Spéciaux ». Lavoisier, Techniques et documentations,1997.

[7] D.GANGULI, M. CHATTERJEE, K. LUWER.

Céramic powders préparation .Academic publishers, pp.160 , Boston/dordrecht/London-(1997)

[8] S. HAMLAOUI

Optimisation des paramètre de nitruration: Modélisation micromécanique des couches nitrurées- PFE (ENP1997).

[9] J. N. LOCQUET

Caractérisations métallurgiques et mécaniques des couches nitrurées Relation microstructure-comportement. Thèse de doctorat ENSAM centre d'Aix-en-Provence Paris(06/07/1998)

[10] J.BARRALIS, L.CASTEX, J.C CHAIZE

« Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées ». Mémoire et Etu. scia, revue de Métallurgie 43(6): 692, 1986

- [11] H. JACOBS, D. RECHENBACHG, U. ZACHWIEJA.
« Untersuchung zur struktur und Zum Zerfall von Eisennitriden Gamma prime-Fe₄N Und Epsilon-Fe₃N ». Harterei-tech. Mitt, 50(u):205-213, 1995.
- [12] H. MICHEL
« L'azote, élément de renfort superficiel des fontes et des aciers. Principaux mécanismes mis en jeu ». 34^{ème} Journée du cercle d'étude des métaux, 4-5 mai 1995 S^t etienne, France 201-207, 1995.
- [14] Mario CONFENTE
« Etude Physico-chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés ». Thèse de Doctorat Université de Nancy I, 29 octobre 1976.
- [15] S. MRIDHA, D.H. JACK
« Caractérisation of nitrided 3% chromium steel ». Nitrogen in métaux and alloys, 114, New-York, 16, 398-404, 1982.
- [16] C. LEROY, H. MICHEL, M. GANTOIS
« Etude des transformation de phase associés à la nitruration des aciers alliés au chrome » 2 Inter. Cong. On heat treat, Florence, Italy, 4, 207-218, 1982.
- [17] E.J. MITTERMEIJER
« Gitterverzerrungen in nitritem eisen Und Stahl ». Fracture 1997, waterloo, Canada, 36, 57-66, 1981.
- [18] R.G. BAKER, J. NUTTING
« Précipitation Process in steels ». I.S.I spécial report, (64), 1959.
- [19] H.J. GOLDSCHMIDT
« Interstitial Alloys ». Butterwoth and Co Ltd, page 632, 1967.
- [20] C. TOURNIER
Les traitements thermique de relaxation.
- [21] J. PHILIBERT
Diffusion et transport de matière dans les solides. EDITION Masson et CIE - 1998
- [22] L.S. DARKEN
Trans A.I.M.E 175, 134, (1948).
- [23] IBID, 180, 430, (1949)
- [24] A. ROOS, B. MILLET
Précis de métallurgie. Edition Lavoisier (Paris) - 1982.

- [25] B.J.LIGHTFOOT, D.H.JACK
Heat treatment 73, 1975, the metals society 1 carlton terrace, London SW1Y 5DB, p: 59-65, « Kinetics of nitriding with and without white-layer formation ».
- [26] Christian LEROY
Etude des transformations de phases associées à la nitruration ionique des aciers au chrome. Thèse de Doctorat Université de Nancy 1, 1983.
- [27] P.GUYOT
Hardening by order coherent precipitates related to the statistical theory
Phil.Mag, (24), 987-993, 1971.
- [28] L.M.BROWN, R.K.HAM
" Stengtheing methods in crystals". Applied science publishers, Barking, 10 - 129, 1971.
- [29] B.THOMAS, G.HENRY
" Durcissement des aciers ". Techniques de l'ingénieur, (M245): 1 - 26, 1996.
- [30] M. HILLERT
« The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts ». Acta Chemica Scandinavica. N°10, P 3618 - 3626. (1970).
- [31] N. BENRABIA
Optimisation des paramètres de nitruration: Influence des éléments d'addition. Modélisation et calculs thermodynamique. Thèse de magister, 1998.
- [32] « Binary alloy phase Diagrams » 82 - 84, 1990.

ملخص:

عملنا هذا يدخل في نطاق مشروع واسع لدراسة نتردة السبائك وتمثيل الظواهر المتعلقة بعملية النتردة.

قمنا بتطبيق نموذج نظام الشبكات الثانوية المدعوا نموذج هيلرت (Hillert) قصد تنبؤ وجود وتكون الأطوار (الترددات السبائكية) إنطلاقا من السبائك الإصطناعية: Fe-v, Fe-Cr, Fe,-Mo. هذا التمثيل الترموديناميكي لدراسة إستقرار الأطوار، عولج بدلالة درجة الحرارة وتغير نسبة الأزوت و عنصر الإضافة، وقد قوم بالنتائج المحصلة عمليا بإستعمال إنعراج الأشعة السينية.

الكلمات الدالة.

النتردة. السبائك الثناوية. الترموديناميكية. محلول منتظم. نموذج نظام الشبكات الثناوية المدعو نموذج هيلرت. التجاذب. التمثيل. الإستقرار. الأطوار.

Résumé:

Notre étude s'inscrit dans le cadre d'un vaste projet d'optimisation et de simulation des phénomènes liés à la nitruration.

Nous avons appliqué le modèle des sous-réseaux dit « Modèle de Hillert » afin de prédire l'existence et la formation des différents nitrures alliés à partir des alliages synthétiques Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo. Cette modélisation thermodynamique de la stabilité des phases a été faite en fonction de la température, des taux d'azote et de l'élément d'addition, et elle a été confrontée aux résultats obtenues expérimentalement au moyen de la diffractométrie aux rayons X.

Mots clés:

Nitruration, alliages binaires, thermodynamique, solution régulière, modèle des sous-réseaux « modèle de Hillert », interaction, affinité, modélisation, stabilité, phases.

Abstract:

Our study is a part of a large modélization and simulation project of the phenomenal tinked to the nitriding treatment.

The sublattice model called Hillert's model are applied in order to foresee the existance and formation of different allied nitrides from the synthetic alloys as Fe-Cr, Fe-V and Fe-Mo. This thermodynamical modelization for analysing the stability of phases in done as a function of temperature and nitrogen contents. Wich is confirmed by the experimental results by mean of X-ray diffraction.

Clay words:

Nitruration, Binary alloys, Thermodynamic, Sublattice model are applied model Hillert, Interaction, Modelization, Stability, Phases.