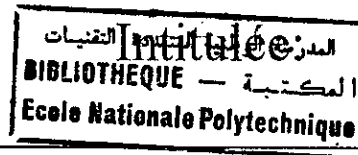


Ecole Nationale Polytechnique.

Département de Métallurgie

Thèse de Magister



Optimisation des paramètres de nitruration. Influence des éléments d'addition, modélisation et calculs thermodynamiques

Réalisée par:

M. BENRABIA NACER-EDDINE

Soutenue en : **Mai/ 1998**

Devant le jury composé de:

M^{elle}. KESRI. R: Professeur (U.S.T.H.B).	Président.
M. DJEGHAL .M.E: Chargé de cours (E.N.P).	Rapporteur.
M. SALHI. E: Maître de conférences (E.N.P).	Examineur.
M.ABADLI. K: Chargé de cours (E.N.P).	Examineur.
M. MESRATI. N: Maître de conférences (E.N.P).	Examineur.

الدراسة المدرجة خلال هذه المذكرة تخص النتردة وغايتها المساهمة في شرح الظواهر الملاحظة في هذا النوع من المعالجة السطحية.

السبائك المدروسة هي الثنائيات Fe-Cr, Fe-V, Fe-Mo المتتردة والتي قد تم تحضيرها وحددت خصائصها خلال هذه الدراسة. هذا التشخيص يهدف الى تفسير سلوك العناصر Cr, V, Mo بالنسبة للبنية المجهرية للطبقات المنتردة و لدعم الخواص الميكانيكية للثنائيات ومنه للفولاذ.

جزء من هذه المذكرة حرر بهدف المساهمة في التنبؤ بالبنية المجهرية للسبائك المنتردة. الطريقة تتمثل في مقارنة مدى استقرار النتريدات تبعا لدرجة الحرارة و لنسبة عناصر السبائك ونسبة الازوت و هذا لكل طور "Phase". النموذج المتبنى في هذا الجزء هو النموذج الترموديناميكي لهيلرت "Hillert" المكنى بنموذج الشبكات الثانوية "Sous-réseaux".

Abstract

The study which has carried out in this thesis concerns about the nitriding, its aim is to contribute to the explanation of the phenomena of this process of surface treatment.

The alloys used in this reseach are the binary nitrided Fe-Cr, Fe-V and Fe-Mo, they were elaborated and caracterised during this study. The caracterisation aims the explanations of the elements Cr, V, and Mo comportsments in relation to the nitrided layers microstructure, to the mechanical properties consolidation of the binary alloys and consequently of the C-V-D steels.

A thermodynamical model is developped in this study in order to contribute to the nitrided alloys microstructure prevision. It consists at comparing the stability of different nitrides in fonction of the temperature, of the alloying elements and the nitrogen content. The adopted model for this part is the Hillert's thermodynamical model so-called «the sublattice model».

Résumé:

L'étude entreprise dans cette thèse concerne la nitruration, elle a pour objet de contribuer à l'explication des phénomènes rencontrés au cours de ce procédé de traitement de surface.

Les alliages étudiés sont des binaires Fe-Cr, Fe-V, Fe-Mo nitrurés, ils ont été élaborés et caractérisés durant cette étude. La caractérisation vise l'explication du comportement des éléments Cr, V et Mo vis à vis de la microstructure des couches nitrurées, de la consolidation des propriétés mécaniques des binaires et par conséquent des aciers C-V-D.

Une partie modélisation thermodynamique est développée dans cette étude afin de contribuer à la prévision de la microstructure des alliages nitrurés. Elle consiste à comparer la stabilité des différents nitrides en fonction de la température, des éléments d'alliage et de la teneur en azote de la phase. Le modèle adopté pour cette partie est le modèle thermodynamique de Hillert dit « modèle des sous-réseaux ».

Key words: Nitriding; Diffusion; Sublattice model; Thermodynamical modelization; Consolidation of the mechanical properties.

Mots clés: Nitruration; Diffusion; Modèle des sous-réseaux; Modélisation thermodynamique; Consolidation des propriétés mécaniques.

REMERCIEMENTS

A l'occasion de l'achèvement de ce travail, je tiens à remercier mon promoteur **M. E. DJEGHAL**, pour son aide, ses conseils et son soutien, Le Professeur **J. ANSARA** pour son aide.

Je remercie **Melle KESRI** de bien vouloir accepter de présider mon jury de thèse et **M. SALSI**, **M. MESRAJ** et **M. ABADLI** d'avoir accepté de composer les membres du jury.

Je remercie par la même occasion tous mes amis qui m'ont aidés à réaliser ce travail, je cite **A-Z. SEJSES**, et **A-S. RAZALI** et **M. KEDDAM**.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres de ma famille, à qui je dédie ce modeste travail.

SOMMAIRE

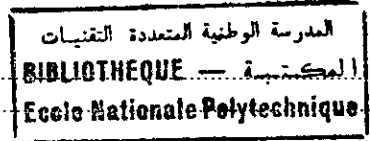
INTRODUCTION

PREMIERE PARTIE: BIBLIOGRAPHIE

I. Généralités	3-8
I.1. Définition	3
I.2. Type de nitruration	3
I.3. Aciers pour nitruration	4
I.4. Produit de la nitruration	5
I.4.1. Microstructure d'un acier nitruré	5
I.4.2. Propriétés mécaniques d'un acier nitruré	6
I.4.2.1. Microdureté	6
I.4.2.2. Ductilité	7
I.4.2.3. Frottement	7
I.4.2.4. Fatigue	7
I.4.2.5. Contraintes résiduelles	8
II. Mécanisme de formation des couches nitrurées	9-19
II.1. Diffusion de l'azote	9
II.1.1. Diffusion de l'azote dans le fer pur	10
II.1.2. Diffusion de l'azote dans les binaires	11
II.1.3. Diffusion de l'azote dans les aciers	11
II.2. Changement de phase	11
II.2.1. Cas du fer pur	12
II.2.2. Cas des binaires Fe-X-N	14
II.2.3. Cas des aciers	15
II.3. Aspect thermodynamique et cinétique de la nitruration	17
II.3.1. Anciennes méthodes de prévision thermodynamique	17
II.3.2. Conditions d'équilibre thermodynamique	17
II.3.3. Précipités intermédiaires	18
III. Mécanisme de consolidation des propriétés mécaniques	20-28
III.1. Gain en dureté	20
III.1.1. Durcissement par solution solide	20
III.1.2. Durcissement par précipitation	21
III.1.2.1. Franchissement par cisaillement	22
III.1.2.2. Franchissement par contournement	23
III.2. Gain en frottement et en usure	24
III.2.1. Frottement	24
III.2.2. Usure	24
III.3. Gain en endurance	25
III.3.1. Rupture par fatigue	26
III.3.2. Mécanisme de génération de contraintes résiduelles	26

DEUXIEME PARTIE: EXPERIMENTATION

I. Préparation des échantillons	30-35
I.1. Elaboration des alliages binaires	30
I.1.1. Matériaux de base	30
I.1.2. Technique d'élaboration	30
I.1.2.1. Le four à induction	30
I.1.2.2. Elaboration des alliages	31
I.2. Traitements thermiques	33
I.2.1. Trempe	33
I.2.2. Revenu	33
I.3. Nitruration des alliages	34



I.3.1. Procédé de nitruration	34
I.3.2. Préparation des échantillons	34
I.3.3. Conditions opératoires de nitruration	35
I.3.3.1. Le temps de nitruration	35
I.3.3.2. Le taux de dissociation de l'ammoniac	35
I.3.3.3. Température de traitement	35
II. Caractérisation	36-57
II. 1. Analyses microstructurales	36
II.1.1. Micrographie	36
II.1.2. Microscopie électronique	40
II.1.3. Analyse aux rayons-X	41
II.1.3.1. Principe de diffraction des rayons-X	41
II.1.3.2. Analyse quantitative des phases	42
II.2. Analyses micromécaniques	45
II.2.1. Mesure des microduretés	45
II.2.2. Mesure des microcontraintes	47
II.2.2.1. Principe de mesure des microcontraintes	47
II.2.2.2. Mesure des microcontraintes par diffraction des rayons-X	47
II.2.3. Mesure des largeurs intégrales	54
II.2.3.1. Définition des largeurs intégrales des pics de diffraction	54
II.2.3.2. Principe de calcul des largeurs intégrales	56
II.2.3.3. Profil des largeurs intégrales	56
III. Analyse et interprétation des résultats	58-69
III.1. Analyse des résultats	58
III.1.1. Diffractogrammes	58
III.1.2. Micrographie optique	63
III.1.3. Microscopie électronique	64
III.1.4. Microdureté	64
III.1.5. Profil des microcontraintes	65
III.1.6. Profil des largeurs intégrales	65
III.2. Interprétation et commentaires des résultats	66
III.2.1. Analyse microstructurale	66
III.2.1.1. Phases présentes	66
III.2.1.2. Effet des éléments d'alliage sur le pourcentage et la répartition des phases	66
III.2.2. Analyse micromécanique	67
III.2.2.1. Microdureté	67
III.2.2.2. Microcontraintes	67
III.2.2.3. Largeurs intégrales	68
Conclusion	70

TROISIEME PARTIE: MODELISATION THERMODYNAMIQUE

I. Le modèle thermodynamique	72-82
I.1. Rappels thermodynamiques	72
I.1.1. Critère d'équilibre thermodynamique	72
I.1.2. Les solutions idéales, réelles et potentiel chimique	73
I.1.3. Modélisation des alliages et diagramme d'équilibre	74
I.2. Enoncé du modèle thermodynamique	77
I.2.1. Notion des fractions de site	77
I.2.2. Les états de référence pour l'énergie de Gibbs	79
I.2.3. Représentation de l'énergie libre d'excès en série de puissances	79
I.2.4. Contribution magnétique à l'énergie de Gibbs	80
I.2.5. Expression des énergies libres partielles	81
II. Application du modèle des sous-réseaux	83-97
II.1. Le modèle appliqué	83

II.2. Mise en application du modèle	84
II.2.1. Expression de l'énergie de Gibbs de la solution régulière	84
II.2.1.1. Les phases étudiées	85
II.2.1.2. Les expressions des énergies libres standards de formation des éléments et des composés	85
II.2.1.3. Les expressions des énergies libres d'excès	86
II.2.1.4. Les expressions des énergies magnétiques	86
II.3. Résultats et commentaires	86
II.3.1. Tracés des énergies de Gibbs en fonction de la température	86
II.3.2. Tracés des énergie de Gibbs en fonction de la concentration d'azote	90
II.3.3. Tracés des potentiels chimiques des éléments	95
III. Interprétation et commantaires des résultats	98-103
III.1. Interprétations des résultats	98
III.2. Recommandations	103
Conclusions	104
CONCLUSION GENERALE	105
ANNEXES	107-129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

INTRODUCTION

La recherche scientifique durant les siècles antérieurs et jusqu'au 19^{ème} siècle était basée sur l'observation et la notation des phénomènes naturels avec des commentaires relativement discrets. Mais malgré les conditions dans lesquelles ont été émises ces observations, la technologie moderne (issue de ces observations) ne fait que les confirmer dans la plupart des cas. De nos jours le développement technologique met à la disposition de la recherche scientifique des moyens d'investigations divers et complémentaires; le chercheur ne se contente plus d'observer et de commenter, mais cherche à expliquer les phénomènes homologués et même à les modéliser et les simuler, pour mieux les exploiter.

La nitruration constitue un de ces phénomènes sur lequel des sommes colossales sont investies en raison de l'intérêt porté par les fabricants d'engins contenant des pièces mécaniques nitrurées, ainsi plusieurs laboratoires et ateliers se lancent en compétition pour un brevet qui permet de donner des produits de meilleures qualités.

Mais la complexité et l'interférence des phénomènes rencontrés dans la nitruration des pièces mécaniques soit telle que le nombre de paramètres pouvant influencer les résultats soit trop grand pour être cerné. Pour y remédier on fait appel à la séparation des variables pour expliquer l'effet de chacune d'entre elles sur l'opération.

Nous avons choisi d'étudier l'influence d'un paramètre sur le produit de nitruration, qui est la teneur en éléments d'alliage de la pièce, vu que les autres paramètres ont été suffisamment médités. Ce paramètre à lui seul peut conditionner les propriétés du produit dans le cas des aciers. Nous avons alors choisi de reproduire les conditions opératoires industrielles de nitruration et de ne considérer que l'effet des éléments d'alliages séparément sur le produit pour nous permettre d'expliquer leur comportement sur les aciers.

Sachant que la nitruration est utilisée pour des pièces en aciers destinées à des sollicitations mécaniques dans des conditions sévères de fatigue et de frottement (arbres, bielles, cames, pignons,...), les nuances d'aciers utilisées pour ce type de pièces correspondent le plus souvent aux aciers au chrome vanadium molybdène (C-V-D). Nous avons alors choisi de développer notre étude sur ces aciers, mais à une échelle plus basse en ne considérant que leurs binaires Fe-Cr, Fe-V, Fe-Mo.

L'étude est censée expliquer le comportement des éléments d'alliages cités ci-dessus lors de la nitruration, de définir leurs effets sur le produit nitruré et d'expliquer leurs conduites indépendamment des autres éléments dont le carbone.

Nous avons développé cette étude en commençant tout d'abord par une recherche bibliographique pour nous permettre de comprendre la phénoménologie de l'opération et de nous mettre à jour vis à vis des études déjà entreprises. Une étude expérimentale nous permettant de mettre en oeuvre les différents phénomènes

rencontrés lors de la nitruration, pour qu'on puisse les identifier et les expliquer. Une partie modélisation thermodynamique qui constitue une première étape de la modélisation de tout le phénomène de nitruration, en vue de faciliter l'optimisation des paramètres de nitruration, et ce en permettant la prévision de la composition microstructurale des produits. Et enfin pour terminer nous avons émis une conclusion générale qui constitue une synthèse des principaux résultats.

PREMIÈRE PARTIE

BIBLIOGRAPHIE

I. GENERALITES SUR LA NITRURATION:

I.1. DEFINITION:

La nitruration est un procédé thermochimique de traitement de surface déjà ancien. Les premiers travaux dus à Freymy en 1861 ont montré la possibilité de fixer de l'azote à la surface de l'acier. En 1908, Nachlet dépose un brevet pour le traitement de surface de l'acier par l'azote, mais la couche était si fragile que les applications restèrent peu nombreuses [1].

Il a fallu attendre les différentes publications de Fry en 1921 [2] pour assister à un véritable essor industriel de la nitruration vers les années 1950 [3].

Le principe consiste à enrichir la surface de l'acier avec de l'azote, les interactions induites font que le produit acquiert des propriétés remarquables.

I.2. TYPE DE NITRURATION:

Selon les conditions de traitement, les moyens et techniques mis en jeux lors de l'opération, la nitruration peut être classée de deux manières,

- soit en tenant compte des interactions entre les solutés et le solvant.
- Soit en considérant les techniques employées.

Les interactions entre les atomes soluté-solvant définissent trois domaines de température pour le traitement.

- **La nitruration à haute température**, où les atomes solutés substitutionnels (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W et Mn) se meuvent facilement à travers la matrice de l'acier. Les nitrures des éléments d'alliage précipitent, et un nitrure particulier, ou la séquence de nitrures obtenus peut être prédite par la thermodynamique du système

- **La nitruration à moyenne température**, où les atomes des solutés se meuvent à courtes distances alors que l'azote peut se mouvoir à grande distance, ce qui fait qu'un nouveau type de précipité apparaît et qui est reconnu comme zone de Guenier-Preston (G.P).

- **La nitruration à basse température**, concerne les températures inférieures à 350 °C. Les atomes substitutionnels sont pour la plupart immobiles, mais parce qu'ils changent le coefficient d'activité de l'azote dans l'acier, leur effet est très marqué sur la qualité, la taille des particules et la vitesse de précipitation des nitrures de fer à partir d'une solution sursaturée.

D'un point de vue procédé de réalisation, l'opération de nitruration peut être classée en quatre types:

- **La nitruration gazeuse**: l'azote produit par la décomposition de l'ammoniac diffuse dans la matrice ferritique de l'acier.

- **La nitruration en bain de sel**: l'azote est produit à partir de cyanure de sodium qui se décompose en cyanates instables au contact de l'air.

- **La nitruration solide**: l'azote est produit à partir de cyanamide calcique CaCN_2 .

- **La nitruration ionique**: basée sur les propriétés de la décharge électrique dans un gaz raréfié d'azote.

Le tableau I.1 rassemble les avantages et les inconvénients des différents procédés de nitruration.

	Avantages	Inconvénients
Phase Gazeuse	Matériel simple, peu coûteux. Facilité de mise en oeuvre. Traitement de grosses pièces.	Traitements longs. (Dizaines d'heures). Consommation de gaz élevée. Utilisation d'aciers spéciaux de nitruration. Manque souplesse du procédé: ne permet pas de réaliser des couches de combinaison monophasées. Reprise éventuelle en rectification pour enlever la couche de combinaison.
Phase Liquide	Facilité de mise en oeuvre. Traitements courts: 1 à 3 heures Matériel simple. Traitement peu onéreux. Réalisation de couche de nitrure ϵ ($Fe_{2-3}N$) sur aciers alliés.	Sels à forte teneur en cyanure (Tenifer) ou à faible teneur en cyanure (0.5 à 3 % TF1). Nettoyage des pièces après traitement. Couche epsilon légèrement poreuse en surface. Température de traitement fixe: 570 °C.
Ionique	Procédé souple, réalisation de couches nitrures monophasées, ϵ , γ' (Fe_4N), diffusion. Cinétique de nitruration élevée. Pas de reprise en rectification après traitement. Faible consommation de gaz et d'énergie. Procédé non polluant et de grande propreté.	Matériel coûteux. Traitement par famille de pièce. Traitement pouvant être onéreux. Difficultés de traiter les petits alésages.

Tableau I.1. Avantages et inconvénients des différents procédés de nitruration [4].

I.3. ACIERS POUR NITRURATION :

Le métal de base doit évidemment être compatible avec les exigences de la nitruration et des propriétés recherchées: résistance à l'usure, à la fatigue...

Il est donc indispensable d'avoir au départ un matériau sain ayant les meilleures caractéristiques mécaniques possibles, de façon à obtenir un gain maximal.

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

On emploiera en général un acier de qualité à l'état traité. Pour cela, on effectue un traitement de trempe suivi d'un revenu, à une température supérieure de 100°C à celle de la nitruration afin d'éviter les risques de déformation, ainsi la nitruration peut être faite sans risque sur pièce usinée.

Comme l'action de chacun des éléments d'alliage s'ajoute à celle des autres, on cherche à réaliser des compositions plus intéressantes en vue de l'usage recherché. Les aciers les plus couramment utilisés peuvent être classés en trois groupes majeurs:

- **Les aciers au chrome-molybdène**, contenant de l'aluminium comme les CAD qui sont utilisés lorsque l'on cherche une dureté sur plusieurs dizaines de micromètres de profondeur.
- **Les aciers au chrome-molybdène ou au chrome molybdène-vanadium CVD**, qui donnent eux aussi un bon durcissement lorsque la teneur en chrome dépasse 3%.
- **Les aciers non alliés (XC) ou faiblement alliés (CD4) (MC5)**, qui présentent un durcissement superficiel assez faible amélioré par la réalisation d'une couche de combinaison.

I.4. PRODUIT DE LA NITRURATION:

Les traitements thermochimiques de surface des pièces métalliques ont un double objectif,

- améliorer la résistance à l'usure des matériaux,
- augmenter la tenue à la fatigue.

En particulier la nitruration améliore [5]:

- La résistance à l'usure par augmentation de la dureté superficielle.
- La résistance au grippage par diminution du coefficient de frottement.
- La limite de fatigue par introduction des contraintes résiduelles de compression.
- La résistance à la corrosion par modification de la composition chimique superficielle du métal.

Afin d'expliquer ces changements dans les propriétés de l'acier nous allons exposer l'effet de la nitruration sur la microstructure et par conséquent sur les propriétés mécaniques de l'acier.

I.4.1. Microstructure d'un acier nitruré:

La nature des couches nitrurées dépend du type de nitruration comme indiqué au tableau I.2, en plus des conditions opératoires et de la composition de l'acier.

On distingue en général, depuis la surface, la couche de combinaison et la couche de diffusion.

- **La couche de combinaison**, appelée parfois couche blanche, est principalement composée de nitrures de fer ϵ (Fe_{2-3}N), ou $((\text{Fe},\text{X})_{2-3}\text{N})$ dans le cas des aciers, X étant l'élément d'alliage substitutionnel, et de nitrure γ' (Fe_4N), ou $((\text{Fe},\text{X})_4\text{N})$. L'épaisseur de cette couche varie de 10 à 50 μm suivant le procédé employé et la nuance d'acier traité. La couche de combinaison elle même est constituée d'une couche poreuse en surface sur une couche plus compacte. La couche poreuse (ϵ) de structure hexagonale compacte est relativement fragile, mais possèdent de très bonnes propriétés tribologiques de par sa dureté très élevée et son pouvoir de rétention de lubrifiant. La couche compacte est formée du nitrure de fer γ' de structure cubique à faces centrées et de ce fait plus ductile.

Il est possible en jouant sur les conditions de traitement (temps, température et taux de dissociation) de favoriser le développement d'une phase aux dépens de l'autre, privilégiant ainsi une certaine condition d'emploi (frottement ou fatigue). Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau I.2.

- **La couche de diffusion**, constituée d'une solution solide d'azote en insertion dans la ferrite et de carbonitrides submicroscopiques, résulte de la combinaison de l'azote avec les éléments nitrurigènes (Cr, Al, V); ces carbonitrides ont une très forte résistance au grossissement des grains et à la coalescence des précipités.

L'épaisseur de cette couche varie suivant les conditions de traitement (100 à 600 μm environ). L'épaisseur de la couche nitrurée ou la profondeur efficace (Z_{eff}) est conventionnellement fixée à l'épaisseur de la couche dont la dureté dépasse de 100 HV celle du coeur.

Procédé	Nitruration à la poudre	Nitruration en bain de sel	Nitruration gazeuse	Nitruration ionique
Température	470-570 °C	570 °C	510 -570 °C	400-600 °C
Durée	3-7 h	10 min.- 4 h	36-100 h	10 min.-30 h.
Zone de combinaison	ϵ	ϵ	$\epsilon + \gamma'$	γ et/ou monphasé ϵ
Zone de diffusion	carbonitride	carbonitride	nitrides et carbonitrides	nitrides et carbonitrides

Tableau I.2. Microstructure des couches nitrurées, pour différents paramètres de nitruration [3].

I.4.2. Propriétés mécaniques d'un acier nitruré :

I.4.2.1 Microdureté :

- **Couche de combinaison:** Les valeurs moyennes des microduretés superficielles mesurées par Confente [6], (voir tableau I.3) sous une charge de 66 g montrent qu'en générale la dureté du nitrure ϵ est plus élevée que celle du nitrure γ' . En plus, il apparaît que la valeur de la microdureté de ces couches est fonction de la teneur en éléments d'alliage qui peuvent se trouver en substitution dans la phase nitrure.

- **Couche de diffusion :** La dissolution de l'azote et du chrome par insertion dans la ferrite augmente la résistance à la déformation, c'est à dire le durcissement. Cottrell propose un mécanisme de durcissement où les atomes de carbone et d'azote dissous dans le réseau de ferrite se concentrent de préférence au voisinage des dislocations. Le déplacement des dislocations est alors freiné par les zones de Cottrell [4], ce qui se traduit à l'échelle macroscopique par un durcissement du métal.

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

Tableau I.3. Comparaison de la dureté superficielle des couches monophasées ε et γ' réalisées sur différents aciers de construction [6].

I.4.2.2. Ductilité:

Les essais effectués par C. LEROY [7], sur des aciers de construction et des aciers à outils, ont abouti aux conclusions suivantes:

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

- La ductilité est indépendante de l'épaisseur de la couche ε dans l'intervalle 5-15 μm étudié.
- La température n'a pas d'influence notable sur la ductilité des couches de combinaison γ' .
- La configuration couche de diffusion seule présente une amélioration de la ductilité par rapport aux configurations couche de combinaison-couche de diffusion: 2.3 %.

I.4.2.3. Frottement:

La couche monophasée ε présente une bonne tenue au frottement par grippage, alors que les couches monophasées γ' comme la couche de diffusion se détériore rapidement par microgrippage.

Les couches biphasées $\varepsilon + \gamma'$ ont un comportement intermédiaire entre les couches ε et γ' . Leur tenue, est fonction de la proportion relative des deux constituants, est d'autant meilleur que la phase ε est prépondérante.

I.4.2.3 Fatigue:

La limite de fatigue d'un acier nitruré est indépendante de la configuration de la couche de combinaison, mais elle est très sensible à la profondeur de nitruration. En flexion rotative [7] la limite de fatigue d'un acier 35CD4 trempé, revenu et nitruré a atteint son optimum pour une épaisseur de 200 μm soit 780 N/mm² et conduit à un accroissement de 60 % de la limite d'endurance. L'amélioration de ce gain devient négligeable pour les profondeurs nitrurées supérieures: 785 N/mm² pour 230 μm et 786 N/mm² pour 300 μm .

I.4.2.4. Contraintes résiduelles:

Le traitement conduit à la formation de contraintes de compression dans les couches enrichies en éléments interstitiels, dont le mécanisme est représenté sur la figure I.1. Le maximum de ces contraintes se situe sensiblement suivant l'axe médian de la couche nitrurée, le profil s'inverse au voisinage du front de diffusion de l'azote. Les contraintes d'extension passent rapidement par un maximum puis chutent lentement (Fig I.2). Les contraintes à coeur sont nulles. La durée de traitement n'a pas une grande influence sur la valeur maximale de la contrainte de compression, mais le niveau de contrainte est plutôt fonction de la température de traitement. Les contraintes résiduelles sont plus élevées pour un traitement à basse température.

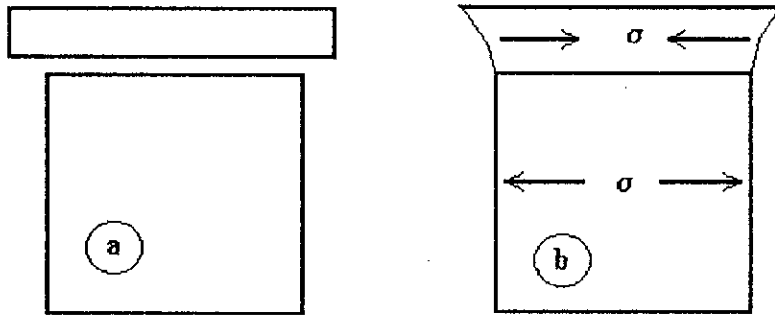


Figure I.1. Mécanisme de génération des contraintes résiduelles dans un échantillon nitruré. a) surface non liée au coeur, b) surface liée au coeur.

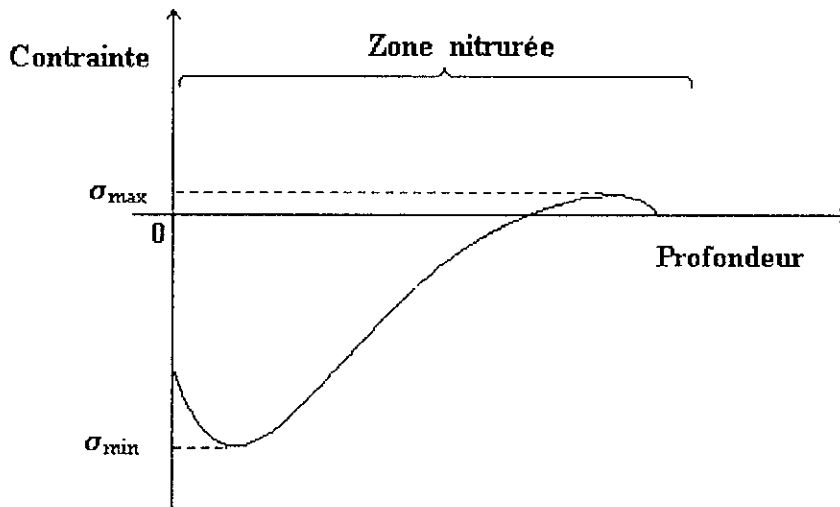


Figure I.2. Distribution des contraintes résiduelles dans la zone nitrurée [4].

Durant le traitement de nitruration, l'acier constitue un siège pour plusieurs phénomènes, dont la combinaison délivre les propriétés microscopiques et macroscopiques du produit nitruré.

La connaissance de ces phénomènes ainsi que leurs effets sur le métal de base s'avère nécessaire pour la compréhension des transformations induites, et par conséquent pour l'explication de la consolidation des propriétés mécaniques.

II. MECANISME DE FORMATION DES COUCHES NITRUREES:

Le mécanisme de nitruration peut être décrit par deux phénomènes, la diffusion et le changement de phase qui en résulte.

II.1. LA DIFFUSION DE L'AZOTE:

La diffusion constitue le pivot de la nitruration, et tous les autres phénomènes bien qu'ils s'entre pénètrent en découlent. Elle permet de définir ou d'expliquer deux paramètres qui conditionnent tout le phénomène de nitruration:

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

Le profil de concentration d'azote dans la zone nitrurée obéit à une équation différentielle (1) dite l'équation de Fick [8].

$$\partial C / \partial t = D \cdot \partial^2 C / \partial x^2 \quad (I.1)$$

où c: est la concentration d'azote,
t: le temps de nitruration,
D: le coefficient de diffusion de l'azote,
x: la profondeur de nitruration.

Le problème qui se pose immédiatement, est comment résoudre cette équation sachant que le coefficient de diffusion (D) dépend de la concentration. Pour ce faire il est nécessaire de poser une hypothèse qui néglige cette variation.

La nitruration correspond au cas d'un dépôt de couche mince sur un substrat semi-infini. En adoptant les conditions aux limites suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} t = 0 \\ \forall x \end{array} \right. \Rightarrow C(0, x) = 0 \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} t \neq 0 \\ x = 0 \end{array} \right. \Rightarrow C(0, t) = C_0$$

La solution de l'équation (1) s'écrit:

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}(x/2(D \cdot t)^{1/2}). \quad (I.2)$$

L'application directe de cette loi donne un profil d'azote très loin de la réalité, que ce soit pour le fer pur, les alliages binaires, ou l'acier.

Ceci peut être expliqué par:

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

II.1.1. Diffusion de l'azote dans le fer pur:

Afin de corriger le profil de diffusion de l'azote dans le fer pur, Mittemeijer [9], Torchane [10], ont appliqué l'équation (1) par le biais d'un modèle où ils ont adopté la méthode proposée par Jean Philibert [8] sous le titre "de diffusion avec changement de phase". Le modèle consiste à appliquer l'équation de diffusion de Fick à chaque domaine de la figure I.3.b.

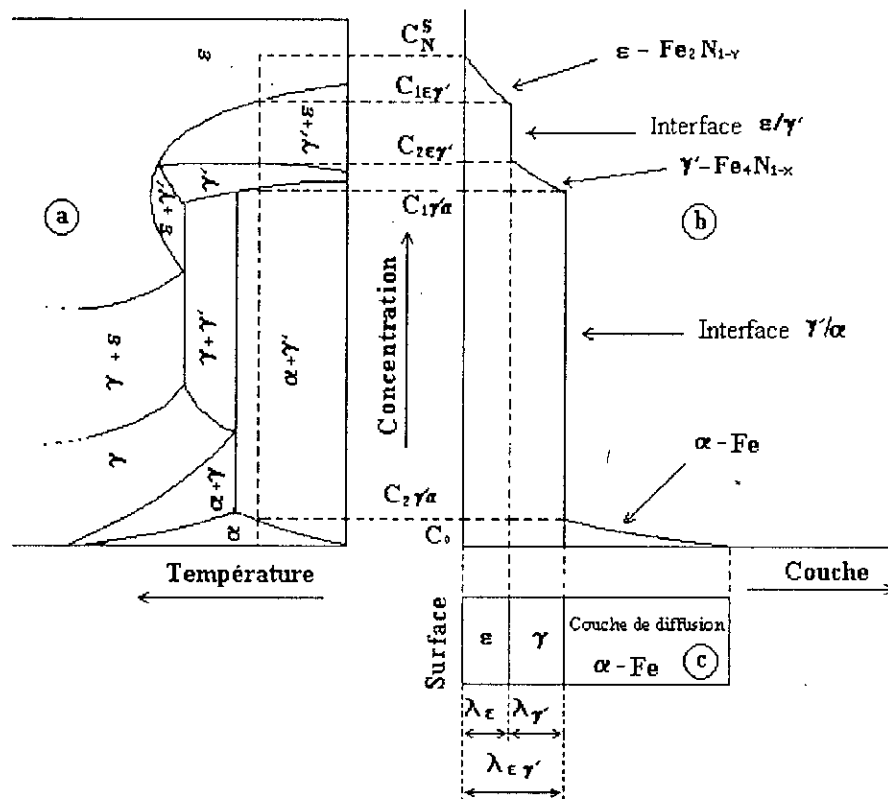


Figure I.3. Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la microstructure de la couche nitrurée. a) diagramme d'équilibre Fe-N, b) profil de concentration d'azote, c) microstructure du fer nitruré [10].

Ce modèle a permis de surmonter le problème de changement de phase au cours de la nitruration pour le fer pur, et par la même occasion Mittemeijer et Torchane, ont évité le problème de la précipitation.

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

Il suffit donc de tracer l'isotherme à la température de traitement sur le diagramme Fe-N et de récupérer les points d'intersection de cette droite avec les courbes de solubilité.

Les figures I.3.b et I.3.c indiquent la configuration de la couche affectée d'azote où l'on peut distinguer une couche superficielle epsilon d'épaisseur λ_ϵ , une couche γ' médiane d'épaisseur $\lambda_{\gamma'}$. Ces deux couches forment la couche de combinaison d'épaisseur $\lambda_{\epsilon\gamma'}$. La couche α ou la nitroferrite se forme dans des zones plus profondes appelées couche de diffusion.

II.1.2. Diffusion de l'azote dans les binaires:

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

A ce problème se superpose le problème de la précipitation et la croissance des nitrures des éléments d'alliage nitrurigènes. Ces nitrures caractérisés par leur très grande affinité pour l'azote tendent à absorber la majeure partie de l'azote qui diffuse vers le coeur de la pièce. Ce phénomène ralentit considérablement la cinétique de croissance des couches nitrurées et a tendance à modifier le coefficient de diffusion de l'azote suite aux déformations engendrées par la variation de volume due à la précipitation.

Il en résulte que les éléments d'alliage ont tendance à diminuer la profondeur efficace et la cinétique de nitruration.

II.1.3. Diffusion de l'azote dans les aciers:

La diffusion de l'azote dans un acier est loin d'être modélisée, en raison des phénomènes très complexes résultant du processus.

La présence simultanée du carbone et de l'azote en insertion crée des interactions qui ralentissent la diffusion de l'azote et repoussent le carbone vers le coeur de la pièce. Cette distribution d'azote et de carbone conditionne la précipitation.

Le nombre d'éléments d'alliage, leurs teneurs, leurs affinités respectives pour l'azote sont des facteurs déterminants pour la nature et la distribution des précipités formés, et donc pour la profondeur efficace, et la cinétique de nitruration.

II.2. CHANGEMENT DE PHASE:

La diffusion de l'azote lors de la nitruration d'un acier entraîne des modifications structurales de sa couche superficielle, qui ont tendance à évoluer vers le coeur de la pièce.

Perpendiculairement au front de diffusion, on rencontre successivement des phases de moins en moins riches en azote.

Le mécanisme de formation de ces couches va dépendre du procédé utilisé. Dans le cas de la nitruration conventionnelle, d'après Mettemeijer [9] l'azote a

tendance à former des phases de plus en plus riches en azote, c.à.d, la phase α une fois sursaturée elle laisse précipiter la phase γ' , qui à son tour laisse précipiter la phase ε .

Alors que Confente [6] propose pour le cas de la nitruration ionique, que la phase la plus riche en azote (ε) a tendance à se former en premier lieu et la phase γ' ne vient qu'après.

Cette différence est attribuée au mécanisme de transfert de l'azote à la matrice.

Dans le cas de la nitruration conventionnelle la seule force motrice mise en jeu lors de la diffusion est le gradient de concentration. L'évolution de la concentration d'azote en profondeur sera donc progressive, et l'ordre de formation des phases nitrures sera celui prévu par le diagramme d'équilibre de gauche à droite. Alors que dans le cas de la nitruration ionique, l'énergie cinétique des ions (N^+) leur permet de traverser plusieurs couches atomiques avant d'obéir à la simple loi de diffusion. L'apport en masse d'azote à la surface entraîne la formation (spontanée) de la couche ε (ou γ') riche en azote, (ou $\varepsilon + \gamma'$ dans le cas d'un traitement séquentiel), et la phase α n'aura tendance à se former qu'après diffusion de l'azote.

II.2.1. Cas du fer pur:

Dans le cas du fer pur, les phases susceptibles de se former sont rassemblées dans le tableau (I.4). L'apparition de telle ou telle phase va dépendre de la température et du temps de traitement. Ce qu'il est à noter c'est que tous les domaines de la zone nitrurée sont des domaines monophasés (Fig I.3.b), α , γ' et ε .

La coexistence de deux phases dans le cas du binaire Fe-N ne peut induire de diffusion, car le potentiel chimique de l'azote dans les deux phases serait le même ce qui constitue un équilibre entre ces deux dernières.

La structure obtenue ne peut être conservée que dans le cas d'un refroidissement rapide. Dans le cas contraire, les phases α , γ' et ε (sursaturée) peuvent évoluer vers l'équilibre selon les transformations prévues par le diagramme de phases (Fig I.4).

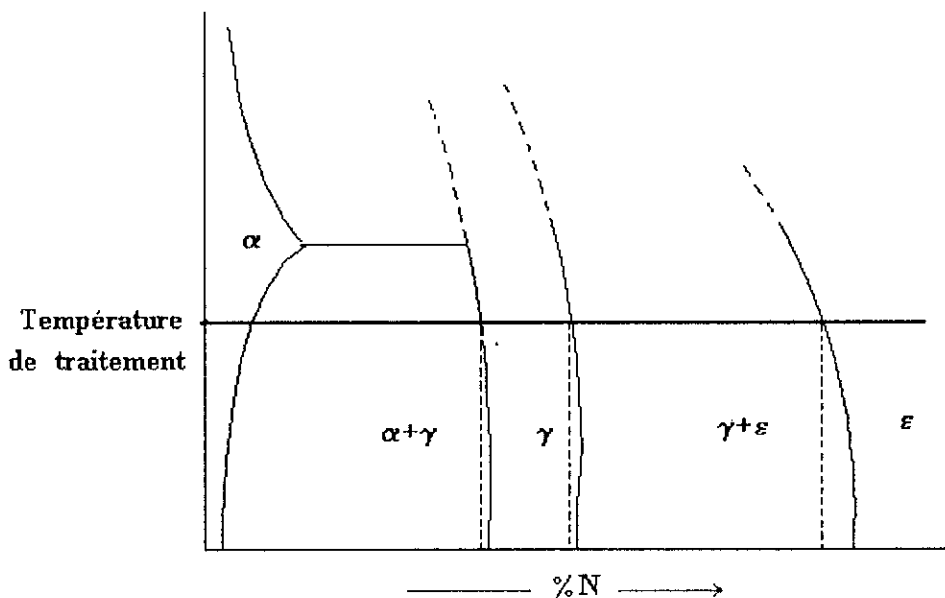


Figure I.4. Transformation de phase induite par un refroidissement lent du fer pur nitruré.

Phase	Composition	%N (poids)	%N (atome)	Structure	Paramètre de maille (\AA^0)
Ferrite	Fe α	0.10	0.40	C.C	a = 2.8664 a = 2.8698
Austénite	Fe γ	2.8	11	C.F.C	a = 3.572 + 0.078 (at %N)
γ'	Fe ₄ N	5.64 6.14	19.3 20.8	C.F.C	a = 3.789 a = 3.803
ϵ	Fe _{2,3} N	9.00 11.00	28.2 32	H.C.	a = 2.65; c = 4.325 a = 2.77; c = 4.422
ξ	Fe ₂ N	11.4	33.2	Orthorhombique	a = 5.530; b = 4.480 c = 4.425

Tableau I.4. Caractéristiques structurales des différentes phases du système Fe-N [6].

Les mailles élémentaires des phases relatives au système Fe-N, peuvent être décrites comme suit:

- **La phase α (ou nitro ferrite)**, où les atomes de fer forment un réseau cubique centré. Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques du réseau, situés au milieu des arêtes et au centre des faces du cube élémentaire (Fig I.5.a), ce qui donne une contribution de trois sites pour un atome de fer.
- **La phase γ (ou austénite à l'azote)**, les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrées. L'azote occupe les sites octaédriques de façon aléatoire (Fig I. 5.b). A chaque atome de fer correspond un site d'azote.
- **Le nitrure γ'** , de formule Fe₄N, sa structure est cubique à faces centrées, l'azote y occupe l'interstice octaédrique du centre du cube ($1/2, 1/2, 1/2$) (Fig I.5.c).
- **Le nitrure ϵ** , cristallise dans le système hexagonal, de formule Fe_{2,3}N les atomes d'azote occupent les sites octaédriques (Fig I.5.d).
- **Le nitrure ξ** , cristallise dans le système orthorhombique à faces centrées, de formule chimique Fe₂N.

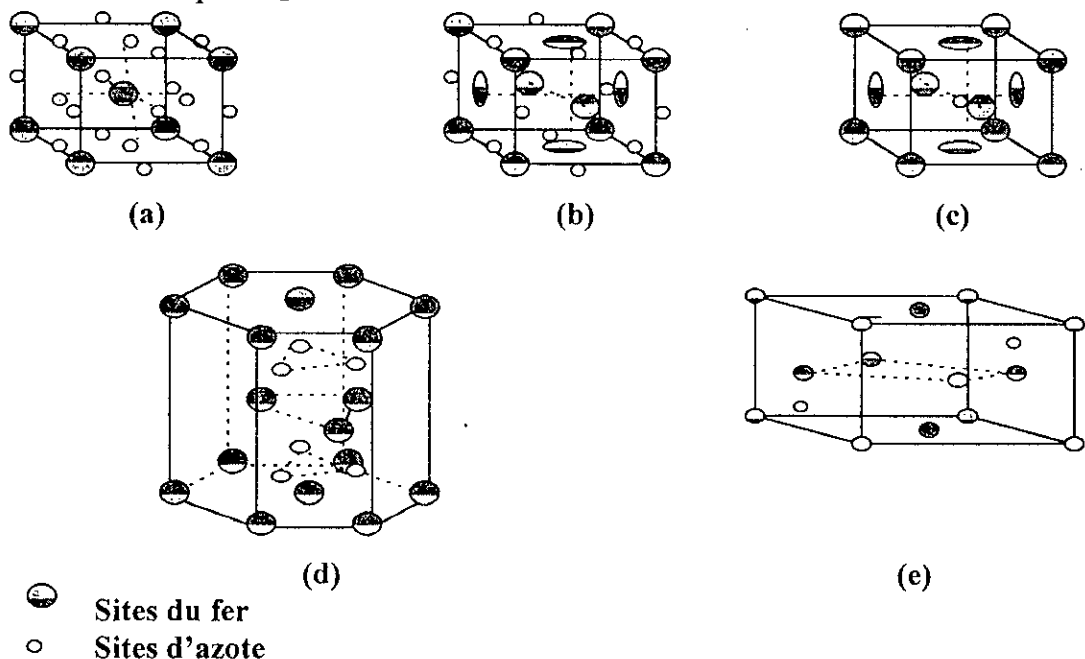


Figure I.5. Mailles élémentaires des phases: a) α , b) γ , c) γ' , d) ϵ , e) ξ [11].

II.2.2. Cas des binaires Fe-X-N:

La nitruration d'un alliage binaire Fe-X, montre l'existence des trois nitrures α , γ' et ε , qui ne sont plus dans ce cas des nitrures de fer pur, car ils permettent la dissolution d'une certaine quantité de l'élément d'alliage X. Le nitrure ne s'écrit plus Fe_xN_y , mais $(Fe,X)_xN_y$, où l'élément d'alliage X se trouve en substitution dans le réseau du fer.

En plus de ces principales phases, il y a précipitation des nitrures des éléments d'alliage présentés au tableau (I.5). La grande affinité de ces éléments pour l'azote fait qu'ils sont constitués principalement de l'élément d'alliage X et d'azote, et ne permettent pour la plupart qu'une faible solubilité de fer.

Nitrure	Phase	Réseau de Bravais	Paramètres cristallins (Å°)
γ	Mo ₂ N	Cubique à Faces Centrées	a = 4.416
—	Cr ₂ N	Hexagonal Compact	a = 4.796; h = 8.94
ε	CrN	Cubique à Faces Centrées	a = 4.149
ε	Mn ₄ N	Cubique à Faces Centrées	a = 3.865
η	Mn ₃ N ₂	Quadratique à Faces Centrées	a = 4.194; c = 4.031
—	VN	Cubique à Faces Centrées	a = 4.169
—	AlN	Hexagonal Compact	a = 3.104; c = 9.93
—	TiN	Cubique à Faces Centrées	a = 4.237
—	Si ₃ N ₄	Hexagonal Compact	a = 7.748; h = 11.234
α''	Fe ₁₆ N ₂	Quadratique Centré	—

Tableau I.5. Données cristallographiques relatives à certains nitrures d'éléments d'alliage [12].

L'interaction entre l'élément d'alliage X et l'azote définit le mode de précipitation. D'après Leroy [7], l'étude effectuée par Lichifoot sur les binaires Fe-Cr, Fe-Ti, Fe-Mo, Fe-Al, nitrurés à 575 °C, en phase gazeuse, a pu définir à partir des profils de microdureté, trois modes d'interaction azote-élément métallique:

- **Interaction forte** (Fig.6.a), caractérisée par une forte précipitation du nitrure XN dans toute la zone riche en azote. Cas des Fe-Cr: % Cr > 5, Fe-V à V > 1 % et du Fe-Ti à Ti > 2 %.

- **Interaction faible** (Fig.6.c), la majeure partie de l'azote se trouve dissoute dans la ferrite, il n'y a qu'une faible précipitation des nitrures de ces éléments. Cas du Fe-Cr à % Cr = 1 à 2 % et du Fe-Mo à Mo < 5 %.

- **Interaction moyenne** (Fig.6.b), c'est un mode d'interaction intermédiaire entre les deux cas précédents, on peut trouver autant d'azote libre dans la matrice que fixé par le nitrure.

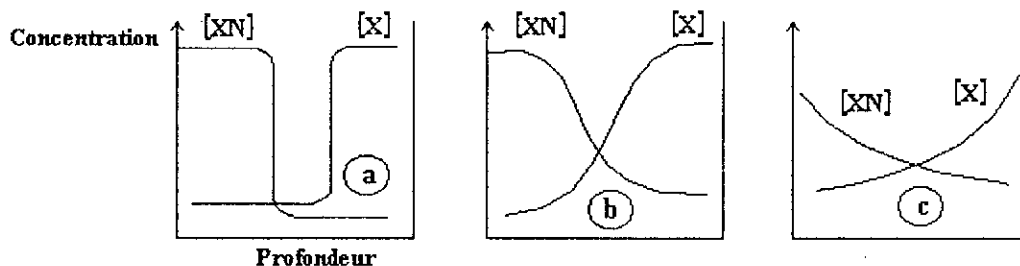


Figure I.6. Mode d'interaction éléments d'alliage-azote. a) interaction forte, b) interaction moyenne, c) interaction faible [6].

La figure I.7, confirme ces constatations, elle donne l'évolution des coefficients d'activité azote-élément d'alliage f_N^X en fonction de la teneur en éléments d'alliage. Ces valeurs caractérisent l'effet de l'élément X sur la solubilité de l'azote dans la ferrite. Les éléments dont le gradient du coefficient d'activité est négatif (Ti, V, Mo, Cr, ...) ont tendance à augmenter la solubilité de l'azote dans la ferrite.

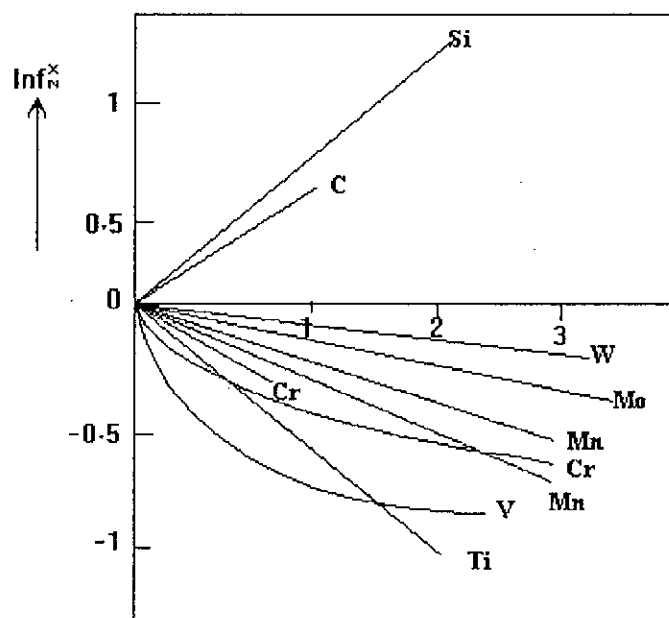


Figure I.7. Effet des éléments d'alliage sur le coefficient d'activité de l'azote dans le fer à 500 °C [6].

Cet effet s'explique d'après Guerrero [6] par la formation de zone de Guinier-Preston dans la ferrite, ce sont des amas d'atomes interstitiels et substitutionnels dans la matrice ferritique. Ces zones constituent un premier stade de la précipitation, ils ont tendance à évoluer et à perdre leurs cohérences avec la matrice pour former des précipités d'équilibre indiqués au tableau I.5.

II.2.3. Cas des aciers:

La différence essentielle entre un acier et un binaire, réside dans la présence du carbone en solution solide d'insertion et la présence de plus d'un élément d'alliage en substitution. C'est pourquoi la nitruration d'un acier révèle l'existence d'une variété de

carbures, nitrures et carbonitrures de fer ou d'éléments d'alliage dans lesquels l'azote et le carbone se trouvent en insertion.

L'existence des carbonitrures comme γ' ((Fe,M)₄(C,N)), ne signifie pas que l'interaction azote-carbone dans le fer favorise la formation de ce type de composés. Les profils d'azote et de carbone tracés par Guerrero [4] pour un acier XC18 nitruré à 550 °C, révèlent le contraire (Fig I.8). On a pu constater que la diffusion de l'azote s'accompagne d'une rétrodiffusion du carbone, c.à.d que le carbone est chassé vers le coeur de la pièce.

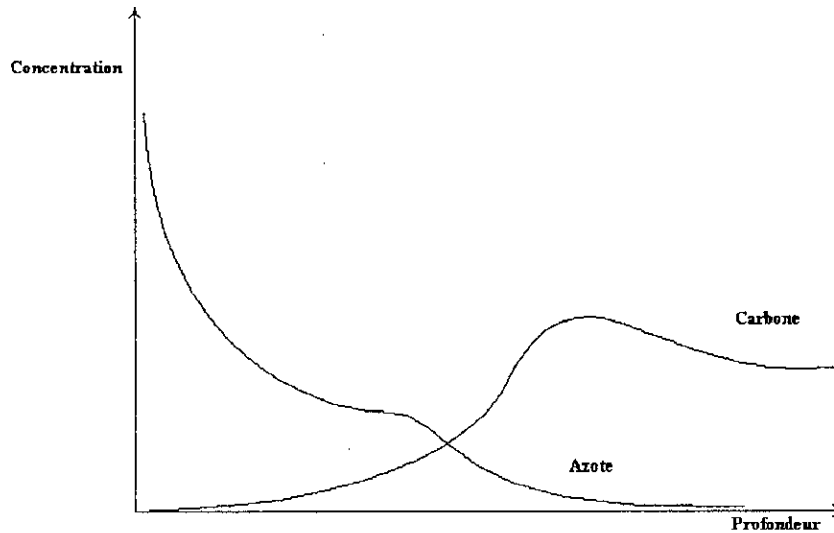


Figure I.8. Profil de concentration de l'azote et du carbone pour un acier nitruré [4].

De ce fait, la nitruration fait apparaître les phases nitrurées dans les zones superficielles, les carbonitrures dans les zones médianes, et enfin les zones profondes sont le siège de la formation des carbures dont la cémentite alliée (voir tableau I.6).

Carbures	Structure cristalline	Paramètres cristallins (Å°)
V ₂ C	hP3	a = 2.902; c = 4.577
VC	cF8	a = 4.1655
Cr ₇ C ₃	hP80	a = 4.53; c = 14.01
M ₂₃ C ₆	cF116	a = 10.586
Fe ₃ C	oP16	a = 5.088; b = 6.744; c = 4.524

Tableau I.6. Données cristallographiques de quelques carbures [3].

Pour rassembler ses résultats et ses constatations de l'étude des aciers Fe-Mn-Al nitruré, Guerrero [4] a tracé un diagramme très significatif, et très explicite, qui peut être généralisé après adaptation comme présenter à la figure I.9.

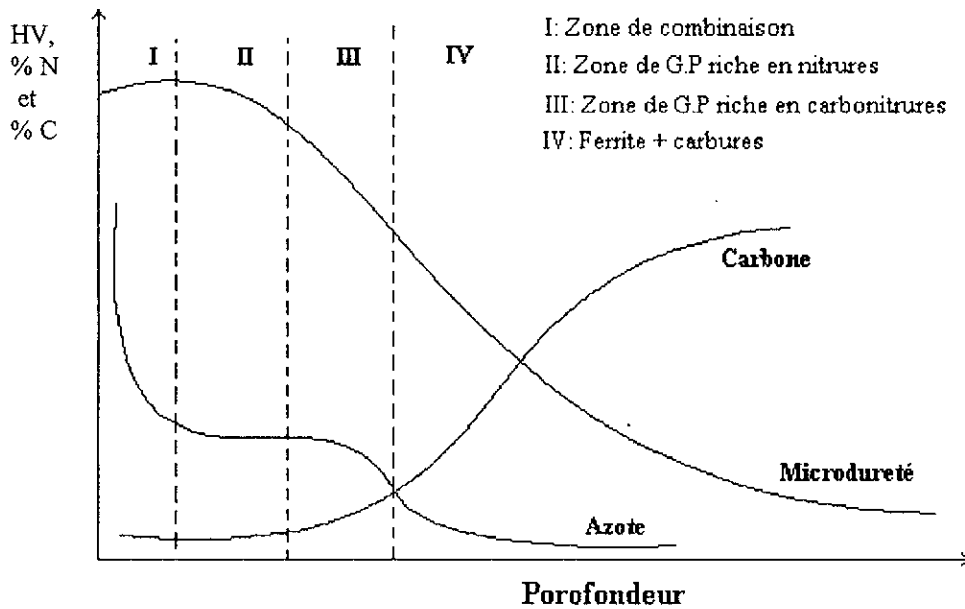


Figure 1.9. Effet des profils d'azote et de carbone sur la microstructure d'un acier nitruré. [4] adapté.

II.3. ASPECT THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE NITRURATION:

Il ressort des différentes lectures que la nitruration obéit aux lois de la thermodynamique, et les phases observées dans les zones affectées d'azote peuvent être prédites par la thermodynamique du système.

II.3.1. Anciennes méthodes de prévision thermodynamique:

Dans le temps [3] on prévoyait la formation des nitrures ou carbures à partir des enthalpies standards de formation de ses composés $\Delta H_f^0(x)$, ou dans les meilleurs cas en comparant les enthalpies libres standards de formation $\Delta G_f^0(x)$. Ceci peut être vrai dans le cas d'une solution solide idéale, considérée à de très basses températures pour pouvoir négliger le terme entropique de l'enthalpie libre.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0, \quad T: \text{basse} \Rightarrow T \cdot \Delta S^0 \ll \Delta H^0 \text{ et } \Delta G^0 \approx \Delta H^0.$$

En réalité dans la plupart des cas ces simplifications peuvent induire en erreur, car à la température de nitruration (500-580 °C), le terme entropique ne peut être négligé, et les teneurs en éléments d'alliage des aciers produisent des interactions qui ne permettent pas de négliger l'énergie d'excès qui décrit l'écart à l'idéalité.

II.3.2. Condition d'équilibre thermodynamique:

L'azote en phase nitrurante (solide, liquide ou gazeuse) est engagé dans des composés plus ou moins compliqués. La stabilité de ces composés est perturbée par l'élévation de température, qui conduit à leur décomposition suivant des réactions

pouvant être très complexes (cas de la nitruration en phase solide et en phase liquide) pour produire l'azote atomique \underline{N} , et d'autres produits secondaires.

La réaction dans le cas général peut être schématisée comme suit:



La réaction (1) aura tendance à se poursuivre jusqu'à une concentration d'azote N_{eq} , qui décrit l'équilibre entre les produits et les réactifs définie par la loi d'action de masse.

En présence d'un acier, l'azote issu de la réaction (1), est absorbé par le métal, en raison de la différence de potentiel chimique de l'azote dans les deux milieux. Ce phénomène d'absorption continue jusqu'à ce que la phase formée (généralement α) soit sursaturée.

Pendant ce temps l'équilibre sera rompu et donc la réaction (1) va continuer à se faire vers le sens des produits pour compenser le déficit d'azote. La phase α sursaturée, ne pourra plus recevoir l'azote produit par (1), elle aura tendance à précipiter une phase qui présente une solubilité plus élevée en azote, d'où il y a apparition de la phase γ' à l'interface α / phase nitrurante, et croissance de cette couche. Le transfert d'azote se fait toujours sous l'effet de la différence de potentiel chimique d'azote.

A son tour la phase γ' , épuisée par l'excès d'azote aura tendance à diminuer le potentiel de N, par un autre changement de phase, qui se traduit par l'apparition de la phase ϵ qui est très avide d'azote, dont le potentiel est très bas aux faibles concentrations. L'absorption d'azote continue et donc la réaction (1) s'accélère à cause du grand écart qu'elle présente par rapport à l'équilibre.

Une fois la limite de solubilité de la phase ϵ en azote est atteinte, ce dernier ne pourra plus être accepté, en raison de son potentiel devenu assez élevé dans la phase à ce niveau de concentration.

Dans ces conditions la décomposition de la phase nitrurante est interrompue, à la rigueur ralentie, à cause de l'état de potentiel de l'azote produit qui s'avère trop élevé comparé à celui dans la phase superficielle (ϵ) du métal, et qui ne peut être diminué. On parle alors d'une concentration d'équilibre ou d'un taux de décomposition d'équilibre.

II.3.3. Précipités intermédiaires:

L'apparition des précipités intermédiaires zones de Guinier Preston, α'' , Fe_2C ,... ne se fait pas seulement au cours du refroidissement, mais apparaît aussi au cours du traitement, c'est ce qu'a pu constater Guerrero dans ses travaux [4].

L'apparition de ces précipités constitue la phase primaire du précipité stable, elle est favorisée par deux phénomènes:

- La vitesse de germination.
- L'énergie d'interface.

La vitesse de germination est inversement proportionnelle à la différence d'enthalpie libre précipité / phase mère. Vu que tout précipité intermédiaire est métastable, c.à.d qu'il a une enthalpie libre supérieure à l'enthalpie libre du précipité d'équilibre comme il est montré à la figure I.10, ses germes seront les premiers à apparaître.

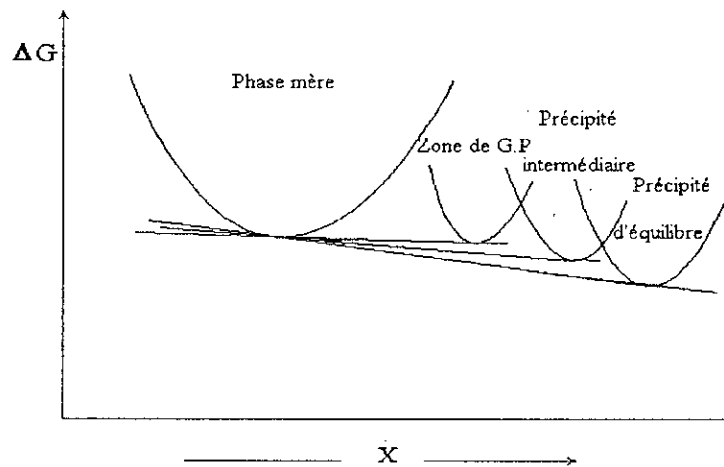


Figure I.10. Diagramme d'énergie libre en fonction de la concentration pour les précipités stable métastable et les zones G.P [13].

Le deuxième facteur favorisant les précipités intermédiaires est l'énergie d'interface, qui est dans le cas des précipités intermédiaires inférieure à celle des précipités d'équilibre. Car la plus part des précipités intermédiaires sont cohérents avec la phase mère ce qui réduit considérablement les fluctuations de phase rencontrées au voisinage des limites des phases, ce qui réduit l'énergie produite par l'apparition des défauts de structure comme les joints de grains.

Par conséquent, il est plus probable qu'un germe de nature métastable puisse apparaître et croître qu'un germe de précipité d'équilibre. Mais l'existence de ces précipités métastables est conditionnée par leurs tailles. On a pu constater que plus le temps de maintien à la température de traitement était élevé, plus le précipité aura tendance à absorber son entourage en croissance, puis va perdre sa cohérence avec la phase mère et donc évolue vers le précipité d'équilibre.

III.MECANISME DE CONSOLIDATION DES PROPRIETES MECANQUES:

La nitruration comme il a été présenté dans ce qui a précédé, conduit à une amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage traité. Cette consolidation est remarquable en particulier pour les propriétés d'usure, de frottement et de fatigue.

On a pu constater des différentes lectures que les gains en frottement et en usure ne pouvaient être acquis simultanément, et que le gain en frottement était en relation directe avec l'abondance de la phase epsilon et que le gain en fatigue n'était nullement sensible à la configuration de la couche de combinaison, mais il était directement en relation avec l'épaisseur de la couche de diffusion.

Afin de comprendre l'effet du traitement de nitruration sur les propriétés mécaniques de l'acier, nous allons exposer les différents mécanismes de consolidation des propriétés mécaniques en relation avec l'opération de nitruration, et essayer d'identifier chaque phénomène dans la nitruration.

III.1. GAIN EN DURETE:

Le durcissement est un terme représentatif de l'accroissement des caractéristiques mécaniques de résistance (limite élastique, charge à la rupture, dureté, taux de consolidation). Cet accroissement des caractéristiques mécaniques consiste, d'un point de vue macroscopique, à diminuer la plasticité du matériau, c'est à dire à diminuer son écoulement.

D'un point de vue microscopique la déformation plastique est due à la propagation des défauts linéaires du cristal, les dislocations. Tout mécanisme permettant alors soit d'augmenter la contrainte nécessaire à ce mouvement, soit de ralentir ou d'arrêter les dislocations doit donc être considéré comme un mécanisme de durcissement.

La nitruration fait intervenir deux principaux mécanismes de durcissement:

- Durcissement par solution solide.
- Durcissement par précipitation structurale.

III.1.1. Durcissement par solution solide:

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

La présence de ces atomes étrangers entraîne l'apparition d'une force de freinage due à l'interaction de ces atomes avec les dislocations.

Cette interaction à plusieurs origines, dont les principales sont:

- **l'effet de taille**, les solutés ayant un grand effet durcissant sont en général ceux dont le rayon atomique est le plus différent de la matrice, ainsi deux exemples illustrent bien ces effets: la figure I.11 donne les effets des éléments en solution solide sur la limite élastique de l'austénite. Elle permet de constater que l'effet est important pour les éléments en insertion (carbone et azote) dont le rayon atomique est beaucoup plus faible que celui du fer et également pour les éléments en substitution (tungstène et molybdène) dont le rayon atomique est très différent de celui de la matrice.

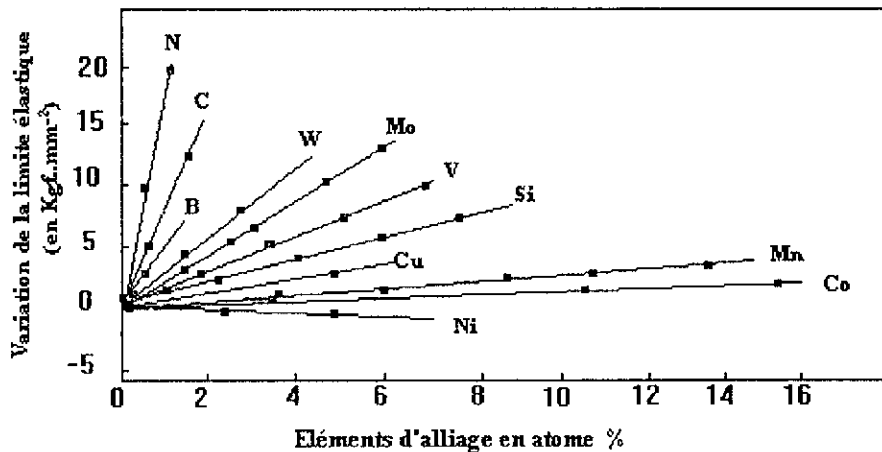


Figure I.11. Effet des éléments en solution solide sur la limite élastique de l'austénite [14].

- Un effet dit “ chimique”, résultant d’une interaction soluté-solvant qui fait intervenir le type de liaisons entre les atomes: métallique, ionique ou covalente. Le dernier cas correspond au durcissement maximum, c’est le cas des carbures, nitrures, et de certains métaux réfractaires [15].

L’intensité du champ de contrainte autour des atomes étrangers est d’autant plus grande que les différences entre les rayons atomiques sont grandes et les affinités interatomiques élevées.

Déjà ces deux mécanismes permettent d’expliquer Un certain nombre de constats. On peut donc conclure que la dureté des nitrures ϵ , γ' et α est associée au mécanisme de durcissement par solution solide d’azote, et l’ordre de dureté $HV(\epsilon) > HV(\gamma') > HV(\alpha)$ est attribué à la structure cristalline même de ces nitrures (la structure C.F.C est plus ductile que la phase C.C, la phase H.C est la moins ductile des trois).

III.1.2. Durcissement par précipitation:

Comme il a été énoncé plus haut les propriétés de dureté étaient liées au blocage du mouvement des dislocations, et tout obstacle susceptible de freiner ce mouvement est considéré comme un mécanisme de durcissement. Les précipités constituent un des obstacles auxquels sont confrontées les dislocations.

Les précipités se distinguent de la phase mère par leurs compositions chimiques, leurs structures cristallines et par conséquent par leurs propriétés mécaniques.

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

III.1.2.1. Franchissement par cisaillement:

C'est le cas où les précipités présentent une microstructure cohérente ou semi-cohérente avec le réseau de la phase mère, c.à.d que le passage d'un réseau à l'autre se fait sans rupture de plans cristallographiques. Le tableau I.7 rassemble quelques nitrures et les paramètres de cohérence correspondants.

Nitrures	Plans	Directions	Références
α / γ'	(101) //(111)	$[11\bar{1}] // [1\bar{1}0]$	[16]
$\alpha / \text{Mo}_2\text{N}$	(001) //(011)	$[100] // [110]$	[17]
α / CrN	(001) //(001)	$[100] // [110]$	[18]
α / VN	(001) //(001)	$[100] // [110]$	[19]
α / MnSiN_2	-- (011) //(001)	$[100] // [211]$	[20]

Tableau I.7. Paramètres de cohérence entre les réseaux cristallins de quelques nitrures.

Cette cohérence entre les deux réseaux permet la continuité du mouvement de glissement des dislocations dans les deux réseaux. On parle dans ce cas d'effets à courtes distances, qui se manifestent quand la dislocation entre en contact avec les précipités. La figure (I.12) montre l'effet du passage d'une dislocation sur un précipité, on peut remarquer que l'interface précipité/phase mère a augmenté d'une quantité relative aux distances AB et CD.

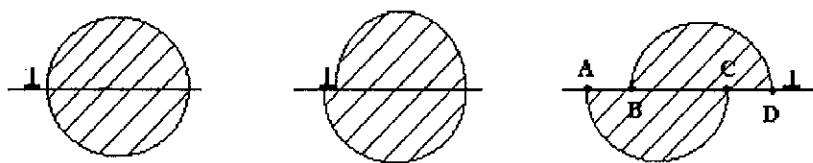


Figure I.12. Cisaillement d'un précipité par le passage d'une dislocation [14].

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

$$F \approx \frac{G_m G_p - G_m}{4\pi r G_p + G_m} \quad [14]$$

Où G_m , G_p , sont respectivement les modules élastiques de la matrice et du précipité, r , la distance dislocation-précipité. Cette force est donc attractive dans le cas des particules molles et répulsive pour les particules dures, cas des nitrures et carbures.

III.1.2.2. Franchissement par contournement:

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

La contrainte exercée sur la dislocation crée une courbure de celle-ci au contact des particules, cet arc formé va évoluer dans la matrice et laisse une boucle résiduelle autour du précipité. La figure I.12 illustre ce mécanisme appelé mécanisme d'Orowan. On y remarque les quatre étapes du passage de la dislocation à travers un ensemble de précipités, la phase finale va permettre à deux segments de la dislocation de se rejoindre après avoir été rompues par le précipité. Ceci n'est valable que si les précipités sont suffisamment éloignés, dans le cas contraire, il y aura formation de boucle de dislocation connues sous le nom de mécanisme de Frank Reed, ce qui contribue au mécanisme de durcissement.

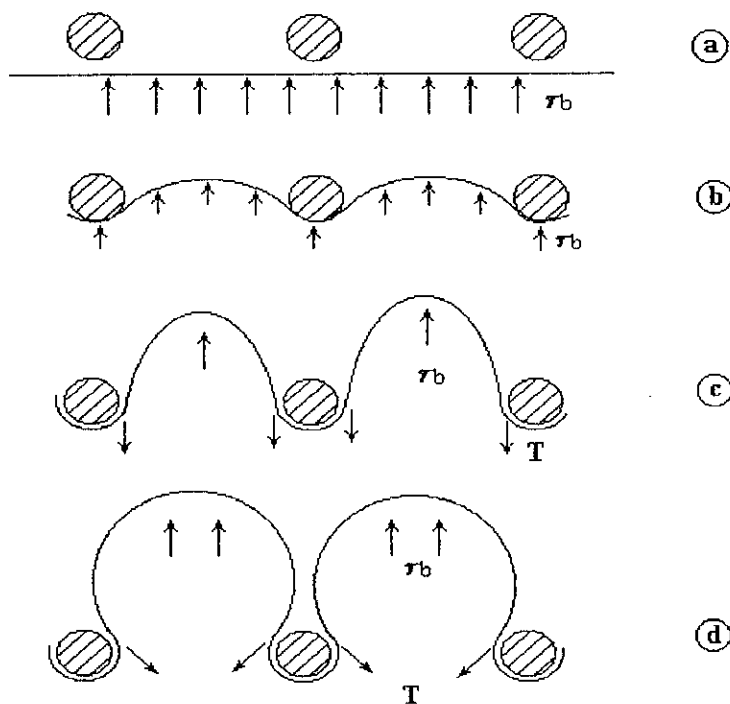


Figure I.12. Franchissement par le mécanisme d'Orowan. a) Phase d'approche, b) position sous critique, c) position critique d) phase d'échappement [15].

III.2. GAIN EN FROTTEMENT ET EN USURE:

Les propriétés d'usure et de frottement sont deux propriétés en relation directe avec la dureté du matériau. D'ailleurs, le premier classement de dureté des matériaux était basé sur les propriétés d'usure par abrasion [21].

III.2.1. Frottement:

Le frottement est défini comme étant la résistance qui s'oppose au mouvement relatif de deux corps en contact. Il est lié à l'état de surface du matériau (la rugosité), car, quand deux surfaces sont en contact, elles n'ont en commun que les crêtes de leurs aspérités et la surface réelle de contact sera pour de faibles charges, très faible par rapport à la surface apparente. Ces zones de contact vont former des jonctions entre les deux surfaces, ce qui nécessite une force de cisaillement supplémentaire pour les rompre, cette force va dépendre du type de matériaux mis en contact et va définir le coefficient de frottement du métal.

On a pu constater que les métaux doux (plomb, aluminium, étain...) avaient des coefficients de frottement relativement [15] faibles comparés aux métaux plus durs. Ce qui signifie que la force de liaison inter-atomique et le type de liaisons chimiques du métal sont les paramètres définissant le comportement du matériau en frottement.

Ce mécanisme seul n'explique pas le gain en frottement des surfaces nitrurées, mais au contraire le contredit. Cette ambiguïté peut être soulevée quand on introduit l'effet du film oxyde formé à la surface des métaux et qui diminue considérablement le coefficient de frottement du métal. Un acier sain d'oxyde sous vide est pratiquement impossible à déplacer sur son similaire, c'est d'ailleurs un des problèmes de l'aéronautique spatiale. Il s'ensuit que dans le cas des aciers nitrurés la couche de nitrures empêche ou réduit la formation des jonctions interfaciales et donc contribue à la diminution du coefficient de frottement.

III.2.2. Usure:

Elle peut être définie comme la perte progressive du matériau à sa surface lorsqu'il est soumis au frottement. On peut distinguer:

- **L'usure par adhésion**, lorsque deux aspérités appartenant à l'une ou l'autre des surfaces frottantes entrent en contact, elles deviennent le siège de déformations plastiques (Fig I.13). Il peut en résulter des déchirures du film protecteur.

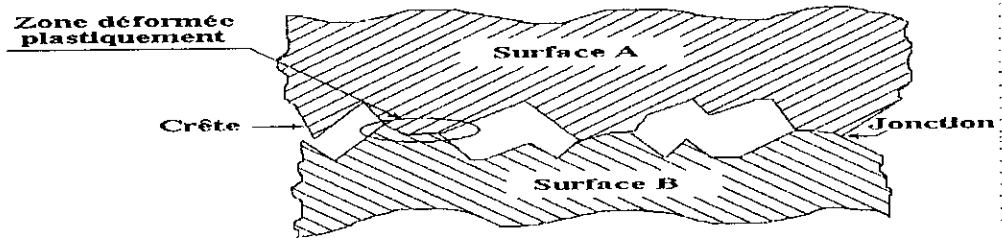


Figure 1.13. Aspect microscopique de deux surfaces en contact

Les deux surfaces dénudées adhèrent, soit par solubilité et diffusion, on dit alors qu'il y a soudure chaude, soit par adsorption solide: c'est la soudure froide. On dit qu'il y a usure modérée lorsque la jonction est rompue à l'interface, et l'usure devient sévère lorsque la rupture se produit à un niveau plus haut (à la base des crêtes les plus tendres).

- **L'usure par abrasion**, en un mot, c'est la formation de sillons au niveau des surfaces soumises au frottement. On distingue deux mécanismes de formation de ces rainures: par coupe, c'est le cas des matériaux durs et par déformation plastique pour les matériaux doux, l'abrasion par coupe devient négligeable pour les matériaux dont le rapport de dureté est compris entre 0.8 et 1.3 [22]. L'agent abrasif peut être le matériau le plus dur des deux surfaces, comme il peut être un élément différent des deux surfaces (par exemple un oxyde), on parle alors d'abrasion trois corps.

Nous avons pu constater à travers les différentes lectures que les propriétés d'usure d'un métal ne lui sont pas entièrement intrinsèques, mais il existe d'autres paramètres qui définissent le comportement du métal. On peut citer:

- Le milieu ambiant.
- Type de sollicitations.
- Dureté de l'abrasif.
- Granulométrie et forme de l'abrasif.
- Et bien sûr les propriétés mécaniques du métal.

Par identification on peut attribuer les hautes propriétés d'usure d'un acier nitruré à la dureté du nitrure ϵ formé à sa surface, ce qui va:

- Empêcher la formation de longues zones de jonction.
- Éviter les micro-soudures et donc le grippage.
- Réduire la déformation plastique des crêtes.
- Limiter l'usure abrasive à l'usure par coupe, qui ne constitue qu'une faible proportion de la matière usée [22].

III.3. GAIN EN ENDURANCE:

La limite d'endurance d'un matériau est la valeur maximale de la contrainte à partir de laquelle il y a rupture du matériau sous une sollicitation répétée. Cette valeur limite de la contrainte est inférieure à la limite élastique du matériau dans des cycles longs. Ce qui complique encore l'explication de la rupture enregistrée.

III.3.1. Rupture par fatigue:

On attribue la rupture prononcée dans ce genre de sollicitations à la formation de fissures dans les zones concentratrices de contraintes (Joints de grains, défauts linéaire et volumique, précipités...), engendrées par l'apparition de zones déformées plastiquement après plusieurs cycles de sollicitation.

Empêcher ces déformations plastiques de se produire revient à prévoir une structure parfaite de défauts, ou à réduire les contraintes qui produisent ces déformations.

Le premier cas ne peut être réalisé, et s'il l'est, il n'est pas bénéfique pour les raisons que nous venons de citer plus haut. Donc le remède pour ce genre de problèmes ne peut être que la réduction des contraintes. C'est d'ailleurs le cas de structures nitrurées, où l'on a génération des contraintes internes dites contraintes résiduelles qui s'opposent aux contraintes externes et réduisent ou repoussent leurs effets.

III.3.2. Mécanisme de génération de contraintes résiduelles:

L'effet durcissant de la nitruration cité ci-dessus est complété par la génération de contraintes résiduelles généralement de compression. La mise en solution de l'azote dans la ferrite engendre deux effets physiquement importants:

- **La modification du volume massique de la ferrite**, l'azote étant en solution solide d'insertion, produit une distorsion du réseau cristallin de la ferrite, les atomes de fer vont donc être déplacés de leurs positions d'équilibre, d'une distance relative au pourcentage d'azote, ce qui va modifier les paramètres de la maille élémentaire formant le réseau. Des tentatives d'évaluation de l'effet de l'azote sur ces paramètres de mailles ont été effectuées par divers chercheurs. Wriedt [23] propose une équation linéaire entre le paramètre de maille de l'austénite et la concentration en atome pourcent d'azote, elle est donnée par: $a = 0,3572 + (7,8 \cdot 10^{-4}) C_N$. Driver [17] après sa caractérisation des alliages Fe-Mo a trouvé que la ferrite évolue vers la structure tétragonale suivant une formule $c = a_0 + 0.0248 C_N$. Carlson [24], a fait une étude analytique des principales phases du diagramme V-N et a trouvé pour les nitrures δ et δ' les relations suivantes:

Pour le nitrure δVN_{1-x} , $a_0 = -0.02629 x + 0.41398$.

Pour le nitrure $\delta'VN_{1-x}$, $a_0 = -0.0220 x + 0.4130$.

La figure I.13 schématise l'effet d'un élément en insertion sur le réseau matrice. On y remarque une distorsion du réseau, qui est la cause de genèse de contraintes résiduelles dites microcontraintes. Ces contraintes restent des contraintes à l'échelle atomique et leurs effets ne dépassent pas quelques couches atomiques.

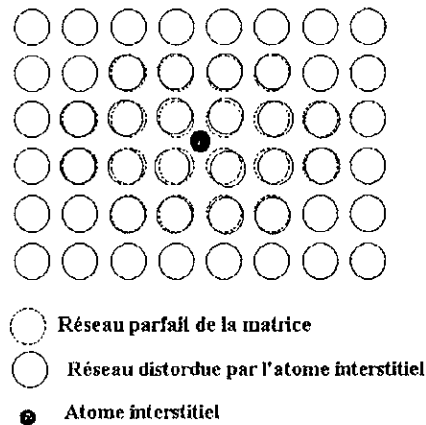


Figure I.13. Réseau cristallin d'une structure saine et d'une solution solide d'insertion.

- **La formation de nitrures ou carbonitrures** ayant des volumes spécifiques différents de celui de la ferrite, c'est le deuxième mécanisme générateur de contraintes résiduelles, la déformation plastique produite par l'apparition et la croissance d'un précipité dans la matrice ferritique est naturellement plus marquée que celle produite par la mise en solution d'éléments d'alliage. On parle dans ce cas de macrocontraintes, dont l'effet ne se limite plus à l'échelle atomique mais peut atteindre plusieurs micromètres. Les précipités ayant des caractéristiques mécaniques supérieures à la ferrite, les déformations plastiques affecteront la matrice.

La superposition de ces deux effets va produire, ce qu'on vient d'appeler contraintes résiduelles ou contraintes internes du matériau. Ces contraintes jouent le rôle principal dans l'augmentation de la limite d'endurance, car elles s'opposent aux contraintes cycliques de la sollicitation externe, ce qui va repousser le nombre de cycles limite, initiateur de fissures dans l'acier. Ainsi d'après ce qu'il vient d'être énoncé, l'idéal serait d'avoir une couche de nitroferrite (couche de diffusion) riche en précipités et aussi large que possible, afin d'avoir l'effet maximal en genèse des contraintes résiduelles.

Ceci peut être réalisé dans le cas d'un temps de maintien (temps de nitruration) prolongé, pour permettre à l'azote de diffuser et au phénomène de précipitation de prendre place. Théoriquement ce gain croît en fonction du temps de maintien indéfiniment, mais la pratique révèle le contraire. Il existe un optimum de profondeur efficace de nitruration à partir de laquelle il y aura perte dans la valeur maximale de la microcontrainte (Fig I.14).

Il existe une profondeur efficace de nitruration optimale à partir de laquelle la valeur des contraintes résiduelles diminue. C'est ce qu'a été montré par les travaux de Barralis [25] sur acier nitruré à différents temps de nitruration (25, 50, 90 heures) en maintenant les autres paramètres constants. Ces résultats sont représentés sur la figure I.14.

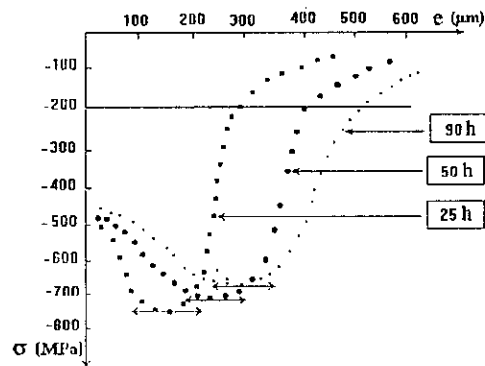


Figure 1.14 . Influence du temps de nitruration sur le profil de distribution des contraintes résiduelles [24].

Ce résultat peut être expliqué par les phénomènes qui ont lieu simultanément avec la croissance de la couche de diffusion :

- La coalescence des précipités, favorisée par la température de nitruration (480-600 °C), ce qui réduit la valeur de la contrainte maximale à laquelle est soumis le réseau de la ferrite.
- La restauration de la ferrite, par diminution de la densité des dislocations qui ont été créées par l'apparition de précipités dans la matrice.

Ainsi en conclusion on peut dire après ce bref exposé de l'aspect phénoménologique de la nitruration que :

- La nitruration fait appel à deux principaux mécanismes : la diffusion, la précipitation,
- La thermodynamique régit la plupart des transformations auxquelles est soumis l'acier.
- Les propriétés mécaniques de l'acier nitruré sont améliorées par les transformations microstructurales produites par l'introduction de l'azote dans le réseau du fer.
- Il existe un traitement optimal par le biais duquel on peut obtenir les meilleures propriétés mécaniques.
- Les propriétés d'usure et d'endurance sont deux propriétés incompatibles.

DEUXIÈME PARTIE
EXPERIMENTATIONS

L'étude expérimentale est en fait basée sur l'étude des alliages binaires Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo et ce à différentes compositions. Ces alliages binaires ont été choisis parmi d'autres car ils constituent les éléments de base des alliages industriels (aciers C-V-D) les plus couramment utilisés dans la nitruration, ils permettent ainsi d'expliquer le comportement du Cr, V, Mo, sur l'aspect nitruration.

Notre première préoccupation était de mettre en évidence l'influence et la contribution des éléments d'alliage vis à vis de la consolidation des propriétés mécaniques des aciers nitrurés.

Le type de nitruration utilisé est celui en phase gazeuse, il correspond aux traitements utilisés dans l'industrie, ce qui permet de reproduire les conditions opératoires réelles de nitruration.

Les moyens expérimentaux que l'on a mis en oeuvre sont multiples et complémentaires, pour permettre une appréciation plus précise des résultats.

L'élaboration des alliages binaires a été réalisée à l'université de Saint-Jerôme (Marseille II), leur préparation a été réalisée dans le laboratoire Meca-Surf de l'E.N.S.A.M d'Aix-en-Provence. La nitruration des échantillons a eu lieu aux ateliers de mise en forme et traitement de Chez Aubert & Duval.

On a procédé à la caractérisation de nos échantillons suivant deux aspects:

- Une caractérisation microstructurale.
- Une caractérisation micromécanique.

Ces points ont été développés en adoptant la méthodologie suivante:

- Elaboration des alliages binaires.
- Traitement thermique.
- Nitruration.
- Mesure du profil de microdureté.
- Analyse aux Rayons-X, pour la mesure des contraintes résiduelles et largeurs intégrales.
- Analyse microstructurale.

I. PREPARATION DES ECHANTILLONS:

Les alliages binaires utilisés lors de la nitruration pour caractériser les aciers C-V-D déjà cités sont bien sûr des alliages non industriels. Dès lors, ils ne sont pas disponibles au marché autant que produit fini. L'élaboration de ces alliages nous a été indispensable avec des compositions pointues afin que les teneurs en éléments d'alliages V, Cr, Mo puissent correspondre aux compositions des aciers C-V-D normalisés et puissent couvrir tout leur domaine.

I.1. ELABORATION DES ALLIAGES BINAIRE:

L'élaboration des binaires a été réalisée à l'Université de Saint Jérôme de Marseille II, en utilisant un four à induction sous vide schématisé sur la figure II.1.

I.1.1. Matériaux de base:

Afin d'élaborer un alliage binaire relativement exempt d'impuretés il faut prendre une matière première aussi pure que possible. C'est pour quoi nous avons choisi d'élaborer ces alliages à partir de poudres des éléments Mo, Cr, V, qu'on mélange à une poudre de fer avec la stoechiométrie visée. Ainsi on obtient un amalgame de poudre de composition bien définie.

Les compositions du mélange de poudre sont indiquées au tableau II.1.

Système	Composition (1)	Composition (2)	Composition (3)	Composition (4)	Composition (5)
Fe-Cr	1%	2%	3%	4%	5%
Fe-V	0.25%	0.5%	1%
Fe-Mo	0.5%	1%	2%	3%

Tableau II.1. Compositions chimiques des binaires.

Nous avons alors procédé à la condensation de cette poudre par le biais d'une presse hydraulique. Le poinçon de la presse est un cylindre qui compresse la poudre dans une matrice en forme d'un cylindre creux, pour donner des pastilles de 20 grammes chacune. L'opération de condensation se fait à l'ambiante pour éviter l'oxydation des éléments chimiques sous l'effet d'une élévation de température.

Afin de densifier l'alliage et d'homogénéiser la composition, la fusion des pastilles constitue le meilleur moyen de réalisation.

I.1.2. Technique d'élaboration:

La fusion des pastilles a été réalisée à l'aide d'un four à induction sous vide pour éviter et l'oxydation du bain liquide et la contamination de l'alliage.

I.1.2.1. Le four à induction:

Le four utilisé est schématisé à la figure II.1. C'est un four de laboratoire de marque EREMA de petite capacité (5-60g), la charge est introduite par le haut du four

pour atteindre le creuset schématisé à la figure II.2, et conçu de telle sorte à permettre la coulée du métal fondu sans avoir à ouvrir le four.

- **Périphéries du four:** On distingue depuis le haut du four la bride supérieure à laquelle est fixé un cache en Pyrex qui sert de couvercle au four, il est fermé après l'introduction de la charge. Le creuset se situe au milieu du four, il est enveloppé par six spires à induction Haute Fréquence, ces dernières sont alimentées par un générateur H.F sous une tension 380V à une fréquence de 100MHz.

Tout en bas du dispositif se trouve une lingotière centrée sur le trou du creuset.

Le dispositif est relié à une pompe à vide fonctionnelle depuis le début de l'opération pour créer un vide dans toute l'enceinte enveloppant et le creuset et la lingotière.

On notera qu'un circuit d'eau relié à une pompe hydraulique assure le refroidissement du dispositif et du creuset par un serpentín conçu à cet effet.

- **Le creuset :** c'est un creuset froid type HUKIN conçu en cuivre de manière à ne dissiper qu'une part minime de l'énergie fournie par les spires dans lesquelles il est placé, il est divisé en huit secteurs séparés par des fentes d'une longueur suffisante pour permettre l'isolation électrique des secteurs, et la pénétration du champ dans la zone centrale et par là même le couplage avec la charge.

Le fond du creuset est un creux demisphérique dont le bas se termine par une cavité prévue pour l'évacuation du bain fondu, et qui est fermé par un "doigt" durant toute l'opération de fusion.

1.1.2.2. Elaboration des alliages:

L'élaboration des binaires est réalisée en trois étapes:

- **La mise de la charge dans le creuset:** Le constructeur recommande vivement de ne pas mettre une charge pulvérisée en de très fins grains (< 1mm de diamètre) pour ne pas provoquer la projection de ces particules par le champ magnétique induit par les spires H.F. La taille de nos échantillons était donc conforme à cette règle car l'adhérence des grains créée par le compactage de la poudre empêcherait toute projection de métal.
- **L'opération de fusion:** L'opération de fusion commence tout d'abord par la mise en marche de la pompe à vide, par la suite on met en marche le générateur H.F qui va alimenter les spires. Sous l'effet du courant, les spires créent un champ magnétique intense dans toute l'enceinte du creuset qui va interagir avec la charge métallique pour créer à son tour un courant induit dans le métal. Sous l'effet Joule l'énergie électrique apportée par les spires va se transformer en énergie calorifique qui peut porter le métal à des températures atteignant les 2000°C.

- **Coulée du bain:** La deuxième recommandation du constructeur est de ne jamais couper le courant brutalement avant refroidissement du bain liquide, car ceci produirait une solidification spontanée du bain. Avant de couper le courant on fait ouvrir le trou de coulée du creuset en effaçant le doigt. On obtient ainsi un débit de 1.5 litre par minute du métal liquide vers la lingotière. Une fois le contenu du creuset épuisé on éteint le générateur on récupère un alliage binaire sain de toute contamination.

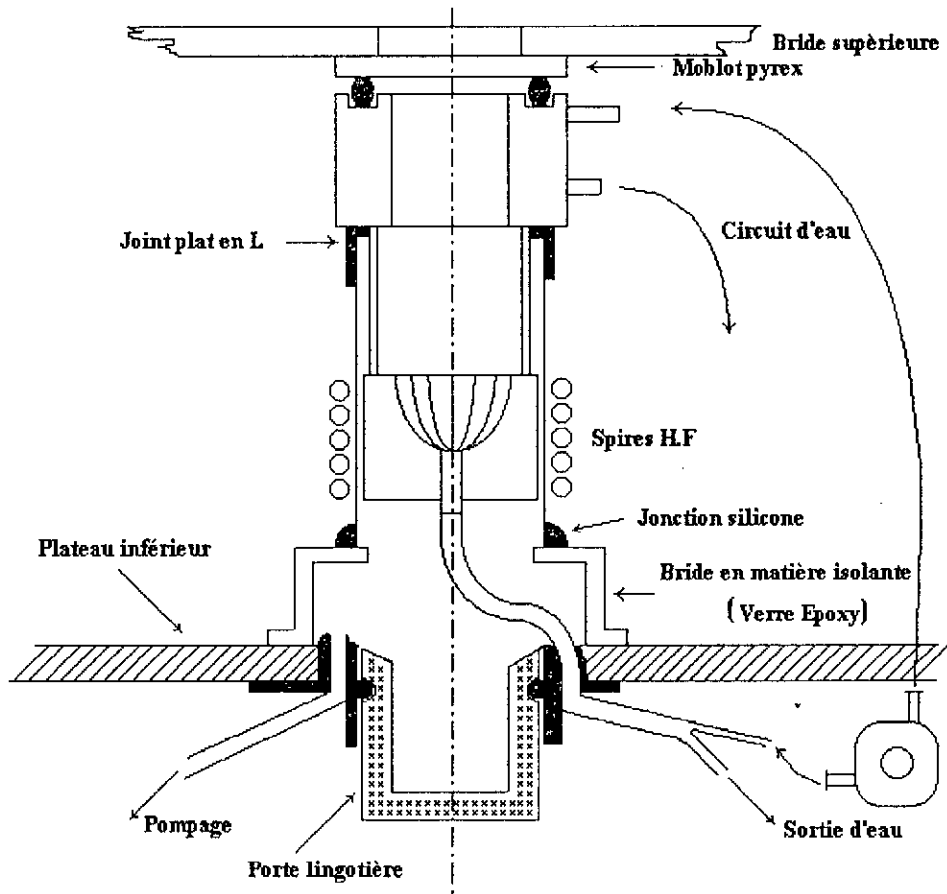


Figure II.1. Schéma du dispositif d'élaboration des binaires [26].

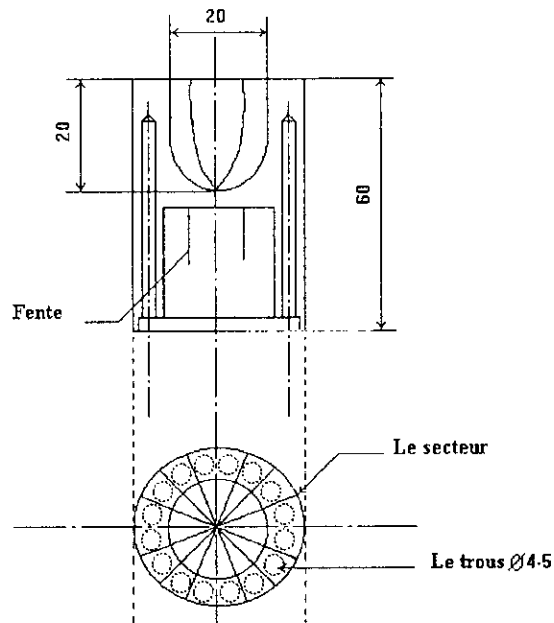


Figure II.2. Creuset en cuivre du four à induction [26].

I.2. TRAITEMENTS THERMIQUES:

Un traitement thermique préalable est nécessaire à tout traitement de nitruration. Il permet:

- _ D'homogénéiser la composition de l'alliage et d'éliminer les défauts de fonderie.
- _ D'avoir un grain fin et par conséquent les meilleures propriétés mécaniques.
- _ Surtout de réduire les risques de déformations après traitement de nitruration.

Nous avons alors procédé à un traitement thermique que nous jugeons optimum pour permettre d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages à nitrurer. Ce traitement se limite à une trempe à l'huile et un revenu.

Nous devons noter que nous visions la reproduction des phénomènes rencontrés dans les alliages industriels C-V-D, ce dans les binaires qui leur correspondent, sans pour autant léser les alliages étudiés.

I.2.1 Trempe:

La température de trempe a été choisie de telle manière à produire un maximum de dureté c.à.d avoir un grain fin et une composition homogène de l'austénite au chauffage, cette température correspond d'après le diagramme d'équilibre Fe-Mo, Fe-V et Fe-Cr à une température de 930°C. Nous rappelons que cette température correspond bien aux températures de trempe des aciers C-V-D.

I.2.2. Revenu:

Afin d'atténuer l'effet de la trempe sur l'alliage nous avons procédé à un revenu à une température supérieure à la température de traitement de nitruration, et ce afin de

permettre le meilleur rendement durant la nitruration. Le cycle thermique qu'ont subi les alliages est représenté par la figure II.3.

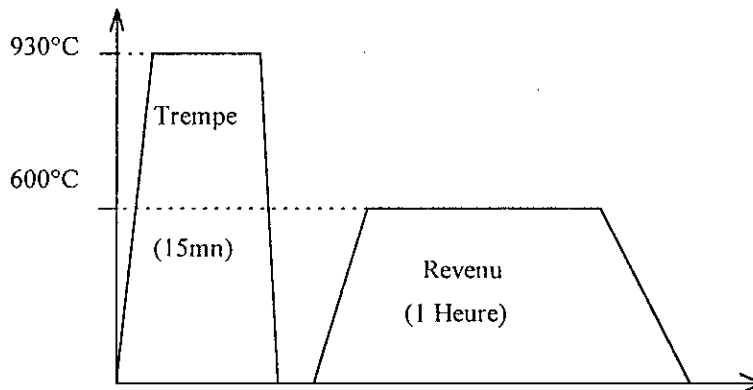


Figure II.3. Cycle thermique des binaires.

I.3. NITRURATION DES ALLIAGES:

L'opération de nitruration a été réalisée dans les ateliers de mise en forme et traitement thermo-chimique spécialisé de Chez Aubert & Duval, en France.

I.3.1. Procédé de nitruration:

Le procédé utilisé pour nitrurer les alliages est la nitruration gazeuse ou la nitruration en phase gazeuse, dont le principe est le suivant:

Les échantillons sont mis dans un four à atmosphère contrôlée où ils ont été portés à une température de 520°C et dans lequel on introduit l'ammoniac gazeux, qui sous l'effet de la température va subir une décomposition suivant la réaction (1) pour donner l'azote atomique N et l'hydrogène gazeux H₂.



L'azote atomique (N) va être absorbé par l'alliage pour former des nitrures dans ses couches superficielles.

I.3.2. Préparation des échantillons:

Il est fortement recommandé de procéder à l'élimination des défauts superficiels des échantillons avant tout traitement de surface. A cet effet nous avons fait subir aux échantillons un polissage mécanique pour éliminer les défauts de surface (rayures, retassures, rugosité...) et obtenir ainsi une surface lisse apte à réagir uniformément sur toute l'aire de contact avec le gaz nitrurant.

I.3.3. Conditions opératoires de nitruration:

Les conditions de nitruration ou les paramètres de nitruration sont des facteurs décisifs du produit final de l'opération. Nous avons travaillé avec les conditions suivantes:

I.3.3.1. Le temps de nitruration, en phase gazeuse, il varie de 36 à 100 heures. Comme on vise une structure la plus proche de l'équilibre nous avons choisi de majorer ce temps minimum de traitement de 100% pour être sûr que l'équilibre thermodynamique s'établit, malgré les effets secondaires que produit un temps de maintien prolongé sur l'alliage.

Nous avons alors choisi de prendre un temps de traitement égal à 70 heures.

I.3.3.2. Le taux de dissociation de l'ammoniac, c'est une conséquence de la température de traitement, elle obéit à la loi d'action de masse, qui relie les concentrations d'équilibre entre les réactifs et les produits par une loi exponentielle inversement proportionnelle à la température. Un deuxième facteur peut influencer sur l'équilibre établi à une température donnée, c'est la pression ou le débit du gaz ammoniac, qui peut faire basculer l'équilibre vers le côté des produits et augmenter ainsi le taux de dissociation.

Les conditions optimums indiquées par la bibliographie proposent un taux de dissociation égale à 15%, c'est la valeur adoptée pour nos échantillons.

L'analyse des produits gazeux a indiqué un taux de dissociation de 15 - 20%.

On rappelle que le taux de dissociation est défini par l'équation suivante:

$$\tau = \text{PNH}_3 / \text{PH}_2^{3/2}.$$

I.3.3.3. Température de traitement, la température la plus couramment employée pour nitrurer des aciers C-V-D est une température comprise entre 500 et 550°C, il nous a été alors facile de choisir une température dans cette fourchette pour nos traitements, qui est de 520°C.

II. CARACTERISATION:

La caractérisation des alliages traités a été effectuée sur des échantillons préparés pour ce fait. Afin de donner des résultats concrets ces échantillons ont subi un traitement préliminaire consistant en:

- Un tronçonnage sous eau suivant un plan normal à la surface traitée des spécimens, pour avoir un nombre suffisant d'échantillons.
- Un polissage mécanique, exécuté sur papier à granulométrie décroissante de 80 à 1000, pour décaper les couches superficielles rugueuses et avoir une surface lisse saine de défaut.
- Un polissage électrochimique, permettant d'avoir des surfaces parfaitement polies et de dégarnir des couches superficielles très fines pour permettre d'atteindre et de caractériser les couches profondes de l'alliage, sans trop influencer sur leur état initial. Les conditions opératoires adoptées se résument à:

- Appareillage: Banc de polissage électrolytique STRUERS de type (PELECTROL).
- Electrolyte, de composition:
 - * Alcool méthylique (66 %).
 - * Acide sulfurique (22 %).
 - * Glycérol (12 %).
 - * Densité de courant $\approx 40 \text{ A/mm}^2$.
 - * Surface usinée $\approx 20 \times 15 \text{ mm}^2$.
 - * Vitesse d'érosion = 4 à 5 $\mu\text{m/mm}$.

II. 1. ANALYSES MICROSTRUCTURALES:

Nous avons procédé à l'analyse microstructurale par deux moyens complémentaires:

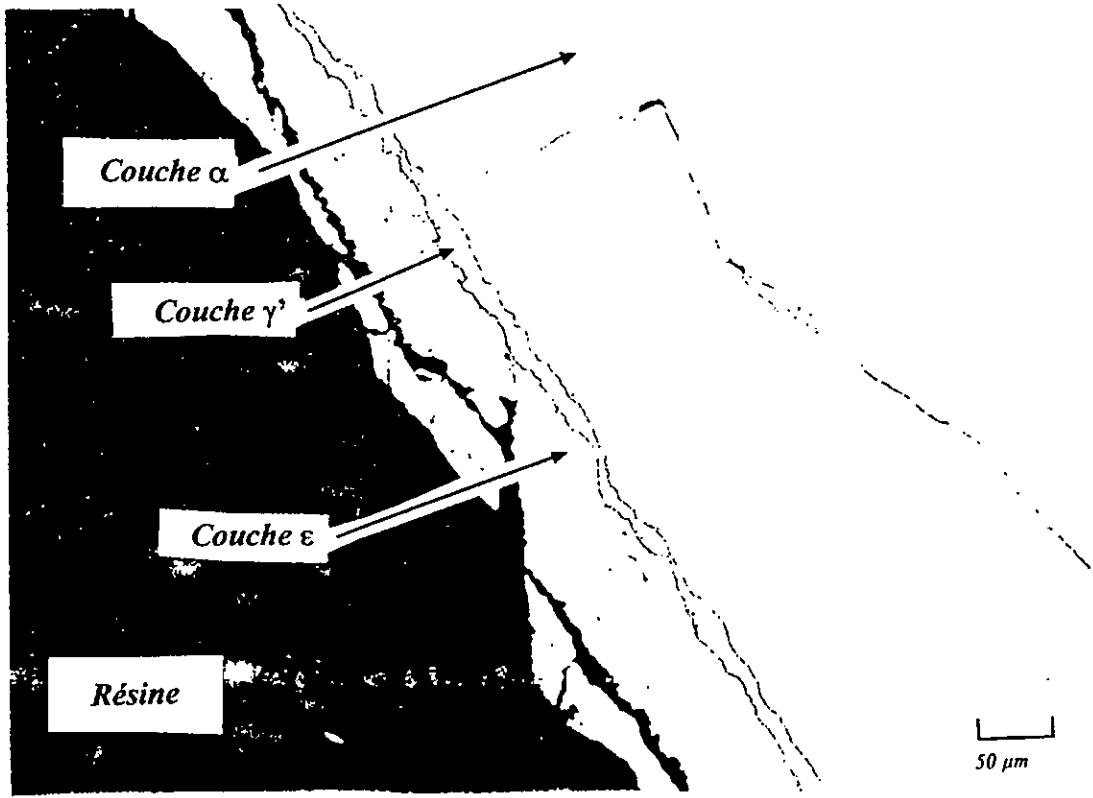
- Une observation au microscope optique et au microscope électronique à balayage.
- Une caractérisation aux rayons-X.

Les échantillons polis dans les trois cas, ont subi un traitement spécial pour l'observation microscopique. Il consiste en une attaque chimique au nital de composition (3% d'acide nitrique, 97% d'alcool éthylique), pour mettre en évidence la structure de la matrice et la profondeur nitrurée et l'attaque au picrate de soude bouillant (2 g d'acide picrique, 25 g NaOH, 100 ml d'eau distillée) afin de mettre en évidence les nitrures.

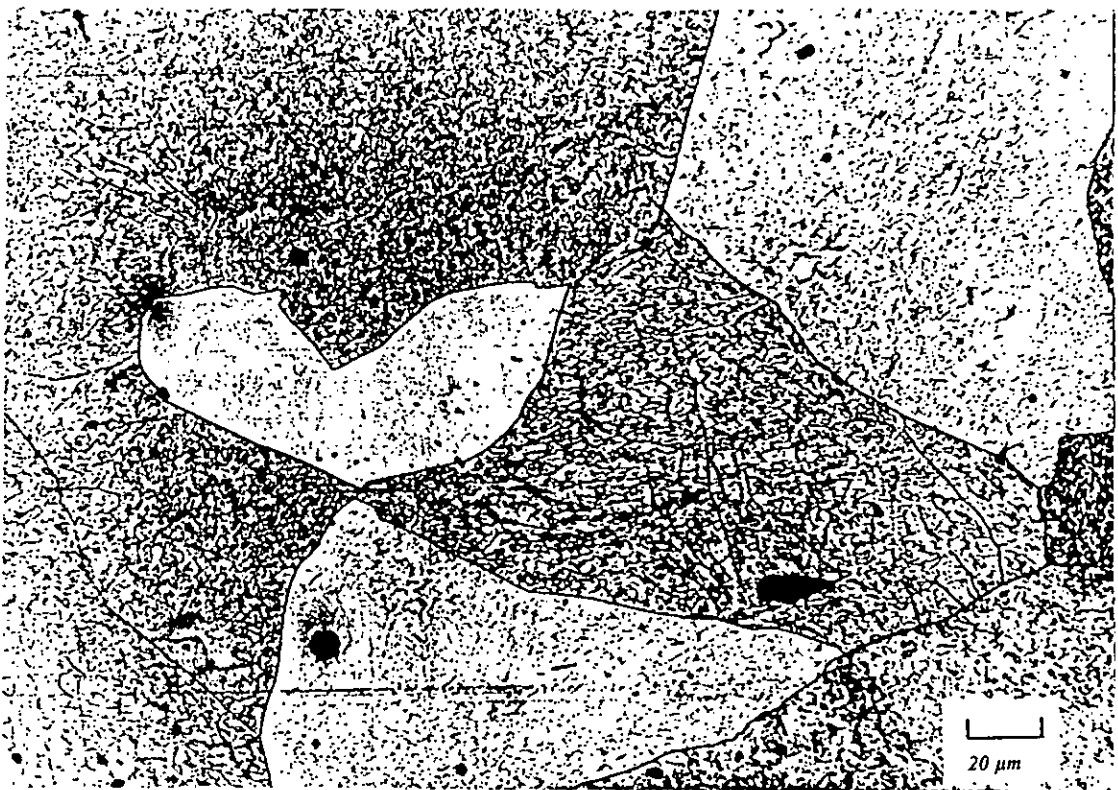
II.1.1. Micrographie:

Les micrographies optiques ont été réalisées dans le sens perpendiculaire au flux de diffusion de l'azote afin de montrer l'effet du profil d'azote sur la microstructure. Les objectifs du microscope utilisés correspondent aux grossissements 200 et 500, ce sont les meilleurs grossissements descriptifs de la microstructure.

Nous avons porté dans les figures II.4, II.5 et II.6 quelques micrographies prises sur les échantillons nitrurés des binaires Fe-Cr, Fe-V, Fe-Mo, que nous avons jugées les plus représentatives de la microstructure des échantillons.

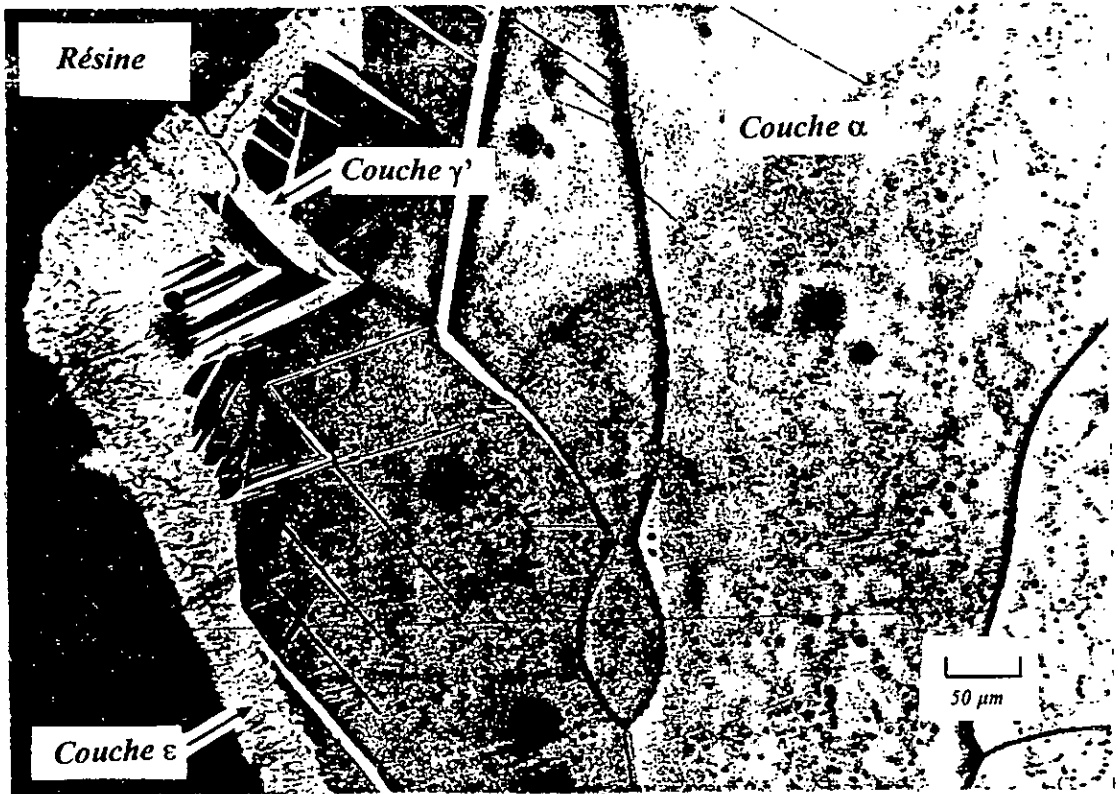


(a)

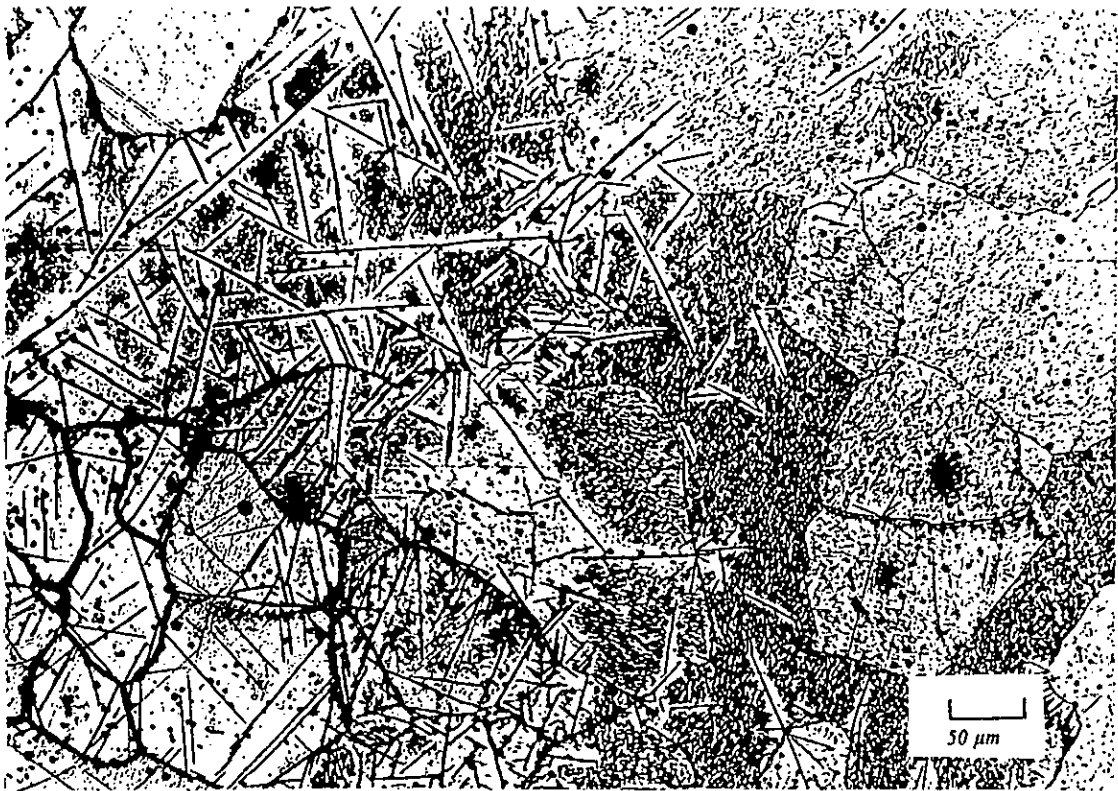


(b)

Figure II.4. Microstructure du binaire Fe-Cr à 1% Cr. a) en surface, b) en profondeur.



(a)



(b)

Figure II.5. Microstructure du binaire Fe-V à 0.5 % V. a) en surface, b) en profondeur

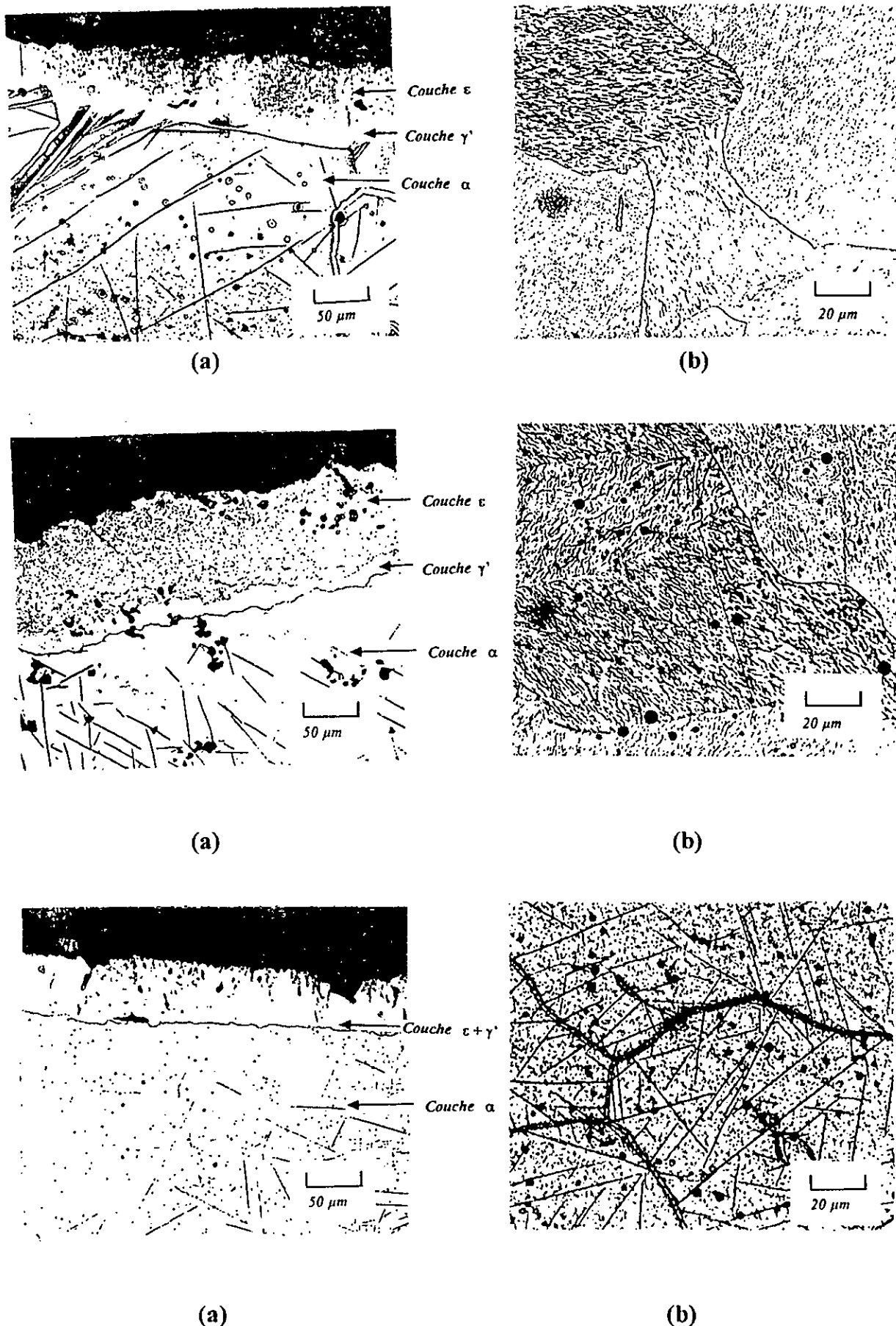


Figure II.6. Microstructure du binaire Fe-Mo à 1,2 et 3 % Mo. a) en surface, b) en profondeur

II.1.2. Microscopie électronique:

La micrographie électronique a été réalisée en utilisant un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type "PHILIPS SEM 505", en vue d'obtenir des images modulées par électrons secondaires (contraste topographique).

Nous avons alors obtenu des images dont la sélection est représentée dans les figures II.7, II.8 et II.9.

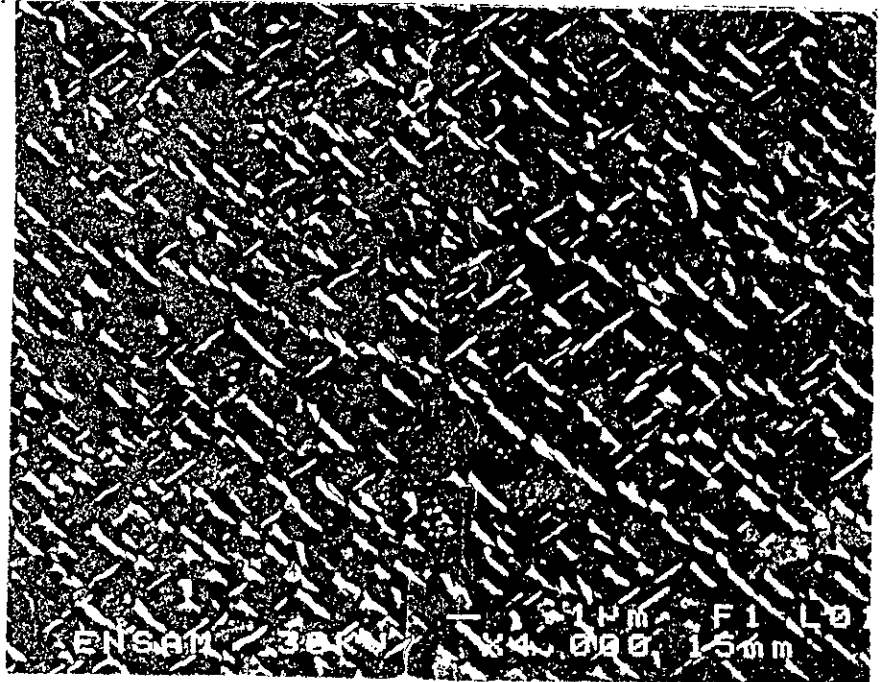


Figure II.7. Micrographie obtenue par M.E.B (contraste topographique), dans le cas des binaires Fe-Cr.

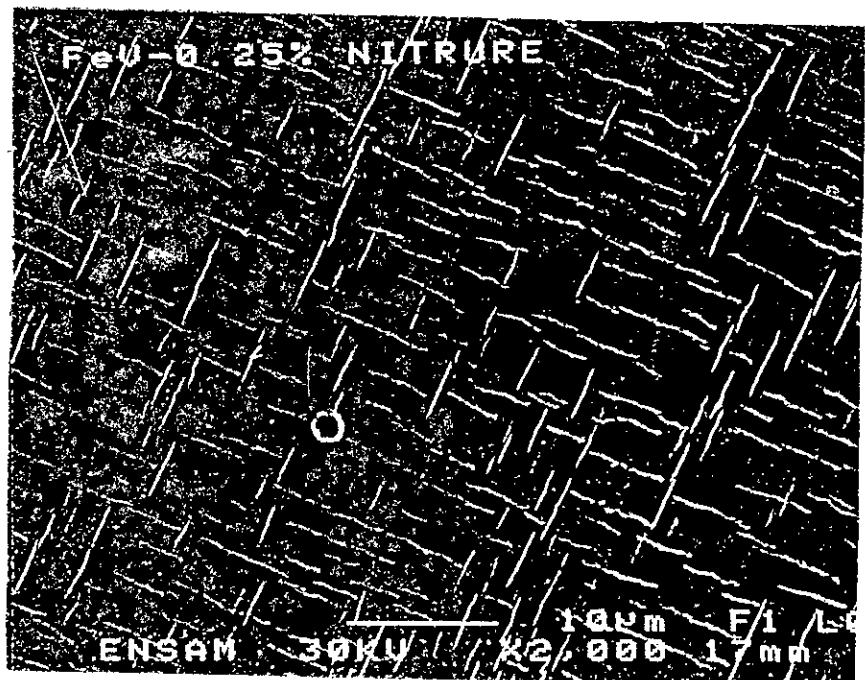


Figure II.8. Micrographie obtenue par M.E.B (contraste topographique), dans le cas des binaires Fe-V.

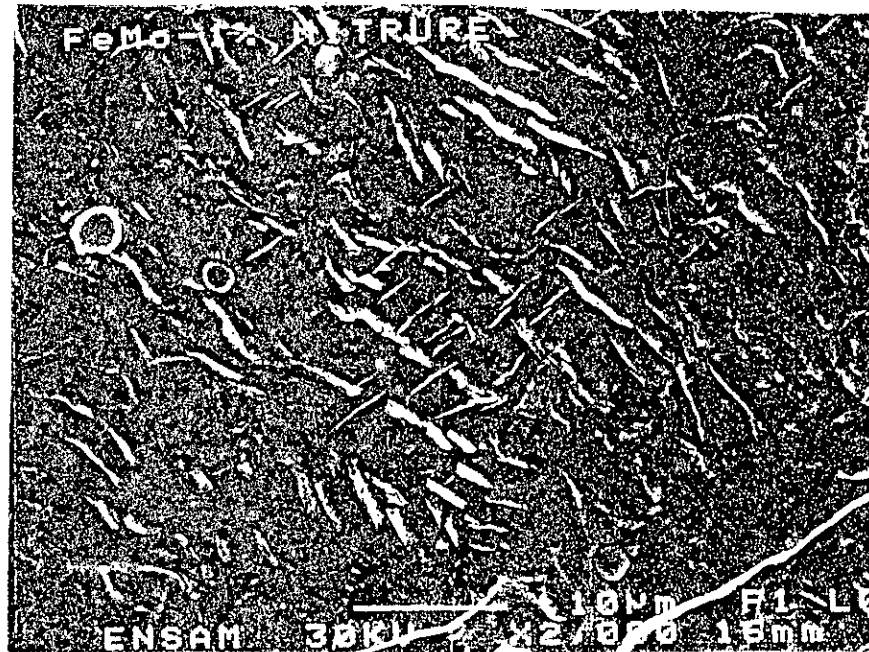


Figure II.9. Micrographie obtenue par M.E.B (contraste topographique), dans le cas des binaires Fe-Mo.

II.1.3. Analyse aux rayons-X:

Les échantillons des binaires (Fe-Cr, Fe-V, Fe-Mo) parfaitement polis à des profondeurs allant de 0 à 300 μm , par pas de 10 μm , ont été exposés aux radiations X produites par un diffractomètre de type **D-500 SIEMENS** équipé d'un détecteur à localisation linéaire.

II.1.3.1. Principe de diffraction des rayons X:

Les radiations X résultent de l'interaction electron-matière. Ce phénomène a été exploité pour caractériser les matériaux. Un échantillon exposé aux radiations X se comporte d'une manière typique (mais qui dépend de son historique).

Le schéma de la figure II.10 illustre l'interaction des rayons X avec l'échantillon.

On constate qu'un rayon incident de longueur d'onde λ et d'un angle d'incidence nul par rapport à l'axe de référence est dévié de sa trajectoire une fois en contact avec l'échantillon, on parle alors de faisceau diffracté. L'angle correspondant à la nouvelle trajectoire du faisceau est l'angle diffracté caractéristique d'un élément ou d'un composé.

Un détecteur de rayon X est placé dans l'espace à une position ne lui permettant de détecter que les radiations diffractées faisant un angle 2θ avec le faisceau incident. Ainsi, à chaque orientation θ de l'échantillon par rapport à sa position initiale correspond un faisceau diffracté 2θ .

Le résultat d'un tel traitement est enregistré sous forme d'un tableau donnant les intensités des faisceaux diffractés avec les angles 2θ leur correspondant.

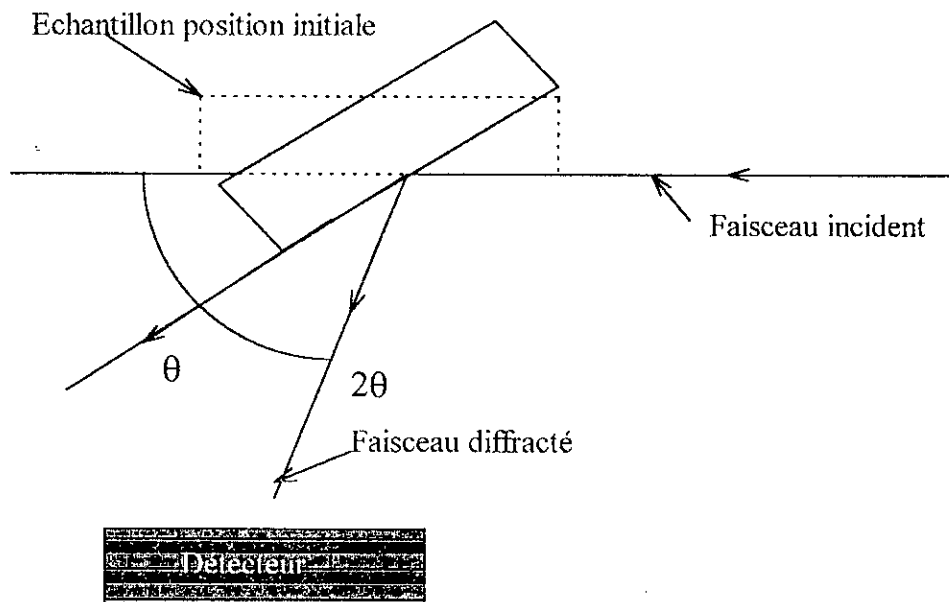


Figure II.10. Principe d'analyse par diffraction des Rayons X.

L'angle de diffraction 2θ permet de définir le réseau de Bravais des phases et définit les plans cristallographiques responsables de la déviation du faisceau. Ainsi seul l'axe des abscisses (2θ) ne donne qu'une appréciation qualitative des phases présentes une analyse quantitative nécessite l'introduction du paramètre intensité diffractée.

II.1.3.2. Analyse quantitative des phases:

L'intensité diffractée des rayons X dépend de:

- A la structure cristalline de la phase.
- Au plan cristallographique diffractant (les indices (h,k,l) du plan réticulaire).
- A la surface occupée par la phase dans le volume analysé.
- Aux paramètres instrumentaux.

Tous ces paramètres sont introduits dans une formule simple donnée par la relation:

$$I_{ij} = K_{ij} Y_j$$

Où (i) désigne le plan diffractant défini par ces indices (h,k,l) et (j) la phase correspondante, Y_j la fraction volumique de la phase et K_{ij} un facteur englobant les paramètres cités ci-dessus.

K_{ij} est défini par:

$$K_{ij} = K / |F_{hkl}|^2 MLP A \exp(-2m) (V_{maille})^{-2}.$$

K est un facteur instrumental constant.

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

M , la multiplicité des plans $\{hkl\}$.

LP , Facteur de Lorentz-Polarisation ($LP = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$).

A : facteur d'absorption constant.

$\exp(-2m)$, facteur thermique tenant compte des vibrations des atomes.

Ainsi en faisant le rapport des intensités I_{ij} / I_{km} on obtient un rapport des fractions surfaciques des phases Y_i / Y_m à un facteur de correction près. Le résultat s'écrit:

$$I_{ij} / I_{km} = (f.c) Y_i / Y_m$$

Le facteur de correction ($f.c$) est déterminé en faisant usage des fiches PDF (Powder Diffraction Data) de « International Center for Diffraction Data » et des fiches ASTM (American Society for Testing Materials).

Les diffractogrammes indexés typiques sont portés sur les figures II.11 à II.15.

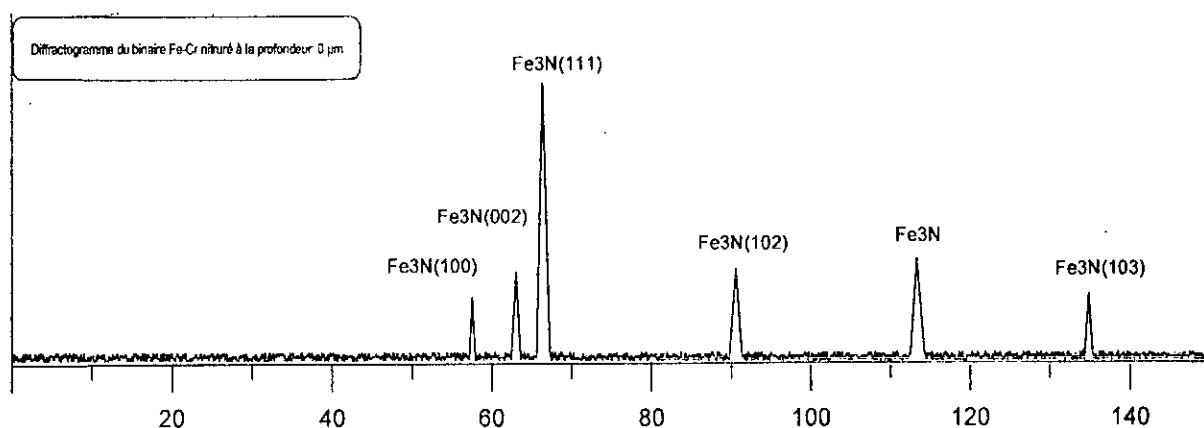


Figure II.11. Diffractogramme du binaire Fe-Cr, à 3 % Cr, en surface.

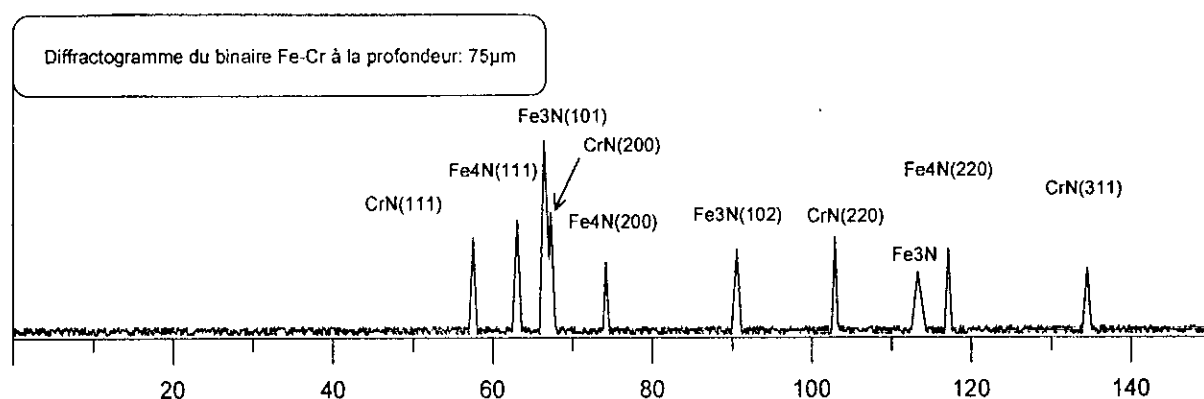


Figure II.12. Diffractogramme du binaire Fe-Cr, à 3 % Cr et à 75 µm de la surface.

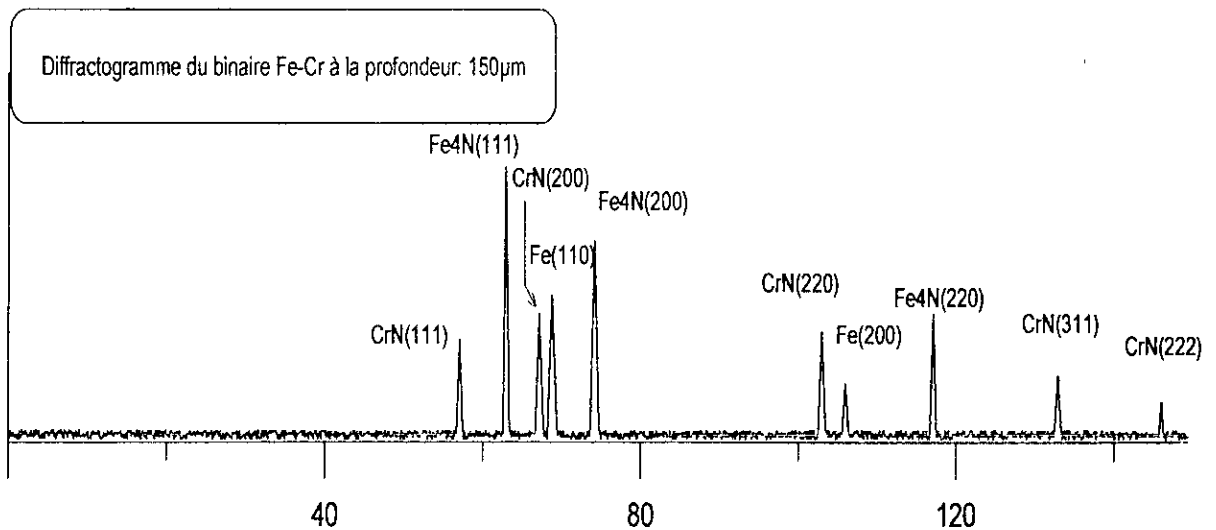


Figure II.13. Diffractogramme du binaire Fe-Cr, à 3 % Cr à 150 µm de la surface.

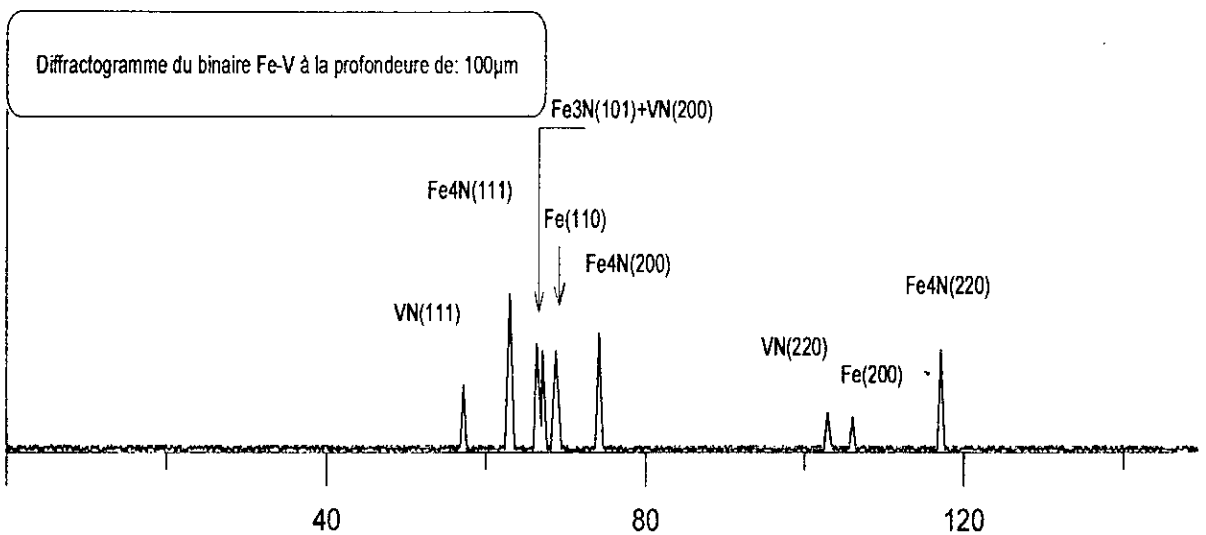


Figure II.14. Diffractogramme du binaire Fe-V, à 0.5 % V et à 100 µm de la surface.

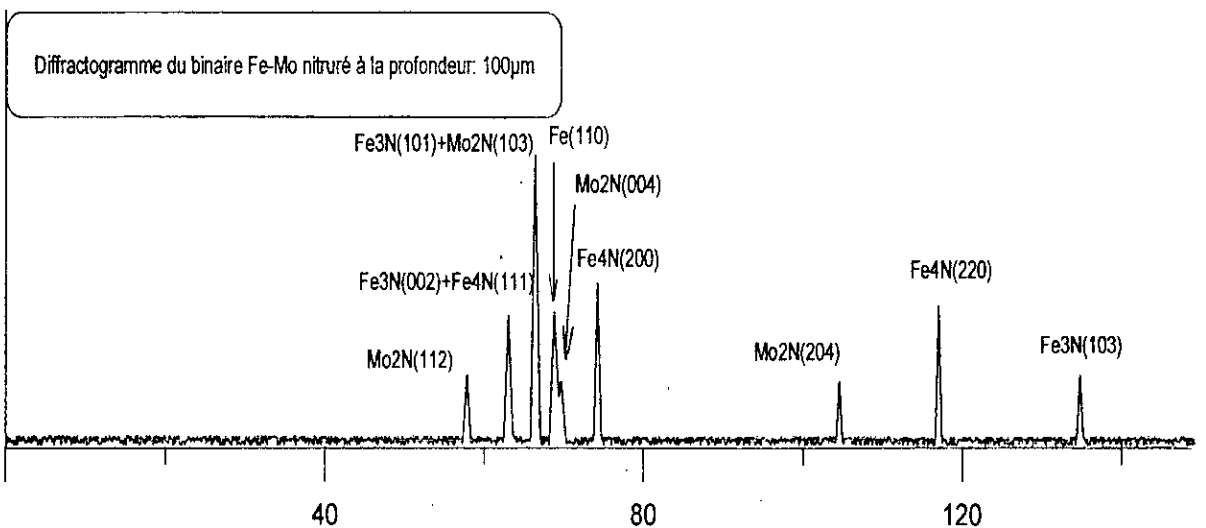


Figure II.15. Diffractogramme du binaire Fe-Mo, à 2% Mo et à 100µm de la surface.

II.2. ANALYSES MICROMECHANIQUES:

Nous avons utilisé pour l'analyse micromécanique par les procédés suivants:

- Un procédé classique, la mesure des microduretés.
- Un procédé plus récent l'analyse aux rayons-X.

II.2.1. Mesure des microduretés:

Pour suivre l'efficacité des traitements, nous avons mesuré les variations de la microdureté sur des coupes transversales des échantillons nitrurés. Evidemment cette microdureté va dépendre du pourcentage d'azote.

Pour toutes nos mesures de microdureté nous avons utilisé un microduromètre Leitz Durimet sur échelle Vickers $HV_{0,2}$, correspondant à une charge de 200 grammes. La distance entre deux empreintes est en moyenne d'une vingtaine de micromètres. La préparation des échantillons est la même que pour les observations micrographiques à l'exception de l'attaque chimique.

Les différents résultats que nous avons obtenus à travers les différents essais sont portés sur les graphiques des figures II.16 à II.18.

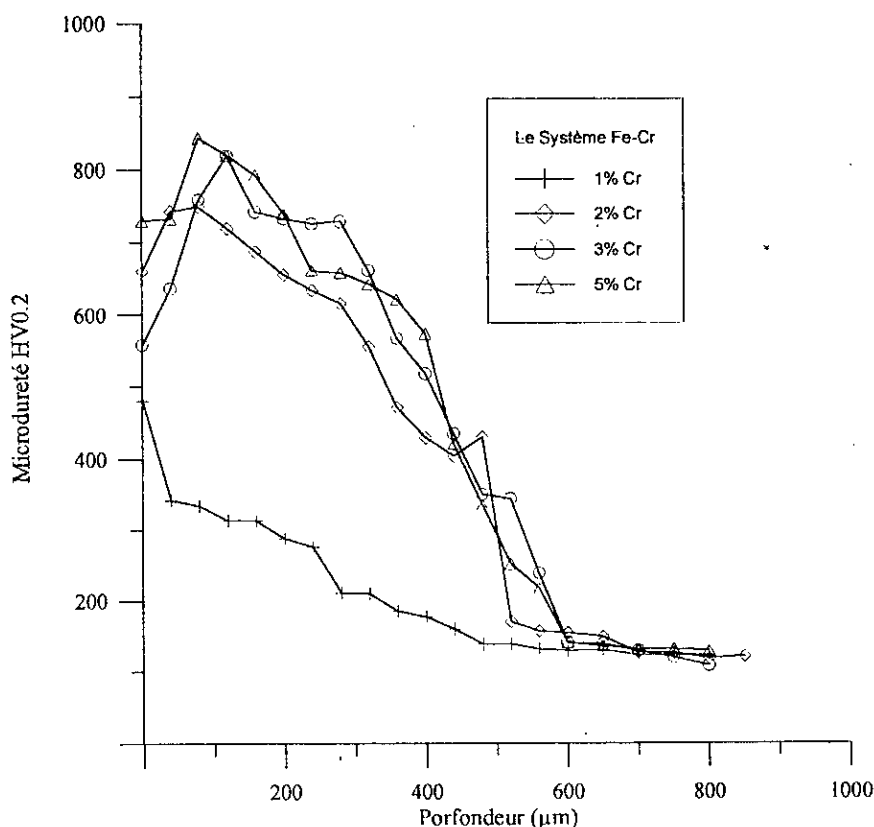


Figure II.16 Profil de microdureté du binaire Fe-Cr nitruré à différentes teneurs en chrome.

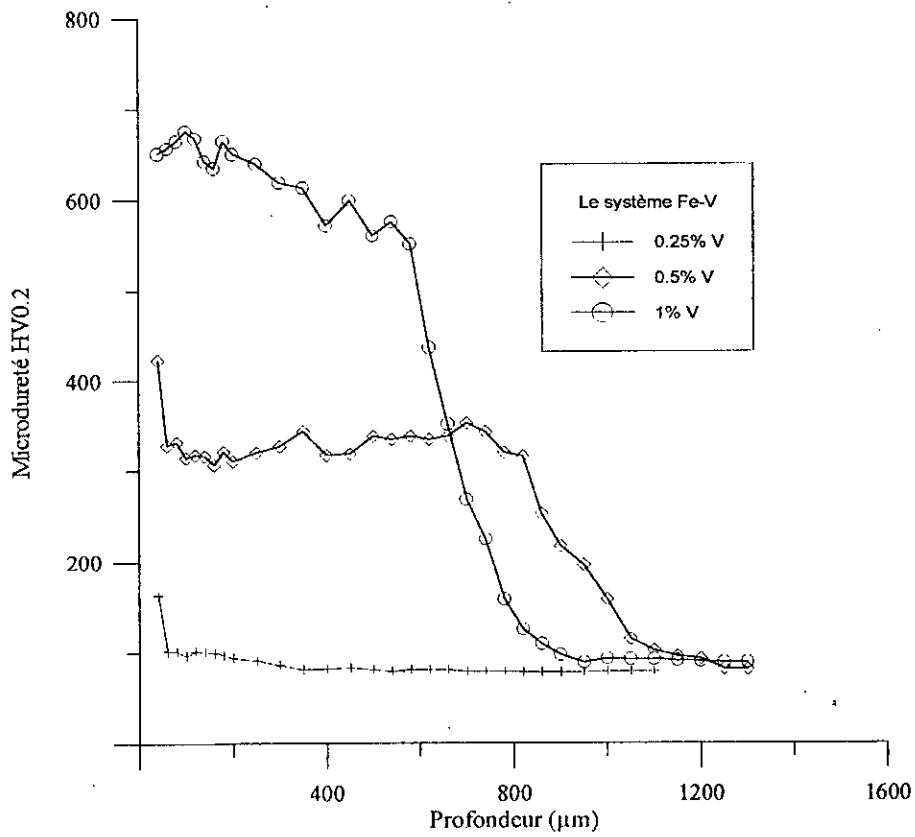


Figure II.17 Profil de microdureté du binaire Fe-V nitruré à différentes teneurs en vanadium

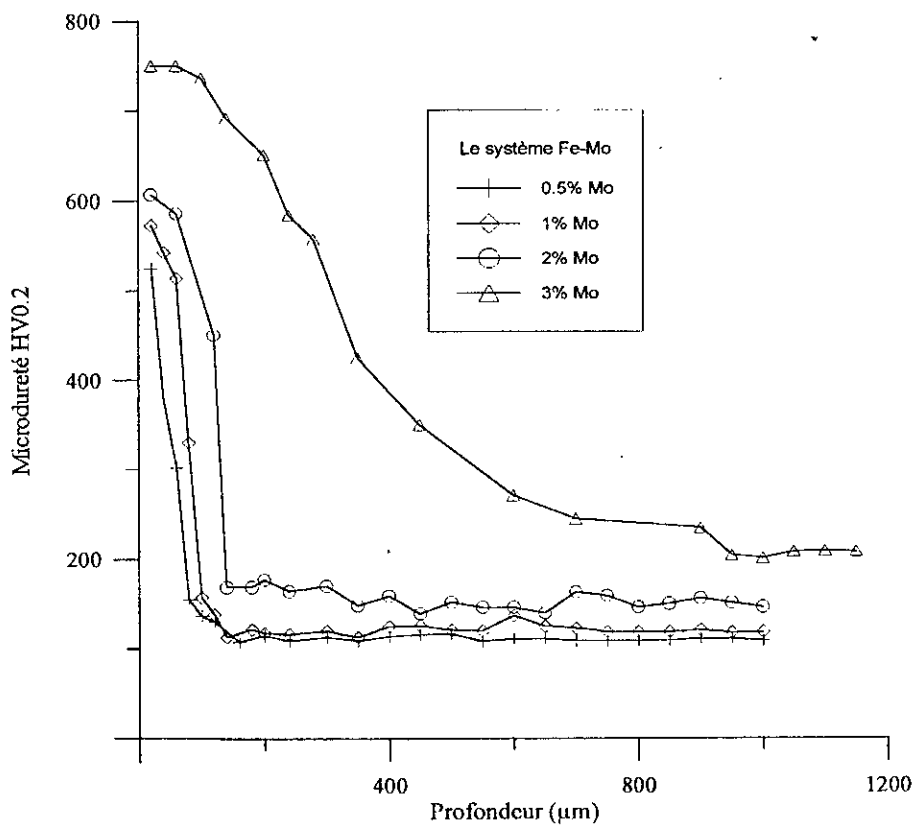


Figure II.18 Profil de microdureté du binaire Fe-Mo nitruré à différentes teneurs en molybdène.

II.2.2. Mesure des microcontraintes:

Afin de distinguer la distribution des contraintes résiduelles (microcontraintes) dans les différentes phases des systèmes binaires et de mettre en évidence l'effet de la teneur en éléments d'alliage sur le profil des microcontraintes nous avons procédé à l'analyse des contraintes par la diffraction des rayons X.

II.2.2.1. Principe de mesure des microcontraintes:

On rappelle que la condition de diffraction de Bragg pour un plan d'indices réticulaires (hkl) associé à chaque angle de diffraction 2θ un plan réticulaire (hkl) lui correspondant. Ainsi un déplacement du plan (hkl) ou de sa famille de plans de leurs positions d'équilibre produirait une diffraction des rayons-X non pas à l'angle 2θ mais à un autre angle qu'on notera $2\theta' = 2\theta + \Delta 2\theta$, où $\Delta 2\theta$ désigne le décalage du pic de sa position initiale.

Ceci peut être facilement déduit en prenant l'équation de Bragg:

Soit d_0 la distance interréticulaire initiale entre les plans de type (hkl) et d_1 , la nouvelle distance entre ces mêmes plans, égale à $d_0 + \Delta d$.

Pour les deux cas on peut écrire que :

$$\lambda = 2 d_0 \sin \theta_0 \quad (\text{II.1})$$

$$\lambda = 2 d_1 \sin \theta_1 \quad (\text{II.2})$$

en faisant le rapport entre (II.1) et (II.2) on obtient:

$$d_0 / d_1 = \sin \theta_1 / \sin \theta_0 \Leftrightarrow d_0 / d_0 + \Delta d = \sin (\theta_0 + \Delta \theta) / \sin \theta_0. \quad (\text{II.3})$$

Après simplification:

(II.3) $\Leftrightarrow \Delta d/d_0 = \sin \theta_0 / \sin (\theta_0 + \Delta \theta) - 1$. Or $\sin X / \sin (X + \Delta X) - 1$ n'est autre que l'opposé de la cotangente de X que multiplie ΔX . Et $\Delta d/d_0$ n'est autre que la déformation ε des mailles contenant les plans considérés. Le résultat peut s'écrire sous la forme:

$$\varepsilon = -\text{Cotg}(\theta_0) \cdot \Delta \theta.$$

Vu que θ_0 est une caractéristique du plan (hkl) constante alors à toute déformation ε correspond un déplacement $\Delta \theta$ du pic de diffraction sur l'axe des abscisses.

Cette déformation ε peut être due à une déformation plastique ou élastique issue de la précipitation ou d'une probable sollicitation mécanique.

Par des calculs plus complexes on peut remonter des déformations aux contraintes qui les ont générées (Voir thèse de KEDDAM [12]).

II.2.2.2. Mesure des microcontraintes par diffraction des rayons X:

La mesure des contraintes résiduelles a été réalisée sur le même diffractomètre et analysée par un logiciel élaboré à L'E.N.S.A.M. Les résultats sont délivrés sous forme d'un listing associant à chaque profondeur une contrainte lui correspondant, pour toutes les phases présentes.

Les résultats de cette analyse sont portés sur les figures II.19 à II.30.

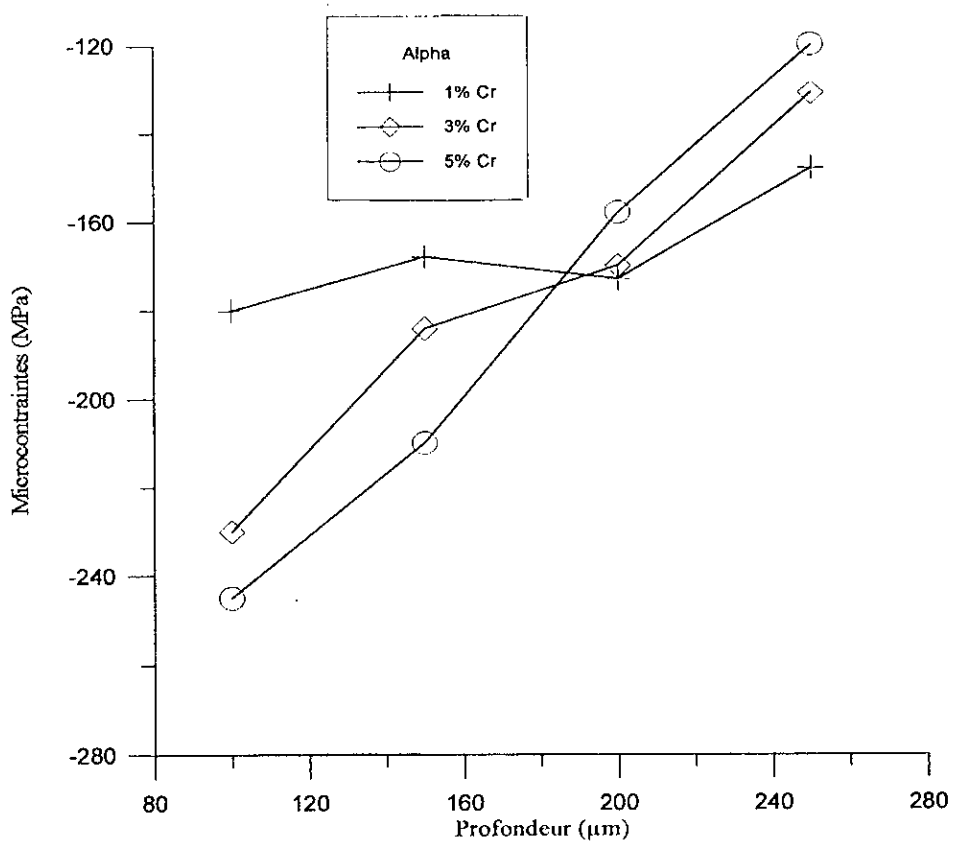


Figure II.19. Profil de microcontraintes dans la ferrite, cas des binaires Fe-Cr nitruré à 520°C.

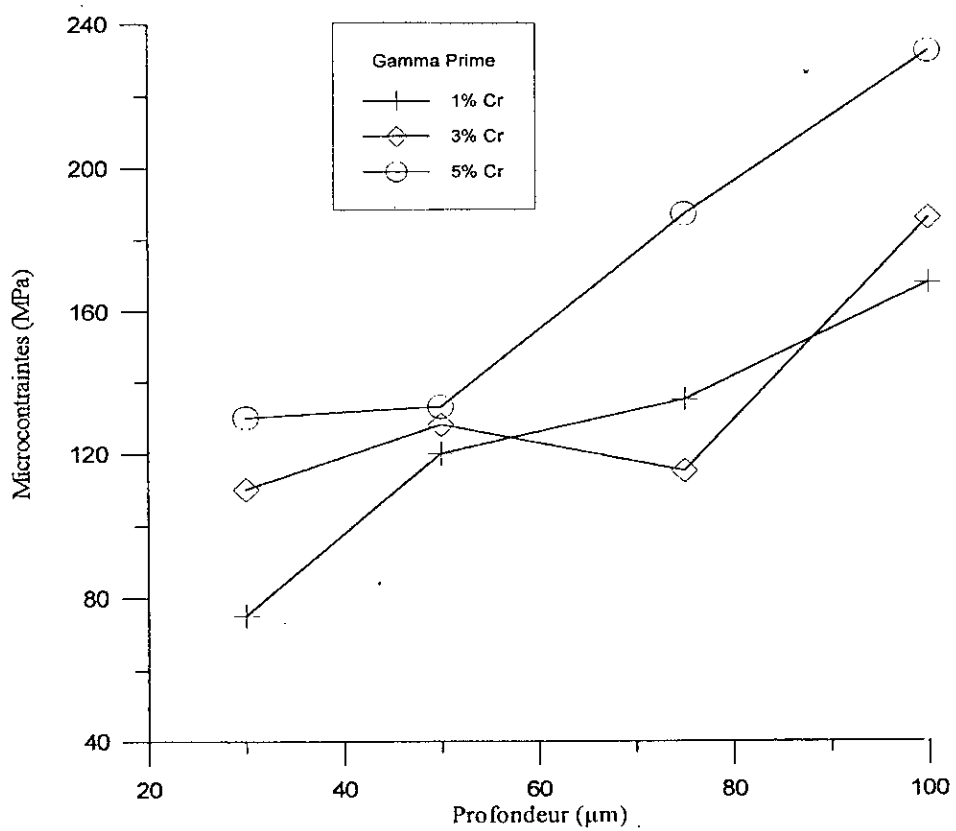


Figure II.20. Profil de microcontraintes dans gamma prime, cas des binaires Fe-Cr nitruré à 520°C.

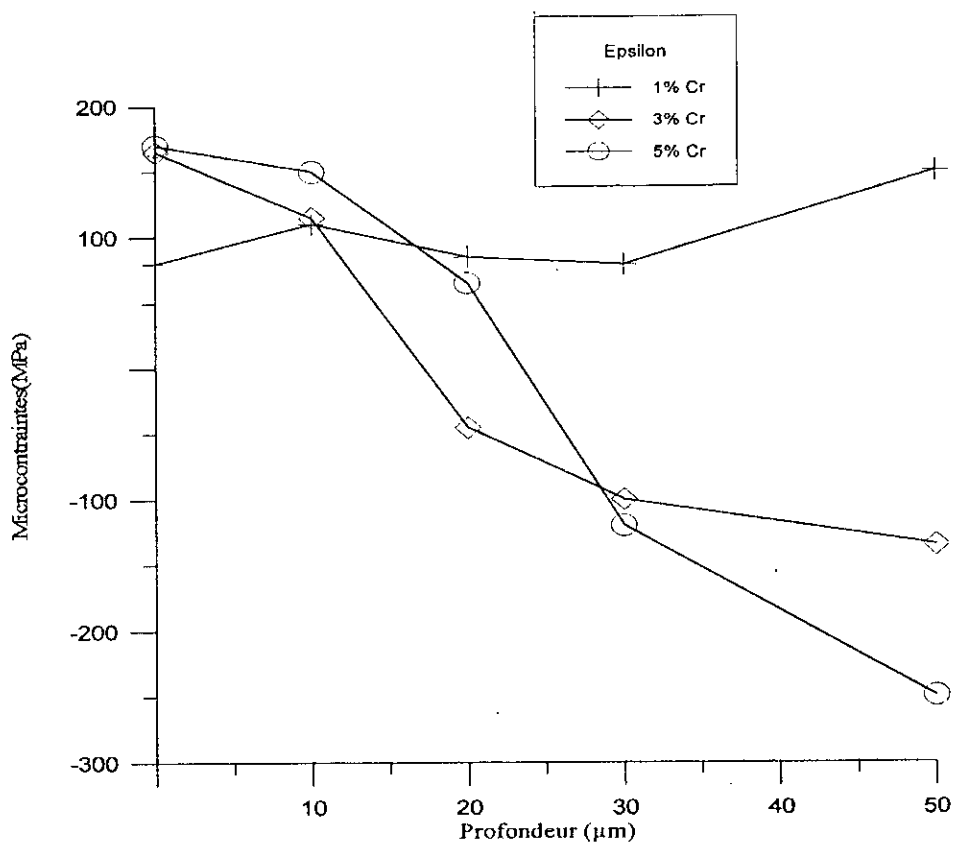


Figure II.21. Profil de microcontraintes dans epsilon, cas des binaires Fe-Cr nitruré à 520°C.

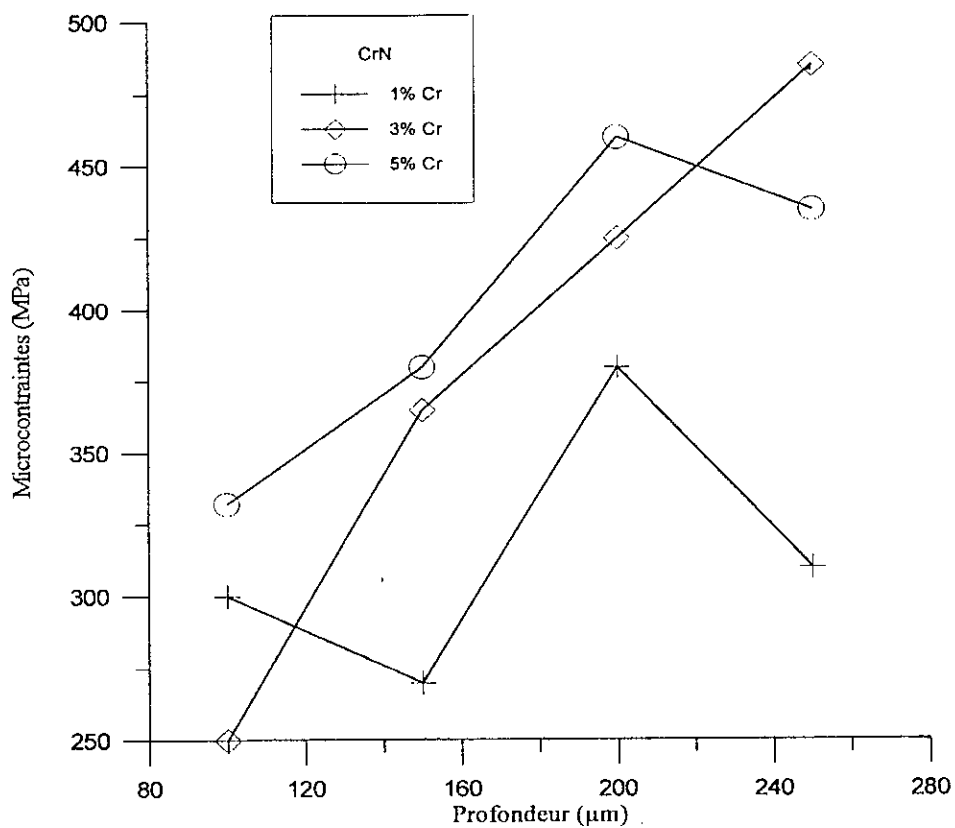


Figure II.22. Profil de microcontraintes dans CrN, cas des binaires Fe-Cr nitruré à 520°C.

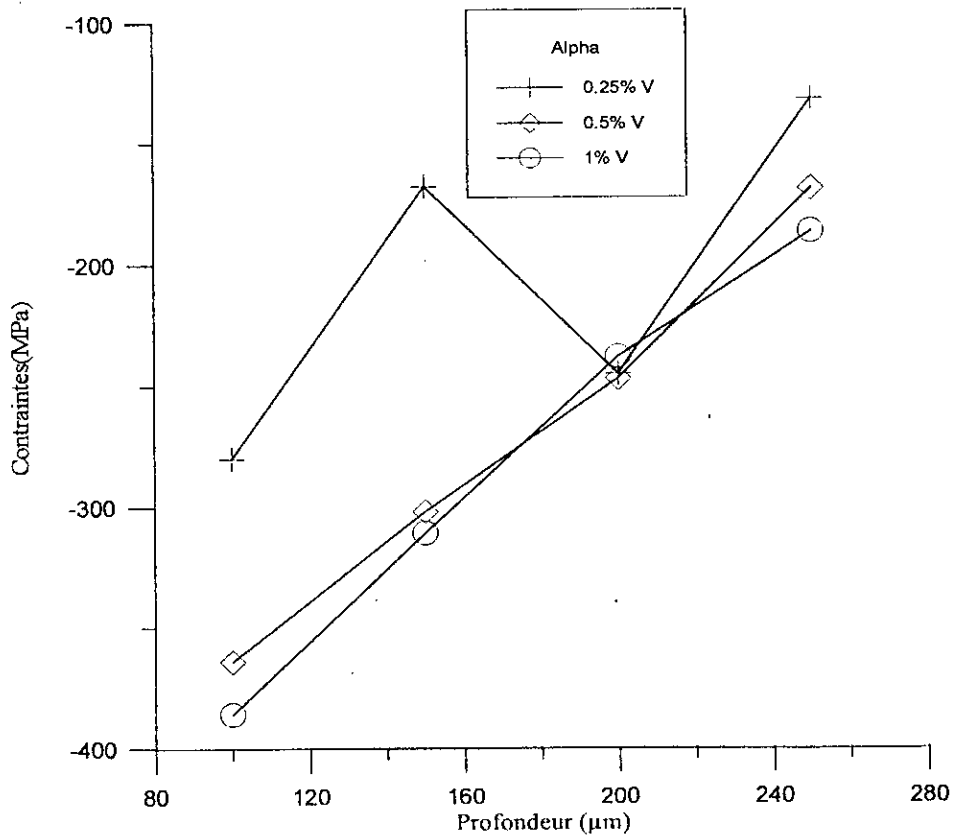


Figure II.23. Profil de microcontraintes dans alpha, cas des binaires Fe-V nitruré à 520°C.

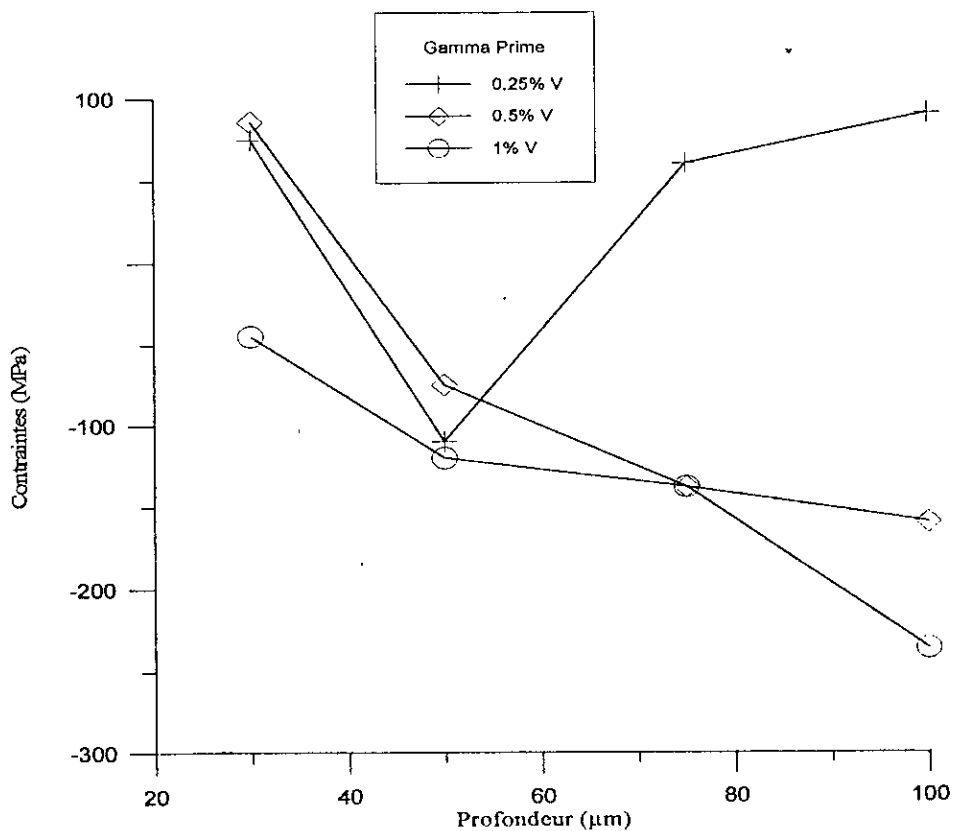


Figure II.24. Profil de microcontraintes dans gamma prime, cas des binaires Fe-V nitruré à 520°C.

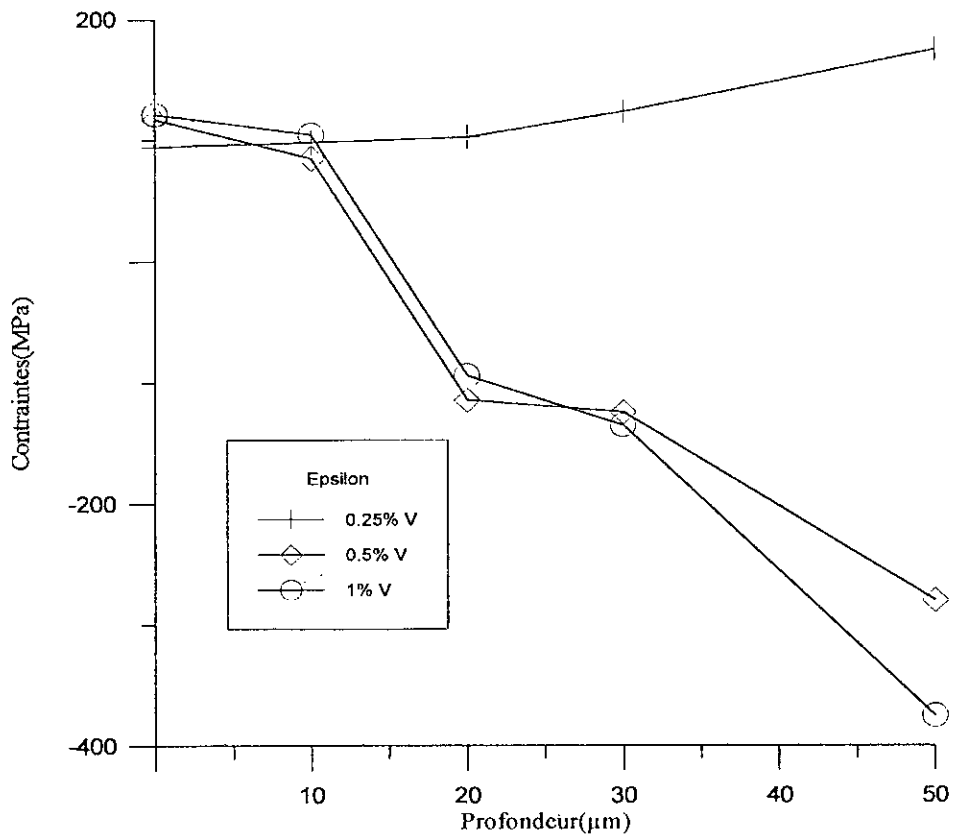


Figure II.25. Profil de microcontraintes dans epsilon, cas des binaires Fe-V nitruré à 520°C.

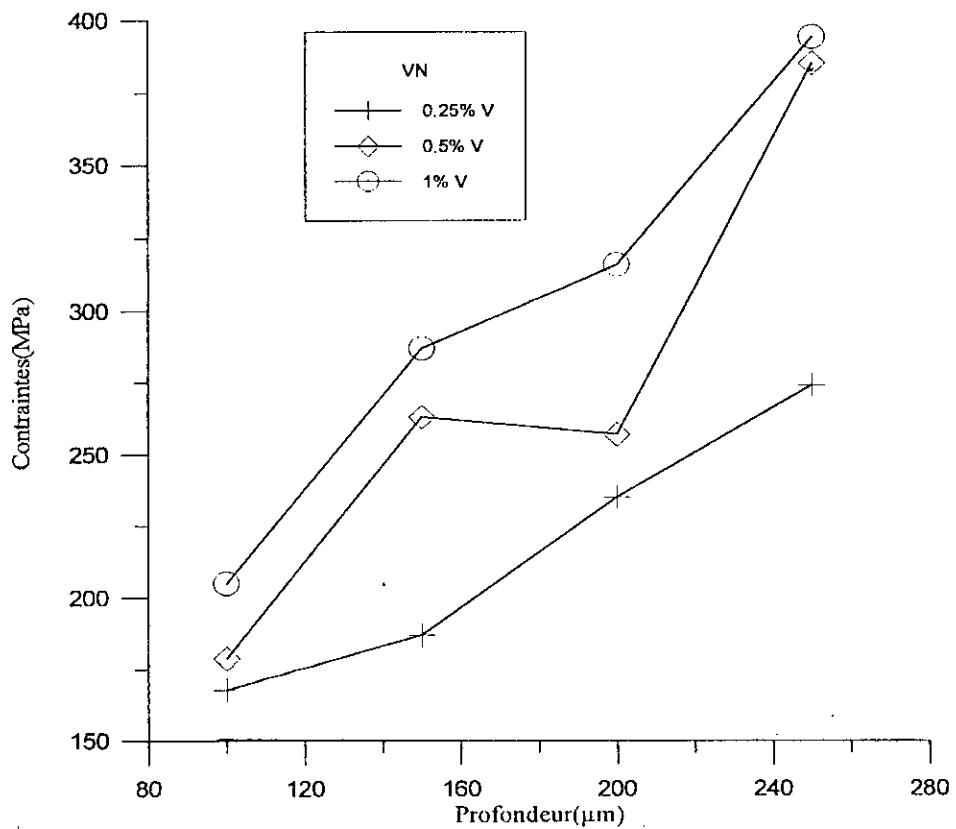


Figure II.26. Profil de microcontraintes dans VN, cas des binaires Fe-V nitruré à 520°C.

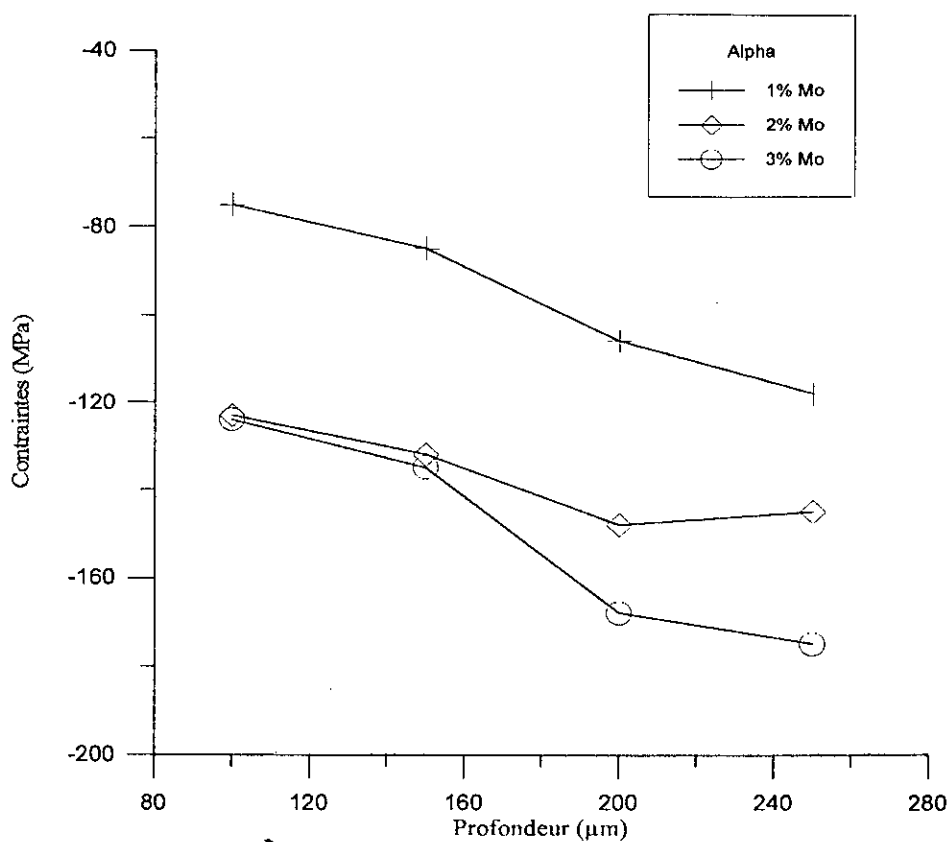


Figure II.27. Profil de microcontraintes dans alpha, cas des binaires Fe-Mo nitruré à 520°C.

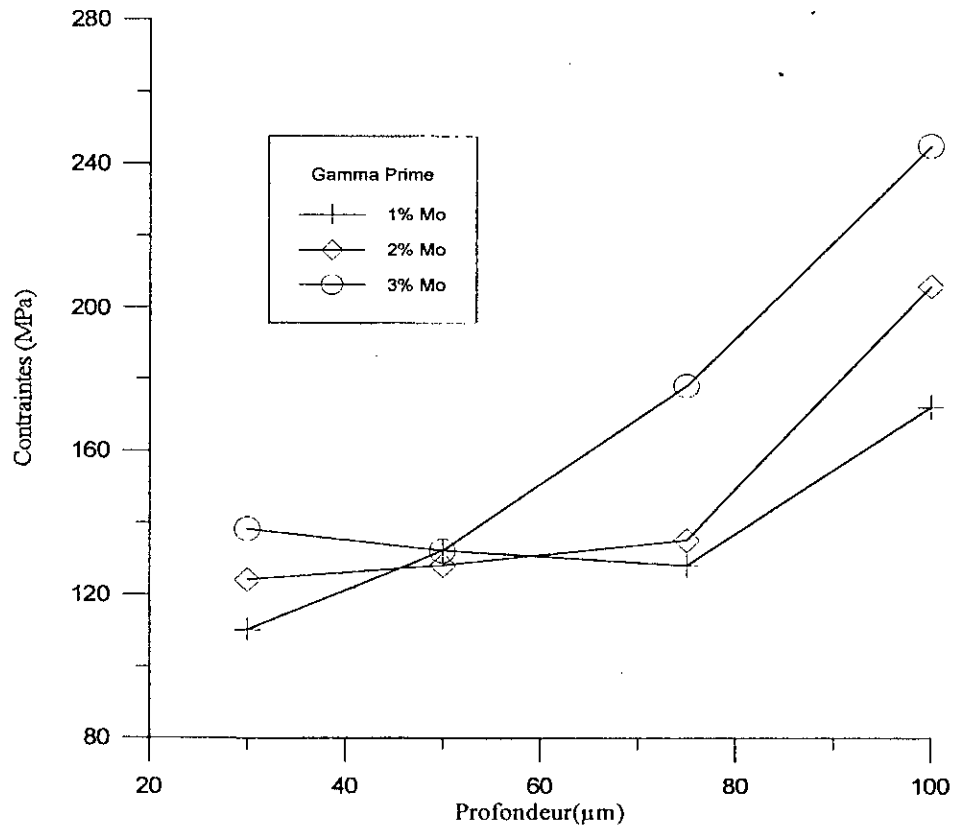


Figure II.28. Profil de microcontraintes dans gamma prime, cas des binaires Fe-Mo nitruré à 520°C.

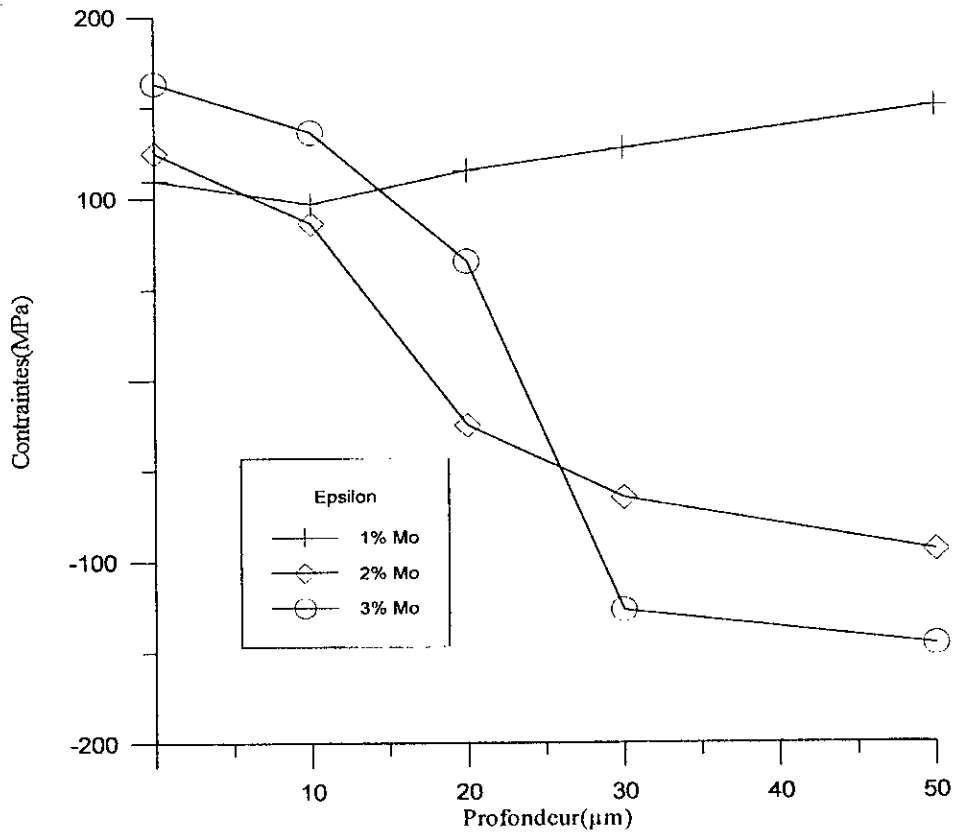


Figure II.29. Profil de microcontraintes dans epsilon, cas des binaires Fe-Mo nitruré à 520°C.

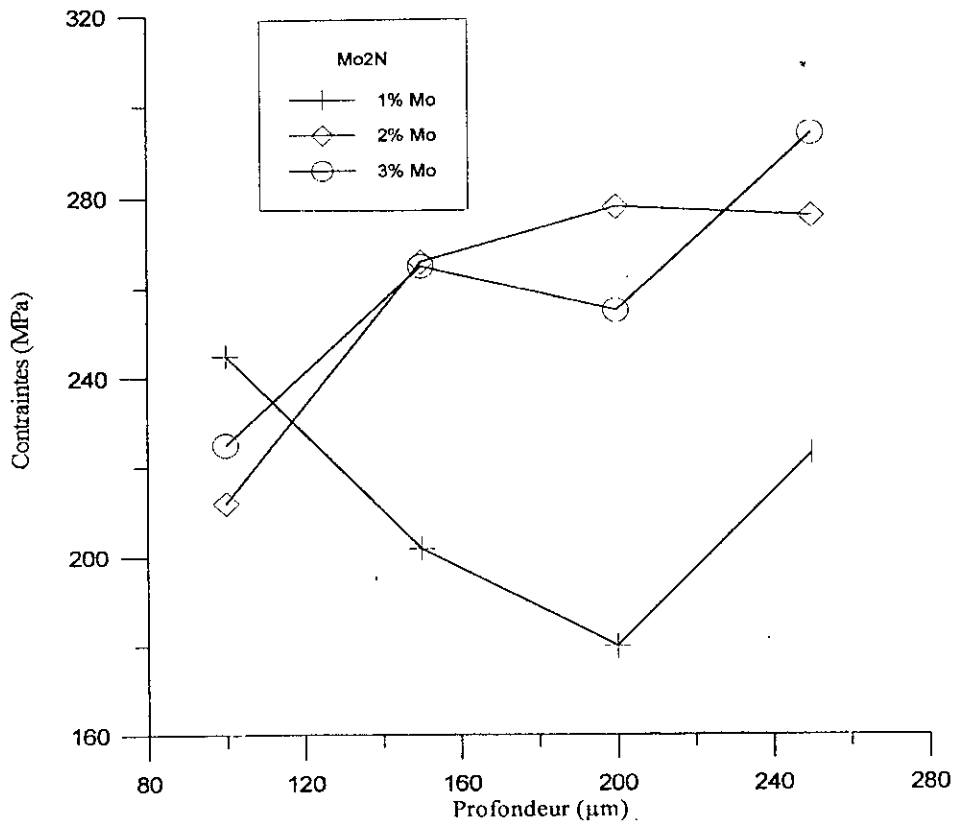


Figure II.30. Profil de microcontraintes dans Mo₂N, cas des binaires Fe-Mo nitruré à 520°C.

II.2.3. Mesure des largeurs intégrales:

La largeur intégrale des pics de diffraction constitue un moyen de caractérisation très intéressant à investir. L'étude de la forme des pics s'avère intéressante pour comprendre l'état microstructural du matériau étudié.

Les mesures ont été faites par diffraction des rayons X et interprétées par un logiciel couplé au diffractomètre par le biais d'un micro-ordinateur.

Les conditions opératoires adoptées sont:

- Diffractomètre de type **D-500 SIEMENS** équipé d'un détecteur à localisation linéaire. La rotation du montage est permise suivant l'angle ϕ .
- Montage de type Ω , automatique en Ψ et ϕ .
- Générateur réglé sur 20-30 KV et 30 mA.
- Anticathode en Chrome d'une longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 2.898 \text{ \AA}$.
- Un filtre arrière de vanadium devant le détecteur linéaire.
- Le temps d'acquisition par pic est de 360 secondes.
- Le pas de rotation 2θ est de 0.032° .

II.2.3.1 Définition des largeurs intégrales des pics de diffraction:

Un matériau cristallin n'est jamais un cristal parfait, car il est toujours constitué d'un grand nombre de grains dont l'orientation est aléatoire (matériau isotrope), ce qui peut influencer sur l'orientation relative des plans d'une même famille. Ce phénomène est rencontré aussi au sein d'un même grain[27]. Une légère incohérence peut être rencontrée au sein des grains d'une même phase elle peut être due à une déformation élastique ou plastique de la matrice le constituant, ou même, à une précipitation d'une nouvelle phase, ou alors aux éléments d'alliage et dislocations [28]. Ainsi un grain peut être divisé en plusieurs domaines « d'une même orientation » et qu'on appelle domaines cohérents de diffraction.

Sachant que l'intensité diffractée est fonction de la fraction volumique de la phase qui répond à l'excitation, la logique veut que plus il y a de domaines cohérents de diffraction dans les grains de la phase plus la phase a tendance à donner des pics intenses et focalisés (toute la famille d'un plan (hkl) diffracte précisément au même angle de diffraction 2θ). De là, le pic enregistré se présente avec une allure pointue et très fine représentée dans la figure II.31.a.

Dans le cas contraire, c.à.d que la phase présente des domaines cohérents de diffraction assez restreints, les pics de diffraction enregistrés auront des intensités plus faibles vue que l'angle de diffraction 2θ de ces phases ne correspond plus à une valeur fixe mais à des valeurs discrètes autour de cet angle. La superposition de ces pics nous donne une aire globale analogue au premier cas, mais un pic de la phase plus large et donc moins intense que son antécédent schématisé sur la figure II.31.c.

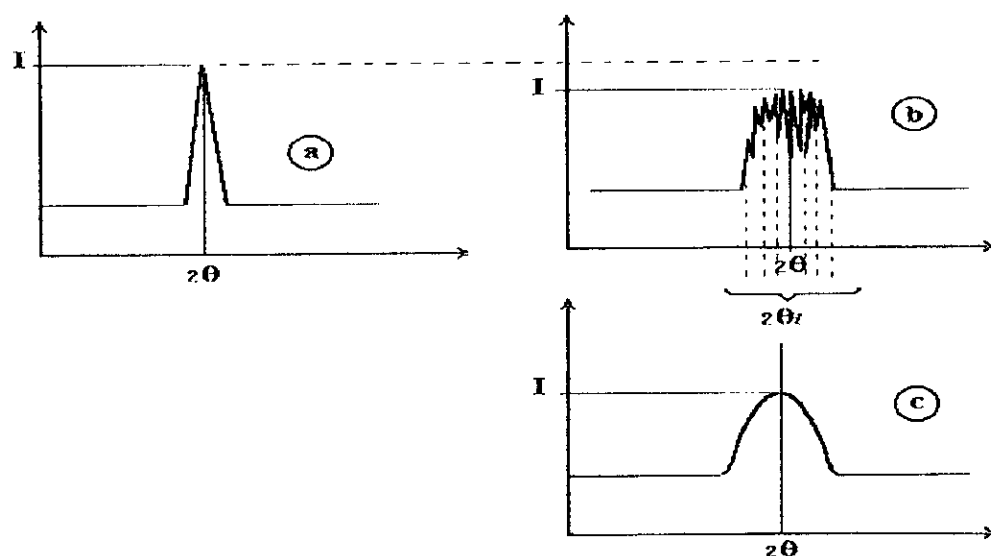


Figure II.31. Mode de déconvolution d'une raie de diffraction. a) Signal obtenu dans le cas d'un cristal parfait, b) Signaux relatifs à une phase réelle, c) la forme déconvolue du pic.

Nous avons essayé de mettre en évidence le phénomène de déconvolution de la raie et le décalage de sa position initiale en portant seulement les positions de la raie prévues par sa fiche ASTM sur le diffractogramme que nous avons enregistré. Le cas du binaire Fe-V à 0.5% V nous a semblé le plus représentatif, nous l'avons porté alors sur la figure II.32.

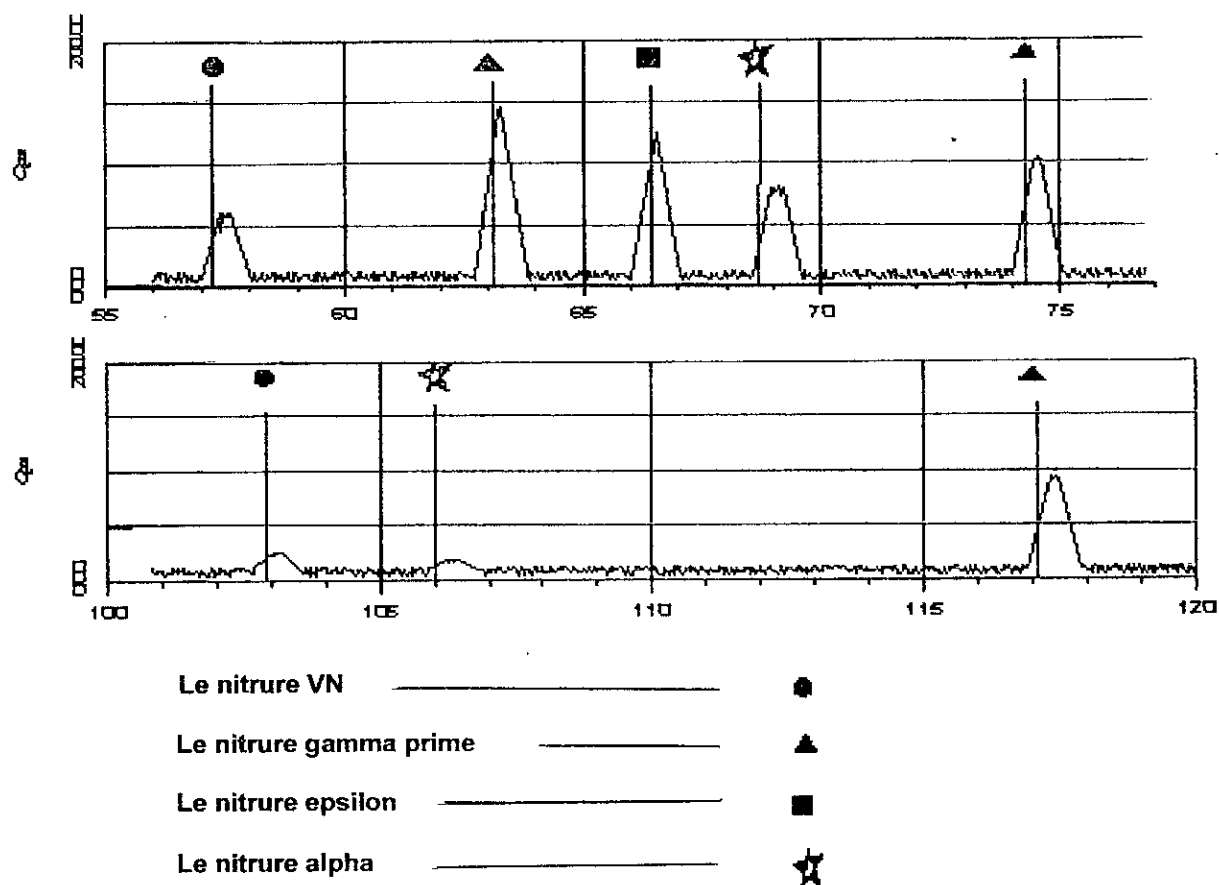


Figure II.32. Mise en évidence de la déconvolution du pic de diffraction dans le cas du binaire Fe-V à 0.5% V et à une profondeur de 100µm.

II.2.3.2. Principe de calcul des largeurs intégrales:

Le calcul des largeurs intégrales se fait par le même logiciel que pour les contraintes, mais en adoptant la méthode suivante:

Le logiciel dispose d'une base de données relative aux paramètres de diffraction (θ, I) d'une phase (i), qui ont été enregistrées après l'analyse d'une poudre de la même phase (pour éliminer l'influence d'une probable déformation des grains de la phase). Les nouvelles données enregistrées par le diffractomètre pour la phase (i) dans ce cas mêlée à d'autres phases dans un alliage sont transmises au logiciel, qui va comparer les deux données par une méthode de calcul utilisant les intégrales de Fourier [3], pour enfin délivrer un listing donnant la largeur intégrale des pics relatif à chaque phase.

II.2.3.3. Profil des largeurs intégrales:

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus les valeurs des largeurs intégrales des pics de diffraction sont délivrées directement sous forme d'un listing après traitement de correction.

On notera qu'on peut traiter par ce logiciel la microstructure de l'alliage phase par phase, et ce en ne considérant qu'un certain type de raies de diffraction correspondant à une seule et unique phase (i) par traitement, pour obtenir ainsi une analyse systématique pour toutes les phases de l'échantillon.

Transformés en courbes ses résultats présentent les allures portées sur les figures II.33 à II.35.

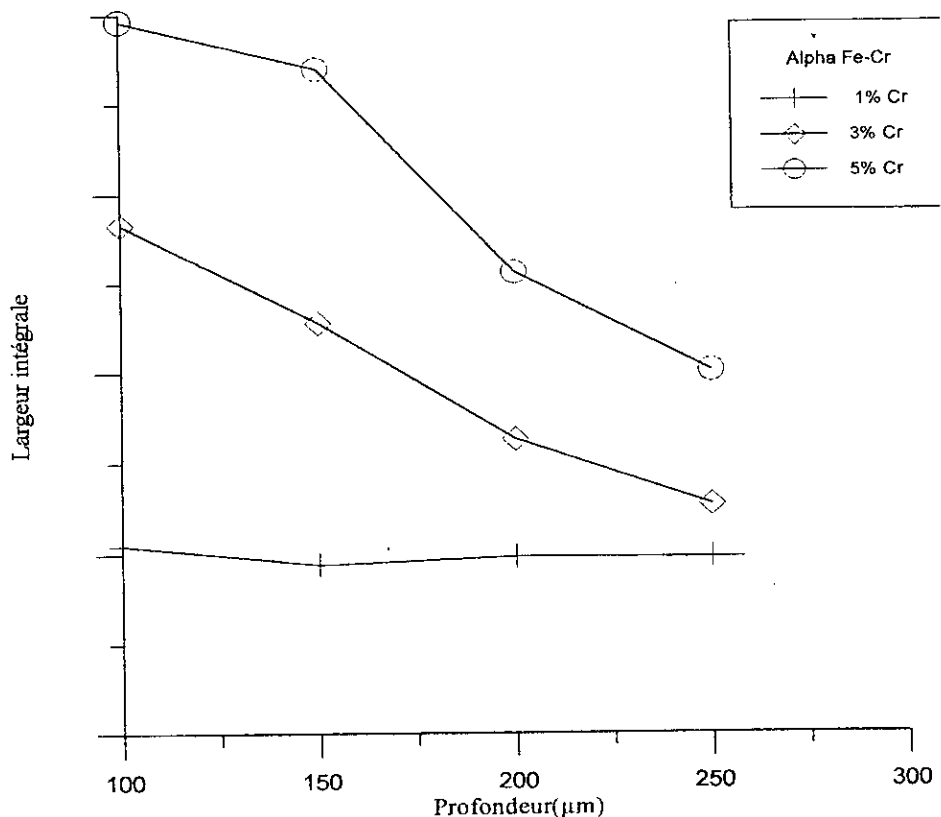


Figure II.33. Profil des largeurs intégrales dans alpha, cas du binaire Fe-Cr, nitruré à 520°C.

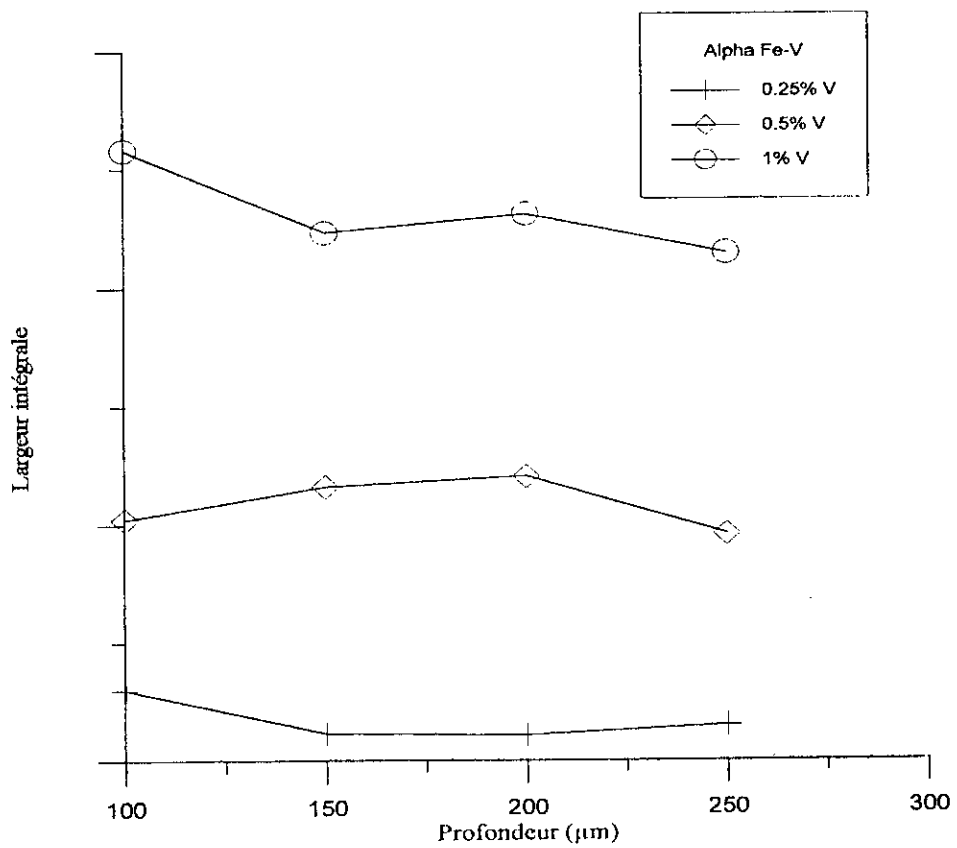


Figure II.34. Profil des largeurs intégrales dans alpha, cas du binaire Fe-V, nitruré à 520°C.

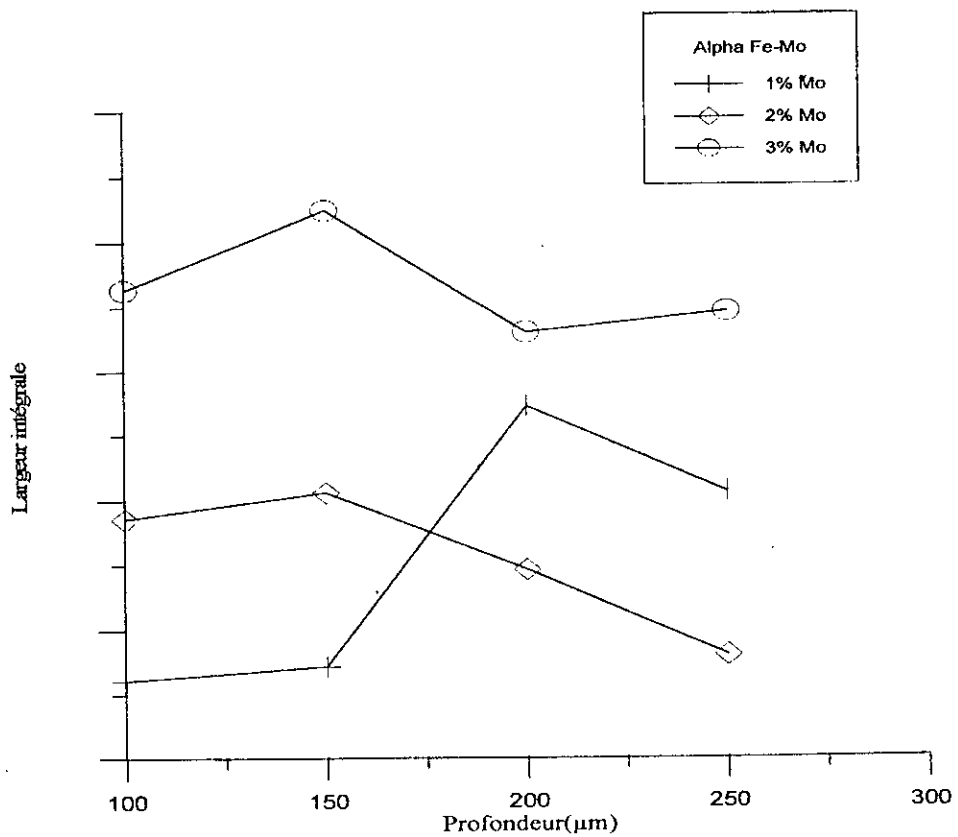


Figure II.35. Profil des largeurs intégrales dans alpha, cas du binaire Fe-Mo, nitruré à 520°C.

III. ANALYSE ET INTERPRETATION DES RESULTATS:

Dans le chapitre précédent nous avons exposé les techniques expérimentales que nous avons utilisé et les résultats obtenus, sans trop de commentaires afin de laisser au lecteur le temps de voir et d'analyser ces résultats sans influencer son jugement. Pour mieux comprendre ces résultats et leurs utilités le lecteur pourra trouver dans ce qui suit une partie descriptive que nous avons sous-titrée, analyse des résultats, et une partie comparative, interprétation.

III.1. ANALYSE DES RESULTATS:

III.1.1. Diffractogrammes:

Après avoir exploité les diagrammes de diffraction des différents alliages binaires à différentes profondeurs, nous avons obtenu les profils de microstructure schématisés sur les figures II.36 à II.44.

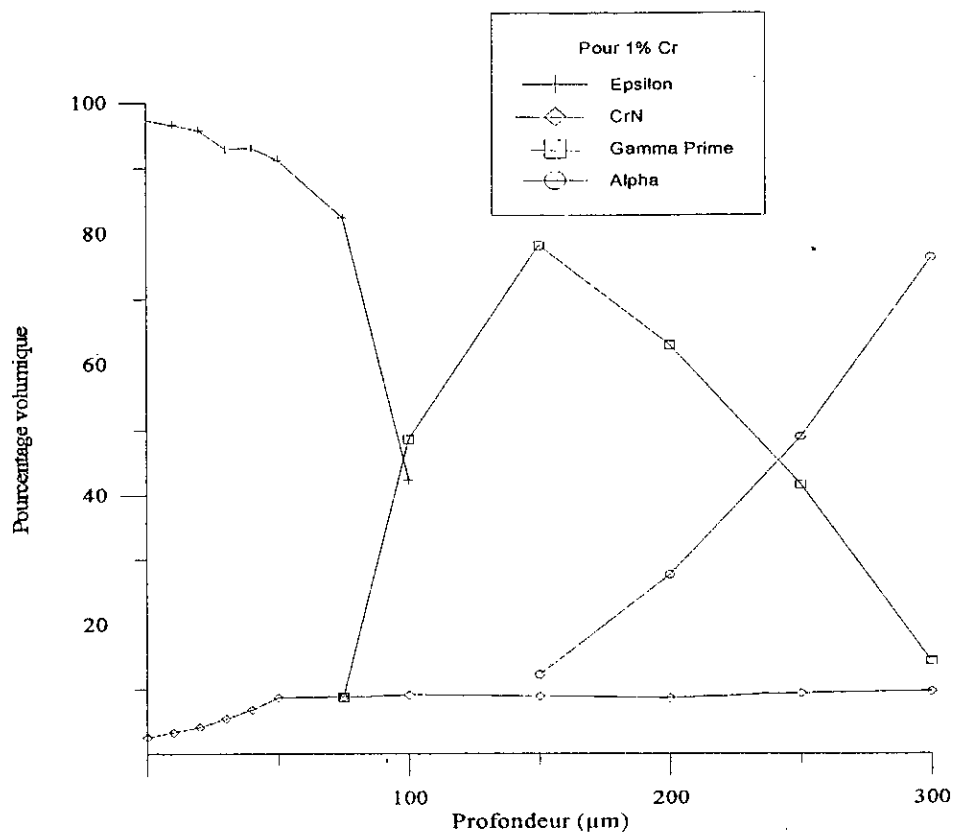


Figure II.36. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-Cr, à 1 % Cr.

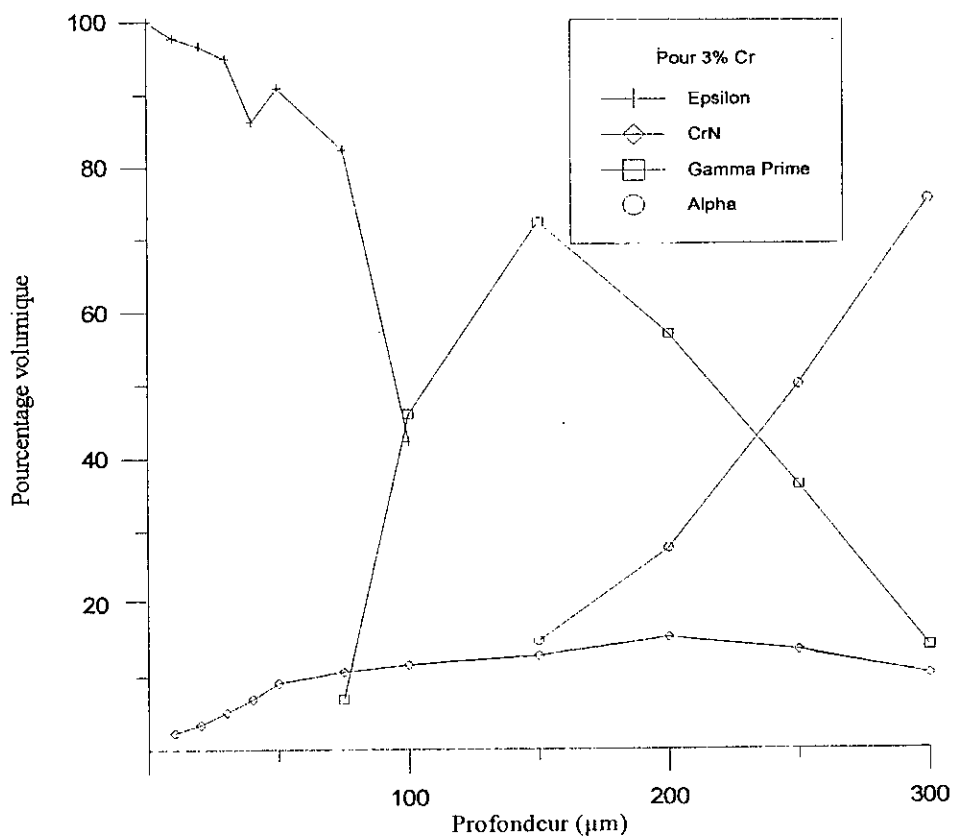


Figure II.37. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-Cr, à 3 % Cr.

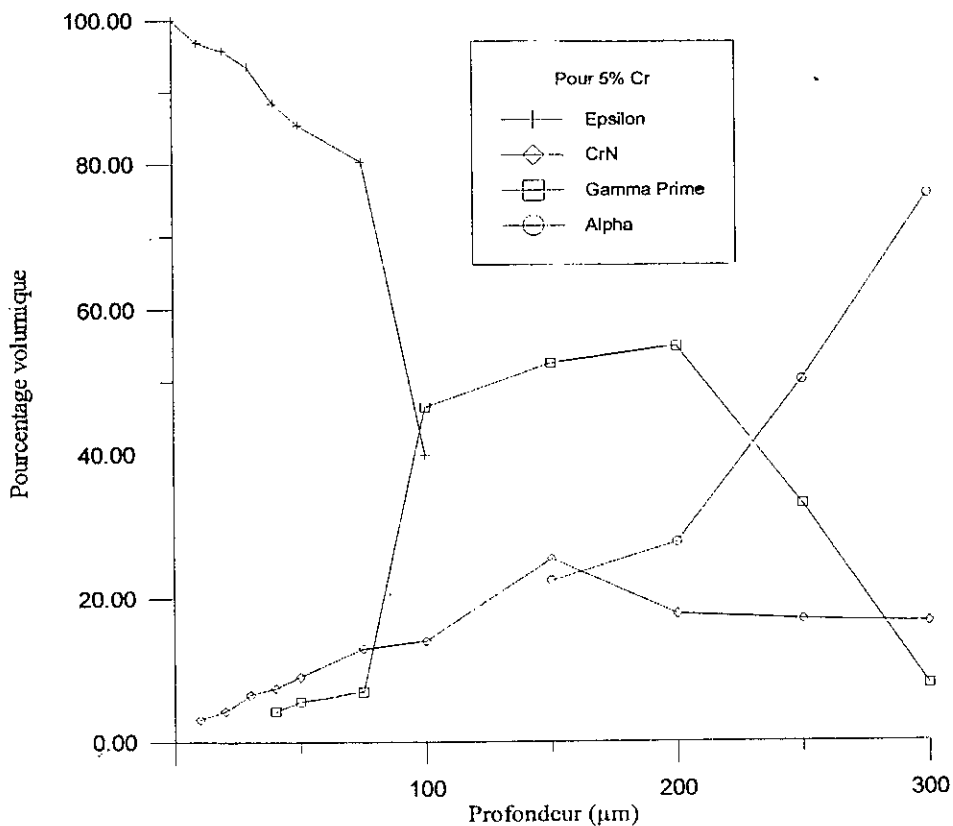


Figure II.38. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-Cr, à 5 % Cr.

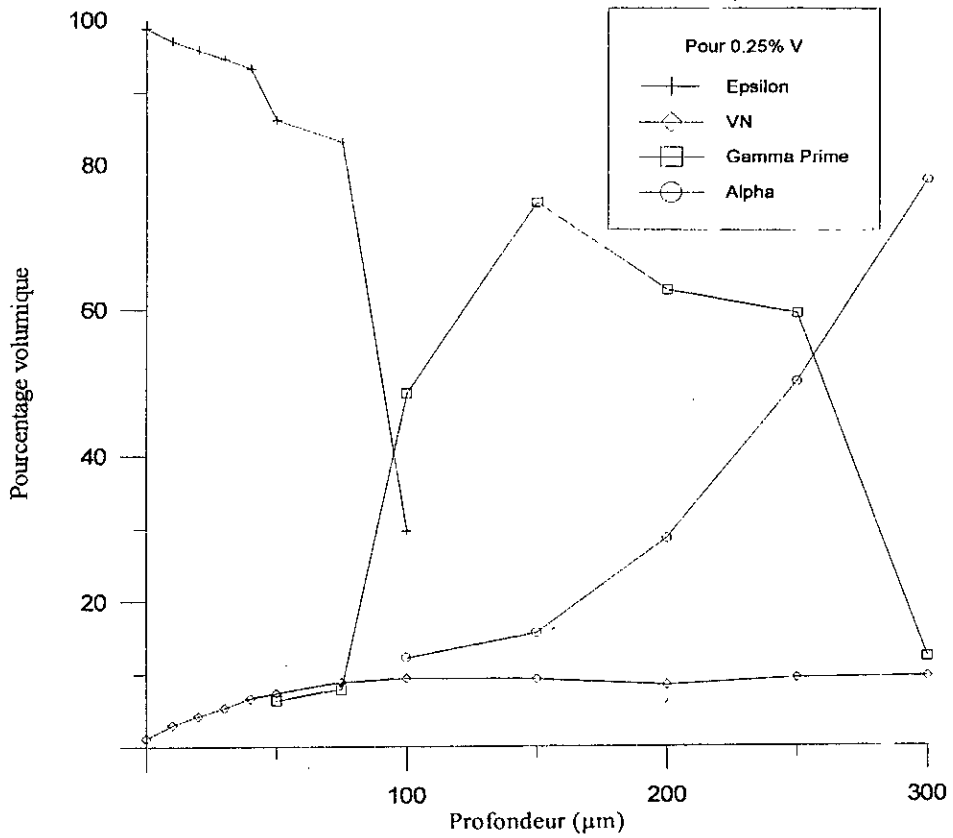


Figure II.39. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-V, à 0.25 % V.

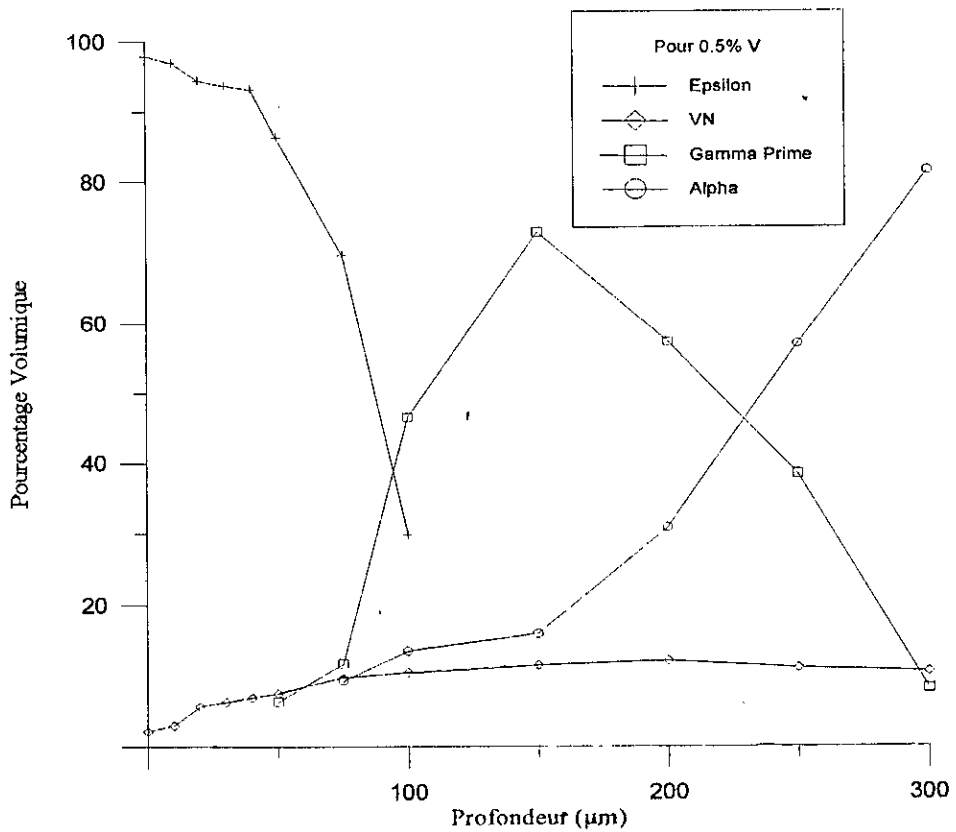


Figure II.40. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-V, à 0.5 % V.

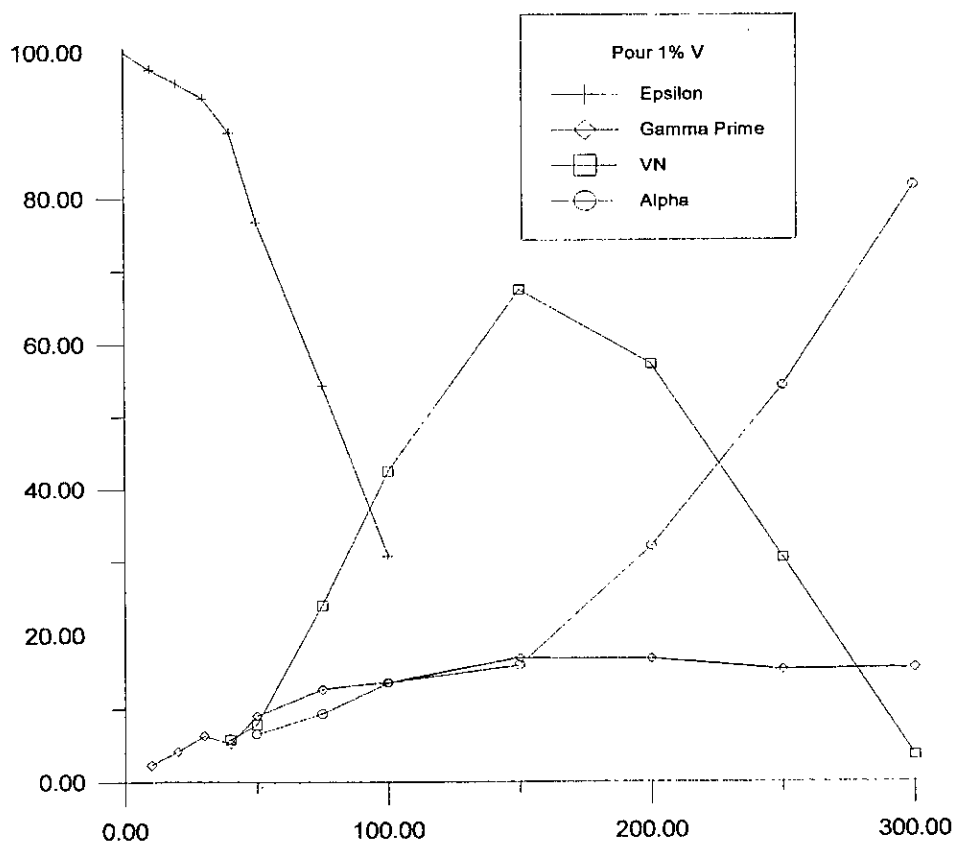


Figure II.41. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-V, à 1 % V.

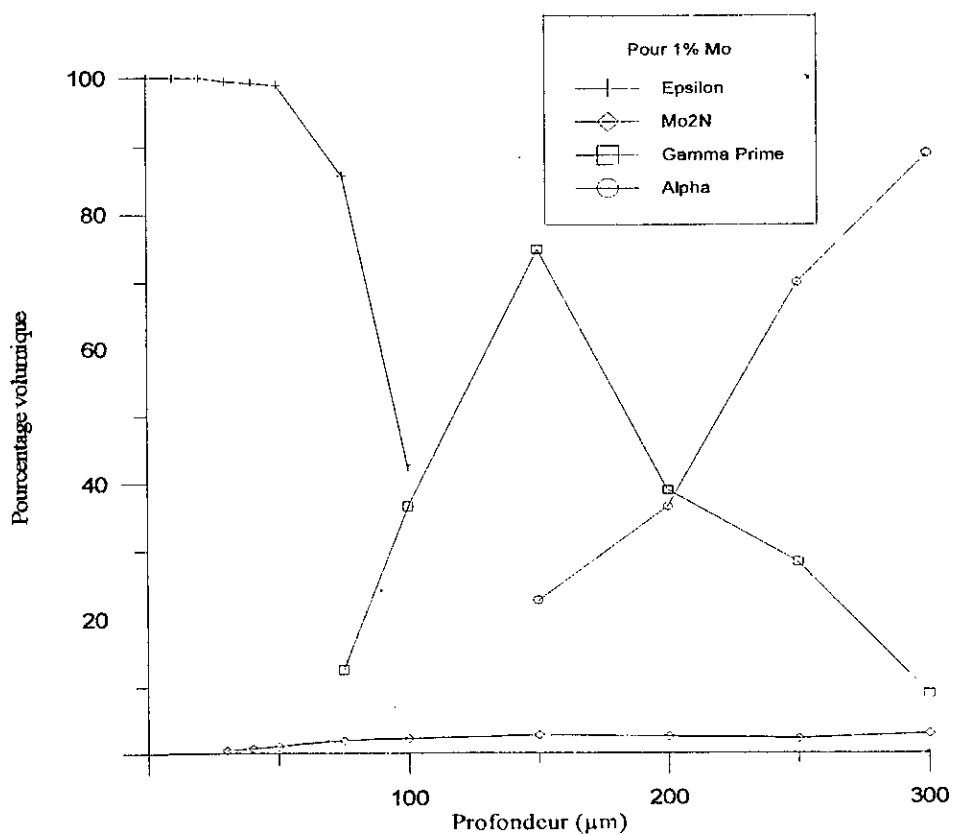


Figure II.42. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-Mo, à 1 % Mo.

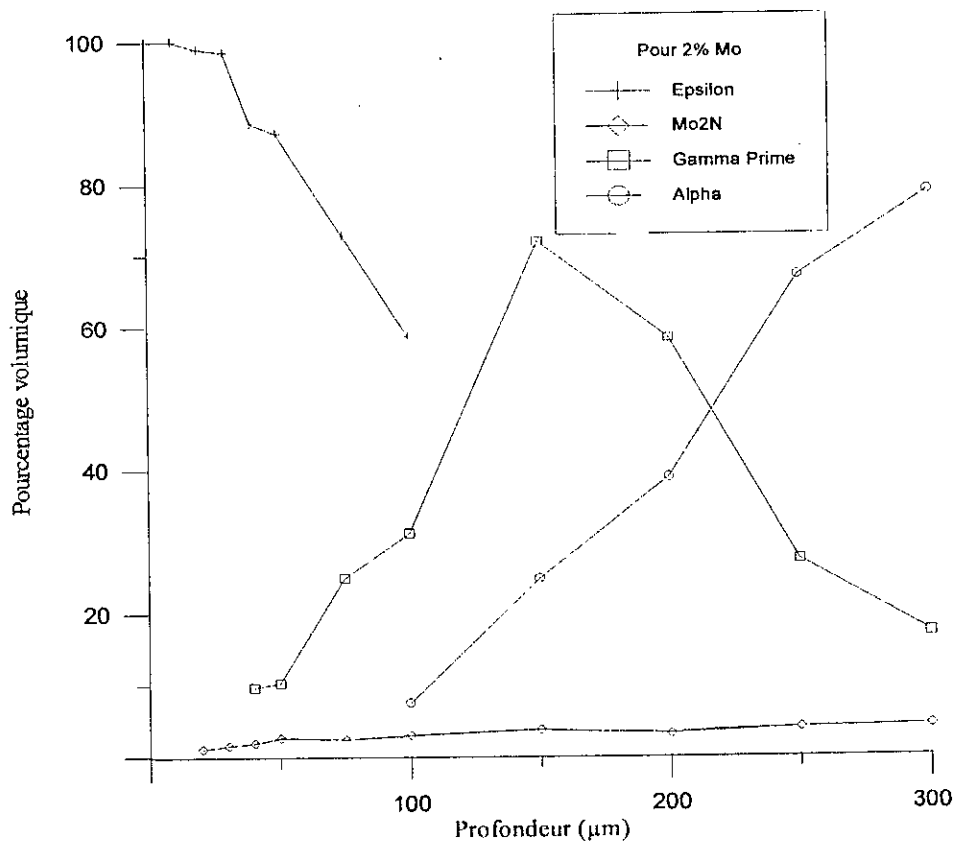


Figure II.43. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-Mo, à 2 % Mo.

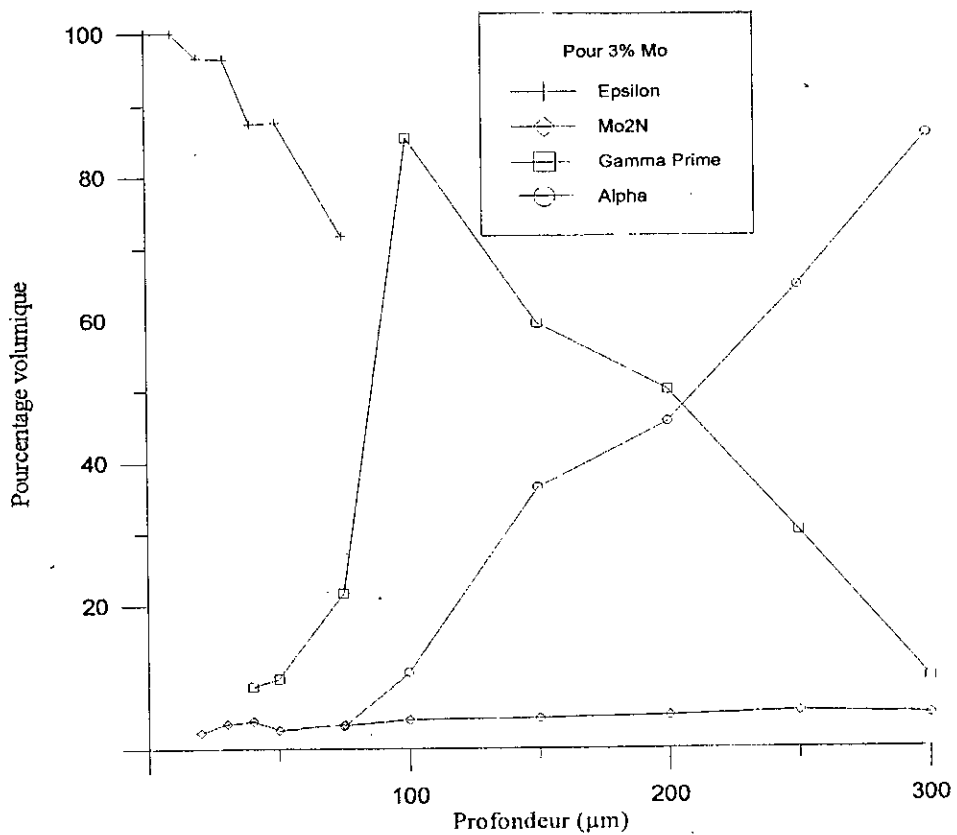


Figure II.44. Pourcentage volumique en phases du binaire Fe-Mo, à 3 % Mo.

Nous avons pu identifier les phases suivantes:

Les phases α , γ , ε , pour les trois binaires et les nitrures CrN, VN, Mo₂N, respectivement pour les binaires Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo.

On peut remarquer que ces phases sont définies dans des domaines limités et que seuls les nitrures VN, CrN et Mo₂N se présentent le long de toute la profondeur. Et que la phase alpha évolue vers la surface en fonction de la teneur en éléments d'alliages.

III.1.2. Micrographie optique:

Les micrographies portées sur les figures II.4 à II.6 ont été sélectionnées avec soins afin de permettre au lecteur d'en tirer un maximum d'informations, et éviter ainsi d'encombrer la thèse avec des photos qui se ressemblent presque toutes.

Nous avons porté les micrographies du binaire Fe-Cr à 1% Cr car c'est la meilleure composition qui permet à la fois de mettre en évidence et les nitrures et les différentes couches nitrurées. Le binaire Fe-V est représenté par la composition 0.5% V qui elle aussi met en évidence une multitude de phases.

Le cas du binaire Fe-Mo est représenté avec trois compositions différentes, en vu de mettre en évidence l'effet du pourcentage de l'élément d'alliage sur l'épaisseur des couches nitrurées et sur la précipitation.

A partir des résultats de la diffractométrie et par analogie aux résultats des études précédentes de ces alliages nous avons pu identifier:

- La phase nitrure epsilon superficielle sur les figures II.4 à II.6, où on peut y voir des taches plus claires qui correspondent aux nitrures CrN, VN, Mo₂N détectés par la diffractométrie dans le paragraphe précédent. Dans la profondeur de cette couche on peut voir un contraste qui correspond au domaine biphasé epsilon, gamma prime.
- La phase nitrure gamma prime c'est la bande claire au-dessous de la couche epsilon qu'on vient de citer.
- Vers les couches profondes on retrouve la structure granulaire de l'alliage, mais garnie de tas de nitrures. Les plus grosses particules « de forme circulaire » correspondent aux nitrures CrN, VN et Mo₂N, qui précipitent sous forme de fins disques in-situ dans la matrice et aux joints de grains. Le deuxième type de nitrures observé est en forme d'aiguilles orientées dans des directions préférentielles, correspondant au nitrure gamma prime. Les fluctuations du volume de la matrice indiquent la présence des zones de Guinier et Preston et du nitrure α'' , qui n'ont pas eu le temps d'évoluer vers le précipité d'équilibre.

On voudrait noter la taille des précipités (VN, CrN et Mo₂N) qui indique une coalescence assez marquée de ces derniers due au temps de nitruration prolongé.

La phase gamma prime qui apparaît en gris clair et intercalée entre la phase epsilon et la couche de diffusion, elle présente une épaisseur assez faible dans le cas du Fe-Mo et Fe-V comparé au cas du Fe-Cr. On y remarque une orientation préférentielle dans le cas du Fe-V, définie par la direction correspondant aux plans de cohérence α/γ ; γ/ε cité dans la partie bibliographique.

III.1.3. Microscopie électronique:

Nous avons porté sur les figures II.7 à II.9 les microscographies électroniques obtenues par un grossissement de 2000 à 4000. On peut y voir les fluctuations du fond du grain de la ferrite citée ci-dessus, en forme de petites aiguilles orientées dans des directions préférentielles. Ces orientations préférentielles indiquent l'existence d'au moins un plan de cohérence entre la ferrite et ces nitrures. La bibliographie indique que ces nitrures correspondent aux nitrures métastables α'' . La taille de ces précipités en forme d'aiguilles ne dépasse pas quelques microns de longueur et quelques nanomètres d'épaisseur.

Dans le cas du système Fe-Cr porté sur la figure II.7, on peut remarquer une forte précipitation des nitrure α'' dont la taille ne dépasse pas 1 ou 2 μm de longueur et quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Les dimensions de ces nitrures dans le cas du Fe-V et du Fe-Mo gardent le même ordre de grandeur, mais dans ces derniers cas on peut noter une taille plus élevée (environ 5-6 μm de longueur). L'épitaxie observée correspond d'après les références [16],[17],[19] au système de cohérence α / α'' , $(001)_\alpha // (001)_{\alpha''}$ et $[100]_\alpha // [100]_{\alpha''}$.

III.1.4. Microdureté:

On constate que le profil de microdureté dans le cas du Fe-Mo correspond le plus au profil d'azote indiqué par la bibliographie alors que les deux autres binaires présentent des profils plus au moins fluctués.

La dureté maximale mesurée dans le cas du Fe-Mo en surface est de ~ 800 HV, elle est supérieure à celle du Fe-V et Fe-Cr, mais pour ce dernier les valeurs restent toujours proches de celles du Fe-Mo. Les profils du Fe-Cr et Fe-V quoi qu'ils présentent des duretés plus faibles, Mais gardent cependant la même allure à des profondeurs relativement grandes.

On constate que la dureté pour les trois systèmes progresse avec la teneur en éléments d'alliage, ainsi pour le système Fe-Cr, le maximum de dureté qui est de ~ 500 HV pour 1% Cr atteint 900 HV pour 5%Cr. Pour ce même système on remarque qu'à partir de 2% Cr les profils présentent des crêtes à une profondeur d'environ 100 μm .

La dureté minimale qui délimite la zone affectée d'azote, est atteinte à une profondeur qui diminue avec l'augmentation de la teneur en élément d'alliage pour le Fe-Cr et Fe-V, mais le cas Fe-Mo présente des profils identiques qui montrent un effet inverse. On constate que cette profondeur est plus élevée dans le cas du Fe-Mo, que dans le cas du Fe-Cr et Fe-V.

Aux profondeurs supérieures à 800 μm on retrouve la dureté de l'alliage sain pour les trois systèmes. On remarque que l'effet durcissant de l'élévation du pourcentage de chrome et du vanadium sur la ferrite n'est pas visible sur les profils tracés, par contre dans le cas du Fe-Mo on remarque une différence de dureté allant jusqu'à 100 HV à une profondeur de 1mm.

III.1.5. Profil des microcontraintes:

Le profil de microcontraintes que nous avons obtenu présente deux états de contraintes, un état de compression défini par les valeurs négatives de la contrainte, et un état de dilatation défini par les valeurs positives.

On remarque que l'état de contrainte diffère d'une phase à l'autre et qu'une même phase peut être sollicitée en traction et compression dans un même alliage, selon qu'elle soit présente en profondeur ou en surface, cas de la phase gamma prime par exemple.

On peut constater que le profil des microcontraintes dans les phases ne ressemble nullement à celui de la microcontrainte moyenne de l'alliage (Voir thèse de KEDDAM [12]), qui lui est comparable au profil de microdureté.

Pour la phase alpha, on constate qu'en général la valeur des microcontraintes diminue en fonction de la profondeur, mais reste toujours négative. L'influence du pourcentage d'élément d'alliage sur la microcontrainte est plus progressive. La contrainte la plus élevée est enregistrée dans le cas du Fe-V de l'ordre de ($\sim 400\text{MPa}$).

Contrairement à la phase α la phase γ' présente une microcontrainte tantôt positive tantôt négative dans le cas du Fe-V, le mode de sollicitation dans cette phase dépend donc de la profondeur. Les systèmes Fe-Cr et Fe-V présentent les valeurs des contraintes les plus élevées ($\sim 240\text{MPa}$).

Le profil des microcontraintes dans la phase ε est pratiquement identique pour les trois systèmes, il indique une augmentation de la contrainte en profondeur et sous l'effet des éléments d'alliage. Le mode de sollicitation est combiné pour les trois systèmes, on distingue une faible traction en surface et une forte compression vers les zones profondes, avec une valeur maximale enregistrée pour le cas du Fe-V ($\sim 400\text{MPa}$).

Le cas des phases nitrures CrN, VN, Mo₂N, présente des profils relativement fluctués, mais gardent un profil dégressif en fonction de la profondeur. L'ordre de grandeur des microcontrainte est voisin pour les trois nitrures mais ne dépasse pas les (240 MPa).

III.1.6. Profil des largeurs intégrales:

Nous avons constaté à travers l'analyse des courbes des largeurs intégrales des aspects très irréguliers, le cas du fer-molybdène alpha représente un échantillon. Mais on peut voir qu'en général l'élargissement des pics de diffraction diminue en fonction de la profondeur, la teneur en éléments d'alliages produit plutôt l'effet inverse sur les trois systèmes.

Nous avons pu enregistrer une limite inférieure de l'élargissement des pics, qui dans le cas du Fe-V alpha approche la valeur 2, les systèmes Fe-Cr et Fe-Mo présentent des valeurs plus élevées.

Les valeurs extrêmes des largeurs intégrales des pics de diffraction sont celles enregistrées dans le cas du Fe-Cr (de 4 à 6 pour 3% Cr), le cas du Fe-V présentent des valeurs extrêmes allant de 4 à 5.

En somme on a pu constater que l'aspect des courbes est très irrégulier et que la valeur maximale de L.I varie sensiblement en fonction des phases au sein d'un même

alliage, et enfin que les alliages Fe-Cr et Fe-V présentent des profils voisins mais différents de celui du Fe-Mo pour une même phase.

III.2. INTERPRETATION ET COMMENTAIRES DES RESULTATS:

III.2.1. Analyse microstructurale:

III.2.1.1. Phases présentes:

Le premier constat que nous pouvons émettre est que conformément à la bibliographie les zones G.P n'ont pas été détectées par les rayons-X ou leur signal a été confondu avec le bruit de fond.

Le deuxième point concerne l'absence des nitrures V_2N et MoN prévues par les diagrammes d'équilibres (voir annexe 2), conformément aux résultats de LAKHTIN [29] et ATASOY [30] pour le vanadium, et DRIVER [17], qui ont opéré dans les mêmes conditions que les nôtres, ils n'ont pas détecté ces deux nitrures. Nous attribuons l'absence de ces derniers à leurs affinités relative à l'azote. Le molybdène étant un élément non nitrurigène a tendance à former une phase qui présente la plus faible solubilité possible pour diminuer l'interaction Mo-N. Contrairement au vanadium très avide d'azote, il va tendre à former une phase qui favorise la jonction de ces deux types d'atomes.

On peut constater sur la micrographie du binaire Fe-Mo l'effet de l'élément d'alliage sur l'épaisseur de la couche nitrurée; on remarque que les couches epsilon et gamma prime bien distinctes et relativement épaisses à 1% Mo se rétrécissent et s'entre pénètrent pour les pourcentages de molybdène supérieurs pour enfin retrouver une microstructure qui ressemble à celle d'un acier nitruré (Voir Thèse de M.Keddam [12]) faite d'une couche de combinaison contenant et la phase gamma prime et la phase epsilon. Le profil de microstructure confirme ce résultat, ce qui revient à dire que les éléments d'alliages ont tendance à former une barrière contre la diffusion de l'azote, empêcher l'évolution de la couche de diffusion vers le coeur de l'échantillon.

III.2.1.2. Effet des éléments d'alliages sur le pourcentage et la répartition des phases:

Le tracé des pourcentages de phases en fonction de la profondeur permet de tirer trois principales remarques:

- la précipitation des nitrures des éléments d'alliage est fortement favorisée par l'abondance de l'élément en question dans la composition de l'alliage. Cette précipitation est concentrée dans les zones médianes de la couche nitrurée pour les concentrations dépassant (0.5% V, et 3% Cr), ce qui nous rappelle les résultats de Guerrero[4], qui a su définir les trois types d'interactions citées dans la partie bibliographique, qu'on vient de retrouver.
- le domaine de la phase gamma (monophasé) se rétrécit en fonction de la teneur en éléments d'alliage.
- Le domaine de la phase alpha augmente aux dépens de gamma prime.
- l'épaisseur de la couche de combinaison est plus élevée dans le cas des binaires (~100 μ m) que dans le cas des aciers (50-75 μ m); Mais elle tend vers ces valeurs très rapidement en fonction des pourcentages des éléments d'alliages.

Autrement dit l'effet des éléments d'alliage V, Cr et Mo sur l'épaisseur de la couche de combinaison est plutôt dégressif.

III.2.2. Analyse micromécanique:

III.2.2.1 Microdureté:

Avant tout commentaire nous devons noter que le profil de microdureté est le premier et meilleur moyen de vérification de l'efficacité de traitement de nitruration. Vu les profils de microduretés que nous avons obtenu, nous pouvons conclure que notre traitement est réussi à cent pour cent.

Ces profils diffèrent d'un binaire à l'autre, on constate que le profil de microdureté du binaire Fe-Mo définit bien le profil d'azote en fonction de la profondeur typique indiqué par la bibliographie, donc il peut être considéré comme témoin des frontières des zones de diffusion et de combinaison. Le cas des binaires Fe-V et Fe-Cr ne présentent pas ce profil typique d'azote. Les fluctuations observées sont attribuées à la forte précipitation des nitrures CrN et VN. D'ailleurs la faible fluctuation de HV enregistrée pour les faibles pourcentages de Cr, V, le prouve bien. Une observation plus minutieuse du profil de microdureté définit deux types de duretés:

- Une dureté superficielle, dans le cas du Fe-Mo elle est la plus élevée. Ceci est conforme à la bibliographie et peut être attribué au mécanisme de durcissement par solution solide de substitution (le rayon atomique du molybdène est plus élevé que celui du chrome et du vanadium).
- Une dureté en profondeur, la valeur maximale est atteinte dans le cas du Fe-Cr 5%, nous attribuons cela à la forte précipitation des nitrures de chrome dans ces zones plus élevée que pour les deux autres binaires.

Nous attribuons la diminution de la profondeur nitrurée en fonction de la teneur en éléments d'alliage à la précipitation des nitrures, qui ont tendance à absorber l'azote qui diffuse vers le coeur et former ainsi une barrière de diffusion, conformément à ce qu'il a été déduit de l'analyse microstructurale. Le profil du molybdène qui semble exceptionnel suit aussi cette règle (voir micrographie en page 39), cette ambiguïté peut être soulevée en introduisant la notion de mode d'interaction entre les éléments, le molybdène étant non nitrurigène présente une faible précipitation donc la dureté enregistrée serait principalement due au mode de durcissement par solution solide et le profil de microdureté pour ce système ne sera géré que par la teneur en molybdène et en azote de l'alliage. Ainsi contrairement à ce qu'on avait avancé dans le paragraphe précédant le profil de microdureté du molybdène ne permet pas de voir le retrait ou l'amincissement des couches nitrurées à cause de l'effet durcissant du molybdène. On peut conclure que ce profil est principalement géré par la teneur en molybdène et d'azote.

III.2.2.2. Microcontraintes:

Le profil de microcontraintes enregistré révèle la sensibilité de l'état de contraintes des phases. L'analyse soignée de ces courbes et superposée aux résultats de la microdureté et du profil de microstructure, nous a permis de définir trois paramètres qui peuvent influencer l'état de contrainte de la phase:

- **Le pourcentage d'azote et de l'élément d'alliage.** Ces deux éléments créent des contraintes internes de traction au sein de la phase.
- **La dureté de la phase.** La valeur maximale des contraintes est enregistrée pour les phases ayant la dureté la plus élevée.
- **La dureté des phases avoisinantes.** Pour une même phase l'état de contrainte peut être de traction ou de compression selon que les phases avoisinantes sont plus dures ou plus ductiles que la phase en question.

On peut conclure que l'effet de traction produit par les éléments d'alliage et l'azote sur la phase est compensé même inversé par la présence d'une phase voisine dure. Ce cas se présente bien pour la phase γ' , en présence de VN, et pour la phase ϵ en présence de γ' et de VN. Le profil de microcontrainte de ϵ (qui présente une compression en profondeur) et des nitrures VN, CrN et Mo₂N (dilatés), confirment le fait que la dureté de la phase avoisinante influe directement sur l'état de contrainte de la phase.

En comparant les résultats des trois binaires, on constate que l'ordre de grandeur des contraintes est fonction de l'élément d'alliage et de la phase à laquelle sont appliquées ces contraintes. On constate que l'extremum des contraintes est enregistré dans le cas des binaires Fe-Mo et ce pour la phase epsilon. Nous attribuons ce constat d'une part à la faible déformation de ce nitrure lorsqu'il est sollicité par une contrainte, d'autre part à la différence de rayons atomiques Fe-Mo. Ce constat laisse croire que ces contraintes résiduelles sont plutôt dues à une déformation élastique de la phase qu'à une déformation plastique.

III.2.2.3. Largeurs intégrales:

Le profil des largeurs intégrales enregistré ne ressemble guère à celui dans l'acier (voir thèse de KEDDAM [12]). Ces grandeurs mises en évidence sur la figure (II.32) indiquent que les raies des phases les moins dures sont les plus touchées par le phénomène de déconvolution des pics de diffraction.

Comparées aux largeurs intégrales moyennes dans le cas d'un acier, ces grandeurs ne peuvent être additives et la déduction des résultats par rapport à tout l'alliage n'est pas évidente par simple calcul de la moyenne. Ceci en supposant que la relaxation des contraintes n'a pas eu lieu durant l'expérimentation.

Les valeurs portées sur les graphiques des figures II.33 à II.35 indiquent que la teneur en éléments d'alliage et en azote, augmentent l'effet de ce phénomène. Le même effet est produit par la présence d'une autre phase au voisinage de la phase en question. Autrement dit, il semblerait, donc, que conformément aux résultats de Barralier [3], l'élargissement des pics de diffraction est relié à la taille des domaines cohérents de diffraction. On constate que plus l'empilement du réseau de la phase est perturbé par:

- une forêt de dislocations, produite par une probable déformation plastique, produit d'une précipitation ou de la croissance d'une phase avoisinante,
- ou une déformation élastique issue d'une précipitation ou due aux éléments d'alliage, plus l'élargissement des pics de diffraction est plus prononcé.

L'ensemble de ces paramètres, comme il a été introduit dans le paragraphe II.2.3.1., sont des paramètres qui influent de la même manière sur la taille des domaines cohérents de diffraction de la phase, ainsi on peut conclure que plus l'élargissement des pics de diffraction est marqué plus la taille des domaines cohérents de diffraction est restreinte et par conséquent le réseau de la phase est plus perturbé.

Conclusion:

Cette partie nous a permis d'élaborer avec réussite des alliages binaires nitrurés Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo à diverses compositions.

La caractérisation et l'interprétation des résultats nous ont permis de mettre en évidence l'effet des éléments d'alliage Cr, V et Mo sur la microstructure et les propriétés mécaniques des couches nitrurées.

Nous pouvons conclure que:

L'augmentation de la teneur en éléments d'alliage a trois principaux effets:

- Elle diminue la profondeur de nitruration, en combinant les domaines de epsilon et gamma prime, pour former une couche de combinaison biphasée et en repoussant la couche alpha vers la surface de l'échantillon.
- Elle favorise la précipitation des nitrures de ces éléments, qui est d'autant plus marquée que la teneur en éléments d'alliage est plus grande.
- Elle augmente la dureté de l'alliage tant en surface qu'à coeur, le cas du molybdène délivre une dureté superficielle remarquable, mais pas en profondeur.
- Elle augmente la valeur limite des contraintes résiduelles dans les phases, les cas du chrome et du vanadium constituent les meilleurs créateurs de contraintes et donc présenteront un gain en endurance le plus significatif.
- Elle augmente le phénomène de déconvolution des pics de diffraction des phases.

Ainsi pour améliorer la propriété d'endurance, le meilleur moyen serait d'augmenter la teneur en Cr et V de l'alliage. Alors que si on vise les propriétés d'usure le molybdène délivre les meilleures propriétés de surface.

En outre cette étude nous a permis d'exploiter non seulement les diffractogrammes classiques des binaires, mais de mettre en évidence la déformation des pics de diffraction et de les exploiter pour la compréhension du phénomène de consolidation des propriétés mécaniques. Nous avons pu mettre en évidence:

- Le décalage du pic de diffraction d'une phase donnée par rapport à sa position initiale, qui indique l'état de contrainte de la phase.
- La déconvolution des pics, que nous avons constatée était influencée par quatre paramètres:

- * L'état de contrainte de la phase.
- * Le pourcentage d'azote.
- * La teneur en élément d'alliage.
- * La précipitation.

Pour terminer nous pouvons dire que cette partie a permis d'éclaircir certains points sur le comportement des éléments chrome, vanadium et molybdène, séparément lors de la nitruration et de définir le rôle de chacun dans la consolidation des propriétés mécaniques, et ce dans la fourchette de composition étudiée.

TROISIÈME PARTIE
MODELISATION

Toutes les transformations de phases sont régies par une seule force motrice, la réduction de l'énergie interne du système. Afin de prévoir une transformation il est nécessaire de savoir si cette transformation va s'accompagner d'une augmentation ou d'une perte d'énergie. Sachant que tout système tend à diminuer son énergie interne (loi de la moindre énergie), une transformation qui augmente cette énergie est impossible. La science qui permet de définir et de suivre l'évolution énergétique d'un système en fonction des transformations qu'il subit est naturellement la thermodynamique. Cette dernière va comparer les états d'énergies avant et après la transformation et déduire l'état final le plus probable.

De là tire la modélisation thermodynamique son intérêt pour les transformations de phases dans les alliages métalliques.

L'application de la thermodynamique dans les processus métallurgiques est très variée. Dans le cas général, la thermodynamique est appliquée pour déterminer la mise au mille de la charge dans le haut fourneau et pour optimiser les paramètres de traitement qui fournissent les meilleurs produits dans les meilleures conditions. Dans les traitements d'affinage des métaux et alliages, la thermodynamique définit les réactifs et les conditions opératoires optimums.

La nitruration n'échappe pas aux lois de la thermodynamique, le nombre de configurations possibles en fonction des paramètres de traitement pour un acier nitruré est assez élevé pour être entièrement contrôlé par l'expérimentation. Une modélisation s'avère nécessaire pour pouvoir diriger la recherche vers une fourchette assez mince.

Cette modélisation peut contribuer à la résolution de certains problèmes dont on peut citer:

- _ configuration de la couche de combinaison.
- _ Epaisseur de la couche de combinaison.
- _ Configuration de la couche de diffusion.
- _ Epaisseur de la couche de diffusion.
- _ Nature des précipités.
- _ Taille et disposition des précipités.

Le but final de la modélisation thermodynamique dans la nitruration rentre dans le cadre d'un grand programme visant l'automatisation de l'opération schématisée sur la figure(III.1).

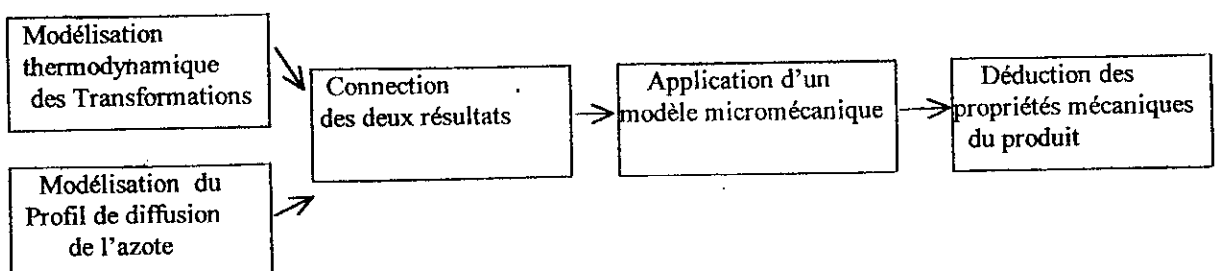


Figure III.1. Représentation schématique du grand projet de la modélisation dans le cas de la nitruration.

I. LE MODELE THERMODYNAMIQUE:

Afin d'entamer le projet de la modélisation des phénomènes rencontrés au cours de la nitruration, nous avons procédé à la modélisation thermodynamique pour comparer la stabilité des phases nitrures présentent dans la microstructure d'un alliage nitruré.

Le modèle thermodynamique utilisé est un modèle élaboré par Hillert [31] en 1970 pour décrire l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température et de la composition d'une phase donnée.

Avons de rentrer dans le vif du sujet, un petit rappel des notions de la thermodynamique nous a semblé nécessaire pour permettre au lecteur de suivre les procédures adoptées au cours de l'application du modèle.

I.1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES:

Il est difficile de résumer les définitions, les principes et concepts de la thermodynamique et leurs conséquences et applications en quelques lignes. On se contentera alors d'introduire les principaux éléments nécessaires à la compréhension du modèle thermodynamique et des méthodes utilisées pour le développement des calculs.

I.1.1. Critère d'équilibre thermodynamique:

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

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

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

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

$$H = H(0) + \int_0^T C_p \cdot dT \quad (\text{III.2})$$

Où C_p , est la capacité calorifique à pression constante et $H(0)$ l'entropie au zéro absolu, égale à l'énergie potentielle, car on peut admettre qu'à cette température l'amplitude de vibration des atomes est nulle.

L'entropie du cristal peut être considérée comme une mesure du degré d'ordre de la structure. Elle est donnée par:

$$S = S(0) + \int_0^T C_p \cdot \frac{dT}{T} \quad (\text{III.3})$$

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

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

$$\begin{aligned}dG &= dH - T.dS - S.dT \\dG &= C_p.dT - T.C_p.\frac{dT}{T} - S.dT \\dG &= - S.dT\end{aligned}\quad (\text{III.4})$$

En intégrant du zéro absolu à la température T :

$$G = G(0) - \int_0^T S.dT$$

Mais comme l'énergie libre au zéro absolu est égale à l'enthalpie:

$$G = H(0) - \int_0^T S.dT = H(0) - \int_0^T \left(\int_0^T C_p.\frac{dT}{T} \right).dT \quad (\text{III.5})$$

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

I.1.2. Les solutions idéales, réelles et potentiel chimique:

Les grandeurs thermodynamiques dans le cas d'un système non isolé ne dépendent plus que des variables thermodynamiques, pression, température et volume, mais dépendent aussi de la variation du nombre de mole due à l'échange de matière système-milieu extérieur.

Ainsi la variation de l'enthalpie libre s'écrit:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right).dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right).dP + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right).dn_i \quad (\text{III.6})$$

On définit alors le potentiel chimique d'un élément comme:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{i \neq j}} \quad (\text{III.7})$$

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

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

$$\mu_i = \mu_i^0 + R.T.Ln x_i \quad (III.8)$$

où x_i est la fraction molaire de l'élément (i).

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

$$\mu_i = \mu_i^{idéale} + R.T.Ln \gamma_i \quad (III.9)$$

où γ_i : est le coefficient d'activité de l'élément (i) dans le mélange.

Le coefficient d'activité est lui même développé en série de Mack-Lorentz pour donner:

$$Ln \gamma_i = Ln \gamma_i^* + \sum_j x_j \cdot \varepsilon_i^j \quad (III.10)$$

où ε_i^j : sont les coefficients d'interaction de Wagner.

et γ_i^* : est le coefficient d'activité de l'élément (i) dans une solution infiniment diluée.

Dans le cas d'un mélange de phase en équilibre le potentiel chimique d'un élément (i) du mélange est le même dans toutes les phases:

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n \quad \text{où } 1, 2, \dots, n \text{ désignent les phases du système.}$$

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

I.1.3 Modélisation des alliages et diagramme d'équilibre:

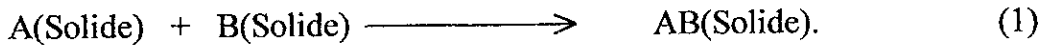
Une phase solide contenant deux espèces d'atomes (ou plus) dont on peut faire varier les concentrations relatives s'appelle solution solide. C'est une nomination équivalente à celle de l'alliage. Les propriétés physiques d'une solution vont dépendre de la structure et des propriétés des éléments qui la composent.

On a pu modéliser les propriétés d'une solution solide en supposant qu'elles sont représentées comme la résultante des interactions binaires entre les atomes de la solution, on a introduit alors les potentiels d'interaction entre constituants du solide. Cette approche a été notamment introduite par E.Guggenheim et H.Bethe.[32]

Supposons que l'on ait, par exemple, un alliage constitué de N_A atomes A et N_B atomes B: on devra tenir compte des trois types d'interaction A-A, B-B et A-B.

En introduisant la notion de solution régulière définie par la variation de son enthalpie libre qui s'écrit: $\Delta G^{reg} = \alpha X_1 X_2 + T \Delta S$, et la notion des potentiels d'interaction moyens W_{AA} , W_{BB} , W_{AB} associés aux paires A-A, B-B et A-B, où α est un coefficient, X_1 et X_2 les fractions molaires respectives de l'élément 1 et 2, T la température et ΔS la variation de l'entropie du système, pour la réaction élémentaire (1), qui produit le composé AB, l'enthalpie libre du mélange produit par cette réaction peut être défini par:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = X_A X_B Z N W + R T [X_A Ln X_A + X_B Ln X_B]. \quad (III.11)$$



Où $Z=Z_A=Z_B$ est le nombre de coordination des atomes A et B.

N , le nombre d'Avogadro.

R , constante des gaz parfaits.

X_A, X_B , les fractions molaires respectives de A et B.

$$W = [W_{AB} - 1/2 (W_{AA} + W_{BB})]. \quad (\text{III.12})$$

On peut immédiatement distinguer les solutions pour lesquelles $W > 0$ et celles pour lesquelles $W < 0$.

S'il existe un potentiel d'attraction entre les atomes de différentes espèces A et B plus fort qu'entre les couples d'atomes A-B et B-B, $W < 0$ et $\Delta H_m < 0$ (l'enthalpie est plus négative que celle des paires A-A et B-B). Dans ce cas chaque atome tend à s'entourer d'atome de l'autre espèce. On a une tendance à l'apparition d'un certain ordre. Si $W > 0$, on a la situation inverse, les atomes A tendent à s'entourer d'atomes A et inversement pour les atomes B. La tendance est alors vers la ségrégation.

Les figures III.2.a, III.2.b, III.2.c et III.2.d illustrent les configurations d'un diagramme d'énergie libre pour différentes valeurs de W .

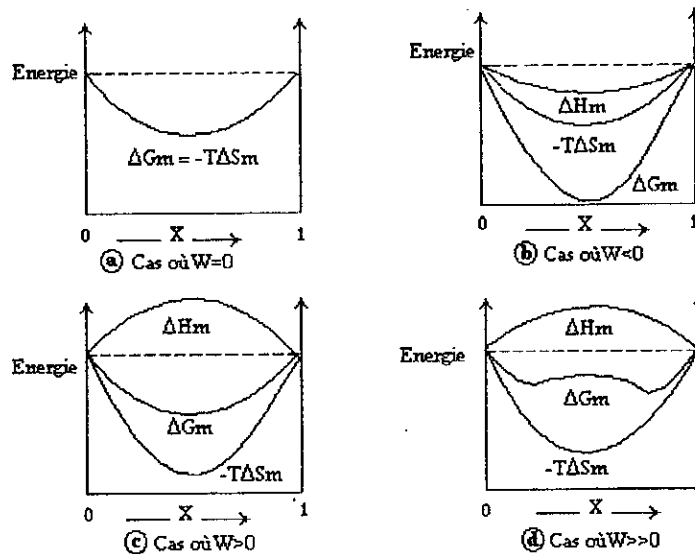


Figure III.2. Energie libre, enthalpie et entropie de mélange des solutions régulières binaires [33].

Le cas le plus simple correspond au cas où l'énergie d'interaction $W=0$, c'est la solution idéale.

L'enthalpie libre totale de la solution est définie par la somme des enthalpies partielles des éléments et de l'enthalpie libre du mélange, elle peut s'écrire comme:

$$G = X_A N g_A^0 + X_B N g_B^0 + G_m \quad (\text{III.13})$$

On peut voir que dans le cas d'un mélange idéal l'énergie libre totale du système peut s'écrire:

$$G = X_A N g_A^0 + X_B N g_B^0 + (-TS_m). \quad (\text{III.14})$$

Donc :

$$G = X_A N g_A^0 + X_B N g_B^0 + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B]. \quad (\text{III.15})$$

Dans le cas contraire (Si $W \neq 0$) cette énergie s'écrit:

$$G = X_A N g_A^0 + X_B N g_B^0 + RT [X_A \ln X_A + X_B \ln X_B] + G^{EXC}. \quad (\text{III.16})$$

Où G^{EXC} , est l'énergie d'excès décrivant l'écart à l'idéalité, qui est d'autant plus marqué dans le cas où $W \gg 0$, cas de la figure III.2.c.

Le diagramme d'équilibre ou diagramme de phase, est représenté par un ensemble de points correspondant aux transformations enregistrées lors du chauffage ou du refroidissement d'un alliage. Ils permettent de définir la composition microstructurale des alliages à différentes températures. A chacune de ces températures correspond un diagramme d'énergie de Gibbs, décrivant l'évolution énergétique des phases en fonction de la concentration.

Ainsi à chaque type de transformation correspond un type de diagramme bien spécifique. On distingue trois principaux types de diagrammes correspondant aux transformations:

- solidification d'un alliage, la transformation d'une solution liquide en solution solide (Fig III.3.a).
- eutectique ou eutectoïde, c'est la transformation d'une phase en deux phases (liquide pour eutectique et solide pour l'eutectoïde) (Fig III.3.b).
- péritectique ou péritectoïde c'est la transformation de deux phases en une phase (liquide pour le péritectique et solide pour le péritectoïde) (Fig III.3.c).

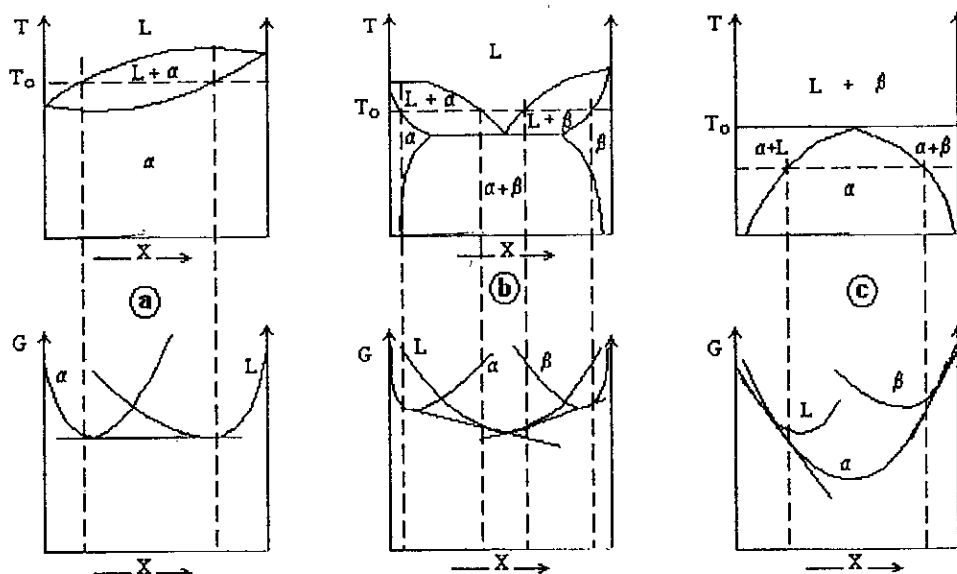


Figure III.3. Diagrammes d'énergie de Gibbs correspondant aux transformations: a) Solidification, b) Eutectique, c) Péritectique[33].

I.2. ENONCE DU MODELE THERMODYNAMIQUE: [31]

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

La maille élémentaire est représentée par une formule simple $(A,B)_a(C,D)_c$, où les coefficients a et c , expriment le nombre de sites dans chaque sous-réseau.

I.2.1. Notion de fractions de site:

La concentration d'un certain élément dans la solution solide est exprimée par sa fraction molaire:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (\text{III.17})$$

$$\text{avec} \quad \sum x_i = 1. \quad (\text{III.18}).$$

On a défini les fractions de site pour l'élément (i) dans le sous-réseau correspondant par:

$$\left\{ \begin{array}{l} y_i = \frac{n_i}{n_A + n_B} \quad i = A, B \\ y_i = \frac{n_i}{n_C + n_D} \quad i = C, D \end{array} \right. \quad (\text{III.19})$$

Qu'on peut développer en:

$$\left\{ \begin{array}{l} y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \\ y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \\ y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D} \\ y_D = \frac{n_D}{n_C + n_D} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} y_A + y_B = 1 \\ y_C + y_D = 1 \end{array} \right. \quad (\text{III.20})$$

Il s'ensuit que (Voir démonstration en annexe 1 en page):

$$\left\{ \begin{array}{l} y_A = \frac{x_A}{1 - (x_C + x_D)} \\ y_C = \frac{a}{c} \cdot \frac{x_C}{1 - (x_C + x_D)} \end{array} \right. \quad (\text{III.21}) \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} y_B = 1 - y_A \\ y_D = 1 - y_C \end{array} \right.$$

Dans le système il y a quatre éléments mais en vertu des relations (III.18) et (III.20) le degré de liberté en composition est moins élevé que pour le système quaternaire ordinaire; la variation de composition peut être représentée par deux paramètres seulement.

La composition sera représentée sous forme d'une surface carrée dont les sommets comprennent les 4 composés de base A_aC_c , A_aD_c , B_aC_c , B_aD_c et les paramètres Y_B et Y_D , sont utilisés afin de représenter la composition d'un point intermédiaire (Fig.III.2).

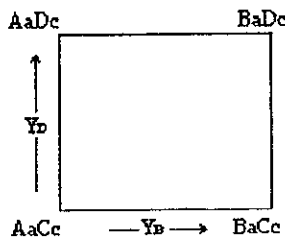


Figure III.2. Représentation de la composition dans un système quaternaire où les composés se mélangent deux à deux [31].

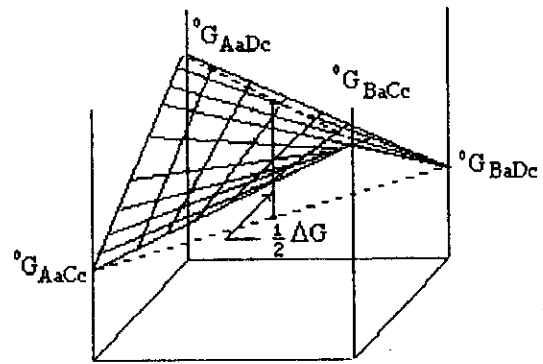


Figure III.3. La surface de référence proposée par Hillert et Staffansson [31].

L'entropie du mélange stoechiométrique dans le cas où les atomes se mélangent dans chaque sous-maille d'une manière aléatoire, est donnée par:

$$-S_m^{ideal} = a.[Y_A \ln Y_A + Y_B \ln Y_B] + C.[Y_C \ln Y_C + Y_D \ln Y_D] \quad (III.22)$$

I.2.2. Les états de références pour l'énergie libre:

Dans un système polyconstitué, l'énergie d'excès est définie par l'expression suivante:

$$G_m = \sum x_i G_i^0 - T.S_m^{ideal} + G_m^E \quad (III.23)$$

$G^0(i)$, étant les énergies libres des éléments purs.

On peut définir ainsi le plan de référence de l'énergie libre, par une surface de référence non plane, dont la forme géométrique la plus simple est celle définie par le choix suivant :

$$G_m = Y_A Y_C G_{AaCc}^0 + Y_A Y_D G_{AaDc}^0 + Y_B Y_C G_{BaDc}^0 + Y_B Y_D G_{BaCc}^0 - T.S_m^{ideal} + G_m^E \quad (III.24)$$

Où:

$$Y_A Y_C G_{AaCc}^0 + Y_A Y_D G_{AaDc}^0 + Y_B Y_C G_{BaDc}^0 + Y_B Y_D G_{BaCc}^0$$

représente la surface de référence illustrée dans la figure (III.3) et la dérivation à partir de ce plan est définie par la quantité:

$$\Delta G = G_{AaCc}^0 + G_{AaDc}^0 + G_{BaDc}^0 + G_{BaCc}^0 \quad (III.25)$$

I.2.3. Représentation de l'énergie libre d'excès en série de puissances:

Dans un système régulier, l'excès d'énergie libre est souvent représenté par une série de puissance. Comme on peut le voir dans l'équation (III.23), la puissance d'ordre 1 de la série a été déjà utilisée pour définir le plan de référence. Alors

l'expression de l'énergie libre d'excès à la puissance d'ordre 2 qui permet de définir le modèle de la solution régulière s'écrit:

$$G_m^E = \sum x_i x_j K_{ij} \quad (\text{III.26})$$

Pour les systèmes considérés l'équation (III.24) montre que 4 termes du 2^{ème} ordre ont été utilisés pour définir la référence. Pour le simple cas l'énergie libre peut être décrite par les deux termes restants de la puissance:

$$G_m^E = Y_A Y_B K_{AB} + Y_C Y_D K_{CD} \quad (\text{III.27})$$

Cependant il semble être très improbable que les interactions entre les atomes A et B soient entièrement indépendantes de l'autre sous réseau, s'il est occupé par les atomes de C ou D. Il peut être suggéré que le modèle de la solution régulière peut être définie par l'expression suivante:

$$G_m^E = Y_A Y_B Y_C L_{ABC} + Y_A Y_B Y_D L_{ABD} + Y_A Y_C Y_D L_{ACD} + Y_B Y_C Y_D L_{BCD}. \quad (\text{III.28})$$

1.2.4. Contribution magnétique à l'énergie de Gibbs:

Ce n'est qu'après 8 ans depuis la mise au point du modèle de la solution régulière, c.à.d, en 1978, que Hillert et Jarl [34] ont pu modéliser la contribution magnétique à l'énergie de Gibbs pour les métaux ferreux.

Leur modèle a été développé en se basant sur les résultats de Iden [34], qui a déterminé la contribution magnétique à la chaleur spécifique d'un métal (voir détails en annexe 1, page 108).

Le résultat s'écrit sous la forme:

$$G_m^{mg} = R T \ln (\beta + 1) f(\tau), \quad (\text{III.29})$$

avec $\tau = T / T_c$ (III.30)

où :

R, est la constante de Planck.

T, est la température.

T_c, est la température de Curie.

β, est le moment magnétique de l'alliage ($\beta = x_A \beta_A + x_B \beta_B$).

Avec:

$$\begin{cases} f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140P} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^4}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A & \text{Si } \tau < 1. \\ f(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / A & \text{Si } \tau > 1. \end{cases} \quad (\text{III.31})$$

Où :

$$A = \left(\frac{518}{1125} \right) + \left(\frac{11692}{15975} \right) \left[\left(\frac{1}{P} \right) - 1 \right]. \quad (\text{III.32})$$

P, étant la fraction de l'enthalpie magnétique, elle dépend de la structure: P=0.4 pour le C.C et P=0.28 pour le C.F.C.

D'où l'énergie libre d'un composé s'écrit:

$$G_m = G_m^{ideal} + G_m^{exc} + G_m^{mg}. \quad (\text{III.31})$$

Où:

G_m^{ideal} : l'énergie du mélange idéal.

G_m^{exc} : l'énergie d'excès du mélange.

G_m^{mg} : la contribution magnétique à l'énergie libre.

1.2.5. Expression des énergies libres partielles:

Les quantités partielles des énergies libres des éléments ont été dérivées à partir des quantités intégrales des équations (III.22) et (III.24) pour un composé de formule chimique (A,B)_a(C,V)_c, avec V un site vaquant. on a pu obtenir les résultats suivants:

$$\begin{aligned} \bar{G}_A &= G_A^0 + RT \ln Y_A + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_C) + G_A^{Exc} \\ \bar{G}_B &= G_B^0 + RT \ln Y_B + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_C) + G_B^{Exc} \end{aligned} \quad (\text{III.32})$$

$$\bar{G}_C = G_C^0 + RT \ln Y_C / (1 - Y_C) + G_C^{Exc}$$

Avec:

$$a G_A^{Exc} = -Y_B Y_C (\Delta G + L_{ABC} - L_{ABV} + L_{BCV} - L_{ACV}) + Y_B^2 L_{ABV} + Y_C^2 L_{ACV} + Y_B^2 Y_C 2(L_{ABC} - L_{ABV}) + Y_B Y_C^2 2(L_{BCV} - L_{ACV}). \quad (\text{III.33})$$

$$a G_B^{Exc} = Y_A Y_C (\Delta G + L_{ABV} - L_{ABC} + L_{BCV} - L_{ACV}) + Y_A^2 L_{ABV} + Y_C^2 L_{BCV} + Y_A^2 Y_C 2(L_{ABC} - L_{ABV}) + Y_A Y_C^2 2(L_{ACV} - L_{BCV}). \quad (\text{III.34})$$

$${}^c G_C^{\text{Exc}} = Y_B(\Delta G + L_{ABC} - L_{ABV} + L_{BCV} - L_{ACV}) + Y_C 2 L_{ACV} + Y_B Y_C 2 (L_{ACV} + L_{BCV}) + Y_B^2 (L_{ABV} - L_{ABC}). \quad (\text{III.35})$$

$$\text{Où } \Delta G = G_{AaVc}^0 + G_{BaCc}^0 - G_{AaCc}^0 - G_{BaVc}^0 \quad (\text{III.36})$$

Pour terminer Hillert a conclu que tous les paramètres utilisés dans le modèle pouvaient être déterminés à partir des informations expérimentales des binaires et des ternaires.

II. APPLICATION DU MODELE DES SOUS-RESEAUX:

L'application du modèle des sous-réseaux de Hillert à la nitruration revient à appliquer ce modèle aux phases nitrures présentes dans la microstructure d'un alliage nitruré, pour ainsi suivre l'évolution de la stabilité relative de ces phases en fonction de la température, de la teneur en azote et en éléments d'alliage.

Nous essaierons dans ce chapitre de montrer avec un maximum de détails comment ce modèle a été appliqué, les résultats obtenus et d'interpréter chaque résultat.

II.2. LE MODELE APPLIQUE:

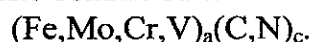
Depuis la mise au point du modèle des solutions régulières où modèle des sous-réseaux, plusieurs articles en relation avec ce modèle ont été publiés pour décrire les transformations allotropiques dans les alliages métalliques et mettre au clair certains points d'ombre dans les diagrammes d'équilibres.

Mais tout ce que nous avons pu rencontrer jusqu'à présent se limite à des études à hautes températures. La plus basse ne descendant pas au-dessous de 900°K pour l'application de ce modèle par H.Ohtani [35] au système Fe-V-N.

Le deuxième constat que nous avons pu faire, est que les applications restent sur les alliages binaires (Fe-N, Fe-C, Fe-Mo) à la rigueur les ternaires et quaternaires (Fe-N-C, Fe-V-N, Fe-Mo-N, Fe-Cr-N et Fe-Cr-Mo-N), mais jamais aux phases nitrures d'un acier où l'on rencontre simultanément au moins trois éléments d'alliage sur le premier sous réseau et au moins le carbone et l'azote sur l'autre.

On peut attribuer cela à la complexité des effets interactifs qui peuvent avoir lieu entre les différents constituants d'un acier; et la modélisation des alliages de niveaux plus bas constitue un premier pas pour la modélisation des aciers qui nécessite une base de données assez grande.

Ainsi la formule chimique simplifiée pour un acier C-V-D nitruré peut être écrite comme suit:



Ce qui nécessite la connaissance:

- de toutes les phases des binaires (Fe-Mo), (Fe-Cr), (Fe-V), (Fe-C), (Fe-N),...
- de toutes les phases des ternaires: (Fe-Mo-Cr), (Fe-Mo-V), (Fe-Mo-C), (Fe-Mo-N), (Fe-V-Cr), (Fe-V-C), (Fe-V-N),...
- de toutes les phases des quaternaires: (Fe-Mo-Cr-V), (Fe-Mo-Cr-C), (Fe-Mo-Cr-N),...
- et en fin des systèmes quaternaires: (Fe-Mo-Cr-V-N), (Fe-Mo-Cr-V-C),...

et par la suite déterminer les paramètres thermodynamiques relatifs à chaque phase de ces systèmes:

Les enthalpies libres standards de formations G^0 (i), les coefficients d'interaction L_{ij} , L_{ijk} , L_{ijkl} , L_{ijklm} , en plus des paramètres relatifs à l'énergie magnétique.

Delà on peut voir l'ampleur du travail auquel est confronté la modélisation thermodynamique.

Mais les applications de ce modèle par les gens du domaine, nous a montré que des simplifications et approches, peuvent aider le modélisant à entreprendre son travail on peut citer:

- la connaissance des paramètres des binaires donne les indications relatives aux paramètres de leurs ternaires et quaternaires.
- l'existence de phases des systèmes cités, entièrement miscibles, ce qui permet de réduire le nombre de variables et de paramètres. On cite le fer α - vanadium α , ainsi que le chrome α , le nitrure CrN - fery...
- Les études déjà entreprises permettent de ne pas entamer la modélisation au début de l'échelle, mais d'utiliser les résultats acquis pour poursuivre la modélisation.
- Et enfin, certaines simplifications sont permises selon les cas.

II.2. MISE EN APPLICATION DU MODELE:

Nous avons appliqué le modèle aux trois systèmes Fe-V-N, Fe-Cr-N et Fe-Mo-N, dans les binaires sont exposés en annexe 3 aux pages (113-123), ceci constitue une première étape de la modélisation thermodynamique des changements de phases durant la nitruration d'un alliage plus complexe, un acier.

On rappelle que le choix de ces binaires, comme il a été introduit dans la deuxième partie vise l'approche des phénomènes rencontrés dans les aciers C-V-D.

II.2.1. Expression de l'énergie de Gibbs de la solution régulière:

Le modèle propose l'équation suivante pour la partie régulière de l'énergie de Gibbs:

$$G_m^{Rég} = Y_A Y_B G_{AC}^0 + Y_A Y_D G_{AD}^0 + Y_B Y_C G_{BC}^0 + Y_B Y_D G_{BD}^0 + RT[a(Y_A \ln Y_A + Y_B \ln Y_B) + c(Y_C \ln Y_C + Y_D \ln Y_D)] \quad (\text{pour chaque phase } (i)).$$

Dans notre cas:

la formule chimique de la phase (i) des systèmes Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V s'écrit: $(Fe, X)_a (N, Va)_c$ où:

X: est l'élément d'alliage substitutionnel Cr, V, Mo.

N: est l'azote atomique.

Va: est le site interstitiel vacant.

a et c: sont les coefficients de la phase stoechiométrique (i).

Le fer et l'élément X occupent le réseau principal de maille, l'azote occupe le second. Ainsi, l'énergie de la solution régulière s'écrit:

$$G_m^{Rég} = Y_{Fe} Y_N G_{FeN}^0 + Y_{Fe} Y_{Va} G_{FeVa}^0 + Y_X Y_N G_{XN}^0 + Y_X Y_{Va} G_{XVa}^0 + RT[a(Y_{Fe} \ln Y_{Fe} + Y_X \ln Y_X) + c(Y_N \ln Y_N + Y_{Va} \ln Y_{Va})].$$

II.2.1.1 Les phases étudiées:

L'étude bibliographique concernant la nitruration des aciers et de quelques binaires que nous avons entrepris nous a permis de faire une synthèse des phases les plus répandues ou les phases rencontrées dans la microstructure d'un acier nitruré:

On s'est contenté alors des nitrures par ce que notre modélisation ne concerne que les binaires et la présence du carbone n'est pas tenue en compte dans ce contexte.

Les coefficients stoechiométriques dans les formules chimiques des phases ont été déterminés à partir des mailles élémentaires (figure I.5 Partie 1; § II.2.1 en page 13).

Les phases communes aux trois systèmes sont :

- La nitroferrite:

(Fe, X)₃ N, de structure C.C.

- La phase γ : Austenite.

(Fe, X)N de structure C.F.C.

- La phase ϵ : Epsilon:

(Fe,X)₃ N de structure H.C.

- La phase γ' :

(Fe, X)₄ N. De structure C.F.C.

les autres nitrures étudiés sont de formule:

XN et X₂N.

Il existe d'autres nitrures comme le Fe₁₆N₂, Mo₃N₂,..., pour lesquels on manque d'informations et dont on a dû négliger l'existence.

Ainsi les phases peuvent être citées: CrN, VN, V₂N, MoN, Mo₂N.

II.2.1.2. Les expressions des énergies libres standards de formation des éléments et des composés:(G⁰)

Les valeurs des énergies libres de formation des éléments et des composés ont été tirées des différentes publications citées en références bibliographiques. Les valeurs non disponibles ont été évaluées à partir des capacités calorifiques à pression constante par la formule:

$$G = G^{\circ} + \int_{T_i}^T C_p \, dT - T \int_{T_i}^T \frac{C_p}{T^2} \, dT$$

Pour les composés: Fe_aN_c et X_aN_c, les valeurs des énergies libres standards de formations ont été évaluées par la loi d'action de masse, utilisant les réactions élémentaires de formation de ces composés:



donc

$$\Delta G^{\circ}_{XaN_c} = a \Delta G^{\circ}_X + c \Delta G^{\circ}_N.$$

II.2.1.3. Les expressions des énergies libres d'excès:

L'énergie libre d'excès s'écrit dans le cas général pour la formule $(A,B)_a(C,D)_c$ comme suit:

$$G_m^{exc} = Y_A Y_B Y_C L_{ABC} + Y_A Y_B Y_D L_{ABD} + Y_A Y_C Y_D L_{ACD} + Y_B Y_C Y_D L_{BCD}$$

Dans notre cas cette énergie s'écrit pour la phase (i):

$$G_m^{exc} = Y_{Fe} Y_X Y_N L_{FeXN} + Y_{Fe} Y_X Y_{Va} L_{FeCrVa} + Y_{Fe} Y_N Y_{Va} L_{FeNVa} + Y_X Y_N Y_{Va} L_{XNVa}$$

Les valeurs des coefficients d'interaction L_{ijkl} ont été tirées des publications indexées en référence bibliographiques par [36], [37], pour le système Fe-Cr-N, [35] pour le système Fe-V-N et pour le système Fe-Mo-N [38] et [39].

II.2.1.4. Les expressions des énergies magnétiques:

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

$$G^{mg} = (1 + \beta) f(\tau)$$

N'ayant pas suffisamment d'informations sur les β moments magnétiques moyens pour les phases étudiées, nous étions contraints de négliger cette énergie pour les systèmes Fe-Mo et Fe-V par manque de données.

Pour le système Fe-Cr ces valeurs ont été tirées des références [36]

II.3. RESULTATS ET COMMENTAIRES:

II.3.1. Tracé de l'énergie de Gibbs en fonction de la température:

Les énergies de Gibbs en fonction de la température pour les différentes phases ont été calculées par un programme que nous avons élaboré pour les systèmes cités ci-dessus, et dont l'organigramme est montré à la figure III.4.

Le programme est unique pour les trois systèmes. Le choix du système d'alliage se fait au début du programme, suivie de l'introduction de la composition chimique en poids pour-cent de l'alliage, le programme effectue alors une boucle pour des températures allant de 200 à 800°C en calculant pour toutes les phases définies dans le paragraphe précédent:

- la fraction molaire.
- la fraction de site.
- l'énergie libre régulière.
- les coefficients d'interaction.
- l'énergie d'excès.
- l'énergie magnétique.
- l'énergie totale du mélange de la phase.

Les premiers résultats de ce programme sont montrés aux figures III.5 à III.7.

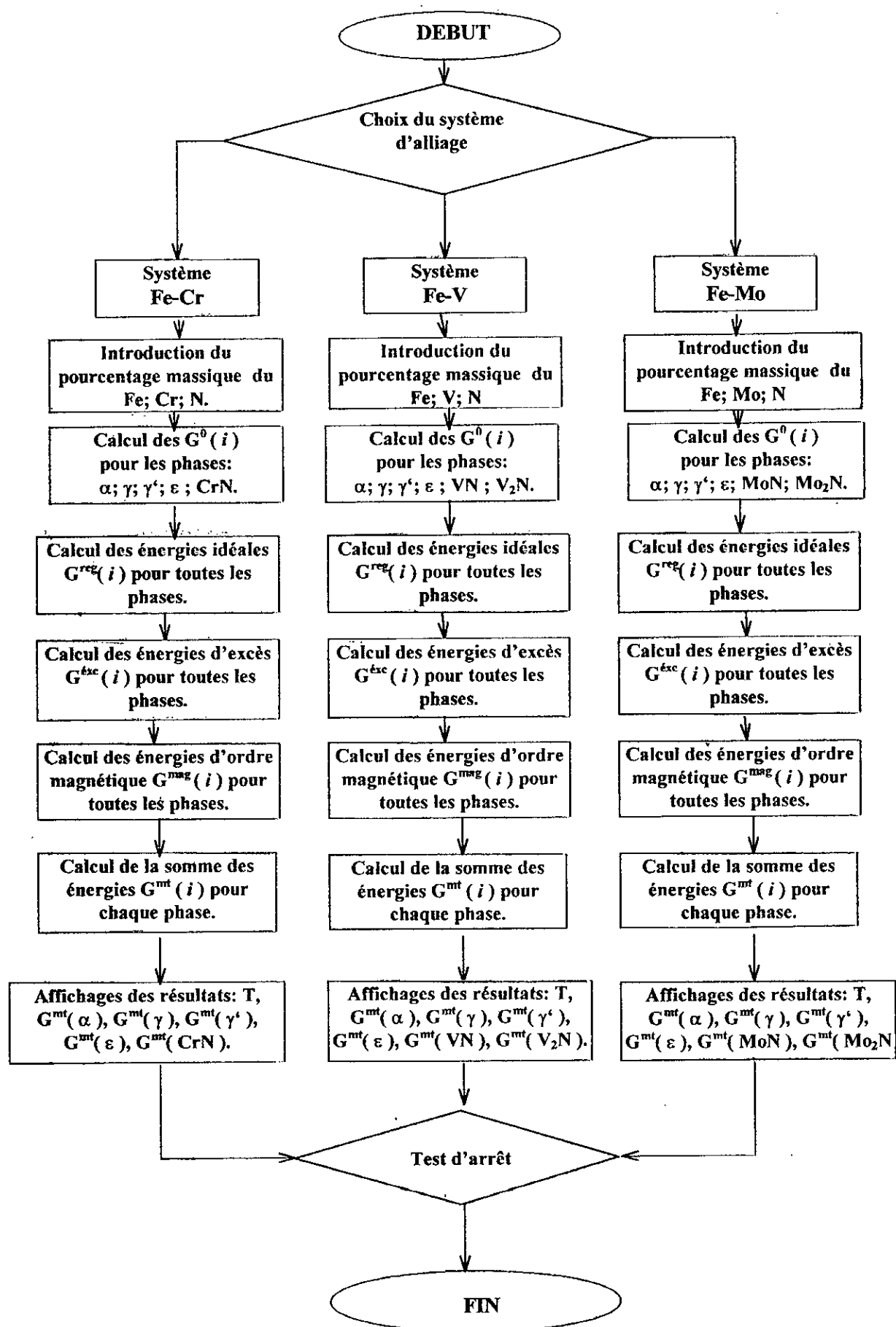


Figure III.4. Organigramme du calcul de l'énergie de Gibbs en fonction de la température

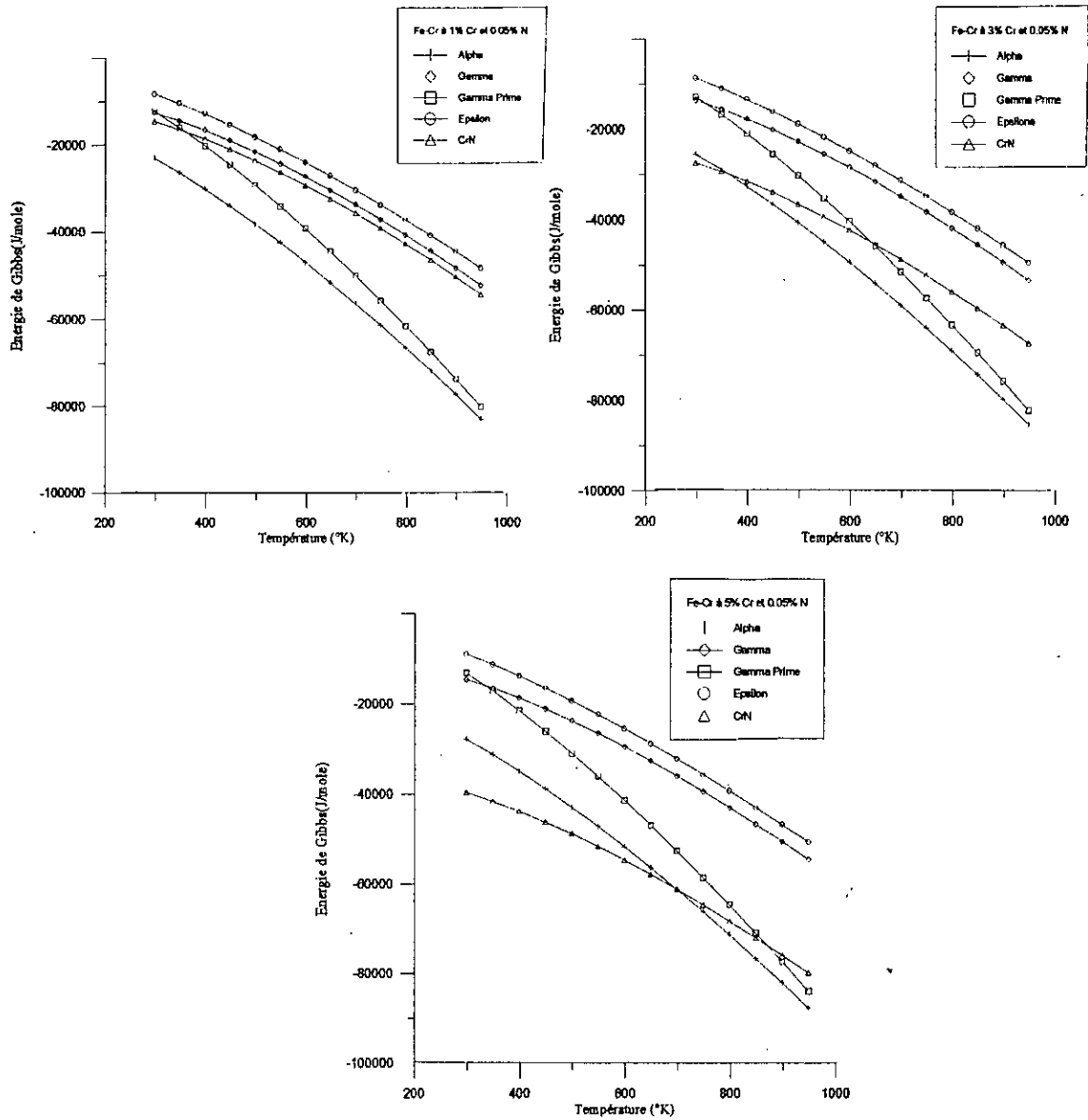
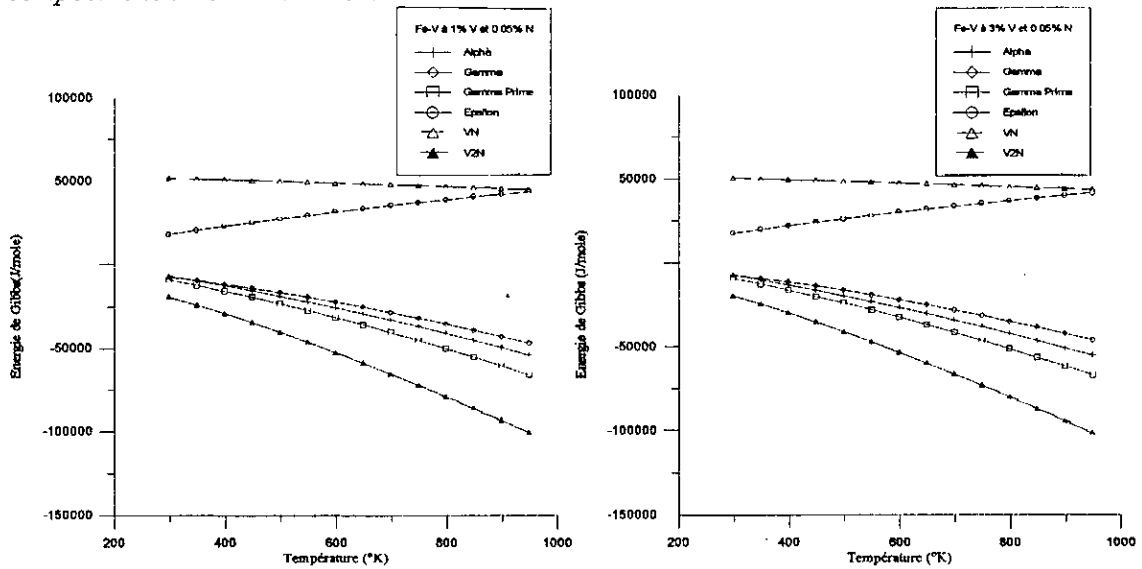


Figure III.5. Tracés des énergies de Gibbs en fonction de la température pour différentes compositions du binaire Fe-Cr.



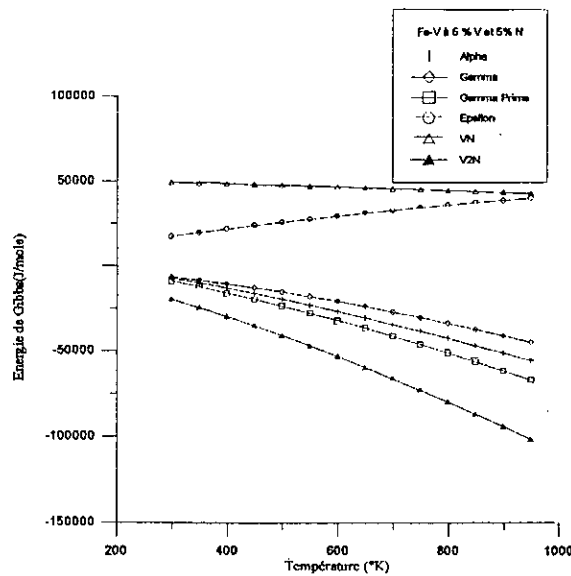


Figure III.6. Tracés des énergies de Gibbs en fonction de la température pour différentes compositions du binaire Fe-V.

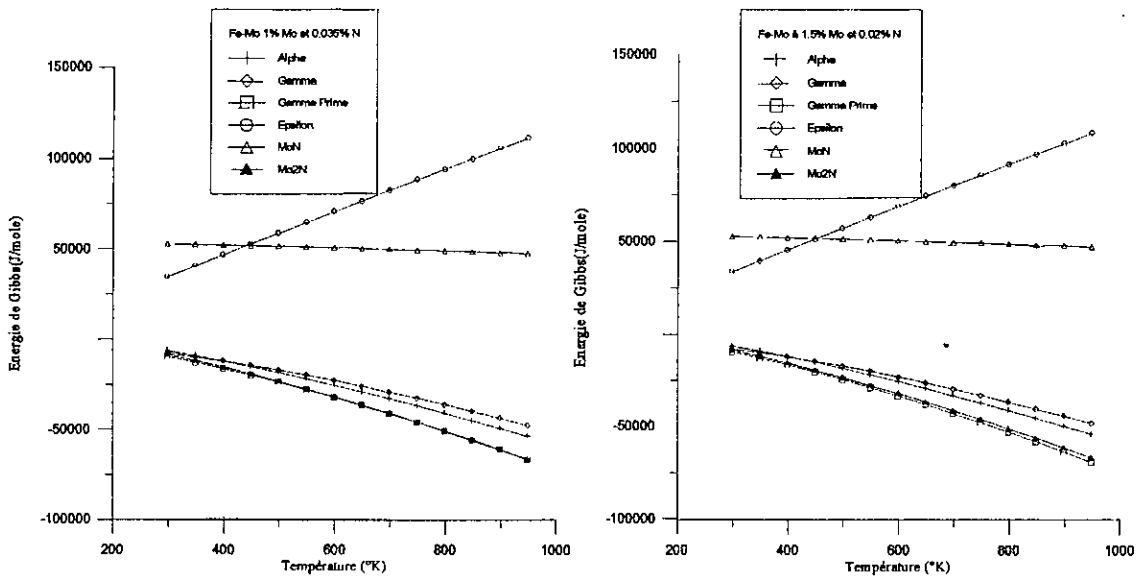


Figure III.7. Tracés des énergies de Gibbs en fonction de la température pour différentes compositions du binaire Fe-Mo.

En dehors de l'ordre de grandeur de ces courbes, nous avons constaté que seules les W_{Fe} , W_{Cr} , W_V , W_{Mo} , W_N (pourcentages massiques respectivement du Fe, Cr, V, Mo, N), inférieurs à certaines valeurs étaient admises par le programme et que au de là de ces valeurs, le programme s'arrêtait en affichant une erreur en virgule flottante, qui signifie une forme indéterminée pour une des fonctions utilisées dans le programme.

Après avoir dépouillé le programme étape par étape, le problème s'est avéré relié à la définition même des fractions de site Y_i (voir démonstration en annexe 4).

Au-delà d'une certaine valeur de la fraction molaire d'azote (X_N), la fraction de site d'azote ($Y_N = a/c \times (X_N / (1 - X_N))$), prend une valeur supérieure à 1. Par conséquent, la

fraction de sites vacants Y_{Va} , définie par $Y_{Va} = 1 - Y_N$ prend une valeur négative, ce qui rend la fonction logarithmique "... Ln Y_{Va} ..." de forme indéfinie.

II.3.2. Tracés des énergies de Gibbs en fonction de la concentration d'azote:

En attendant de trouver la solution pour le problème des fractions de sites qu'on vient de citer, nous nous sommes penchés sur le calcul des énergies de Gibbs en fonction des concentrations, qui porte un intérêt plus important que son antécédent.

Nous avons élaboré un programme qui adopte la même procédure de calcul, mais qui fixe la température et fait varier la teneur en azote.

Le résultat était le même en ce qui concerne les valeurs limites de la concentration admises. Les figures III.8 à III.10, sont des figures typiques des résultats.

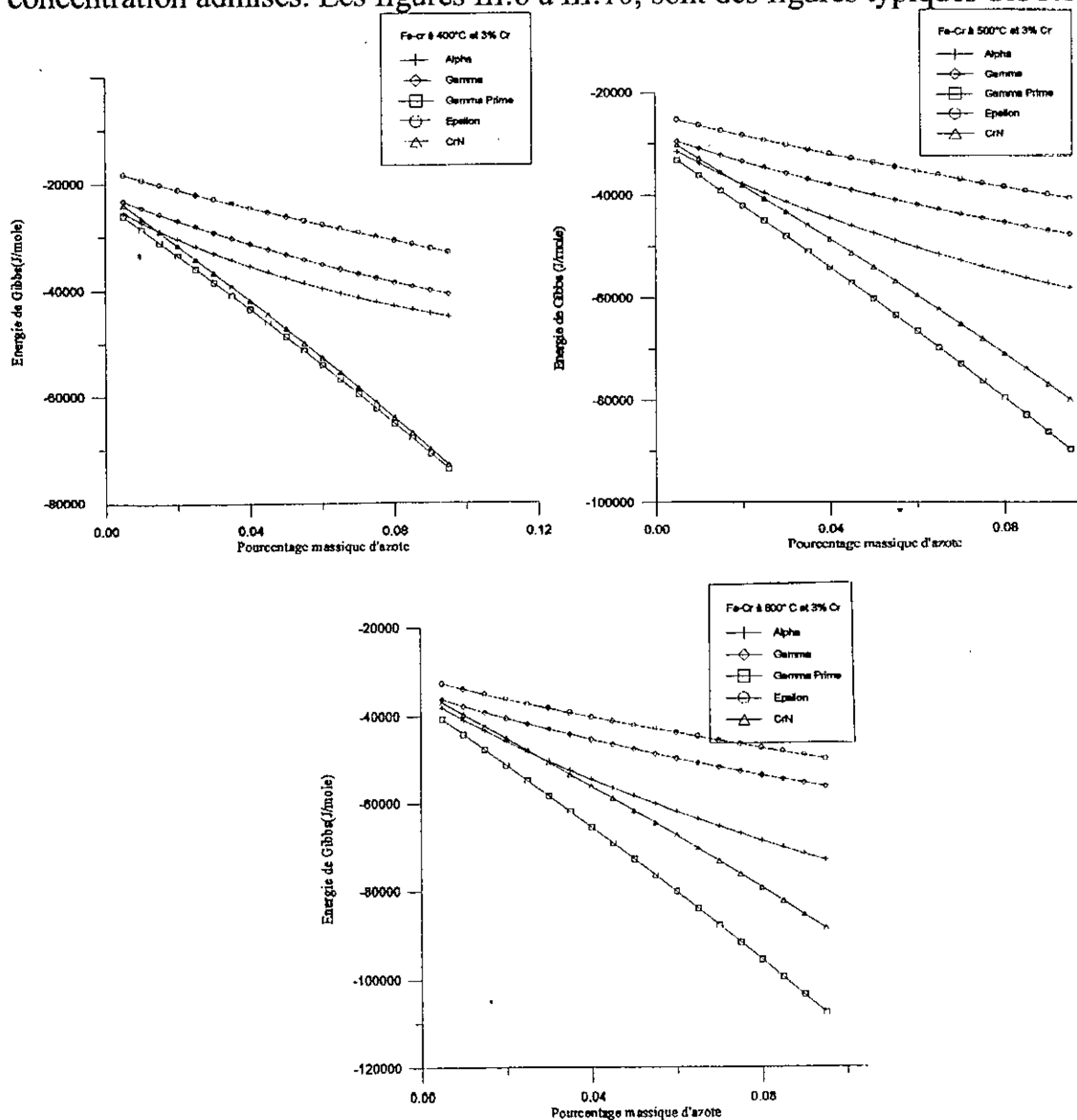


Figure III.8. Tracés des énergies de Gibbs en fonction du pourcentage d'azote pour différentes températures, cas du Fe-Cr.

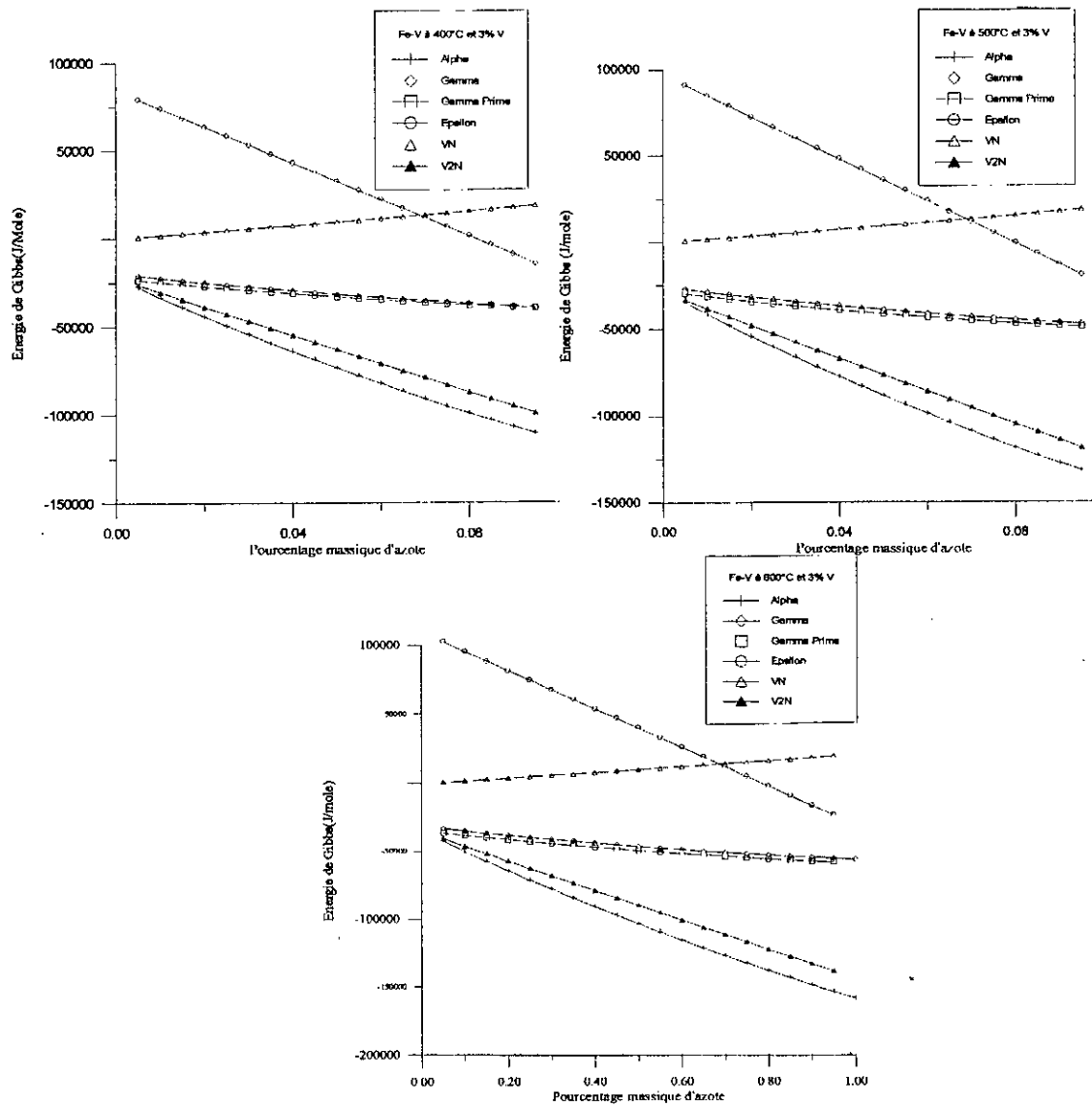


Figure III.9. Tracés des énergies de Gibbs en fonction du pourcentage d'azote pour différentes températures, cas du Fe-V.

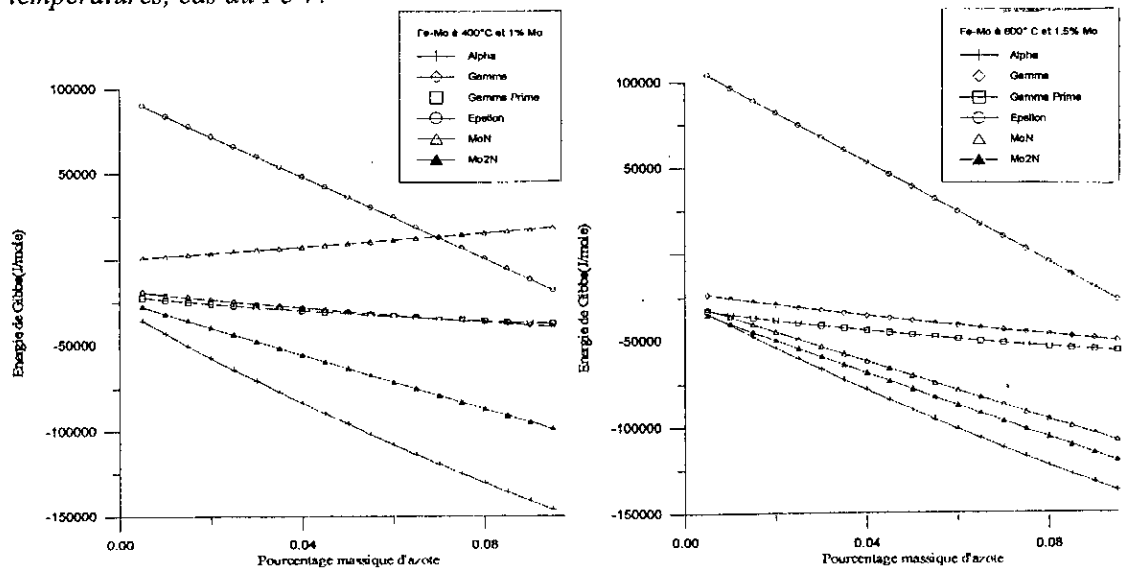


Figure III.8. Tracés des énergies de Gibbs en fonction du pourcentage d'azote pour différentes températures, cas du Fe-Mo.

On peut distinguer que malgré les résultats dans les normes que délivre ces courbes très peu d'informations en peuvent être déduites, à cause de leur domaine de définition très restreint.

La résolution du problème des concentrations semble être indispensable si on voulait élargir le domaine de définition des $G_i(X_N)$ et ainsi exploiter les courbes des énergies de Gibbs.

Une recherche bibliographique relative à l'utilisation du modèle des solutions régulières de Hillert, nous a conduits à la solution du problème.

Les auteurs des références bibliographiques [40], [41], [37], [42], proposent de remplacer les fractions de sites (définis au paragraphe I.2.1) par une nouvelle variable

$$U_i = \frac{X_i}{1 - X_N}$$

. Ce changement de variable constitue la solution recherchée pour la

résolution du problème des concentrations limites. Nous avons introduit les nouvelles définitions des fractions de sites dans les programmes, les résultats se sont montrés bien meilleurs, car ça nous a permis de retrouver la forme classique des courbes $G = f(X_i)$.

Les figures III.11 à III.13, donnent l'allure générale de ces courbes.

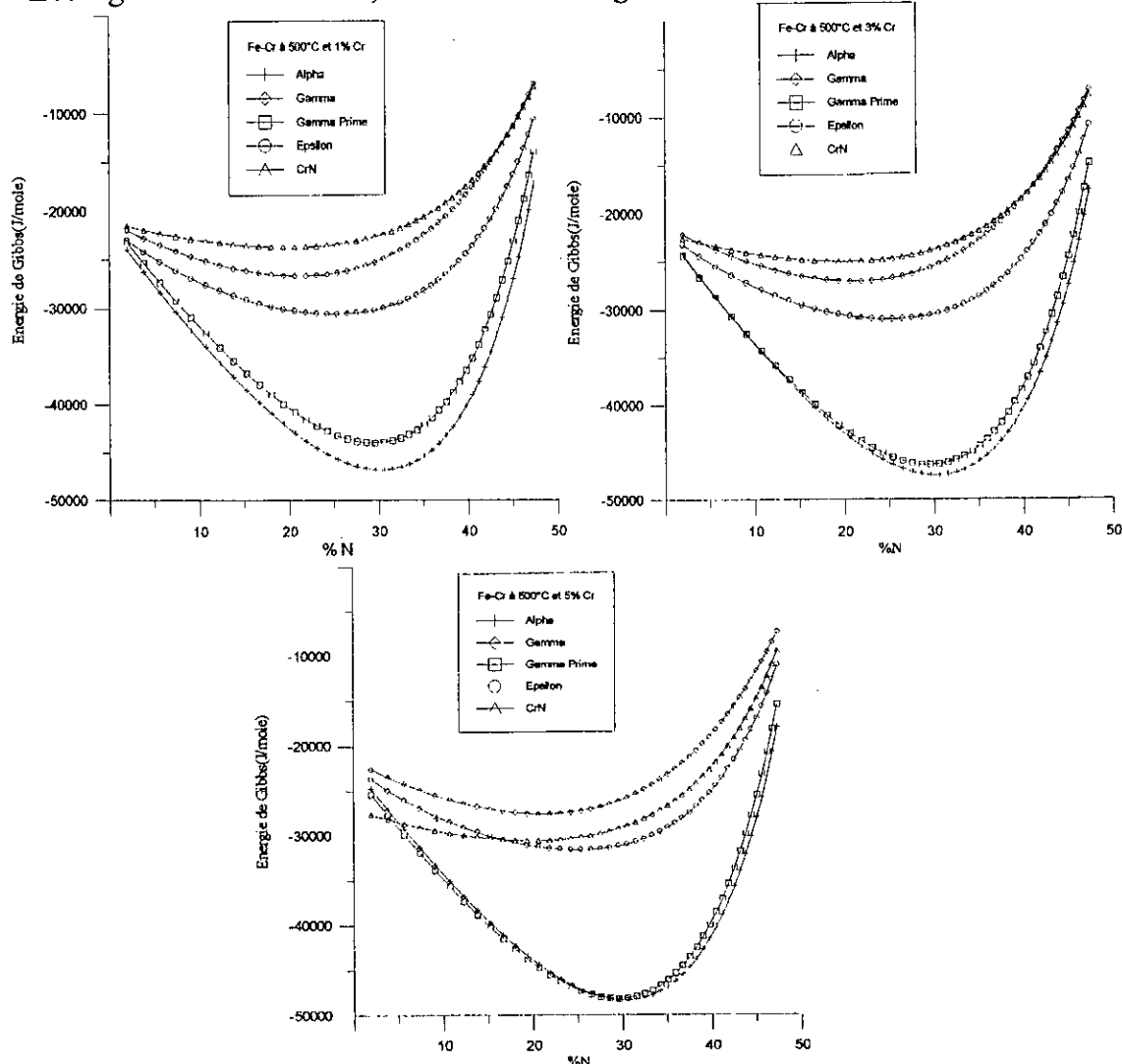


Figure III.11. Nouveaux tracés des énergies de Gibbs en fonction de la concentration à différentes températures, cas du Fe-Cr.

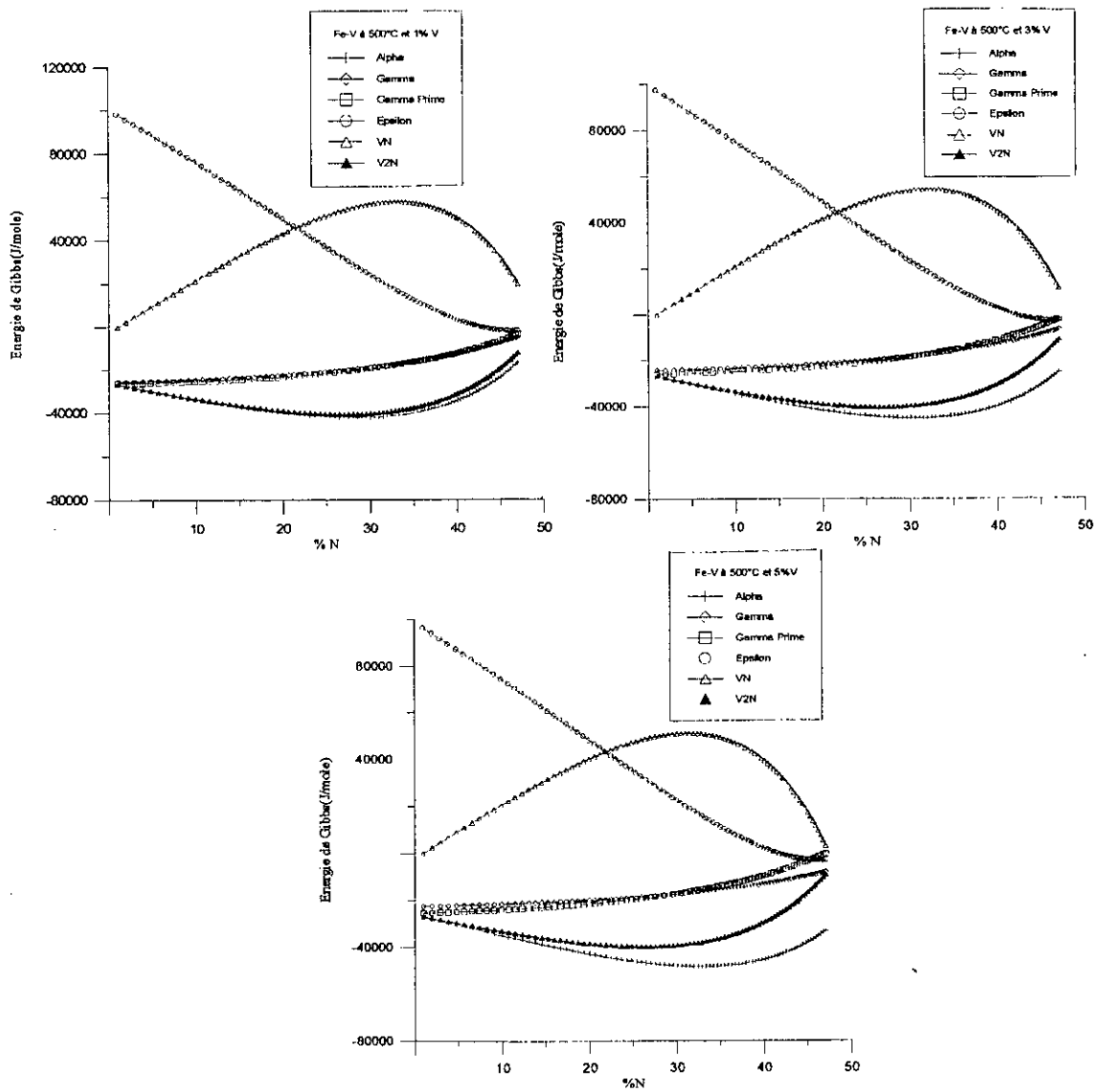
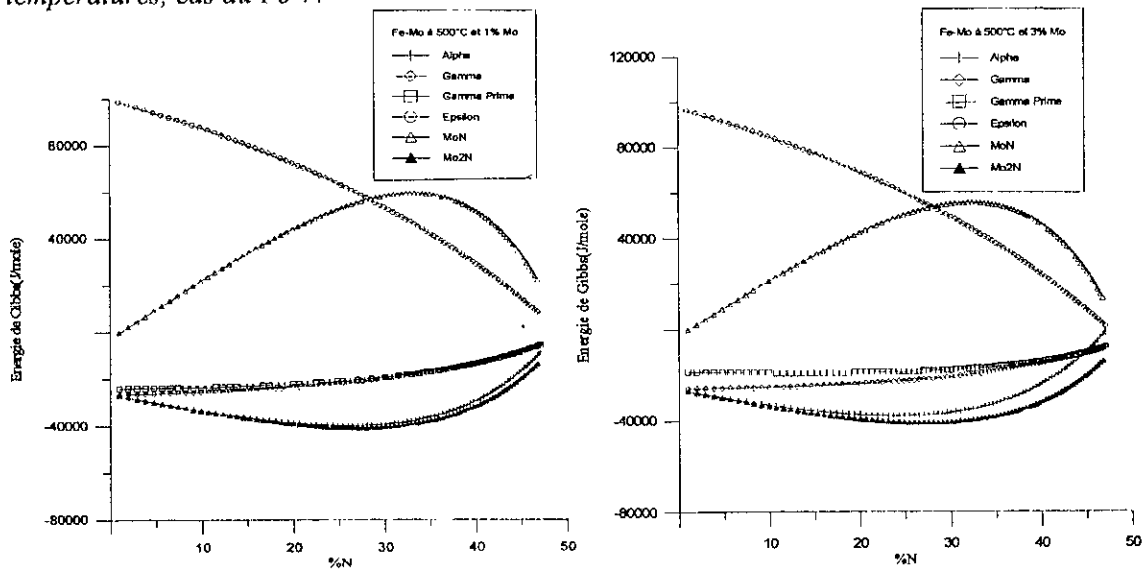


Figure III.12. Nouveaux tracés des énergies de Gibbs en fonction de la concentration à différentes températures, cas du Fe-V.



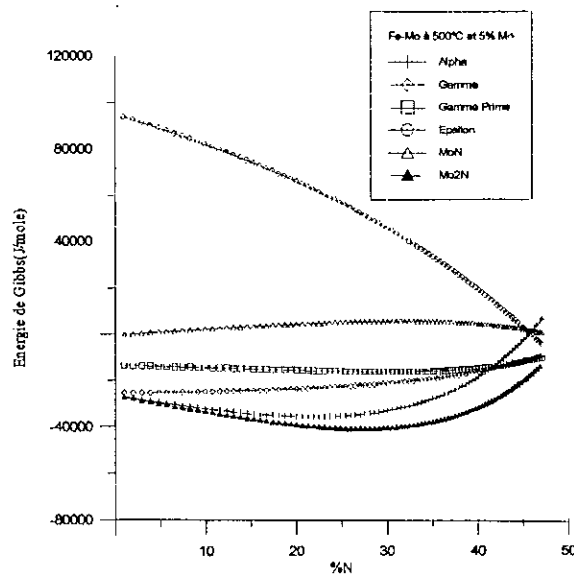


Figure III.13. Nouveaux tracés des énergies de Gibbs en fonction de la concentration à différentes températures, cas du Fe-Mo.

Après avoir comparé ces courbes aux résultats expérimentaux des différents auteurs nous avons constaté qu'il y avait une large discordance entre les deux, ce qui signifie que nos résultats avaient besoin de rectification.

Le cas des systèmes Fe-V et Fe-Mo peut être expliqué par le manque de données relatives à ces systèmes, mais dans le cas du Fe-Cr, nous avons suffisamment de données pour éliminer cette probabilité et les écarts entre les résultats théoriques et expérimentaux sont probablement dues à d'autres paramètres qui doivent être développées.

Comparés aux résultats expérimentaux, la discordance entre les courbes tracées et les résultats expérimentaux pour le système Fe-Cr concerne :

- La phase α , qui semble être (trop stable), même hors de son domaine d'existence.
- La phase γ' , qui dépasse aussi son domaine d'existence.
- La phase ϵ , qui est apparemment instable comparée aux deux autres phases
- enfin le nitrure CrN, dont l'effet de l'azote sur sa stabilité était trop lent.

Pour résoudre ces problèmes nous avons procédé comme suit :

la phase α : la stabilité élevée de cette phase était due à la formule chimique même de cette dernière (FeN_3). L'azote augmente sa stabilité même à de très fortes teneurs en azote, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. La bibliographie indique un maximum de 0.4 at % en azote pour le système Fe-N.

Nous avons alors divisé le nombre de sites d'azote par deux, en adoptant la formule chimique Fe_2N_3 , beaucoup plus réaliste que sa précédente, vu que la maille élémentaire de la phase le permet, car seule la moitié des sites octaédriques peuvent être occupée par l'azote et l'occupation des autres sites provoquerait des distorsions du réseau qu'il ne peut supporter à ces températures.

C'est d'ailleurs la méthode adoptée par [23], qui a effectué la même opération pour la phase alpha dans sa modélisation.

La phase ϵ : la phase epsilon avait besoin d'un excès d'azote par rapport aux valeurs déjà trouvées.

Vu que la bibliographie permet de la définir comme étant $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$, nous avons procédé à l'adoption de la formule Fe_2N , qui présente un pourcentage d'azote plus élevé.

La phase γ' : elle est définie comme Fe_4N , est comprise entre les phases α et ϵ .

Les auteurs [38], [37], [35], [43], proposent de la prendre comme étant une phase parfaitement idéale et entièrement stoechiométrique de formule chimique Fe_4N . Ce qui signifie qu'elle n'admet aucune solubilité d'un troisième élément, et dont l'énergie d'excès est nulle.

Nous attribuons cette dernière hypothèse à la position d'existence de la phase γ' , cernée par deux phases α et ϵ . Lui définir une énergie d'excès, impliquerait la détermination de ses coefficients interaction L_{ijk} , qui doivent vérifier en même temps l'équilibre α/γ' et γ'/ϵ , ce qui est difficile à réaliser.

Nous avons essayé d'évaluer les coefficients L_{ijk} pour les deux équilibres dans le système Fe-N, les résultats étaient entièrement différents pour la frontière α/γ' et γ'/ϵ :

$$L_{\text{FeNVa}}(\gamma') \text{ pour } (\alpha/\gamma') \neq L_{\text{FeNVa}}(\gamma') \text{ pour } (\gamma'/\epsilon)$$

Si on prenait la première valeur l'équilibre (γ'/ϵ) serait rompu, si on prenait la deuxième valeur c'est l'équilibre (α/γ') qui le sera. Si on s'avise de prendre une valeur intermédiaire ce sont les deux équilibres qui ne seront pas atteints.

Nous étions donc obligés d'adopter les hypothèses citées ci-dessus, qui ont donné en fin de compte de bons résultats.

La phase CrN: ne connaissant pas les valeurs des coefficients d'interaction pour cette phase on s'est contenté d'introduire l'unique coefficient disponible L_{FeNVa} publié par [37].

Le résultat de ces corrections nous a permis de passer des courbes, qualitatives $G = f(X_N)$, à des courbes quantitatives beaucoup plus réalistes, représentées en annexe 5.

II.3.3. Tracés des potentiels chimiques des éléments:

L'étude bibliographique et les différentes applications du modèle thermodynamique nous ont inspirées pour pousser la modélisation plus loin, à la simulation.

L'idée consiste à relier les résultats de la thermodynamique à un modèle de diffusion pour mettre en évidence l'effet du temps de nitruration sur la configuration de la microstructure.

Pour ce faire il est nécessaire de définir les potentiels chimiques des éléments, en particulier celui de l'azote dans les différentes phases du système étudié, et dans la phase nitrurante, et d'appliquer la loi d'équilibre entre les phases qui décrit l'équilibre thermodynamique.

Comme il a été exposé au premier chapitre le potentiel chimique pour ce modèle est défini par la dérivée de l'énergie de Gibbs de la phase en question par

rapport à la fraction de site de l'élément correspondant, ainsi Hillert a obtenu les expressions suivantes des enthalpies libres partielles.

$$\bar{G}(i) = \mu_i(i) = \frac{\partial G(i)}{\partial Y_i}$$

Les expressions du potentiel chimique utilisées sont:

$$\bar{G}_{Fe} = G_{Fe}^0 + RT \ln Y_{Fe} + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_C) + G_{Fe}^{Exc}$$

$$\bar{G}_X = G_X^0 + RT \ln Y_X + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_N) + G_X^{Exc}$$

$$\bar{G}_N = G_N^0 + RT \ln Y_N / (1 - Y_N) + G_N^{Exc}$$

où:

$$a G_{Fe}^{Exc} = -Y_X Y_N (\Delta G + L_{FeXN} - L_{FeXVa} + L_{XNVa} - L_{FeNVa}) + Y_X^2 L_{FeXVa} + Y_N^2 L_{FeNVa} + Y_X^2 Y_N 2(L_{FeXN} - L_{FeXVa}) + Y_X Y_N^2 2(L_{XNVa} - L_{FeNVa}).$$

$$a G_X^{Exc} = Y_{Fe} Y_N (\Delta G + L_{FeXVa} - L_{FeXN} + L_{XNVa} - L_{FeNVa}) + Y_{Fe}^2 L_{FeXVa} + Y_N^2 L_{XNVa} + Y_{Fe}^2 Y_N 2(L_{FeXN} - L_{FeXVa}) + Y_{Fe} Y_N^2 2(L_{FeNVa} - L_{XNVa}).$$

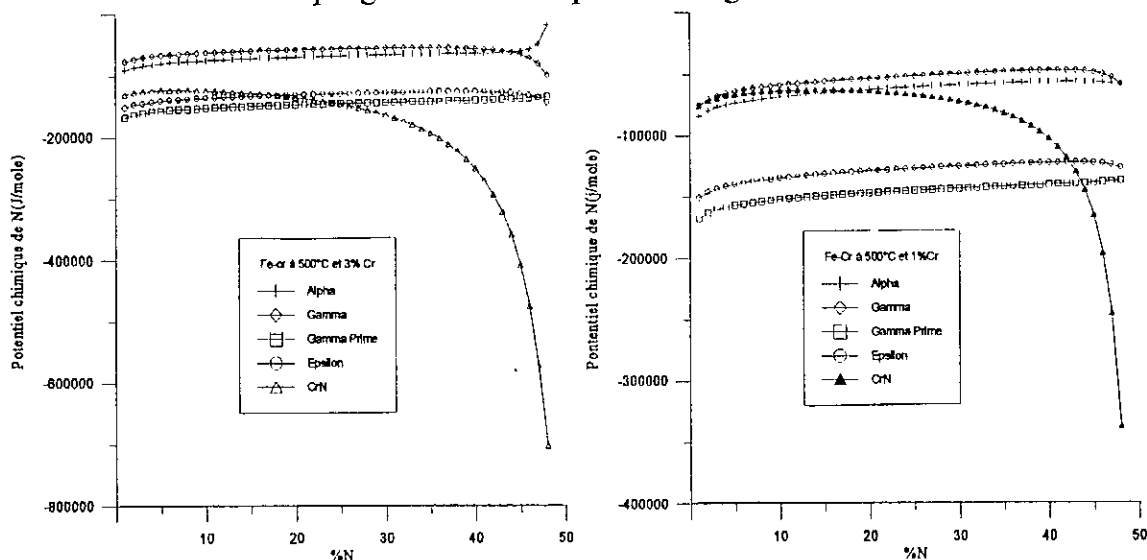
$$c G_N^{Exc} = Y_X (\Delta G + L_{FeXN} - L_{FeXVa} + L_{XNVa} - L_{FeNVa}) + Y_N 2 L_{FeNVa} + Y_X Y_N 2(L_{FeNVa} + L_{XNVa}) + Y_X^2 (L_{FeXVa} - L_{FeXN}).$$

$$\text{Où } \Delta G = G_{FeaVac}^0 + G_{XaNc}^0 - G_{FeaNc}^0 - G_{XaVac}^0.$$

Nous avons alors élaboré un programme nous permettant d'évaluer ces potentiels chimiques, qui pourront être utilisés pour:

- Déterminer la distribution des éléments entre les phases en équilibre.
- Le pourcentage des phases présentes.

Le résultat des programmes est exposé à la figure III.14.



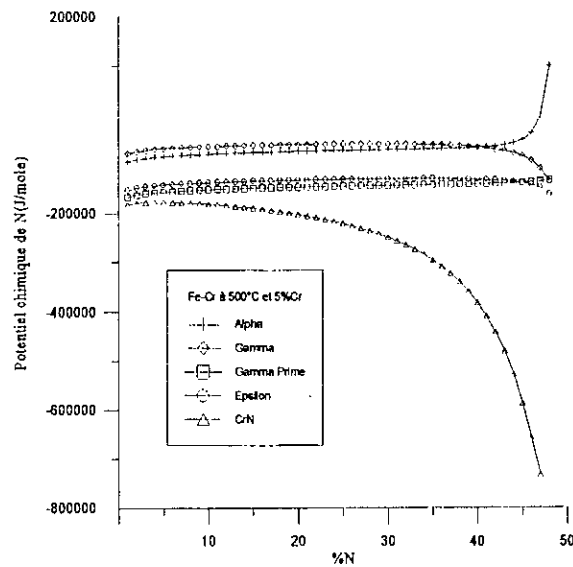


Figure III.14. Potentiel chimique de l'azote en fonction des concentrations.

On peut remarquer que ces résultats ne reflètent pas la réalité et qu'ils sont très loin des résultats des diagrammes d'énergies libres.

Nous attribuons cela à trois principaux points:

- L'expression de l'énergie libre utilisée pour les définir où l'on a négligé l'énergie magnétique, qui contient des termes fonction des Y_N .
- Les différentes suppositions et simplifications dont l'énergie d'excès de la phase γ' .
- Et surtout la dérivation des $G(i)$ par rapport aux Y_i au lieu des X_i pour simplifier les expressions des $G(i)$. Alors que sur les courbes les pentes des diagrammes $G = f(X_i)$, sont des dérivées par rapport à X_i .

Devant cet obstacle, nous avons préféré déterminer les concentrations d'équilibre graphiquement, en traçant les tangentes communes aux deux phases les plus stables sur les diagrammes d'énergies de Gibbs des figures 1 à 10 en annexe 5.

III. INTERPRETATION ET COMMENTAIRES DES RESULTATS:

Il est difficile de commenter ou d'interpréter les résultats que nous avons obtenus avec l'insuffisance de résultats expérimentaux quantitatifs qui portent sur le même type d'alliages et dans des conditions similaires aux nôtres. Mais on essaiera d'interpréter les résultats dans la mesure du possible en se contentant des résultats qui nous sont disponibles et par la même occasion, nous essaierons de faire quelques recommandations que nous jugeons bonnes pour les travaux à venir et qui constituent des solutions pour les problèmes immédiats.

III.1. INTERPRETATIONS DES RESULTATS:

Contrairement à ce qu'on prévoyait l'application du modèle thermodynamique de Hillert n'était pas une simple application numérique plaquée aux alliages Fe-Cr-N, Fe-V-N, Fe-Mo-N. Car comme on a pu le constater, les premiers résultats de ce genre d'action sont limités et loin de la réalité.

Les tracés des énergies de Gibbs que ce soit en fonction de la température ou de la concentration en azote ont révélé un handicap dans le modèle de Hillert, le domaine de définition des grandeurs (G). Cet obstacle limite l'application de ce modèle dans son état brut. Le remplacement des fractions de sites Y_i par les U_i nous a donné de très bons résultats.

Nous pouvons dire que les résultats que ce soit pour le cas du Fe-Cr, Fe-V ou Fe-Mo sont dans les normes, P.Papon dans son ouvrage [32] donne un ordre de grandeur des énergies de Gibbs dans une fourchette de 20-200 KJ.

Nous n'allons pas nous aventurer dans une interprétation des résultats provisoires des systèmes Fe-V et Fe-Mo, à cause du manque de données, car l'introduction après acquisition de ces données peut modifier tous les résultats relatifs à ces binaires, on se contente alors de dire que les programmes relatifs sont réussis du moment qu'ils donnent des résultats dans les normes et le développement de ces deux binaires peut se faire dans des études futures.

La comparaison des résultats du système Fe-Cr que nous avons modélisé aux résultats expérimentaux qualitatifs de la bibliographie révèle une très bonne concordance, mais nous n'avons pas suffisamment d'informations expérimentales pour mieux apprécier nos résultats, ce dans le but d'un affinage plus poussé.

Ce problème nous a amené à rassembler cette multitude de résultats pour le cas du Fe-Cr, dans des graphiques qui facilitent la lecture et donc la conclusion, ces tracés ne sont autre que les diagrammes d'équilibre.

On rappelle que les diagrammes d'équilibre comme il a été introduit dans le premier chapitre peuvent être tracés à partir des diagrammes d'énergies de Gibbs. La méthode consiste à tracer les tangentes communes aux courbes des phases les plus stables et à récupérer les points d'intersection de ces courbes avec les tangentes. Portés sur un graphique ces derniers forment la courbe de solubilité de la phase.

Nous avons ainsi opéré (voir les courbes en annexe 5) pour obtenir les courbes que nous appelons diagrammes d'équilibres partiels des pseudobinaires Fe-Cr-N à différentes teneurs en chrome.

Les résultats sont exposés aux figures III.15 à 20. On peut y remarquer que ce sont des courbes très logiques, que ce soit d'un point de vue allure ou concentration, le problème ne se pose plus pour les allures ni l'ordre de grandeur car on a obtenu des résultats qualitatifs très réussis, mais le souci porte sur les résultats quantitatifs.

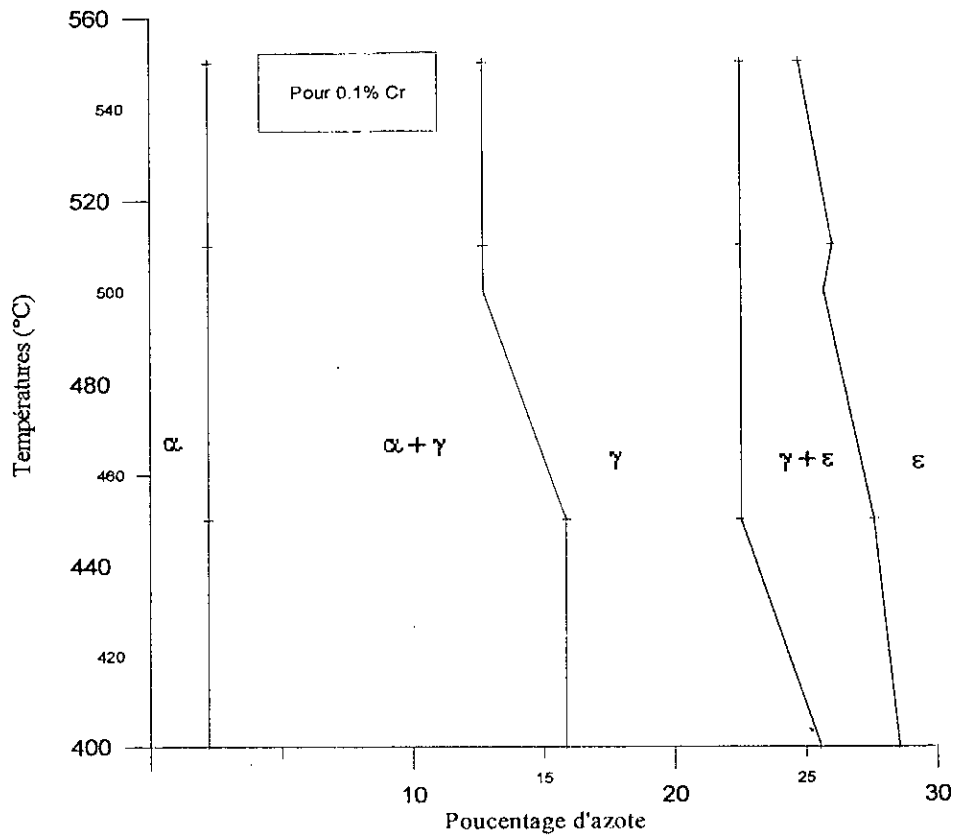


Figure III.15. Diagramme d'équilibre partiel pseudobinaire Fe-N à 0.1% Cr.

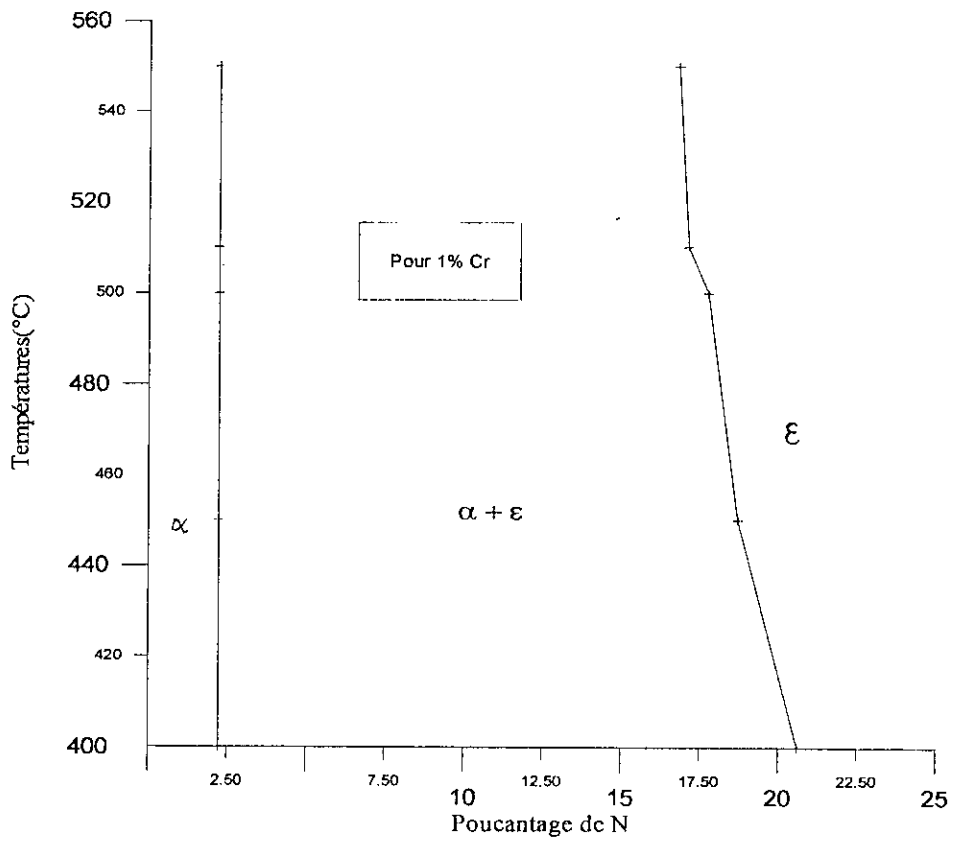


Figure III.16. Diagramme d'équilibre partiel pseudobinaire Fe-N à 1% Cr.

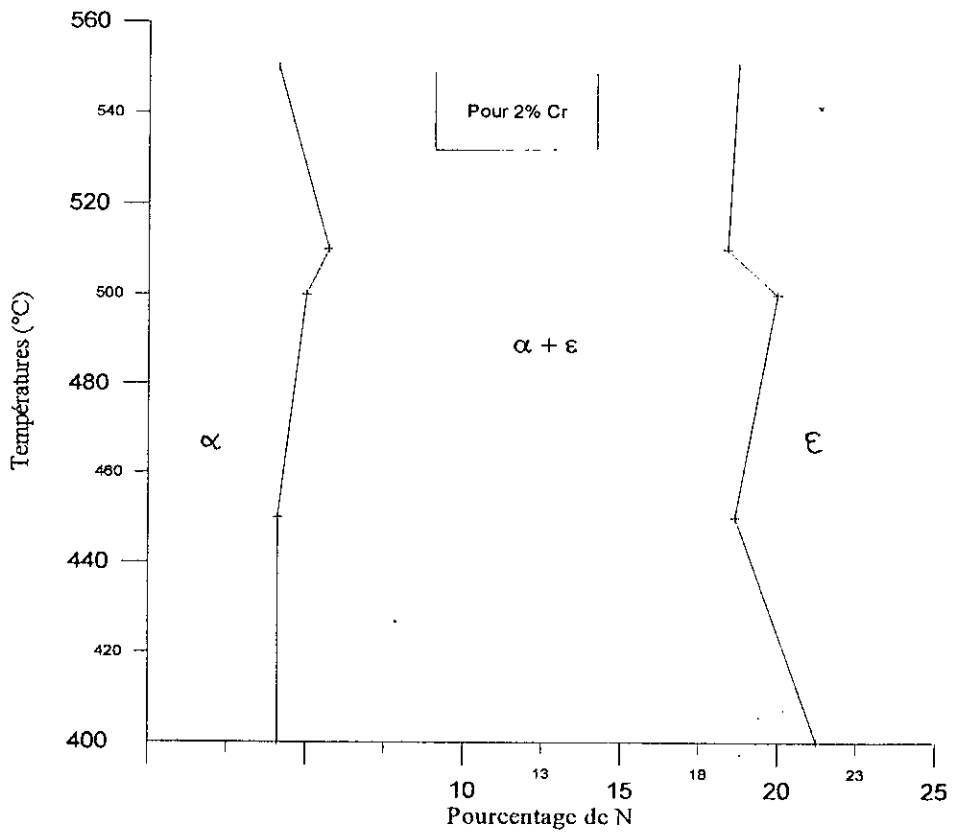


Figure III.17. Diagramme d'équilibre partiel pseudobinaire Fe-N à 2% Cr.

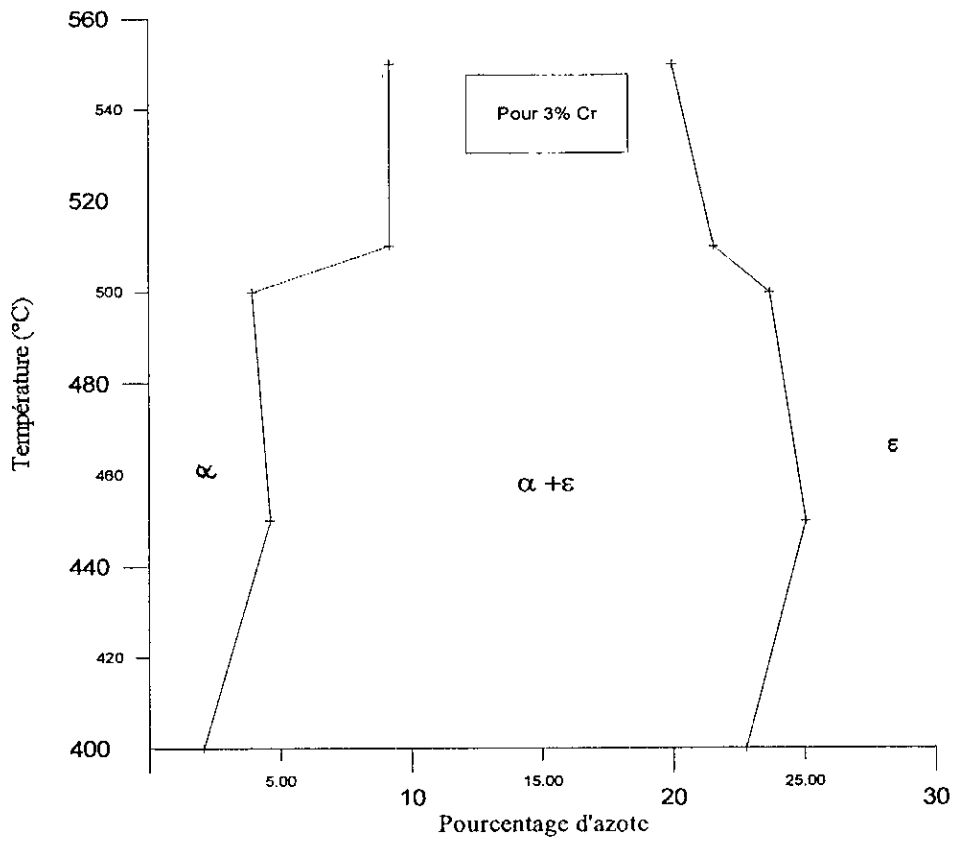


Figure III.18. Diagramme d'équilibre partiel pseudobinaire Fe-N à 3% Cr.

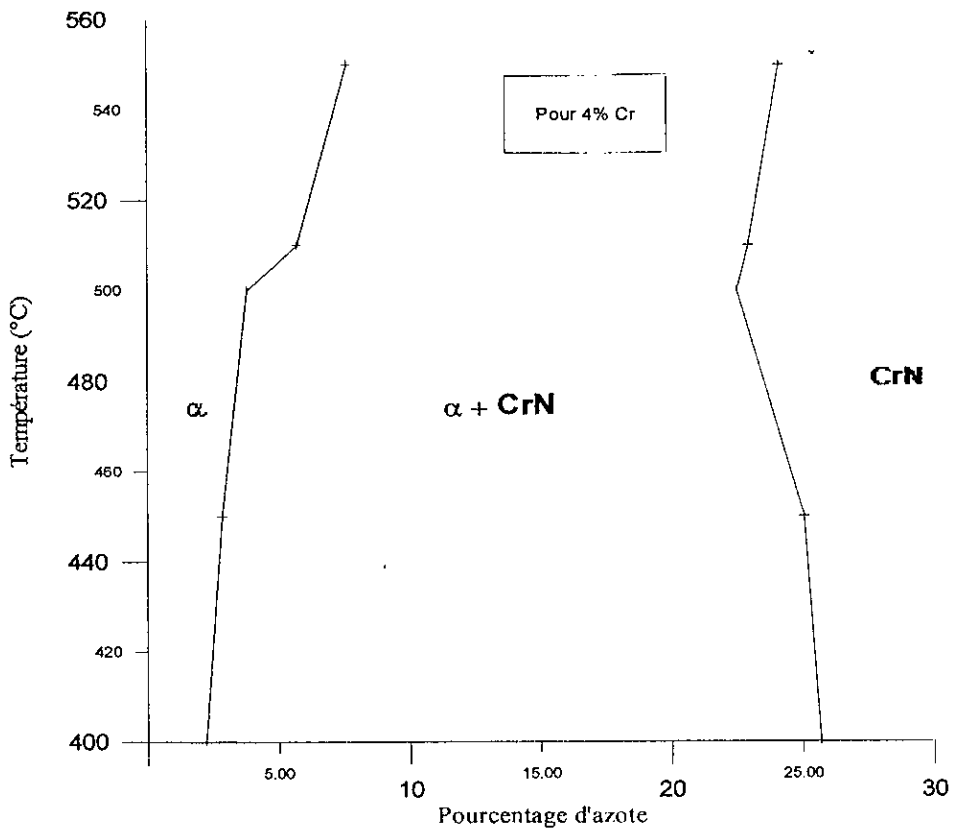


Figure III.19. Diagramme d'équilibre partiel pseudobinaire Fe-N à 4% Cr.

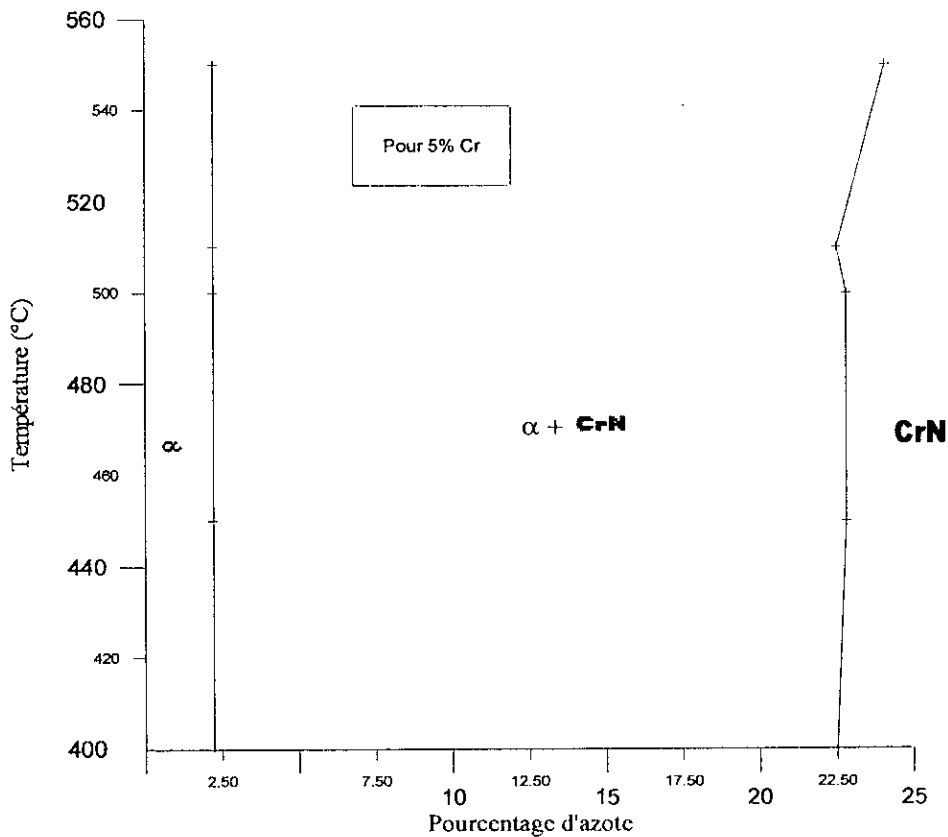


Figure III.20. Diagramme d'équilibre partiel pseudobinaire Fe-N à 5% Cr.

On peut voir qu'à partir de 1% de chrome la phase gamma prime n'existe plus dans le diagramme, des tracés d'autres diagrammes ont révélé que la limite de cette phase se trouve à 0.7% de chrome. On ne peut ni infirmer ni confirmer ce résultat par des références bibliographiques car on n'a pas la solubilité limite de gamma prime pour le chrome à ces températures. Mais ce qui est sûr c'est que le chrome conformément à nos résultats expérimentaux diminue le domaine de gamma prime, et que ces résultats confirment la supposition émise que gamma prime n'admet aucune solubilité d'un troisième élément.

La courbe de solubilité de l'azote dans alpha rectiligne dans certains cas et les fluctuations des autres courbes sont probablement dues au manque de précision dans les tracés et les lectures de ces points, ces anomalies peuvent disparaître en faisant usage direct des potentiels chimiques.

Le domaine de la phase alpha élargi sous l'effet du chrome est un résultat très logique car le chrome est un élément alphagène.

Les frontières de phases du pseudobinaire Fe-Cr-N à 0.1% Cr sont très proches des frontières du binaire Fe-N, on peut constater que le domaine de gamma prime est défini autour de 20 % N est que le domaine de la phase epsilon ne fait son apparition qu'à partir de 28 % N, pour la phase alpha les diagrammes $G = F(X_N)$ que nous avons exploités ne permettent pas de bien définir cette frontière, mais qui elle aussi peut être bien définie en faisant usage des potentiels chimiques.

Aux pourcentages de chrome supérieurs à 4% on remarque l'apparition de la phase CrN, dont le domaine tend à s'élargir sous l'effet du pourcentage de chrome, ce

qui est conforme à nos propres résultats qui indiquent la présence de cette phase et son abondance à ces concentrations.

En somme ces pseudobinaires constituent des résultats originaux, qui qualitativement sont très satisfaisants et quantitativement sont aussi bons jusqu'à preuve du contraire, à ce moment ces courbes peuvent être corrigées phase par phase en fonction des résultats expérimentaux quantitatifs disponibles, car beaucoup de données utilisées dans les calculs ont été déterminées à hautes températures.

III.2. RECOMMANDATIONS:

Afin de mieux exploiter les programmes que nous avons élaborés nous faisons ces quelques recommandations pour les travaux futurs et que le facteur temps ne nous a pas permis de tenter.

- Pour les potentiels chimiques, nous recommandons de dériver les expressions des énergies libres partielles de Gibbs par rapport aux fractions molaires, car les expressions données par Hillert ne peuvent servir à grand chose à cause de leurs définitions par rapport aux fractions de site.
- Une fois les nouvelles expressions des potentiels chimiques sont en main, il suffit de les introduire dans le programme pour tracer les courbes potentiels chimiques d'azote en fonction de la concentration de ce dernier pour toutes les phases, ce qui va donner des points des courbes ci-dessus qui ont été tracées avec beaucoup de peine.
- Il appartient au modélisant de rectifier les valeurs des coefficients d'interaction pour les phases qui ne répondent pas aux résultats empiriques dont il dispose.
- Une fois sûr des résultats le modélisant peut pousser son travail à la détermination des concentrations d'équilibre des phases en chrome, molybdène, vanadium, azote et fer, ce en résolvant un système d'équations contenant les pourcentages des éléments et les pourcentages de phases.
- Afin d'exploiter les résultats de la thermodynamique pour la diffusion, nous proposons de déterminer les conditions aux limites en égalisant les potentiels chimiques de l'azote de chaque phase avec sa voisine, La concentration d'équilibre dans la phase superficielle epsilon est donnée par l'égalité du potentiel d'azote de cette dernière avec celui dans la phase nitrurante. On obtient ainsi les conditions aux limites de la diffusion ou le profil d'azote à l'équilibre, l'effet du temps sera introduit par l'équation de Fick, on parlera alors de la simulation du phénomène de nitruration dans le cas des binaires.

Nous n'insinuons pas par ces recommandations que tout est prêt et qu'il n'y a qu'à tendre la main pour récolter le fruit, mais des problèmes peuvent surgir à une telle ou telle étape de la modélisation, il appartient à la personne de choisir les meilleures solutions aux problèmes qui peuvent apparaître.

Conclusions:

En conclusion nous pouvons dire que cette partie nous a permis de mettre au clair le modèle thermodynamique de Hillert, et de remonter aux sources de ce modèle.

L'étude bibliographique que nous avons entreprise pour l'application de ce modèle nous a révélé que les applications de ce fameux modèle sont limitées aux hautes températures, ceci est dû probablement à l'approche des solutions régulières aux hautes températures qu'aux basses températures.

En vue d'appliquer et d'exploiter le modèle de Hillert nous avons élaboré dans cette partie trois principaux types de programmes :

- Un programme qui donne le profil de l'énergie de Gibbs en fonction de la température pour plusieurs phases nitrures et ce à une composition donnée de l'alliage.
- Un programme qui donne un profil d'énergie de Gibbs en fonction de la concentration d'azote, aussi pour toutes les phases à une température donnée.
- Un programme donnant les potentiels chimiques des éléments Fe-Cr-N-Mo-V, en fonction de la teneur en azote à différentes concentrations et températures.

L'application du modèle à nos alliages nous a permis de détecter deux anomalies dans le modèle:

- Les fractions de sites définies par Hillert qui limitent l'emploi du modèle aux faibles concentrations, que nous avons résolus par un changement de variables proposé par la bibliographie.
- Les expressions des énergies libres partielles ou potentiels chimiques donnés par Hillert à leurs tours ne peuvent être exploitées en raison de leurs définitions par rapport aux fractions de site et non pas par rapport aux fractions molaires les plus utilisées pour définir la concentration.

Le manque de donner nous a amené à utiliser des coefficients d'interactions calculés à hautes températures, mais qui en fin de compte ont donné de bons résultats à moyennes températures.

Les coefficients stoechiométriques des phases pour les hautes températures, qui ont été adoptés par les modélisants cités en référence bibliographique, ne sont plus valables à moyennes températures du moins dans la fourchette de température qu'on vient d'étudier.

L'exploitation des courbes d'énergie de Gibbs des phases en fonction des concentrations qu'on peut juger de très réussies, nous a permis de tracer les diagrammes d'équilibres pseudobinaires partiels du système Fe-Cr-N, dont l'interprétation est très encourageante.

Nous avons prévu dans cette partie de guider les gens intéressés par la modélisation thermodynamique, sur les démarches à suivre pour résoudre certains problèmes que cette étude n'a pas eu l'occasion de faire.

Pour terminer nous pouvons dire que malgré le manque terrible de données auquel nous étions confrontés et l'acquisition au "goutte à goutte" de ces données nous avons pu atteindre des résultats qui sont très intéressants et originaux.

**CONCLUSION
GENERALE**

Conclusion Générale

L'étude bibliographique que nous avons développée nous a permis de définir la nitruration du point de vu procédés, matières premières et produits, d'éclaircir les phénomènes régissant la nitruration et conditionnant les propriétés mécaniques des produits nitrurés, qui en somme se résument en deux phénomènes, la diffusion et les changements de phases qui en résultent. Nous avons pu identifier l'évolution de chacune des propriétés mécaniques du produit nitruré à partir des phénomènes microscopiques qui en sont responsables.

L'étude expérimentale nous a permis d'élaborer des alliages binaires nitrurés Fe-Cr, Fe-V et Fe-Mo à diverses compositions.

La caractérisation et l'interprétation des résultats nous ont permis de montrer l'effet des éléments d'alliage Cr, V et Mo sur la microstructure et les propriétés mécaniques des couches nitrurées, nous avons abouti aux constats suivants:

L'augmentation de la teneur en éléments d'alliage a cinq principaux effets:

- Elle diminue la profondeur de nitruration, en combinant les domaines de la phase epsilon et gamma prime, pour former une couche de combinaison biphasée et en repoussant la couche alpha vers la surface de l'échantillon.
- Elle favorise la précipitation des nitrures de ces éléments, qui est d'autant plus marquée que la teneur en éléments d'alliage est plus grande.
- Elle augmente la dureté de l'alliage tant en surface qu'à coeur, le cas du molybdène délivre une dureté superficielle remarquable, mais pas en profondeur.
- Elle augmente la valeur limite des contraintes résiduelles dans les phases, les cas du chrome et du vanadium constituent les meilleurs créateurs de contraintes et donc présenteront un gain en endurance le plus significatif.
- Elle augmente le phénomène de déconvolution des pics de diffraction des phases.

Ainsi pour améliorer la propriété d'endurance, le meilleur moyen serait d'augmenter la teneur en Cr et V de l'alliage. Alors que si on vise les propriétés d'usure le molybdène délivre les meilleures propriétés de surface.

En outre cette étude nous a permis de mettre en évidence la déformation des pics de diffraction et de les exploiter pour la compréhension du phénomène de consolidation des propriétés mécaniques. Nous avons pu mettre en évidence:

_ Le décalage du pic de diffraction d'une phase donnée par rapport à sa position initiale, qui indique l'état de contrainte de la phase.

_ La déconvolution des pics que nous avons constaté était influencée par plusieurs paramètres dont, l'état de contrainte de la phase, la teneur en éléments d'alliages de la phase, en particulier le pourcentage d'azote et la précipitation.

Pour la partie modélisation nous pouvons dire que cette tranche de l'étude nous a permis de remonter aux sources du modèle de Hillert et d'avoir un bon aperçu sur les applications de ce modèle par les gens du domaine, qui en fin de compte nous a révélé que ces applications se limitent aux hautes températures à cause de l'approche de la notion de solutions régulières et que ce domaine reste encore vierge.

Les programmes que nous avons élaborés, (évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température, de la concentration d'azote et les potentiels chimiques des

éléments) nous ont permis de détecter deux problèmes dans le modèle de Hillert, le premier est en relation avec la définition des fractions de sites, le second concerne les potentiels chimiques des éléments. Nous avons résolu le premier problème par un changement de variable proposé par la bibliographie, pour le second nous avons constaté qu'il nécessite une nouvelle évaluation des potentiels chimiques des phases et des éléments.

L'ensemble des données que nous avons exploitées, ont été déterminées et approuvées à hautes températures, dont les coefficients stoechiométriques des phases et qui en fin de compte ont donné au cours de cette étude de bons résultats à moyennes températures après correction.

L'exploitation des courbes d'énergie de Gibbs des phases en fonction des concentrations qu'on peut juger de très réussies, a permis de tracer les diagrammes d'équilibres pseudobinaires partiels du système Fe-Cr-N, dont l'interprétation est très encourageante.

Pour terminer nous pouvons dire que cette étude a effectivement contribué à l'explication du phénomène nitruration et d'entamer d'une manière sûre et crédible l'opération de modélisation, ce en vue de produire dans l'avenir des produits nitrurés de qualité meilleure et de rentabilité plus élevée. L'application du modèle de Hillert par le biais des programmes que nous avons élaborés ne pose aucun problème, le problème réside surtout dans le manque terrible de données que nous avons constaté, que ce soit des données thermodynamiques relatives aux phases étudiées ou des résultats expérimentaux susceptibles de situer le taux de réussite de la modélisation, ou d'affiner encore mieux les résultats.

Pour les études à venir utilisant ce modèle, nous recommandons vivement de faire une analyse microstructurale quantitative des zones nitrurées et ce afin d'avoir des résultats expérimentaux suffisants pour combler le manque de données.

ANNEXES

ANNEXE 1:

1. Etablissement des fractions de site:

Soit le composé stoechiométrique de formule chimique: $(A,B)_a(C,D)_c$. Soit n_A , n_B , n_C et n_D le nombre de moles respectifs de A, B, C et D.

On rappelle que le premier sous-réseau est occupé uniquement par les atomes de type A et B et le second, par les atomes C et D.

La fraction de site (Y_i) d'un élément (i) dans un sous-réseau est définie par la fraction molaire dans ce sous-réseau. On peut écrire alors que:

$$\begin{cases} Y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_1} & (1) \\ Y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_B}{n_1} & (2) \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Où, } n_1 \text{ est le nombre de mole} \\ \text{dans le sous réseau (1)} \end{array}$$

$$\begin{cases} Y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D} = \frac{n_C}{n_2} & (3) \\ Y_D = \frac{n_D}{n_C + n_D} = \frac{n_D}{n_2} & (4) \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{Où, } n_2 \text{ est le nombre de mole} \\ \text{dans le sous réseau (2)} \end{array}$$

Il s'en suit que $Y_A + Y_B = 1$ et que $Y_C + Y_D = 1$. (5)

Or la fraction molaire de (i) s'écrit :

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2} \Rightarrow n_i = X_i(n_1 + n_2) \quad (6)$$

En remplaçant (6) dans (1), (2), (3) et (4) on obtient:

$$Y_A = X_A \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) = X_A \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) = X_A \left(1 + \frac{c}{a} \right) \quad (7)$$

$$Y_B = X_B \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1} \right) = X_B \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) = X_B \left(1 + \frac{c}{a} \right) \quad (8)$$

$$Y_C = X_C \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) = X_C \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right) = X_C \left(1 + \frac{a}{c} \right) \quad (9)$$

$$Y_D = X_D \left(\frac{n_1 + n_2}{n_2} \right) = X_D \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right) = X_D \left(1 + \frac{a}{c} \right) \quad (10)$$

Or on peut voir que :

$$\frac{X_A + X_B}{X_C + X_D} = \frac{a}{c} \quad (11)$$

et donc:

$$\begin{cases} Y_A = X_A \left(\frac{X_C + X_D}{X_A + X_B} + I \right) = X_A \left(\frac{X_C + X_D + X_A + X_B}{X_A + X_B} \right) = X_A \left(\frac{I}{X_A + X_B} \right) \\ Y_B = \frac{X_B}{X_A + X_B} \\ Y_C = X_C \left(\frac{X_A + X_B}{X_C + X_D} + I \right) = X_C \left(\frac{X_C + X_D + X_A + X_B}{X_C + X_D} \right) = X_C \left(\frac{I}{X_C + X_D} \right) \\ Y_D = \frac{X_D}{X_C + X_D} \end{cases} \quad (12)$$

Or

$$X_A + X_B = (I - X_C - X_D) \quad (13)$$

Alors on écrira que:

$$\begin{cases} Y_A = \frac{X_A}{(I - (X_C + X_D))} \\ Y_B = \frac{X_B}{(I - (X_C + X_D))} \\ Y_C = \frac{a}{c} \frac{X_C}{(X_A + X_B)} \quad \text{avec (13)} \quad Y_C = \frac{a}{c} \frac{X_C}{(I - (X_C + X_D))} \end{cases} \quad (14)$$

Où cas où D est un site vacant noté (Va) $\Rightarrow X_D = 0$ et

$$\begin{cases} Y_A = \frac{X_A}{I - X_C} \quad \text{avec} \quad Y_B = I - Y_A \\ Y_C = \frac{a}{c} \frac{X_C}{I - X_C} \quad \text{avec} \quad Y_{Va} = I - Y_C \end{cases} \quad (15)$$

2. La contribution magnétique à l'énergie de Gibbs:

En se basant sur les résultats de Iden [34] qui a déterminé la contribution magnétique à la chaleur spécifique d'un métal et qui s'écrit:

$$\begin{cases} C_A^{ma} = K_A^\alpha R L n \frac{1 + \tau^3}{\tau^3} \quad \text{pour} \quad \tau < 1 \\ C_A^{m\beta} = K_A^\beta R L n \frac{1 - \tau^3}{\tau^3 - 1} \quad \text{pour} \quad \tau > 1 \end{cases} \quad (1)$$

La quantité τ est définie comme T/T_c où T est la température et T_c la température de Curie. K_A^α et K_A^β deux constantes de l'élément A dans son état ferromagnétique et paramagnétique (β).

Pour intégrer les valeurs des capacités calorifiques relatives à la contribution magnétique. Ces deux équations ont été développées par Hillert [31] en série de puissances, puis simplifiées pour faciliter l'opération.

On a obtenu alors l'approximation suivante des équations (1) et (2)

$$\begin{cases} C_A^{ma} = 2K_A^\alpha R \left(\tau^3 + \frac{\tau^9}{3} + \frac{\tau^{15}}{5} \right) \quad \text{pour} \quad \tau < 1 \\ C_A^{m\beta} = 2K_A^\beta R \left(\tau^{-5} + \frac{\tau^{-15}}{3} + \frac{\tau^{-25}}{5} \right) \quad \text{pour} \quad \tau > 1 \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{cases} C_A^{ma} = 2K_A^\alpha R \left(\tau^3 + \frac{\tau^9}{3} + \frac{\tau^{15}}{5} \right) \quad \text{pour} \quad \tau < 1 \\ C_A^{m\beta} = 2K_A^\beta R \left(\tau^{-5} + \frac{\tau^{-15}}{3} + \frac{\tau^{-25}}{5} \right) \quad \text{pour} \quad \tau > 1 \end{cases} \quad (4)$$

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

$$S_{\lambda}^{m}(\infty) - S_{\lambda}^{m}(0) = \int_0^{T_c} \frac{C_{\lambda}^{m\alpha}}{T} dT + \int_{T_c}^{\infty} \frac{C_{\lambda}^{m\beta}}{T} dT = \frac{518}{675} R (K_{\lambda}^{\alpha} + 0.6 K_{\lambda}^{\beta}) \quad (5)$$

$$H_{\lambda}^m(\infty) - H_{\lambda}^m(T_c) = \int_{T_c}^{\infty} C_{\lambda}^{m\beta} dT = \frac{79}{140} RT_c K_{\lambda}^{\beta} \quad (6)$$

$$H_{\lambda}^m(T_c) - H_{\lambda}^m(0) = \int_0^{T_c} C_{\lambda}^{m\alpha} dT = \frac{71}{120} RT_c K_{\lambda}^{\alpha} \quad (7)$$

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

$$K_{\lambda}^{\alpha} = \frac{474}{497} \left(\frac{1}{f} - 1 \right) K_{\lambda}^{\beta} \quad (8)$$

En analysant les données de la chaleur spécifique du fer, Idem a trouvé $f=0.4$ pour le C.C et $f=0.28$ pour le C.F.C. Il a suggéré que f ne dépendait que de la structure cristalline, et il a proposé que la valeur 0.4 peut être utilisée pour tous les métaux Cubiques centrés et 0.28 pour tous les métaux cubiques à faces centrées.

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

$$S_{\lambda}^m(\infty) - S_{\lambda}^m(0) = R \ln(\beta_{\lambda}^0 + 1) \quad (9)$$

Où β_{λ}^0 est le moment magnétique moyen exprimé en magnéton de Bohr.

La combinaison de (9) et (5) donne:

$$K_{\lambda}^{\alpha} + 0.6 K_{\lambda}^{\beta} = \frac{675}{518} \ln(\beta_{\lambda}^0 + 1) \quad (10)$$

En combinant cette équation avec l'équation (8) et en utilisant la valeur $f=0.4$ pour le C.F.C on obtient:

$$K_{\lambda}^{\alpha} = 0.9180 \ln(\beta_{\lambda}^0 + 1)$$

Pour le fer C.C la valeur de β_{λ}^0 est de 2.22 donc K_{λ}^{α} serait de 1.073 et K_{λ}^{β} de 0.7504. Pour les métaux C.F.C la valeur de $f=0.28$ va donner:

$$K_{\lambda}^{\beta} = 0.4269 \ln(\beta_{\lambda}^0 + 1)$$

$$K_{\lambda}^{\alpha} = 1.0469 \ln(\beta_{\lambda}^0 + 1)$$

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

$$G_{\lambda}^{0m\beta} = \int_{\infty}^T \frac{t-T}{t} C_{\lambda}^{m\beta} dT$$

Où t est la température sous le signe d'intégration.

En insérant l'équation (5) on obtient:

$$G_{\lambda}^{0m\beta} = -K_{\lambda}^{\beta} RT_c \left[\frac{1}{10} \tau^4 + \frac{1}{315} \tau^{14} + \frac{1}{1500} \tau^{24} \right]$$

En continuant l'intégration à T inférieure à T_C , on obtient l'expression suivante pour l'état ferromagnétique (α):

$$G_A^{\theta m \alpha} = \int_{\infty}^{T_c} \frac{t-T}{t} C_A^{m\beta} dT + \int_{T_c}^T \frac{t-T}{t} C_A^{m\alpha} dT$$

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

$$G_A^{\theta m \alpha} = -K_A^{\beta} RT_c \left[\frac{79}{140} - \frac{518}{1125} \tau \right] - K_A^{\alpha} RT_c \left[\frac{\tau^4}{6} + \frac{\tau^{10}}{135} + \frac{\tau^{16}}{600} + \frac{71}{120} - \frac{518}{675} \tau \right]$$

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

$$G_m^{\theta m \alpha} = RT \ln(\beta + 1) f(\tau).$$

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

$$\begin{cases} f(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140P} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{P} - 1 \right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^4}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / A & \text{Si } \tau < 1. \\ f(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / A & \text{Si } \tau > 1 \end{cases}$$

Où :

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

P, étant la fraction de l'enthalpie magnétique, elle dépend de la structure: P=0.4 pour le C.C et P=0.28 pour le C.F.C.

ANNEXE 2:

Données thermodynamiques:

$$R=8.314.$$

$$M_{Fe}=55.847.$$

$$M_{Cr}=50.996.$$

$$M_N=14.01.$$

$$M_V=50.9415.$$

$$M_{Mo}=95.94.$$

Le système Fe-Cr:

la phase α : 2 sous-réseaux: 1:3; constituants Cr,Fe:N,Va.

$$1/2.G^{\circ}_{Ngaz}=H_N-3750.675-9.45425T-12.7819T\ln T-0.00176686T^2+2.68073510^{-9}T^3-32374T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{CrVa}(\alpha)=H_{Cr}-8851.93+157.48T-26.908T\ln T+0.00189435T^2-1.47721\cdot 10^{-6}T^3-139250T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{CrN}(\alpha)=G^{\circ}_{CrVa}(\alpha)+3/2 G^{\circ}_{Ngaz}+311.870+29.12T.$$

$$G^{\circ}_{FeVa}(\alpha)=H_{Fe}+1224.83+124.134T-23.5143T\ln T-0.00439752T^2-5.8926910^{-8}T^3-77358.5T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{FeN}(\alpha)=3/2 G^{\circ}_{Ngaz}+G^{\circ}_{FeVa}(\alpha)+93.562+165.07T.$$

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

$$L_{FeCrVa}(\alpha)=20500-9.68T.$$

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

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

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

$$\text{Tau}=T/T_c(\alpha).$$

$$p=0.4.$$

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

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

la phase γ : 2 sous-réseaux: 1:1; constituants Cr,Fe:N,Va

$$G^{\circ}_{CrVa}(\gamma)=G^{\circ}_{CrVa}(\alpha)+7284+0.163T.$$

$$G^{\circ}_{CrN}(\gamma)=G^{\circ}_{CrVa}(\alpha)+1/2G^{\circ}_{Ngaz}-124.46+142.16T-8.5T\ln T.$$

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

$$G^{\circ}_{FeN}(\gamma)=G^{\circ}_{FeN}(\alpha)+1/2G^{\circ}_{Ngaz}-37.460+375.42T-37.6T\ln T.$$

$$L_{FeCrN}(\gamma)=-128930+86.49T+24.330(Y_{Fe}-Y_N).$$

$$L_{FeCrVa}(\gamma)=-26150+1410(Y_{Fe}-Y_N).$$

$$L_{FeNVa}(\gamma)=-26150.$$

$$L_{CrNVa}(\gamma)=20000.$$

la phase γ' : 2 sous-réseaux: 4:1; constituants Cr,Fe:N,Va

$$G^{\circ}_{CrVa}(\gamma')=G^{\circ}_{CrVa}(\alpha)+7284+0.163T$$

$$G^{\circ}_{CrN}(\gamma')=4G^{\circ}_{CrVa}(\alpha)+1/2G^{\circ}_{Ngaz}-124.46+142.16T-8.5T\ln T.$$

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

$$G^{\circ}_{FeN}(\gamma')=4G^{\circ}_{FeVa}(\alpha)+1/2G^{\circ}_{Ngaz}-38744+73.52T.$$

$$L_{FeCrN}(\gamma')=12826-19.48T.$$

$$L_{FeCrVa}(\gamma')=10838-7.477T.$$

$$L_{FeNVa}(\gamma')=10345-19.71T+(11103+11.84T)(Y_{Fe}-Y_N).$$

$$L_{CrNVa}(\gamma')=21120-10.61T-6204(Y_{Cr}-Y_N).$$

$$p=0.28.$$

la phase ϵ : 2 sous-réseaux: 3:1; constituants Cr,Fe:N,Va

$$G^{\circ}_{CrVa}(\epsilon)=G^{\circ}_{CrN}(\alpha)+4438.$$

$$G^{\circ}_{CrN}(\epsilon) = G^{\circ}_{CrN}(\alpha) + 1/4 G^{\circ}_{Ngaz} - 65760 + 64.69T - 3.93T \ln T.$$

$$G^{\circ}_{FeVa}(\epsilon) = H_{Fe} - 2480.955 + 136.7255T - 24.6643T \ln T - 0.00375752T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5 T^{-1}$$

$$G^{\circ}_{FeN}(\epsilon) = G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) + 1/4 G^{\circ}_{Ngaz} - 12015 + 37.98T.$$

$$L_{FeCrN}(\epsilon) = 12826 - 19.48T.$$

$$L_{FeCrVa}(\epsilon) = 10838 - 7.477T.$$

$$L_{FeNVa}(\epsilon) = 10345 - 19.71T + (11103 + 11.84T)(Y_{Fe} - Y_N).$$

$$L_{CrNVa}(\epsilon) = 21120 - 10.61T - 6204(Y_{Cr} - X_N).$$

$$p = 0.28.$$

$$\text{Beta}(\epsilon) = 0.$$

la phase CrN: 2 sous-réseaux: 1:1; constituants Cr, Fe: N, Va

$$G^{\circ}_{CrVa}(\text{CrN}) = G^{\circ}_{CrVa}(\alpha) + 7284 + 0.163T.$$

$$G^{\circ}_{CrN}(\text{CrN}) = G^{\circ}_{CrVa}(\text{CrN}) + G^{\circ}_{Ngaz} - 109470 + 69.5 T.$$

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

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

$$L_{FeCrN}(\text{CrN}) = -2680400.$$

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

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

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

$$p = 0.24$$

$$\text{Beta}(\text{CrN}) = 0$$

Le système Fer-V:

la phase α : 2 sous-réseaux: 1:3; constituants V, Fe: N, Va

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

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

$$G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) = H_{Fe} + 1224.83 + 124.134T - 23.5143T \ln T - 0.00439752T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{FeN}(\alpha) = 3/2 G^{\circ}_{Ngaz} + G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) + 93.562 + 165.07T.$$

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

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

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

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

$$p = 0.24$$

la phase γ : 2 sous-réseaux: 1:1; constituants V, Fe: N, Va

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

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

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

$$G^{\circ}_{FeN}(\gamma) = G^{\circ}_{FeN}(\alpha) + 1/2 G^{\circ}_{Ngaz} - 37.460 + 375.42T - 37.6T \ln T.$$

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

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

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

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

$$p = 0.28.$$

la phase γ' : 2 sous-réseaux: 4:1; constituants V, Fe: N, Va

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

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

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

$$G^{\circ}_{FeN}(\gamma') = G^{\circ}_{FeVa}(\alpha) + 1/2 G^{\circ}_{Ngaz} - 38.744 + 73.52T.$$

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

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

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

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

$$p = 0.28.$$

la phase ϵ : 2 sous-réseaux: 3:1; constituants V,Fe:N,Va

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

$$G^{\circ}_{\text{VN}}(\epsilon)=2G^{\circ}_{\text{VVA}}(\gamma)+G^{\circ}_{\text{Ngaz}}.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\epsilon)=H_{\text{Fe}}-2480.955+136.7255T-24.6643\text{Ln}T-0.00375752 T^2-5.89269 \cdot 10^{-8} T^3+77358.5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\epsilon)=G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\alpha)+1/4G^{\circ}_{\text{Ngaz}}-12.015+37.98T.$$

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

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

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

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

$$p = 0.28.$$

la phase VN: 2 sous-réseaux: 1:1; constituants V,Fe:N,Va

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

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

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

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

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

$$L_{\text{FeVVA}}(\text{VN})=0.$$

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

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

$$p = 0.28.$$

la phase V_2N : 2 sous-réseaux: 2:1; constituants V,Fe:N,Va

$$G^{\circ}_{\text{VVA}}(V_2N)=5.4T-10^{-3} T^2-5.4 T \text{ Ln}T.$$

$$G^{\circ}_{\text{VN}}(V_2N)=20.517T-4.7065 \cdot 10^{-3} T^2+0.1028 \cdot 10^{-6} T^3-20.517T\text{Ln}T+1.56 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeVa}}(V_2N)=H_{\text{Fe}}+1224.83+124.134T-23.5143T\text{Ln}T-0.00439752T^2-5.89269 \cdot 10^{-8} T^3+77358.5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(V_2N)=3/2 G^{\circ}_{\text{Ngaz}}+G^{\circ}_{\text{FeVa}}(V_2N)+93.562+165.07T.$$

$$L_{\text{FeVN}}(V_2N)=0.$$

$$L_{\text{FeVVA}}(V_2N)=0.$$

$$L_{\text{FeNVa}}(V_2N)=0.$$

$$L_{\text{VNVa}}(V_2N)=0.$$

$$p = 0.28.$$

Le système Fe-Mo:

la phase α : 2 sous-réseaux: 1:3; constituants Mo,Fe:N,Va

$$G^{\circ}_{\text{MoVa}}(\alpha)=H_{\text{Mo}}-7747.247+131.9197T-23.56414T\text{Ln}T-0.003443396T^2$$

$$+5.662834 \cdot 10^{-7} T^3-1.309265 \cdot 10^{-10} T^4+65812.39T^{-1}.$$

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

$$G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\alpha)=H_{\text{Fe}}+1224.83+124.134T-23.5143T\text{Ln}T-0.00439752T^2-5.89269 \cdot 10^{-8} T^3+77358.5T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\alpha)=3/2G^{\circ}_{\text{Ngaz}}+G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\alpha)+93.562+165.07T.$$

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

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

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

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

$$p = 0.24 .$$

la phase γ : 2 sous-réseaux: 1:1; constituants Mo,Fe:N,Va

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

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

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

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

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

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

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

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

la phase γ' : 2 sous-réseaux: 4:1; constituants Mo,Fe:N,Va

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

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

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

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\gamma') = G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\gamma') + 1/2G^{\circ}_{\text{Ngaz}} - 38.744 + 73.52T.$$

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

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

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

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

la phase ϵ : 2 sous-réseaux: 2:1; constituants Mo,Fe:N,Va

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

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

$$G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\epsilon) = H_{\text{Fe}} - 2480.955 + 136.7255T - 24.6643T \ln T - 0.00375752T^2 - 5.89269 \cdot 10^{-8} T^3 + 77358.5 T^{-1}.$$

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\epsilon) = G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\epsilon) + 1/4G^{\circ}_{\text{Ngaz}} - 12.015 + 37.98T.$$

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

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

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

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

la phase MoN: 2 sous-réseaux: 1:1; constituants Mo,Fe:N,Va

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

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

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

$$G^{\circ}_{\text{FeN}}(\text{MoN}) = G^{\circ}_{\text{FeVa}}(\text{MoN}) + 1/2G^{\circ}_{\text{Ngaz}} + 2573560.$$

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

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

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

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

la phase Mo₂N: 2 sous-réseaux: 2:1; constituants Mo,Fe:N,Va

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

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

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

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

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

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

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

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

ANNEXE 3:

Les systèmes binaires:[44]**le système Fe-N:**

On distingue dans ce diagramme la phase (α Fe) ou (δ Fe), désignation utilisée respectivement pour des températures inférieures à 912°C et supérieures à 1394°C, la solution solide c.f.c (γ Fe), le nitrure c.f.c Fe_4N le nitrure hexagonal compact ϵ , et le nitrure orthorhombique, Fe_2N .

Du coin du fer la phase (α Fe) coexiste avec la phase (γ Fe) de 912 à 592°C et avec Fe_4N au-dessous de 592°C. Les phases coexistantes avec (δ Fe), sont (γ Fe) de 1394°C à l'équilibre péritectique au-dessus de 1495°C et avec le liquide de 1495 à 1538°C.

La phase (γ Fe) coexiste avec (α Fe) et Fe_4N dans un équilibre eutectoïde à 592°C et avec Fe_4N entre les eutectoides 592 et 650°C, au-dessus desquels elle coexiste avec ϵ .

La phase Fe_4N coexiste avec la phase (α Fe) au-dessous de 592°C du coin du fer et avec ϵ de l'ambiante à 680°C de l'autre.

Le nitrure ϵ a un large domaine d'existence de l'ambiante à de très hautes températures (indéfinies).

Le nitrure (δ Fe), existe de l'ambiante jusqu'à une température supérieure à 480°C qui n'est pas encore définie.

Les transformations et les points particuliers (ou spéciales) du diagramme Fe-N:

Le tableau rassemble les transformations allotropiques et les points critiques du diagramme Fe-N.

Réaction	Composition (at% N)	Température °C	type de Réaction
α Fe (Para) \leftrightarrow α Fe (Ferro)	0	770	Point de Curie
γ Fe \leftrightarrow α Fe	0	912	Allotropique
δ Fe \leftrightarrow γ Fe	0	1394	Allotropique
L \leftrightarrow δ Fe	0	1538	Fusion
ϵ \leftrightarrow Fe_4N	19.5	680
ϵ \leftrightarrow Fe_2N	~33.3	≥ 480
γ Fe \leftrightarrow α Fe+ Fe_4N	8.8,0.4,19.3	592	Eutectoïde
ϵ \leftrightarrow γ Fe+ Fe_4N	15.9,10.3,19.3	650	Eutectoïde
γ Fe \leftrightarrow α Fe+ $Fe_{16}N_2$	probablement eutectoïde
L + δ Fe \leftrightarrow γ Fe	~11, ~3.5, ~6	~1495	probablement peritectique

Tableau 1 . Les points particuliers du diagramme Fe-N.

Phase	Composition (at%N)	Symbole de Pearson	Groupe spacial
(α Fe)	0 à 0.4	cI2	- Im3m
(δ Fe)	0 à ~3.5	cI2	- Im3m
(γ Fe)	0 à 10.3	cF4	- Fm3m
Fe ₄ N	19.3 à 20.0	cP5	- Pm3m
ϵ	~15 à ~33	hP3	P63/mmc
Fe ₂ N	~33.2
FeN ₆	~86
FeN ₉	~90
Martensite	0 à 2.5 et 2.7 à 9.5	cI2 et (T.B.C)	- Im3m
Fe ₁₆ N ₂	~11.1	(T.B.C)	I4/mmm

Tableau 2. Données structurales du diagramme Fe-N.

Le système Fe-V:

Ce système est caractérisé par une solution solide illimitée α (Fe-V) jusqu'à des températures très élevées, et un domaine fermé de (γ Fe) du coin du fer de 912 à 1394°C, une phase intermédiaire σ qui se forme au voisinage des stoechiométries équi-atomiques à 1252°C, et d'une courbe de solidus et liquidus très proches du côté fer jusqu'à 31% de Vanadium.

La phase γ Fe coexiste avec α (Fe-V) de 912 à 1394°C, alors que la phase σ coexiste des deux côtés avec α (Fe-V) de 1252°C à l'ambiante.

Le tableau (3) rassemble quelques données structurales de ce système.

Phase	Composition (at%V)	Symbole de Pearson	Groupe spacial
α (Fe-V)	0 à 100	cI2	- Im3m
γ Fe	0 à 1.3	cF4	- Fm3m
σ	29.6 à 60.1	tP30	P4 ₂ /mm
α'	50	cP2	- Pm3m

Tableau 3. données cristallines sur le système binaire Fe-V.

Le système Fe-Cr:

Comme son antécédent ce système présente une solution solide illimitée entre le α Fe et le α Cr jusqu'à de très hautes températures, un composé définit σ à 47%Cr qui se forme à une température comprise entre 830 et 440°C, un domaine fermé de γ du coin du fer de 846°C à 1394°C.

La phase γ Fe coexiste avec α de 846°C jusqu'à des températures avoisinants 1394°C, la phase σ coexiste avec les phases α Fe et α Cr de 830 à 440°C.

Les phases α Fe et α Cr coexistent de l'ambiante à 440°C.

Phase	Composition (at%Cr)	Symbole de Pearson	Groupe spacial
(α Fe,Cr)	0 à 100	cI2	- Im3m
(γ Fe)	0 à 11.9	cF4	- Fm3m
σ	44.5 à 50	tP30	P4 ₂ /mm

Tableau 4. données cristallographique et structurales du système Fe-Cr.

Le système Cr-N:

Ce système a été défini pour divers pressions de N₂, on remarque que les frontières de phase ne sont pas totalement définies.

Phase	Composition (at%N)	Symbole de Pearson	Groupe spacial
(Cr)	0 à ~ 4.4	cI2	- Im3m
Cr ₂ N	~18 à 32.9	hP9	- P31m
CrN(HT)	49.5 à ~50.0	cF8	- Fm3m
CrN(LT)	49.5 à ~50.0	oP4	Pmm
CrN ₂	66.7
CrN ₃	90.0
N ₂	100

Tableau 5. données structurales et cristallographiques du système Cr-N.

Le système Mo-N:

Il est caractérisé par trois composés stoechiométriques Mo₃N₂, MoN et Mo₄N₅ qui apparaissent à des températures inférieures à 1000°C, un eutectique à 1860°C et deux solutions solides. Le molybdène α définie de l'ambiante à 2600°C et γ (Mo₂N) de 2000°C à 850°C où elle subit une transformation allotropique en phase tétragonale centrée β .

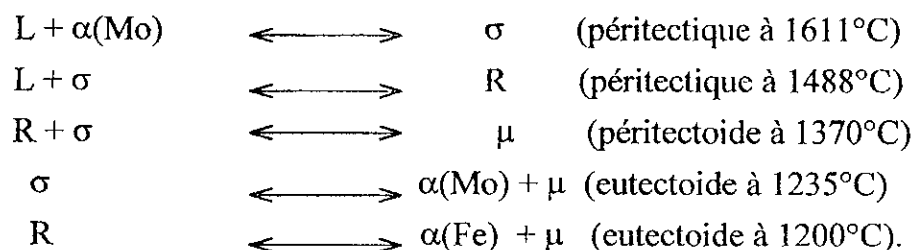
Phase	Composition (at%N)	Symbole de Pearson	Groupe spacial
(Mo)	0 à 1.08	cI2	- Im3m
β Mo ₂ N	~28.7 à 35	tI12	I4 ₁ /amd
γ Mo ₂ N	27 à 35	cF8	- Fm3m
Mo ₃ N ₂	~ 40	cP8	- Pm3m
MoN	50	hP16	P6 ₃ /mmc
Mo ₄ N ₅	~55.6	hP8	P6 ₃ /mmc

Tableau 6. données structurales et cristallographiques du système Mo-N.

Le système Fe-Mo:

Est caractérisé par la variété des transformations allotropique qu'il renferme. On distingue deux transformations péritectiques à 1611 et 1488°C, une transformation

péritectoïde à 1370°C, deux réactions eutectoïdes à 1235 et 1200°C et un composé stoechiométrique défini à partir de 927°C.

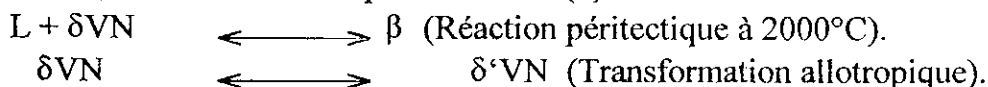


Phase	Composition (at%N)	Symbole de Pearson	Groupe spatial
(α Fe)	0 à 24.4	cI2	- Im3m
(γ Fe)	0 à 1.7	cF4	- Fm3m
λ	33.3	hP12	P6 ₃ /mmc
R	33.9 à 38.5	hR53
μ	39.0 à 44.0	hR13	- Rm3m
σ	42.9 à 56.7	tP30	P6 ₃ /mnmc
(Mo)	68.7 à 100	cI2	- Im3m

Tableau 7. données cristallographiques et structurales du système Fe-Mo.

Le système V-N:

Le système Fe-N présente quatre variétés allotropiques des solutions solides V-N. Le vanadium à un faible pourcentage d'azote existant de l'ambiante jusqu'à des températures dépassant les 1900°C. Le nitrure V₂N défini de l'ambiante à 2000°C. Le nitrure VN existent jusqu'à des températures atteignant 2340°C. Les transformations allotropiques que présente ce système se résument à une transformation péritectique à 2000°C, et une transformation allotropique du nitrure δ VN de structure C.F.C en nitrure δ' VN de structure tétragonale pseudo-cubique à partir d'une température de 520°C, comme il est indiqué au tableau (8).



Phase	Composition (at%N)	Symbole de Pearson	Groupe spatial
(α V)	0 à 7	cI2	Im3m
(β V ₂ N)	29 à 31	hP9	- P31m
(δ VN)	~33.3 à 50	cF8	Fm3m
(δ' VN)	43 à 46	Tétragonale, pseudo-cubique	P4 ₂ /nmc

Tableau 8. données cristallographiques et structurales du système V-N.

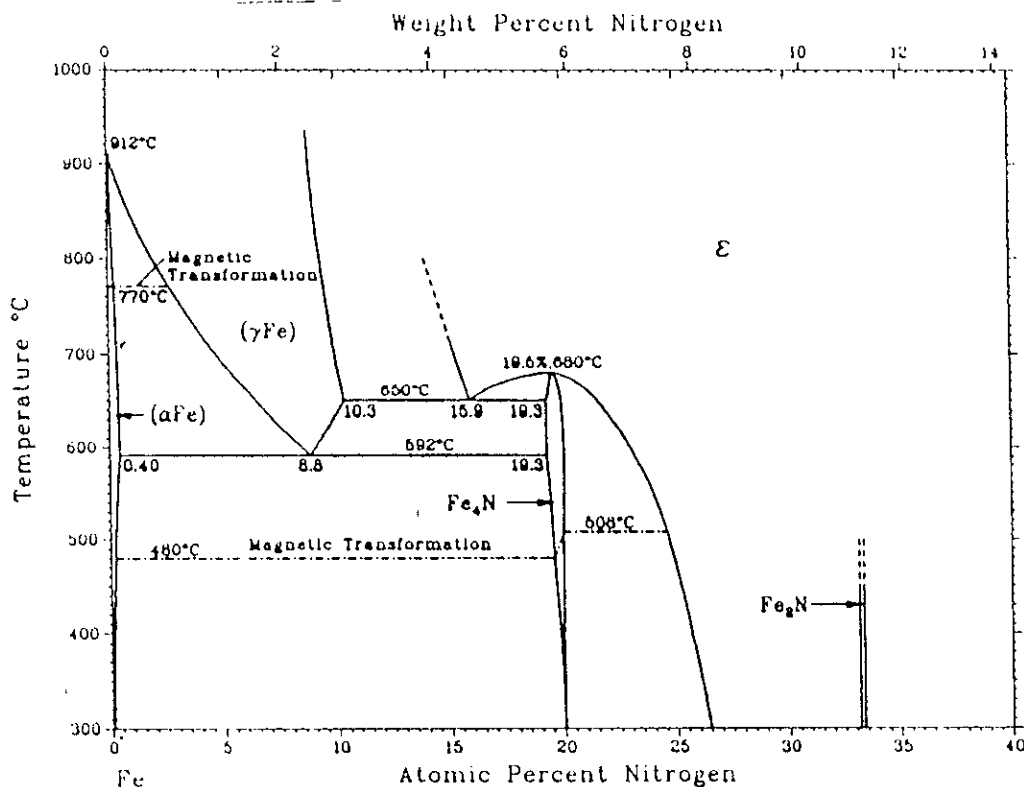


Figure 1. Le diagramme d'équilibre Fe-N.

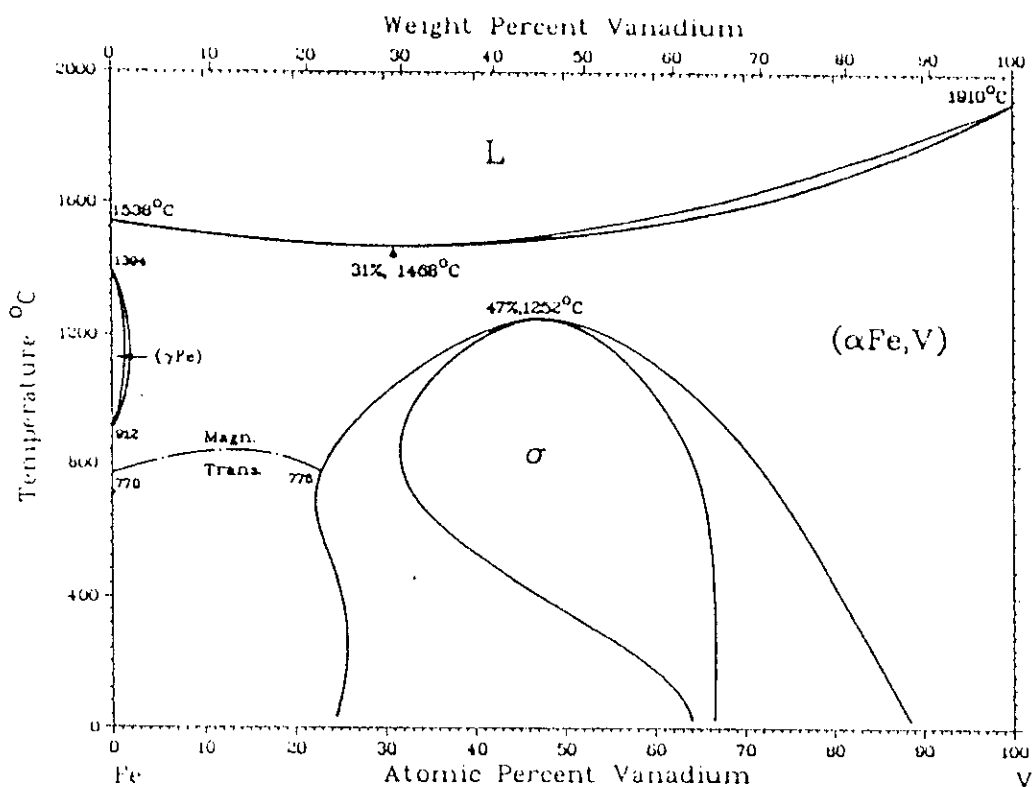


Figure 2. Le diagramme d'équilibre Fe-V.

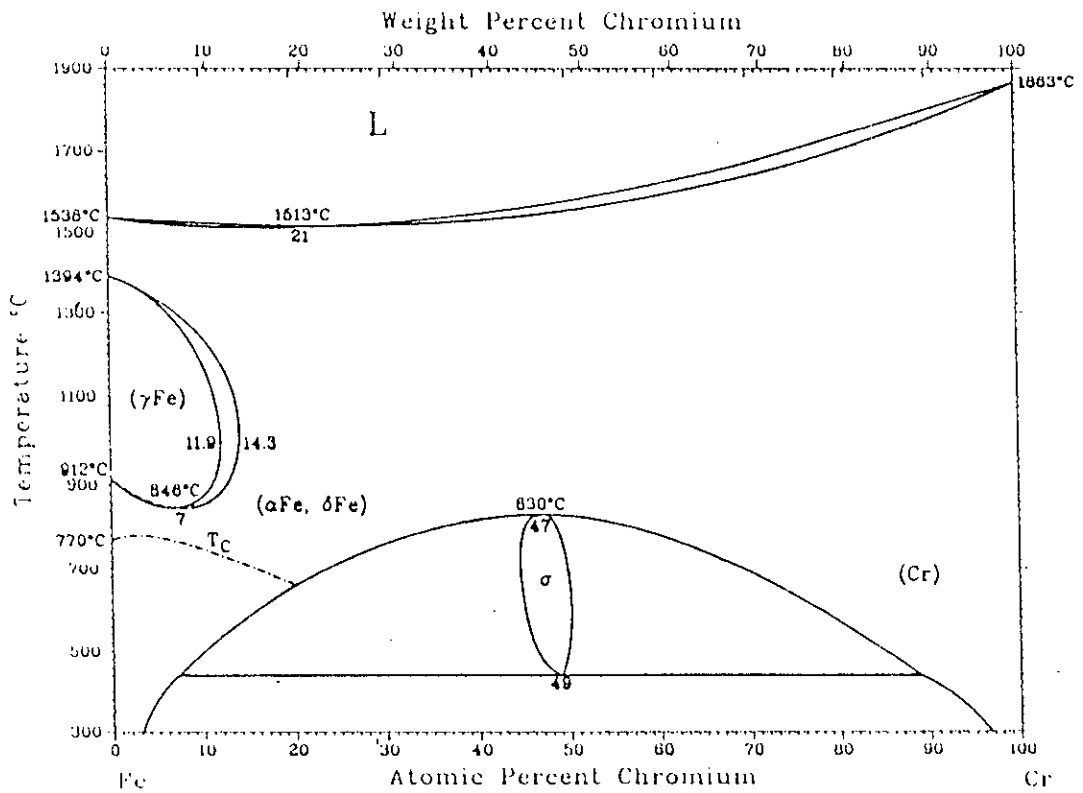


Figure 3. Le diagramme d'équilibre Fe-Cr.

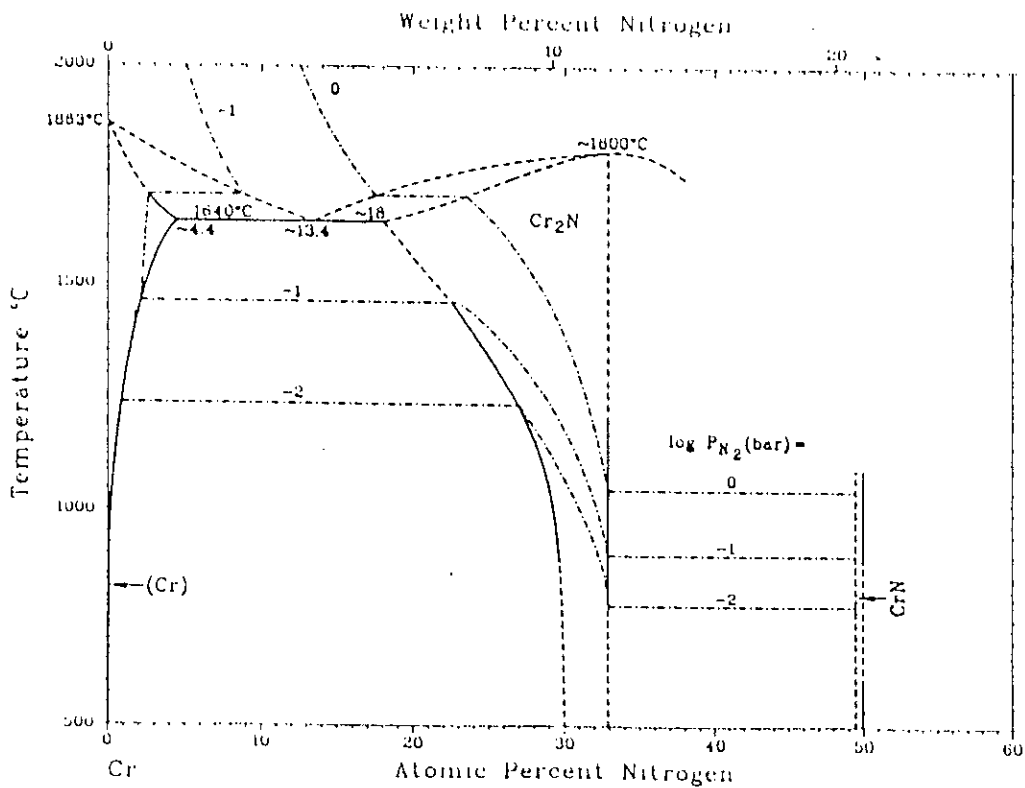


Figure 4. Le diagramme d'équilibre Cr-N.

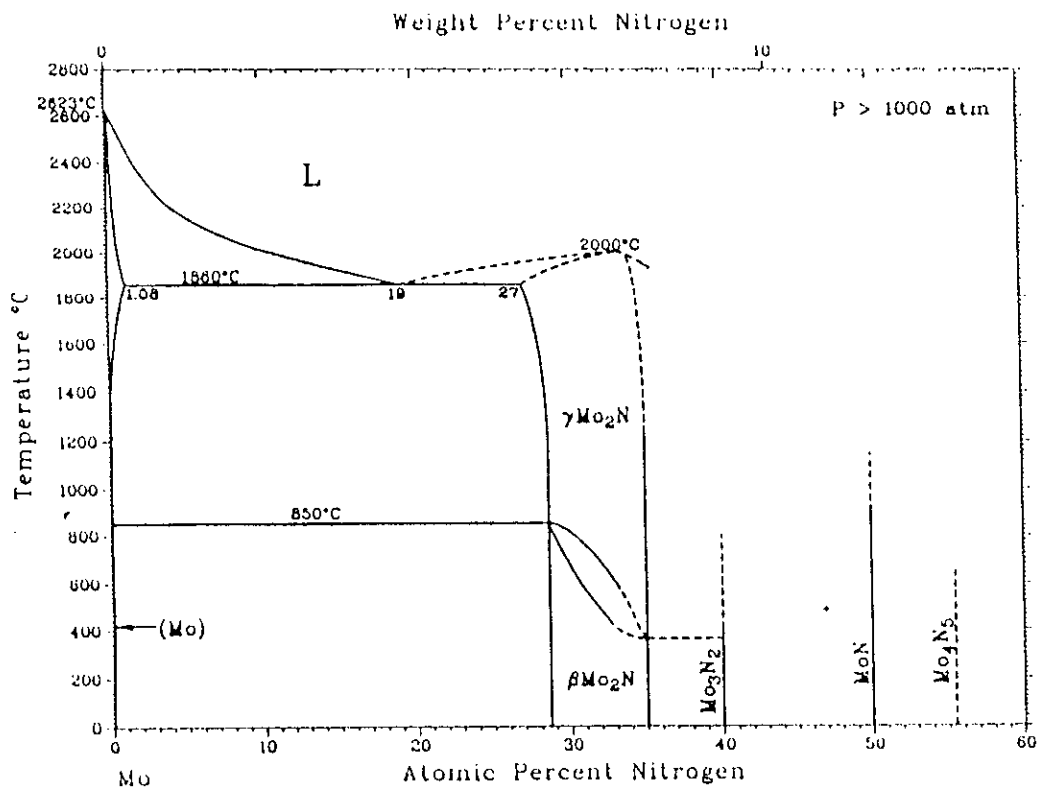


Figure 5. Le diagramme d'équilibre Mo-N.

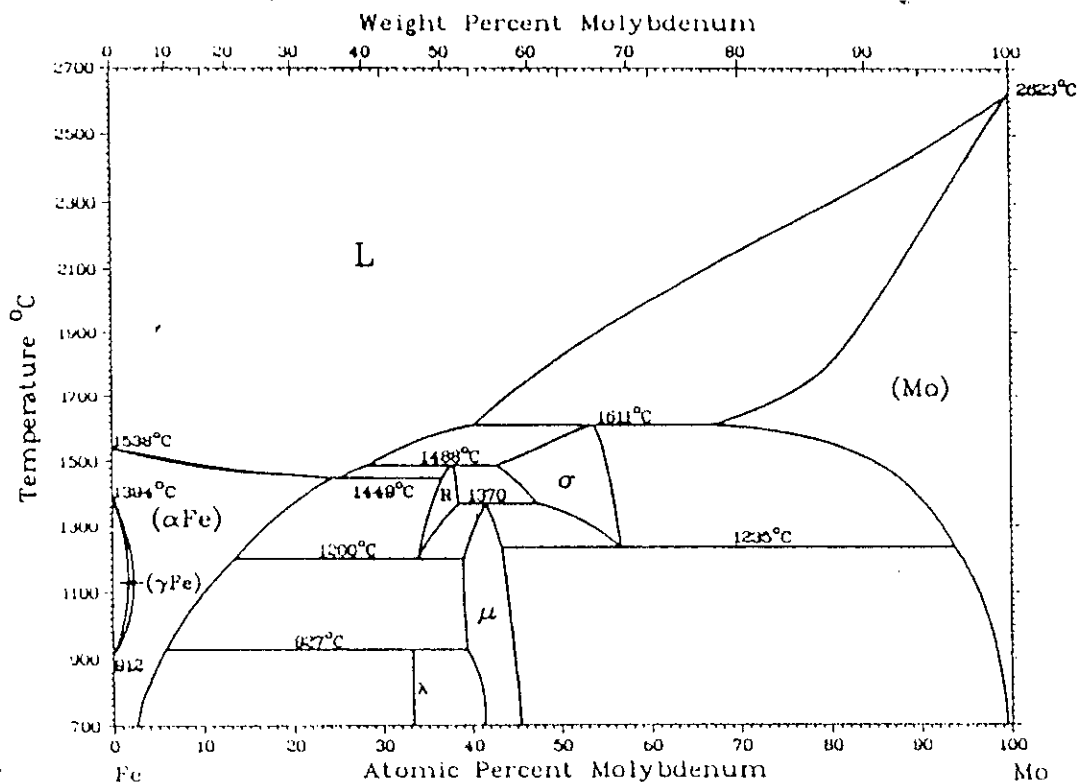


Figure 6. Le diagramme d'équilibre Fe-Mo.

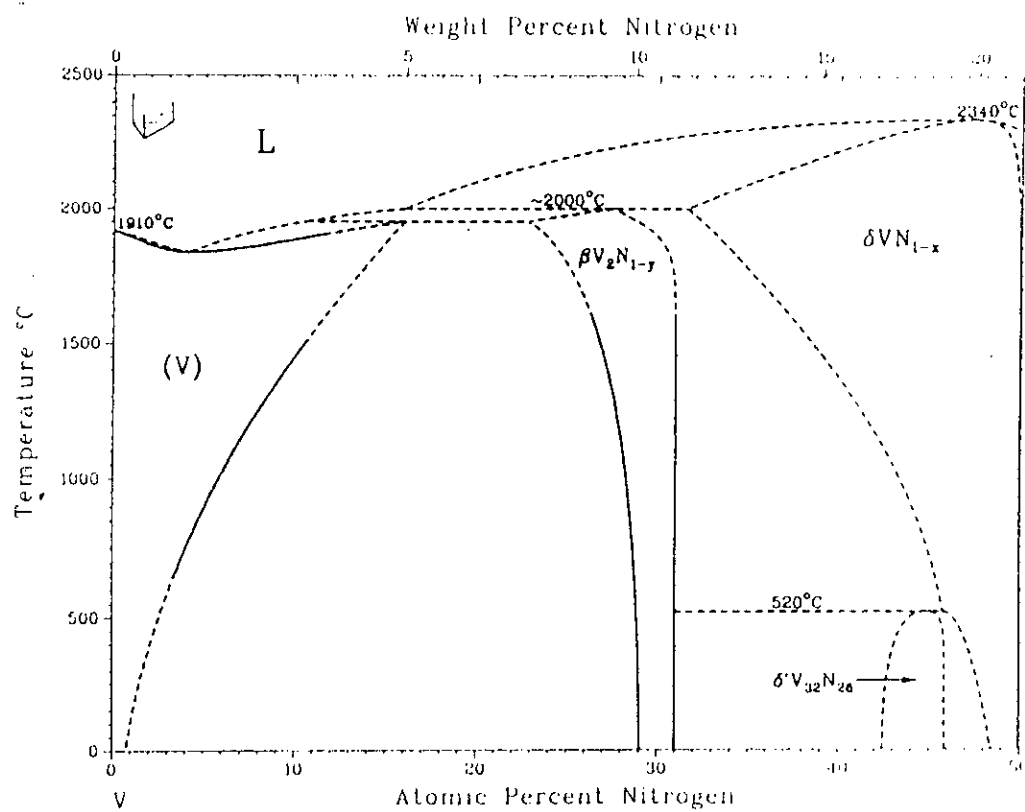


Figure 7. Le diagramme d'équilibre V-N.

ANNEXE 4:

Les valeurs extrêmes des concentrations admises par le modèle de Hillert:

Rappelons les définitions allouées par Hillert aux fractions de sites:

$$\begin{cases} Y_{Fe} = \frac{X_{Fe}}{1-X_N} \\ Y_M = \frac{X_M}{1-X_N} \\ Y_N = \frac{a}{c} \frac{X_N}{1-X_N} \end{cases} \quad (1)$$

où X_{Fe} , X_N et X_M , sont respectivement les fractions molaires du fer, de l'azote et de l'élément d'alliage M, a et c sont les coefficients stoechiométriques du composé $(Fe,M)_a N_c$.

Les fractions molaires de ces éléments sont reliées à leurs fractions massiques correspondantes par les équations suivantes:

$$\begin{cases} X_{Fe} = \frac{w_{Fe}}{M_{Fe}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{w_{Fe}}{M_{Fe}} + \frac{w_M}{M_M} + \frac{w_N}{M_N}\right)} \\ X_M = \frac{w_M}{M_M} \cdot \frac{1}{\left(\frac{w_{Fe}}{M_{Fe}} + \frac{w_M}{M_M} + \frac{w_N}{M_N}\right)} \\ X_N = \frac{w_N}{M_N} \cdot \frac{1}{\left(\frac{w_{Fe}}{M_{Fe}} + \frac{w_M}{M_M} + \frac{w_N}{M_N}\right)} \end{cases} \quad (2) \quad \text{Avec } \sum Xi = 1 \text{ et } \sum Wi = 1$$

où les Wi désignent la fraction massique de l'élément (i) et M_i sa masse molaire. Or la fraction des sites vacants (Y_{va}) est définie par:

$$Y_{va} = 1 - Y_N$$

Pour que Y_{va} soit définie il faut que Y_N soit inférieure à 1.

D'après (1) ceci impliquerait:

$$\frac{a}{c} \frac{X_N}{1-X_N} \leq 1 \Rightarrow \frac{X_N}{1-X_N} \leq \frac{c}{a} \Rightarrow \frac{1-X_N}{X_N} \geq \frac{a}{c} \Rightarrow X_N \leq \frac{c}{a+c}$$

En remplaçant la fraction molaire de l'azote par son expression (2) on obtient:

$$\frac{w_N}{M_N} \cdot \frac{1}{\left(\frac{w_{Fe}}{M_{Fe}} + \frac{w_M}{M_M} + \frac{w_N}{M_N}\right)} \leq \frac{c}{a+c} \quad (3)$$

Pour réduire le nombre de variables remplaçons W_{Fe} par $(1-W_M-W_N)$.

Le résultat s'écrit:

$$\frac{w_N}{M_N} \cdot \frac{1}{\left[\frac{1}{M_{Fe}} + W_M \left(\frac{1}{M_M} - \frac{1}{M_{Fe}}\right) + W_N \left(\frac{1}{M_N} - \frac{1}{M_{Fe}}\right)\right]} \leq \frac{c}{a+c} \quad (4)$$

Les valeurs de W_N et W_M admises doivent donc vérifier l'équation (4).

La valeur la plus basse du rapport $c/(a+c)$ correspond aux coefficients de la phase gamma prime c.à.d $a = 4$ et $c = 1$.

En remplaçant les masses molaires des éléments par leurs valeurs on obtient:

$$0.071 \cdot W_N / 0.0179 + 0.001326 \cdot W_{Cr} + 0.05347 \cdot W_N \leq 0.2 \quad (5) \quad \text{Pour le système Fe-Cr.}$$

$$0.071 \cdot W_N / 0.0179 + 0.00172 \cdot W_V + 0.05347 \cdot W_N \leq 0.2 \quad (6) \quad \text{Pour le système Fe-V.}$$

$$\frac{0.071.W_N}{0.0179 - 0.00748.W_{Mo} + 0.05347.W_N} \leq 0.2 \quad (7) \quad \text{Pour le système Fe-Mo.}$$

Avec $M_{Fe} = 55.847$; $M_{Mo} = 95.94$; $M_N = 14.01$; $M_V = 50.94$; $M_{Cr} = 51.996$.
(5, 6, 7) sont équivalentes à:

$$\begin{aligned} W_N &\leq 4.2 \cdot 10^{-3} W_{Cr} + 5.93 \cdot 10^{-3}. \\ W_N &\leq 5.7 \cdot 10^{-3} W_V + 5.93 \cdot 10^{-3}. \\ W_N &\leq -2.5 \cdot 10^{-2} W_{Mo} + 5.93 \cdot 10^{-2}. \end{aligned} \quad (8)$$

Afin de mieux voir cette dépendance nous avons représenté les W_N en fonction des W_M par les trois équations notées (8). Le résultat est montré aux figures 1,2,3. Les valeurs admises de W_N et W_M sont celles de l'aire représenté en fond achuré.

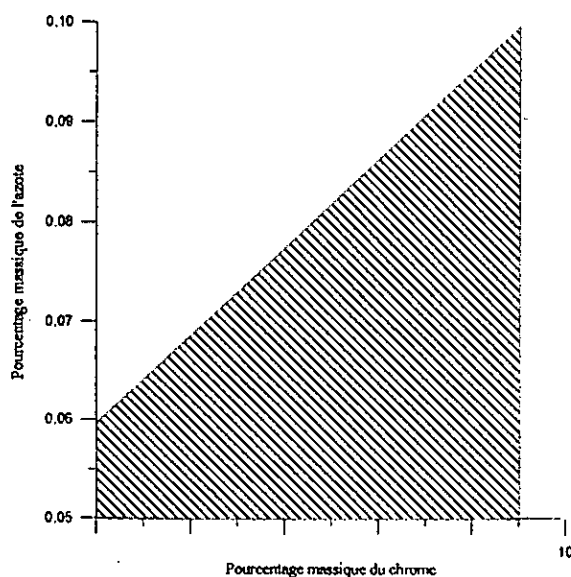


Figure 1. Cas du Fe-Cr-N.

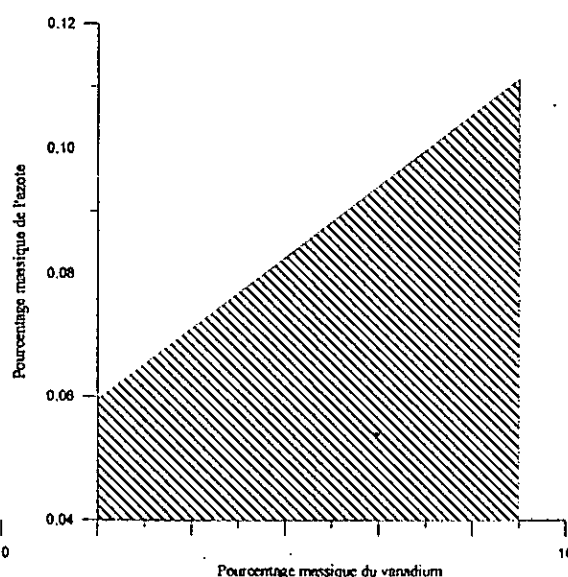


Figure 2. Cas du Fe-V-N.

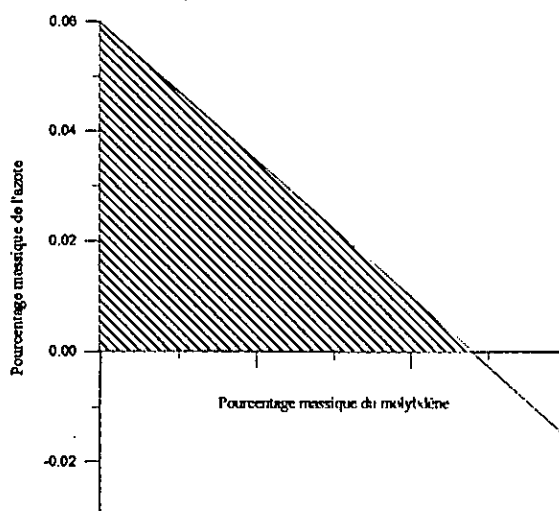


Figure 3. Cas du Fe-Mo-N.

Figure 1,2,3. Domaine des concentrations admises par le modèle de Hillert.

ANNEXE 5:

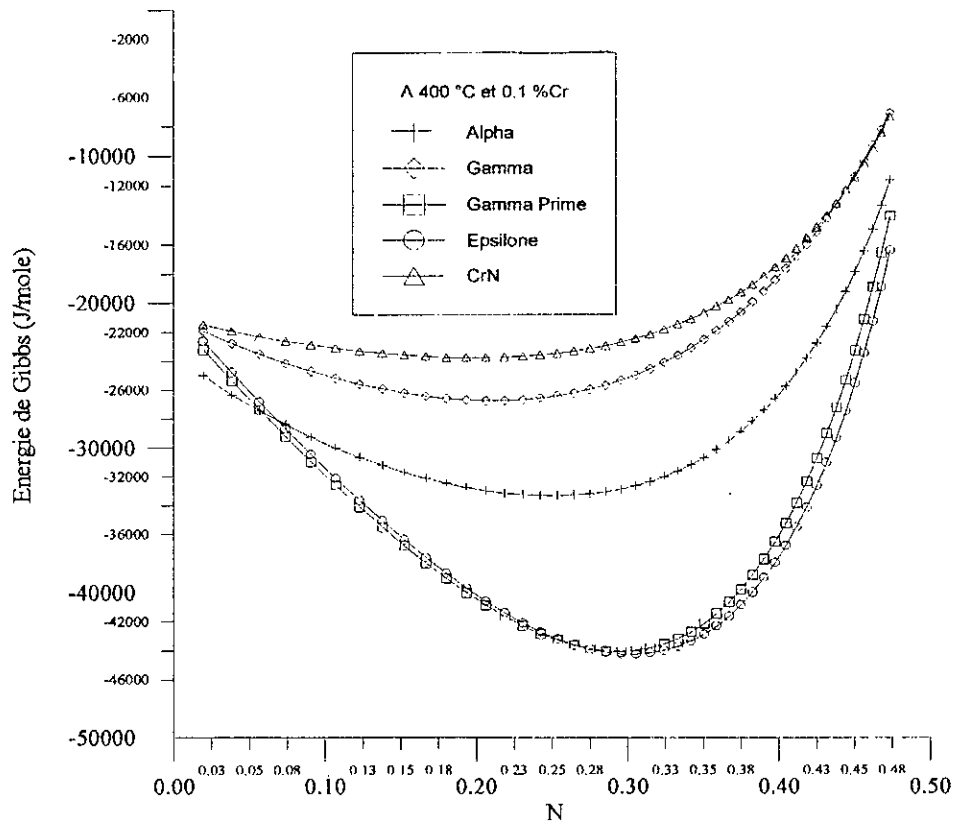
Tracés des énergies de Gibbs en fonction de la concentration d'azote dans le cas du Fe-Cr.

Figure 1. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 0.1% de chrome à 400°C.

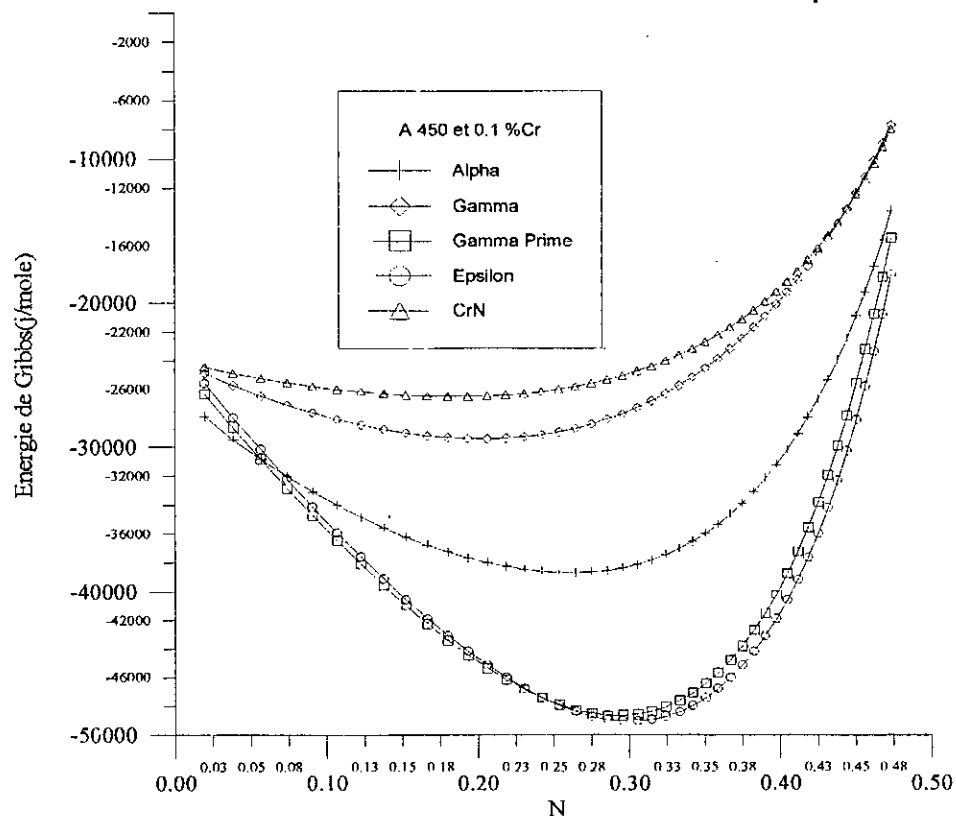


Figure 2. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 0.1% de chrome à 450°C.

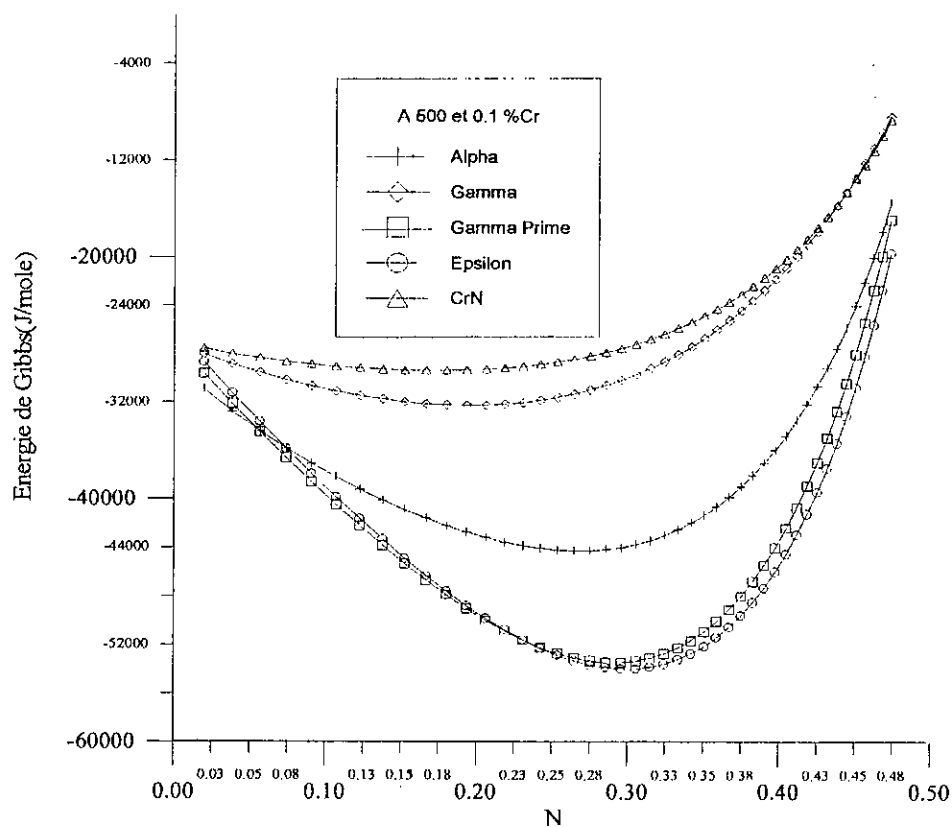


Figure 3. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 0.1% de chrome à 500°C.

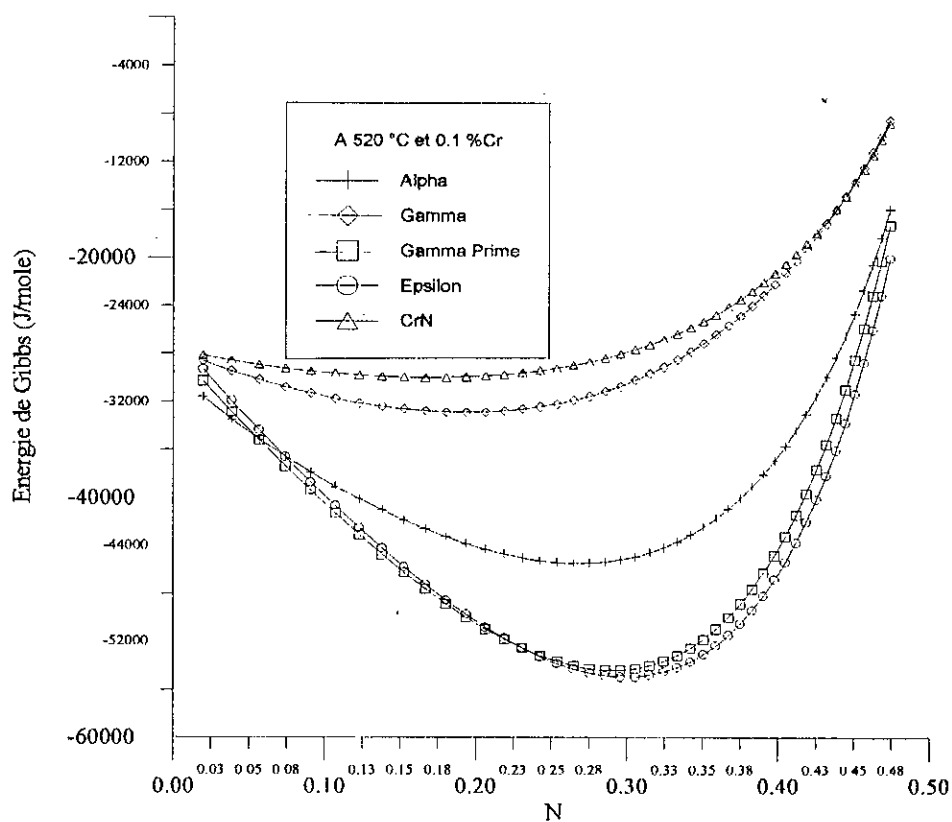


Figure 4. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 0.1% de chrome à 520°C.

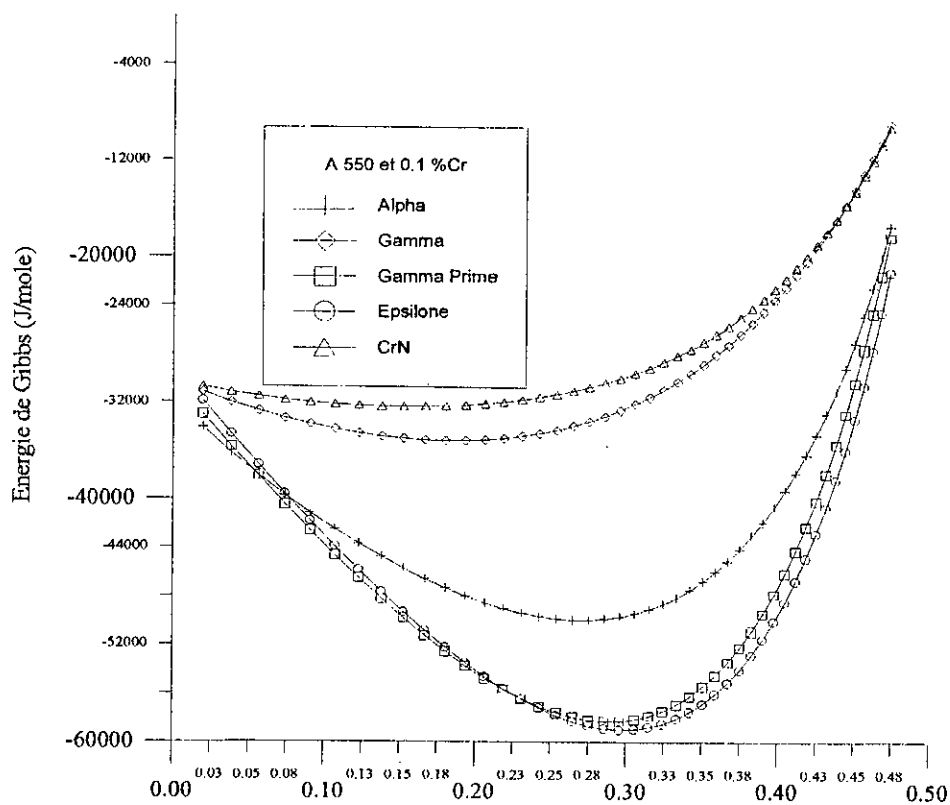


Figure 5. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 0.1% de chrome à 550°C.

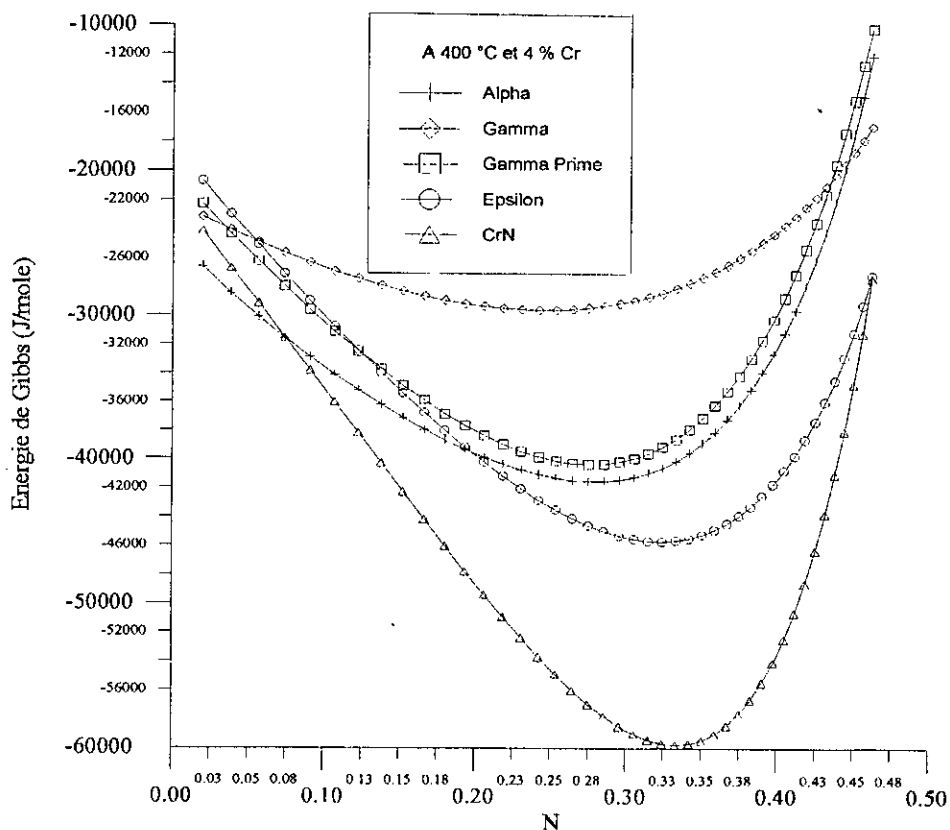


Figure 6. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 4% de chrome à 400°C.

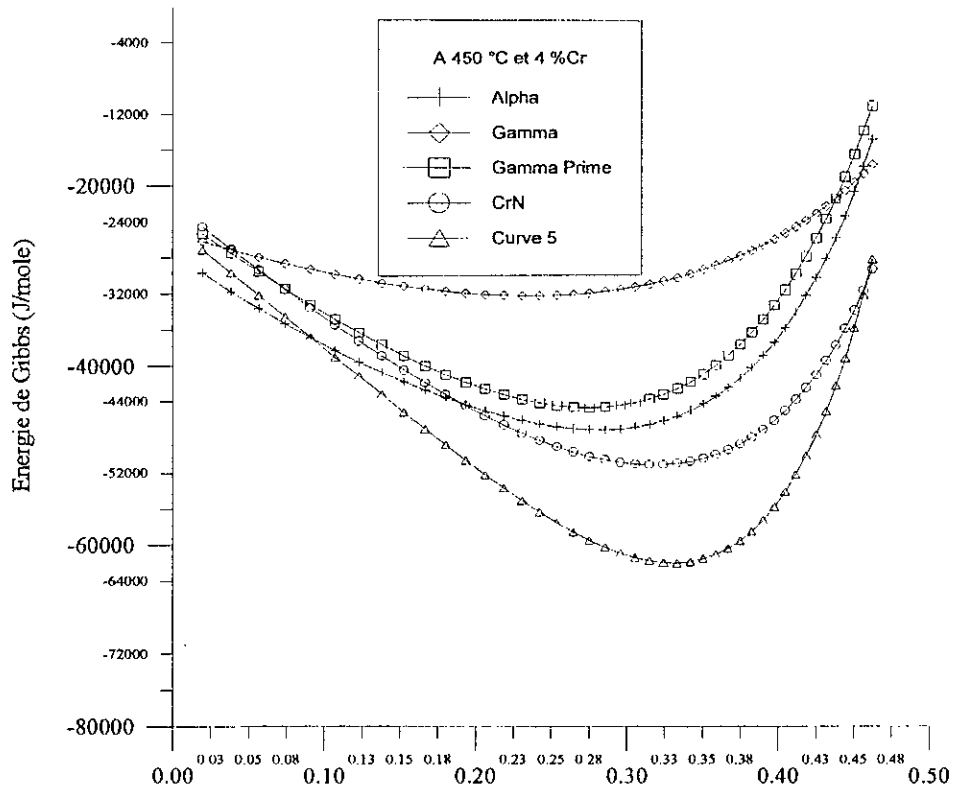


Figure 7. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 4% de chrome à 450°C.

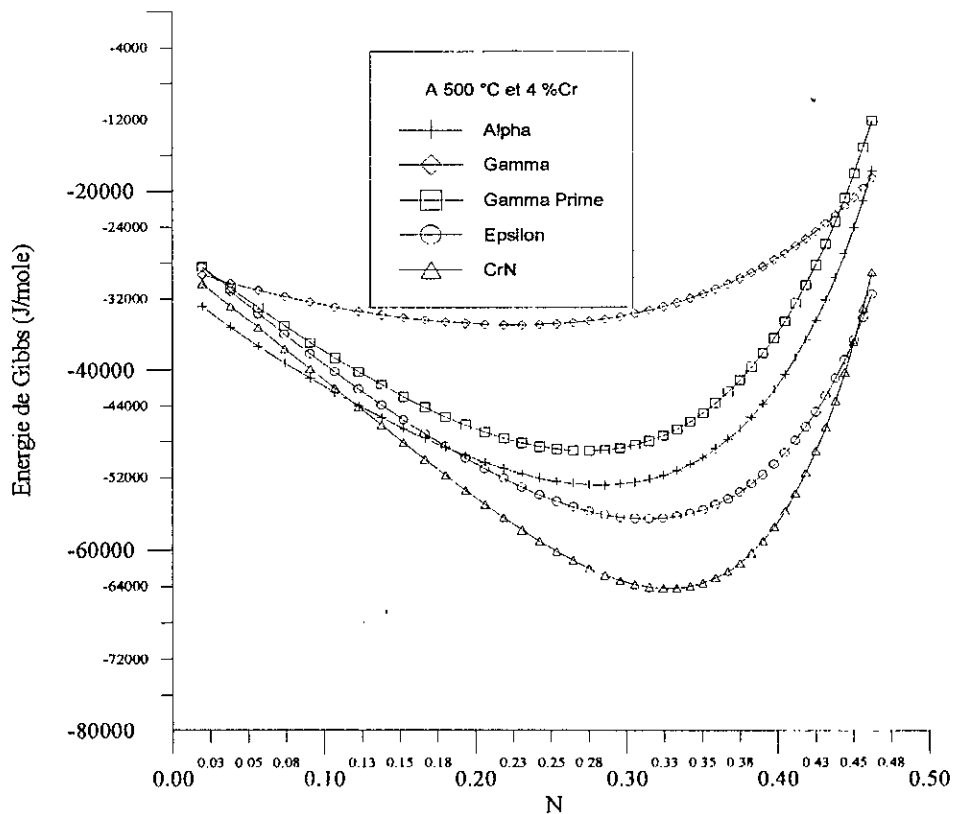


Figure 8. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 4% de chrome à 500°C.

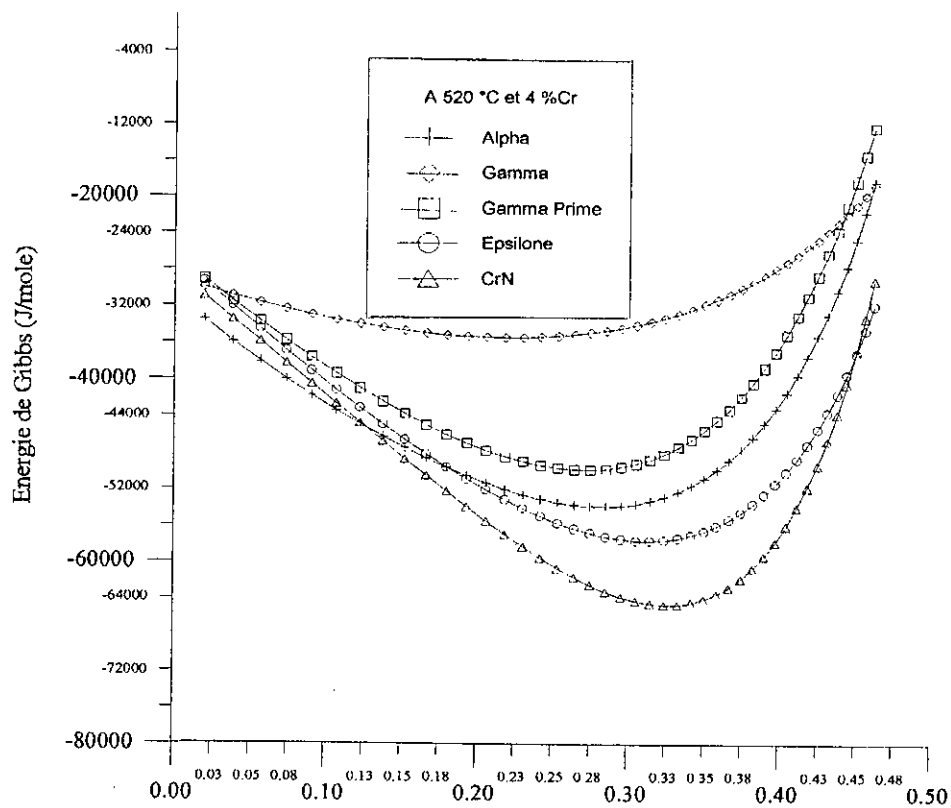


Figure 9. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 4% de chrome à 520°C.

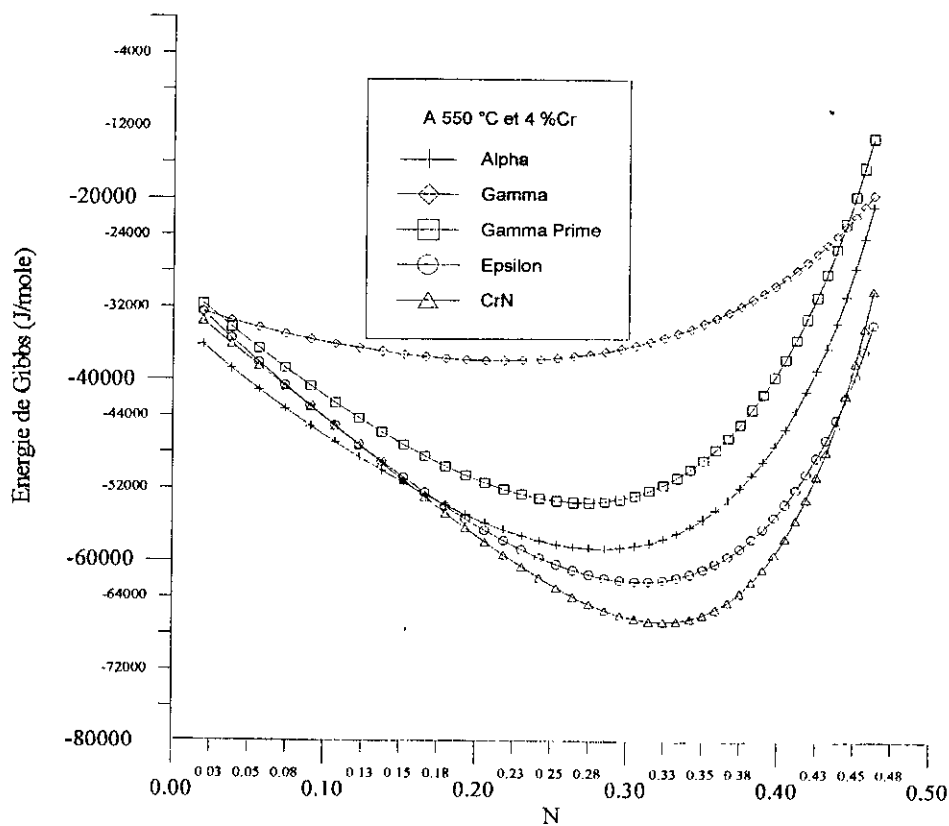


Figure 10. Diagramme d'énergie de Gibbs pour 4% de chrome à 550°C.

Références bibliographiques

- [1] **ALODINI**. « La nitruration des aciers ». Surface N°150, P 32-36,(1982).
- [2] **A. FRY**. « The theory and practice of nitrogen case hardening », Journal of iron and steel institute N°1, (1932).
- [3] **L.BARRALIER**. Thèse, E.N.S.A.M.(France). (1984).
- [4] **M.A.CISNEROS GUERRERO**. Thèse I.N.P.(France). (1984).
- [5] **M.E.DJEGHLAL & M.BOUABDALLAH**. « Etude du comportement des aciers C-V-D nitrurés ». communication privée. (1995).
- [6] **M.CONFENTE**. Thèse, Nancy I. (France). (1976).
- [7] **C.LEROY**. Thèse, Nancy I. (France). (1983).
- [8] **J.PHILIBERT**. « Diffusion et transport de matière dans les solides ». (1992).
- [9] **J.METTEMELJER**. « Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pur iron ». Metallurgical and materials transactions. V26A, P 57-74, (1995).
- [10] **L.TORCHANE**. « Control of iron nitride layers-growth kinetic in the binary Fe-N system ». Metallurgical and materials transactions. V27A, P 1823-1835. (1996).
- [11] **A.JOUAN**. « Mesures quantitatives des couches de combinaisons formées par nitruration ». C.E.S. (1990).
- [12] **M.KEDDAM**. Thèse, E.N.P, (Alger). (1995).
- [13] **J.W. CHRISTIAN**. « The theory of transformations in metals and alloys ». t 1. (1975).
- [14] **P.MERLE**. « Précipitation structurale et durcissement associé ». Traitement thermique. N° 216. P 31-40 (1988).
- [15] **M.F.ASHBY**. « Matériaux », t1. Dunod. (1996)
- [16] **S.MRIDA**. « Characterization of nitrided 3% chromium steel ». Metal science. Vol16, P 398-404. (1982).
- [17] **J.H.DRIVER**. « The electron and field ion metallography of zones in nitrided Fe-Mo alloys ». Acta metallurgica. V21, P 1139-1149. (1973).
- [18] **B.MORTIMER**. « Precipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium ». Scandinavian Journal of Metallurgy. N°1, P 203-209. (1972).
- [19] **M.POPE**. « Nitride precipitation in ferritic iron -vanadium alloys ». Scandinavian Journal of Metallurgy. N° 2, P 29-34. (1973).
- [20] **B.JONSSON-HOLMQVIST**. « The nitride hardening of ferritic iron-manganese and Iron-Manganese-Silicium alloys ». Scandinavian Journal of Metallurgy. N° 2, P 35-38. (1973).
- [21] **A.ROOS**. « Précis de métallurgie appliquée ». Technique et Documentation. (1982).
- [22] **A.JOUAN**. « Aspect des surfaces frottantes suivant les modes de dégradation et d'usure ». Traitement thermique. N° 208, P 87-96. (1987).
- [23] **H.A.WRIEDT**. « The Fe-N(iron-nitrogen) system ». Bulletin of Alloy Phase Diagrams. Vol.8, N° 4, P 355-376. (1987).
- [24] **O.N.CARLSON**. « The vanadium-nitrogen system ». (a review) Metallurgical Transactions. Vol 17A, P 1647-1656. (1986).

- [25] **J.BARRALIS**. « Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées ». Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie. Dec, P 629-642. (1987).
- [26] **EREMA**. « Guide pratique du four à induction ». EREMA.
- [27] **J.P.EBERHART**. « Analyse structurale et chimique des matériaux ». Dunod (1989).
- [28] **MM.L.CASTEX**. « Publications scientifiques et techniques ». E.N.S.A.M (France). (1982).
- [29] **Yu.M.LAKHTIN**. « Structure and properties of nitrated binary Fe-Al, Fe-V, Fe-Ti alloys ». Chimicothermal treatment. Translated from Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov, N°1, P 2-7. (1977).
- [30] **Ö.E.ATASOY**. « The effect of the nitrogen potential on the coarsening kinetics of VN precipitates ». Metallurgical transactions A. Vol 14A, P 379-384. (1983).
- [31] **M.HILLERT**. « The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts ». Acta Chemica Scandinavica. N° 10, P 3618-3626. (1970).
- [32] **P.PAPON**. « Thermodynamique des états de la matière ». Hermann. (1990).
- [33] **O.F.DEVEREUX**. « Topics in Metallurgical thermodynamics ». Robert E. Krieger Publishing Company. (1989).
- [34] **M.HILLERT & M.JARL**. « A model for alloying effects in ferromagnetic metals ». Calphad. Vol 2, N° 3, P 227-238. (1978).
- [35] **H. OHTANI**. « A Thermodynamic assessment of the Fe-V-N system ». CALPHAD. Vol. 15, N° 1, P 25-35. (1991).
- [36] **K.FRISK**. « A thermodynamic evaluation of the Cr-Fe-N system ». Metallurgical Transactions A. Vol 21A. P 2477-2488. (1990).
- [37] **S.HERTZMAN. M.JARL**. « A thermodynamic analysis of the Fe-Cr-N system ». Metallurgical Transactions A. Vol 18A, P 1745-1752. (1987).
- [38] **K.FRISK**. « A thermodynamic evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems ». Calphad. Vol 15, P 79-106. (1991).
- [39] **K.FRISK**. « An experimental and theoretical study of the phase equilibria in the Fe-Mo-Ni system ». Metallurgical Transactions A. Vol 23A, P 639-649. (1992).
- [40] **K.FRISK**. « A study of the thermodynamic properties of the Cr-Fe-Mo-N ». Thèse, R.I.T(Suede). (1990).
- [41] **A. FERNANDEZ GUILERMET**. « Thermodynamic properties of Ni nitrides and phase stability in the Ni-N system ». International Journal of thermophysics. Vol 12, N°2, P417-431. (1991).
- [42] **H.WADA**. « Thermodynamics of the Fe-Mo-C system at 985K ». Metallurgical Transactions A. Vol17A, P391-398. (1986).
- [43] **A. FERNANDEZ GUILLERMET**. « The Fe-Mo (Iron-Molybdenum) system ». Bulletin of Alloy phase Diagrams. Vol 3, N°3, P359-367. (1982).
- [44] « Binary Alloy Phase Diagram ». 82-84-87-89-1990.