

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

THESE  
DE DOCTORAT D'ETAT

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
 المكتبة - المكنية  
 Ecole Nationale Polytechnique

Présentée par KEDDAM MOURAD  
 Ingénieur d'Etat en Métallurgie de l' E.N.P  
 Magister en Métallurgie de l' E.N.P

Thème

Aspect diffusionnel de l'azote, calculs thermo-  
 dynamiques des phases et influence des éléments  
 d'addition et du potentiel nitrurant sur les propriétés  
 physico-chimiques des couches nitrurées.

Directeur de thèse :

Mr. SALHI Essaid                      Professeur,                      Département de Métallurgie, E.N.P

Co-Directeur de thèse :

Mr. DJEGHLAL Med Elamine    Maître de Conférences, Département de Métallurgie,  
 E.N.P

Soutenue le 27 / 04 / 2004 devant le jury composé de:

Mr. BALI Abderrahim	Professeur	E.N.P	Président
Mr. MESRATI Nadir	Professeur	E.N.P	Examineur
Mr. DAHMANI Abdellah	Professeur	U.S.T.H.B	Examineur
Mr. BARRALLIER Laurent	Professeur	E.N.S.A.M	Examineur
Mr. SALHI Essaid	Professeur	E.N.P	Directeur de thèse
Mr. DJEGHLAL Med Elamine	M. C	E.N.P	Co-Directeur de thèse

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Hassen Badi, B.P. 182 El-Harrach-Alger

Année Universitaire : 2003-2004.

## ملخص:

هدف عملنا دراسة الظواهر المتعلقة بالنتردة الغازية للمواد المعدنية التالية:

XC38, 25CrMo4, 35CrMo4, 30CrMo12, 32CrMoV13

قمنا أولا بدراسة ظاهرة انتشار الآزوت باستخدام نموذجين ، النموذج الأول طبق على الحديد النقي و الثاني على الفولاذ 32CrMoV13 باعتبار ظاهرة ترسب النتريدات قصد تمثيل تركيز الآزوت و قوم هذين النموذجين بالنتائج التجريبية الواردة في المراجع. اجري تحليل استقرار الأطوار بواسطة النموذج الديناميكي الحراري المدعو نموذج الشبكتين و قد قوم بالنتائج التجريبية.

عدة تقنيات تجريبية استخدمت قصد التشخيص الميكانيكي و الفيزيائي للطبقات المنتردة منها: المجهر الضوئي و الإلكتروني، ميكروصلادة، تحليل الأطوار، الإجهادات المتبقية و كذا العرض التكاملية.

النتائج المحصل عليها بينت التفوق من حيث كل الخصائص للفولاذ 32CrMoV13

**مفاتيح الكلمات:** النظام Fe-N ، النتردة الغازية، النتردات، نموذج الإنتشار، التصليد البيني، الأجهادات المتبقية.

## Résumé:

Notre travail a pour objectif d'étudier l'influence des éléments d'addition et l'effet du potentiel nitrurant sur les propriétés physico-chimiques des couches nitrurées.

Nous avons d'abord étudié, le phénomène de diffusion de l'azote au moyen de deux modèles, le premier modèle a été appliqué au fer pur et un deuxième modèle de diffusion-précipitation, incorporé dans un code de calcul, a été utilisé pour simuler les profils de diffusion de l'azote dans le cas de l'acier 32CrMoV13. Ces deux modèles ont fait l'objet d'une validation par les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature.

Une analyse thermodynamique des différentes phases, formées lors de ce traitement, a été faite en se servant du modèle thermodynamique des deux sous-réseaux dont les résultats ont été validés expérimentalement.

En vue de caractériser métallurgiquement et mécaniquement les couches nitrures formées, nous avons mis en œuvre plusieurs moyens d'investigations qui sont ( M.O, M.E.B, M.E.T, Microdureté Vickers, Analyse des phases, Analyse chimique, Analyse des contraintes résiduelles suivie d'une analyse des largeurs intégrales). Les différents résultats expérimentaux ont montré que l'acier de nuance 32CrMoV13 présente une meilleure performance de point de vue caractéristiques mécaniques et tribologiques en le comparant aux autres aciers.

## Mots-clés:

Système Fe-N, Nitruration gazeuse, nitrures, Modèle de diffusion, Précipitation, Structural hardening, Analyse thermodynamique, Contraintes résiduelles.

## Abstract:

The objective of our work is to study the influence of both alloying elements and the effect of nitriding potential on physical properties of nitrided layers.

Firstly, we have investigated the nitrogen diffusion phenomenon by use of the two diffusion models. The first one was applied to the nitrided pure iron, the second one which takes into account the precipitation phenomenon, was used to simulate the nitrogen diffusion profile in case of 32CrMoV13 steel grade. These two models have been validated by the experimental data taken from literature.

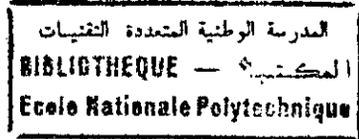
A thermodynamic analysis of different phases, produced during this treatment, has been done by use of the two sublattice model. The obtained results have been validated by the experimental data.

Finally, The experimental facilities, such as O.M, S.E.M, T.E.M, X.R.D, Vickers microhardness test, Phase analysis, Chemical analysis, Residual stress analysis as well as Peak broadening analysis, have been used in order to characterize mechanically and metallurgically the nitrided layers from studied steels. Our experimental results have showed the great mechanical and tribological performance of 32CrMoV13 nitrided steel grade.

## Key words:

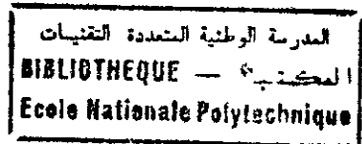
Binary system Fe-N, Gas nitriding, Nitrides, Diffusion model, Precipitation, Structural hardening, A thermodynamic analysis, Residual stresses.

## Notations et constantes



$T_N, T$	Température de nitruration
$\tau_N$	Taux de dissociation du gaz ammoniac
$\alpha$	Fraction molaire du gaz ammoniac transformée en ( $N_2+H_2$ )
$K_N$	Potentiel nitrurant
$t_N$	Durée du traitement de nitruration
$\sigma$	Contrainte appliquée
$\varepsilon, \gamma'$	Nitrures ou carbonitrures du fer
$\alpha\text{-Fe}$	Ferrite sursaturée en azote
$D_i$	Coefficient de diffusion de l'azote dans la phase ' i ', $i = (\alpha\text{-Fe}, \varepsilon \text{ et } \gamma')$
$C_i$	Concentration massique de l'azote en profondeur dans la phase ' i '
$N(x,t)$	Concentration de l'azote en solution à une profondeur ' x ' après un temps ' t '
$J_i$	Flux massique de l'azote dans la phase ' i '
$G$	Energie totale de Gibbs
$G_{\text{réf}}$	Energie de référence
$G_{\text{idéal}}$	Energie de mélange idéal
$G_{\text{ex}}$	Energie d'excès
$G_{\text{mgn}}$	Energie d'ordre magnétique
$R$	Constante universelle des gaz parfaits
$L, K$	Coefficient d'interaction
$X_i$	Fraction molaire de l'élément ' i '
$Y_i$	Fraction molaire de l'élément ' i '
$T_C$	Température de Curie
$\beta$	Moment magnétique moyen par atome
$\gamma_i$	Coefficient d'activité de l'élément ' i '
$W$	Energie autour d'une dislocation
$E$	Module d'élasticité du matériau
$\nu$	Coefficient de Poisson du matériau
$\rho$	Densité de dislocations
$\psi$	Angle d'orientation
$\theta$	angle de diffraction des rayons X
$\lambda$	Longueur d'onde du rayonnement monochromatique
HV0.2	Valeur de microdureté sous une charge de 200g

# Sommaire



## Introduction Générale

### Chapitre 1 : Recherche bibliographique

1.1 Procédés de nitruration .....	2
1.2 Diagrammes d'équilibre de phases .....	8
1.3 Phénomène de diffusion à l'état solide .....	10
1.4 Propriétés de la couche nitrurée .....	12
1.5 Rôles des éléments d'alliages .....	12
1.6 Précipités susceptibles d'être rencontrés dans les couches nitrurées .....	15
1.7 Phénomène de précipitation .....	16
1.8 Contraintes résiduelles de nitruration .....	20

### Chapitre 2 : Phénomène de diffusion de l'azote

2.1 Introduction .....	24
2.2 Apparition des nitrures de fer et la porosité .....	24
2.3 Présentation du modèle de diffusion appliqué au fer pur.....	25
2.4 Application du modèle de diffusion au fer pur .....	28
2.5 Résultats de la simulation et discussions .....	29
2.6 Théorie des isothermes d'absorption de l'azote .....	36
2.7 Etude du phénomène de diffusion dans un acier faiblement allié .....	41
2.8 Modèle de diffusion de Sun et al. ....	41
2.9 Confrontation du modèle de diffusion aux résultats expérimentaux .....	45

### Chapitre 3 : Analyse thermodynamique des phases

3.1 Introduction.....	50
3.2 Le modèle thermodynamique de Hillert.....	50
3.3 Evaluation de la contribution magnétique.....	52
3.4 Application du concept de la solution régulière à un système polyconstitué.....	53
3.5 Application du modèle thermodynamique de la solution régulière .....	54
3.6 Présentation des phases étudiées.....	54
3.7 Procédure du calcul thermodynamique .....	55
3.8 Résultats et interprétations .....	56

### Chapitre 4 : Techniques expérimentales

4.1 Techniques expérimentales .....	72
4.2 Essai de microdureté .....	73
4.3 Analyse des phases par diffraction des rayons X.....	73
4.4 Analyse de phases .....	75
4.5 Analyse des contraintes par diffraction des rayons X .....	76
4.6 Analyse des élargissements des profils de diffraction .....	80
4.7 Détermination de la composition chimique des aciers .....	81

## Chapitre 5 : Etude expérimentale

5.1 Matériaux étudiés .....	83
5.2 Gamme des traitements thermique utilisés.....	83
5.3 Description du four de nitruration gazeuse .....	85
5.4 Préparation des échantillons à traiter.....	85
5.5 Conduite du traitement de nitruration .....	85
5.6 Etude métallographique .....	86
5.7 Etude microstructurale au M.E.T. de l'acier 32CrMoV13.....	88
5.8 Essais mécaniques .....	94
5.9 Analyse des contraintes résiduelles .....	96
5.10 Détermination des fractions volumiques des phases .....	100
5.11 Phases présentes dans la couche nitrurée .....	101
5.12 Analyse des pics des largeurs intégrales .....	102
5.13 Corrélation largeur intégrale-microdureté .....	104
5.14 Détermination du profil expérimental de l'azote ..	106
5.15 Influence du potentiel nitrurant .....	109

### Conclusion générale

Références bibliographiques

Annexes.

## Dédicaces

Je dédie ce travail à :

☞ *A la mémoire de mon défunt père ;*

☞ *A ma très chère mère ;*

☞ *A Mes frères et sœurs ;*

☞ *A tous mes amis ;*

☞ *A mes enseignants qui ont contribué à ma formation*

☞ *A tous mes collègues de l' U.S.T.H.B*

## Remerciements



*Le cadre de mes activités a été le laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux du Département de Métallurgie de L' E.N.P.*

*Monsieur **SALHI Essaid**, Professeur au Département de Métallurgie, a dirigé cette thèse. Je tiens à le remercier de la qualité de son suivi et de la confiance qu'il a bien voulu m'accorder le long de mon travail.*

*Je voudrais remercier Monsieur **DJEGHLAL Mohammed Elamine**, Maître de Conférences au Département de Métallurgie qui a voulu co-diriger ce travail de thèse en étant l'initiateur et chef de projet de l'axe de recherche portant sur la nitruration, en étroite collaboration avec le laboratoire MécaSurf d'Aix-en-Provence .*

*Je lui accorde toute ma reconnaissance de m'avoir fait bénéficier de sa longue expérience dans le domaine, ce qui nous a permis à deux de participer à des congrès de haut niveau sur la même thématique.*

*Je remercie vivement, l'équipe du laboratoire MécaSurf d'Aix-en-Provence de nous avoir aidé à réaliser certaines caractérisations en collaboration avec l'aide de Monsieur **DJEGHLAL Mohammed Elamine**.*

*Je remercie en particulier, Monsieur **Leszek MALDZINSKI**, Chercheur associé à la Compagnie Nitrex (Canada), et Professeur à l'université Polytechnique de Poznan de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour des expériences de nitruration.*

*Je remercie également Monsieur **Tom BELL**, Professeur à l'Université de Birmingham ( Royaume-Uni), de m'avoir accepté dans son laboratoire pour finaliser certains travaux de thèse et de m'avoir permis d'utiliser un code de calcul qui simule le phénomène de diffusion.*

*Je remercie de ma part, l'équipe du laboratoire du Centre de Soudage de Chéraga (C.S.C) de m'avoir autorisé à effectuer certaines caractérisations:*

*Mes remerciements vont également au Président de Jury Monsieur **BALI Abderrahim** de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Messieurs **MESRATI Nadir**, **DAHMANI Abdellah** et **Laurent BARRALLIER** sont vivement remerciés d'avoir fait partie de ce jury de thèse et enrichi le débat scientifique.*

*Je remercie également les différents chercheurs œuvrant dans le même axe de recherche, de m'avoir fourni gracieusement des articles récents, ce qui m'a permis de mener à bien ma recherche bibliographique.*

*J'exprime, aussi, mes sincères remerciements à toute l'équipe de notre laboratoire et aux enseignants du Département de Métallurgie.*

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

## Introduction générale



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

La nécessité d'augmenter la durabilité des pièces et de réduire les coûts des matériaux ont fait des traitements thermo-chimiques une option souvent incontournable dans la fabrication et la maintenance des pièces mécaniques. La mise en œuvre d'un traitement thermo-chimique a pour but donc d'améliorer les caractéristiques à cœur et en surface des pièces.

La nitruration gazeuse est l'un des traitements thermo-chimiques qui ne s'est développé à l'échelle industrielle qu'à partir des années 50. La génération de ce procédé est ralentie par les difficultés rencontrées en vue d'aboutir à une interprétation des phénomènes observés bien qu'elle possède des atouts indiscutables : faibles déformations, dureté élevée, etc..

Le but de ce travail sur le plan expérimental est de caractériser les couches nitrurées et d'étudier le rôle des éléments d'addition et l'influence des paramètres de nitruration, en particulier, le potentiel nitrurant sur les propriétés physico-chimiques des couches nitrurées de sept nuances d'aciers industriels.

Ce travail de thèse a donc englobé cinq parties :

La première partie a été consacrée à la recherche bibliographique et présente le principe de la nitruration avec ses avantages et ses inconvénients en faisant le point sur les connaissances métallurgiques nécessaires à sa compréhension.

La seconde partie présente l'aspect diffusionnel de l'azote dans laquelle nous avons introduit deux modèles de diffusion. Le premier modèle a été utilisé pour le cas du fer pur nitruré. Le deuxième modèle plus élaboré, et couplé au phénomène de précipitation, a été appliqué au cas de l'acier nitruré de nuance 32CrMoV13 en vue de simuler les profils de diffusion de l'azote.

La troisième partie consiste à une analyse thermodynamique des phases formées au cours de la nitruration. Le modèle des deux sous-réseaux a été appliqué en vue d'étudier la stabilité relative de chaque phase en fonction des paramètres : température, teneurs massiques de l'azote, du carbone et des éléments d'addition.

La quatrième partie présente les moyens expérimentaux mis en œuvre pour l'étude des phénomènes se rattachant à la nitruration. Différents techniques d'investigation ont été utilisées telles que la mesure de microdureté, l'observation par microscopie optique et électronique, la diffraction des rayons X, l'analyse chimique, l'analyse des contraintes résiduelles ainsi que celle des largeurs intégrales des pics de diffraction.

La cinquième partie regroupe les différents résultats obtenus sur les aciers étudiés. Une discussion approfondie de ces résultats a été faite et nous avons clôturé ce travail par une conclusion générale.

## PREMIER CHAPITRE

### Recherche bibliographique

**1.1 Procédés de nituration:**

La nituration est un traitement thermo-chimique dans lequel on fait diffuser l'azote, de la surface vers le cœur de la pièce, à une température comprise entre 450 et 580°C.

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

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

La nituration comporte donc un enrichissement en azote à une température inférieure à l'eutectoïde ( $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$ ) du diagramme d'équilibre Fe-N situé à 590°C (figure 1.1).

T (°C)

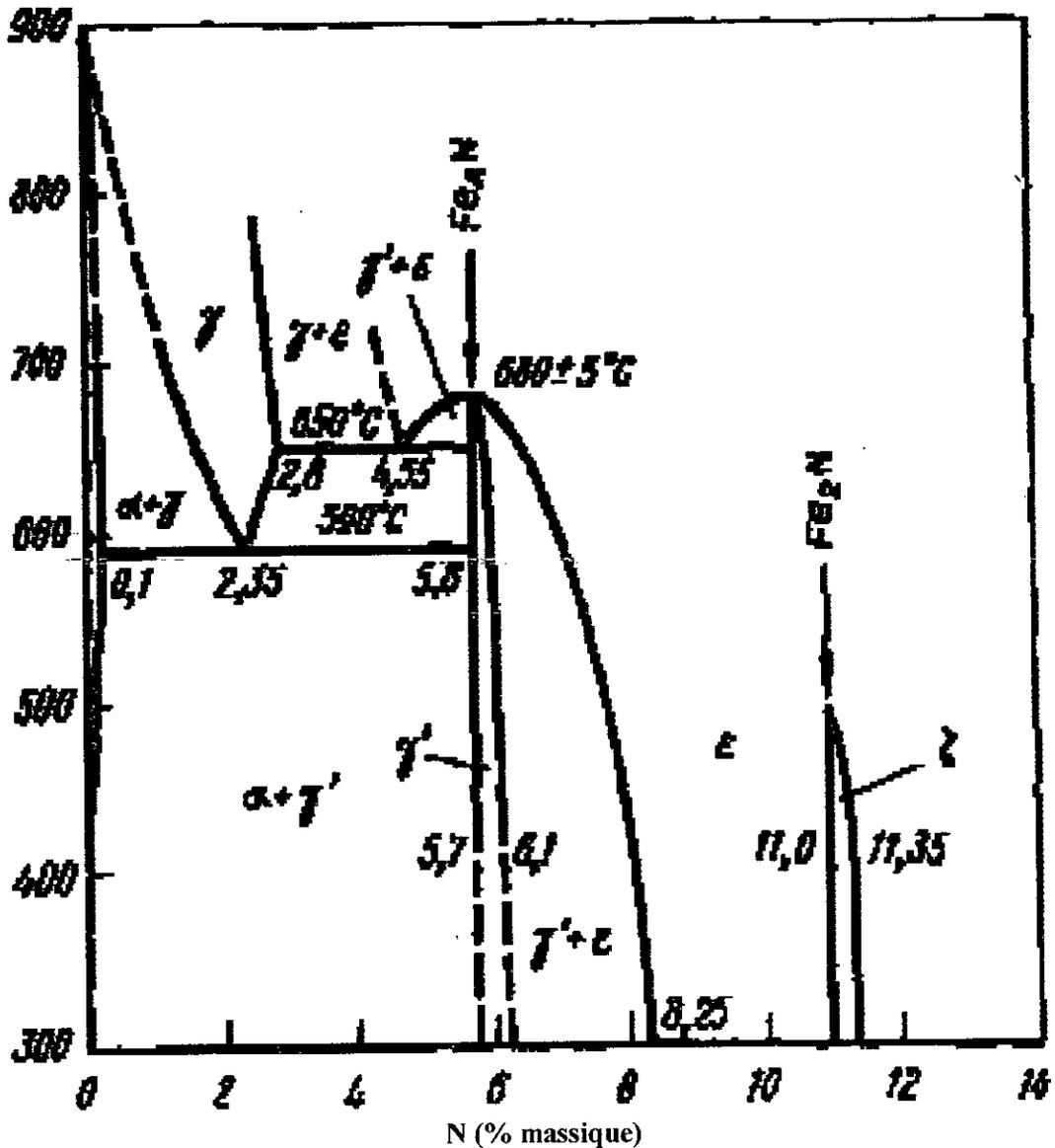


Fig. 1.1 Diagramme d'équilibre binaire Fe-N d'après Jack [1].

Le principal phénomène mis en jeu est la formation de la couche nitrurée par diffusion de l'azote dans la matrice ferritique. La nitruration conduit donc à l'obtention d'un durcissement par diffusion de l'azote sans traitement thermique ultérieur.

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

Il y a quatre procédés de nitruration [2] :

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

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

Tableau 1.1 Comparaison entre les différents procédés de nitruration [3].

Ces quatre procédés sont résumés dans le tableau 1.1 dans lequel on spécifie les agents nitrurants, la gamme de températures utilisées, les durées de traitements ainsi que les avantages et inconvénients de chaque procédé.

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

Une couche de combinaison constituée de nitrures  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N et/ou  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N d'une épaisseur de 10 à 20  $\mu\text{m}$  suivie d'une couche de diffusion d'une épaisseur de 300 à 600  $\mu\text{m}$ .

Une couche de diffusion constituée d'azote en solution solide d'insertion dans la phase  $\alpha$ -Fe et de précipités de nitrures et de carbonitrures de fer ou des éléments alliés.

Le tableau 1.2 résume la constitution microstructurale des couches obtenues en fonction du procédé de nitruration.

Procédé	Nitruration à la poudre	Nitruration en bain de sel	Nitruration gazeuse	Nitruration ionique
Température	470-570°C	570°C	510-570°C	400-600°C
Durée	3-7 h	10 min-4 h	36-100 h	10 min-30 h
Zone de combinaison	$\epsilon$	$\epsilon$	polyphasée $\gamma'$ et $\epsilon$	$\gamma'$ ou / et monophasée $\epsilon$
Zone de diffusion	carbonitrures	carbonitrures	nitrures et carbonitrures	nitrures et carbonitrures

Tableau 1.2 Paramètres de traitement et structures des couches nitrurées obtenues avec plusieurs procédés de nitruration [4].

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

### 1.1.1 Paramètres fondamentaux de la nitruration gazeuse

On dénombre trois paramètres fondamentaux qui sont :

- Température de nitruration : c'est la température à laquelle est effectuée le traitement de nitruration, elle est comprise entre 500 et 570°C.
- Temps de nitruration : c'est la durée de maintien de l'échantillon à traiter dans le four de nitruration.
- Le potentiel nitrurant  $K_N$  : grandeur liée au taux de dissociation de l'ammoniac  $\tau_N$ .

Pour une température donnée et une charge déterminée, le taux de dissociation de l'ammoniac  $\tau_N$  est fixé par la réaction (1.1) qui se produit par effet catalytique sur les parois du four et sur les pièces.



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

$$\tau_N = \text{Volume de } NH_3 \text{ non dissocié} / \text{Volume total des gaz usés} \quad (1.2)$$

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

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



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

$$K = \frac{a_N p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} \quad (1.4)$$

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

En considérant les atomes dans la matrice ferritique comme une solution solide diluée, l'équation (1.5) permet de calculer la concentration d'azote qui est dissoute dans la matrice.

$$[N] = K \frac{p_{NH_3}}{p^{1.5} H_2} \quad (1.5)$$

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

### 1.1.2 Potentiel nitrurant et taux de dissociation :

Nous supposons que le mélange gazeux introduit initialement dans le four contient les fractions molaires des gaz  $NH_3$  et  $H_2$  :  $x_{NH_3}^0$  et  $x_{H_2}^0$ , et que l'atmosphère du four est constitué essentiellement par  $NH_3$ ,  $H_2$  et  $N_2$ , et que la dissociation thermique de l'ammoniac reste négligeable selon la réaction donnée par l'équation (1.3) et soit  $\alpha$  la fraction molaire du gaz ammoniac transformée en  $(N_2+H_2)$ . En partant de la relation donnant la définition du potentiel nitrurant, on parvient à l'équation suivante :

$$K_N = \frac{(1-\alpha)x_{NH_3}^0 (1+\alpha x_{NH_3}^0)^{0.5}}{(x_{H_2}^0 + \frac{3}{2}\alpha x_{NH_3}^0)^{1.5}} P_{tot}^{-0.5} \quad (1.6)$$

où  $P_{tot}$  étant la pression totale. Si nous introduisons une mole de  $NH_3$  dans le four

et  $P_{tot} = 1 \text{ atm}$ , cette dernière équation se simplifie en :

$$K_N = \frac{(1 - \alpha)(1 + \alpha)^{0.5}}{\left(\frac{3}{2}\alpha\right)^{1.5}} \quad (1.7)$$

avec 
$$\alpha = \frac{(1 - \tau_N)}{(1 + \tau_N)} \quad (1.8)$$

Après substitution de l'équation (1.8) dans (1.7), nous aboutissons à l'équation (1.9):

$$K_N = \frac{\tau_N}{\left(\frac{3}{4}(1 - \tau_N)\right)^{3/2}} \cdot \text{atm}^{-1/2} \quad (1.9)$$

$\tau_N$  est donc un paramètre important dans la conduite de l'opération de nitruration. Il est aisément mesuré grâce au fait que l'ammoniac est un gaz très soluble dans l'eau alors que les produits de la réaction ne le sont pas.

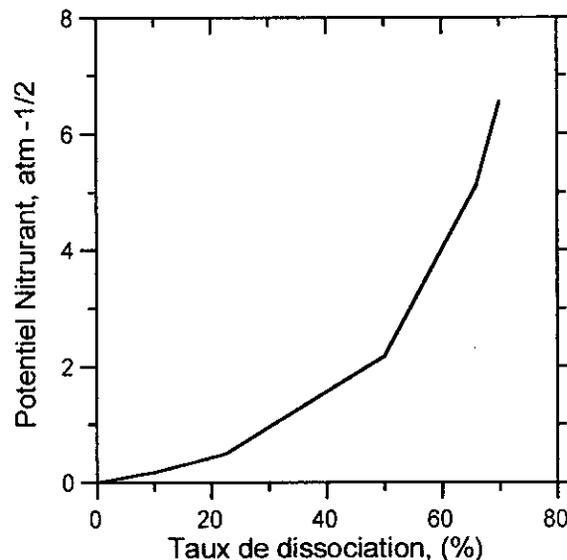


Fig. 1.2 Evolution du potentiel nitrurant en fonction du taux de dissociation de l'ammoniac d'après l'équation (1.9).

D'après la figure 1.2, nous remarquons que plus le taux de dissociation est grand, plus le potentiel nitrurant est élevé. Généralement, les taux de dissociation sont compris entre 20 et 70% [3]. Pour réaliser dans le temps le plus court, la profondeur de nitruration souhaitée, il faut optimiser ces trois paramètres.

La figure 1.3 donne le diagramme de Lehrer décrivant les domaines d'existence des nitrures de fer en équilibre avec le gaz  $N_2$ , on voit que pour favoriser l'apparition de la couche  $\epsilon$ , par exemple, il faut utiliser de hautes pressions du gaz  $N_2$  supérieures à  $10^5 \text{ atm}$  à 843 K.

En pratique, Ce diagramme n'est guère utilisée, on a recours plutôt à celui donnant l'évolution du potentiel nitrurant en fonction de l'inverse de la température, porté sur la figure 1.4.

Ce dernier diagramme, actualisé par Maldzinski [5,6], a été construit en considérant l'équilibre thermodynamique entre le fer et le mélange gazeux  $NH_3-H_2$ . A partir de ce diagramme, il est possible d'obtenir soit l'apparition d'une couche biphasée ( $\epsilon+\gamma'$ ) ou

monophasée ( $\gamma'$ ) par ajustement de la valeur du potentiel nitrurant en relation avec le domaine d'existence de ces phases.

Il faut mentionner de plus que ce diagramme a été tracé à partir des données expérimentales obtenues sur le fer pur nitruré mais il peut être extrapolé au cas des aciers nitrurés en prenant en considération la présence des éléments d'addition qui d'ailleurs apporte une légère modification des frontières de phases de celui-ci.

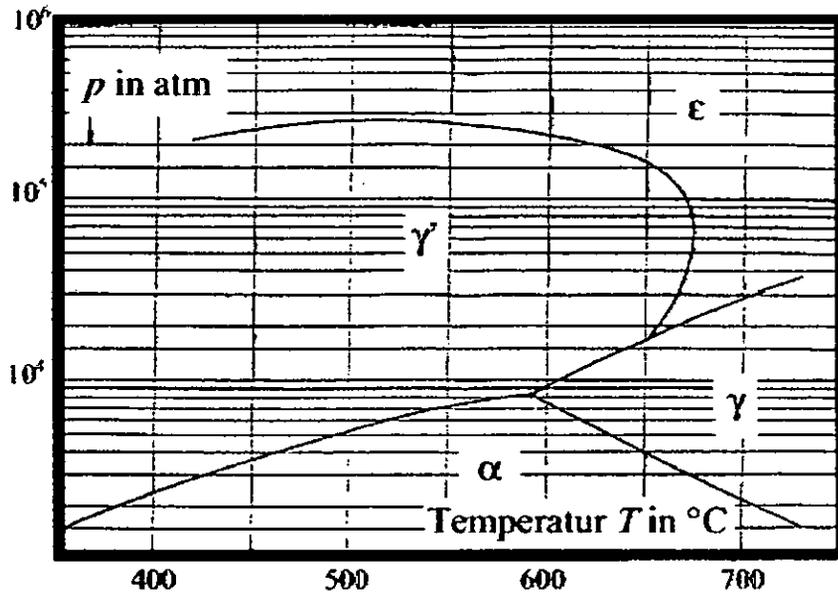


Fig. 1.3 Diagramme de Lehrer donnant le domaine d'existence des nitrures de fer en fonction de la pression partielle du gaz  $N_2$  [7].

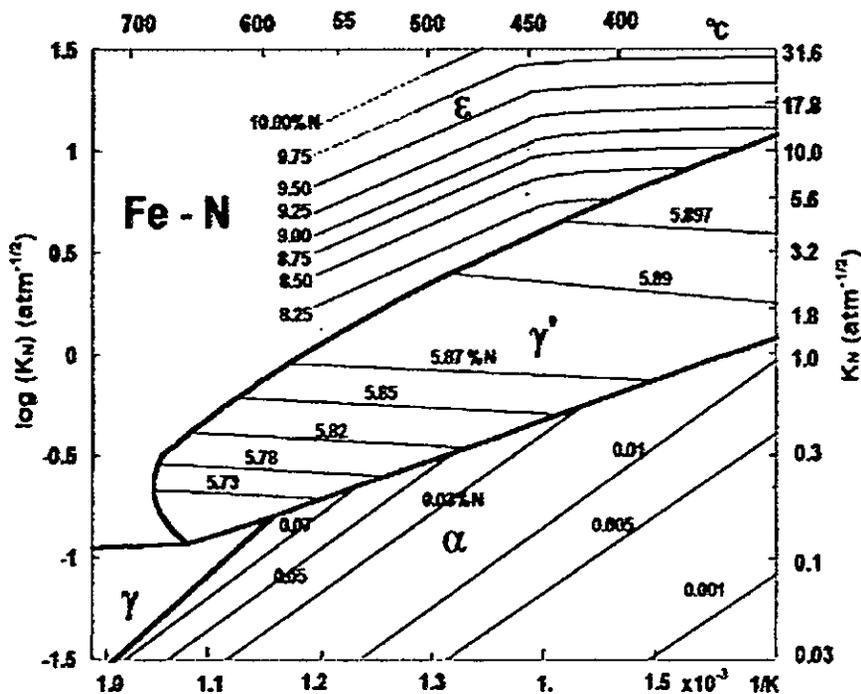


Fig. 1.4 Diagramme d'équilibre actualisé de Lehrer (potentiel nitrurant- inverse de la température) [5,6]

## 1.2 Diagrammes d'équilibre de phases:

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant le traitement de nitruration d'aciers de construction nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibre. Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint. Les diagrammes d'équilibre donnent néanmoins une indication intéressante sur la nature des phases formées.

### 1.2.1 Diagramme d'équilibre binaire Fe-N:

Dans le cas de la nitruration du fer pur, les phases qui apparaissent sont celles du diagramme d'équilibre expérimental Fe-N représenté par la figure 1.1.

Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système Fe-N sont regroupées dans le tableau 1.3.

La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle des températures de nitruration les plus utilisées (400-580°C) est très faible (< 0,1 % en poids). Dès que cette limite de solubilité est dépassée, il y a formation de nitrures de fer  $\gamma'$  ou  $\varepsilon$  suivant la fraction massique d'azote.

Phases	Structure cristalline			Paramètres cristallins à 20°C (nm)	Teneurs (%N en poids)
	Symbole de Pearson	Type	Groupe spatial		
$\alpha$ ou ferrite à l'azote	cI2	W (C.C)	Im3m	0,2866 0,28648( 0,11 % N)	0,10% à 590°C 0,003% à 590°C
$\gamma$	cF4	Cu (C.F.C)	Fm3m	0,361 (1,42 %N) 0,365 ( 2,76 % N)	- -
$\gamma'$	cF8	NaCl		0,37988+ 42,92.10 <sup>-4</sup> . ( %N- 5,9)	max. 5,75% à T<590°C min. 5,3% à T=500°C
$\varepsilon$ (Fe <sub>2,3</sub> N)	hF4	AsNi	P6 <sub>3</sub> /mmc	a=0,442; c=0,437 a=0,441; c=0,448	7,25% 10,75%

Tableau 1.3 Caractéristiques cristallographiques des différentes phases du système binaire Fe-N [4 ].

### 1.2.2 Diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C:

Dans le cas de la nitruration des aciers non alliés, l'utilisation du diagramme binaire ne suffit pas pour connaître la nature des phases formées à l'équilibre thermodynamique. L'utilisation du diagramme ternaire Fe-N-C est nécessaire.

La figure 1.5 représente une portion d'une coupe isotherme (zone riche en fer) à 580°C du diagramme ternaire Fe-N-C dont plusieurs constatations peuvent être faites sur cette coupe.

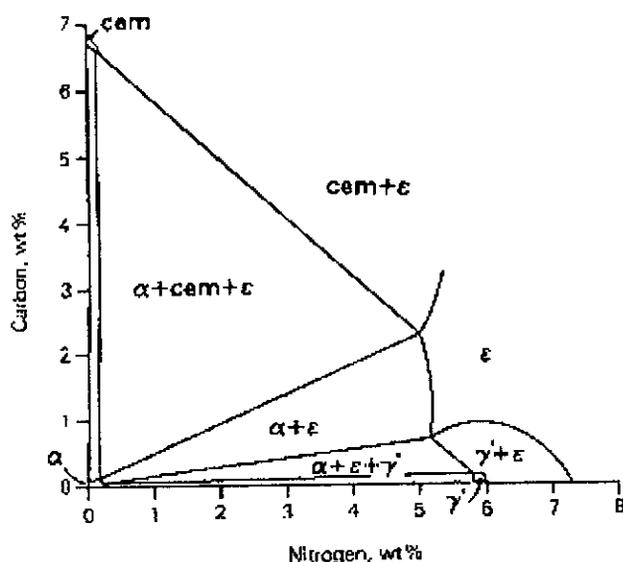


Fig. 1.5 Coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-N-C à  $T=580^{\circ}\text{C}$  d'après Slycke [8].

L'azote est très peu soluble dans le carbure de fer. Sa solubilité est quasiment nulle dans la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  et atteint 0,5 % en poids dans le carbure de Hägg  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

Le carbone est de même très peu soluble dans le nitrure  $\gamma'$ , sa solubilité maximale restant inférieure à 0,2 % en poids.

Le nitrure  $\epsilon$  possède un très large domaine d'existence. A la température de 580°C, la limite de solubilité du carbone est de 3,7 % en poids, celui-ci venant occuper, dans la structure, les sites octaédriques laissés vacants par l'azote. On a alors une phase carbonitruure  $\epsilon$  de formule chimique  $\text{Fe}_{2,3}(\text{C},\text{N})$ .

### 1.2.3 Diagrammes d'équilibres complexes Fe-N-C-X:

Dans la réalité, les aciers de nitruration sont des aciers alliés, les éléments d'addition engendrent de nombreuses autres phases comme des nitrures, des carbures ou des carbonitruures de fer et des éléments d'alliage. Une étude thermodynamique complète est nécessaire afin de déterminer la nature et la répartition des différents précipités dans la couche nitrurée.

La détermination de diagrammes de phases plus complexes permet de répondre partiellement à ce problème. En effet, on ne peut pas préjuger du type de nitrure ou de carbure d'élément d'alliage formés. Par exemple, le carbure type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  peut avoir une composition chimique variable ( $\text{Cr}_{23-x-y} \dots \text{Mo}_x \text{Fe}_y$ )  $\text{C}_6$  suivant la composition et la nature des éléments d'alliages étudiés. Il est actuellement possible d'effectuer des calculs thermodynamiques afin de déterminer des diagrammes de phases complexes. Depuis de nombreuses années, les

données thermodynamiques nécessaires à leur calcul ont pu être rassemblées dans des bases de données développées par plusieurs groupes, en particulier le groupe **SGTE** (Scientific Group Thermodata Europe).

Des programmes mettant en œuvre ces données peuvent déterminer complètement un grand nombre de diagrammes de phases complexes en utilisant des logiciels commerciaux spécialisés dans les calculs thermodynamiques tels que le **THERMOCALC**, **CALPHAD**, **MTDATA**, **CHEMSAGE** et **PANDAT**.

### 1.3 Phénomène de diffusion à l'état solide:

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

#### 1.3.1 Lois de Fick:

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

$$J_d = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.10)$$

où  $D$ : coefficient de diffusion macroscopique en  $\text{cm}^2/\text{s}$

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

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (1.11)$$

où  $\Delta H$ : Enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer  $\alpha$  en (Joule/ mole).

$R$ : Constante des gaz parfaits.

$T$ : Température en Kelvin (K),  $D_0 = 6,67 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

$\Delta H = 77900 \text{ J/mole}$  et  $R = 8,314 \text{ J/mole}$ .

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (1.12)$$

La résolution de l'équation (1.12), si on suppose  $D$  indépendant de  $c$ , pour les conditions initiales et aux limites suivantes  $t = 0$ ,  $c(z,0) = 0$  et  $c(0,t) = c_0$  pour  $t > 0$ , donne l'expression suivante dans le cas d'un milieu diffusionnel semi-infini.

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.13)$$

La fonction  $\operatorname{erfc}$  est la fonction erreur complémentaire,  $c_0$  la concentration initiale d'azote. Le coefficient de diffusion  $D$  varie en fonction de la concentration en azote.

L'équation (1.13) est bien évidemment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote dans le cas d'un acier nitruré.

En réalité, la loi de Fick selon l'équation (1.12) n'est plus vérifiée quand il y a formation de barrière de diffusion par excès de nitrures formés, et des modélisations plus complexes doivent être alors employées. On voit que les réactions de diffusion sont des réactions contrôlées par le temps aussi bien que par la température.

### **1.3.2 Diffusion dans les aciers:**

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

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

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

Arbitrairement choisie entre celle du cœur et celle de la couche superficielle [9], ceci n'est qu'une approximation, il faudrait en fait déterminer la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur pour connaître l'étendue de la zone affectée par la nitruration. Mais l'analyse des profils d'azote est difficile à réaliser, c'est pour cela dans la pratique on utilise des essais de microdureté.

### **1.3.3 Mécanisme de la diffusion de l'azote :**

D'après H. De Leiris [10], lors de la nitruration gazeuse, l'ammoniac se dissocie pour donner de l'hydrogène et de l'azote atomique selon la réaction chimique (1.3) donnée précédemment.

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

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

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

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

- Deuxièmement, par modification du gradient de concentration lié à la fixation sélective de l'azote. Le gradient de concentration entre l'atmosphère et la pièce va donc tendre

à s'estomper, entraînant par la même un ralentissement de la diffusion. On emploie parfois à ce propos le terme de barrière de diffusion.

#### 1.4 Propriétés de la couche nitrurée:

La couche nitrurée est la réunion de deux couches ( $\epsilon+\gamma'$ ) et la couche de diffusion. Son épaisseur est inférieure à celle obtenue en cémentation pour des temps de traitement équivalents, on peut aller jusqu'à des profondeurs de 1 mm suivant le traitement et la nuance utilisée. On parle alors de nitruration « profonde » par opposition à la nitruration « standard » ou classique qui s'applique pour l'obtention des profondeurs de l'ordre de 0,5 mm.

On caractérise la couche nitrurée par deux éléments:

- La dureté maximale.
- La profondeur durcie.

Il convient de noter qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de normes définissant la profondeur de nitruration. On utilise conventionnellement dans l'industrie la valeur de la profondeur de la couche nitrurée à travers la valeur de la dureté qui doit être supérieure de 100 HV par rapport à la microdureté du cœur.

##### 1.4.1 La couche de combinaison:

C'est la couche poreuse parfois appelée « couche blanche » à cause de sa couleur après attaque au nital. Elle mesure généralement de 5 à 50  $\mu\text{m}$  suivant le procédé et la nuance utilisée, elle est composée de :

- Nitrures de fer  $\epsilon$  de structure hexagonale compacte (H.C.), la teneur de l'azote en insertion varie de 8 à 11% en poids.
- Nitrures de fer  $\gamma'$  de structure cubique à faces centrées (C.F.C.), l'azote est en insertion dans le site octaédrique au centre de la maille élémentaire. La teneur moyenne de l'azote dans ce nitrures est de 6 % en poids.

##### 1.4.2 La couche de diffusion:

Elle se trouve au dessous de la couche de combinaison, son épaisseur varie entre 300 et 600  $\mu\text{m}$ . L'azote est en solution solide d'insertion dans la ferrite et sous forme de nitrures ou de carbonitrures par combinaison avec les éléments d'addition.

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

#### 1.5 Rôles des éléments d'alliages :

Il ressort des différentes lectures [11-17] les points suivants:

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

plus stables et plus finement dispersés que le nitrure de fer. Les éléments les plus couramment cités sont le chrome, le molybdène et le vanadium.

Cependant les réactions de diffusion sont contrôlées par le temps et la température. De ce fait, les précipités formés dépendent de ces deux paramètres en plus de leur concentration. Suivant la température de nitruration, la cinétique du système peut permettre de déterminer les précipités qui se forment. D'après Jack [11], aux températures dite intermédiaires, qui correspondent à l'intervalle de la nitruration commerciale, les réactions sont plus complexes du fait d'une interaction plus importante entre les différents paramètres.

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

Les éléments de substitution comme le molybdène, le manganèse tendent à diminuer le coefficient d'activité de l'azote dans le fer. Ce coefficient d'activité de l'azote est donné par l'équation 1.14 :

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

$$\gamma_N^X = \left[ \frac{\% \text{massique N dans Fe - N}}{\% \text{massique N dans Fe - N - X}} \right]_{T, P_{N_2}, X} \quad (1.14)$$

Dans la figure 1.6, on voit que les éléments Ti, V, Cr, Mo, W, Mn abaissent le coefficient d'activité de l'azote en augmentant ainsi sa solubilité dans le fer, le carbone et le silicium ont l'effet contraire.

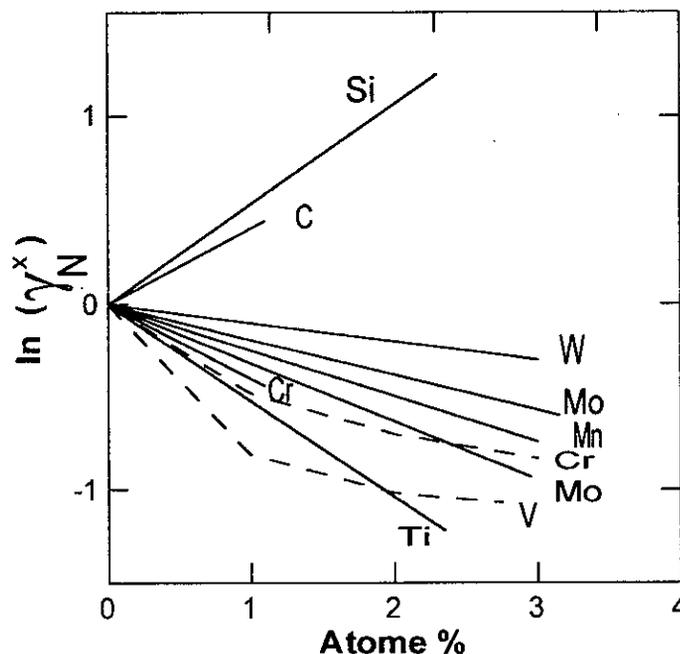


Fig. 1.6 Effet des éléments d'alliage sur le coefficient d'activité de l'azote à 500°C d'après Jack [12].

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

Les effets peuvent être antagonistes, il faut rechercher un compromis. On peut les diviser en deux groupes:

- Les éléments à l'origine de l'augmentation de la dureté sont le chrome, le vanadium et le molybdène.
- Les autres éléments servent essentiellement à fixer les caractéristiques à cœur.

En développant plus en détail le rôle des divers éléments cités dans différentes références [11-17], nous constatons que:

- L'augmentation de la teneur en carbone dans l'acier de base entraîne une réduction de la pénétration de l'azote.
- Une teneur importante du chrome gêne la diffusion bien qu'il augmente la quantité d'azote absorbée. Il forme des nitrures stables et très durs ( $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) plus stables vis-à-vis de l'oxydation que ceux du Fe, Mn et Mo.

De plus, une teneur inférieure à 5% en poids abaisse la température  $A_{c3}$ . De ce fait, la présence du chrome améliore la trempabilité et légèrement la ténacité à cœur.

- Le manganèse gêne la diffusion de l'azote ainsi que le nickel. Il augmente la dureté.
- Le molybdène augmente la ténacité à cœur. Il prévient la fragilité au cours du revenu sous l'effet d'un refroidissement lent à partir de la température de nitruration à teneur de l'ordre de 0,3% en poids. Il forme des nitrures stables, très durs et tend à gêner la diffusion de l'azote.
- Le nickel, en quantité importante, restreint l'absorption de l'azote et la profondeur nitrurée.
  - Le tungstène et le vanadium forment facilement de nitrures mais ne semblent pas avoir un effet sur la pénétration. Le vanadium, pour des teneurs inférieures à 0.3% en poids, peut donner un grain austénitique très fin, accroître la trempabilité du matériau et améliorer la ténacité à cœur.
- Le titane forme des nitrure durs et stables mais fragilisants.
- Il n'est pas possible de nous affranchir complètement de l'oxygène. L'importance de l'oxygène en tant qu'impureté interstitielle semble devenir apparente. L'oxygène stabilise une structure aux dépens d'une autre; c'est une barrière au transport de l'azote, absorbé sous forme de précipités aux interfaces de la matrice, l'oxygène affecte la morphologie, la taille et la dispersion des précipités.

La microdureté, qui caractérise rapidement le traitement de nitruration, étant fortement dépendante de la microstructure de la couche nitrurée et surtout de la nature des précipités formés et de l'interaction azote-éléments d'addition. Les éléments d'addition présents dans l'acier ainsi que les paramètres du traitement vont donc avoir une influence sur les profils de microdureté obtenus après nitruration.

Lighfoot et al. [18] ont établi un classement du caractère plus ou moins prononcé des principaux éléments d'addition à former des nitrures (figure 1.7). L'influence de chaque paramètre de nitruration ( $t_N$ ,  $T_N$  et  $\tau_N$ ) sur la forme des profils des contraintes résiduelles a été aussi étudiée et les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.8.

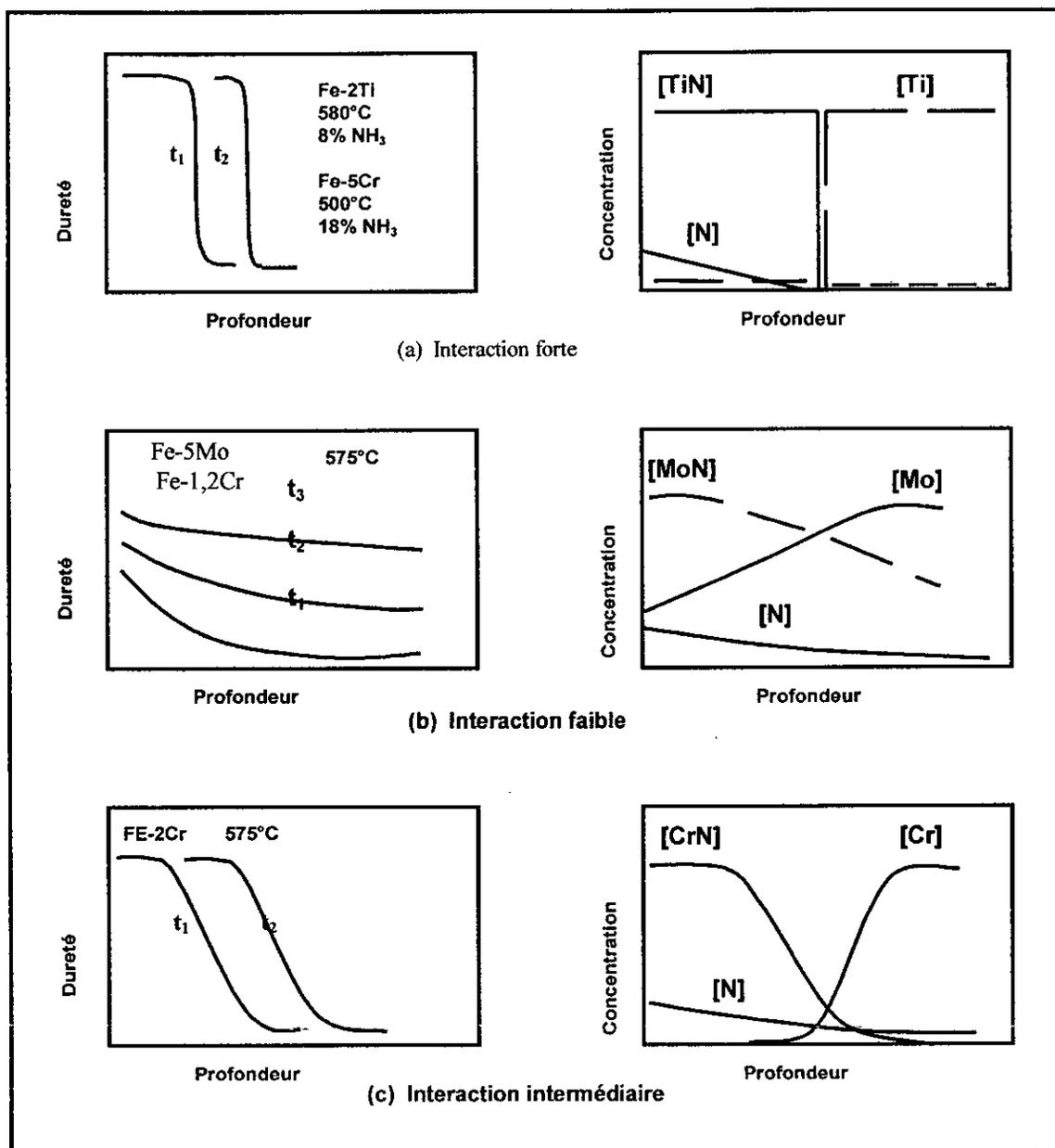


Fig. 1.7 Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté d'après Lighfoot et al. [18].

**1.6 Précipités susceptibles d'être rencontrés dans les couches nitrurées:**

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

Les principaux nitrures formés à partir des éléments cités ci-dessus sont donnés dans le tableau 1.4. Il peut exister d'autres nitrures plus ou moins complexes (Fe<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) ou formés à partir des autres éléments d'addition (MoN, NbN, WN).

Lorsque le diagramme d'équilibre prévoit l'existence de plusieurs nitrures, ces derniers n'ayant pas la même stabilité relative, ce sont les variables thermodynamiques du système qui détermineront le précipité formé.

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

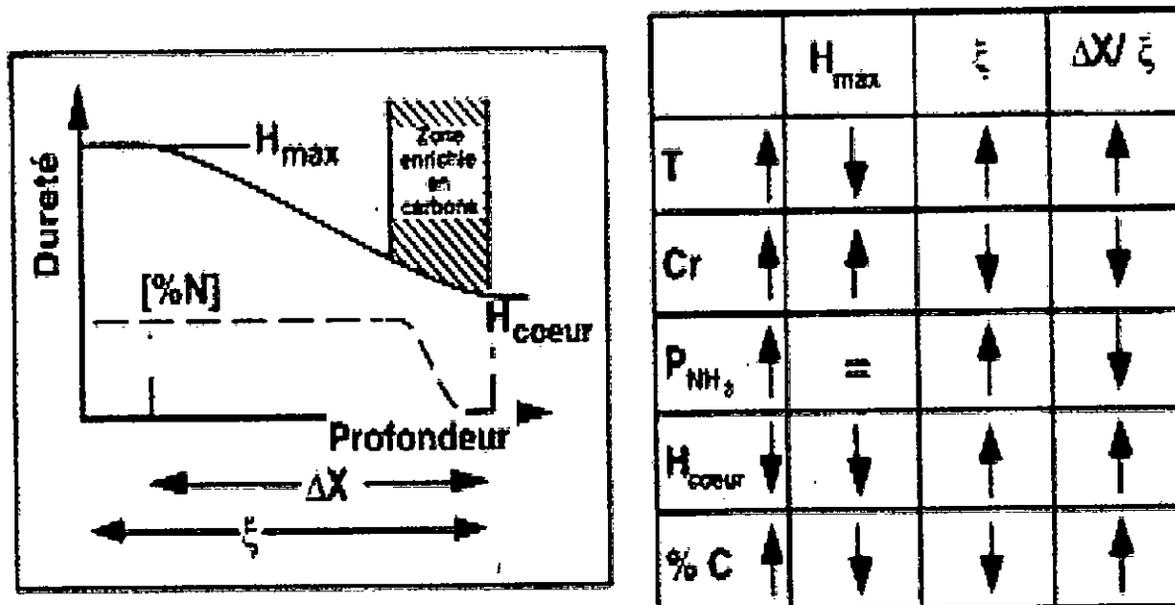


Fig. 1.8 Influence des paramètres de traitement sur les caractéristiques des couches nitrurées. d'après Lighfoot et al. [18].

**1.7 Phénomène de précipitation:**

**1.7.1. Phénomène majeur de la nitruration:**

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

Il est possible de déterminer thermodynamiquement en fonction de la teneur en azote et des différentes enthalpies libres de formation  $\Delta G$  des nitrures, la nature des précipités formés.

Phase nitrure	Réseau de Bravais	Enthalpie de formation (kJ/ mol)	Paramètres Cristallins (Å)
$Fe_{2-3}N-Fe_2N_{1-x}$	H.C.	-3,76	a=4,787 c=4,422
$Fe_2N$	Orthorhombique	—	a=5,524 b=4,827 c=4,422
$Fe_4N$	C.F.C.	$-10,9 \pm 8,4$	a=3,790
$Mo_2N$	C.F.C.	$-69,4 \pm 2,1$	a=4,160
$Cr_2N$	H.C.	$-105,3 \pm 12,6$	a=4,796 c=4,470
CrN	C.F.C.	$-118 \pm 10,5$	a=4,149
VN	C.F.C.	$-251 \pm 21$	a=4,169
AlN	H.C.	$-320 \pm 4,2$	a=3,104 c=4,965
TiN	C.F.C.	$-336 \pm 3,3$	a=4,237

Tableau 1.4 Données thermodynamiques et cristallographiques relatives à certains nitrures d'après Barrallier [4] et Cisneros [19].

L'enthalpie de formation est reliée à l'enthalpie libre par la relation:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-15)$$

$\Delta S$  est l'entropie de formation qui dans le cas des solides ne varie pas beaucoup avec la température et a une valeur à peu près identique pour les phases étudiées. L'enthalpie de formation peut être, dans ce cas, un élément de comparaison. Le tableau 1.4 donne des enthalpies de formation, la structure cristallographique et les paramètres cristallins des différents précipités rencontrés.

Les nitrures de structure cubiques à faces centrées précipitent sous forme de particules cohérentes avec la matrice [12, 20], alors que les nitrures de structure hexagonale germent et croissent sur les défauts tels que les joints de grains, les lacunes, etc .....

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

Le durcissement est essentiellement provoqué par la précipitation des nitrures de type cubique à faces centrées et dépend de la fraction volumique d'éléments d'alliage dans la matrice.

Dans le cas d'un élément moyennement nitrurigène, comme le chrome, on obtient une dureté, près de la surface, de l'ordre de 900 HV pour une teneur de l'alliage binaire Fe-Cr à 3% en poids.

Lors de la nitruration, on observe généralement une augmentation de la teneur en carbone en sous-couche [21]. Ce phénomène est expliqué par la dissolution des carbures alliés et par la formation des nitrures correspondants, plus stables thermodynamiquement. Cette enthalpie est généralement plus faible lorsque le carbone se combine avec un élément d'addition.

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

Lors de la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage, le carbone diffuse vers le cœur de la pièce, les nitrures se formant au détriment des carbures sont moins stables de point de vue thermodynamique. Il faut cependant noter que la diffusion inverse du carbone peut être favorisée par un effet d'entraînement dû à la diffusion simultanée de l'azote.

### **1.7.2 Influence des éléments d'addition sur la précipitation:**

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

La croissance des précipités est due initialement à l'apport extérieur d'azote, par la suite les précipités coalescent pour en former d'autres de tailles plus importantes.

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

Le schéma de formation est le suivant [22]:

- Formation des zones Guinier-Preston (zones G.P)
- Précipités intermédiaires métastables cohérents puis incohérents avec la matrice
- Précipités d'équilibre en général incohérents.

### 1.7.3 Zones de Guinier-Preston (G.P):

La formation des zones G.P est le premier mécanisme susceptible de contribuer au durcissement de la matrice. Ces zones sont constituées d'azote et d'éléments d'alliage. Elles sont métastables par rapport aux précipités d'équilibre et leur formation nécessite une sursaturation en azote. La morphologie des zones G.P est donnée schématiquement par la figure 1.9. Les atomes en insertion et en substitution viennent s'aligner suivant des plans bien précis de la ferrite pour former les zones G.P.

Généralement, ces plans sont de type  $\{100\}$ . Il se crée, autour de chaque zone, un champ de déformations qui conduit à une distorsion du réseau cristallin de la ferrite. Il en résulte un champ de contraintes locales. Ces zones participent au durcissement de la couche nitrurée.

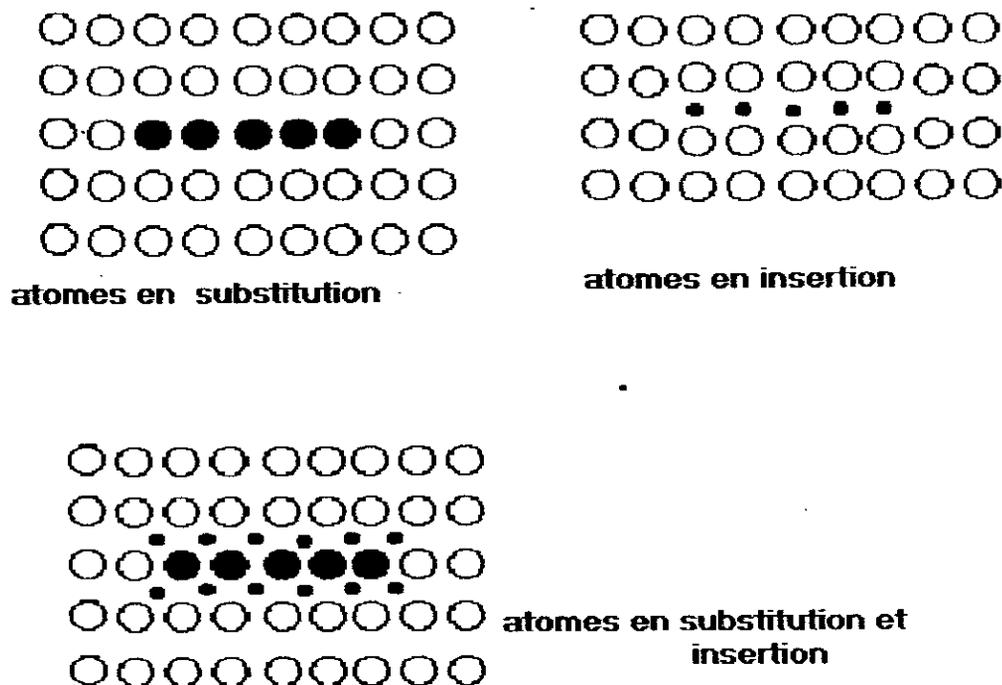


Fig. 1.9 Positions possibles des atomes dans une zone G.P. d'après Jack [12].

### 1.7.4 Précipités intermédiaires et d'équilibre:

Les traitements de nitruration durent généralement plusieurs heures, les zones G.P évoluent en formant des précipités intermédiaires puis d'équilibre.

Les précipités intermédiaires sont des précipités dont la composition chimique se situe entre la composition chimique des précipités d'équilibre et celle des zones G.P. La morphologie des précipités d'équilibre se rapproche des disques dont le diamètre varie de 1 à 50 nm suivant leur nature, la température et le temps de nitruration [22,23].

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

### 1.7.5 Phénomène d'excès d'azote:

Le phénomène d'excès d'azote a été cité par plusieurs chercheurs [14,24-27] au cours de l'étude de la nitruration des alliages binaires ferreux et également dans les aciers alliés au chrome [28], où ils ont tous remarqué que ces matériaux absorbaient plus d'azote que ne le prévoit le calcul en considérant que les nitrures formés sont stœchiométriques.

Somers et al.[26] ont décrit ce phénomène en parlant de trois sortes d'atomes d'azote ayant des comportements physico-chimiques différents et proposent un modèle qui s'appuie sur la théorie de l'inclusion d'Eshelby [29] et sur la thermodynamique des solides sous contraintes [30] pour le calculer.

- la première sorte est constituée par les atomes d'azote précipités pour former les nitrures stœchiométriques VN, CrN, Mo<sub>2</sub>N et TiN. Compte tenu des enthalpies de ces nitrures qui sont fortement négatives, ces atomes d'azote sont fortement liés aux atomes des éléments d'addition et par conséquent ne pourront pas être enlevés du matériau par un traitement de réduction sous H<sub>2</sub>.
- La deuxième sorte est constituée par les atomes d'azote adsorbés à l'interface précipité/matrice. Ces atomes sont moins fortement liés et peuvent être enlevés du matériau par une réduction sous H<sub>2</sub>. Ils contribuent à l'excès d'azote observé.
- La troisième sorte est constituée par les atomes d'azote dissous dans les sites octaédriques de la matrice ferritique. C'est la solution solide interstitielle d'azote dans la ferrite. Cette quantité dépend linéairement de la valeur du potentiel d'azote et peut également être enlevés par une réduction sous H<sub>2</sub>.

Cette description fait apparaître que les excès d'azote observés sont dus au piégeage des atomes autour des précipités cohérents. En effet, le volume massique de ces derniers étant plus faibles que celui de la ferrite ( tableau 1.5 ), leur précipitation va entraîner un gonflement local de la matrice autour d'eux. Cette distorsion du réseau va alors localement augmenter la solubilité de l'azote dans la ferrite.

### 1.8 Contraintes résiduelles de nitruration:

L'effet durcissant du traitement de nitruration est complété par l'apparition des contraintes résiduelles généralement de compression. Il n'existe que quelques études entreprises pour l'apparition des contraintes résiduelles. Quelques modèles ont été également proposés pour estimer l'évolution du champ des contraintes en fonction des paramètres de nitruration.

#### 1.8.1 Genèse des contraintes résiduelles:

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

*a)* L'azote en insertion provoque un changement du volume massique de la ferrite.

*b)* Les nitrures et les carbonitrures possèdent des volumes massiques différents de celui de la ferrite.

D'un point de vue mécanique, il est très intéressant de connaître les conséquences. Ces différences de volume massique, d'origine microscopique, est usuellement appelée « *variation de volume spécifique  $\Delta V/V$*  » ( tableau 1.5 ). Cette variation de volume induit des

contraintes, une fois le traitement de nitruration terminé. Le problème réside dans la détermination de  $\Delta V/V$ .

Type de Précipité	Structure Cristalline	Volume massique ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
Ferrite	C.C.	0,127
CrN	C.F.C.	0,164
$\text{M}_7\text{C}_3$	H.C.	0,144
$\text{M}_{23}\text{C}_6$	C.F.C.	0,143
VN	C.F.C.	0,177
$\text{Mo}_2\text{N}$	C.F.C.	0,125

Tableau 1.5 Volumiques massiques des différents précipités d'après Goldschmidt [31].

### 1.8.2. Contraintes résiduelles dans une couche nitrurée:

L'établissement d'un champ résiduel de contraintes se fait dans toute la couche de diffusion puisque la concentration en azote et carbone varie progressivement de la surface vers le cœur de la pièce. Il est donc possible de connaître leur évolution en fonction de la profondeur par la détermination des contraintes résiduelles au moyen de la diffraction des rayons X.

La figure 1.10 montre l'évolution des contraintes résiduelles qui sont des contraintes de compression et elles affectent une profondeur comparable à ce que l'on observe en effectuant une filiation de microdureté. Cette observation est à généraliser à tous les traitements de nitruration.

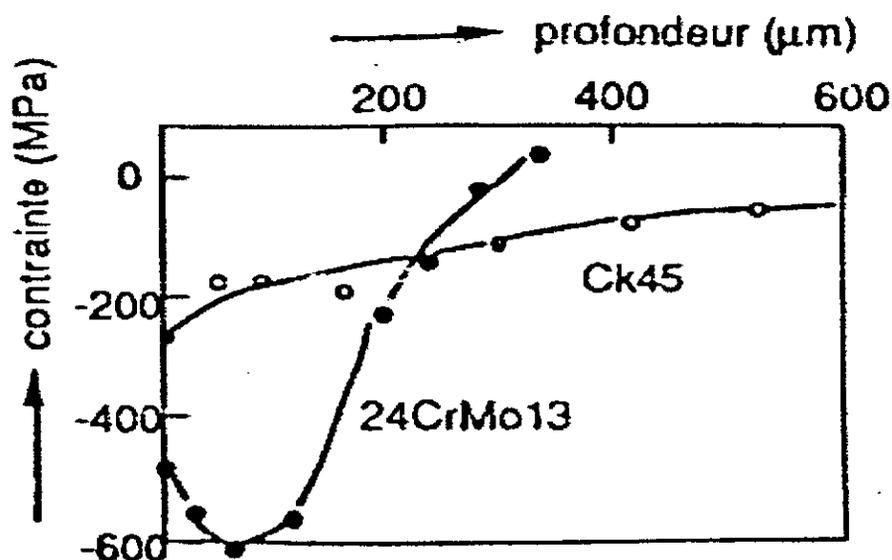


Fig. 1.10 Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur d'après Delhez et al. [32].

Tout comme les profils de microdureté, la répartition des contraintes dépend de la nature de l'acier traité et des paramètres de nitruration. Barralis et al.[33] ont étudié l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de certains paramètres de nitruration représentés par la figure 1.11.

Ces paramètres sont le potentiel nitrurant dépendant du taux de dissociation ( $\tau_N$ ), la température du traitement ( $T_N$ ) et la durée du traitement ( $t_n$ ). Chacun de ces paramètres influence également la précipitation des nitrures dans la couche de diffusion.

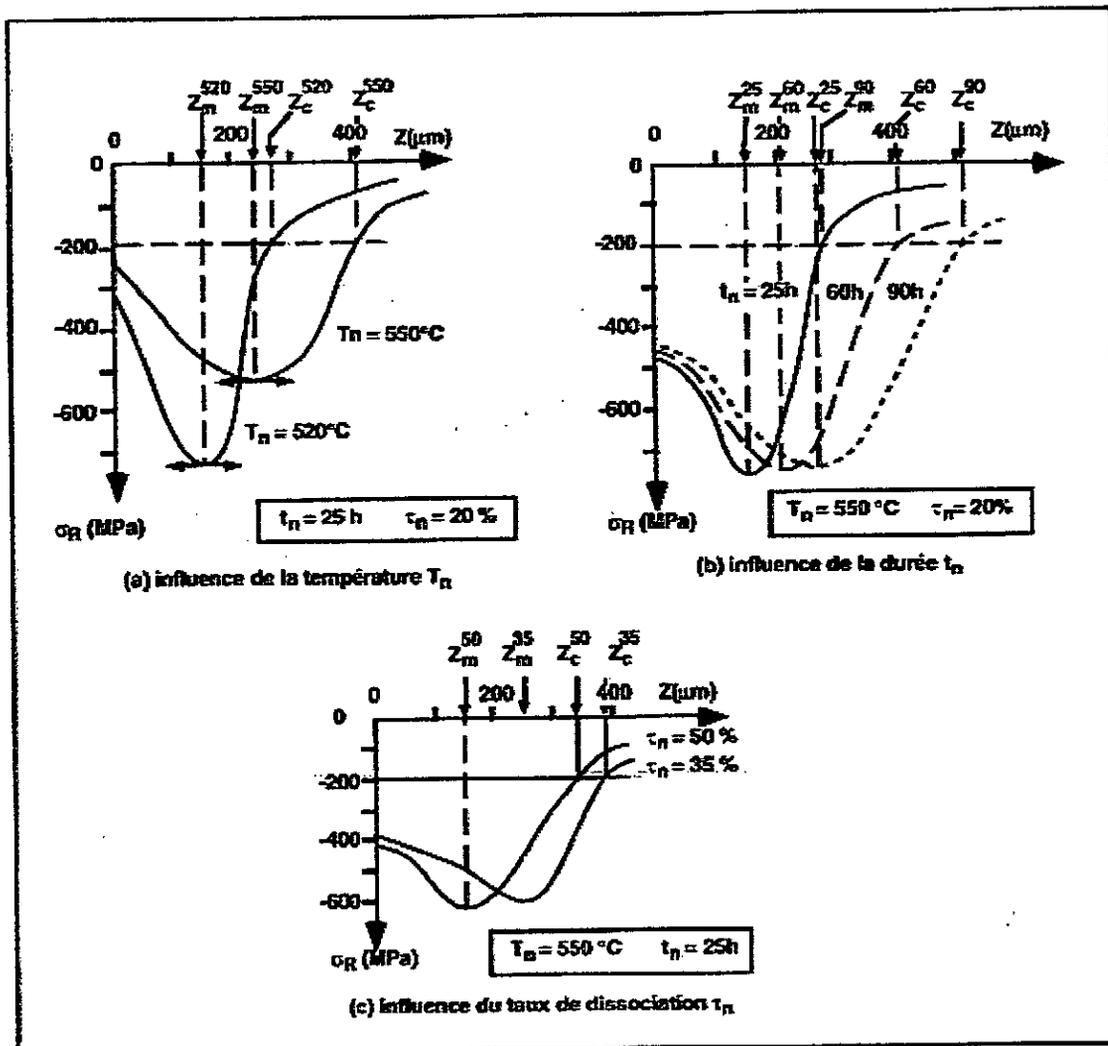


Fig. 1.11 Evolution du profil de contraintes résiduelles en fonction de quelques paramètres de nitruration d'après Barralis et al. [33].

## DEUXIEME CHAPITRE

### Phénomène de diffusion de l'azote

## 2. 1 Introduction :

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

Toutes ces transformations de phases sont intimement tributaires de la cinétique de diffusion de l'azote atomique en profondeur dans la matrice dont le contrôle nous permettra l'optimisation des propriétés mécaniques et tribologiques du matériau nitruré.

Les transformations de phases associées à la nitruration du fer pur ou des aciers conduisent par voie de conséquence à la formation des couches nitrurées. Ces dernières possèdent des propriétés tribologiques qui présentent un très grand intérêt technologique en plus du phénomène du durcissement des couches de diffusion par précipitation des nitrures de fer et des nitrures alliés.

Afin de contrôler la croissance de ces couches, il devient nécessaire de disposer de modèles préalables.

Différents modèles ont été développés, citons celui de Torchane et al. [34-37] et celui de Mittemeijer et al. [38] ainsi que celui de Belmonte et al. [39,40]. L'ensemble de ces modèles reproduisent analytiquement et numériquement la diffusion de l'azote ou simultanément de l'azote et du carbone dans les systèmes respectifs Fe-N et Fe-N-C. Tandis que dans les modèles donnés respectivement par Fortunier et al. [41], Sun et al. [42] ainsi que par Gut [43], il y a prise en compte de l'influence des précipités de nitrures sur la cinétique de diffusion de l'azote. Récemment, un modèle plus élaboré et simulant les profils de diffusion de l'azote dans l'acier 38CrMoAl a été développé par Hu et al. [44].

Dans ce présent chapitre, nous allons d'abord présenter le modèle de diffusion de Torchane et al. [34-37] appliqué au fer pur nitruré et ensuite le modèle de Sun et al. [42] qui tient compte du couplage diffusion-précipitation pour l'établissement des profils de concentration d'azote dans la couche nitrurée de l'acier industriel de nuance 32CrMoV13.

## 2. 2 Apparition des nitrures de fer et la porosité :

Suivant le diagramme d'équilibre métastable Fe-N [45], seulement les nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$  peuvent se former aux températures usuelles de nitruration. La surface nitrurée peut être subdivisée en deux couches, une couche de combinaison contenant les nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$  suivie d'une couche de diffusion où l'azote se trouve dissout pour constituer la nitroferrite. La zone de diffusion est responsable de l'amélioration de la tenue à la fatigue alors que la couche de combinaison possède des propriétés anti-usure et anti-corrosion [46].

A une température au-dessous de la température de nitruration, il y a précipitation des phases  $\gamma'$  et /ou  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> dans la zone de diffusion suite à la désaturation en azote de la maille cristalline du fer.

La formation de la couche de combinaison se produit après un certain temps d'incubation dû à l'effet compétitif de la dissociation de l'ammoniac et l'élimination de l'azote à partir de la surface [47] en vue de diffuser vers le substrat et la phase  $\gamma'$  germe en surface. La croissance de ces germes a lieu à travers la couche adjacente de la ferrite car la diffusion de l'azote dans

la phase  $\alpha$ -Fe est plus rapide que dans la phase  $\gamma'$ . A la surface externe de la phase  $\gamma'$ , se développent les germes du nitrure  $\varepsilon$  et la croissance latérale de la phase duale ( $\varepsilon / \gamma'$ ) conduit éventuellement à l'isolement de la couche  $\varepsilon$  issue de la couche  $\gamma'$ . Par la suite la croissance des couches de combinaison et de diffusion se poursuit de manière continue par la diffusion de l'azote à travers la couche nitrurée. La couche de combinaison est souvent poreuse et la formation des pores est attribuée à la recombinaison de l'azote atomique sous forme moléculaire en proche surface et à l'effet des pressions partielles élevées de l'azote en équilibre avec le nitrure  $\varepsilon$  de l'ordre de 25 GPa [48]. A la température de nitruration et pour des durées de nitruration plus prolongées, il y a coalescence des pores individuels qui conduit à la création de canaux qui communiquent entre l'atmosphère nitrurante et la couche de combinaison.

### 2.3 Présentation du modèle de diffusion appliqué au fer pur:

Le système étudié dans notre cas est le système binaire Fe-N. Le substrat est en fer pur dans lequel diffuse de l'azote à l'état atomique à pression et température constantes. A partir de la surface à nitrurer, il se forme une succession de couches de moins en moins riches en azote atomique ( $\varepsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N et  $\alpha$ -Fe) dont les épaisseurs sont fonction du temps de nitruration. La diffusion ne pouvant se produire qu'en domaine monophasé pour une température et une pression fixées. En régime transitoire, la deuxième loi de Fick, s'écrit donc :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

$D_i$  : coefficient de diffusion de l'azote dans la phase « i », avec  $i = (\alpha\text{-Fe}, \gamma' \text{ ou } \varepsilon)$ .

$C_i(x, t)$  : la concentration d'azote à une profondeur de diffusion « x » et après un temps de diffusion « t ».

Conditions initiales: à  $t=0$  : pour  $x > 0$ ,  $C(x, 0) = 0$ .

Conditions aux limites (aux interfaces) : à la surface extérieure (pour  $x=0$ ),

$C_\varepsilon(x, t) = C_N^S$ ; avec  $C_N^S$  : concentration superficielle de l'azote.

A l'interface ( $\varepsilon/\gamma'$ ) et pour  $x = \lambda_{\varepsilon\gamma'}$  :  $C_\varepsilon(\lambda_{\varepsilon\gamma'}, t) = C_{1\varepsilon\gamma'}$  ;  $C_{\gamma'}(\lambda_{\varepsilon\gamma'}, t) = C_{2\varepsilon\gamma'}$  ;

A l'interface ( $\gamma'/\alpha$ ) et pour  $x = \lambda_{\gamma'\alpha}$  :  $C_{\gamma'}(\lambda_{\gamma'\alpha}, t) = C_{1\gamma'\alpha}$  ;  $C_\alpha(\lambda_{\gamma'\alpha}, t) = C_{2\gamma'\alpha}$  ;

Pour  $x = \infty$  :  $C_\alpha(x, t) = 0$ .

La figure 2.1 donne une représentation schématique du profil de concentration d'azote pour une configuration d'une couche de combinaison biphasée ( $\varepsilon + \gamma'$ ). Les concentrations aux interfaces  $C_N^S, C_{1\varepsilon\gamma'}, C_{2\varepsilon\gamma'}, C_{1\gamma'\alpha}$  et  $C_{2\gamma'\alpha}$  sont à déterminer à une température donnée soit à partir de la lecture sur le diagramme binaire Fe-N de l'intersection de l'horizontale de la température avec les lignes de solubilité des phases considérées, soit par calcul thermodynamique à partir des équations des potentiels chimiques de l'azote et fer relatifs à chaque phase [49,50]. Le système binaire Fe-N est considéré comme une imbrication de deux sous-réseaux, le premier sous-réseau est occupé par les atomes du fer tandis que le second sous-réseau est partiellement rempli par l'azote et le reste par les lacunes interstitielles. Jusqu'à présent, l'approche thermodynamique de Hillert-Staffansson [51] reste toujours appliquée, aux solutions solides mixtes de substitution et d'insertion, en vue de déterminer les

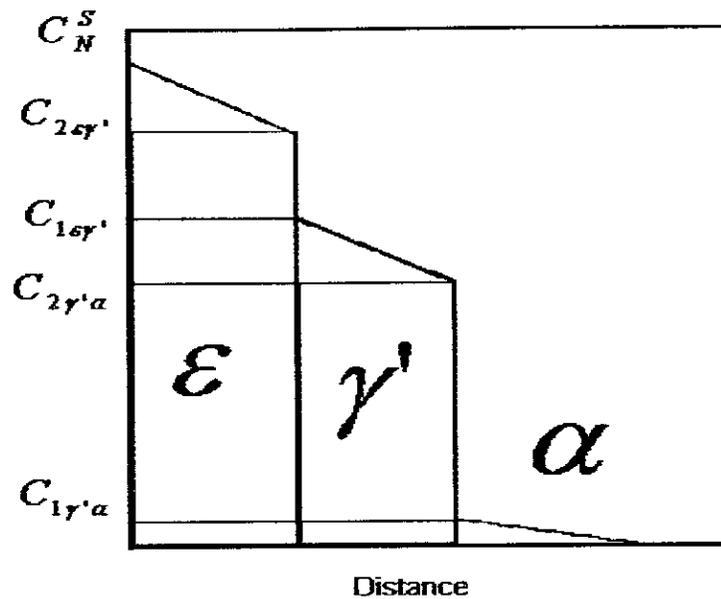


Fig. 2.1 Représentation schématique du profil de diffusion de l'azote dans le cas de la configuration microstructurale ( $\epsilon+\gamma'+\alpha$ ) du fer pur nitruré.

concentrations d'équilibre aux interfaces des phases dans laquelle on considère les phases comme une solution solide sous-régulière formée de  $\text{Fe}_a\text{N}_c$  et  $\text{Fe}_a\text{V}_c$  ( $a$  et  $c$  représentent les sites ordonnés dans chaque sous-réseau et  $V$  la lacune interstitielle). On considère la phase nitrure  $\gamma'$  dans les diagrammes d'équilibre binaires Fe-N déjà publiés, comme  $\text{Fe}_4\text{N}$  [49] ou bien  $\text{Fe}_{4,3}\text{N}$  et  $\text{Fe}_{4,15}\text{N}$  [50] tandis que Du et al. [52,53] ont considéré la phase  $\gamma'$  comme une phase non stœchiométrique ayant un domaine de composition très étroit [52]. Les domaines de composition des phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  s'expriment donc en fonction de la fraction d'occupation en sites interstitiels.

En vue de décrire au mieux, les comportements thermodynamique des phase  $\epsilon$  et  $\gamma'$ , on utilise pour cela diverses approches basées sur les théories des isothermes d'absorption de Wagner-Schottky (W-S) et Gorsky-Bragg-Williams (G-B-W) qui reposent sur l'étude de la dissociation du mélange gazeux  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  au contact des phases  $\alpha$ ,  $\gamma'$  et  $\epsilon$ . Il est à noter que ces théories [54,55] reproduisent parfaitement les résultats obtenus expérimentalement.

Nous avons pris les mêmes conditions aux limites choisies par Torchane et al. [34-37] pour  $T=843$  K. Avec ces conditions aux limites, les profils de concentration d'azote dans les phases  $\epsilon$ ,  $\gamma'$  et  $\alpha$  peuvent être écrits comme suit :

$$C_{\epsilon}(x, t) = C_N^S + (C_{1\epsilon\gamma'} - C_N^S) \frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\epsilon}t}}\right)}{\text{erf}\left(\frac{b_{\epsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_{\epsilon}}}\right)} \quad 0 \leq x \leq \lambda_{\epsilon\gamma'} \quad (2.2)$$

$$C_{\gamma'}(x,t) = C_{2\varepsilon\gamma'} \left( \frac{S_1 - W_1}{S_1 - S_2} \right) - C_{1\gamma'\alpha} \left( \frac{S_2 - W_1}{S_1 - S_2} \right) \quad \lambda_{\varepsilon\gamma'} \leq x \leq \lambda_{\gamma'\alpha} \quad (2.3)$$

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

$$C_{\alpha}(x,t) = C_{2\gamma'\alpha} \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'}t}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}}}\right)} \quad \lambda_{\gamma'\alpha} \leq x \leq \infty. \quad (2.4)$$

A l'interface ( $\varepsilon/\gamma'$ ), les titres massiques d'azote sont :  $C_{1\varepsilon\gamma'} = 5,75\%$ ,  $C_{2\varepsilon\gamma'} = 7,35\%$

A l'interface ( $\gamma'/\alpha$ ); ils sont de :  $C_{1\gamma'\alpha} = 0,08\%$ ,  $C_{2\gamma'\alpha} = 5,50\%$

Dans le cas d'un mécanisme gouverné par la diffusion, la croissance des couches nitrurées est parabolique, nous pouvons alors écrire:

$$\lambda_{\varepsilon\gamma'} = b_{\varepsilon\gamma'}\sqrt{t}, \lambda_{\gamma'\alpha} = b_{\gamma'\alpha}\sqrt{t} \quad (2.5)$$

où  $b_{\varepsilon\gamma'}$  and  $b_{\gamma'\alpha}$  représentent les constantes de diffusion des phases  $\varepsilon$  et  $\gamma'$ , respectivement. De plus, la quantité d'azote qui diffuse à travers les interfaces des phases ( $\varepsilon/\gamma'$ ) et ( $\gamma'/\alpha$ ), respectivement, durant l'élément de temps  $dt$ , est égale à la différence des flux massiques de diffusion arrivant et quittant l'interface :

Interface  $\varepsilon/\gamma'$  :

$$(C_{1\varepsilon\gamma'} - C_{2\varepsilon\gamma'}) \frac{d\lambda_{\varepsilon\gamma'}}{dt} = \left[ (-D_{\varepsilon} \frac{\partial C_{\varepsilon}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\varepsilon\gamma'}} - (-D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\varepsilon\gamma'}} \right] \quad (2.6)$$

Interface  $\gamma'/\alpha$  :

$$(C_{1\gamma'\alpha} - C_{2\gamma'\alpha}) \frac{d\lambda_{\gamma'\alpha}}{dt} = \left[ (-D_{\gamma'} \frac{\partial C_{\gamma'}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\gamma'\alpha}} - (-D_{\alpha} \frac{\partial C_{\alpha}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\gamma'\alpha}} \right] \quad (2.7)$$

Le système différentiel non linéaire représenté par les équations (2.6) et (2.7) doit être résolu numériquement en vue d'évaluer les deux inconnues  $b_{\varepsilon\gamma'}$  et  $b_{\gamma'\alpha}$ .

L'équation (2.1) est résolue en tenant compte de certaines conditions validées par expérience, à savoir :

La diffusion de l'azote dans un milieu semi-infini avec un titre massique maintenu constant en surface. Les interfaces de diffusion sont planes et parallèles à la surface nitrurée avec une croissance parabolique des couches nitrurées. Les expressions des coefficients de diffusion de l'azote atomique dans le fer et dans les nitrures de fer nécessaires à la résolution de l'équation (2.1), sont contenus dans la tableau 2.1. Ces coefficients de diffusion sont tirés de la littérature et ils sont indépendants de la concentration en azote dans chaque phase. Ils ont été déterminés par voie expérimentale [56].

Expression des coefficients de diffusion	Valeurs à 843 K (m <sup>2</sup> / s)
$D_{\epsilon} = 2,1 \cdot 10^{-8} \exp(-93517 / RT)$	$3,40 \cdot 10^{-14}$
$D_{\gamma} = 1,675 \cdot 10^{-9} \exp(-64000 / RT)$	$1,82 \cdot 10^{-13}$
$D_{\alpha} = 6,60 \cdot 10^{-7} \exp(-77900 / RT)$	$9,91 \cdot 10^{-12}$

Tableau 2.1 Valeurs des données numériques utilisées dans le modèle de diffusion.

Le calcul du gain massique est établi en tenant compte de la formation de la couche  $\epsilon$  par l'intégration du flux de matière durant la durée de traitement.

$$M_{(\alpha\gamma,\epsilon)}(t) = S\rho \int_0^t \left[ -D_{\epsilon} \left( \frac{\partial C_{\epsilon}(x,t)}{\partial x} \right)_{x=0} \right] dt = \frac{2S\rho(C_N^s - C_{\epsilon\gamma}) \sqrt{D_{\epsilon}t}}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\epsilon\gamma}}{2\sqrt{D_{\epsilon}}}\right) \sqrt{\pi}} \quad (2.8)$$

avec S : surface traitée et  $C_N^s$  : titre massique d'azote en surface et  $\rho$  étant la masse volumique du fer pur.

Nous avons donc élaboré un programme informatique en langage « Turbo-Pascal » qui nous a permis de déterminer les constantes de diffusion et tracer les profils de concentration d'azote, les position des interfaces et les gains massiques conséquents à la nitruration en fonction du temps.

#### 2.4 Application du modèle de diffusion au fer pur:

La résolution numérique du système non linéaire, formé par les deux équations (2.6) et (2.7), s'est faite par l'application de la technique numérique Newton-Raphson.

Après calcul, nous avons obtenu à 843 K, les valeurs suivantes pour les constantes de diffusion relatives à la configuration microstructurale ( $\epsilon/\gamma$ ) du fer pur nitruré:

$$b_{\epsilon\gamma} = 0,06125 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2} \quad (\text{Constante de diffusion de l'interface } (\epsilon/\gamma))$$

$$b_{\gamma\alpha} = 0,14346 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2} \quad (\text{Constante de diffusion de l'interface } (\gamma/\alpha))$$

### 2.5 Résultats de la simulation et discussions :

Les courbes portées sur les figures (2.2) , (2.3) et (2.4) représentent l'évolution des épaisseurs des couches  $\epsilon$  et  $\gamma'$  en fonction du temps à une température de 843 K pour un titre massique d'azote en surface égale à 8,50 % en poids.

Nous remarquons que les évolutions sont plus rapides au début du traitement correspondant à une ferrite exempte d'azote.

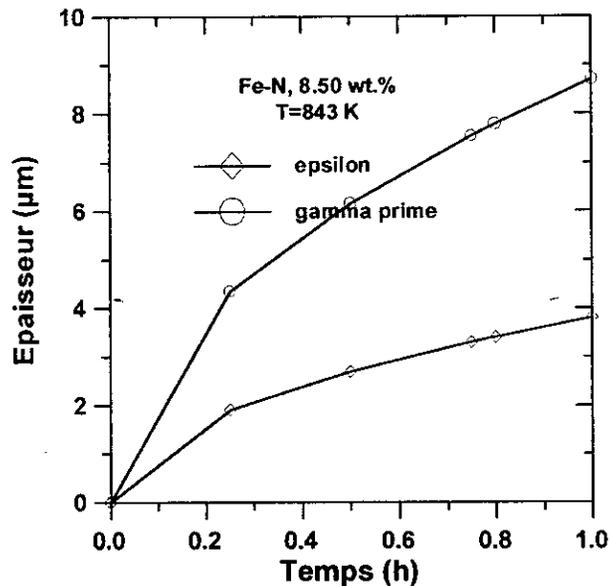


Fig. 2.2 Evolution des épaisseurs des couches en fonction du temps à 843 K après 1 h.

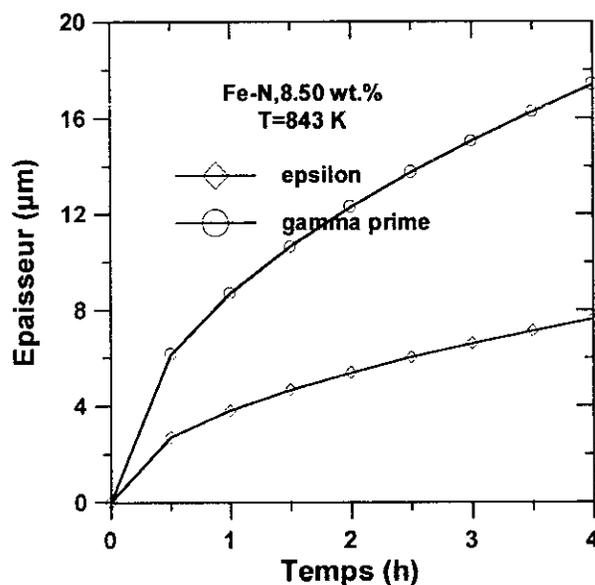


Fig. 2.3 Evolution des épaisseurs des couches en fonction du temps à 843 K après 4 h.

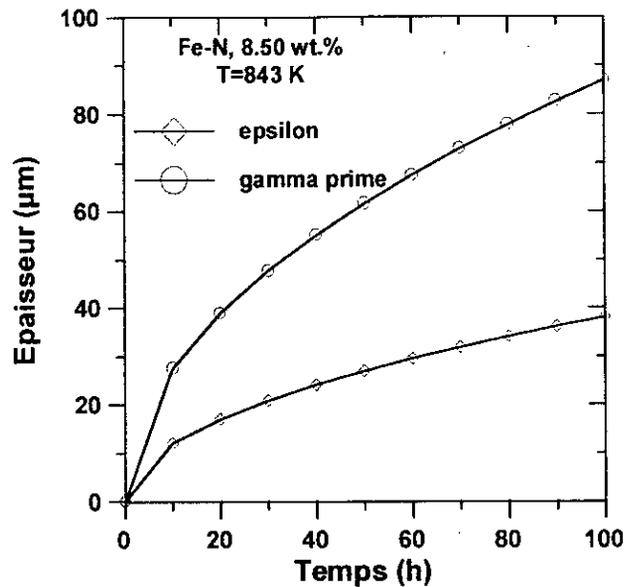


Fig. 2.4 Evolution des épaisseurs des couches en fonction du temps à 843 K après 100 h.

Le tableau 2.3 donne les épaisseurs calculées des couches nitrurées pour certains temps de traitement, une concentration superficielle en azote de 8,50 % en poids et une température de 843 K.

Durée (h)	Épaisseurs des couches (μm)		
	$\epsilon$	$\gamma'$	$\epsilon + \gamma'$
1	3,79	4,97	8,77
4	7,59	9,95	17,54
7	10,04	13,17	23,21
20	16,97	22,26	39,24
40	24,01	31,48	55,49
70	31,76	41,64	73,41
100	37,96	49,78	87,74

Tableau 2.3 Les épaisseurs calculées des différentes couches en fonction du temps.

A partir de ce tableau, nous pouvons aisément s'apercevoir que les résultats donnés par notre calcul sont exactement similaires à ceux présentés par Torchane et al.[34-37] qui ont utilisé une résolution graphique des équations de Fick.

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

La figure 2.5 donne l'évolution du profil de l'azote à travers la couche  $\epsilon$  en fonction de la profondeur.

La croissance de cette couche, pour un titre massique imposé en surface du fer pur nitruré, est favorisée thermiquement et elle prend naissance à partir d'une teneur de 5,75 % en poids d'azote, résultat conforme aux prévisions thermodynamique du diagramme d'équilibre binaire Fe-N. De plus, cette figure met en évidence un profil presque linéaire du gradient de concentration d'azote.

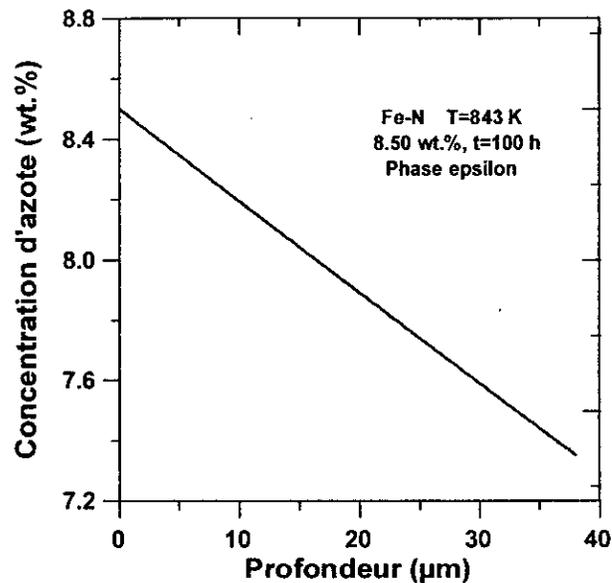


Fig. 2.5 Profil de concentration d'azote dans la phase  $\epsilon$  à 843 K après 100 h.

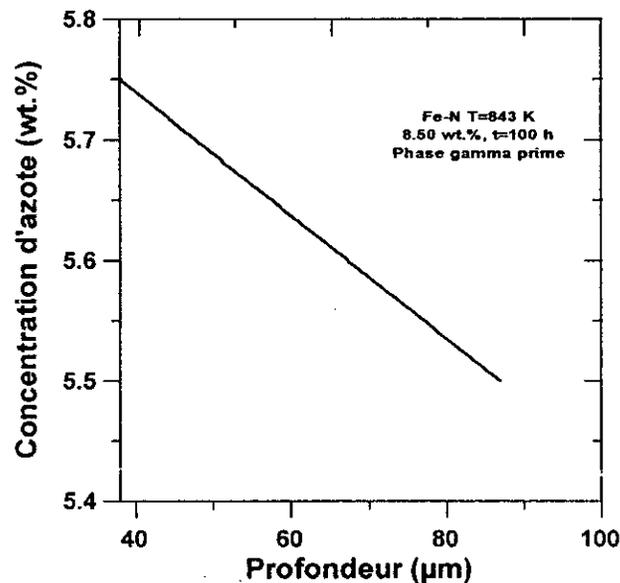


Fig. 2.6 Profil de concentration d'azote dans la phase  $\gamma'$  à 843 K après 100 h.

La figure 2.6 représente la variation du gradient de concentration d'azote à travers la couche  $\gamma'$  en fonction de la profondeur pour un temps de 100 h. Cette figure indique que la concentration de l'azote décroît d'une manière continue dans l'intervalle de composition correspondant au domaine de stabilité de la phase  $\gamma'$ .

Les profils de concentration d'azote de la surface vers le cœur du matériau traité prennent les allures des courbes portées sur les figures 2.7, 2.8 et 2.9. Elles illustrent la variation du profil de l'azote en profondeur du fer nitruré pour des durées de 1,4 et 100 h, à partir de ces dernières, nous voyons une délimitation de chaque domaine d'existence des nitrures de fer en conformité avec la constitution microstructurale des couches nitrurées. Ces dernières montrent clairement l'étalement des couches dans le temps avec des interfaces sièges de changements brusques de concentrations en azote.

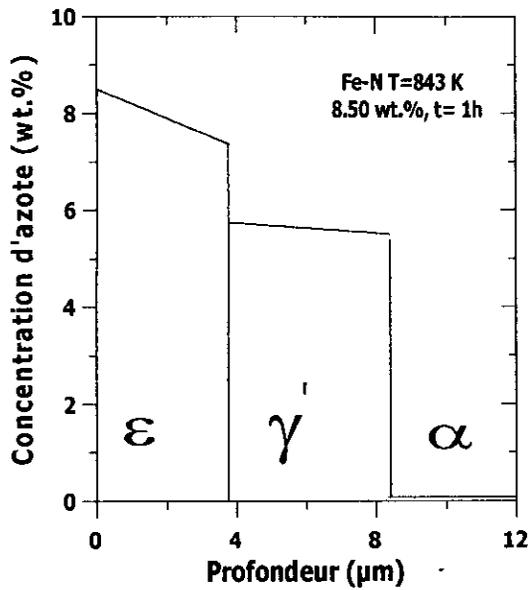


Fig. 2.7 Profil de concentration d'azote après 1 h à 843 K.

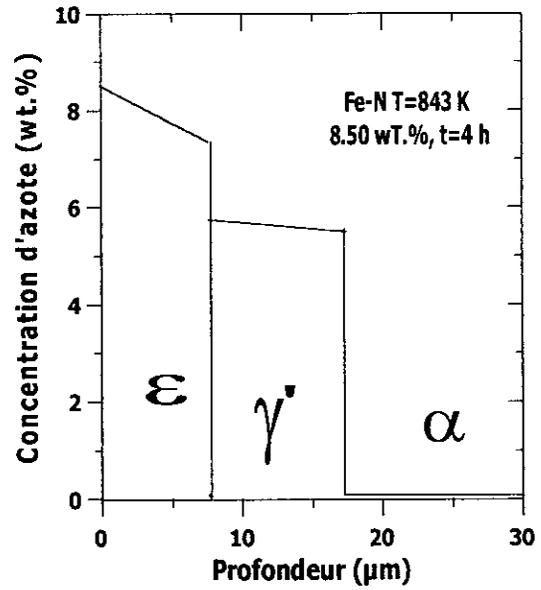


Fig. 2.8 Profil de concentration d'azote après 4 h à 843 K.

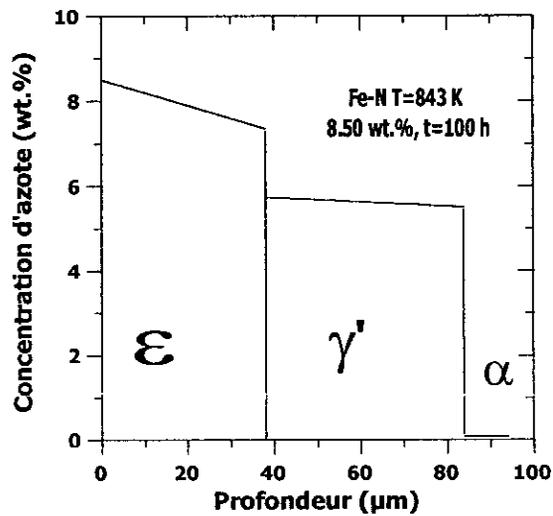


Fig. 2.9 Profil de concentration d'azote après 100 h à 843 K.

L'étude de ces zones nécessite des outils de caractérisation très ponctuels et de grandes précisions, qui consiste à utiliser par exemple, la microsonde Castaing en vue d'obtenir un profil expérimental du gradient de concentration d'azote. Malheureusement, en pratique, ce n'est pas aussi facile et on préfère plutôt réaliser des filiations de microdureté pour délimiter l'étendue de la zone nitrurée.

La figure 2.10 montre le gain massique accompagnant le traitement de nitruration en fonction du temps de diffusion pour une température de 843 K et une surface nitrurée de 2860 mm<sup>2</sup>. D'après cette figure, le gain de masse suit une évolution parabolique dans le temps.

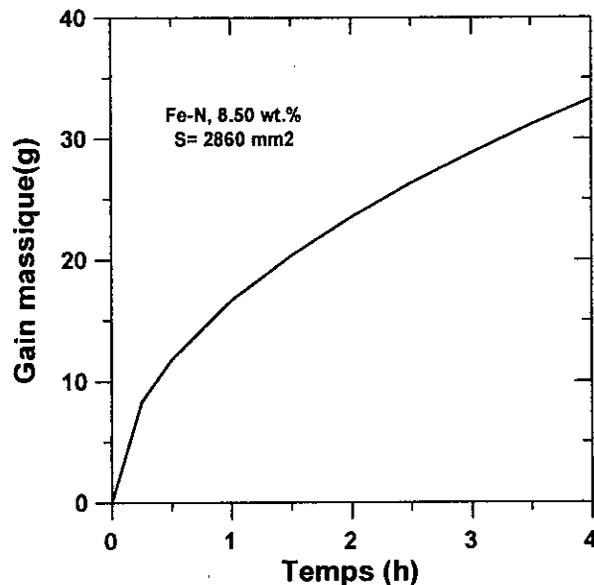


Fig. 2.10 Evolution du gain massique en fonction du temps à 843 K avec 8,50 % d'azote en surface.

Le phénomène de transport de l'azote à travers l'interface gaz-solide dépend du débit du gaz ammoniac et par conséquent de la quantité de l'azote moléculaire qui passe à l'état atomique et diffuse à l'intérieur de la couche  $\epsilon$ . Ce gain massique provoque un gonflement de la surface traitée qui engendre à son tour un champ de contraintes de nature compressive en surface.

Il est à remarquer que l'ordre de grandeur des gains calculés est similaire à celui présenté par Torchane et al. [56]. Ces derniers auteurs, avaient d'ailleurs démontré la parfaite similitude et superposition des couches calculées avec celles correspondant à des essais expérimentaux.

Nous avons également tracé les courbes portées sur la figure 2.11 qui traduisent l'évolution des rapports des épaisseurs des nitrures de fer ( $\epsilon$  et  $\gamma'$ ) en fonction de la concentration superficielle en azote imposée en surface. De cette figure, nous pouvons facilement voir que les épaisseurs des phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  sont identiques, pour un titre massique en azote égal à 8,87 % en poids.

Sur la base du tableau 2.4 et d'après la figure 2.11, dans l'intervalle allant de 5,50 à 5,75 % en poids d'azote, les calculs issus du modèle de diffusion et les résultats expérimentaux [56] concordent parfaitement. Cet intervalle correspond à la formation de la couche du nitrure de fer  $\gamma'$  à 843 K.

T (mn)	Concentration superficielle en azote (% en poids)			Epaisseurs des couches ( $\mu\text{m}$ )								
				$\varepsilon+\gamma'$			$\varepsilon$			$\gamma'$		
	Exp.	sim.1	sim.2	exp.	Sim.1	sim.2	exp.	sim.1	sim.2	exp.	sim.1	sim.2
240	9,45	9,50	9,50	20,85	20,76	20,62	12,15	11,82	11,81	8,70	8,94	8,80
240	8,48	8,50	8,50	17,10	17,40	17,54	7,75	7,62	7,59	9,35	9,78	9,95
240	7,90	8,00	7,90	15,71	15,96	15,67	4,60	4,92	4,85	11,1	11,04	10,82
240	5,65	5,65	5,65	--	--	--	--	--	--	9,15	9,36	9,25

Tableau 2.4 Epaisseurs des couches  $\gamma'$  et  $\varepsilon$  pour une concentration superficielle fixe en azote et une durée de traitement donnée.

Avec exp. : résultats expérimentaux obtenus par Torchane et al.[37,56],  
 sim.1 : résultats de simulation obtenus par Torchane et al.[37],  
 sim.2 : résultats de simulation de ce présent travail [58,59].

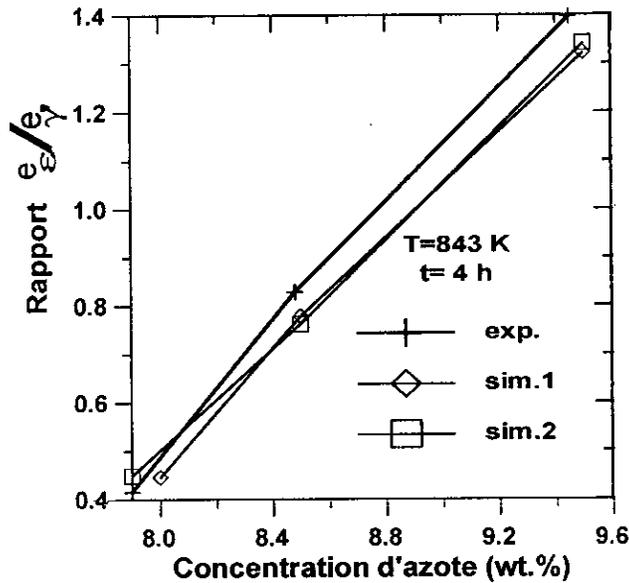


Fig. 2.11 Evolution du rapport des épaisseurs des couches en fonction du titre massique de l'azote.

D'après ce tableau, nous notons qu'il y a une parfaite correspondance entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle de diffusion pour un titre massique de l'azote n'excédant pas 9,50% en poids. Dans l'intervalle de composition compris entre 7,35 et 9,50 % en poids d'azote, le rapport des épaisseurs des phases  $\varepsilon$  et  $\gamma'$ ,  $e_\varepsilon/e_{\gamma'}$ , croît progressivement en fonction du titre massique en azote imposé en surface. Au-delà d'une certaine valeur critique correspondant à 9,50 % en poids de l'azote, les résultats expérimentaux et de simulation présentent un écart considérable. Ce qui est attribué, à notre sens, à certains phénomènes physiques se produisant lors de la nitruration tels que l'effet de la précipitation des nitrures de fer, le durcissement structural et la genèse des contraintes résiduelles de compression [57].

La figure 2.12 représente la variation de la constante de diffusion  $b_{\gamma\alpha}$  en fonction de la température dans le cas de la croissance de la monocouche  $\gamma'$ . Dette cette figure, nous

pouvons affirmer que le processus de diffusion est un phénomène thermiquement activé car cette constante croît linéairement avec la température.

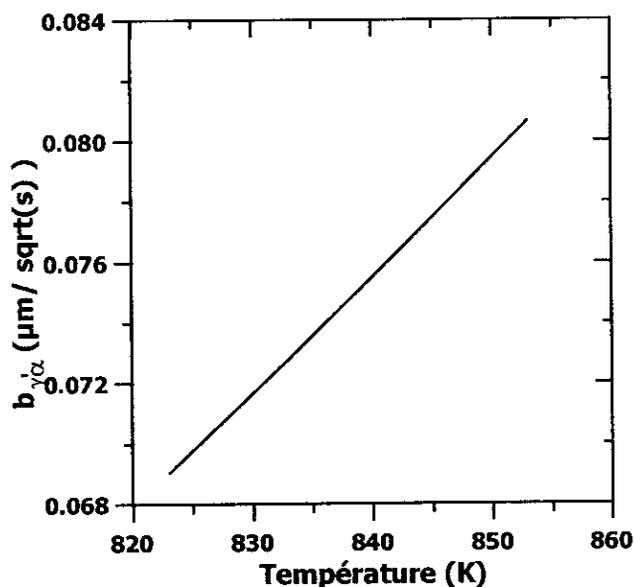


Fig. 2.12 Evolution de la constante de diffusion  $b_{\gamma/\alpha}$  en fonction de la température.

La figure 2.13 permet de suivre le front d'avancement de l'interface ( $\gamma'/\alpha$ ) au cours de la nitruration du fer pur pour un temps de 4 h.

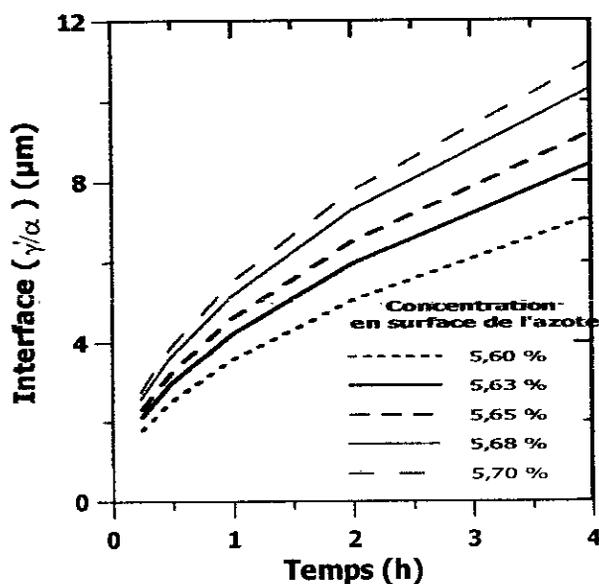


Fig. 2.13 Variation de l'interface ( $\gamma'/\alpha$ ) en fonction de la durée du traitement et pour différentes concentrations superficielles en azote.

A partir de cette courbe, nous observons que la croissance de la monocouche  $\gamma'$  est sensible à une petite variation de la concentration superficielle de l'azote qui est directement liée à la quantité d'azote atomique diffusant en profondeur.

**2.6 Théorie des isothermes d'absorption de l'azote :**

Cette théorie décrit bien la thermodynamique du système binaire Fe-N car elle donne des résultats en conformité avec les prévisions du diagramme expérimental Fe-N. Par exemple, les phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  et présentent des domaines de composition non nuls contrairement aux travaux de Frisk [49] ou Kunze [50] où elles sont considérée comme des phases stœchiométriques ayant des compositions fixes.

Le tableau 2.5 fournit les expressions analytiques, issues de la théorie des isothermes d'absorption d'azote, pour le calcul des compositions des frontières entre différentes phases qui sont :  $(\alpha/\alpha+\gamma')$ ,  $(\alpha+\gamma'/\gamma')$ ,  $(\gamma'/\epsilon+\gamma')$  et  $(\epsilon+\gamma'/\epsilon)$ .

Frontières de phases	T(K)	$\phi$	$y_N^{(\phi)} \left\{ = \frac{[N]}{1-[N]} = N_{Av} \frac{V^{(\phi)}}{n} c_N^{(\phi)} \right\}$
$\alpha/\alpha+\gamma'$	623-863	$\alpha$	$\exp \left\{ -\frac{4541}{T} - 1.32 \right\}$
$\alpha+\gamma'/\gamma'$	623-863	$\gamma'$	$\frac{1}{4} \left\{ 1 - \exp \left\{ -\frac{7558}{T} + 2,978 + \ln \left[ \frac{K_{N,o}^{(\gamma')}}{K_{N,\alpha/\gamma'}} - \frac{K_{N,\alpha/\gamma'}}{K_{N,o}^{(\gamma')}} \right] \right\} \right\}$
$\gamma'/\epsilon+\gamma'$	623-870	$\gamma'$	$\frac{1}{4} \left\{ 1 - \exp \left\{ -\frac{7558}{T} + 2,978 + \ln \left[ \frac{K_{N,o}^{(\gamma')}}{K_{N,\gamma'/\epsilon}} - \frac{K_{N,\gamma'/\epsilon}}{K_{N,o}^{(\gamma')}} \right] \right\} \right\}$
$\epsilon+\gamma'/\epsilon$	623-870	$\epsilon$	$\frac{5,758 \cdot 10^{-2} + 6,621 \cdot 10^{-4} T - 5,345 \cdot 10^{-7} T^2}{0,94242 - 6,621 \cdot 10^{-4} T + 5,345 \cdot 10^{-7} T^2}$

Tableau 2.5 Données utiles pour le calcul de la composition aux frontières de phases.

Dans ces équations, la variation de la composition des frontières de phases s'exprime en terme d'occupation de la fraction en site d'azote,  $y_N^{(\phi)}$  ( $\phi=\alpha,\gamma',\epsilon$ ), dans son propre sous-réseau, en fonction de la température.  $[N]$  est la fraction atomique de l'azote.  $c_N^{(\phi)}$  étant la concentration d'azote donnée en mol/m<sup>3</sup>,  $K_{N,o}^{(\phi)}$  étant le potentiel de référence de la phase  $\phi$  exprimé en Pa<sup>-1/2</sup> (1Pa=318,3 atm<sup>-1/2</sup>), (n) est le nombre de sites d'azote par site de fer,  $N_{av}$  est le nombre d'Avogadro=6,022.10<sup>23</sup> atomes/mole.

les équations ainsi que les valeurs utiles pour le calcul du potentiel niturant de référence  $K_{N,o}^{(\phi)}$  et (n), sont rassemblées dans le tableau 2.6.

Le tableau 2.6 donne les expressions mathématiques nécessaires au calcul du potentiel nitrurant de référence,  $K_{N,o}^{(\phi)}$  ( $\phi = \alpha, \gamma, \varepsilon$ ) exprimé en  $\text{Pa}^{-1/2}$ .

Phase $\phi$	$\log(K_{N,o}^{(\phi)}), \text{ en } \text{Pa}^{-1/2}$	n
$\alpha\text{-Fe}$	$-11,56 + \frac{9096}{T}$	3
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$	$-12,5 + \frac{6,35 \cdot 10^3}{T}$	1
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$	$-4,92 + \frac{3,59 \cdot 10^3}{T}$	1

Tableau 2.6 Données nécessaires au calcul du potentiel nitrurant de référence.

Le tableau 2.7 regroupe les expressions du potentiel de nitruration aux frontières des phases,  $K_{N,\kappa/\omega}$  ( $\kappa, \omega = \alpha, \gamma, \varepsilon$ ) en fonction de l'intervalle de température.

$\kappa/\omega$	T(K)	$\ln r_{N,\kappa/\omega}$
$\alpha\text{-Fe}/\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$	573-863	$\frac{4555}{T} - 12,88$
$\gamma\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}/\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$	623-900	$-9,63 + \sqrt{\frac{60536}{T} - 56,85}$

Tableau 2.7 Données utiles pour la construction du diagramme de Lehrer.

Ces dernières permettent de tracer le diagramme de Lehrer, suivant une échelle semi-logarithmique, qui fixe le choix du potentiel nitrurant à utiliser en vue de favoriser

l'apparition ou non d'une phase nitrure au détriment d'une autre. Les données utilisées sont tirées de la référence [55].

Le tableau 2.8 englobe les équations décrivant les isothermes d'absorption des phases du système binaire Fe-N en fonction de la fraction en site d'azote,  $y_N^{(\phi)}$  ( $\phi=\alpha,\gamma',\varepsilon$ ), en relation avec le potentiel de nitruration  $K_N$ . Les données utilisées dans ce tableau sont tirées des références [48,54,55].

Phase $\phi$	$y_N^{(\phi)} \left\{ = \frac{[N]}{1-[N]} = N_{Av} \frac{V^{(\phi)}}{n} c_N^{(\phi)} \right\}$
$\alpha / \alpha + \gamma'$	$\frac{K_N}{K_{N,o}^{(\alpha)}}$
$\alpha + \gamma' / \gamma'$	$\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \exp\left(2,98 - \frac{7,56 \cdot 10^3}{T}\right) \cdot \left\{ \frac{K_{N,o}^{(\gamma')}}{K_N} - \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\gamma')}} \right\}$
$\gamma' / \varepsilon + \gamma'$	$\frac{1}{2} - 65,910^{-3} \exp\left\{-2,57 \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\varepsilon)}}\right\} - 95,3 \cdot 10^{-3} \exp\left\{-26,9 \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\varepsilon)}}\right\}$

Tableau 2.8 Expressions des isothermes d'absorption en fonction de la fraction en site de l'azote.

Le tableau 2.9 regroupe les expressions du coefficient effectif de diffusion de l'azote  $< D_N^{(\phi)} >$  dans la phase ( $\phi$ ) ainsi que le coefficient intrinsèque de diffusion  $D_N^{(\phi)}$ .

$f^{(\phi)}$  étant le facteur thermodynamique de la phase  $\phi$  intégré sur le domaine de composition de la sous couche considérée. La constante  $K^{(\gamma')}$  dépend de la température suivant l'équation :

$$\ln(K^{(\gamma')}) = -\frac{7758}{T} + 2,978 \tag{2.9}$$

La température T est donnée en Kelvin, R est la constante universelle des gaz parfaits égale à 8,3145 J/ K.mole. Les données contenues dans ce tableau sont prises des références[48,54,55].

En fonction de la température, il est possible de calculer les compositions des interfaces de phases ainsi que les valeurs des coefficients effectifs de diffusions. Ces valeurs sont ensuite introduites dans le programme de calcul en vue d'estimer les constantes de diffusion.

Phase $\phi$	$\langle D_N^{(\phi)} \rangle$	$f^{(\phi)}$	$\ln D_N^{(\phi)*}$  ( $D_N^{(\phi)*}$ cm <sup>2</sup> /s)
$\alpha$	$D_N^{(\alpha)*}$	-	$(-\frac{9979}{T} + \frac{9979}{T^2} - 4,485)$
$\gamma'$	$\frac{1}{(y_{N,s/\gamma'} - y_{N,s/\alpha})} f^{(\gamma')} D_N^{(\gamma')*}$	$\ln \frac{K_N}{K_{N,\alpha/\gamma'}} +$ $K^{(\gamma')} \left[ \frac{K_N - K_{N,\alpha/\gamma'}}{K_{N,o}^{(\gamma')}} + \right.$ $\left. K_{N,o}^{(\gamma')} \left( \frac{1}{K_N} - \frac{1}{K_{N,\alpha/\gamma'}} \right) \right]$	$\frac{-91,4 \cdot 10^3}{RT} - 2$
$\varepsilon$	$\frac{1}{(y_{N,s/\varepsilon} - y_{N,\varepsilon/\gamma'})} f^{(\varepsilon)} D_N^{(\varepsilon)*}$	$-6,18 \cdot ((y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)})^2 - (y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})^2)$ $+ 31,7 \cdot ((y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)})^3 - (y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})^3)$	$\frac{-119,10^3}{RT} - 16,4$

Tableau 2.9 Données numériques pour le calcul des coefficients de diffusion de l'azote dans chaque phase.

Le tableau 2.10 regroupe les données numériques obtenues, à partir de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote. Ces isothermes ont servi à déterminer les épaisseurs des

couches nitrurées en fonction de la durée de traitement , pour une température de 843 K et une concentration superficielle d'azote égale à 8,50 % en poids.

$C_N^S$ (% en poids)	8,50
$(\alpha / \gamma')$ (% en poids)	0,09
$(\gamma' / \alpha)$ (% en poids)	5,71
$(\gamma' / \epsilon)$ (% en poids)	5,86
$(\epsilon / \gamma')$ (% en poids)	7,16
$D_N^\alpha$ ( $\mu\text{m}^2 / \text{s}$ )	8,266
$D_N^{\gamma'}$ ( $\mu\text{m}^2 / \text{s}$ )	0,2126
$D_N^\epsilon$ ( $\mu\text{m}^2 / \text{s}$ )	0,02205

Tableau 2.10 Données pratiques utilisées dans le modèle de diffusion.

D'après le tableau (2.11), nous constatons un petit écart qui n'est pas important entre les résultats expérimentaux obtenus par Torchane et al. [56] et ceux issus de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote.

t (mn)	$C_N^S$ (% en poids)		Epaisseurs ( $\mu\text{m}$ )					
			$\epsilon + \gamma'$		$\epsilon$		$\gamma'$	
	exp.	sim.						
240	9,45	9,50	20,85	17,78	12,51	11,09	8,70	6,71
240	8,48	8,50	17,10	14,37	7,75	6,56	9,35	7,81
240	7,90	8,00	15,71	12,71	4,60	4,20	11,10	8,51
45	9,52	9,50	9,50	7,70	5,50	4,80	4,00	2,90
5	9,80	10,50	2,70	2,56	--	1,60	--	0,96

Tableau 2.11 Comparaison entre les résultats expérimentaux (exp.) [56] et ceux obtenus par simulation (sim.) à l'aide des données de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote [48,54,55] concernant la détermination des épaisseurs des couches nitrurées.

Ceci est attribué au fait que la concentration superficielle d'azote, imposée en surface, n'est pas rigoureusement constante pendant une expérience de nitruration et que le coefficient de diffusion de l'azote dans la phase  $\gamma'$  est pris indépendamment du titre massique d'azote.

Ainsi, nous pouvons affirmer que les résultats du modèle de diffusion sont en accord avec ceux donnés par l'expérience.

## 2.7 Etude du phénomène de diffusion dans un acier faiblement allié :

Bien que la nitruration soit utilisée à l'échelle industrielle, il existe peu de modèles mathématiques capables de simuler la distribution du profil d'azote à travers la couche nitrurée.

L'effet combiné du phénomène de diffusion et de la précipitation des nitrures métalliques rend la tâche de la modélisation du processus diffusionnel plus difficile.

Sun et al. [42] ont développé un modèle mathématique dans lequel ils ont couplé la précipitation des nitrures avec la diffusion en considérant que la formation du nitrure  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N dans la couche de combinaison, ce modèle est aussi applicable à la nitruration par plasma qu'à la nitruration gazeuse. Il est à noter que ce modèle n'est valable que pour les aciers faiblement alliés.

Récemment, un autre modèle tenant compte de ce couplage a été développé par Fortunier et al. [60], il a été incorporé dans le code commercial sous le nom de SYSWELD [61] qui est utilisé pour la simulation numérique des traitements thermo-chimiques tels que la nitruration et la cémentation.

### 2.7.1 Hypothèses simplificatrices :

La nitruration étant un processus dont la durée du traitement peut être importante. Les nitrures de fer peuvent être prédits dans les cas du fer pur ou l'acier à partir de l'exploitation du diagramme d'équilibre binaire Fe-N. Il est donc à utiliser pour la détermination des concentrations d'équilibre aux interfaces des phases formées. La deuxième simplification réside dans le fait que les coefficients de diffusion de l'azote dans les divers nitrures sont pris indépendamment de la concentration de l'azote car il n'y a pas assez de données disponibles dans la littérature.

Une autre hypothèse concerne la précipitation des nitrures métalliques dans la zone de diffusion. Ils sont considérés comme des phases stœchiométriques et stables par passage suivant une séquence de précipitation intermédiaire.

Une dernière hypothèse est que l'équilibre thermodynamique est atteint à chaque point du matériau et que les éléments d'alliage sont à l'état libre et dissous dans la ferrite.

L'interaction entre les éléments d'alliage et le carbone ou l'azote n'étant pas prise en considération. En réalité, le carbone forme des carbures dans l'acier. Cependant dans les aciers faiblement alliés, il y a dissolution de ces carbures au détriment des nitrures au cours de la nitruration.

## 2.8 Modèle de diffusion de Sun et al.:

Le transfert de l'azote à partir de l'atmosphère nitrurante crée un gradient de concentration qui représente la force motrice du processus diffusionnel. La diffusion de l'azote obéit bien aux lois de Fick, c'est à dire.

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x,t)}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

où  $N(x,t)$  est l'azote en solution à une profondeur  $x$  et un temps  $t$ ,  $D$  est le coefficient de diffusion de l'azote dans la ferrite.

L'équation (1) doit satisfaire certaines conditions limites qui sont:

$$-D \frac{\partial N(x,t < t_1)}{\partial x} \Big|_{x=0} = k[N_g - N(x=0,t)] \quad (2.11)$$

pour  $t < t_1$  et  $x=0$ .

$t_1$  : temps requis pour la formation de la couche de combinaison constituée uniquement de la phase  $\gamma'$ .

$k$  est le coefficient de transfert de masse de l'azote de la phase gazeuse vers la surface.

En général,  $k$  est de l'ordre de grandeur de  $10^{-8}$  à  $4.10^{-8}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Il dépend de la température et du potentiel nitrurant  $K_N$  [44]. Dans notre cas, les formules données par Grabke [62] ont été utilisées :

$$k = 10^{-4} p_{H_2} \exp(-64224/RT) \text{ pour } p_{H_2} < 0.3 \text{ atm,}$$

$$k = 10^{-4} p_{H_2}^{1.5} \exp(-46024/RT) \text{ pour } 0.3 < p_{H_2} < 1.0 \text{ atm et } R = 8.32 \text{ J/mole.K}$$

Au centre du domaine d'épaisseur  $2h$ , le flux d'azote est nul, c'est à dire.

$$\frac{\partial N(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (2.12)$$

En considérant que la concentration initiale d'azote est  $N_0$  avec

$$N(x,t = 0) = N_0 \quad (2.13)$$

### 2.8.1 Réactions chimiques en surface :

Une fois que l'azote en équilibre avec la ferrite atteint la limite de solubilité, il y a apparition de la phase  $\gamma'$ . Une nouvelle interface (couche de combinaison / zone de diffusion) prend alors naissance à travers laquelle le bilan massique de l'azote est conservé et qui s'exprime par l'équation (2.14):

$$D' \frac{\partial N'(x,t > t_1)}{\partial x} \Big|_{x=0} \cdot \rho' - D \frac{\partial N(x,t > t_1)}{\partial x} \Big|_{x=0} \cdot \rho = (N_{\gamma'/\alpha} \cdot \rho' - N_{\alpha/\gamma'} \cdot \rho) \cdot \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (2.14)$$

où  $D'$  et  $N'$  sont le coefficients de diffusion et la concentration d'azote dans la phase  $\gamma'$  respectivement,  $\rho'$  la masse volumique de la phase  $\gamma'$  et  $\rho$  celle de la ferrite,  $N_{\gamma'/\alpha}$  est la limite de solubilité supérieure à l'interface  $\gamma'/\alpha$  tandis que  $N_{\alpha/\gamma'}$  est la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite.  $\frac{\partial \xi}{\partial t}$  est la vitesse de croissance de la couche de combinaison.

$$\text{Avec } N(x=0, t \geq t_1) = N_{\alpha/\gamma'} \text{ pour } t \geq t_1 \text{ et } x=0 \quad (2.15)$$

Le critère de formation de la couche de combinaison est le suivant :

$$N(x=0, t = t_1) = N_{\alpha/\gamma'} \quad (2.16)$$

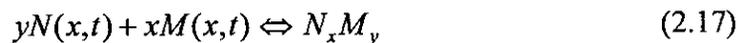
Il est clair que l'équation (2.10) doit satisfaire l'équation (2.15) après le temps  $t_1$ .

Le système d'équations de (2.10) à (2.16) constitue le modèle de diffusion applicable aux aciers faiblement alliés.

### 2.8.2 Thermodynamique de la précipitation des nitrures métalliques:

La précipitation des nitrures au cours de la nitruration est un processus thermodynamique. Les données thermodynamiques peuvent être utilisées pour la prédiction de la précipitation des nitrures dans les aciers contenant plus d'un élément d'alliage. Le premier nitrure métallique à être formé est celui dont l'affinité par rapport à l'azote est grande.

La formation du nitrure métallique  $M_xN_y$  en équilibre avec la ferrite est décrite par la réaction suivante:



où  $N(x,t)$  et  $M(x,t)$  sont les quantités dissoutes de l'azote et l'élément d'alliage en solution. La constante d'équilibre de la réaction chimique (2.17) est donnée par l'équation (2.18):

$$K_e = \frac{1}{[a_N]^y [a_M]^x} \quad (2.18)$$

où  $[a_N]$  et  $[a_M]$  sont les activités de l'azote et de l'élément d'alliage dans la ferrite. Dans le cas des aciers faiblement alliés, la loi de Henry est applicable. Par conséquent ces activités seront égales aux valeurs des concentrations.

Le produit de solubilité de ce nitrure s'exprime donc par l'équation (2.19):

$$K_{M_xN_y} = \frac{1}{K_e} = [N(x,t)]^y \cdot [M(x,t)]^x \quad (2.19)$$

Durant le processus de nitruration, la précipitation des nitrures a lieu à un temps  $t$  et une profondeur  $x$  au sein de la zone de diffusion quand l'inégalité suivante est satisfaite:

$$[N(x,t)]^y \cdot [M(x,t)]^x > K_{M_xN_y} \quad (2.20)$$

### 2.8.3 Calcul de l'azote résiduel et de l'élément d'alliage contenus dans la ferrite:

Dans le cas des aciers contenant les éléments nitrurigènes, la précipitation d'un nitrure donné est possible si l'inégalité (2.20) est satisfaite pour un temps  $t$  et une profondeur  $x$ . Une partie de l'azote diffusant se combine avec une certaine quantité de l'élément d'alliage pour former le nitrure correspondant, l'azote résiduel et l'élément d'alliage en solution doivent être en équilibre avec ce nitrure précipité.

Après précipitation, l'équation (2.19) doit être toujours satisfaite. Pour certains éléments nitrurigènes tels que Ti, V, Al et Cr qui forment d'ailleurs des nitrures stables, l'équation (2.21) doit être également respectée après précipitation :

$$M(x,t).N(x,t) = K_{MN} \quad (2.21)$$

$M'$  et  $N'$  sont les concentrations de l'élément d'alliage et de l'azote avant précipitation, respectivement.

$N^p$  étant la quantité d'azote qui se combine à l'élément d'alliage requise pour la formation du nitrure MN et  $N^r$  est la teneur d'azote résiduelle après précipitation.

L'équation (2.22) doit être aussi satisfaite :

$$(M' - \beta.N^p).(N' - N^p) = K_{MN} \quad (2.22)$$

où  $\beta$  est le rapport des masses molaires de l'azote par rapport au métal M.

La quantité de l'azote résiduelle après précipitation se calcule d'après l'équation (2.23) donnée ci dessous :

$$N^r = N' - N^p$$

$$\text{avec } N^p = \frac{N' + M' / \beta - \sqrt{(N' + \frac{M'}{\beta})^2 - 4(\frac{N'M' - K_{MN}}{\beta})}}{2} \quad (2.23)$$

La teneur résiduelle de l'élément d'alliage M est donnée par :

$$M^r = K_{MN} / N^r \quad (2.24)$$

Dans les aciers commerciaux, il existe plus d'un élément d'alliage. C'est pourquoi on définit le rapport ( $u$ ) donné par l'équation (2.25), qui permet de déterminer la séquence des précipités stables pouvant être formés :

$$u = M(x,t)_i . N(x,t) / K_{MN}^i \quad (2.25)$$

où  $M(x,t)_i$  est la concentration de l'élément d'alliage en solution et  $K_{MN}^i$  est le produit de solubilité du nitrure correspondant.

#### 2.8.4 Méthode de résolution de l'équation de diffusion:

La seconde loi de Fick ne peut être résolue que numériquement en utilisant un schéma aux différences finies explicite. le domaine est discrétisé en  $m$  pas spatiaux et  $n$  pas temporels. Au pas de temps  $j$ , la diffusion de l'azote est calculée à chaque profondeur et avant de procéder au calcul pour le pas de temps  $(j+1)$ . L'inégalité (2.20) pourra juger quel est le précipité qui doit être formé résultant de la diffusion de l'azote au pas de temps  $(j)$ .

Si l'équation (2.20) est vérifiée pour plus d'un élément d'alliage, l'équation (2.25) sera donc utilisée pour déterminer la séquence possible de précipitation. Une partie équivalente de l'azote et de l'élément se combinent pour former les nitrures correspondants. Les teneurs résiduelles de ces deux éléments seront en équilibre thermodynamique avec ces nitrures. L'azote restant en solution peut être calculé par l'équation (2.23), supposé assez suffisant pour assurer une diffusion ultérieure au pas temporel  $(j+1)$ .

A la surface de la pièce à nitrurer, L'équation (2.16) permet de se prononcer s'il y a formation de la couche de combinaison après la formation des nitrures au pas de temps  $j$ .

L'équation (2.14) permet de calculer l'épaisseur de la couche de combinaison par la méthode des différences finies. Le temps d'incubation est déterminé quand la phase  $\gamma'$  se forme en premier à la surface et cela lorsque l'équation (2.16) est satisfaite.

La procédure de calcul est répétée jusqu'à ce le temps global soit égal à  $n\Delta t$ . Ce qui donne accès à la détermination du profil de concentration de l'azote à travers la profondeur affectée par le traitement de nitruration.

#### 2.9 Confrontation du modèle de diffusion aux résultats expérimentaux:

Nous avons utilisé un code de calcul [42] dont le schéma algorithmique est illustré dans la figure 2.14. Ce code a été développé par l'équipe of Surface Engineering de l'Université de Birmingham pour simuler les profils de diffusion d'azote théoriques obtenues sur l'acier 32CrMoV13 nitruré à 520°C pour un potentiel nitrurant de  $0,88 \text{ atm}^{-1/2}$  et un temps de traitement variant entre 4 et 55 h.

Ces paramètres choisis permettent de reproduire les conditions industrielles du traitement de nitruration. Il est à mentionner que le potentiel imposé permet uniquement l'obtention de la phase  $\gamma'$  en surface, ce qui nous offre la possibilité d'exploiter ce modèle de diffusion qui prend en compte que la formation d'une couche de combinaison monphasée.

Ce modèle de diffusion a été par conséquent validé par les résultats expérimentaux fournis par Dulcy et al. [63]. Les profils expérimentaux de diffusion de l'azote dans l'acier 32CrMoV13 traité à 520 °C avec un potentiel nitrurant de valeur  $0,88 \text{ atm}^{-1/2}$ , en vue de favoriser la formation de la configuration microstructurale (couche  $\gamma'$  + zone de diffusion) ont été déterminés au moyen de la microsonde électronique de Castaing. Ce type d'acier de nitruration s'emploie pour la réalisation d'engrenages (réducteurs d'hélicoptères). Ces auteurs ont fait varier le temps de traitement afin d'optimiser les caractéristiques d'emploi de cet acier.

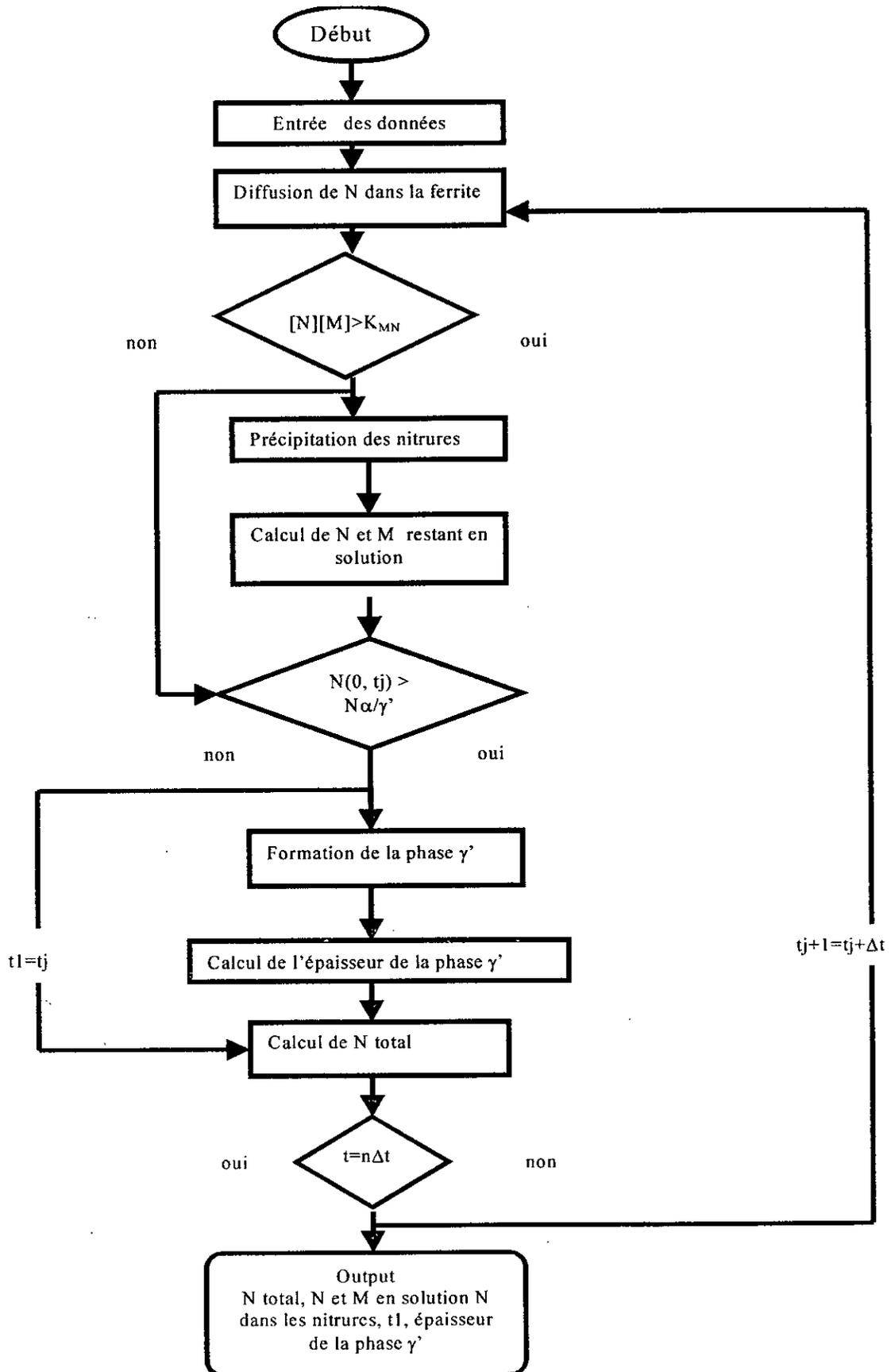


Figure 2.14 Organigramme de calcul permettant la détermination du profil de l'azote[42].

Le tableau 2.11 regroupe d'ailleurs les différentes épaisseurs mesurées et relatives à la zone nitrurée en dépendance du temps. A partir de ces données, nous remarquons que l'étendue de la zone nitrurée croît avec la durée du traitement.

Acier 32CrMoV13 nitruré à 520°C pour $K_N = 0,88 \text{ atm}^{-1/2}$					
Temps de traitement (h)	4	15	30	46	55
Zone nitrurée ( $\mu\text{m}$ )	230	300	350	385	435

Tableau 2.11 Evolution de la couche nitrurée en fonction du temps.

Une remarque peut être faite et que contrairement au système binaire Fe-N, la relation donnant l'activité de l'azote en phase  $\gamma'$  en fonction de la température, de la concentration en azote et des éléments d'alliage (chrome, molybdène, vanadium, carbone), n'est pas connue.

En conséquence, il est nécessaire de déterminer expérimentalement le domaine d'existence de la phase  $\gamma'$ , en fonction du potentiel nitrurant correspondant à une température donnée, pour pouvoir étudier la cinétique de croissance de cette même couche dans le cas de l'acier 32CrMoV13.

Les figures 2.15 à 2.19 donnent une comparaison entre les profils expérimentaux de l'azote par Dulcy et [63] et ceux prédits par le modèle. Une bonne concordance a été obtenue entre la théorie et les résultats expérimentaux.

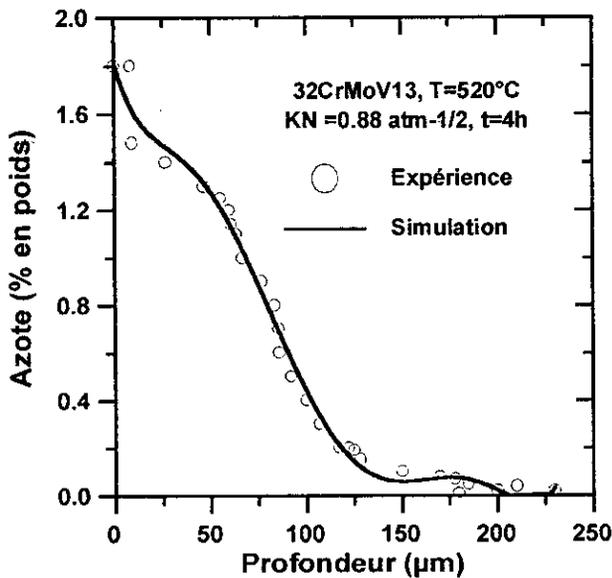


Fig.2. 15 Profil expérimental et simulé diffusion de l'azote pour t= 4 h.

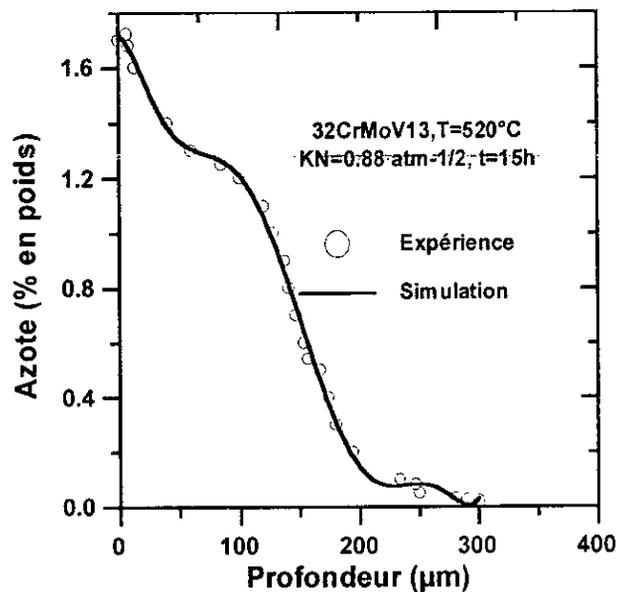


Fig. 2.16 Profil expérimental et simulé de la diffusion de l'azote pour t= 15 h.

D'après Dulcy et al.[63], et pour un potentiel nitrurant de  $0.88 \text{ atm}^{-1/2}$ , la valeur de la concentration en azote à l'interface  $\alpha/\gamma'$  est fixée au cours du temps à une valeur d'environ 1,60 % N en poids pour des durées de traitement comprises entre 4 et 55 h, dans le cas du fer pur nitruré dans les mêmes conditions, elle est de valeur égale à 5.70 % en poids à 520°C.

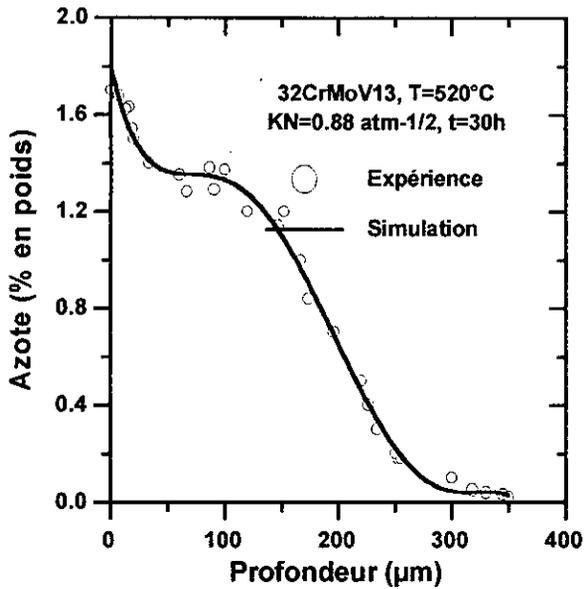


Fig. 2.17 Profil expérimental et simulé de la diffusion de l'azote pour t=30 h.

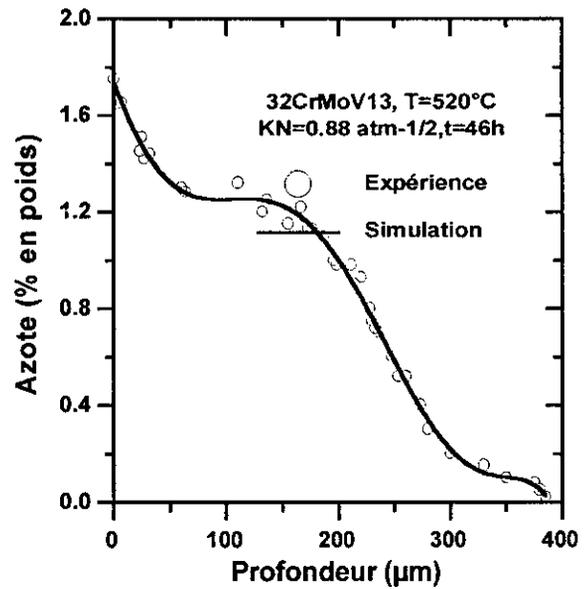


Fig. 2.18 Profil expérimental et simulé de la diffusion de l'azote pour t= 46 h.

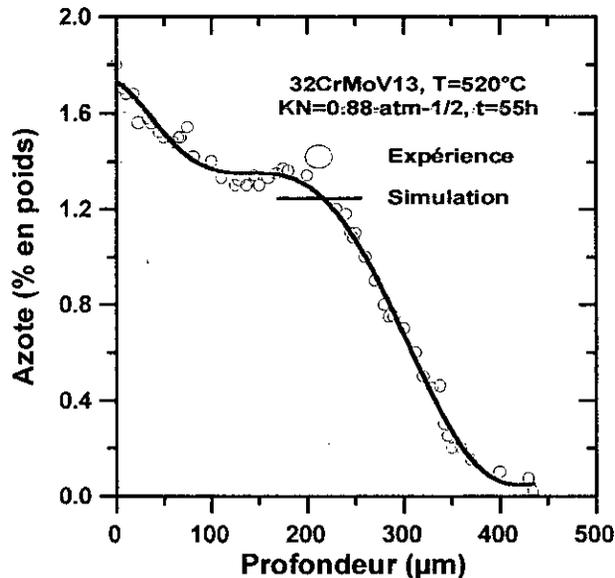


Fig. 2.19 Profils expérimental et simulé de la diffusion de l'azote pour t=55 h.

## TROISIEME CHAPITRE

### Analyse thermodynamique des phases

### 3.1 Introduction :

L'application des lois de la thermodynamique constitue un outil de prédiction de la formation des phases à l'état solide.

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

Les transformations de phases se rattachant au traitement de nitruration obéissent également aux lois de la thermodynamique. Cependant, les configurations possibles en fonction des paramètres de traitement pour un acier nitruré sont trop nombreuses pour qu'elles soient entièrement étudiées et optimisées par l'expérimentation. Une modélisation thermodynamique s'impose dans ces conditions pour établir une présélection de configurations possibles.

Les principes théoriques de la modélisation thermodynamique ont été décrits dans les travaux de Hillert et al. [51] sur les solutions régulières et les phases stœchiométriques.

Une phase stœchiométrique peut usuellement être considérée comme composée de deux sous-réseaux dont les sites de chacun sont occupés par certains éléments. Il sera toutefois toujours possible de dissoudre une certaine quantité d'un nouvel élément en substitution à l'un ou l'autre des éléments.

Dans l'une de ses plus récentes études, Hillert a généralisé les principes de la modélisation thermodynamique [64]. Des informations sont données par cette approche sur la dépendance en température, les effets du magnétisme, les substances stœchiométriques, les phases cristallines en sous-réseaux, les solutions interstitielles, la phase gazeuse,... etc.

### 3.2 Le modèle thermodynamique de Hillert :

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

$$G = G_{ref} + G_{ex} + G_{idéal} + G_{mgn}. \quad (3.1)$$

Dans quelques cas, on y ajoute une énergie d'ordre [65].

#### 3.2.1 La notion de fraction de site :

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

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

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

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

$$x_i = \frac{\eta_i}{\eta_M + \eta_N + \eta_I + \eta_J}, \quad i = M, N, I, J \quad (3.2)$$

avec 
$$\sum X_i = 1 \quad (3.3)$$

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

$$y_M = \frac{\eta_M}{\eta_M + \eta_N} \quad \text{et} \quad y_N = \frac{\eta_N}{\eta_M + \eta_N} \quad (3.4)$$

$$y_I = \frac{\eta_I}{\eta_I + \eta_J} \quad \text{et} \quad y_J = \frac{\eta_J}{\eta_I + \eta_J} \quad (3.5)$$

avec 
$$y_M + y_N = 1 \quad \text{et} \quad y_I + y_J = 1 \quad (3.6)$$

En utilisant les relations (3.1), (3.2), (3.3), (3.4), (3.5) et (3.6), on aboutit aux formules suivantes :

$$y_M = \frac{X_M}{1 - (X_I + X_J)}, \quad y_N = 1 - y_M \quad (3.7)$$

$$y_I = \frac{aX_I}{c[1 - (X_I + X_J)]}, \quad y_J = 1 - y_I \quad (3.8)$$

### 3.2.2 Calcul des différentes contributions à l'énergie de Gibbs :

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

$$G_{\text{ref}} = \sum_M \sum_I y_M y_I G_{M,I}^0 \quad (3.9)$$

$G_{M,I}^0$  : énergie libre de la substance de référence M : (I ou M) représente un atome du premier sous-réseau et I un atome du second sous-réseau.

$y_M, y_I$  : fractions de sites respectivement de l'atome M et de l'atome I.

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

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

$$G_{idéal} = a.R.T.(y_M \ln(y_M)) + c.R.T.\ln(\sum_I y_I \ln(y_I)) \quad (3.10)$$

Cette expression est inspirée des travaux de Temkin [66] relatifs au calcul de l'entropie de mélange des solutions ioniques.

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

$$G_{ex} = \sum_M \sum_I \sum_{J>I} y_M y_I y_J L_{M,I,J} + \sum_M \sum_{N>M} \sum_I y_M y_N y_I L_{M,N,I} \quad (3.11)$$

D'après Hillert et al. [51], en supposant une configuration d'une solution régulière, l'énergie d'excès peut s'écrire comme suit:

$$G_{ex} = \sum x_I x_J . K_{IJ} \quad (3.12)$$

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

Les paramètres d'interaction L peuvent être dépendants de la composition suivant le polynôme de Redlich-Kister [67]. En général, on se contente de la forme :

$$L = a + b.T + c.T.\ln(T) \quad (3.13)$$

a, b et c : paramètres déduits des mesures expérimentales.

### 3.3 Evaluation de la contribution magnétique:

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

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

Chaque matériau est caractérisé par sa susceptibilité magnétique, son aimantation et l'orientation de ses moments magnétiques [68] et à chaque état ou chaque transformation magnétique, on associe une énergie magnétique  $G_{mgn}$ .

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

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

$$G_{\text{mgn}} = RT \ln (\beta + 1) f(\tau) \quad \text{avec} \quad \tau = T/T_c \quad (3.14)$$

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

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

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

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

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

$$\text{Avec } A = (518/1125) + (11692/15975)(1/p - 1). \quad (3.15)$$

Ces équations ont été établies par Hillert et al. [69] à partir d'une expression de la capacité calorifique magnétique  $C_p^{\text{mg}}$  proposée par Inden [70]. La valeur de  $p$  dépend de la structure cristalline. Elle est égale à 0,28 pour les structures cubiques à faces centrées et hexagonales compactes et à 0,40 pour les structures cubiques centrées.

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

$$T_c(x) = \sum_i x_i T_{ic} + T_c(\text{ex}).$$

$$\beta(x) = \sum_i x_i \beta_i + \beta^{\text{ex}} \quad (3.16)$$

### **3.4 Application du concept de la solution régulière à un système polyconstitué:**

Pour notre étude thermodynamique, on se place dans le cas d'une solution infiniment diluée car la proportion de chaque soluté dans la solution est très faible par rapport à celle du solvant. Ce qui justifie l'application du modèle de la solution régulière, pour notre système. Du fait des interactions entre solutés, afin de décrire la réalité thermodynamique du système, un développement en série de Taylor a été effectué et on a ainsi défini les coefficients d'interaction de Wagner.

#### **3.4.1 Définition des coefficients d'interaction de Wagner:**

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

$$\ln \gamma_i^{(2)} = \ln \gamma_i^{(2)\infty} + \sum_{j=2}^N x_j \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{(2)}}{\partial x_j} \right)_{\infty} + \dots \quad (3.17)$$

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

$$\ln \gamma_i^{(2)} = \ln \gamma_i^{(2)\infty} + \sum_{j=2}^N x_j \varepsilon_i^j + \dots \quad (3.18)$$

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

où:  $\varepsilon_i^j$  : est le coefficient d'interaction de Wagner.

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

### **3.5 Application du modèle thermodynamique de la solution régulière :**

Pour étudier la stabilité des phases rencontrées au cours de la nitruration des aciers au chrome, molybdène et vanadium (Cr-Mo-V), nous avons discrétisé le système polyconstitué de l'acier de référence 32CrMoV13, en considérant le système binaire de base Fe-N ainsi que les systèmes ternaires suivants:

Fe-Cr-N, Fe-Mo-N, Fe-V-N, Fe-Cr-C et Fe-C-N

Chaque système ternaire a fait l'objet d'une analyse thermodynamique plus détaillée des phases-correspondantes en adoptant la configuration de deux sous-réseaux et en supposant que les solutions solides formées restent régulières tout le long des transformations de phase.

Nous avons utilisé les données thermodynamiques disponibles sur la banque de données internationale du logiciel **THERMODYNAMICS** actualisées à janvier 1998 et ce, pour certains systèmes étudiés. Cependant, le choix de certaines données manquantes sur cette base de données à été fait à la lumière des travaux de certains auteurs pionniers de la modélisation thermodynamique, notamment Frisk [49,71], particulièrement pour les systèmes d'équilibre binaires Fe-V et Fe-Mo. Signalons tout de même que des écarts remarquables sont observés entre certaines données de ces auteurs, ce qui rend la tâche délicate.

### **3.6 Présentation des phases étudiées :**

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

### 3.6.1 La nitroferrite (Fe-X)<sub>3</sub>N :

Elle est surnommée la phase alpha. Les atomes de fer forment un réseau cubique centré pour lequel les sites octaédriques situés au centre des arêtes du cube et au centre de chaque face sont occupés par les atomes d'azote. Il nous est donc facile de tirer les coefficients stœchiométriques relatifs à cette maille : 3 sites d'azote pour chaque atome de fer (fer ou atome en substitution).

### 3.6.2 La phase austénitique (γ):

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

### 3.6.3 Le nitrure gamma prime (γ') :

De formule parfaitement stœchiométrique Fe<sub>4</sub>N et de structure cubique à faces centrées où l'azote occupe le site octaédrique du centre du cube. Cela nous amène à attribuer les coefficients stœchiométriques 4 et 1 respectivement pour le premier et le second sous-réseau.

### 3.6.4 Le nitrure epsilon (ε) :

De formule Fe<sub>2,3</sub>N cristallisant dans le système hexagonal compact dans lequel les sites octaédriques sont occupés par l'azote. La banque des données thermodynamiques du logiciel THERMODYNAMICS attribue les coefficients stœchiométriques 1 et 0.5 au premier et au deuxième sous-réseau respectivement.

### 3.6.5 Autres nitrures :

En plus de ces phases et nitrures communs, nous avons étudié le nitrure CrN avec les coefficients stœchiométriques 1 et 1 dans le système Fe-Cr-N, les nitrures MoN (coefficients stœchiométriques 1 et 1) et Mo<sub>2</sub>N (coefficients stœchiométriques 2 et 1) dans le système Fe-Mo-N, et les nitrures VN et V<sub>2</sub>N dans le ternaire Fe-V-N avec des coefficients stœchiométriques respectifs 1 et 1 pour VN, 2 et 1 pour V<sub>2</sub>N. Ces coefficients sont ceux adoptés dans la banque de données du logiciel THERMODYNAMICS et correspondent à ceux proposés par la plupart des auteurs.

## 3.7 Procédure du calcul thermodynamique :

En général, l'acier est un système polyconstitué, son étude thermodynamique fait intervenir une base de données très large, comme il est difficile d'étudier directement ce système, il est nécessaire de discrétiser celui-ci en systèmes d'ordre bas pour pouvoir l'analyser thermodynamiquement en commençant par le système binaire de base Fe-N suivi

des systèmes ternaires Fe-Cr-N, Fe-Mo-N et Fe-V-N ainsi que les deux systèmes Fe-C-N et Fe-Cr-C pour voir l'effet du carbone sur la stabilité des phases.

C'est pourquoi nous avons établi des programmes écrits en langage Turbo Pascal qui permettent de calculer pour chaque système :

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

### 3.8 Résultats et interprétations:

#### 3.8.1 Système binaire Fe-N :

Nous avons appliqué le modèle thermodynamique des deux sous-réseaux de Hillert et al. [51] en vue d'étudier la stabilité des nitrures de fer et ce, par utilisation des données thermodynamiques tirées de la référence [49].

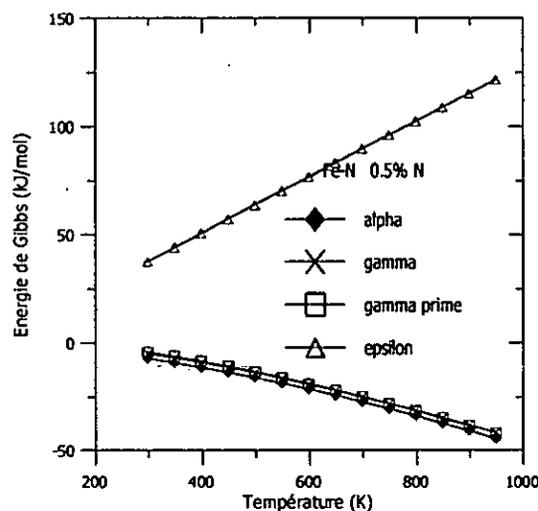


Fig. 3.1 Evolution de l'énergie libre de Gibbs de chaque phase en fonction de la température.

La figure 3.1 montre l'évolution de l'énergie de Gibbs relative à chaque phase en fonction de la température. Nous constatons donc une grande stabilité thermodynamique de la phase  $\gamma'$  par rapport à la phase  $\epsilon$ .

La figure 3.2 illustre la variation de l'énergie libre de Gibbs de chaque phase en fonction du titre massique en azote. Il en ressort que la phase  $\epsilon$  possède une valeur absolue de l'énergie de Gibbs supérieure à celle de la phase  $\gamma'$ , ce qui montre le caractère métastable de la phase  $\epsilon$  du fait d'une importante solubilisation de l'azote dans cette même phase.

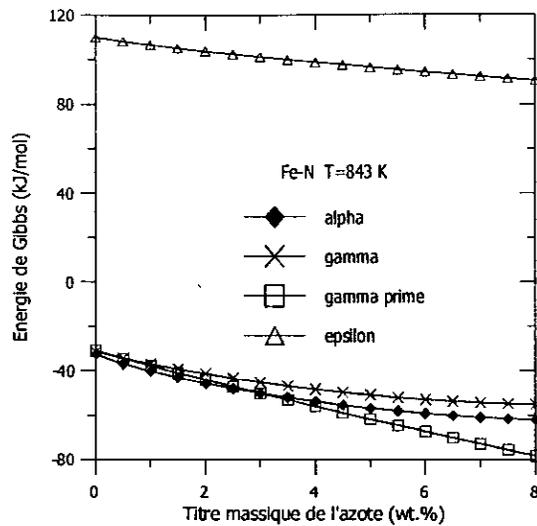


Fig. 3.2 Evolution de l'énergie libre de Gibbs de chaque phase en fonction du titre massique de l'azote.

### 3. 8. 2 Système ternaire Fe-Cr-N :

Les figures 3.3 et 3.4 représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température pour des compositions différentes en chrome de 1 et 3% en poids et à un taux d'azote de 0.5 % N. Nous pouvons bien remarquer que l'énergie de Gibbs de toutes les phases diminue avec l'augmentation de la température à l'exception de celle de la phase CrN.

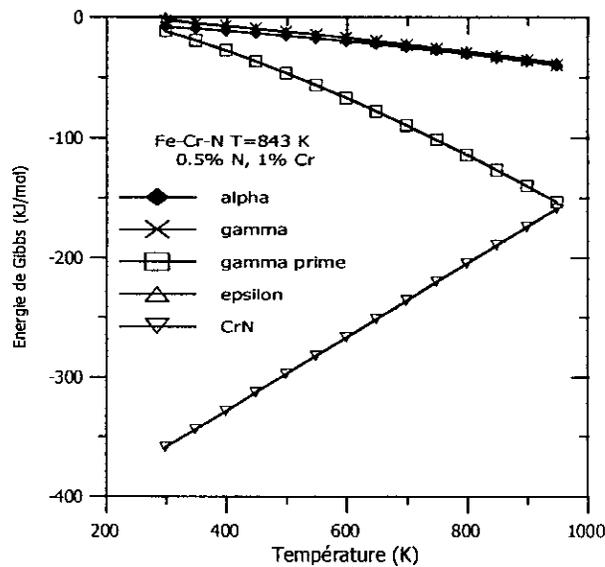


Fig. 3.3 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 1%Cr et 0,5%N.

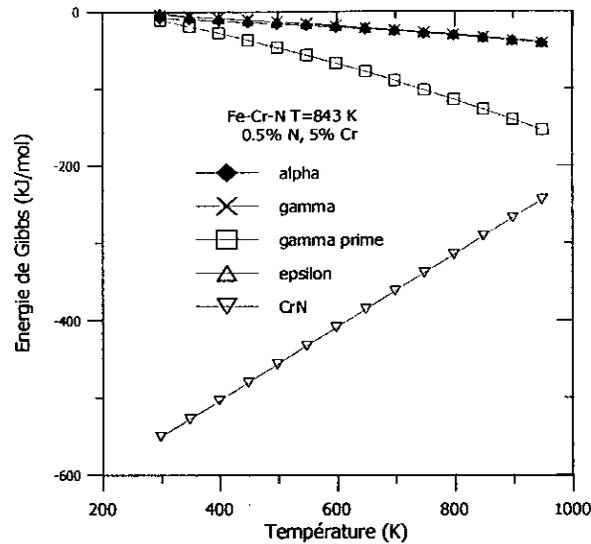


Fig. 3.4 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 5% Cr et 0,5 % N.

Dans la gamme de température choisie ( $T < 1000$  K), l'énergie de Gibbs des différentes phases ne dépasse pas le seuil de  $-45$  kJ/mol sauf celle de la phase  $\gamma'$  qui atteint  $-160$  kJ/mol à 1000 K. De ce fait,  $\gamma'$  est la phase la plus stable, vient par la suite la phase  $\alpha$  dont la stabilité est légèrement grande par rapport aux phases  $\gamma$  et  $\epsilon$  quelle que soit la température tandis que la phase CrN est plus stable que les phases  $\gamma$  et  $\epsilon$  avec un degré de stabilité qui diminue avec l'augmentation de la température. Nos résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Frisk [49].

La figure 3.5 décrit l'évolution de l'énergie de Gibbs des phases pour un titre massique de l'azote égal à 0.1% N et une température de 843 K. A partir de cette figure, nous remarquons que la phase CrN devient plus stable en augmentant le taux de chrome contrairement aux phases pour lesquelles la valeur de l'énergie de Gibbs reste sensiblement constante.

La figure 3.6 traduit l'évolution de l'énergie de Gibbs pour 3% en chrome et une température de 843 K, elle montre que les phases  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\epsilon$  tendent à minimiser leur énergie de Gibbs. La phase  $\gamma'$  possède une énergie de Gibbs qui continue à diminuer pour des teneurs massiques en azote inférieures à 8 % N en poids, mais en dépassant cette valeur, nous observons l'effet inverse.

L'étude de la stabilité de la phase CrN est bien mise en évidence par la figure 3.7 dans laquelle nous remarquons que sa stabilité est d'autant plus grande que le taux de chrome l'est aussi.

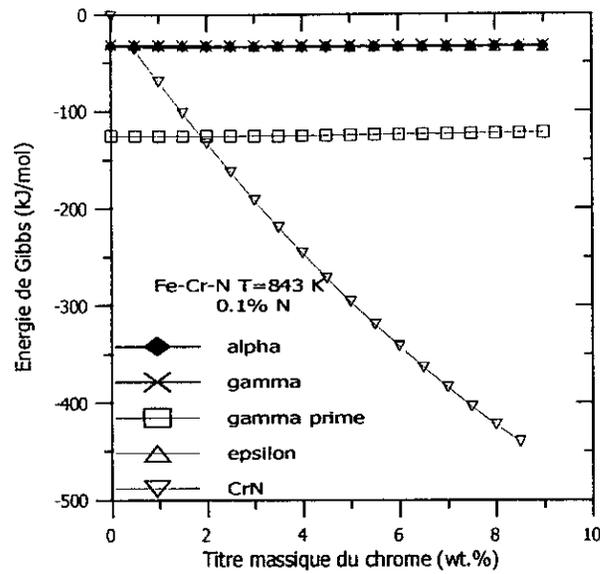


Fig. 3.5 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 0.1% N.

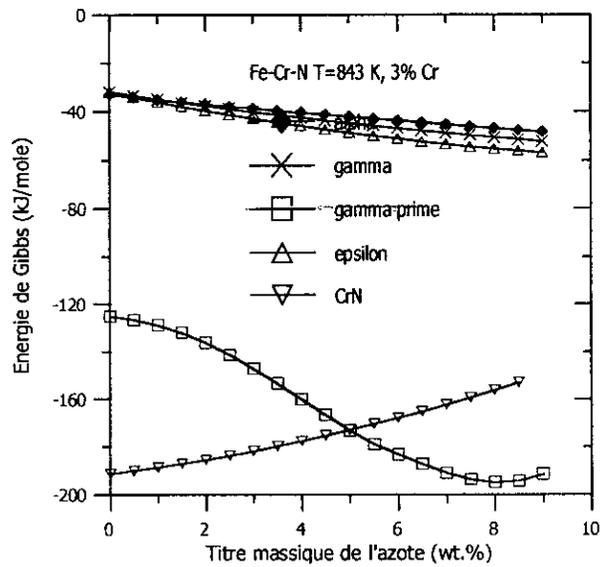


Fig. 3.6 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 3% Cr.

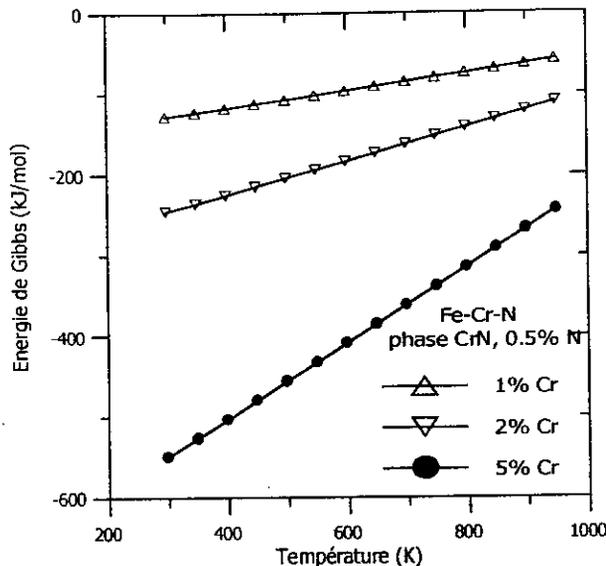


Fig. 3.7 Evolution des énergies de Gibbs de la phase CrN en fonction de la température pour différents titres massiques du chrome et 0.5 % N.

### 3.8.3 Système ternaire Fe-Mo-N :

L'évolution de l'énergie de Gibbs des diverses phases en fonction de la température est représentée sur les figures 3.8 et 3.9. Nous remarquons que la température a le même effet que sur l'énergie de Gibbs des phases du système Fe-Cr-N. L'augmentation de la température conduit à des chutes continues de l'énergie totale de Gibbs et donc une meilleure stabilité thermodynamique est retrouvée vers les hautes températures. Comme dans le système Fe-Cr-N, la phase  $\gamma'$  s'avère la plus stable thermodynamiquement, elle possède une énergie de Gibbs minimale et ce dans toutes les conditions choisies température; taux de-Mo et taux d'azote.

Une remarque peut être faite sur la stabilité des nitrures de molybdène. C'est le nitrure  $\text{Mo}_2\text{N}$  qui s'avère plus stable thermodynamiquement que le  $\text{MoN}$ , représenté sur la figure 3.10 pour 0.05 % N et une température de 843 K.

Les tracés des énergies de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote pour une température de 843 K sont portés sur la figure 3.11 pour 2% Mo. Nous constatons que toutes les phases, à l'exception de la phase  $\gamma'$ , ont une valeur constante de l'énergie de Gibbs quel que soit le taux massique de l'azote. Cependant il demeure toujours que la phase  $\gamma'$  est la plus stable par rapport à ces phases.

Dans l'ensemble, nos résultats sont concordants avec les résultats de la littérature. Il est à signaler que l'augmentation du taux de Mo conduit à des instabilités de certaines phases et que le nitrure  $\text{Mo}_2\text{N}$  est plus stable que le nitrure  $\text{MoN}$ , résultat confirmé expérimentalement par Driver [72].

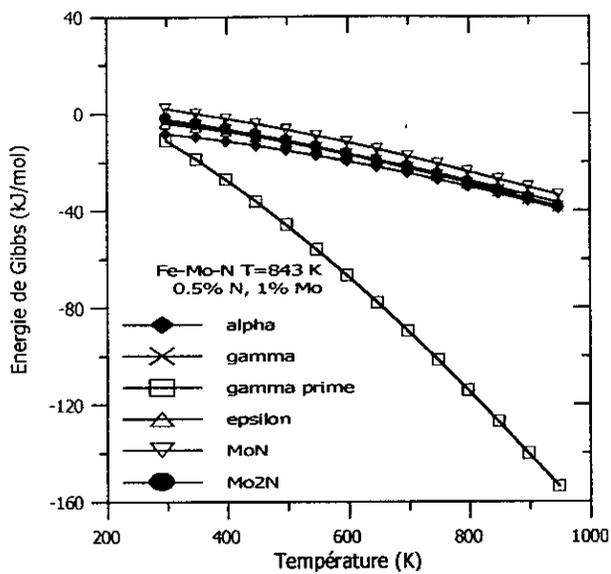


Fig. 3.8 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 1% Mo et 0,5% N.

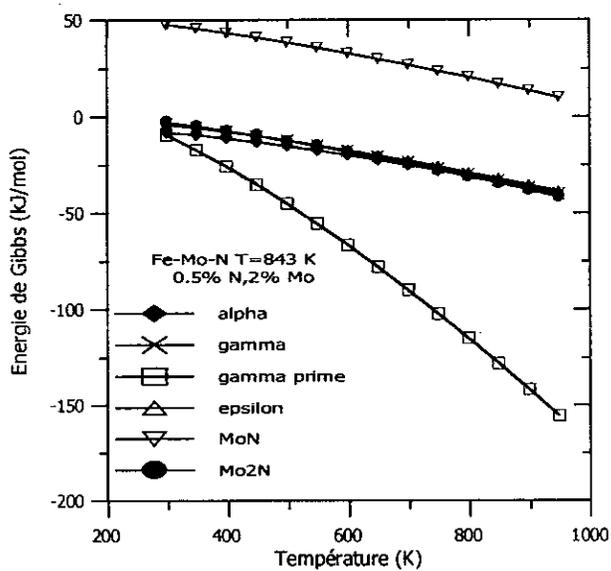


Fig. 3.9 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 2% Mo et 0,5% N.

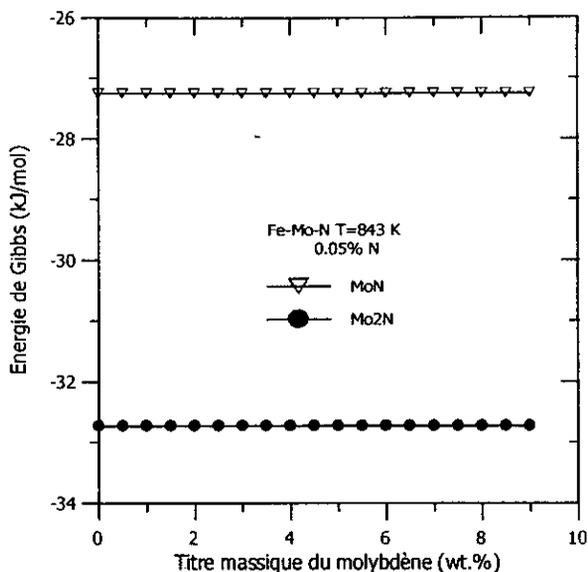


Fig. 3.10 Evolution de l'énergie de Gibbs des nitrures MoN et Mo<sub>2</sub>N en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0,05%N.

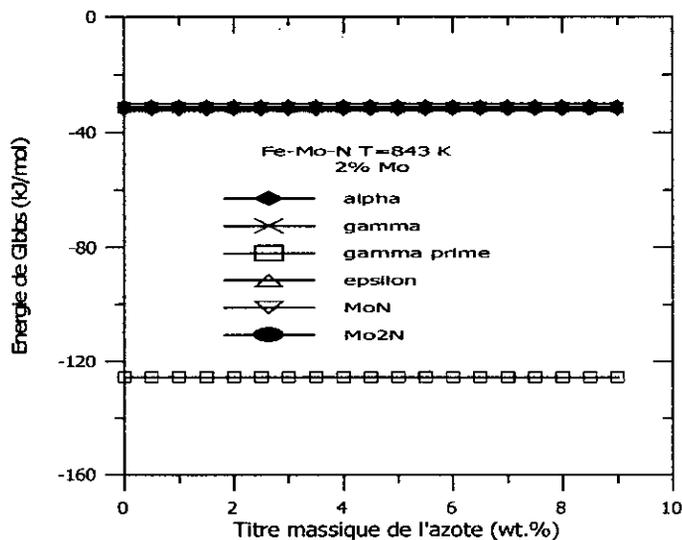


Fig. 3.11 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 2% Mo.

**3.8.4 Système ternaire Fe-V-N :**

Comme pour les deux systèmes précédents, l'énergie de Gibbs des différentes phases susceptibles de se former dans le système Fe-V-N en fonction de la température, du taux de vanadium et du taux d'azote, est calculée.

En fonction de la température, nous avons tracé les courbes de la figure 3.12 qui donnent l'évolution de l'énergie de Gibbs des phases pour un taux de 0,5 % V et 0,5 % N.

De cette figure, nous pouvons déduire que la phase  $\gamma'$  est la plus stable par rapport aux autres phases. L'effet de la température sur l'énergie de Gibbs des phases, et donc sur leur stabilité, est bien révélée sur ces figures où nous remarquons que plus la température augmente, l'énergie de Gibbs de toutes les phases y compris celle de la phase  $\gamma'$  diminue. De ce fait, pour avoir une grande stabilité des phases, il faut utiliser de hautes températures.

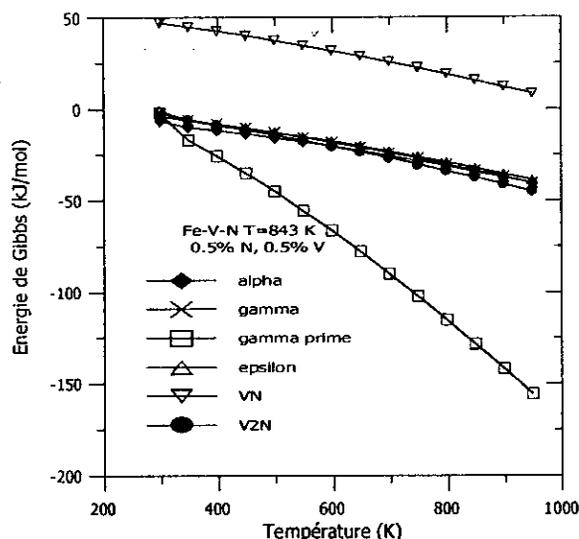


Fig. 3.12 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 0,5% V et 0,5% N.

L'évolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de vanadium est donnée sur les figures 3.13 et 3.14. Nous constatons que l'énergie de Gibbs est constante quel soit le taux du vanadium avec une énergie qui est minimale pour la phase  $V_2N$ .

Une autre remarque aussi importante peut être tirée de la figure 3.15 est que le nitrure  $V_2N$  est plus stable que le nitrure VN. En réalité et d'après certains auteurs [73,74], il a été signalé l'absence de  $V_2N$  bien que prévu sur le diagramme d'équilibre.

Ce paradoxe est dû au fait que les paramètres d'interaction sont définis aux hautes températures et extrapolés à moyennes températures.

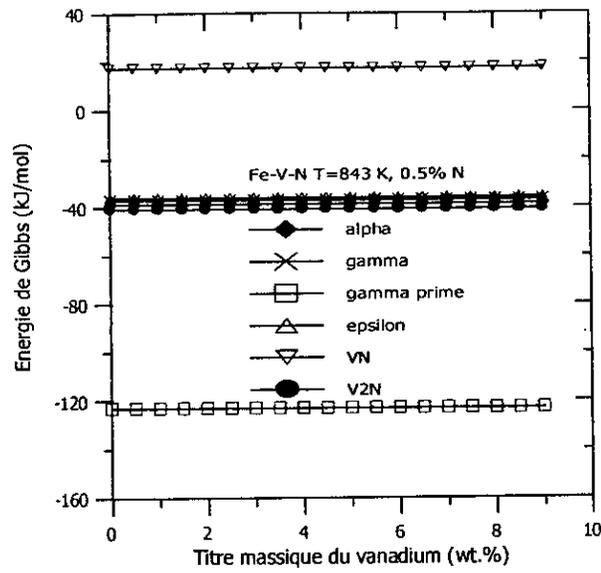


Fig. 3.13 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de V à une température de 843 K pour 0.5 % N.

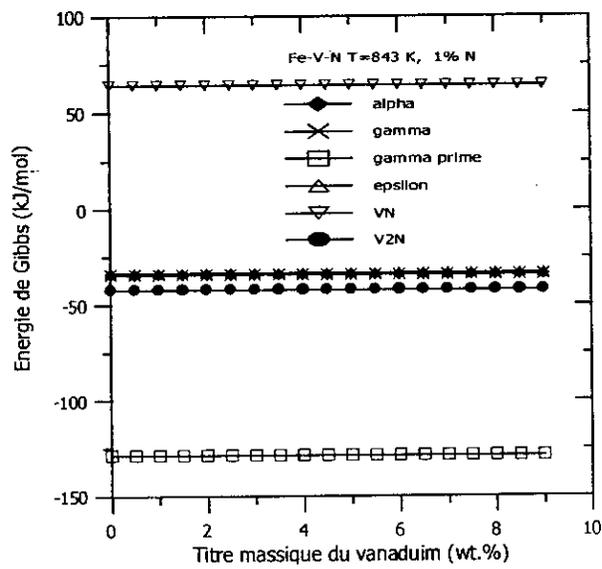


Fig. 3.14 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de V à une température de 843 K pour 1 % N.

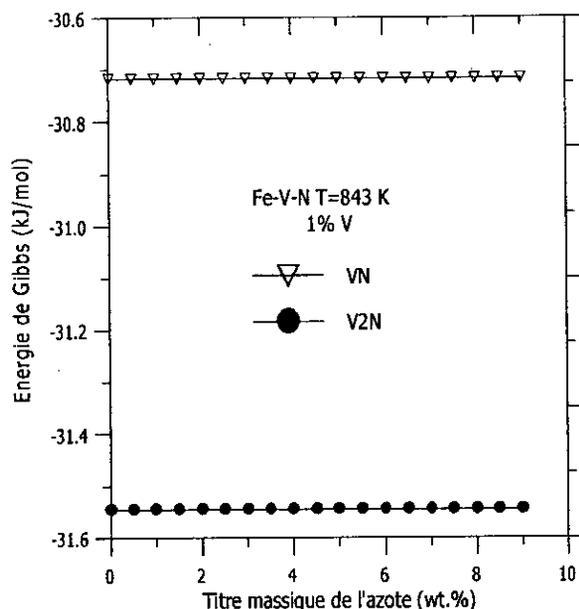


Fig. 3.15 Evolution de l'énergie de Gibbs des nitrures VN et V<sub>2</sub>N fonction du taux de N à une température de 843 K pour 1% V.

### 3.8.5 Système ternaire Fe-Cr-C :

En fonction de la température, nous avons tracé les figures 3.16 et 3.17 qui donnent l'évolution de l'énergie de Gibbs des phases pour 0.3 % C et des taux de chrome de 1 et 3 %.

A partir de ces figures, nous pouvons voir que les phases  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}_7$  tendent vers une plus grande stabilité par augmentation de la température tandis que pour la phase carbure  $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ , qui est la plus stable thermodynamiquement, son degré de stabilité diminue vers les hautes températures.

L'effet du carbone est mis en évidence par les figures 3.18 et 3.19, par le fait qu'il renforce la stabilité des phases carbures. De ce fait le carbure  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}_7$  est plus stable que la cémentite alliée. Le caractère carburigène du chrome favorise une grande stabilité de la phase carbure  $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$  en la comparant à la cémentite alliée ainsi qu'au carbure  $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}_7$  pour 3 % en chrome. Les résultats des analyses de ce système sont en bonne adéquation avec ceux déterminés par Andersson [75].

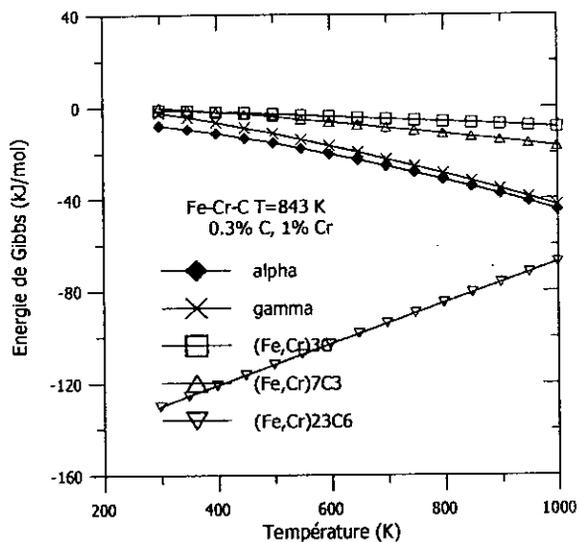


Fig. 3.16 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 0,3% C et 1% Cr.

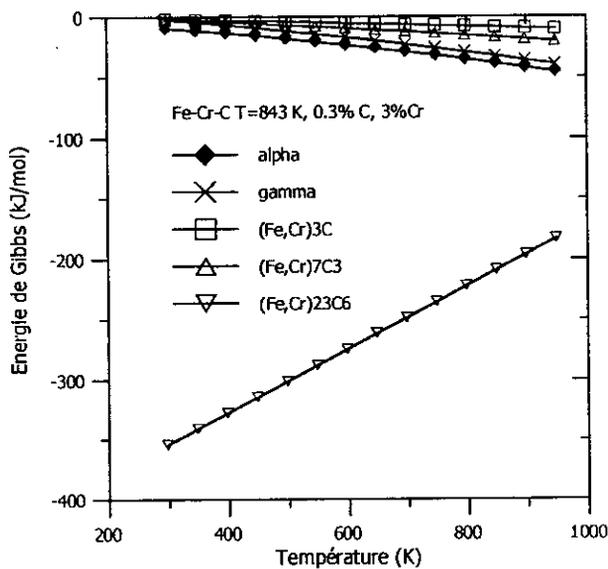


Fig. 3.17 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 0,3% C et 3% Cr.

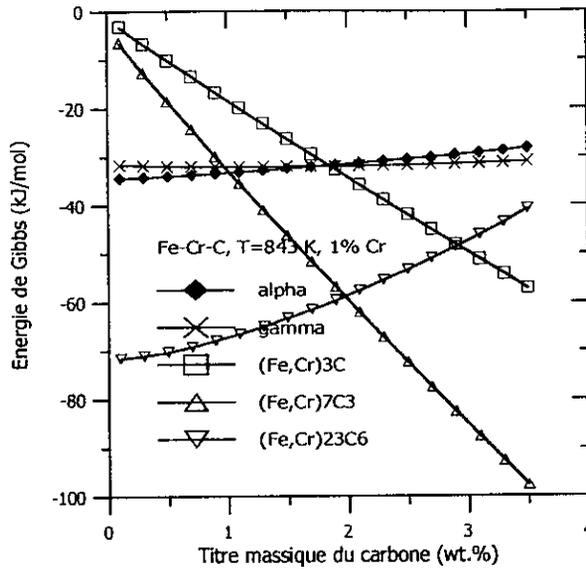


Fig. 3.18 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de carbone à une température de 843 K pour 1% Cr.

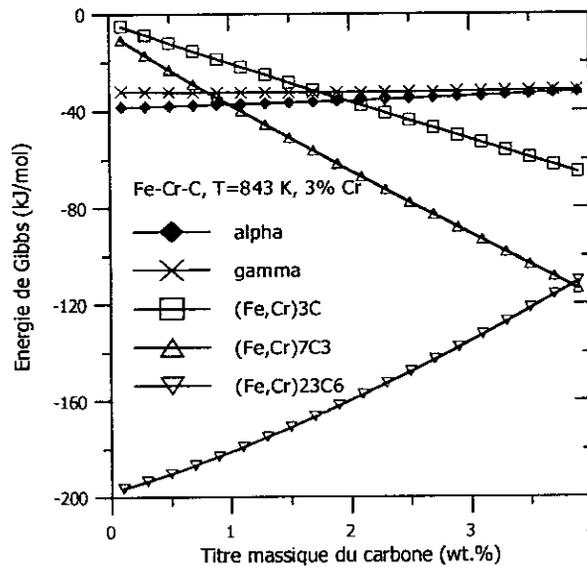


Fig. 3.19 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de carbone à une température de 843 K pour 3% Cr.

**3.8.6 Système ternaire Fe-C-N :**

Les courbes portées sur les figures 3.20 et 3.21 représentent la variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température pour un taux de carbone fixe 0,3%C et pour 0,5 et 1% en azote. Pour ce système, la phase  $\gamma$  est toujours celle dont la valeur de l'énergie de Gibbs est la plus minimale quelle que soit la température.

Les phases  $\epsilon$  et la cémentite à l'azote  $Fe_3(C,N)$  conservent des valeurs constantes de l'énergie libre et la phase  $\gamma$  vient après la phase  $\gamma'$  de point de vue stabilité thermodynamique. Le degré de stabilité de la phase  $\gamma'$  est influencé par la présence de l'azote, l'augmentation de sa teneur diminue donc ce degré comme mentionné dans la figure 3.22.

L'effet du carbone est montré dans les figures 3.23 et 3.24 où il contribue à l'instabilité thermodynamique de la phase  $\gamma'$  [76,77], la présence du carbone favorise par voie de conséquence la stabilité de la phase carbonitruure  $\epsilon$  dont le résultat concorde avec les travaux de Kunze [78], Guillermet [53] et Du [52].

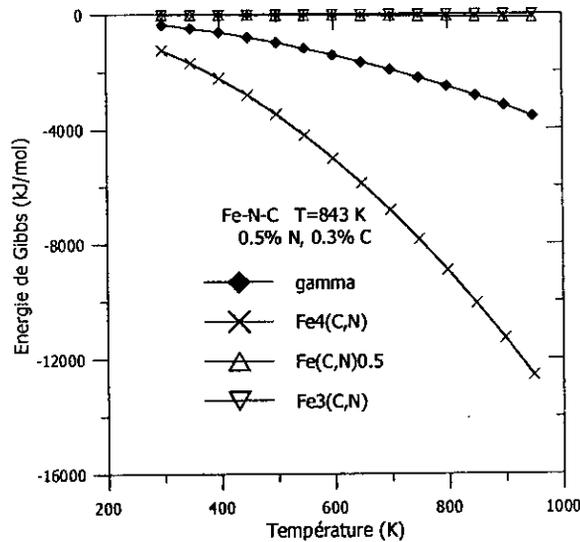


Fig. 3.20 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 0,3% C et 0,5%N.

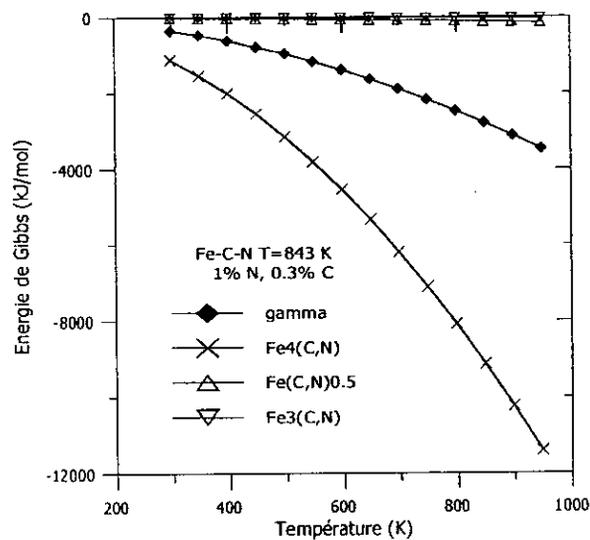


Fig. 3.21 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour 0,3% C et 1%N.

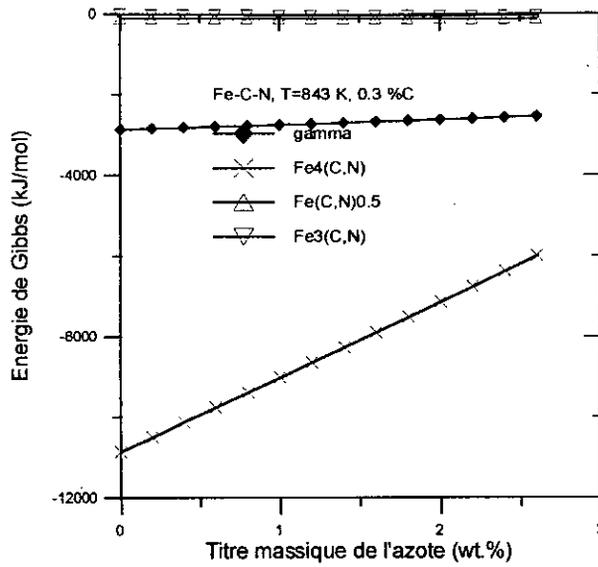


Fig. 3.22 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de N à une température de 843 K pour 0,3% C.

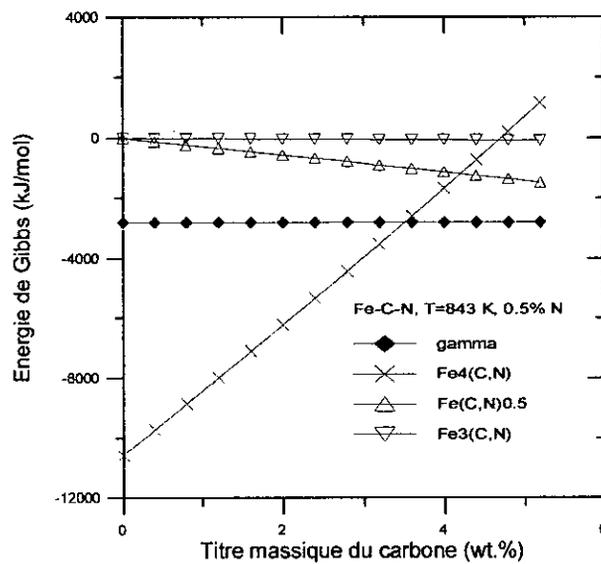


Fig. 3.23. Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de C à une température de 843 K pour 0,5%N.

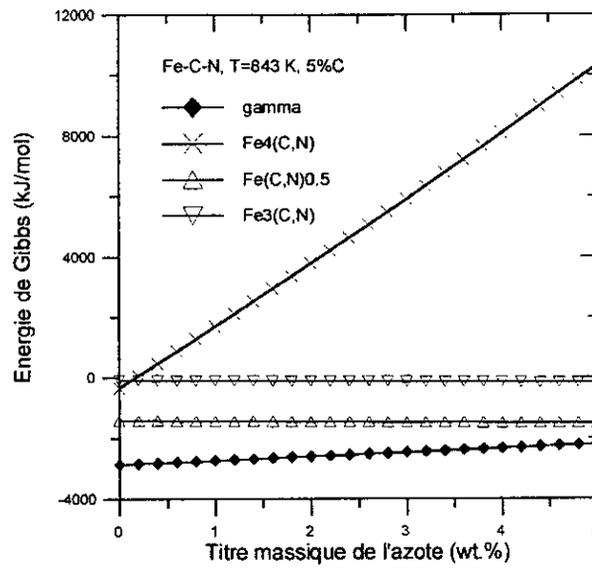


Fig. 3.24 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de N à une température de 843 K pour 5% C.

# QUATRIEME CHAPITRE

## Techniques expérimentales

#### **4.1 Techniques expérimentales :**

##### **4.1.1 Microscopie optique:**

Après le traitement de nitruration, les échantillons sont tronçonnés, enrobés et polis mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée (3 $\mu$ m). Ils sont ensuite observés en microscopie optique après attaque au nital ( 3 % d'acide nitrique, 97% d'alcool éthylique ). Cette attaque chimique qui se fait à température ambiante permet une observation de la microstructure de la couche nitrurée et celle de la matrice. Les nitrures et carbonitrures ne sont pas attaqués.

##### **4.1.2 Microscopie électronique à balayage:**

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type PHILIPS SEM 505 en vue d'obtenir des images modulées par électrons secondaires (contraste topographique) ou par électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique). La distance de travail échantillon-détecteur choisie est de 8 mm et la tension d'accélération de 35-40 kV. Le courant de sonde a été réduit au minimum (  $10^{-10}$ -  $10^{-11}$  A) afin d'avoir une plus grande résolution . Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les observations métallographiques.

##### **4.1.3 Microscopie électronique à transmission:**

Les conditions expérimentales sont différentes avec des tensions qui sont plus importantes que celles utilisées au microscope électronique à balayage qui peuvent aller jusqu'à des valeurs de 3 MV, les courants développés sont nettement faibles, ce qui implique une sonde très fine. La résolution est de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques (0,2 nm et moins), ce qui correspond à des grossissements de plus d'un million.

Cependant pour acquérir ces performances, il faut surmonter les contraintes dues à la préparation des échantillons à examiner, avoir des lames minces. La préparation de ces lames nécessite le polissage mécanique, le polissage électrolytique jusqu'à la formation d'un trou. Les bords minces du trou seront soumis à l'observation. La meilleure épaisseur d'analyse se situe entre quelques angströms à quelques micromètres suivant la tension utilisée.

Le microscope utilisé pour le M.E.T est de marque JEOL 2010 F URP 22 avec une tension d'accélération des électrons de 220 kV. C'est un équipement du laboratoire de Métallurgie de la Faculté de Saint-Jérôme de Marseille et il permet d'identifier les structures et la détermination des compositions chimiques et des clichés de microdiffractions.

##### **4.1.4 Technique de préparation des échantillons pour le M.E.T:**

La technique de préparation des échantillons à partir de barreaux à méplats. L'épaisseur de la couche nitrurée n'étant que de quelques centaines de microns, il n'est pas envisageable de préparer une lame mince sur une coupe perpendiculaire du matériau. La seule possibilité est donc de découper le matériau dans un plan parallèle à la surface. La découpe se fait grâce à une microtrancheuse et fournit ainsi une plaquette d'une épaisseur comprise entre 100 et 300  $\mu$ m. Un polissage mécanique permet d'atteindre une épaisseur de l'ordre de 50  $\mu$ m. Un carottage mécanique est effectué en vue d'obtenir des pastilles calibrées de 3 mm de diamètre qui vont être alors amincies par une technique de polissage électrolytique. Une

1. Facteur de structure non nul  $|F_{hkl}| \neq 0$
2. relation de Bragg:  $\theta_{hkl} = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}}\right)$

On peut faciliter l'identification en utilisant:

1. Les données du fichier « Powder Diffraction Data » (P.D.F) de « International Centre for Diffraction Data [82] » par voie manuelle ou automatique.
2. La comparaison utilisée est automatique (SIEMENS type D500). Le spectre de diffraction est numérisé. Le détecteur est un compteur proportionnel à localisation linéaire comportant 512 canaux. On dispose d'un logiciel d'analyse de phases interfacé avec le fichier P.D.F pour l'identification de différentes phases. Le pas d'acquisition est de  $2\theta = 0.032^\circ$ .

#### 4.3.2 Analyse Quantitative:

Elle est basée sur la mesure de l'intensité intégrée des pics de diffraction et sur l'utilisation d'une relation théorique reliant ces intensités à la fraction volumique des phases constituant l'échantillon. L'intensité intégrée nette  $I_{ij}$  d'un pic de diffraction par les plans  $\{h_i k_i l_i\}$  de la phase  $j$  est donc proportionnelle à la diffraction volumique  $y_j$  de la phase considérée:

$$I_{ij} = K_{ij} y_{ij} \quad \text{avec} \quad \sum_j y_j = 1. \quad (4.1)$$

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

#### 4.3.3 Facteurs $K_{ij}$ :

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

$$K_{ij} = k |F_{hkl}|^2 \cdot M \cdot LP \cdot A \cdot \frac{\exp(-2m)}{V_{maille}^2} \exp(-2m) = k \cdot A \cdot R_{ij} \quad (4.2)$$

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

avec  $K$ : facteur instrumental constant;

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

$M$ : multiplicité des plans  $\{h k l\}$ ,  $LP$ : facteur de Lorentz qui est donné par la relation :

$$LP = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta) \quad (4.3)$$

$A$ : facteur d'absorption constant dans le montage à  $\Psi = 0$ , il s'élimine dans le rapport  $\exp(-2m)$ : facteur thermique tenant compte de la vibration thermique des particules constituant la structure (ions, atomes, ...). Il dépend comme  $f$  de  $Z$  moyen et de  $(\sin \theta/\lambda)$

$V_{\text{maille}}$ : volume de la maille élémentaire.

#### 4.3.4 Limitation:

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

#### 4.4 Analyse de phases :

Le tableau (4.1) donne les différentes phases cristallines présentes dans la couche nitrurée. Les limites de détection de la méthode ne permettent pas d'identifier la nature des différents précipités présents dans la couche de diffusion. Leur fraction volumique doit, très certainement, être inférieure à 5% et leur dimension, très petite, ne facilite pas leur détection. Seule la couche de combinaison peut être correctement analysée.

Phase	Numéro de la fiche PDF
Fe <sub>2-3</sub> N	1-1236
Fe <sub>4</sub> N	6-0627
Fe- $\alpha$	6-0696
CrN	11-0065
Mo <sub>2</sub> N	25-1368
VN	8-0380
V <sub>2</sub> N- $\beta$	33-1439

Tableau 4.1 Nature des différentes phases rencontrées lors des analyses par diffraction des rayons X.

##### 4.4.1 Calcul des facteurs $R_{ij}$ :

Le détail du calcul des différents facteurs de structure est résumé dans le tableau (4.2). Le choix des plans de diffraction a été effectué en évitant le chevauchement des différents pics correspondants afin d'éviter la déconvolution des spectres de diffraction.

Phase	Plan{hkl}	$ F_{hkl} ^2 \exp(-2m)$	M	LP	$V_{\text{maille}}$	$R_{ij}$
Fe <sub>2-3</sub> N	{112}	281,1	12	3,106	0,009145	53300
Fe <sub>4</sub> N	{200}	4865	6	3,69	0,05466	363300
Fe- $\alpha$	{200}	852	6	2,81	0,02355	258500
CrN	{111}	4324	8	6,41	0,07096	440500

Tableau 4.2 Facteur de structure pour les plans de diffraction choisis.

## 4.5 Analyse des contraintes par diffraction des rayons X:

### 4.5.1 Principe de détermination des contraintes résiduelles:

L'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X est basée sur la mesure de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$  d'une famille de plans cristallins [80,81]. Cette distance varie en fonction des contraintes volumiques. La loi de Bragg permet de déterminer les position angulaires des pics de diffraction d'une phase cristalline.

L'expression de la déformation est alors:

$$\varepsilon = (d - d_0)/d_0 = \Delta d/d_0 \quad (4.4)$$

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

$$\Delta d/d_0 = -\cotg\theta_0 \Delta\theta = \varepsilon \quad (4.5)$$

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

- Une composante à l'échelle macroscopique dite « macrocontrainte » à peu près constante dans les limites de la zone analysée et correspond à une variation globale  $\varepsilon$  des distances interréticulaires  $d_{hkl}$ , celle-ci provoque un déplacement du pic de diffraction.
- Une composante à l'échelle microscopique dite « microcontrainte » présentant localement des variations  $\Delta d_{hkl}$  autour de la valeur moyenne  $d_{hkl}$  qui se traduira par un élargissement de pic de diffraction. Cet élargissement est le résultat de ce que nous appellerons un effet de distorsion. L'application d'un champ de forces en conditions isothermes conduit à un déplacement  $\Delta\theta$  du pic de diffraction considéré.

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

### 4.5.2 Calcul de la déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$ :

Si l'on considère un solide homogène et isotrope, et que l'on isole un volume sphérique auquel on fait subir une déformation élastique, on constate qu'il se déforme en un ellipsoïde.

En choisissant les axes de l'ellipsoïde parallèles aux déformations ( ou aux contraintes) principales, on peut écrire que la déformation dans une direction quelconque définie par les angles  $\phi$  et  $\psi$  [4] est égale à:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = a_1^2 \varepsilon_1 + a_2^2 \varepsilon_2 + a_3^2 \varepsilon_3 \quad (4.6)$$

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

$$a_1 = \sin\psi \cdot \cos\phi, \quad a_2 = \sin\psi \cdot \sin\phi, \quad a_3 = \cos\psi$$

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

$$\sigma_{\phi\psi} = a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3 \quad (4.7)$$

Les relations contraintes-déformations principales sont les suivantes:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{[\sigma_1 - \nu \cdot (\sigma_2 + \sigma_3)]}{E}, \varepsilon_2 = \frac{[\sigma_2 - \nu \cdot (\sigma_1 + \sigma_3)]}{E}, \\ \varepsilon_3 &= \frac{[\sigma_3 - \nu \cdot (\sigma_1 + \sigma_2)]}{E}\end{aligned}\quad (4.8)$$

En remplaçant  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  dans l'équation (4.6), il vient:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (1+\nu)/E [a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 + a_3^2 \sigma_3] - \nu/E [\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3] \quad (4.9)$$

#### 4.5.3 Cas de l'analyse par rayons X - loi des $\sin^2\psi$ :

A la surface du matériau, on considère qu'il existe un système de contraintes planes  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  avec ( $\sigma_3 = 0$ ). Les rayons X pénètrent peu dans le matériau car on suppose que l'on se trouve dans ce cas pour l'analyse des contraintes par diffraction des rayons X. Donc  $\sigma_3 = 0$  avec  $\varepsilon_3 \neq 0$ . On obtient la relation (4.10) à partir de (4.9):

$$\varepsilon_{\phi\psi} = (1+\nu)/E [a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2] - \nu/E [\sigma_1 + \sigma_2] \quad (4.10)$$

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

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\phi \sin^2\psi + S_1 (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (4.11)$$

avec 
$$S_1 = -\frac{\nu}{E} \text{ et } S_2 = \frac{2(1+\nu)}{E}$$

Où  $S_1, S_2$ : sont des constantes radiocristallographiques.

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

#### 4.5.4 Relation avec les distances interréticulaires:

D'après l'équation (4.9), on voit que si l'on connaît  $\nu$  et  $E$ , il suffit de mesurer  $\varepsilon_{\phi\psi}$  pour deux valeurs de  $\psi$  pour déterminer  $\sigma_\phi$ , et la mesure de  $\varepsilon_{\phi\psi}$  revient à la mesure des distances interréticulaires.

Quand  $\psi = 0$ , la déformation normale à la surface de l'échantillon est égale à

$$\varepsilon_\perp = \frac{(d_\perp - d_0)}{d_0} \text{ et } \varepsilon_{\phi\psi} = \frac{(d_\psi - d_0)}{d_0}$$

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

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_\perp = \frac{(d_\psi - d_\perp)}{d_\perp}$$

Si  $\psi = 0$ , d'après (4.9), on a aussi:  $\varepsilon_{\perp} = S_1(\sigma_1 + \sigma_2)$

On trouve enfin l'expression suivante:

$$\sigma_{\phi} = K' \frac{(d_{\psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} \quad \text{avec } K' = \frac{E}{\sin^2 \Psi (1 + \nu)} \quad (4.12)$$

Du point de vue mesure, c'est plutôt l'angle  $2\theta$  qui est déterminé, si bien que l'on utilise la relation:

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

On peut écrire que:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{(d_{\psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} = -\cot g\theta \frac{(2\theta_{\psi} - 2\theta_{\perp})}{2}$$

On considère en général que  $\cotg\theta$  est constant et on choisit la valeur de  $\cotg\theta_{\perp}$ . Il vient donc à partir de l'équation (4.11), en exprimant  $\theta$  en degrés ce qui suit:

$$\sigma_{\phi} = K(2\theta_{\perp} - 2\theta_{\psi}) \quad (4.13)$$

avec

$$K = \frac{K' \cot g(\theta_{\perp}) \cdot \pi}{360}$$

#### 4.5.5 Principe de mesures:

D'après l'équation (4.11), il est possible de déterminer la position des pics de diffraction d'une même famille  $\{hkl\}$  en fonction de l'angle  $\psi$  qui est l'angle que fait la normale à la surface de la pièce, avec la normale aux plans diffractants.

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

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

Dans la pratique on augmente le nombre de valeurs de l'angle  $\psi$  et on effectue une régression linéaire sur les points ainsi obtenus. Cette méthode permet une meilleure précision sur la détermination de  $\sigma_{\phi}$ .

#### 4.5.6 Méthodes de détermination de $\sigma_{\phi}$ :

##### a) Méthode de double exposition:

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

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

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

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

Une méthode plus précise revient à augmenter le nombre d'angles  $\psi$ , de telle sorte que les valeurs de  $\sin^2\psi$  soient également réparties.

On se réfère à l'équation de base (4.9):

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

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

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

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

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

Notons que:

- Une déformation nulle a lieu pour un angle  $\psi$  tel que
- Les valeurs de déformation devront être reportées en ordonnées sont  $(d_{\psi} - d_0)/d_0$ , c'est à dire que l'on fait référence à un état sans contrainte qu'il est difficile d'obtenir.

On peut utiliser l'équation (4.13) qui suppose que  $d_{\perp}$  est peu différent de  $d_0$ , il vient alors:

$$(\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp}) = \frac{(d_{\psi} - d_{\perp})}{d_{\perp}} = \frac{(1+\nu)\sigma_{\phi} \sin^2(\psi)}{E} \quad (4.14)$$

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

On porte en ordonnée plus généralement les angles des pics de diffraction suivant l'équation (4.12):

$$2(\theta_{\perp} - \theta_{\psi}) = \frac{360 \cdot (1+\nu) \cdot \sigma_{\phi} \cdot \sin^2(\psi)}{\cot g(\theta) \cdot \pi \cdot E} \quad (4.15)$$

Dans ce cas

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

$$\text{avec} \quad K = \frac{\cot g(\theta_{\perp}) \cdot \pi \cdot E}{360 \cdot (1+\nu) \cdot \sin^2(\psi)}$$

**4.5.7 Limitation de la méthode:**

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

- La mesure est superficielle. La composante  $\sigma_3$  est considérée comme nulle.
- Les déformations et les contraintes sont homogènes dans l'ensemble du volume irradié.
- Le matériau est homogène, continu et isotrope.

- Les déformations et les contraintes sont de nature élastique.

#### 4.5.8 Conditions opératoires:

Le goniomètre utilisé est de type D-500 SIEMENS avec un détecteur à focalisation linéaire (DLL) à 512 canaux. Le montage permet les rotations  $\phi$ , le centrage de la surface de l'échantillon par rapport au centre du goniomètre est automatisé.

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

Montage de type  $\Omega$ , automatique en  $\psi$  et  $\phi$ .

Générateur (RX Siemens Kristalloflex 710 H) réglé sur 20-30KV et 30mA.

- Raie  $K_\alpha$  du rayonnement du chrome.
- Filtre arrière de vanadium devant le détecteur linéaire.
- Famille de plans diffractants {211}, correspondant à un angle de diffraction  $2\theta \approx 156^\circ$ .
- $\frac{1}{2} S_2 = 6,19 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ ,  $S_1 = -1,43 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ .
- 9 angles  $\psi$  avec des oscillations de  $\pm 3^\circ$  autour du pic de diffraction.
- 30-60 secondes d'acquisition par pic (sauf à l'extrême surface où le temps d'acquisition par pic pouvait être de 300 à 600 secondes).
- Collimateur donnant une tâche de 3 mm de diamètre sur l'éprouvette.
- Le flux de photons X est limité, dans tous les cas, pour que le nombre de coups par seconde soit inférieur à  $10^4$  afin de ne pas saturer le détecteur.

#### 4.6 Analyse des élargissements des profils de diffraction:

L'acquisition des pics de diffraction renseigne, de par leur position angulaire, sur l'état de contrainte, l'étude de la forme des pics s'avère intéressante pour comprendre l'état microstructural du matériau étudié. En effet, la largeur intégrale du pic de diffraction, obtenue, en faisant le rapport de l'aire d'un pic à son intensité, est liée aux microdéformations  $\langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle$  du réseau cristallin. Ces dernières sont elles-mêmes liées à la densité de dislocations par la relation suivante :

$$\rho = \frac{3.W. \langle \varepsilon_{hkl}^2 \rangle}{2.E.(1+\nu^2)} \quad (4.16)$$

où  $W$  est l'énergie autour d'une dislocation,  $E$  et  $\nu$  les caractéristiques élastiques du matériau. La forme des pics de diffraction est le résultat d'un produit de convolution de trois types de facteurs qui sont [4]:

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

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

L'analyse de profils des pics de diffraction a été effectuée en utilisant les plans {110} et {220} de la ferrite. Le rayonnement choisi est la radiation  $CrK_\alpha$ . Les pics ont été enregistrés

sans démontage de l'échantillon en utilisant le diffractomètre type D-500. Les géométries et les dimensions des échantillons étaient les mêmes que celles des éprouvettes pour l'analyse des contraintes résiduelles. La détermination des largeurs intégrales des pics de diffraction a été faite par intégration du pic net de diffraction.

#### **4.7 Détermination de la composition chimique des aciers:**

Une détermination exacte de la composition chimique des aciers est d'une grande importance quand il s'agit d'effectuer une étude comparative sur ces derniers.

Ces analyses de composition chimique ont été effectuées sur un spectromètre à décharge lumineuse de marque SPECTRUMAT GDS-750 interfacé à un micro-ordinateur qui permet de quantifier soit les éléments se trouvant dans la couche à des profondeurs choisies ou de déterminer la composition chimique du matériau de base. Il est à rappeler que cette technique a une limite de résolution de l'ordre des ppm (une part par million). La profondeur d'analyse est d'environ 0,1 mm et la surface à analyser est de dimensions 14x14 mm<sup>2</sup>.

Pour information, cette technique est basée sur l'analyse de phénomènes lumineux liés au passage d'un courant électrique dans le gaz argon à basse pression. Le matériau à analyser est utilisé comme cathode d'un tube à décharge. L'émission optique est la conséquence du bombardement de l'échantillon placé à la cathode par les ions argons accélérés par le champ électrique intense régnant dans cette région. Il en résulte une érosion régulière de la surface de l'échantillon et la formation d'un plasma dense dont l'émission est caractéristique à chaque instant de la couche érodée. La détermination des concentrations se fait par l'analyse spectrale des rayonnements émis par le plasma. L'érosion est homogène sur une surface de 8 mm de diamètre.

Pour ce qui est de l'analyse chimique de la couche nitrurée, nous avons utilisé un microanalyseur à dispersion d'énergie Link ex L-2 couplé à un microscope électronique à balayage, dans le but de déterminer les profils des concentrations d'azote dans la couche nitrurée.

## CINQUIEME CHAPITRE

### Résultats et discussions

## 5. Etude expérimentale des aciers :

### 5.1 Matériaux étudiés:

Les matériaux étudiés sont des aciers faiblement alliés aptes à la nitruration et ils sont sous forme de barreaux à méplats dont un schéma est donné dans la figure 5.1. Ils ont été choisis pour le traitement de nitruration par voie gazeuse. Ces aciers ont été sélectionnés parmi les nuances les plus employées dans la fabrication des pièces mécaniques. Leurs compositions chimiques ont été analysées par spectrométrie à décharge lumineuse et elles sont regroupées dans le tableau 5.1.

L'analyse simultanée du carbone et du soufre a été confirmée au moyen de l'analyseur de marque CS-200 par dosage des gaz  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_3$  à l'aide d'une cellule infrarouge à partir de la combustion de copeaux de ces aciers.

(% en poids)	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	V	Al
XC38	0.38	0.27	0.66	0.016	0.020	0.25	0.02	0.02	--	--
25CrMo4	0.27	0.21	0.60	0.006	0.018	1.1	0.19	0.22	--	--
AISI 4140	0.4	0.25	0.62	0.006	0.005	1.0	0.2	0.20	--	--
35CrMo4	0.35	0.39	0.62	0.007	0.007	1.1	0.27	0.23	--	--
30CrMo12	0.32	0.29	0.63	0.005	0.010	3.0	0.17	0.43	--	--
AISI 135M	0.38	0.25	0.52	0.010	0.002	1.7	0.15	0.30	0.25	0.90
32CrMoV13	0.33	0.29	0.57	0.012	0.002	3.0	0.16	0.83	0.30	0.30

Tableau 5.1 : Composition chimique des aciers nitrurés.

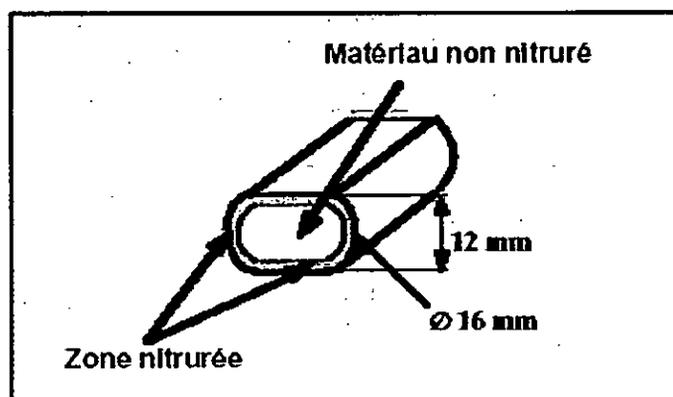


Fig. 5.1 Forme et dimensions des échantillons traités

### 5.2 Gamme des traitements thermique utilisés:

La nitruration choisie est une nitruration gazeuse appartenant à la gamme industrielle des nitrurations de l'entreprise Française **Aubert & Duval**. Elle est d'une seule température  $510^\circ\text{C}$  et d'une durée de 35 h avec un taux de dissociation fixé à 35 % soit  $K_N = 1,32 \text{ atm}^{-1/2}$ , selon la prescription Ugine. Il est à préciser que les aciers XC38, 25CrMo4, 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13 ont été fournis par la Société Aubert & Duval tandis que les

nuances d'aciers 42CrMo4 (AISI 4140) et 38CrMoAl7 (équivalente à la nuance AISI 135M de type Nitralloy) ont été fournies gracieusement par le laboratoire de l'Université Polytechnique de Poznan (Pologne).

L'austénitisation a été effectuée dans un four à bain de sels de chauffe. La composition retenue est la suivante: (NaCl + KCl + BaCl<sub>2</sub>) pour une température de travail de 1200°C. Les revenus ont été, pour leur part, effectués dans un four sous atmosphère contrôlée. Le choix des traitements thermiques est donné dans le tableau 5.2:

Type d'aciers	T <sub>a</sub> (°C)	t <sub>a</sub> (mn)	R	T <sub>r</sub> (°C)	t <sub>r</sub> (mn)
XC38	850	60	Eau	600	180
25CrMo4	870	60	Huile	600	180
35CrMo4	850	60	Huile	600	180
30CrMo12	885	60	Huile	600	180
32CrMoV13	930	90	Huile	600	180

Tableau 5.2 Gamme de traitements thermiques effectués sur les aciers avant nitruration. avec

T<sub>a</sub> = A<sub>C</sub> + 50°C (température d'austénitisation)

R : milieu de trempe,

T<sub>r</sub> : température de revenu,

t<sub>r</sub> : temps de maintien pendant l'austénitisation.

En comparant les résultats obtenus avec l'ensemble de ces nuances d'aciers, nous faisons ressortir l'influence de ces éléments d'addition et l'effet du potentiel nitrurant sur les caractéristiques physico-chimiques des couches nitrurées.

Une optimisation de la température de revenu a été déjà entreprise dans une étude comparative entre les aciers 35CrMo4 et 30CrMo12 [82] où nous avons pu montrer qu'une température de revenu de 600°C assurait après nitruration de meilleurs propriétés microstructurales et mécaniques des couches nitrurées.

Une étude comparative entre les trois aciers 35CrMo4, 30CrMo12 et 32CrMoV13 a été déjà effectuée [83] et comme prolongement à ce précédent travail, nous allons étendre la gamme des aciers utilisés à sept différentes nuances où nous allons voir l'influences des éléments

d'addition Cr, Mo, V, Al et C ainsi que l'effet du potentiel nitrurant sur les propriétés physico-chimiques des couches nitrurées.

- la comparaison du 35CrMo4 et 25CrMo4 fait ressortir l'influence du carbone,
- les comparaisons des aciers 35CrMo4 et 30CrMo12 font ressortir les influences du carbone, du vanadium et du molybdène avec l'acier 32CrMoV13,
- la comparaison de l'acier au carbone XC38 et 25CrMo4 donne l'influence du carbone et du chrome.
- le rôle de l'aluminium dans l'acier AISI 135M en le comparant à l'acier 32CrMoV13.

### **5.3 Description du four de nitruration gazeuse:**

Le four de nitruration utilisé, pour la nitruration gazeuse de quelques échantillons des aciers 32CrMoV13, AISI 135M et AISI 4140, est un four de laboratoire ( voir annexe 1) conçu à l'Université Polytechnique de Poznan et comporte une armature en acier inoxydable de forme cylindrique, muni d'un tube en silice dans lequel on place les échantillons à traiter. Les échantillons sont suspendus à l'aide d'un fil de fer et acheminés au milieu du tube pour être nitrurés.

La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple et la valeur correspondante est donnée par une lecture indirecte sur un millivoltmètre (la tolérance lue est de  $\pm 2$  °C).

Ce four utilise de l'ammoniac pur qui est dissocié par effet catalytique à travers un dissociateur pour donner naissance à l'azote moléculaire et l'hydrogène. Ce mélange gazeux arrive à l'entrée de la partie supérieure du four et s'introduit dans le tube en silice pour constituer l'atmosphère nitrurante.

Le volume de l'ammoniac non dissocié est lue directement par remplissage de la burette par de l'eau, qui détermine la valeur du potentiel nitrurant ( voir annexe 2).

### **5.4 Préparation des échantillons à traiter:**

Après dégraissage au trichloréthylène, les échantillons à nitrurer ont subi un pré-polissage en utilisant du papier émeri 240 à 1000. Les surfaces des échantillons sont ensuite nettoyées par de l'alcool éthylique et séchées. En vue de les nitrurer, il est indispensable de détruire le film pelliculaire de l'oxyde  $Cr_2O_3$ . Pour ce faire, nous avons introduit dans le réacteur le composé  $CCl_4$  qui est très volatil après l'enfournement des échantillons au bout d'un temps de 5 minutes.

### **5.5 Conduite du traitement de nitruration:**

Les paramètres retenus pour la nitruration gazeuse de quelques échantillons des aciers suivants 32CrMoV13, AISI 4140 et AISI 135M sont données dans le tableau 5.3 :

Aciers	T (°C)	t (h)	$K_N$ ( atm <sup>-1/2</sup> )
32CrMoV13	570	25	0,6 et 3,6
AISI 4140	550	14	0,85; 2 et 2,25
AISI 135M	550	14 et 20	0,85 ; 2 et 6

Tableau 5.3 Paramètres de nitruration des aciers choisies

### 5.6 Etude métallographique:

Le nitrure CrN est de structure C.F.C et d'après Jack [12], il présente une relation d'orientation cristallographique avec le réseau de la ferrite et satisfait donc la relation de Baker-Nutting [87] :

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

La micrographie optique de la figure 5.2, obtenue pour un potentiel nitrurant de valeur  $K_N = 3,6 \text{ atm}^{-1/2}$ , met clairement en évidence l'existence d'un réseau dense de nitrures dans la zone de diffusion qui s'orientent perpendiculairement au flux de diffusion de l'azote.

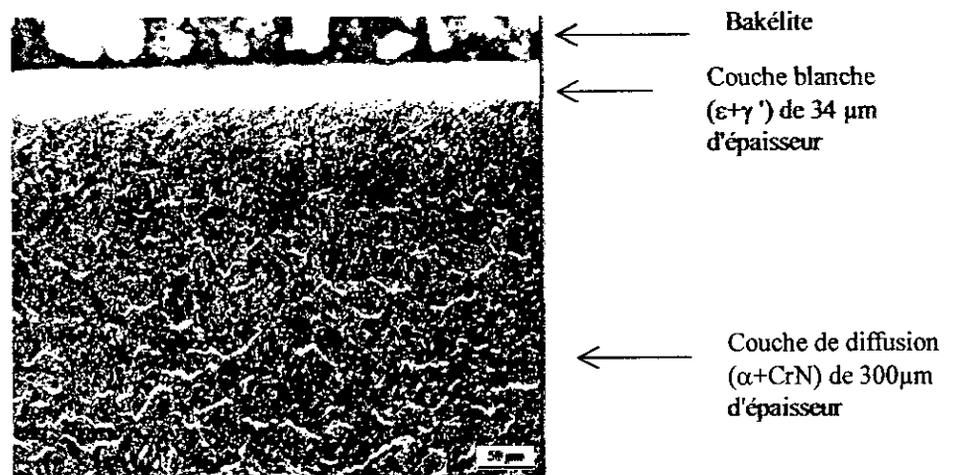


Fig. 5.2 Micrographie optique d'une couche nitrurée de l'acier 32CrMoV13 revenu à 600°C, nitruré à 570 °C,  $t = 25 \text{ h}$  pour  $K_N = 3,6 \text{ atm}^{-1/2}$ , attaque au nital 3%.

La figure 5.3 représente une micrographie optique de la couche nitrurée de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570 °C pendant 25 h sous un potentiel nitrurant  $K_N = 0,6 \text{ atm}^{-1/2}$ .

Pour pouvoir distinguer la phase  $\text{Fe}_4\text{N}$  de la phase  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , nous avons utilisé le réactif chimique d'Oberhoffer [88] de composition chimique suivante:

(1 g de chlorure cuivrique, 30 g de chlorure ferrique, 0,5 g de chlorure stanneux, 50 ml d'acide chlorhydrique, 500 ml d'eau distillée et 500 ml d'alcool éthylique)

Il permet un bon contraste entre les nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$  car la phase  $\epsilon$  se dissout par attaque chimique au bout de 2 à 8 secondes tandis que la phase  $\gamma'$  n'est pas attaquée par ce réactif.

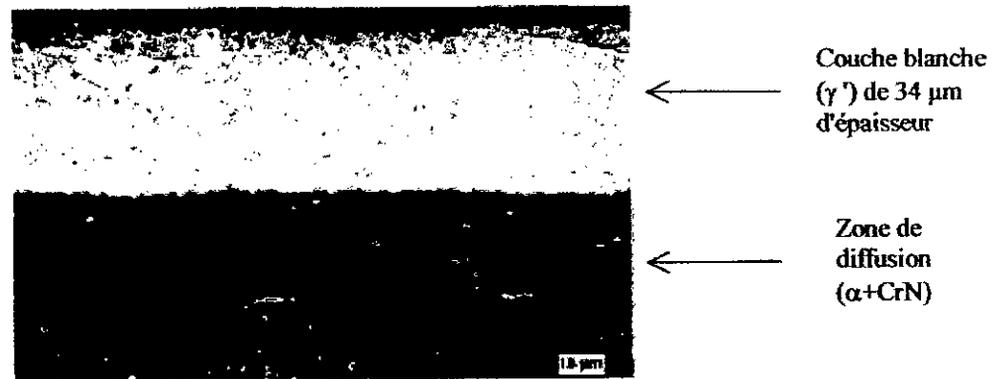


Fig. 5.3 Micrographie optique de l'acier 32CrMoV13 nituré sous un potentiel nitrurant  $K_N=0,6 \text{ atm}^{-1/2}$  pour  $T=570^\circ\text{C}$ ,  $t=25 \text{ h}$ , (attaque au réactif d' Oberhoffer).

La figure 5.4 donne une micrographie au M.E.B de l'acier 32CrMoV13 traité à  $570^\circ\text{C}$  durant 25 h et pour un potentiel nitrurant de  $3,6 \text{ atm}^{-1/2}$ . Cette figure exhibe un réseau très dense de nitrures qui précipitent dans la matrice et également sur les joints de grains. Nous pouvons noter de fins précipités ailleurs dans la matrice.

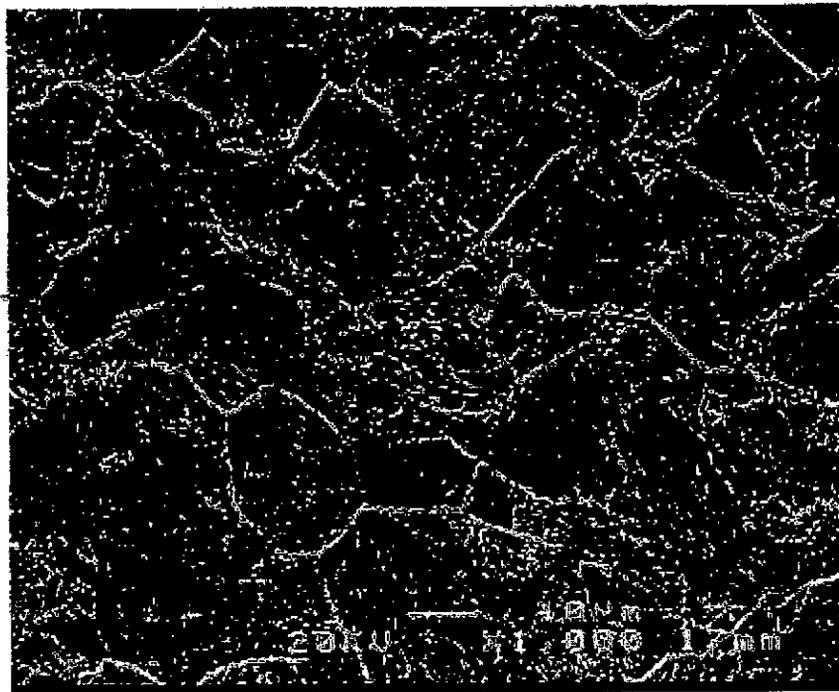


Fig. 5.4 Coupe micrographique au M.E.B de l'acier 32CrMoV13 nituré à  $570^\circ\text{C}$  durant 25 h avec  $K_N=3,6 \text{ atm}^{-1/2}$ , montrant un réseau dense au niveau de la zone de diffusion de précipités intergranulaires et intragranulaires.

## 5.7 Etude microstructurale au M.E.T. de l'acier 32CrMoV13 :

Afin de comprendre les phénomènes métallurgiques qui se déroulent pendant le traitement de nitruration, il est intéressant de connaître l'état microstructural initial du matériau, et de déterminer quels sont les types de précipités qui se forment pendant le traitement de revenu et ceci n'est possible qu'à partir du M.E.T.

### 5.7.1 Le matériau de base:

La microstructure du matériau trempé et revenu à 600°C observée au M.E.T est caractérisée par une structure de la martensite de revenu mise en évidence avec des carbures parallèles entre eux ( figure 5.5). Cette disposition a été conservée par le revenu tout en provoquant la précipitation de carbures qui sont présents sur la micrographie sous forme de particules noires et allongées ou globulaires, ce sont des carbures alliés aux éléments d'alliage présents dans la matrice ferritique.

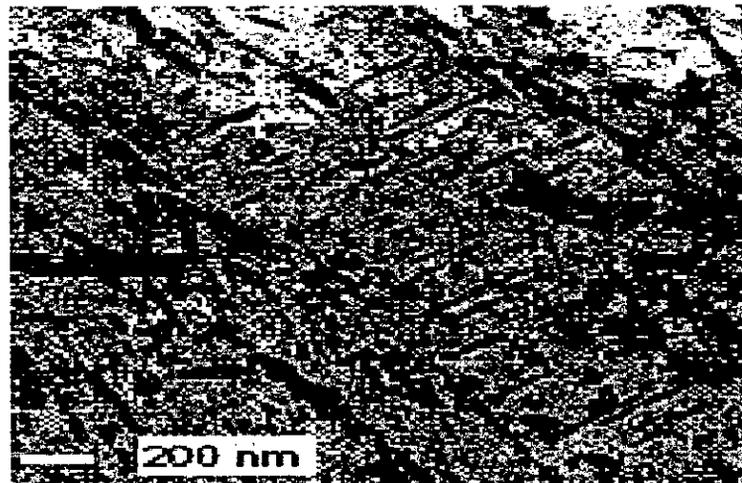


Fig. 5.5 Micrographie au M.E.T du matériau de base de l'acier 32CrMoV13 dans une lame mince.

### 5.7.2 Précipités de type $M_{23}C_6$ :

Le revenu à 600°C provoque la précipitation de ces carbures répartis en deux catégories :

- Ceux qui précipitent dans les joints de grains des lattes de martensite avec des formes très allongées
- Ceux qui précipitent dans les lattes avec des formes plutôt globulaires (figure 5.6).

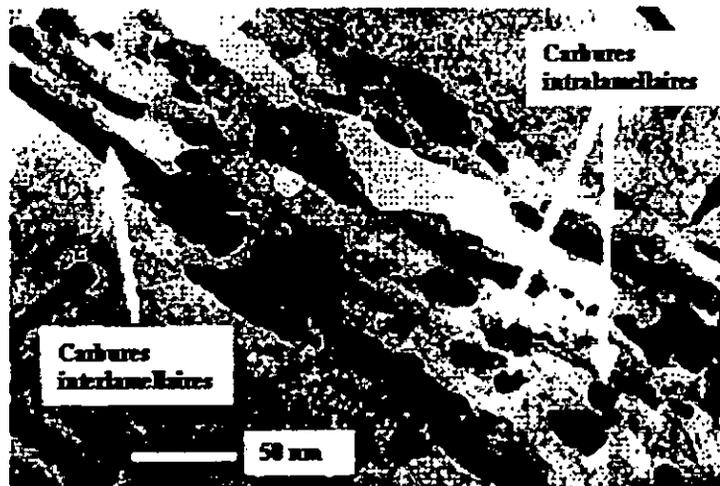


Fig. 5.6 Micrographie au M.E.T de l'acier 32CrMoV13 sur une lame mince des carbures de type  $M_{23}C_6$ .

Dans les deux cas, ces précipités sont identifiés comme des carbures de type  $M_{23}C_6$ . La composition chimique de ces carbures a été déterminée avec un détecteur E.D.S présent sur le microscope électronique à transmission. Les mesures ont été faites sur des particules extraites de la matrice par la technique des répliques extractives. Le carbure  $M_{23}C_6$  est majoritaire dans le matériau de base (figure 5.7).

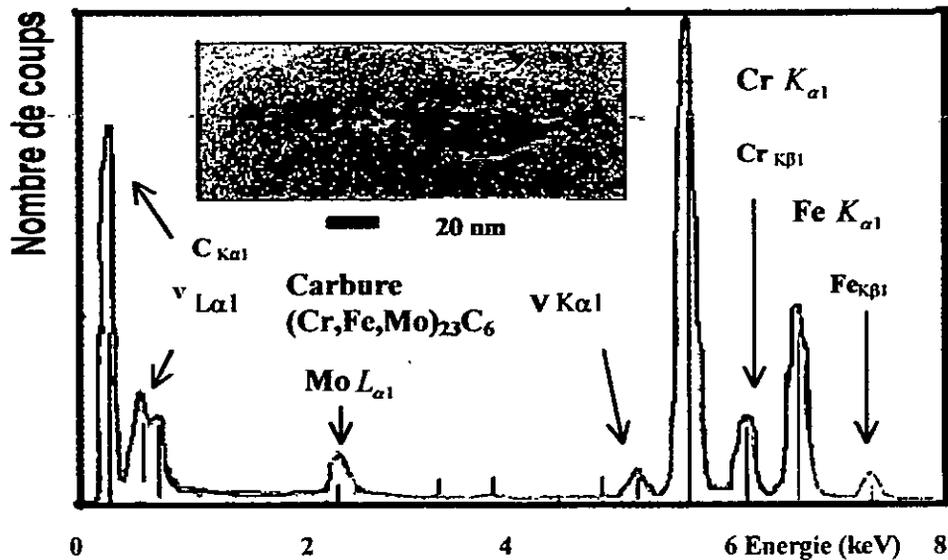


Fig. 5.7 Spectre E.D.S des carbures de type  $M_{23}C_6$ .

**5.7.3 Précipités de type  $M_4C_3$ :**

Ce type de précipités sont facilement identifiables par rapport aux carbures de type  $M_{23}C_6$  car ils sont globulaires et possèdent des dimensions plus importantes que ces derniers. Leur diamètre moyen peut atteindre une valeur de 200  $\mu m$  ( figure 5.8 ).

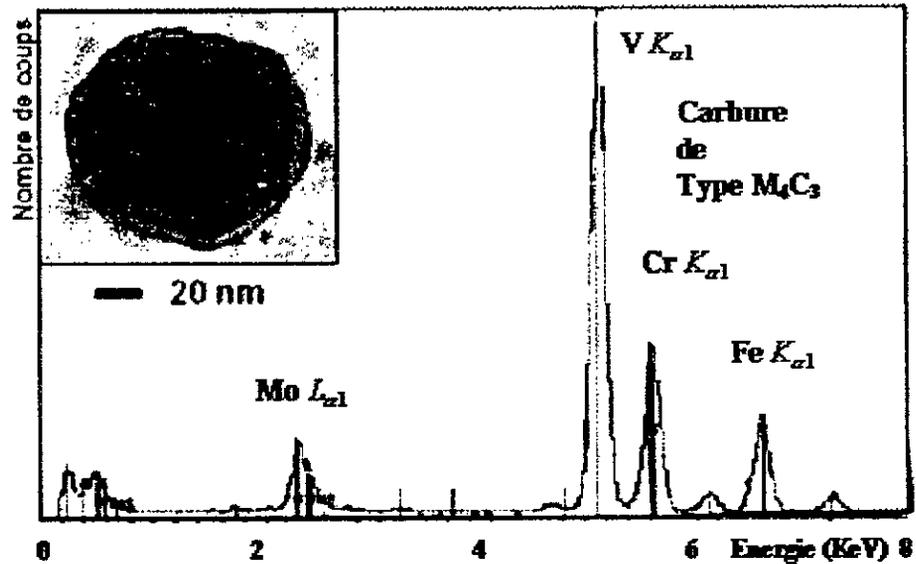


Fig. 5.8 Spectre E.D.S des carbures de type  $M_4C_3$ .

**5.7.4 La matrice :**

La composition de la matrice a été déterminée par E .D.S ( figure 5.9), qui met en évidence l'élément majoritaire le fer, néanmoins d'autres éléments tels que le chrome, molybdène et le vanadium sont également présents.

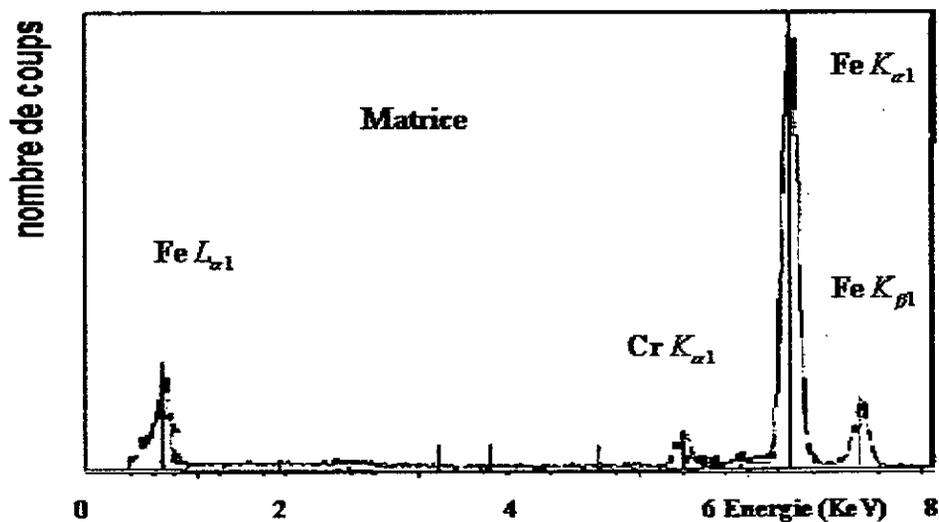


Fig. 5.9 Spectre E.D.S de la matrice ferritique

En général, la matrice ferritique contient :

- Des atomes de chrome en solution qui n'ont pas été complètement utilisés par la précipitation des carbures de revenu.
- Des atomes de molybdène sont assez peu présents dans la matrice. Ils ont diffusé dans les carbures .
- Des atomes de vanadium sont pratiquement inexistant car ils sont concentrés dans les carbures de type  $M_4C_3$ .

### 5.7.5 Transformation "in situ" des carbures en carbonitrides:

#### 5.7.5.1 Substitution partielle du carbure de type $M_7C_3$ en $V(C,N)$ :

Les carbures globulaires du matériau de base de type  $M_4C_3$  se retrouvent dans la couche nitrurée avec un aspect identique à celui qu'ils avaient dans le matériau avant le traitement de nitruration. Leurs dimensions et leur distribution en volume reste aussi aléatoire que dans le matériau de base.

Les spectres E.D.S de ces précipités donnés dans la figure 5.10, montrent qu'ils sont riches en élément vanadium mais ne permettent pas de confirmer s'il s'agit de carbures, de nitrures ou de carbonitrides.

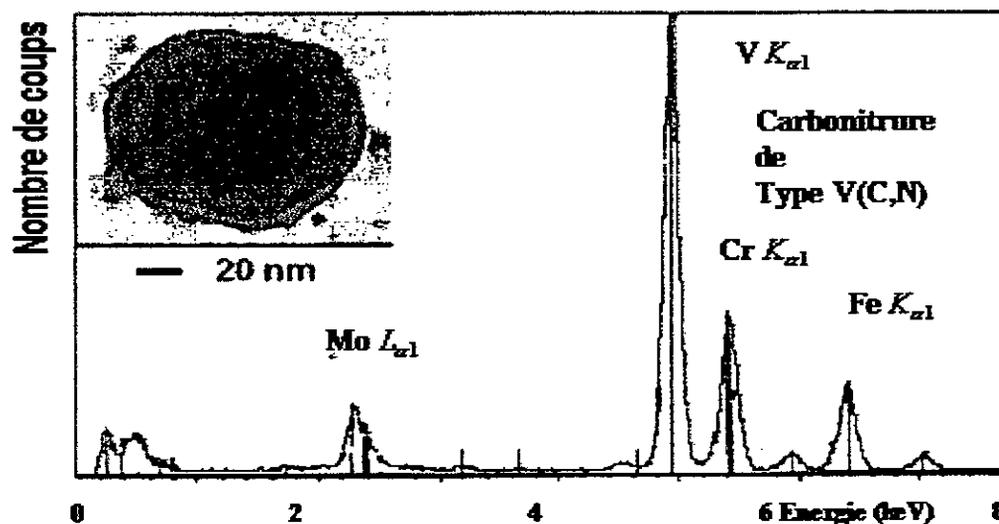


Fig. 5.10 Spectre E.D.S. du carbonitride de type  $V(C,N)$

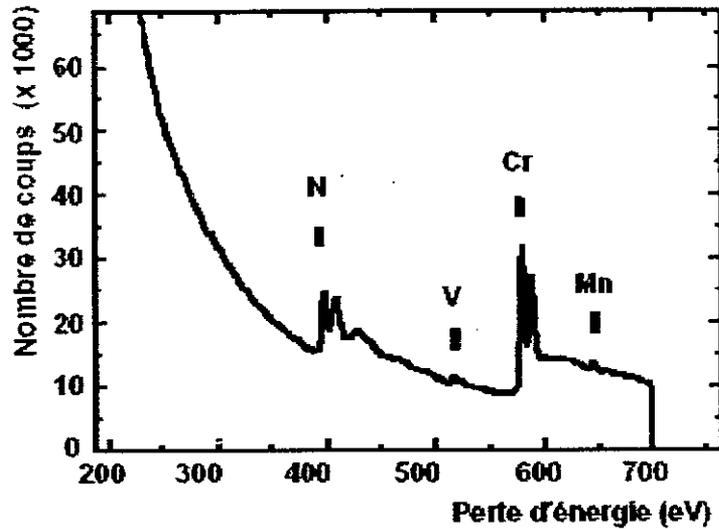


Fig. 5.11 Spectre de perte d'énergies d'électrons pour le carbonitride M(C,N)[90].

En effet, les résultats de spectre de pertes d'énergie d'électrons ( figure 5.11), montrent qu'il y a substitution partielle des atomes de carbone par des atomes d'azote pour former un carbonitride de vanadium de type V(C,N). Cette constatation est conforme aux travaux de Duwez et al.[89] qui ont montré qu'il existe une solution solide totale entre les phases VC et VN car toutes les deux ont la même structure cristallographique et de paramètres de mailles très semblables .

**5.7.5.2 Substitution partielle du carbure de type  $M_{23}C_6$  en Cr(C,N)**

Les carbures de type  $M_{23}C_6$  , présents dans le matériau de base de l'état trempé et revenu subissent une transformation de phases pour donner naissance au carbonitride Cr(C,N). Les spectres E.D.S des précipités représentés dans la figure 5.12 confirment la formation du carbonitride de type Cr(C,N).

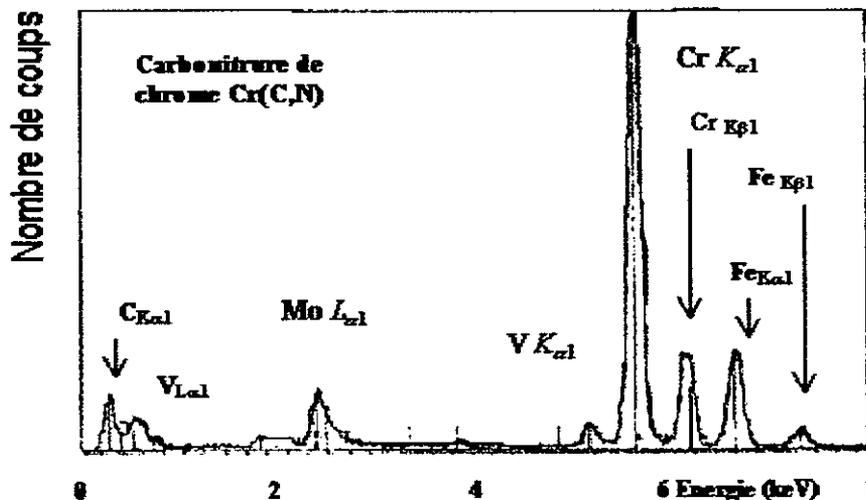


Fig. 5.12 Spectre E.D.S du carbonitride de chrome Cr(C,N)

### 5.7.5.3 Les nitrures semi-cohérents

Les observations au M.E.T des couches nitrurées mettent en évidence la présence des nitrures globulaires et également la présence d'un autre type de précipité qui apparaissent sous forme de bâtonnets. L'analyse chimique de ces précipités n'est pas aisée du fait de leur dimensions très faible. Ils précipitent à partir du chrome présent en solution solide dans la ferrite avec la relation d'orientation de Baker-Nutting. Ils se présentent sous forme de disques ou de plaquettes avec un diamètre d'environ de 10 nm. Néanmoins des clichés de diffraction ont permis de conclure que ce sont des nitrures de chrome [90].

Des observations au M.E.T à haute résolution permettent d'étudier particulièrement l'interface précipité/matrice. Elles permettent de confirmer que ces nitrures sont semi-cohérents (figure 5.13) d'après Locquet [90], des dislocations d'accommodation sont visibles sur les faces de précipité sous la forme de demi-plan supplémentaire.

Un désaccord de l'ordre de 2% existe entre le réseau de la matrice et celui du précipité, ce qui provoque un relâchement partiel des contraintes de cohérence par des dislocations d'accommodation.

Lorsqu'une déformation plastique survient sur la couche nitrurée, les dislocations qui vont se propager dans le matériau devraient avoir plus de difficultés à cisailer ces précipités semi-cohérents par rapport à des précipités cohérents. L'interaction entre les deux champs de déformations des dislocations va jouer le rôle de frein supplémentaire par rapport à l'action du précipité lui-même en tant qu'obstacle.

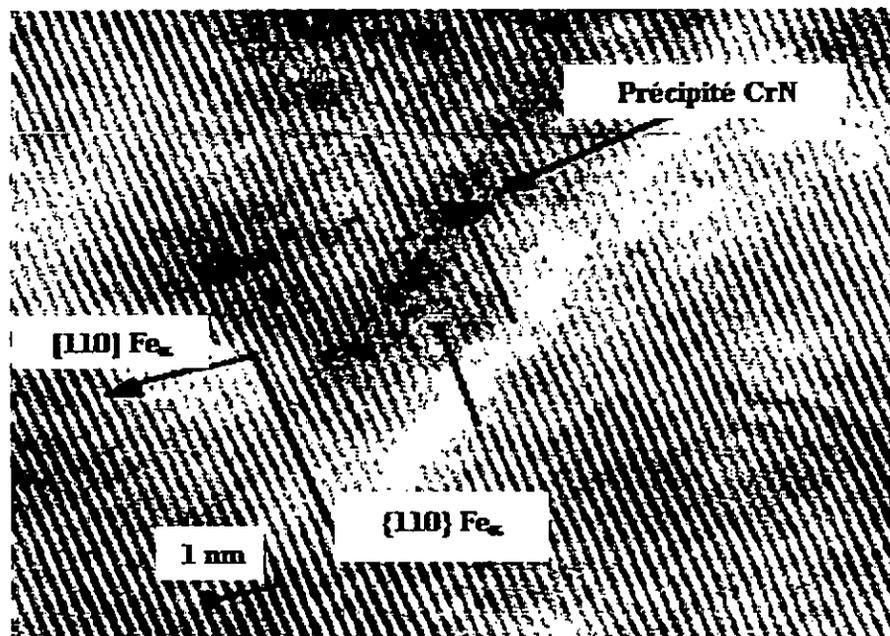


Fig. 5.13 Image haute résolution d'un nitrure semi-cohérent [90]

## 5.8 Essais Mécaniques:

### 5.8.1 Allure des profils de microdureté:

La figure 5.14 montre une comparaison des profils de microdureté, en fonction de la profondeur, des cinq nuances d'aciers. Chaque point de mesure de microdureté est la moyenne de dix essais.

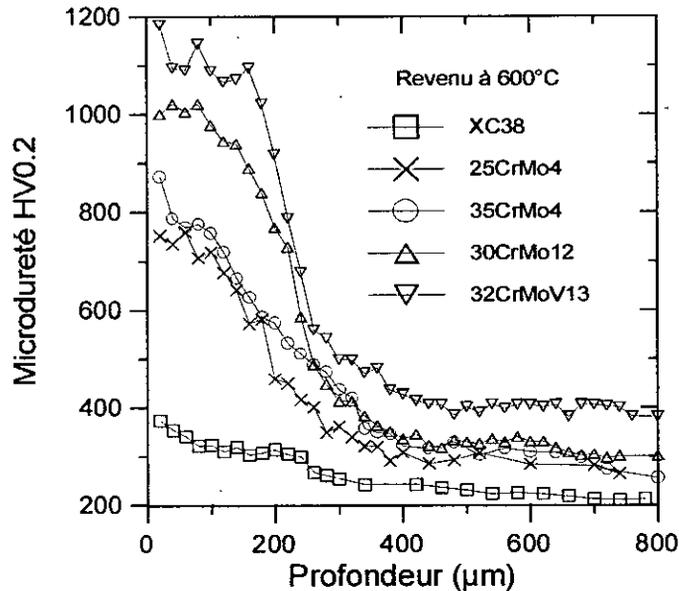


Fig. 5.14 Comparaison entre les profils de microdureté des aciers étudiés

Nous remarquons que les profils de microdureté ont tous une allure quasi-identique quelle que soit la composition chimique où l'on distingue donc trois zones de caractéristiques différentes:

- La zone du cœur du matériau non affectée par la nitruration. Sa dureté est constante et dépend de la composition de l'acier et du traitement thermique avant nitruration.
- Une zone intermédiaire où la dureté augmente plus ou moins rapidement lorsque l'on s'approche de la surface de la pièce.
- Une zone superficielle où l'on observe une saturation de la dureté du matériau, elle est maximale et n'évolue plus jusqu'à la surface de la pièce.

Le tableau 5.4 résume les valeurs expérimentales des duretés en proche surface observées dans ces aciers nitrurés:

Type d'acier	XC38	25CrMo4	35CrMo4	30CrMo12	32CrMoV13
Dureté en surface HV0.2	370	750	870	1010	1090

Tableau 5.4 Valeurs des duretés superficielles dans le cas des aciers étudiés.

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

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

Le molybdène contenu dans l'acier 30CrMo12 n'intervient pas dans le durcissement parce que d'une part sa teneur est faible (0,43% en poids) et que d'autre part, à la température de 510°C, le nitrure du chrome (CrN) est beaucoup plus stable que le nitrure du molybdène Mo<sub>2</sub>N [91]. Il en résulte donc un durcissement structural plus important dans le cas de l'acier 32CrMoV13.

Les allures obtenues montrent la supériorité de la nuance d'acier 32CrMoV13 dont les niveaux de dureté à cœur et en surface sont plus importants par rapport à ceux des autres aciers. Ce fait est dû à la présence des éléments d'addition tels que le chrome, le vanadium et le molybdène qui ont un effet bénéfique sur l'amélioration des caractéristiques de résistance mécanique.

La comparaison du profil de microdureté de l'acier au carbone XC38 par rapport aux profils des aciers faiblement alliés met en évidence le caractère durcissant du carbone en tant qu'élément d'insertion dans le rôle est moindre que les éléments d'addition Cr, Mo et V.

Le chrome, le molybdène et le vanadium (comparaison entre le 32CrMoV13 et 35CrMo4) modifient notablement la forme du profil de microdureté. Pour une teneur en chrome réduite de moitié, celle de molybdène divisée par 4 et l'absence de vanadium, la dureté en surface est plus faible mais la pente de la courbe est aussi progressive. Dans le cas de l'acier 35CrMo4, l'effet de la diminution de la dureté est imputable à l'action des éléments chrome et vanadium et l'augmentation de la profondeur nitrurée ne semble devoir son origine qu'au chrome seul.

La figure 5.15 montre une comparaison des profils de microdureté de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570 °C pendant 25 h, pour deux potentiels nitrurants 0,6 et 3,6 atm<sup>-1/2</sup>.

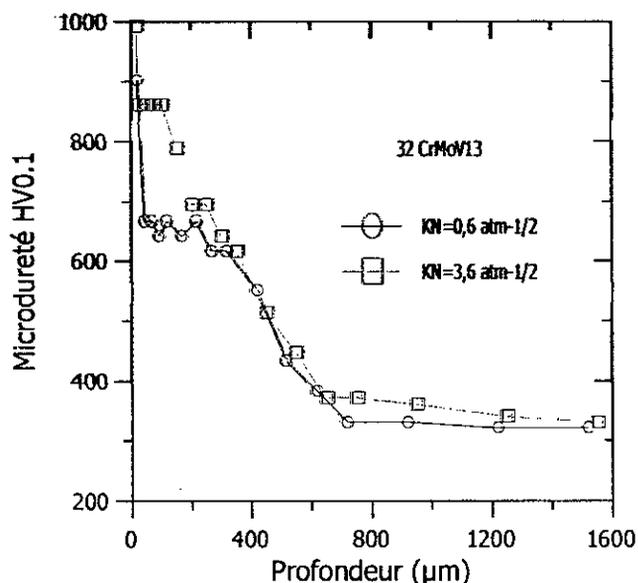


Fig. 5.15 Comparaison des profils de microdureté pour deux potentiels nitrurants pour l'acier 32CrMoV13.

De la figure 5.15, nous remarquons que le transfert d'une grande quantité d'azote atomique vers la surface de l'échantillon fait durcir celle-ci et augmente également la dureté superficielle. La diffusion de l'azote atomique est responsable du durcissement de la matrice en venant dilater la maille cristalline, ce qui provoque une augmentation du niveau de dureté des couches superficielles. La formation des nitrures de fer et des nitrures métalliques modifie par voie de conséquence le profil de microdureté à travers la couche nitrurée.

La figure 5.16 permet de comparer les profils de microdureté obtenus sur l'acier Nitralloy AISI 135M pour deux valeurs du potentiel nitrurant. L'effet de l'aluminium dans cet acier est très apparent, il permet de durcir superficiellement les couches nitrurées et à une teneur proche de 1% en poids, il ne forme pas de nitrures mais il participe au durcissement structural en introduisant également des défauts cristallins[92].

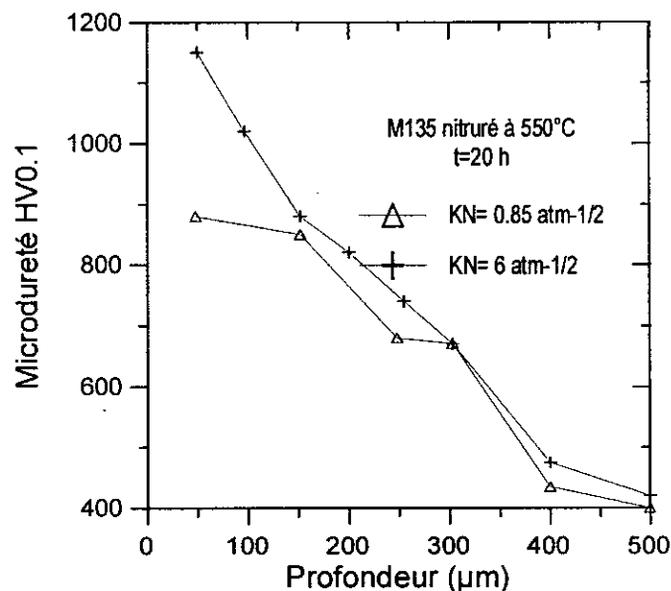


Fig. 5.16 Comparaison des profils de microdureté de l'acier 135M pour deux potentiels nitrurants 0,85 et 6 atm<sup>-1/2</sup>.

Le durcissement engendré est d'autant plus important que la valeur du potentiel nitrurant est élevé.

La comparaison directe des figures 5.15 et 5.16 confirme la grande dureté observée en surface des couches nitrurées de l'acier AISI 135M (acier Nitralloy) par rapport à l'acier 32CrMoV13. Ainsi, ce résultat confirme que l'aluminium n'est pas un générateur de nitrures au cours de la nitruration, son rôle est de rendre plus efficace la précipitation des nitrures des autres éléments d'alliage tant du point de vue du durcissement, que de la mise sous compression, notamment en provoquant une précipitation plus fine [93]. D'où l'emploi des aciers Nitralloy pour les pièces qui travaillent spécifiquement en conditions d'usure très sévères.

## 5.9 Analyse des contraintes résiduelles:

### 5.9.1 Mesure des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X:

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

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

L'appareillage utilisé est le suivant:

- banc de polissage électrolytique STRUERS (POLECTROL)
- Electrolyte de composition suivante [91]:
  - Alcool méthylique (66%)
  - Acide sulfurique (22%)
  - Glycérol (12%)
- Densité de courant  $\approx 40 \text{ A/ dm}^2$
- Surface usinée  $\approx 20 \times 15 \text{ mm}^2$
- Vitesse d'érosion = 4 à 5  $\mu\text{m/ mn}$

Les conditions de diffraction sont résumées dans le tableau 5.6:

	Paramètres	$\alpha\text{-Fe}$
Matériau	Module de Young (MPa)	210000
	Coefficient de Poisson	0,29
	Facteur d'absorption	1,39
Diffraction	Montage goniométrique	$\Omega$
	Raie $K\alpha$ du chrome ( $\text{\AA}$ )	2,229
	Filtre en vanadium ( $\text{\AA}$ )	2,269
	Plans de diffraction de la ferrite	(211)
Acquisition	Premier angle $2\theta$	146,82
	Dernier angle $2\theta$	168,17
	Pas d'acquisition $2\theta$	0,032
	Méthode de calcul	Triaxiale
	Angles $\Phi$	0,60,180,240,300
	Angles $\Psi$	-41,41,-33,99,-25,66,-14,48, 0,20,7,30,37,75,45
	Temps d'acquisition par angle $\Psi$ (s)	300
Oscillation ( $^\circ$ )	$\pm 3$	
Traitement	Zone de traitement (148,45 à 161,54 $^\circ$ ).	
	Lissage par une fonction Pseudo-Voigt 2 pour la détermination du pic	

Tableau 5.6 Paramètres expérimentaux d'acquisition pour la détermination des contraintes résiduelles.

Il faut noter que le fait d'enlever de la manière dans le but d'accéder au point de mesure provoque une relaxation de contraintes dont il faut tenir compte afin de corriger le profil contrainte-profondeur de ces effets, une méthode de correction dite « Méthode de Moore et Evans [94] » a été utilisée dont le principe de calcul a été défini. Castex [33] a amélioré la méthode de correction en tenant compte de la zone polie. D'un point de vue de la

fiabilité des mesures, il est difficile de calculer la précision expérimentale de cette technique d'analyse. En effet, la précision de la détermination de la position d'un pic de diffraction dépend de la forme du pic, de son intensité, de la largeur, autant de paramètres qui varient constamment dans des proportions assez grandes.

### 5.9.2 Etude des profils de contraintes:

La figure 5.17 rassemble les courbes décrivant les évolutions des profils de contraintes résiduelles des cinq aciers pour un revenu de 600°C en fonction de la profondeur.

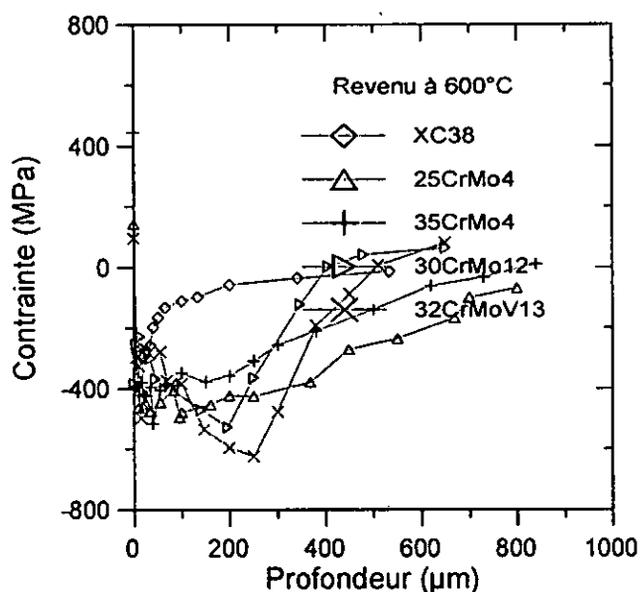


Fig. 5.17 Comparaison entre les profils de contraintes résiduelles des aciers étudiés.

Le tableau 5.7 donne les maxima des contraintes de compression observés dans les couches nitrurées des aciers étudiés:

Type d'acier	XC38	25CrMo4	35CrMo4	30CrMo12	32CrMoV13
Compression maximale (MPa)	-346	-480	-516	-528	-625

Tableau 5.7 Valeurs des contraintes maximales de compression dans les couches nitrurées.

De ces courbes, nous faisons ressortir l'influence des éléments sur l'état du champ de contraintes développé dans les couches nitrurées.

Dans la couche de combinaison, il existe un gradient de contrainte, lié à la fragilité intrinsèque de nitrures de fer et des nitrures alliés. Le champ de contraintes, qui règne dans la zone superficielle de ces aciers nitrurés, est fortement perturbé par le traitement de nitruration.

Le profil des contraintes résiduelles de l'acier XC38 présente un pseudo-palier comme dans le cas de l'acier 35CrMo4, la compression maximale observé dans l'acier XC38 est de l'ordre de -346 MPa pour un revenu de 600°C. Sur l'acier 25CrMo4, la compression maximale atteinte est de l'ordre de -480 MPa pour un revenu de 600°C.

Pour l'acier 35CrMo4, le niveau de compression augmente brutalement pour se stabiliser environ à -516 MPa, pour un revenu de 600°C jusqu'à quelques dizaines de micromètres de profondeur où il y a une mise en tension qui est due aux phénomènes de relaxation de contraintes à l'échelle du réseau cristallin de la maille ferritique. Ceci se traduit par une perte de cohérence entre les précipités en croissance et la matrice ferritique.

Pour l'acier 30CrMo12, nous observons une mise en compression plus importante à faible profondeur par rapport à l'acier 35CrMo4, qui est due à une précipitation plus importante de nitrures d'éléments d'alliage. La valeur de la contrainte maximale de compression atteinte est de -528 MPa pour un revenu de 600°C.

Dans l'acier 32CrMoV13, les contraintes maximales de compression atteintes sont de l'ordre de -625 MPa pour un revenu de 600°C avec une augmentation du niveau de compression plus rapide et brutale. La courbe du profil de microdureté relative à cet acier présente une valeur maximale de la contrainte de compression par rapport aux autres aciers. Ce résultat est attribué à l'effet associatif des éléments d'addition qui garantissent un champ de contraintes de compression intense.

P.M. Hekker et al. [24] attribuent la diminution des contraintes à la surface de la pièce, à des phénomènes de relaxation de contraintes (réduction de l'énergie stockée dans l'échantillon) et les précipités cohérents sont remplacés par des précipités de forme lamellaire et, simultanément, la saturation en azote de la matrice ferritique diminue.

William [95] attribue l'origine de la relaxation des contraintes à une précipitation discontinue des nitrures de chrome type CrN.

Cette diffusion de l'azote engendre par voie de conséquence un gonflement du matériau traité qui se traduit, à l'échelle de la maille cristalline de la ferrite, par une variation des volumes spécifiques des différents précipités formés dans la couche nitrurée (tableau 5.8) et ce qui crée d'ailleurs un champ de contraintes de nature compressive au sein de cette dernière [4]. Mittemeijer et al. [95] ont d'ailleurs étudié les variations de volumes spécifiques entraînées par la précipitation du nitrure CrN dans le cas des alliages Fe-Cr en fonction de la teneur en chrome. Ils montrent que ces variations volumiques relatives sont de l'ordre de 0,6 % pour un alliage Fe-Cr à 1,5 % en poids du chrome tandis que Barrallier [4] a trouvé une valeur de 22 % pour l'acier 32CrMoV13 à partir d'un modèle physique du calcul de la variation relative de volume. Cette importante valeur est due à l'effet d'interaction entre éléments d'addition contenus dans l'acier 32CrMoV13.

	Fe	CrN
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	7,86	6,1
Structure cristalline	C.C.	C.F.C.

Tableau 5.8 Masse volumique du fer et du nitrure CrN [4]

### 5.10 Détermination des fractions volumiques des phases

La figure (5.18) donne les distributions volumiques des phases présentes dans les couches nitrurées de l'acier 32CrMoV13 pour un revenu de 600°C.

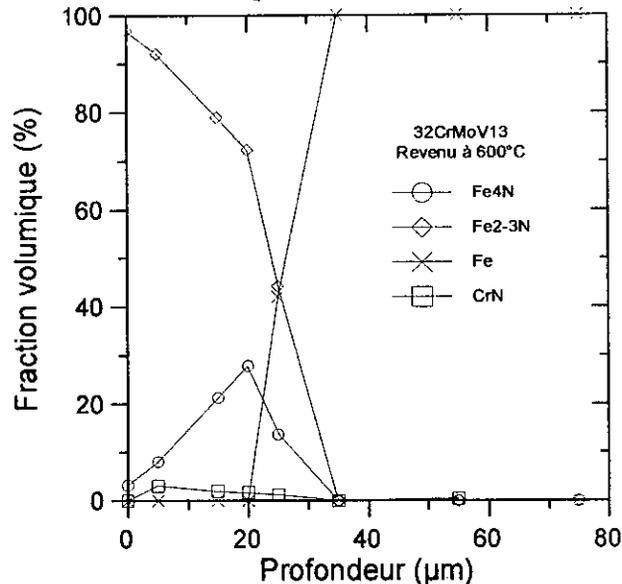


Fig. 5.18 Evolution de la fraction volumique des phases dans l'acier 32CrMoV13 nitruré à 510°C pour  $t=35$  h [83].

Les proportions des différentes phases en fonction de la profondeur sont déterminées par diffraction des rayons X après polissage successif à la pâte diamantée.

D'après la référence [82], nous avons retrouvé en plus des carbures les phases nitrures  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  et  $\alpha$ -Fe données par la séquence de précipitation suivante :  $\epsilon/\gamma'/(α+carbures)$ . Certaines zones du matériau se trouvent en sursaturation en azote, ceci étant dû aux différences de solubilité de l'azote dans les différentes phases.

Le chrome en tant qu'élément nitrurigène provoque la précipitation du nitrure de type (CrN) observable uniquement dans les deux aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13, le chrome peut se trouver également en substitution dans les carbonitrures de fer de la couche de combinaison.

Confente [97] met en évidence que, dans des conditions de traitements données, la teneur en chrome a une influence sur l'épaisseur de la couche  $\gamma'$ , celle-ci pouvant disparaître pour des teneurs supérieures à 1% en poids, c'est à dire sur la cinétique de croissance des couches nitrurées, mais il ne semble pas qu'il ait un effet sur la morphologie des couches nitrurées. Le carbone présent dans l'acier ralentit la cinétique de nitruration [21].

Pour l'acier 35CrMo4 à la température de nitruration 510°C, le nitrure de chrome CrN est beaucoup plus stable que le nitrure  $Mo_2N$  dont l'existence n'a pas pu être confirmée par la diffractométrie X à cause probablement de sa très faible fraction volumique [83].

Pour l'acier 30CrMo12, la fraction volumique du nitrure CrN est plus importante dans la couche nitrurée compte tenu de la teneur élevée du chrome (3% en poids). Ce qui constitue une entrave à la diffusion d'azote comparativement à l'acier 35CrMo4.

La précipitation des nitrures de type CrN a été également observée dans le cas de la nitruration d'alliages binaires [12].

En outre, il a été montré dans le cas d'alliages binaires Fe-M où ( $M = \text{Ti}, \text{V}$  ou  $\text{Cr}$ ), qu'il y avait apparition de groupements d'atomes type Guinier-Preston (G.P) antérieurement à la précipitation des nitrures. Cependant ce résultat a été controversé dans certains travaux trouvés dans la littérature. Pour l'acier 30CrMo12, les phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  ne sont pas détectées au delà d'une profondeur nitrurée de  $50 \mu\text{m}$  à partir de laquelle il y a constitution d'un très fin réseau de nitrures qui bloque la diffusion d'azote [82].

### 5.11 Phases présentes dans la couche nitrurée

Les figures (5.19),(5.20) et (5.21) montrent les diffractogrammes des rayons X, obtenues après identification des différentes phase au moyen des fiches A.S.T.M. Ils ont été déterminés en utilisant les radiations  $K\alpha$  du cuivre et du cobalt et permettent donc de prévoir les phases présentes dans la couche nitrurée en conformité avec le diagramme d'équilibre des phases.

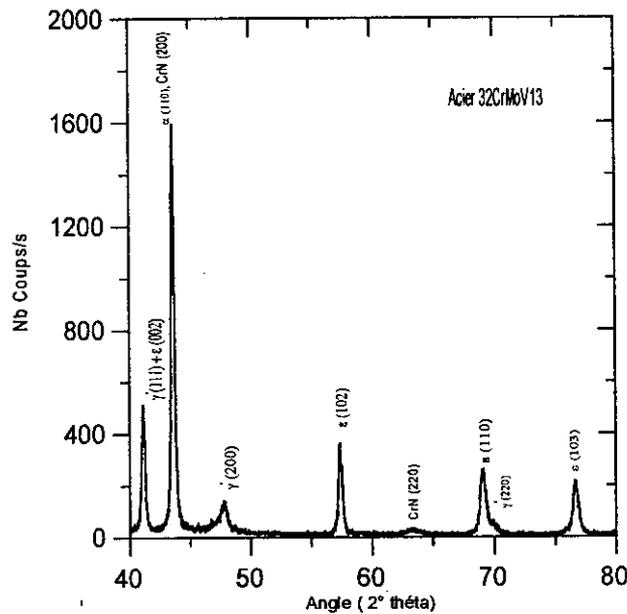


Fig. 5.19 Diffractogramme des phases de l'acier 32CrMoV13 pour une profondeur, la radiation utilisée est de celle de  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu}}=1,54 \text{ \AA}$ )

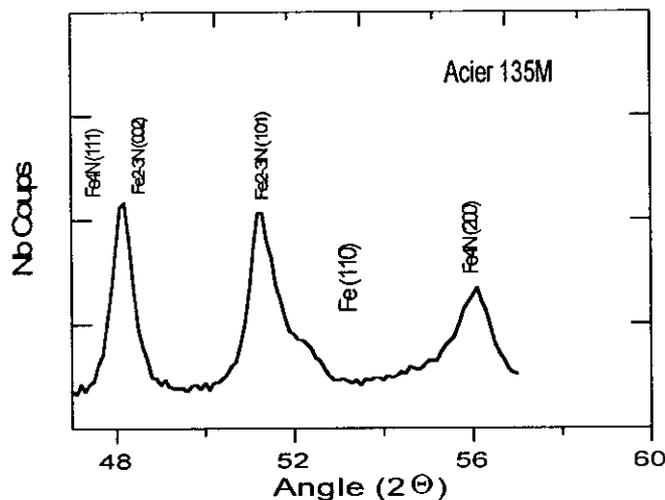


Fig. 5.20 Diffractogramme des phases de l'acier AISI 135M nitruré à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  pour  $t=14\text{h}$ , la radiation utilisée est de celle de  $K\alpha$  du cobalt ( $\lambda_{\text{Co}}=1,5709 \text{ \AA}$ ) sur une profondeur de  $25 \mu\text{m}$ .

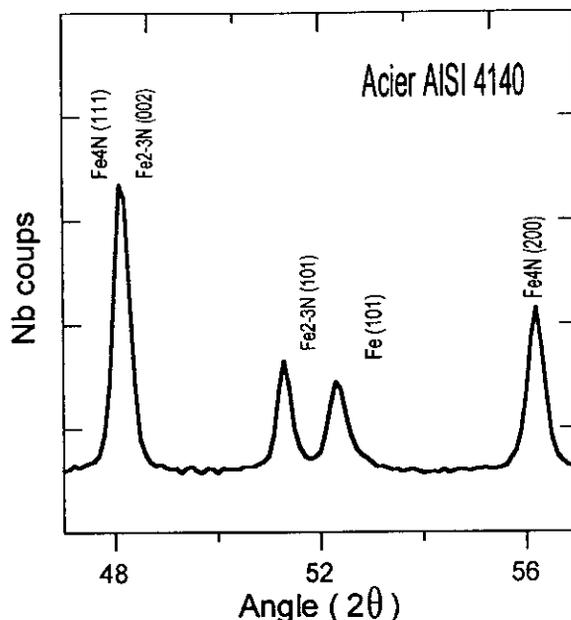


Fig.5.21 Diffractogramme des phases de l'acier AISI 4140 nitruré à 550 °C pour  $t=4h$ , la radiation utilisée est de celle de  $K\alpha$  du cobalt ( $\lambda_{Co}=1,5709\text{\AA}$ ) sur une profondeur de 25  $\mu m$ .

Pour l'acier 32CrMoV13, le diffractogramme obtenu révèle l'existence des pics de diffraction du nitrure  $Fe_{2-3}N$ , qui diffracte suivant plusieurs plans réticulaires (002), (110), (102), (103). La phase Fe diffracte selon le plan cristallographique (110) tandis que la phase nitrure  $Fe_4N$  est diffracté suivant les plans (111) et (200). Il y a présence également d'un pic de diffraction supplémentaire moins intense (220) en plus du pic le plus intense (200) concernant la phase CrN.

Nous avons pu mettre en évidence les spectres de diffraction des phases contenues dans les aciers AISI 4140 et AISI 135M nitrurés à 550°C pendant 14 h sous un potentiel nitrurant de  $2.0 \text{ atm}^{-1/2}$ . Pour ces deux aciers, les pics de diffraction de la phase  $Fe_4N$  sont donnés par les plans cristallographiques (111) et (200) tandis que la phase  $Fe_{2-3}N$  a diffracté suivant les plans cristallographiques (002) et (101). Nous retrouvons également le pic de diffraction de la phase Fe suivant le plan (110).

Un fait remarquable est que la phase CrN n'a pas pu être détectée sur le diffractogramme à rayons X des aciers 35CrMo4 [82], AISI 4140 et AISI 135 M. Cependant nous avons remarqué la présence de la phase CrN dans les deux aciers 30CrMo12 [82] et 32CrMoV13, ce fait est dû au taux massique du chrome qui est de 3 %.

### 5.12 Analyse des pics des largeurs intégrales:

D'après diverses études [90,97] déjà entreprises sur les pics des largeurs intégrales, il s'avère qu'ils sont une indication des distances entre précipités.

L'étude de ces largeurs intégrales est liée à la densité de dislocations qui permet de situer le niveau de durcissement de la zone traitée. Ces largeurs intégrales créent ainsi des microdéformations à l'échelle de la maille cristalline du fer.

La figure 5.22 regroupe les profils des largeurs intégrales des cinq nuances d'aciers en fonction de la profondeur pour une température de revenu de 600°C.

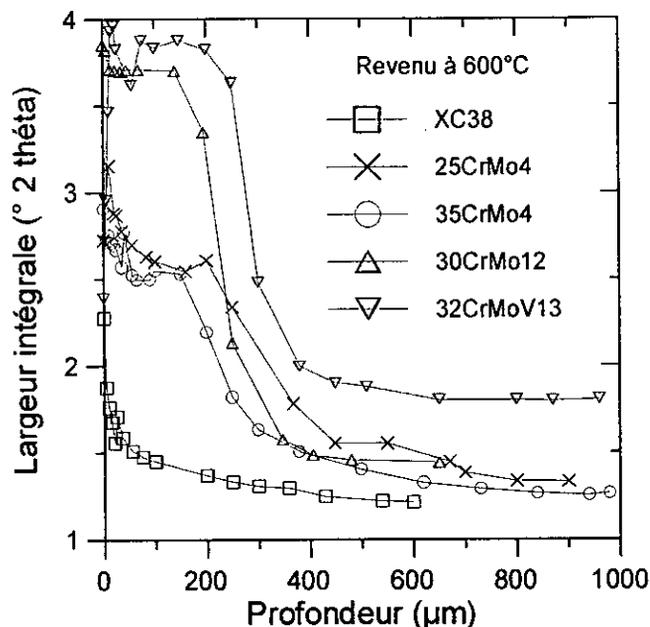


Fig. 5.22 Comparaison entre les largeurs intégrales des cinq nuances d'aciers.

Ces allures mettent en évidence la contribution de chaque élément d'addition sur le phénomène de précipitation, elles nous renseignent également sur le niveau du durcissement structural observé dans la couche nitrurée et elles indiquent que le processus de diffusion de l'azote se produit dans le temps.

Dans l'acier au carbone XC38, le phénomène de précipitation est moindre car il ne contient pas d'éléments susceptibles de donner un durcissement important.

Pour l'acier 35CrMo4, la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic est de 2,8° en surface traduisant une forte augmentation de la densité de défauts dans le réseau cristallin du fer et à un effet du piégeage des dislocations.

L'influence du carbone n'étant pas importante vu les valeurs des largeurs intégrales obtenues sur les aciers 25CrMo4 et 35CrMo4 mais il contribue également à un très faible durcissement.

La formation des nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$  engendre en proche surface des dislocations qui sont à l'origine d'un durcissement structural très manifeste.

- Au delà de la profondeur de 300 μm, la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage n'est pas encore apparue.

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

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

Les paliers observés sur les largeurs intégrales des pics en fonction de la profondeur ne sont pas totalement horizontaux pour les deux nuances d'aciers 35CrMo4 et 30CrMo12 ce qui laisserait penser à la formation des nitrures entre les carbures qui se traduit par une discontinuité des pics de largeurs intégrales. Ce phénomène est moindre pour la nuance d'acier 35CrMo4.

Enfin la zone superficielle est la plus perturbée. La précipitation est de plus en plus importante; les précipités déjà existants croissent. La contrainte limite du matériau est localement atteinte. La création des dislocations est très importante dans cette zone.

Il est à noter qu'il y a une forte précipitation de nitrures d'éléments d'alliage dans l'acier 32CrMoV13 traduite par une augmentation des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction, en comparaison avec les autres nuances d'aciers.

Le niveau du durcissement est maximum pour la nuance d'acier 32CrMoV13 du fait de l'effet associatif des éléments Cr, Mo et V qui provoque un élargissement des pics de diffraction qui se traduit par une consolidation de la zone traitée due à l'augmentation de la densité des dislocations ainsi que leur blocage par les précipités fins.

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

La discontinuité des pics de largeurs intégrales est très remarquable pour l'acier 32CrMoV13; ce fait est la conséquence directe d'une très fine et homogène précipitation de nitrures de chrome (CrN) très stables thermodynamiquement. La diminution considérable des largeurs intégrales des pics de diffraction à une profondeur de 150  $\mu\text{m}$  conforte bien les résultats des profils de microdureté.

### **5.13 Corrélation largeur intégrale-microdureté:**

L'analyse des courbes décrivant l'évolution des largeurs intégrales en fonction de la microdureté permet de situer le degré de précipitation des différents nitrures dans la zone nitrurée. Ce degré de précipitation peut être défini comme la pente d'une fonction linéaire donnant la largeur intégrale en fonction de la microdureté.

Les figures 5.23, 5.24 et 5.25 donnent l'évolution de la largeur intégrale en fonction de la microdureté des trois aciers étudiés, délimitant l'existence de trois zones de caractéristiques différentes dans lesquelles les phénomènes qui apparaissent sont différents. Nous pouvons distinguer ce qui suit :

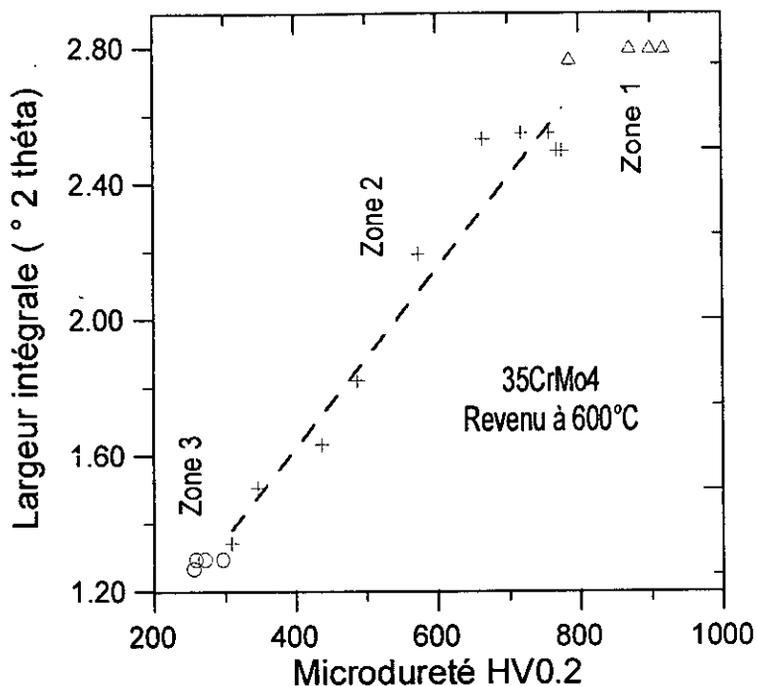


Fig. 5.23 Variation de la largeur intégrale de l'acier 35CrMo4 en fonction de la microdureté.

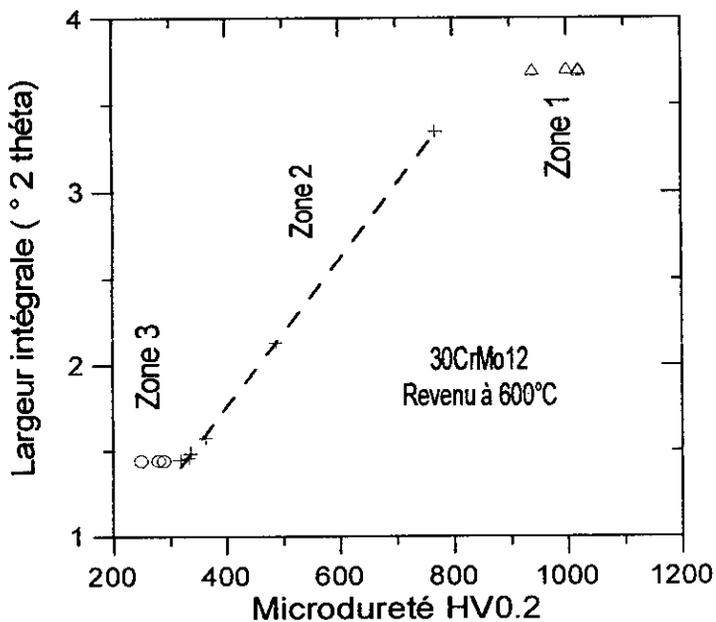


Fig. 5.24 Variation de la largeur intégrale de l'acier 30CrMo12 en fonction de la microdureté.

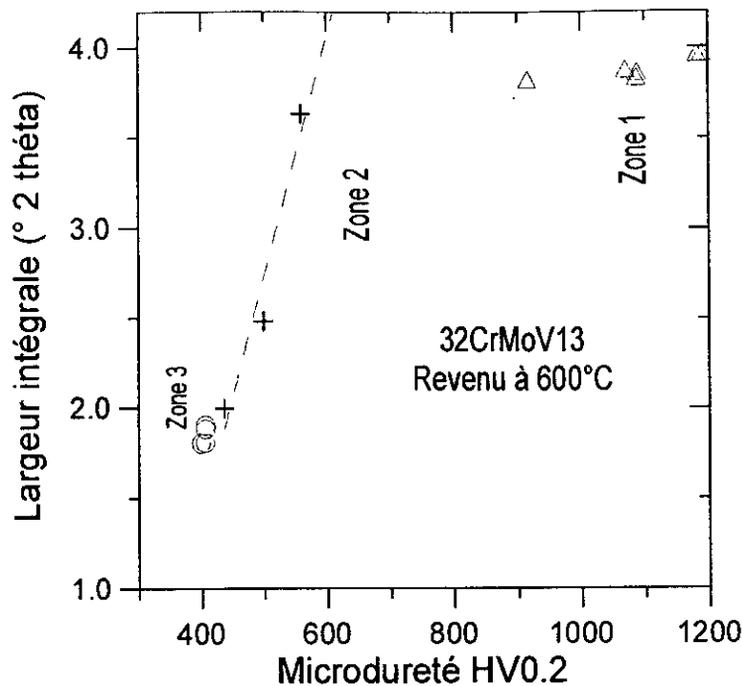


Fig. 5.25 Variation de la largeur intégrale de l'acier 32CrMoV13 en fonction de la microdureté.

- La zone 1 qui est proche de la surface se trouve très perturbé par le traitement. Elle est le siège d'une densité très élevée des dislocations engendrant ainsi un durcissement structural très important qui est à l'origine d'un maximum de dureté.

- La zone 2 marque le début et le prolongement du processus de précipitation des nitrures d'éléments d'alliages. Dans cette zone, le durcissement structural se substitue au durcissement par mise en solution solide dans le réseau de fer et nous avons approché la relation ( largeur intégrale- microdureté) par une loi linéaire utilisant la méthode des moindres carrées.

- La zone 3 correspond au métal de base dans laquelle la dureté est constante, l'azote s'y trouve en solution solide d'insertion dans la matrice ferritique.

Il est à noter que le degré de précipitation des nitrures est le plus important dans l'acier 32CrMoV13 compte tenu de la pente relative à la zone 2 qui est 5 fois plus grande que celle de l'acier 35CrMo4, et elle est de 1,5 fois par rapport à la nuance d'acier 30CrMo12.

#### 5.14 Détermination du profil expérimental de l'azote:

L'analyse chimique a été utilisée pour la détermination des concentrations en carbone et azote. L'azote, dans une matrice ferritique, est un élément très difficile à doser. On a utilisé un microanalyseur à dispersion d'énergie Link eX L-2 couplé à un microscope électronique à balayage. La tension d'accélération a été choisie de 20kV pour les éléments de masse atomique supérieure à celle du sodium et 8kV pour les autres.

Les temps d'acquisition ont été choisis entre 200 et 300 secondes par spectre. La sensibilité de détection était de 135 eV avec un bruit de fond estimé à 50 eV.

Les échantillons utilisés ont été préparés minutieusement afin d'éviter toute pollution parasite de la surface lors de la mesure. Les échantillons polis n'ont pas été attaqués pour

éviter les problèmes de passivation superficielle et de pollution par les résidus chimiques qui se seraient formés lors de l'attaque.

La méthode d'analyse de la couche nitrurée est donc basée sur l'utilisation d'un spectre résultant de la soustraction d'un spectre de référence obtenu à cœur de l'échantillon aux spectres obtenus pour chaque profondeur analysée. L'avantage de cette méthode est de nous affranchir des traces éventuelles de pollution.

La figure 5.26 présente le profil de concentrations de l'azote en fonction de la profondeur de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C pendant 35 h sous un potentiel nitrurant  $K_N=0,6 \text{ atm}^{-1/2}$ .

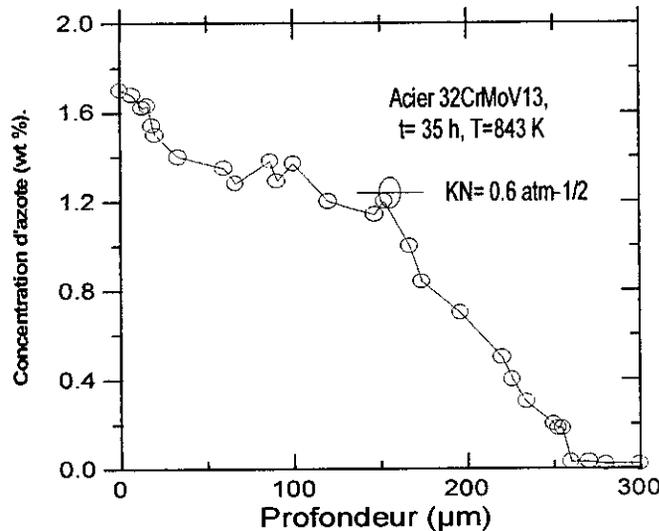


Fig. 5. 26 Profils de diffusion de l'azote en fonction de la profondeur de l'acier 32CrMoV13 pour un potentiel de  $0,6 \text{ atm}^{-1/2}$ .

Un résultat analogue a été trouvé par Dulcy [63] sur l'acier 32CrMoV13 nitruré sous un potentiel de  $0,88 \text{ atm}^{-1/2}$  pendant 30 h, qui confirme l'allure de la courbe obtenue. Les conditions opératoires choisies par Dulcy [63] sont presque similaires aux nôtres.

Cette figure permet de suivre le phénomène de diffusion à travers la couche nitrurée et de nous renseigner sur la quantité d'azote atomique ayant diffusé à l'interface solide/ gaz. Pour cet acier, à partir de la surface, la concentration d'azote diminue graduellement à l'intérieur de la couche nitrurée, se stabilise à un niveau relativement faible correspondant à la fin de la zone de diffusion. La profondeur estimée est de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$ . Il ne faut surtout pas négliger l'effet d'interaction carbone-azote qui permet de voir la possibilité de rétrodiffusion du carbone en avant du front de diffusion [21]. Le profil de diffusion varie en fonction également de la composition chimique de l'acier. L'allure obtenue permet de confirmer que le processus de diffusion est continue dans le temps mais sa cinétique décroît jusqu'à un niveau stationnaire où la diffusion ne se produit plus du fait de l'existence des courts-circuits de diffusion créés par le phénomène de précipitation.

La figure 5.27 montre le profil de diffusion de l'azote à travers la couche nitrurée du fer Armco nitruré à 550°C pendant 20 h avec  $K_N = 6 \text{ atm}^{-1/2}$ .

En comparaison avec la figure 5.26, la profondeur de diffusion estimée à 40  $\mu\text{m}$  est plus faible dans le cas du fer Armco du fait de l'absence des éléments d'addition qui augmentent la solubilité de l'azote dans la ferrite et contribuent également à créer d'autres sites supplémentaires favorables à la germination et croissance des nitrures alliés

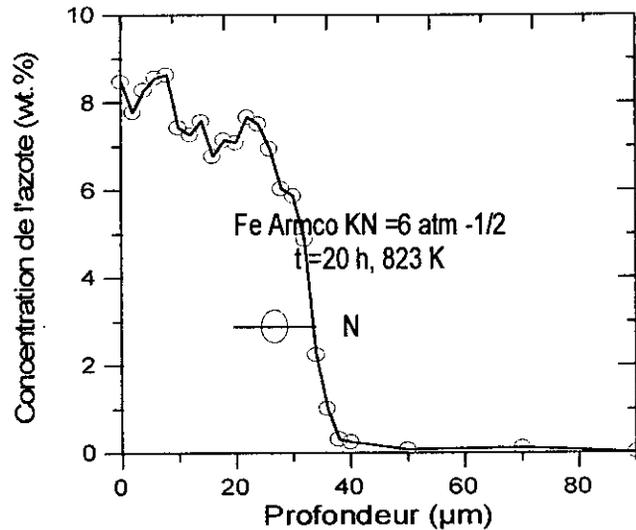


Fig. 5.27 Profils de diffusion de l'azote en fonction de la profondeur pour le fer Armco nitruré

La figure 5.28 donne les distributions en poids des éléments Fe, Cr, N obtenues par spectrométrie à décharge lumineuse (G.D.S) dans le cas de l'acier 32CrMoV13, en opérant avec un voltage de 402 V et un ampérage de 21 mA.

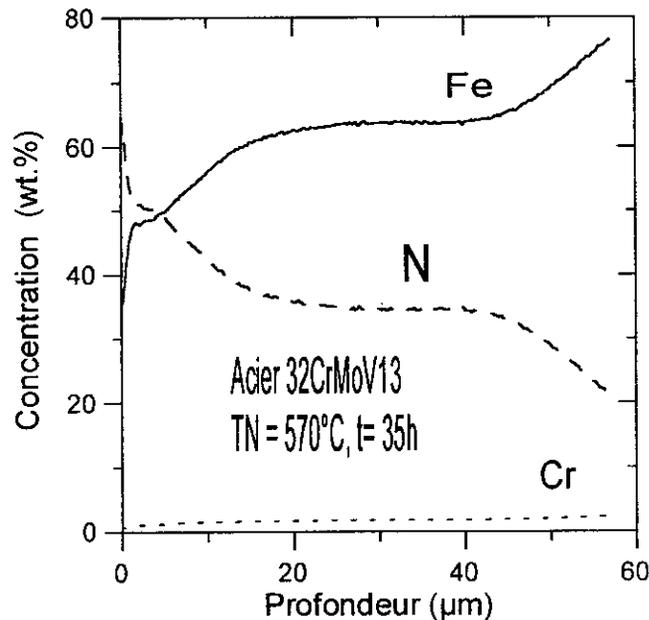


Fig. 5.28 Distribution des éléments Fe, Cr et N sur une profondeur de 60  $\mu\text{m}$ .

La diminution de la fraction en poids du fer est due à la formation des nitrures de fer et à la précipitation du nitrure CrN. La concentration massique de l'azote décroît à fur et à mesure qu'on avance en profondeur ce qui démontre que le processus de diffusion est un phénomène continu pendant le traitement de nitruration.

### 5.15 Influence du potentiel nitrurant:

Le potentiel nitrurant est un facteur déterminant pour le choix de la configuration microstructurale souhaitée. Il influe donc sur la cinétique de croissance des couches nitrurées.

Les figures 5.29 et 5.30 décrivent l'évolution des épaisseurs des couches  $\epsilon$  et  $\gamma'$  de la zone de combinaison en fonction du temps de l'acier nitruré AISI 4140 pour  $K_N = 0,85$  et  $2,25 \text{ atm}^{-1/2}$

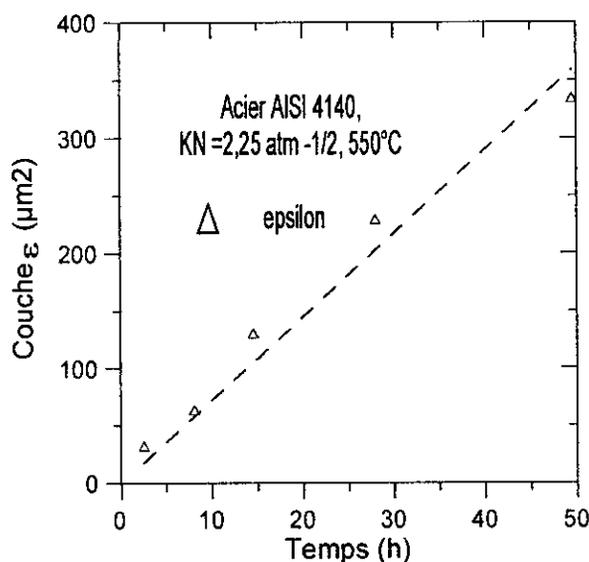


Fig. 5.29 Evolution de l'épaisseur de la couche  $\epsilon$  en fonction du temps.

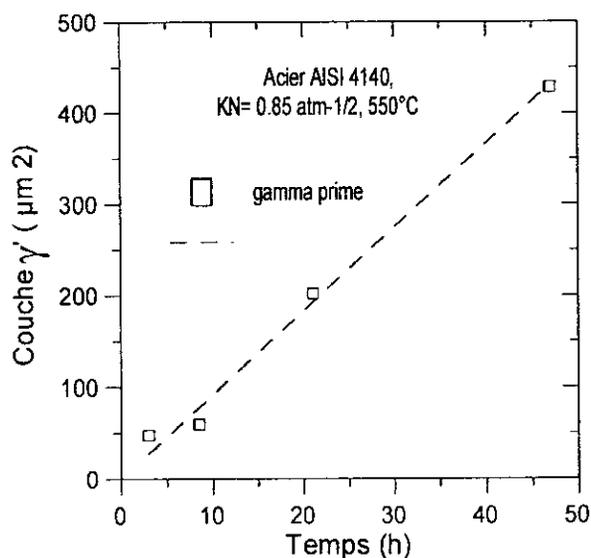


Fig. 5.30 Evolution de l'épaisseur de la couche  $\gamma'$  en fonction du temps.

De ces courbes, nous pouvons facilement remarquer que la cinétique de croissance de ces couches suit une loi parabolique pour un temps compris entre 2 et 50 h. Nous pouvons également déduire de ces courbes que la vitesse de croissance de la couche  $\gamma'$  est plus rapide que celle de la couche  $\epsilon$ , résultat conforme aux prévisions du modèle de diffusion appliqué au fer pur.

## Conclusion générale

Une étude expérimentale sur la nitruration gazeuse des aciers alliés au Cr-Mo-V, suivie d'une application de deux modèles de diffusion ainsi qu'une étude thermodynamique des phases, ont abouti à une meilleure compréhension des différents phénomènes physico-chimiques générés par le traitement de nitruration.

La partie expérimentales nous a donc permis de:

- caractériser d'un point de vue mécanique et métallurgique la couche nitrurée,
- montrer que les nitrures intergranulaires, dans le cas de l'acier 32CrMoV13, sont majoritairement parallèles à la surface, et par conséquent perpendiculaires au flux de diffusion de l'azote;
- confirmer par D.R.X et l'analyse des phases, que les aciers 30CrMo12 et 32CrMoV13 sont le siège d'une précipitation de la phase CrN dans la zone de diffusion; ce qui est à l'origine du développement d'un champ intense des contraintes de compression;
- situer au moyen des profils de microdureté le niveau de durcissement structural observé dans la couche nitrurée;
- préciser que la largeur intégrale des pics de diffraction permet de suivre le phénomène de précipitation du nitrure CrN dans la zone de diffusion;
- mettre en évidence le rôle de l'aluminium sur le durcissement structural de l'acier Nitralloy AISI 135M;
- voir l'effet associatif des éléments d'alliage qui donne un meilleur compromis de point de vue caractéristiques mécaniques et physico-chimiques des couches nitrurées,
- confirmer que la cinétique de croissance des couches  $\epsilon$  et  $\gamma'$  suit une loi parabolique;
- mettre en évidence par l'utilisation du M.E.T et du détecteur E.D.S, qu'il y a substitution partielle des carbures de revenu en nitrures et carbonitrures, et principalement, le carbonitrure Cr(C,N) qui est obtenu à partir de la décomposition du carbure de type  $M_{23}C_6$ .

Afin de contrôler la croissance des couches nitrurées, nous avons appliqué deux modèles de diffusion, l'un pour le fer pur nitruré et un autre modèle prenant en compte le phénomène de précipitation des nitrures alliés, pour l'acier 32CrMoV13 à l'état nitruré.

Les deux modèles de diffusion, après leur validation par les résultats expérimentaux de la littérature, ont permis :

- de tracer les profils de diffusion de l'azote dans la couche nitrurée;
- d'évaluer le gain massique, les épaisseurs des couches nitrurées en fonction de la température et du temps,
- de voir l'influence de la concentration superficielles de l'azote sur la cinétique de croissance des couches nitrurées,

Il faut signaler que le modèle de diffusion appliqué au fer nitruré n'est plus valable à partir d'une concentration superficielle de l'azote excédant 9.5 % en poids. Ce qui est dû à l'existence de la porosité à proximité de la zone de diffusion qui est à l'origine d'une modification du processus diffusionnel en surface.

Le modèle de diffusion-précipitation appliqué à l'acier nitruré 32CrMoV13 a donné des résultats satisfaisants quant à la simulation du profil de diffusion de l'azote.

L'analyse thermodynamique des phases a été faite sur la base du modèle thermodynamique des deux sous-réseaux appliqué, au cas de l'acier de référence 32CrMoV13. Les résultats ont conduit aux conclusions suivantes :

- Pour toutes les conditions, et dans tous les systèmes étudiés, la phase  $\gamma'$  s'avère la plus stable thermodynamiquement ;
- La stabilité du nitruure CrN est favorisée par l'augmentation du taux de chrome;
- Le nitruure  $\text{Mo}_2\text{N}$  est plus stable que le nitruure MoN ;
- Le nitruure  $\text{V}_2\text{N}$  est plus stable que le nitruure VN ;
- L'augmentation du taux d'azote conduit à une meilleure stabilité des phases ;
- La stabilité des phases est favorisée par les hautes températures ;
- Toutes les phases appartenant aux deux systèmes Fe-Mo-N et Fe-V-N conservent une valeur de l'énergie de Gibbs constante quel que soit le taux d'addition Mo ou V, respectivement;
- La stabilité de toutes les phases du système Fe-Cr-N, à l'exception de la phase CrN, est sensible à la variation du taux de l'azote contrairement à ceux des systèmes Fe-Mo-N et Fe-V-N ;
- Le carbone a un effet déstabilisant pour la phase  $\gamma'$  qui appartient au système Fe-C-N. Il contribue à stabiliser plus la phase  $\epsilon$  .
- Le carbone, par son effet carburigène, stabilise les phases carbures et l'effet combiné du chrome donne un ordre de stabilité plus important pour la phase carbure  $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$  du système Fe-Cr-C.

Dans le cas de la phase  $\text{V}_2\text{N}$  du système ternaire Fe-V-N, la stabilité est grande par rapport au nitruure VN, dû à l'emploi des coefficients d'interaction définis aux hautes températures. En réalité, le nitruure VN est plus stable que la phase  $\text{V}_2\text{N}$  à de basses températures. Hormis ce résultat, tous les autres résultats trouvés sont conformes à la réalité.

Les résultats des calculs thermodynamiques ont permis ainsi d'optimiser la composition chimique de l'acier à nitrurer, en fonction de la température et du temps de traitement, pour une garantie de meilleures caractéristiques mécaniques en surface et à cœur.

Sur le plan expérimental, les résultats de la caractérisation métallurgique et mécanique ont mis en évidence que l'acier 32CrMoV13 possède un meilleur compromis de propriétés physico-chimiques des couches nitrurées par rapport aux autres aciers.

Sur le plan modélisation, Les résultats obtenus ont permis d'approcher le phénomène de diffusion de l'azote et de prédire la stabilité thermodynamique de chaque phase en fonction des paramètres de nitruration. Bien qu'il existe plusieurs outils de simulation tels que le logiciel thermodynamique **THERMOCALC** et le logiciel **DICTRA** pour l'étude cinétique, des approches expérimentales et théoriques demeurent toujours nécessaires vu la complexité des phénomènes mis en jeu.

**Références bibliographiques**

- [1] K .H. Jack, Proc. Roy. Soc. London Ser. A 208, (1951), p.200
- [ 2] J. Barralis, J. Maeder et L. Castex, Communication privée, (1989)
- [3] D. Ghiglione, C. Leroux et C. Tournier, Nitrurations, Nitrocarburations et Dérivées M 1227, Technique de l'Ingénieur, Edition (1996).
- [4] L. Barrallier, Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Modélisation et expérimentation, Thèse de Doctorat, E.N.S.A.M, (1992)
- [5] L. Maldzinski, Ph. D. Thesis, Technical University of Poznan ( In Polish), (1989).
- [6] L. Maldzinski, Z.. Przylecki and J. Kunze, Steel Res., Vol.57, (1986), pp.645-649
- [7] E. Lehrer, Z. Elektrochem. Vol. 36, N°6, (1930), pp. 383-392
- [8] J. Slycke J. and L. Sproge L, Surf. Eng., Vol. 5, N° 2, (1989), pp. 125-140
- [9] Norme NF 04-204, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficielles, Décembre, (1985)
- [10] H. D. Leiris, Métaux et alliages, tome II : fers, aciers et fontes, Collection de L'E.N.S.T.A, Paris 6<sup>ème</sup> : Masson et Cie, (1971)
- [11] K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., Vol.4, (1973), pp.39-50
- [12] K. H. Jack, Scan. Jour. Metal., (1972),pp.159-202
- [13] S. Mridha, D. H. Jack, Metal. Sci.,Vol.16, (1982), pp.398-404
- [14] D. H. Jack, Acta. Metal.,Vol.24,(1976),pp.137-146
- [15] W. H. Kooi, E. J. Mittemeijer and D. Schalkoord, Mikrochimica Acta,(1981),pp.349-372
- [16] J. Holmquist, K .H. Jack and P. Grieveson, Scan. Jour. Metall ,(1973),pp.35-38
- [17] J. H. Driver, J. R. Handley and K.H. Jack, Scan. Jour. Metall., (1972),pp.211-216
- [18 ] B. J. Lightfoot , D. H. Jack, Proc., Heat Treatment' 73, Met. Soc. London, (1975),pp.59-66
- [19] M.A. Cisneros Guerrero, K. H. Jack, Etude des mécanismes d'interaction entre Mn, Al et N dans les alliages ferreux. Définition et mise au point d'une nouvelle classe d'aciers particulièrement aptes au durcissement superficiel par nitruration, Thèse de Docteur Ingénieur, I.N.P.L, N° 167, (1983)
- [20] M. Pope, P. Grieveson, K.H. Jack, Scan. Jour. Metall., Vol.2 , (1973), pp.29-34

- [21] C. Leroy, H. Michel, M. Gantois, Second International Conference on Heat Treatment of Materials, First National Conference on Metallurgical Coating, Florence, Italy, (1982), pp.207-218.
- [22] Y. Pourprix, Développement industriel de la nitruration ionique, *Traitement Thermique*, N°141, (1980), pp.25-28.
- [23] B. Mortimer, P. Grieveson and K.H.Jack, *Scan. Jour. Metall.*, N° 1, (1972), pp.203-209
- [24] P. M. Hekker, H. C. F. Rozendaal, E.J. Mittemeijer, *Jour. Mater. Sci.*, Vol.20, (1985), pp.718-729
- [25] D.S. Rickerby, S. Henderson, A. Hendry, K. H. Jack, *Acta Metall.*, Vol.34, N°9, (1986), pp.1687-1699
- [26] M.A. J. Somers, R. M. Lankreijer, E. J. Mittemeijer, *Phil. Mag. A* 59, (1989), pp.353-378
- [27] M.H. Biglari, C.M. Brakman, E.J. Mittemeijer, *Phil. Mag.* Vol. 72, N°4, (1995), pp.931-947
- [28] E. J. Mittemeijer, *Nitrogen in Metals and Alloys*, 114, New York, A, (1985), pp.16-20.
- [29] J.D. Eshelby, *Solid St. Phys.*, Vol. 3, (1956), p.79
- [30] J. C..M. Li, R.A. Oriani, L.S. Darken, *Z. Phys. Chem.*, Vol. 49, (1966), p.271
- [31] H.J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, Butterwoth and Co Ltd, (1967), p.632
- [32] R. Delhez, Th.H. De Keijser, E.J. Mittemeijer, *Surf. Eng.*, Vol.3, N°4, (1987), pp.331-342
- [33] J. Barralis, L. Castex,, *Mém. et Tech. Sci. Rev. Mét.*, N°9, (1984), p.457.
- [34] L. Torchane, P. Bilger, *Mater. Sci. Forum*, Vols.163-165 (1994), pp.707-712.
- [35] L. Torchane, P. Bilger, J. Dulcy, et M. Gantois, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol.27A,(1996), pp.1823-1834
- [36] L. Torchane, P. Bilger, H. Michel, J. Dulcy, D. Duchateau, and M. Gantois, *Heat treatment and surface Engineering*, 4 th A.S.M, Florence, Italy 19-21 October, Vol.1 ,(1998), pp.293-402
- [37] L. Torchane, J. Dulcy, M. Gantois, *Entropie* 202/203, (1997), pp. 45-49.
- [38] M. A. J. Somers, E.J. Mittemeijer, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol.26 A (1995), pp.57-74
- [39] T. Belmonte, M. Gouné, H. Michel, *Mater. Sci. Eng. A* 302, (2001), pp. 246-257
- [40] S. Bockel, E. Hess, T. Belmonte, D. Ablitzer, H. Michel, *Rev. Mét./Sci Génie Mat.*, Mai, (1998), pp.651-658.
- [41] R. Fortunier, J.B. Leblond, D. Pont, J.M. Bergheau, *ATTT 94*, PYC édition, (1994), pp. 375-383
- [42] Y. Sun, T. Bell, *Mater. Sci. Eng.* , (1997), pp. 33-47.
- [43] S. Gut, *Mater. Sci. Forum*, Vol. 126-128,(1993), pp.471-474
- [44] M.J. Hu, J. S. Pan, Y. J. Li et D. Ruan, *Mater. Sci. Tech.*, Vol.16, (2000), pp.547-550
- [45] J. Agren, *Metall. And Mater. Trans. A*, Vol. 10A, (1979), pp.1847-1852

- [46] W. K. Liliental, L. Maldzinski, C. D. Morawski and G. J. Timowski,, Technical Paper, Nitrex Metal Inc., (2000),pp.1-10
- [47] P. B. Friehling, Ph.D. , Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, (2000).
- [48] B. J. Kooi, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, Metall. Mater. Trans. A, Vol. 27A,(1996),pp.1063-1071.
- [49] K. Frisk, Calphad, Vol.15, N°1, (1991), pp.76-107
- [50] J. Kunze, Steel Res., Vol.57, (1986),pp. 361-367
- [51] M. Hillert, L .S. Staffanson, Acta Chem. Scand. Vol.24, (1970),p. 3618
- [52] H. Du, Jour. Phase Equil. , Vol.14, N° 56, (1993),pp. 682-693
- [53] A. F. Guillermet, H. Du, Z. Metallkd. Vol.85, N°3, (1994),pp.154-163.
- [54] B. J. Kooi, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, Metall. And Mater. Trans.A ,Vol. 27A,(1996),pp.1055-1061.
- [55] M. A. Somers, B. J. Kooi, L. Maldzinski, E. J. Mittemeijer, A.A. Van Der Horst, A.M. Van Der Kraan, and N. M. Van Der Pers, Acta Mater., Vol.45,N° 5, (1997), pp.2013-2052
- [56] L. Torchane, Thèse de Doctorat INPL, Labo. Sci. et Génie des Surf., Ecole des Mines de Nancy, (1994)
- [57] W. Daves, F.D. Fischer, Mater. Sci. Forum, Vols.163-165, (1994),pp. 713-718.
- [58] M. Keddam, M.E. Djeghlal, L. Barrallier, Entropie, N° 239/240, (2002),pp.111-115
- [59] M. Keddam, M.E. Djeghlal, L. Barrallier , E. Salhi, Ann. Chim. Sci. Mat. Vol.28, N°1, (2003) ,pp 53-61
- [60] R. Fortunier, J. B. Leblond, J. M. Bergheau, Shangaï Jiaotong Un. E5 1,(2000),p.213
- [61] SYSWELD User's Manuel, ESI Group 2002
- [62] H. J. Grabke, Ber. Bunsenges, Phys. Chem. Vol.72, (1968), pp.533-548.
- [63] J. Dulcy, L.Torchane, M. Gantois, Recueil de Conférences, ATTT, Avril, (2002), Aachen, Germany, pp.81-96
- [64] M. Hillert , Computer Modeling of Phases Diagrams, L.H, Bennett (ed.), Metall. Soc. of AIME, Warrendale, (1986), pp.1-17
- [65] B. Sundman, J. Agren, J . Phys. Chem. Solids, Vol. 42, (1981), pp.297-301
- [66] M. Temkin, Acta Phys. Chem., USSR, Vol. 20, (1945) , p.411
- [67] O. Redlich, A.D. Kister, Ing. Eng. Chem, Vol. 40, (1949),p.345
- [68] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli, Traité des Matériaux, Tome 1, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2<sup>ème</sup> édition, (1995) , pp. 330-334

- [69] M. Hillert, M. Jarl, Calphad, Vol. 2, (1978),pp. 227-238.
- [70] G. Inden, Calphad, Vol. 4 , (1976), p.111.
- [71] K. Frisk, Metall. Mater. Trans. A, Vol.21 A, (1987), pp.2477-2488
- [72] J. H. Driver, Acta Metall., Vol. 21, (1978), pp.1139-1149.
- [73] O. E. Atasoy, Metall. Mater. Trans. A, Vol. 14A, (1983), pp.379-384
- [74] Y. M. Lakhtin, Metall. Iter. Obra. N° 1, (1977), pp.2-7.
- [75] J.O. Andersson, Metall. Trans.A, Vol. 19A, (1988), pp.627-636.
- [76 ] R. Russev, S. Malinov, Mater. Sci. Forum, Vols. 163-165, (1994),pp.285-292
- [77] R. Roussev, S. Malinov, E. Rousseva,, Proceedings of the International Conference on Advances in Materials and processing Technologies (AMPT'95), Ireland, (1995),pp.97-105
- [78] J. Kunze , H.T.M, Vol. 51, (1996), pp.348-354
- [79] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, 1999
- [80] J.M. Sprael, L.Castex, Etude des contraintes d'ordre 2 et 3. Influence sur la forme des pics de diffraction. Analyse des contraintes résiduelles par D.R.X et des neutrons, C.E.A, 22,(1996).
- [81] L. Castex, J.L. Lebrun, G. Maeder, J. M. Sprael, Détermination des contraintes résiduelles par diffraction X, Publications Scientifiques, E.N.S.A.M , 22, (1981).
- [82] M. Keddam, Caractérisation et modélisation thermodynamique dans le cas de la nitruration des aciers 35CD4 et 30CD12,Thèse de Magister ,E.N.P,1995.
- [83] M. E. Djeghlal, Etude des phénomènes de diffusion, précipitation et évaluations thermodynamiques des phases formées lors de la nitruration des alliages binaires synthétiques et des aciers Cr-Mo-V, Thèse de Doctorat d'Etat, E.N.P, 2003.
- [84] V. Permyakov, L. Trush, A. Dorofeeva, A. Bilchenko, Fiz. Khim. Mater. Vol. 5, N °3,(1969), pp. 297-301.
- [85] V. Gluschenko, V. Goryuschin, G.Kondrashova, E. Duka, Metallov. Term. Obra. Met. N °9, Traduction Plenum Pub. Corp., (1980), pp.15-19
- [86] R.E. Schacherl, P.C.J. Graat, E.J. Mittemeijer, Z. Metallkunde. Vol. 93, N ° 5, (2002), pp. 467-477
- [87] R. B. Baker, J. Nutting, I.S.I Special Report, (1959), p.64
- [88 ] S. Mridha, D. H. Jack, Metallography Vol. 15, (1982), pp.163-175
- [89] P. Duwez, J. Odell, , J. Electrochem. Soc., Vol. 97, (1950), p.299
- [90] J. N. Locquet, Caractérisations métallurgiques et mécaniques des couches nitrurées relation microstructure- comportement, Thèse de Doctorat, E.N.S.A.M,(1998)
- [91] M. Lyutana, Poroshkoyaya Metallurgica, N°3, (1973),pp.39-43

- [92] A. Czelusniak, W. Liliental, M. Korwin, L. Maldzinski,, Technical paper, Nitrex Metal Inc., (2000), pp.1-7
- [93] J. P. Calvel, Détermination des contraintes résiduelles induites par la nitruration d'aciers 35 CD4 et 40 CAD6-12, Thèse de Doctorat, I.N.P Toulouse, (1983)
- [94] M. G. Moore, P. Evans, Trans S.A. E., N°6, (1958), pp.718-729
- [95] D. B. William, U. E. P. Butter, Int. Met. Rev, N °26, (1990), p.153
- [96] E .J. Mittemeijer, A. Vogels, P. Van Der Schaaf, J. Mater. Sci., Vol.15, (1980), pp.3129-3140.
- [97] M. Confente, Etude physico-chimique et structurale de nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés, Thèse de Doctorat , Université de Nancy, (1976).

# ANNEXE 1

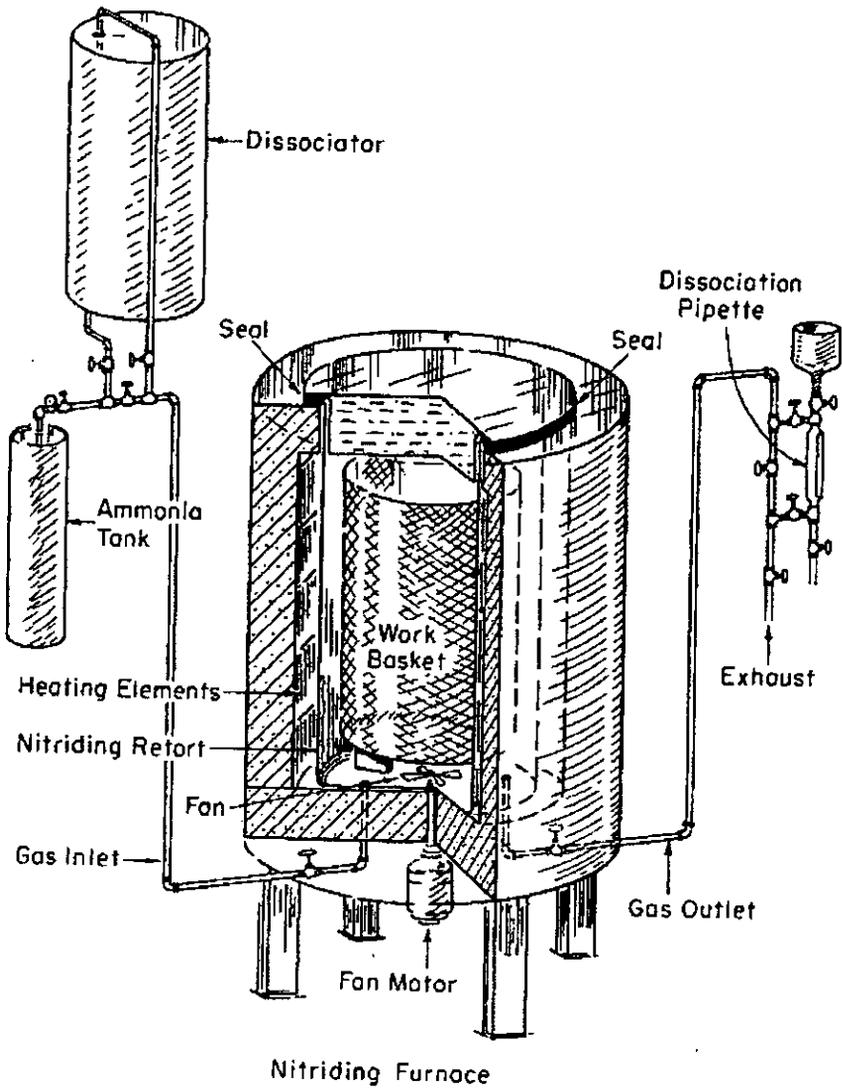


Fig. 8-1-Diagram of Typical Nitriding Installation Using Ammonia as a Source of Nitrogen.

## ANNEXE 2

### 1. Définition de la prescription UGINE

On appelle taux de dissociation  $X_u$  le pourcentage du gaz  $NH_3$  introduit dans le pot qui se transforme en  $(N_2 + H_2)$ .

Soit  $X_u = (\text{Volume de } NH_3 \text{ transformé en } N_2 + H_2) / (\text{Volume de } NH_3 \text{ introduit})$ . (1)

### 2. Mesure du taux de dissociation en nitruration gazeuse:

La réaction de dissociation du gaz  $NH_3$  donne:



Soit une burette de Volume  $V$ :

On a:  $V = V + V_1$

D'après les équations (1) et (2), on peut écrire que:

$$X_u = \frac{0.5.V_2}{V_{NH_3}} \quad \text{et} \quad V_{NH_3} = V_1 + 0.5.V_2 = \frac{(V + V_1)}{2}$$

D'où on tire :

$$X_u = \frac{(V - V_1)}{(V + V_1)}$$

$V$  est connu.

$V_1$  (Volume de  $NH_3$  non dissocié) = Volume d'eau introduit dans la burette.

Donc pour une burette graduée d'une façon adéquate, la lecture de  $V_1$  indique directement  $X_u$ .