

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Ecole nationale polytechnique
Département de Métallurgie



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
 BIBLIOTHEQUE — المكتبة
 Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
 Ecole Nationale Polytechnique

THESE DE MAGISTER

Thème

*Etude des phénomènes de diffusion et
 précipitation et évaluations thermodynamique lors
 de la nitruration gazeuse des alliages synthétiques
 binaires ferreux*

Proposé et dirigé par :
 M.E DJEGHLAL

étudié par :
 HADJADJ Rachid

JURY

<i>SALHI Assaid Maitre de conférence ENP</i>	<i>Président</i>
<i>DJEGHLAL Mohamed Elamine Chargé de Cours ENP</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>BOUABDALLAH Mabrouk Maitre de conférence ENP</i>	<i>Examineur</i>
<i>AHMED ZAID Toudert Maitre de conférence ENP</i>	<i>Examineur</i>
<i>ABADLI Kamel chargé de cours ENO</i>	<i>Examineur</i>
<i>KEDDAM Mourad Attaché de recherche CRND</i>	<i>Invité</i>

Soutenue le 20 Juin 2001

10, Avenue Pasteur, BP N° 182 El Harrach Alger

يرمي هذا العمل الى دراسة آلية انتشار الأزوت أثناء التتردة الغازية للحديد النقي والخلائط المعدنية الثنائية Fe-V و Fe-Mo, Fe-Cr وذلك للوصول الى دراسة السبائك CDV. لهذا الغرض قمنا بتطبيق نموذج متعلق بالديناميك الحرارية من أجل دراسة توازن الاطوار المشكلتة وقد قمنا بتطبيق نموذج آخر متعلق بنمو طبقات من تتردات الحديد قصد تعيين تأثير العوامل الرئيسية للتتردة (زمن و درجة حرارة التتردة و كذا التركيز السطحي للأزوت) على ظاهرة الأنتشار. هذا النموذج قد قوم بالنتائج التجريبية الواردة من القراءات في حالة الحديد النقي و بنتائجنا في حالة الخلائط المعدنية الثنائية. قد أنهينا هذا العمل باستعمال تقنيات الفحص منها المجهر الضوئي و المجهر الألكتروني يايها الأجهادات المتباكية.

Abstract

This study has for principal subject the study of nitrogen diffusion kinetic during gaseous nitriding of pure iron and the Fe-Cr, Fe-Mo and Fe-V ferritic alloys in order to study the CVD alloys.

For this reason, we have applied a thermodynamical model to study the stability of formed phases.

An other model is applied to study the layers growth in order to specify the influence of the primary parameters of nitriding (time and temperature of nitriding and nitrogen superficial content) on diffusion phenomenon. Two models are applied, the first to the pure iron and the second to the binary alloys. Those models are confirmed by experimental results found in literature and our results.

Finally, we have finish our study by using experimental investigation means such as optical microscopy, scanning electronic microscopy, phase and residual stress analysis.

Résumé

Notre étude a pour objectif principal l'étude de la cinétique de diffusion de l'azote au cours de la nitruration gazeuse du fer pur et des alliages binaires Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V.

Pour cette raison, nous avons appliqué un modèle thermodynamique dans le but d'étudier la stabilité des phases susceptibles de se former.

Un autre modèle de diffusion est appliqué pour l'étude de la croissance des couches de nitrures en vue de préciser l'influence des paramètres fondamentaux de la nitruration à savoir le temps et la température de traitement et la concentration superficielle d'azote sur le phénomène de diffusion. Deux modèles ont été appliqués à ce sujet, le premier pour le fer pur et le deuxième pour les alliages binaires. Ces modèles ont été validés par les résultats de nos expériences et ceux tirés des différentes références.

Enfin, nous avons clôturé notre étude par l'utilisation de certains moyens d'investigations expérimentales tels que la M.O, le MEB suivis par l'analyse de la microdureté et des contraintes résiduelles.

Mots clés

Traitement de surface - Nitruration gazeuse - Couche de combinaison - Couche de diffusion - Modèles mathématiques - Thermodynamique - Diffusion - système Fe-N - Système Fe-M-N - Contraintes résiduelles - Durcissement.

Sommaire

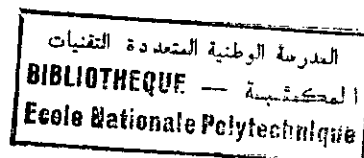
Introduction générale.....	1
Chapitre I Généralités sur la nitruration.....	4
I.1 Principe.....	5
I.2 Procédés de nitruration.....	5
I.3 Nitruration gazeuse.....	7
I.4 La couche nitrurée.....	7
I.5 Morphologie de la couche nitrurée.....	8
I.6 Etude des diagrammes d'équilibre.....	8
I.7 Pénomène de diffusion.....	12
I.7.1 Mécanisme de diffusion de l'azote.....	12
I.7.2 Lois de Fick.....	13
I.7.3 Equations de Darken.....	14
I.8 Modélisation du phénomène de diffusion dans les aciers.....	14
I.8.1 Introduction.....	14
I.8.2 Insuffisance des lois de Fick.....	14
I.9 Théorie phénoménologique de la diffusion.....	16
I.9.1 Application des équations phénoménologiques aux systèmes ternaires.....	17
I.9.2 Application des équations de diffusion à l'étude de la nitruration dans un système ternaire.....	18
I.10 Phénomène de durcissement.....	19
I.10.1 Formation des zones GP.....	20
I.10.2 Précipités intermédiaires et d'équilibres.....	21
I.11 Généralités sur les contraintes résiduelles.....	22
I.11.1 Contraintes résiduelles.....	22
I.11.2 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration.....	22
Chapitre II Aspect thermodynamique de la nitruration.....	23
II.1 Introduction.....	24
II.2 Aspect thermodynamique de la nitruration.....	24
II.3 Tracé des diagrammes de phases.....	25
II.3.1 Le Thermocalc.....	26
II.3.2 Calcul d'équilibre et tracé des diagrammes de phases.....	27
II.4 Résultats et interprétations.....	28
Chapitre III Modélisation thermodynamique.....	43
III.1 Introduction.....	44
III.2 Modèle des solutions régulières.....	44
III.3 Calcul des différentes énergies.....	46
III.3.1 Energie de Gibbs de l'état de référence.....	46
III.3.2 Energie de mélange idéal et énergie d'excès.....	46
III.3.3 Energie de la contribution magnétique.....	47
III.3.4 Energie de Gibbs totale.....	47
III.4 Implémentation du modèle sur ordinateur.....	47
III.5 Evaluation des systèmes ternaires Fe-M-N.....	48
III.5.1 Système Fe-Cr-N.....	48
III.6 Algorithme de calcul.....	49
III.7 Résultats et interprétations.....	51
III.7.1 Système Fe-Cr-N.....	51
III.7.2 Système Fe-Mo-N.....	58

III.7.3 Système Fe-V-N.....	63
III.8 Conclusion.....	67
Chapitre IV Modélisation du phénomène de diffusion.....	68
IV.1 Introduction.....	69
IV.2 Nitruration du fer pur.....	69
IV.2.1 Introduction.....	69
IV.2.2 Présentation du modèle dans le cas du fer pur.....	70
IV.2.3 Conditions d'application du modèle dans le cas du fer pur.....	71
IV.2.4 Expression des profils de concentration.....	72
IV.2.5 Présentation du modèle pour le fer pur.....	74
IV.2.6 Résultats et interprétations.....	78
IV.2.6.1 Evolutions des épaisseurs des couches.....	78
IV.2.6.2 Evolution du gain de masse de l'échantillon.....	79
IV.2.6.3 Evolution de la concentration en azote en profondeur.....	82
IV.2.6.4 Cinétique de croissance des couches ϵ et γ'	84
IV.2.7 Comparaison en les modèles analytiques et numériques et l'expérience.....	90
IV.2.8 Conclusion.....	92
IV.3 Nitruration des alliages synthétiques binaires ferreux.....	93
IV.3.1 Introduction.....	93
IV.3.2 Le modèle.....	93
IV.3.2.1 Calcul du flux superficiel d'azote.....	94
IV.3.2.2 Gain massique en azote.....	94
IV.3.3 Simulation de la diffusion.....	95
IV.3.3.1 Méthode des différences finies.....	95
IV.3.4 Modélisation de la précipitation des nitrures.....	96
IV.3.5 Présentation des résultats.....	97
IV.3.6 Interprétations.....	101
IV.3.7 Conclusion.....	103
Chapitre V Etude expérimentale.....	104
V.1 Introduction.....	105
V.2 Elaboration des alliages synthétiques.....	105
V.3 Traitements thermiques et nitrurations.....	105
V.3.1 Conditions de nitruration.....	105
V.3.2 Matériaux étudiés.....	106
V.4 Techniques d'études et d'observations.....	107
V.4.1 Microscopie optique.....	107
V.4.2 Microscopie électronique à balayage.....	107
V.4.3 Mesure de la microdureté.....	107
V.4.4 Théorie de la diffraction des rayons X.....	107
V.5 Résultats et interprétations.....	108
V.5.1 Microstructure.....	108
V.5.2 Allure des profils de la microdureté.....	115
V.5.3 Profils des contraintes résiduelles.....	117
V.6 Conclusion.....	123
Conclusion générale.....	124
Références bibliographiques.....	128
Annexe.....	132

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

Générale



Introduction générale

Pour améliorer la résistance à la fatigue et les propriétés tribologiques et la tenue à corrosion des pièces métalliques, on a souvent recours aux traitements de surface.

La technologie des surfaces s'est affirmée alors que progressaient parallèlement d'une part la connaissance des propriétés de surfaces grâce au développement de méthodes d'investigation puissantes, et d'autre part, la mise en évidence de relations entre les caractéristiques superficielles et les propriétés d'emploi des matériaux (tenue à l'usure, adhésion, résistance à la corrosion, etc.). Dans ce domaine, la nitruration occupe une place très importante dans les traitements superficiels industriellement usuels. Son application aux aciers CVD est de loin la plus prépondérante, néanmoins sa maîtrise nécessite une connaissance avertie de l'effet de chaque élément d'addition, une analyse profonde des phénomènes et processus métallurgiques observés et une optimisation adéquate des conditions opératoires.

La nitruration est un traitement superficiel thermo-chimique par lequel on cherche à durcir les pièces et à les mettre en précontraintes de compression en accroissant la teneur en azote des couches superficielles.

C'est donc un traitement thermo-chimique superficiel de durcissement. Le durcissement est obtenu par un maintien à des températures avoisinant 500°C dans une atmosphère capable de céder l'azote.

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

L'azote pénètre par diffusion mais il peut soit se déposer dans les emplacements interstitiels, soit former des nitrures avec le fer ou autres éléments d'alliage (Cr, Mo, V, Ti, Al) soit être déposé sur des carbures de fer ou autres éléments d'alliage déjà préexistants et former des carbonitrures.

Il apparaît donc que le rôle des éléments d'ajout est important et il est intéressant d'en étudier leur influence.

Une des caractéristiques essentielles de la nitruration est d'obtenir directement les propriétés d'emploi des pièces nitrurées sans qu'il soit

nécessaire de réaliser un durcissement ultérieur par trempe, donc de faibles déformations engendrées par ce traitement d'où son succès.

Toutefois et bien que des progrès très importants aient été accomplis au cours de ces vingt dernières années, ce procédé reste technologiquement complexe.

Dans cette étude, nous nous limitons à la modélisation de la croissance des couches de nitrures, à l'étude de la stabilité des phases et ensuite confronter les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux et ceux calculés par le Thermocalc. Pour cela, nous avons suivi le plan de travail suivant :

- Le premier chapitre consacré à une étude bibliographique pour la compréhension du traitement de nitruration et les différents mécanismes accompagnant ce traitement ;
- Dans le deuxième chapitre, nous allons présenter le modèle thermodynamique de la stabilité des phases d'HILLERT basé sur deux sous réseaux afin de calculer l'énergie de Gibbs des différentes phases présentes dans le système étudié pour pouvoir ensuite connaître les phases qui seront susceptibles de se former lors d'un traitement de nitruration connaissant les conditions de traitement ;
- En troisième chapitre, nous allons présenter les différents modèles de diffusion appliqués au fer pur et aux alliages binaires Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V dans le but d'optimiser les paramètres de nitruration qui sont la température, le temps et la concentration superficielle en azote ;
- Dans le quatrième chapitre, une étude expérimentale sur les alliages binaires ferreux est présentée pour pouvoir comparer les résultats de la modélisation avec ceux de des expériences. Une caractérisation microstructurale à été faite dans le but de relier la microstructure d'une pièce nitrurée avec son comportement ;
- Enfin, une conclusion générale et une interprétation terminent cette étude.

CHAPITRE I

Généralités sur la nitruration

I. Généralités sur la nitruration

I.1 Principe

La nitruration est un traitement thermo-chimique superficiel de durcissement, obtenu par enrichissement en azote des zones superficielles de l'acier. Elle concerne aussi d'autres alliages comme les fontes, les alliages de titane et certains alliages d'aluminium.

L'introduction de l'azote a lieu à des températures telles que l'acier est à l'état ferritique et non à l'état austénitique comme le cas de la cémentation par le carbone, dans le but de faire apparaître des nitrures très durs en surface.

Les aciers de nitruration sont à teneur en carbone moyenne (0.3 à 0.4 %C en général) et contiennent des éléments nitrurigènes tels que Cr, Al, V, et Mo^[1]. La nitruration est généralement effectuée sur des aciers à l'état trempé et revenu entre 550 et 680°C, domaine de températures situé au-dessus du domaine de nitruration ^[2, 3]. Le choix de cet intervalle de températures de revenu garantit la stabilité du cœur de la pièce au cours de la nitruration car le traitement de nitruration est effectué le plus souvent entre 500 et 570°C. Donc, la température de revenu est supérieure à celle de nitruration, il n'y a ainsi pas d'évolution de la structure durant le traitement de nitruration.

I.2 Procédés de nitruration

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

- Nitruration solide (poudre)
- Nitruration liquide en bain de sels
- Nitruration gazeuse par dissociation d'ammoniac gazeux
- Nitruration ionique par dissociation d'azote dans un plasma.

Les nitrurations par voies ionique et gazeuse sont les plus souvent utilisées. Elles donnent des résultats reproductibles industriellement, tout en permettant un pilotage automatique des installations.

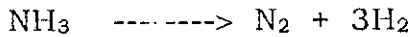
Ces quatre procédés sont résumés dans le tableau II.1 en spécifiant les agents nitrurant, la gamme de températures utilisées, les durées de traitements ainsi que les avantages et inconvénients de chaque procédé.

PROCEDES	AGENTS NITRURANTS	T (°C)	t (H)	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Nitruration solide	Cyanamide Calcique + activateur	470 à 570	1 à 25	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité • Sécurité 	<ul style="list-style-type: none"> • Petites pièces • Peu mécanisable
Nitruration liquide	Cyanures Cyanates	570	1 à 5	<ul style="list-style-type: none"> • Traitements courts, peu onéreux. • Simplicité. • Mise en œuvre facile, économique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pollution • Peu mécanisable • Température de traitement fixe. • Nettoyage des pièces après traitement.
Nitruration Ionique	Ammoniac Azote Azote + méthane	350 à 600	0.2 5 à 40	<ul style="list-style-type: none"> • Faible consommation d'énergie. • Propreté. • Automatisation possible. • Bonne maîtrise de la nature de la couche superficielle. 	<ul style="list-style-type: none"> • Matériel et traitement onéreux • Faibles charges • Nitruration de pièce à géométrie complexes.
Nitruration gazeuse	Ammoniac Ammoniac + gaz	510 à 570	10 à 10 0	<ul style="list-style-type: none"> • Grandes pièces. • Simplicité de mise en œuvre. • Traitement peu onéreux. 	<ul style="list-style-type: none"> • Traitement long. • Gaz toxique. • Consommation de gaz élevée.

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

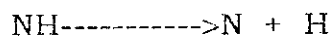
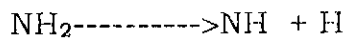
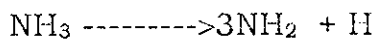
I.3 Nitruration gazeuse

A une température contrôlée précisément (+ ou - 3°C), on injecte du gaz ammoniac en légère suppression dans un four électrique. L'ammoniac est dissocié partiellement [4] selon la réaction:

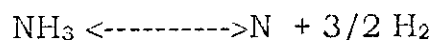


Seule la fraction du gaz non dissociée aura une action nitrurante selon le mécanisme suivant :

au contact de l'acier la molécule de NH_3 subit un craquage catalytique :



Donc on a l'équation d'équilibre suivante :



Une partie de l'azote atomique a contribué à la diffusion vers l'intérieur de la pièce traitée, tandis que l'autre partie forme des molécules N_2 .

I.4 La couche nitrurée

La pénétration de l'azote provoque un changement microstructural responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques des pièces nitrurées. L'épaisseur de la couche nitrurée obtenue est conventionnellement définie comme la zone pour laquelle la dureté est augmentée de 100 points Vickers par rapport au cœur de la pièce^[2] ($\text{HV} = \text{HV}(\text{à cœur}) + 100$).

Suivant le procédé, les conditions de traitement et la composition chimique de l'acier, on peut réaliser les configurations de couches suivantes^[5] :

1. **Couche de combinaison** : couche superficielle, de faible épaisseur variant de 10 à 50 μm . Elle peut être monophasée contenant ϵ ou γ' ou biphasée contenant les deux à la fois.
2. **Couche de diffusion** : elle est sous-jacente à la couche de combinaison ou seule en surface d'épaisseur typique de quelques dixièmes de millimètres.

I.5 Morphologie de la couche nitrurée

La morphologie de la couche nitrurée dépend essentiellement de la concentration superficielle d'azote et du prétraitement de la surface de l'acier. La concentration en azote de la couche nitrurée diminue à partir de la surface au fur et à mesure de la progression en passant des nitrures de fer ξ et γ à la couche de combinaison à la nitroferrite de la couche de diffusion avant de retrouver la composition initiale de l'acier de base. La morphologie d'une couche nitrurée est représentée sur la figure I.1.

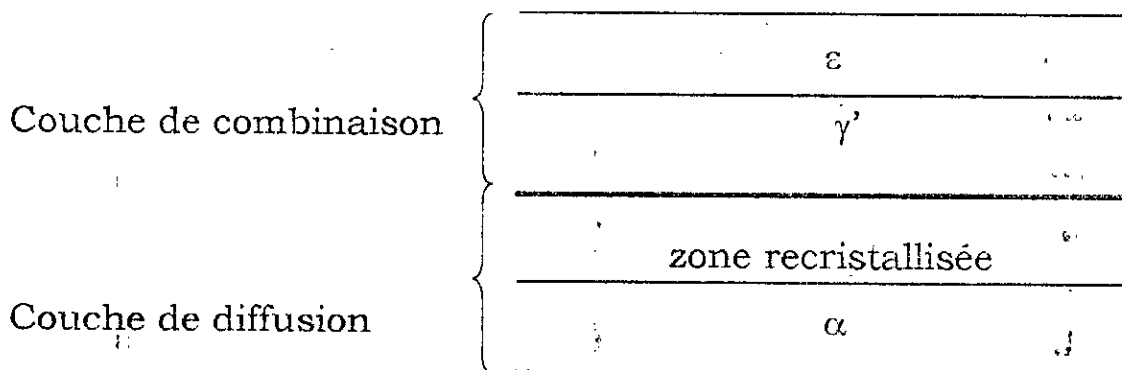


Figure I.1- morphologie d'une couche nitrurée [6]

I.6 Etude des diagrammes d'équilibre

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

La réalisation du traitement de nitruration à des températures comprises entre 450 et 590°C s'interprète facilement en considérant le diagramme d'équilibre binaire Fe-N indiqué sur la figure I.2.

La lecture de ce diagramme montre l'existence de trois domaines monophasés au-dessous de la température palier eutectoïde, de l'austénite γ et du nitrure ξ [2, 7]. Ces différentes phases sont représentées sur la figure I.3.

- a) Une solution solide d'azote dans le fer- α stable jusqu'à 0.08% en poids à 570°C, qui est la base du processus de durcissement ;
- b) 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. A chaque atome de fer correspond un site ;
- c) Le nitrure γ' , de formule Fe_4N stable entre 5.50 et 7.75% d'azote en poids à 570 °C. Il permet d'assurer une protection très efficace des pièces en alliages ferreux contre l'usure et le frottement ;
- d) Le nitrure ϵ de formule $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ stable à partir de 7.35% d'azote en poids. Il est performant que γ' contre l'usure et la corrosion d'aciers ;
- e) Le nitrure ξ cristallise dans le système orthorhombique à faces centrées. Il est de formule chimique Fe_2N .

Figure I.2 Diagramme d'équilibre Fer-Azote.

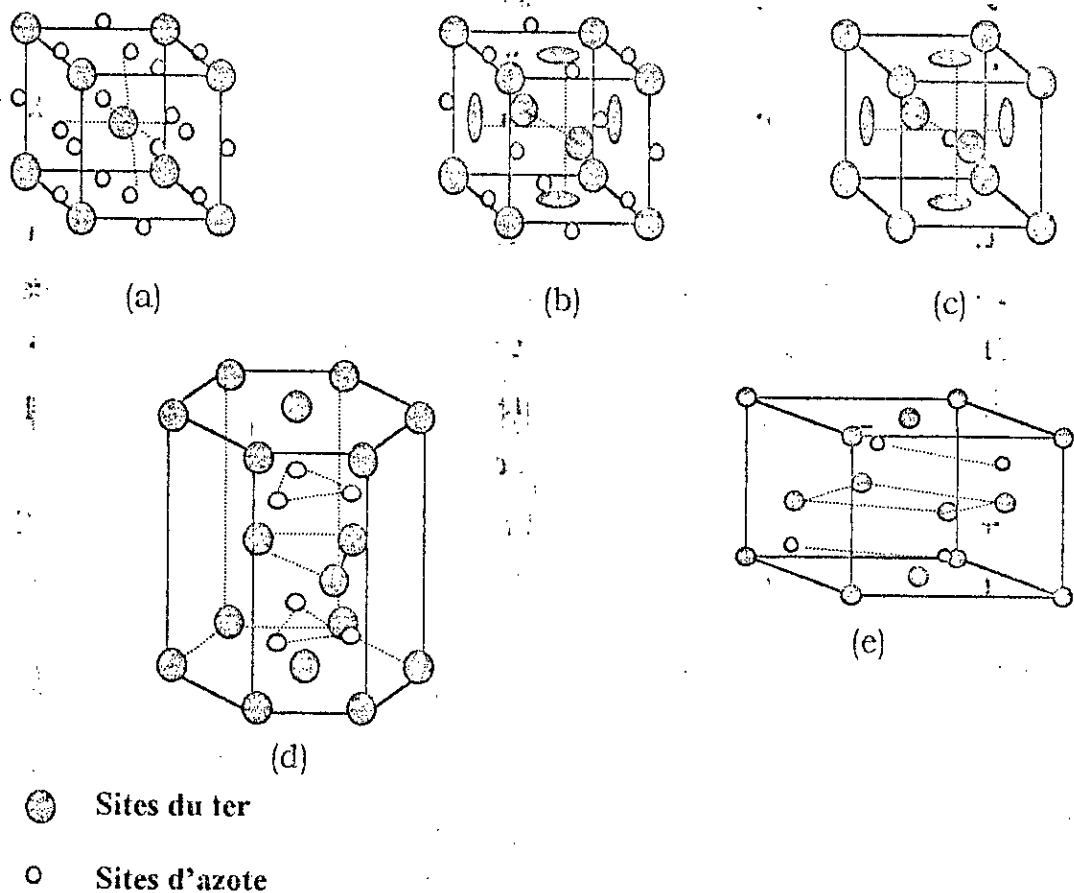


Figure I.3- structures cristallographiques des nitrures ϵ , γ' et ξ et des phases α , γ .

Comme la nitruration est un traitement généralement appliqué aux aciers, il est intéressant d'étudier l'influence du carbone. La coupe isotherme du diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C à 570°C (figure I.4) montre que le carbone accroît le domaine de stabilité de la phase ϵ , ce qui est mis à profit dans la pratique en associant le carbone à l'azote comme élément réactif par addition d'un agent carboné dans le milieu nitrurant (principalement le méthane et le propane).

Le carbone en solution dans l'acier joue également un rôle sur la nature de la couche obtenue : plus la matrice est riche en carbone, moins l'apport extérieur doit être important. Un excès de carbone peut amener à la formation de cémentite qui bloque la cinétique de formation des nitrures [8].

De la coupe isotherme, on remarque que le carbone est peu soluble dans le nitrure γ' et que l'azote est très peu soluble dans le carbure de fer.

Généralement, en industrie, la nitruration s'applique aux aciers comportant des éléments d'addition susceptibles de former des nitrures avec l'azote atomique, c'est à dire des éléments nitrurigènes tels que le Chrome, le Molybdène et le Vanadium. L'étude des diagrammes d'équilibre Fe-N et Fe-N-C ne suffisent pas pour la compréhension de tous les phénomènes mis en jeu lors de la nitruration des aciers alliés.

Pour cela, il faut étudier le diagramme de phases entre l'azote et tous les éléments que contient l'alliage.

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

I.7 Phénomène de diffusion

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

Des phénomènes de diffusion sont présents dans de très nombreux domaines de la physique. La diffusion peut toujours être considérée selon deux approches : du point de vue ondulatoire, et du point de vue particulière. Dans le premier cas, la diffusion de la chaleur constitue le meilleur exemple. L'approche particulière concerne davantage la diffusion d'un gaz ou d'un corps en solution. Dans ce deuxième cas, la diffusion se caractérise par un transfert de matière, qui est la réponse du milieu à toute modification de la répartition des concentrations. Même à l'équilibre, les échanges de matière se poursuivent continuellement à l'échelle moléculaire : on parle alors d'auto diffusion.

I.7.1 Mécanisme de diffusion de l'azote

L'azote a un rayon atomique plus faible que celui du carbone. Il diffuse plus facilement dans les aciers pour se combiner au fer et aux éléments d'alliage pour former des nitrures et carbonitrures [9].

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

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

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

I.7.2 Lois de Fick ^[10]

Dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, en présence d'un gradient de concentration $\partial c/\partial x$, il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient. Dans le cas de la nitruration, on peut exprimer la densité du flux d'azote J_a pour de faibles concentrations d'azote :

$$J_a = -D \frac{dc}{dx} \dots \dots \dots (I.1)$$

Où :

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

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

Où :

ΔH : enthalpie de diffusion de l'azote dans le fer- α [Joule]

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

T : température [Kelvin]

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

On définit le flux de diffusion comme la quantité de matière qui traverse par seconde l'unité d'aire d'une surface normale au mouvement de transfert étudié. Il est aussi appelé densité de courant de particule.

La relation (I.1) est la première loi de Fick, elle constitue l'équation fondamentale de la diffusion de molécules. Elle s'applique aussi bien aux gaz qu'aux liquides ou solides. La deuxième loi est obtenue par les lois de conservation de la matière. Cette loi est écrite dans le cas uni axial comme suit :

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

En supposant que D est constant au cours du traitement, l'équation (I.3) devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \dots \dots \dots (I.4)$$

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

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

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

Avec erfc la fonction d'erreur complémentaire et c_0 la concentration d'azote initiale.

L'équation de la diffusion est une équation aux dérivées partielles de type parabolique, qui caractérise un processus irréversible : l'amortissement progressif des hétérogénéités spatiales des concentrations. Elle intervient ainsi dès que l'on s'intéresse à la diffusion en tant que processus spatio-temporel.

I.7.3 Equations de Darken

Généralement, les équations de Fick ne suffisent pas pour résoudre un problème réel c'est à dire dans le cas d'une diffusion dans des systèmes complexes. Dans le cas d'un système binaire A-B, le flux de l'élément A est donné par

$$J'_A = -D \partial C_A / \partial x$$

Ici, D est le coefficient d'interdiffusion, qui est exprimé en fonction des coefficients de diffusion et des fractions massiques des constituants comme suit : $D = X_B D_A + X_A D_B$

I.8 Modélisation du phénomène de diffusion dans les aciers

I.8.1 Introduction

Le traitement de nitruration met en jeu des processus de diffusion, la modélisation de ce procédé exige non seulement la connaissance des équations de diffusion et de leurs résolutions mais une analyse pertinente des processus mis en jeu. Les difficultés résident dans la connaissance des paramètres pertinents à introduire dans le modèle.

I.8.2 Insuffisance des lois de Fick

Les équations classiques, c'est à dire les équations de Fick sont insuffisantes du fait que le processus mettent en jeu des flux de diffusion et des processus aux interfaces, alors on a affaire souvent à plusieurs étapes de diffusion et de réactions et aucune ne doit être négligée puisque ces

étapes doivent s'appliquer mutuellement de telle sorte que leurs vitesses soient toutes égales pour assurer un état stationnaire [11].

Considérant la deuxième loi de Fick sous sa formule générale, c'est à dire avec un coefficient de diffusion D dépendant de la composition :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \text{div}(D \text{grad } c).$$

Cette équation est déduite de l'expression du flux de l'espèce chimique diffusante :

$$J = -D \text{grad } c$$

et de la loi de conservation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\text{div } J$$

Mais l'espèce diffusante ne se conserve pas nécessairement [11] car les atomes ou les molécules peuvent se trouver piégés localement, par exemple sur les défauts de la microstructure ou disparaître en formant un composé avec un autre élément présent ou être engendrés soit par décomposition de composés soit par injection ou absorption à partir des surfaces ou les joints de grains.

La modélisation du comportement de l'acier lors de la nitruration impose une simplification du problème du fait que dans un alliage il n'y a pas une seule espèce diffusante mais plusieurs, alors il faudrait prendre en compte toutes les espèces chimiques de l'alliage ainsi que tous les défauts ponctuels qui participent à la diffusion, et de ce fait il y a interaction, entre les différentes espèces ; une interaction qui se traduit à trois niveaux [11]:

1. L'interaction des flux est décrite par une généralisation de la première loi de Fick en tenant compte des gradients des diverses espèces diffusantes ;
2. Le potentiel chimique de chaque espèce est une fonction des concentrations de toutes les espèces présentes et qui se modifie au cours de la diffusion;
3. Les modifications de composition produisent une variation des paramètres de la maille cristalline, ce qui engendre des contraintes

élastiques de cohérence qui assurent la continuité du réseau cristallin. Ces contraintes agissent sur les flux de diffusion.

Pour cela, la diffusion s'opère non dans un milieu continu, mais dans une microstructure avec ses interfaces, ses défauts, ses précipités ou inclusions, ... etc.

Dans le cas de la nitruration, les modèles sont bien connus pour les cas classiques (nitruration du fer pur, par exemple) mais dès que plusieurs éléments d'alliage entrent en jeu, la situation devient complexe et tout l'art pour modéliser réside dans le choix de bonnes approximations, c'est à dire introduire dans l'algorithme de calcul des coefficients d'interdiffusion propres à chaque élément, les concentrations en azote relatives à chaque profondeur et la mise en jeu des interactions binaires au cours du processus.

1.9 Théorie phénoménologique de la diffusion

Cette théorie découle de deux analyses thermodynamique et atomique sur les bases physiques des lois de Fick qui ont été proposées par Fick par analogie avec la loi d'écoulement de la chaleur de Fourier. Toutes les expériences de diffusion ne peuvent d'ailleurs s'interpréter par la loi classique de Fick.

L'expérience de Darken sur la diffusion entre l'alliage Fe-C et Fe-C-Si de même teneur en carbone, montre qu'il y a une redistribution du carbone alors que la loi de Fick ne prévoit aucune diffusion du fait qu'il n'y a pas de gradient de concentration en carbone. De ce fait, il est logique de penser que le système évolue sous l'effet des gradients de potentiels chimiques donc on est amené à remplacer la loi de Fick par l'équation :

$$J = -Ld\mu/dx \dots \dots \dots (2.1)$$

Où :

L : coefficient phénoménologique

J : flux de diffusion

$d\mu/dx$: gradient du potentiel chimique

I.9.1 Application des équations phénoménologiques aux systèmes ternaires

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

$$\begin{aligned}
 -J_1 &= (L_{11}/T)d/dx(\mu_1-\mu) + (L_{12}/T)d/dx(\mu_2-\mu) + (L_{13}/T)d/dx(\mu_3-\mu) \\
 -J_2 &= (L_{21}/T)d/dx(\mu_1-\mu) + (L_{22}/T)d/dx(\mu_2-\mu) + (L_{23}/T)d/dx(\mu_3-\mu) \\
 -J_3 &= (L_{31}/T)d/dx(\mu_1-\mu) + (L_{32}/T)d/dx(\mu_2-\mu) + (L_{33}/T)d/dx(\mu_3-\mu) \\
 J_1 &= -(J_1 + J_2 + J_3) \dots\dots\dots(2.2)
 \end{aligned}$$

Ces équations ne sont valables que dans le cas d'une solution diluée des constituants 1 et 2 dans le solvant 3. En première approximation, on néglige l'effet Kirkandall. Pour déterminer facilement ce grand nombre de coefficients, on néglige les lacunes en tant que constituant, ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned}
 -J_1 &= (L_{11}/T)d/dx(\mu_1-\mu_3) + (L_{12}/T)d/dx(\mu_2-\mu_3) \\
 -J_2 &= (L_{21}/T)d/dx(\mu_1-\mu_3) + (L_{22}/T)d/dx(\mu_2-\mu_3) \dots\dots\dots(2.3) \\
 J_3 &= -(J_1 + J_2)
 \end{aligned}$$

Où :

μ_i est le potentiel chimique du constituant i

Les coefficients L_{ij} (i, j = 1,2) désignent les coefficients phénoménologiques, ils satisfont en général la relation réciprocity d'Osanger : $L_{ij} = L_{ji}$.

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

$n_1d\mu_1 + n_2d\mu_2 + n_3d\mu_3 = 0$, la première équation du système (2.3) devient :

$$\begin{aligned}
 -J_1 &= (L_{11}/T)d/dx(\mu_1+(n_1/n_3)+(n_2/n_3)\mu_2) + (L_{12}/T)d/dx(\mu_2 + (n_1/n_3) \\
 &\mu_1+(n_2/n_3)\mu_2) \dots\dots\dots(2.4)
 \end{aligned}$$

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

$$d\mu_i/dx = \partial\mu_i/\partial n_1 \cdot dn_1/dx + \partial\mu_i/\partial n_2 \cdot dn_2/dx$$

De sorte que l'équation (2.4) et par analogie avec la première loi de Fick s'écrit :

$$J_1 = -D_{11}(\partial n_1 / \partial x) - D_{12}(\partial n_2 / \partial x)$$

Avec D_{11} et D_{12} , les coefficients d'interdiffusion qui peuvent être calculés à partir des potentiels chimiques et des concentrations.

1.9.2 Application des équations de diffusion à l'étude de la nitruration dans un système ternaire

Dans un système ternaire la diffusion est régie par le système d'équations différentielles suivant [10]:

$$\partial n_1 / \partial t = D_{11}(\partial^2 n_1 / \partial x^2) + D_{12}(\partial^2 n_2 / \partial x^2)$$

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

La solution de ce système d'équations a été donnée par les auteurs Gosting - Fujita comme suit :

$$n_1(x,t) = a \operatorname{erf}(\lambda / 2u^{1/2}) + b \operatorname{erf}(\lambda / 2v^{1/2}) + c$$

$$n_2(x,t) = d \operatorname{erf}(\lambda / 2u^{1/2}) + e \operatorname{erf}(\lambda / 2v^{1/2}) + f$$

Où :

erf : la fonction d'erreur

n_1 et n_2 les concentrations des constituants 1 et 2

λ : variables de la transformation de Boltzman, $\lambda = x/t^{1/2}$

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

$$a = 1/2D[D_{12}(C_{21} - C_{20}) - (D_{21} - D_{11} - D)(C_{11} - C_{10})/2]$$

$$b = (C_{11} - C_{10}) / (2 - a)$$

$$c = (C_{11} + C_{10}) / 2$$

$$d = 1/2D[D_{21}(C_{11} - C_{10}) - (D_{11} - D_{22} - D)(C_{21} - C_{20})/2]$$

$$f = (C_{21} + C_{20}) / 2$$

$$D^2 = (Dd_{11} - D_{22})^2 + 4D_{12}D_{21}$$

$$u = (D_{11} + D_{22} + D) / 2$$

$$v = (D_{11} + D_{22} - D) / 2$$

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

Avec :

$$n_1(-\infty, t) = C_{10} ; n_1(+\infty, t) = C_{11}$$

$$n_2(-\infty, t) = C_{20} ; n_2(+\infty, t) = C_{21}$$

Ce modèle diffusionnel nous permet, dans le cas d'un traitement de nitruration, l'étude des profils de concentrations en fonction du temps et de la profondeur. Un sérieux problème qu'on rencontre est le manque de données numériques sur les coefficients partiels de diffusion. C'est ce qui nous pousse à utiliser certaines hypothèses simplificatrices en vue d'établir le profil de concentration en fonction de la profondeur de nitruration.

I.10 Phénomène de durcissement

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

Le tableau II.2 donne la liste des nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition. On remarque que le nickel ne forme pas de nitrure, d'où le choix de la nitruration d'aciers ne contenant pas de nickel. Les éléments d'alliages ont une affinité standard d'autant plus grande que leur chaleur de formation est élevée. Les structures cristallographiques des nitrures et leurs paramètres cristallins nous donnent une information sur les sites dont ils peuvent germer et croître dans la matrice ferritique. Les nitrures Hexagonaux précipitent essentiellement sur les défauts du réseau de la ferrite et sur les joints de grains ; ils participent peu au durcissement. Les nitrures CFC précipitent sous forme de particules cohérentes sur les faces du cube de la ferrite conduisant à une augmentation de volume amènent un durcissement

important. On note qu'il y a une apparition des contraintes de compression élevées [5,12].

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

Tableau (I.2) - Liste des nitrures susceptibles de se former à partir des éléments d'addition [1,5,13]

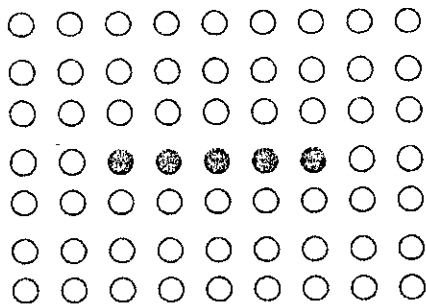
Un autre mécanisme de durcissement est la formation des zones GUINIER, PRESTON précédant la formation des nitrures.

1.10.1 Formation des zones G.P.

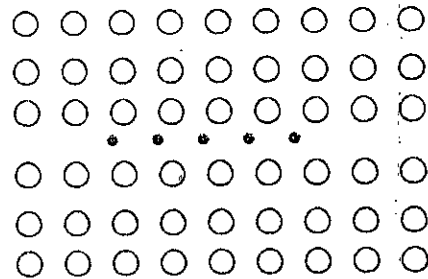
Le durcissement atteint lors de la nitruration s'explique par une concentration élevée en azote qui provoque la formation en premier lieu d'une forte densité de zones G P qui sont constituées d'azote et d'élément d'alliage. Leur formation nécessite une sur saturation en azote et elles sont métastables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

La figure II.3 montre la morphologie de ces zones, les positions possibles des atomes dans une zone GP, les atomes en substitution et en

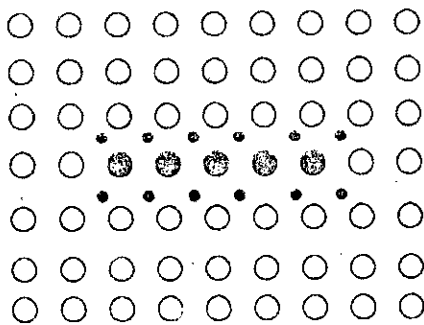
insertion s'alignant suivant les plans $\{100\}$ de la ferrite alors il se crée au niveau de chaque zone un champ de déformation conduisant à une distorsion du réseau de la ferrite d'où résulte un champ de contraintes.



Atomes en substitution



Atomes en insertion



Atomes en substitution et en insertion

Figure I.5 Positions possibles occupées par les atomes dans la matrice ferritique [9].

I.10.2 Précipités intermédiaires et d'équilibres

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

1.11 Généralités sur les contraintes résiduelles

1.11.1 Contraintes résiduelles

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

On distingue trois ordres suivant la déformation.

1. Contraintes d'ordre I

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

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

2. Contraintes d'ordre II

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

3. Contraintes d'ordre III

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

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

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

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

1.11.2 Genèse des contraintes résiduelles de nitruration

La précipitation des différents nitrures conduit à une augmentation de volume et à des microdéformations du réseau de la ferrite et engendre un durcissement important avec apparition de contraintes de compressions élevées [14]. Ces contraintes ne sont déterminées que dans la couche de diffusion car la couche de combinaison est trop mince pour être accessible à des méthodes de relaxation.

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

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

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

CHAPITRE II

Aspect
thermodynamique
de la
nitruration

II. Etude thermodynamique de la nitruration

II.1 Introduction

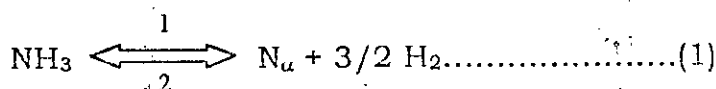
Lorsqu'un traitement de nitruration est réalisé à partir d'une phase gazeuse susceptible de libérer l'azote, la quantité de celui-ci, sa vitesse de transfert dans le solide et la nature des phases formées dépendent des équilibres thermodynamiques qui peuvent exister dans la phase solide qui est l'acier à nitrurer ou dans le milieu réactionnel ainsi que des vitesses de réactions dans la phase gazeuse, des conditions de transfert à l'interface gaz-solide et des vitesses de transport dans le solide.

Pour cela, l'étude du traitement de nitruration dans un point de vue thermodynamique est d'une grande importance. En effet, en fonction des différents paramètres de nitruration, différentes configurations peuvent se présenter et il sera impossible de les étudier par des moyens expérimentaux.

II.2 Aspect thermodynamique de la nitruration

Des diverses lectures, il en ressort que le traitement de nitruration obéit aux lois de la thermodynamique. Par la thermodynamique du système étudié, nous pouvons prédire les phases susceptibles de se former au cours du traitement.

Au cours de la nitruration, le passage de l'azote dans l'acier à partir d'un gaz constitué de NH_3 , N_2 et H_2 , résulte de la réaction suivante :



Où N_a représente l'azote dissous situé dans les sites octaédriques du réseau cubique centré de la ferrite.

La variation de l'énergie de Gibbs ΔG_T qui accompagne une telle réaction à température et à pression constante, est liée à la variation de l'énergie de Gibbs standard ΔG°_T , à l'activité de l'azote a_N et aux pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène par la relation [15]:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_T + RT \ln \left(\frac{a_N \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}{P_{\text{NH}_3}} \right) \dots \dots \dots (\text{II.1})$$

De cette relation, on remarque que trois cas peuvent se présenter :

- Si $\Delta G_T < 0$: la réaction (1) est thermodynamiquement possible dans le sens 1,

- Si $\Delta G_T > 0$: la réaction (1) a lieu dans le sens 2,
- Si $\Delta G_T = 0$: l'équilibre de la réaction (1) est réalisé à la température de traitement et la relation de ΔG_T devient :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_N \cdot P_{H_2}^{3/2}}{P_{NH_3}} \right) \dots \dots \dots (II.2)$$

Comme la variation de l'énergie de Gibbs standard est en relation directe avec la constante d'équilibre K_{eq} , il s'ensuit alors :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = -RT \ln K_{eq} \dots \dots \dots (II.3)$$

3)

Où $R = 1.987$ [Cal.mol.K⁻¹] est la constante des gaz parfaits et :

$$\ln K_{eq} = -\frac{6769}{T} + 14.251 \quad (atm^{1/2}) \dots \dots \dots (II.4)$$

La fonction $\Delta G_T^\circ = f(T)$ obtenue à partir de l'équation (II.3) est donc une droite d'équation $\Delta G_T^\circ = 13450 - 28.32T$ (Cal/mol) $\dots \dots \dots (II.5)$

La pente de cette droite et l'ordonné à l'origine représentent respectivement l'effet thermique ΔH_T° et l'entropie ΔS_T° associés à la réaction (1) :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ = 13450 - 28.32T \dots \dots \dots (II.6)$$

$$\Delta H_T^\circ = 13450 \text{ (Cal/mol)} \text{ et } \Delta S_T^\circ = 28.32 \text{ (Cal/mol.K)}$$

Ainsi, connaissant la constante d'équilibre de la réaction (1), nous pouvons, par conséquent calculer l'activité de l'azote dissout dans le matériau à partir de la relation suivante :

$$a_N = K_{eq} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}$$

II.3 Tracé des digrammes de phases

Toute étude du traitement de nitruration acquiert la connaissance des diagrammes d'équilibres relatifs aux systèmes étudiés. Pour cela, nous avons tracé les différents diagrammes de phases nécessaires à notre étude.

Les diagrammes de phases sont d'une importance majeure dans la compréhension des phénomènes liés au traitement de nitruration. Ils donnent des informations sur les températures où le traitement est possible ainsi que sur les phases susceptibles de se former après nitruration.

Des diagrammes de phases ont été tracés, pour les systèmes étudiés, à l'aide du Thermocalc.

II.3.1 Le Thermocalc [16]

Le Thermocalc est un logiciel performant et flexible destiné aux calculs thermodynamiques et les tracés des diagrammes de phases. Il est spécialement conçu pour les systèmes avec des phases non idéales.

Développé en 1981, il est le seul logiciel qui peut tracer arbitrairement des sections de diagrammes de phases d'un système multicomposants à plus de cinq variables indépendantes.

Il est utilisé avec des bases de données exactes et validées. On peut utiliser des bases de données de plusieurs sources en utilisant différents modèles pour chaque phase du système. En particulier, il y a la base de données de SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), une base de données des solutions avec près de 200 systèmes évalués et 3000 composants. Pour des applications spéciales, il y a la base de donnée d'IRSID pour les laitiers, la base de données FE pour les aciers, la base de données du groupe III-V des matériaux semi-conducteurs,... etc. Un grand nombre de modèles thermodynamiques ont été implémentés pour l'utilisation avec les différentes bases de données.

Le Thermocalc est délibérément utilisé pour des calculs d'équilibre mais il est possible de l'utiliser comme subroutine pour des simulations des transformations de phases lors de la diffusion.

La connaissance des équilibres thermodynamiques est un facteur très important pour la compréhension des propriétés des matériaux et processus. Avec une base de données de paramètres d'un modèle thermodynamique, il est possible de prédire les propriétés. Avec le Thermocalc, il est possible de calculer plusieurs types d'équilibres, en particulier le tracé des diagrammes de phases d'un système à plusieurs composants à condition de trouver les paramètres pertinents décrivant les différents équilibres et aussi d'obtenir les paramètres pour que tous les éléments soient référés au même état dans toutes les phases.

Le Thermocalc est une banque de données pour la chimie inorganique et la métallurgie développé à la division des sciences et ingénierie des matériaux de l'institut royal de technologie à STOCKHOLM. Son objectif principal est de faire des applications appropriées dans la science et

l'industrie. Il donne des informations sur l'état d'équilibre des systèmes qui sont essentielles pour résoudre quelques problèmes rencontrés dans l'industrie chimique ou métallurgique.

Comparativement à un travail expérimental, le Thermocalc donne un chemin facile de trouver comment l'équilibre peut être affecté par différents facteurs externes. Pour cela, il est utilisé pour réduire le besoin de nouvelles expériences coûteuses puisque par calcul, il est possible de prédire les résultats d'une expérience ce qui peut limiter le nombre d'expériences éventuelles à faire.

II.3.1 Calculs d'équilibres et tracé des diagrammes de phases

Pour les calculs relatifs aux équilibres et diagrammes des systèmes par le Thermocalc, on suit les étapes suivantes :

1. Récupération des données thermodynamiques du système dans le module de la base de données ;
2. Quand les données thermodynamiques sont disponibles, l'utilisation doit donner un nombre de conditions dans le but d'avoir le degré de liberté du système égal à zéro. Ces conditions sont déclarées par la commande SEZT_CONDITION ;
3. La commande COMPUTE_EQULIBRIUM va essayer ensuite de trouver l'ensemble des phases stables pour ces conditions. Le résultat peut être obtenu par la commande LIST_EQULIBRIUM. Si un calcul ne converge pas, il faut essayer de modifier les conditions pour être simples que possible. Les conditions les plus simples sont trouvées lorsque la température et la pression sont fixées et pour une composition générale.
4. Quand un calcul a convergé, le prochain pas peut être pour répartir les axes des variables. Les digrammes sont générés par les commandes STEP et MAP.

II.4 Résultats et interprétations

Pour une bonne maîtrise des traitements de nitruration, le diagramme d'équilibre entre les éléments qui forment le matériau et l'azote constitue un outil indispensable. Pour cela, j'ai pu tracer avec le logiciel Thermocalc les diagrammes de phases qui me sont nécessaires ainsi que des coupes isothermes à la température de traitement.

La figure II.1 représente le diagramme de phase binaire Fe-N tracé avec le THERMOCALC. Nous remarquons que ce diagramme est presque identique à celui que nous retrouvons dans la théorie avec quelques différences constatées dues aux conditions initiales. C'est un diagramme complet donnant toutes les transformations et leurs températures pour des concentrations d'azote allant jusqu'à 30% en masse.

Les figures II.2 à II.10 représentent les diagrammes de phases pseudo-binaires Fe-N avec les concentrations différentes de l'élément d'addition M (Cr, Mo ou V) de ces diagrammes, on peut voir facilement que ces éléments constituent une entrave à la diffusion de l'azote par suite de la formation des nitrures. Les alliages binaires étudiés sont eux dont la teneur de l'élément d'addition M est de 1, 2, 3 et 4 % (M = Cr, Mo ou V). Nous remarquons que dans tous les diagrammes il y a formation des mêmes phases : ϵ , γ' et α avec les nitrures de l'élément d'addition. L'augmentation de la quantité de l'élément M conduit à la formation de grande quantité de nitrures qui, par conséquent, ralentissent le phénomène de diffusion. Ce qui se traduit dans le diagramme d'équilibre par une modification de ce dernier. Dans le cas du système Fe-Cr-N, pour des proportions élevées de Cr, il y a formation du nitrure Cr_2N .

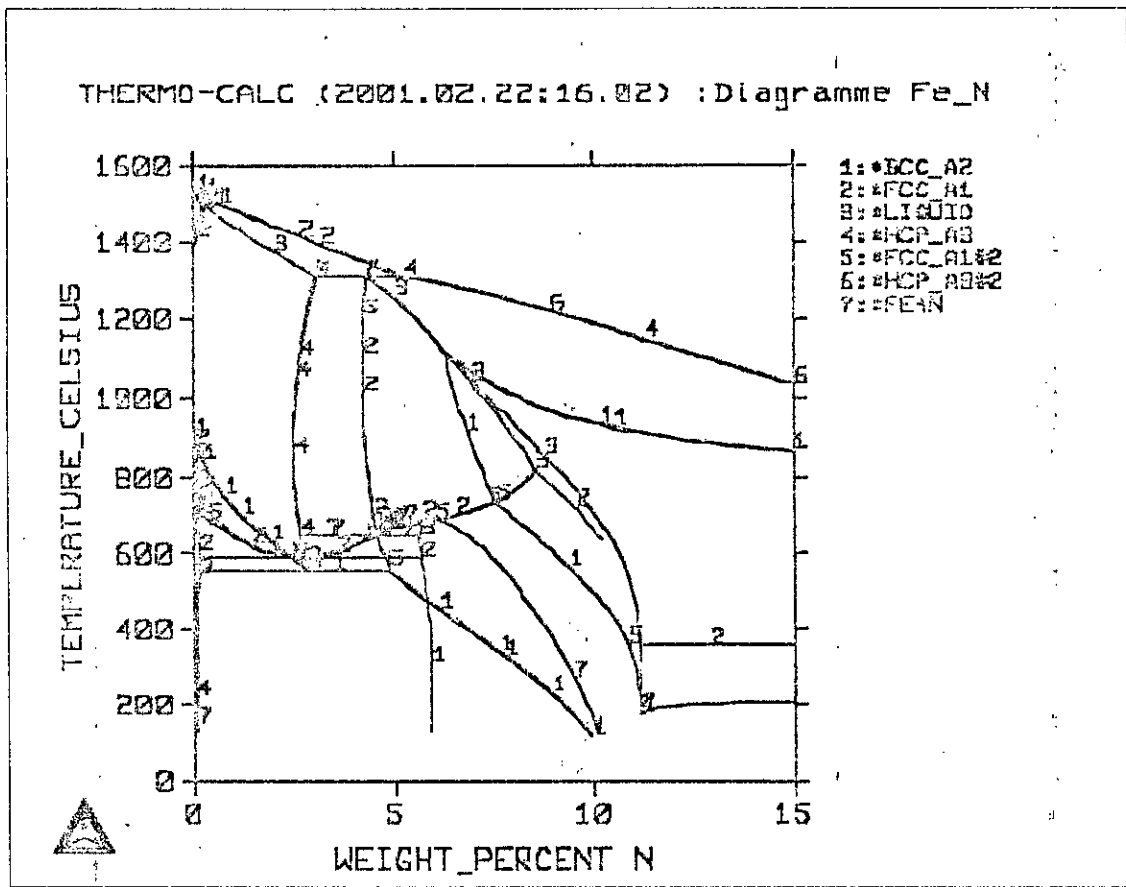


Figure II.1 Diagramme d'équilibre Fer-Azote

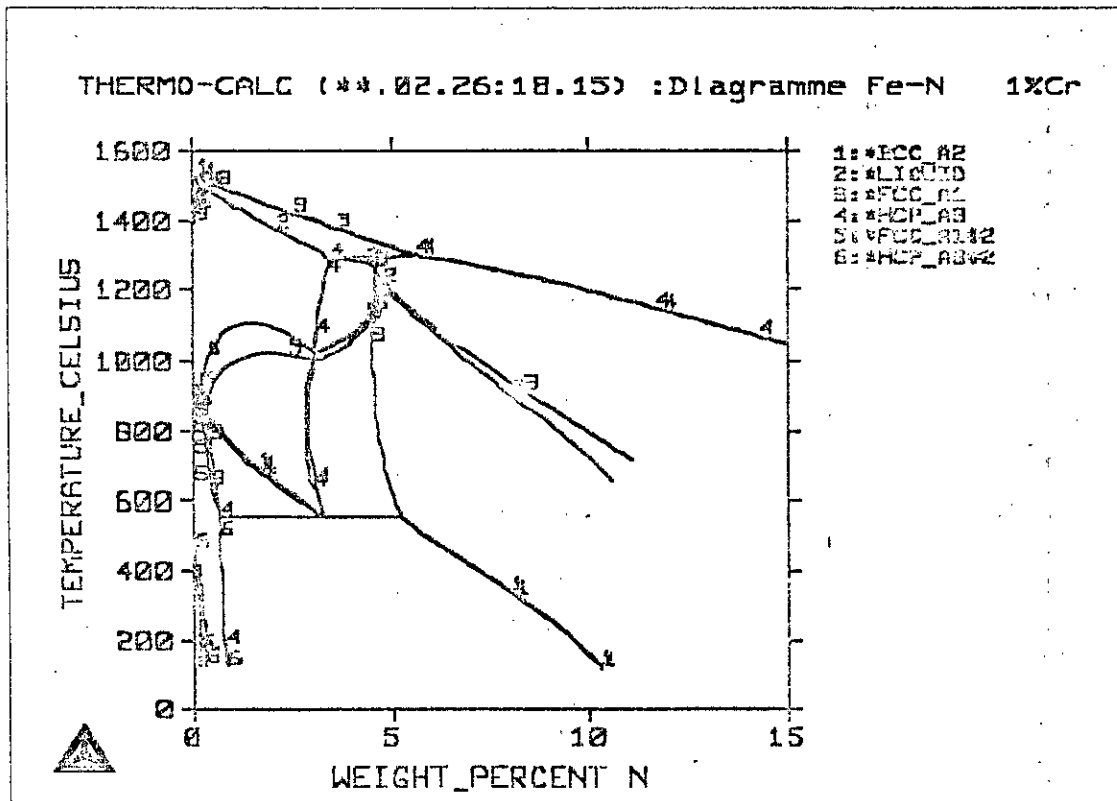


Figure II.2 Diagramme d'équilibre pseudo binaire Fer-Azote à 1% Cr.

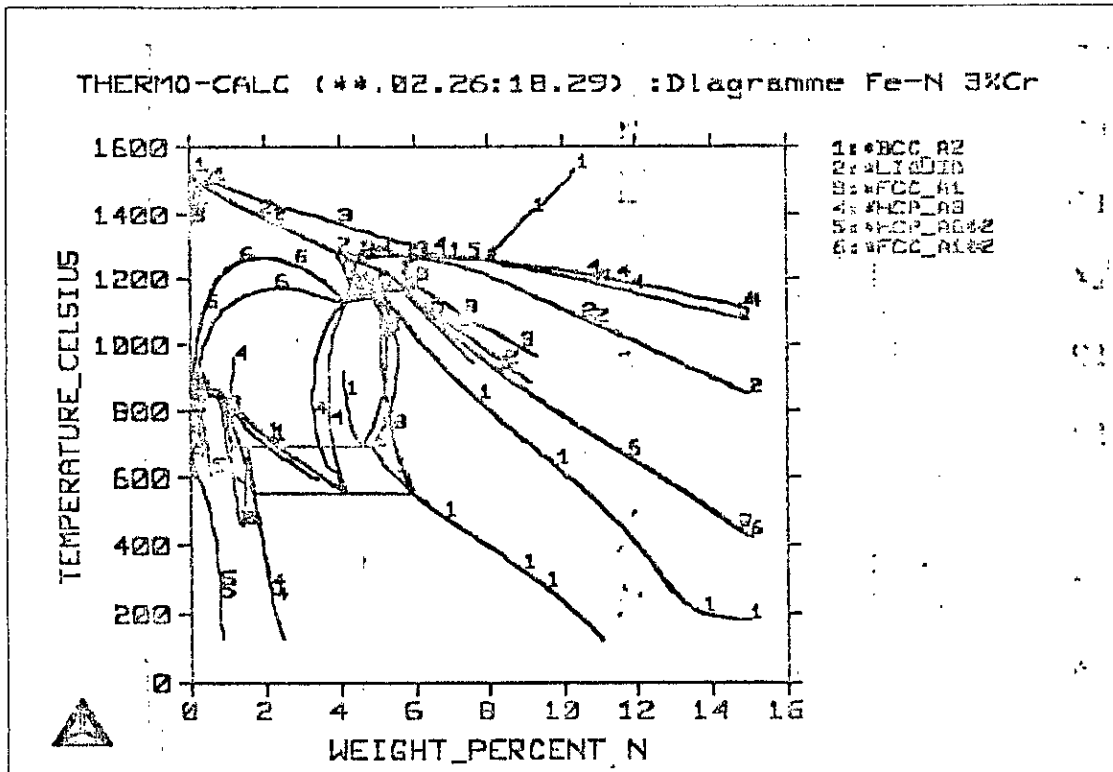


Figure II.3 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3%

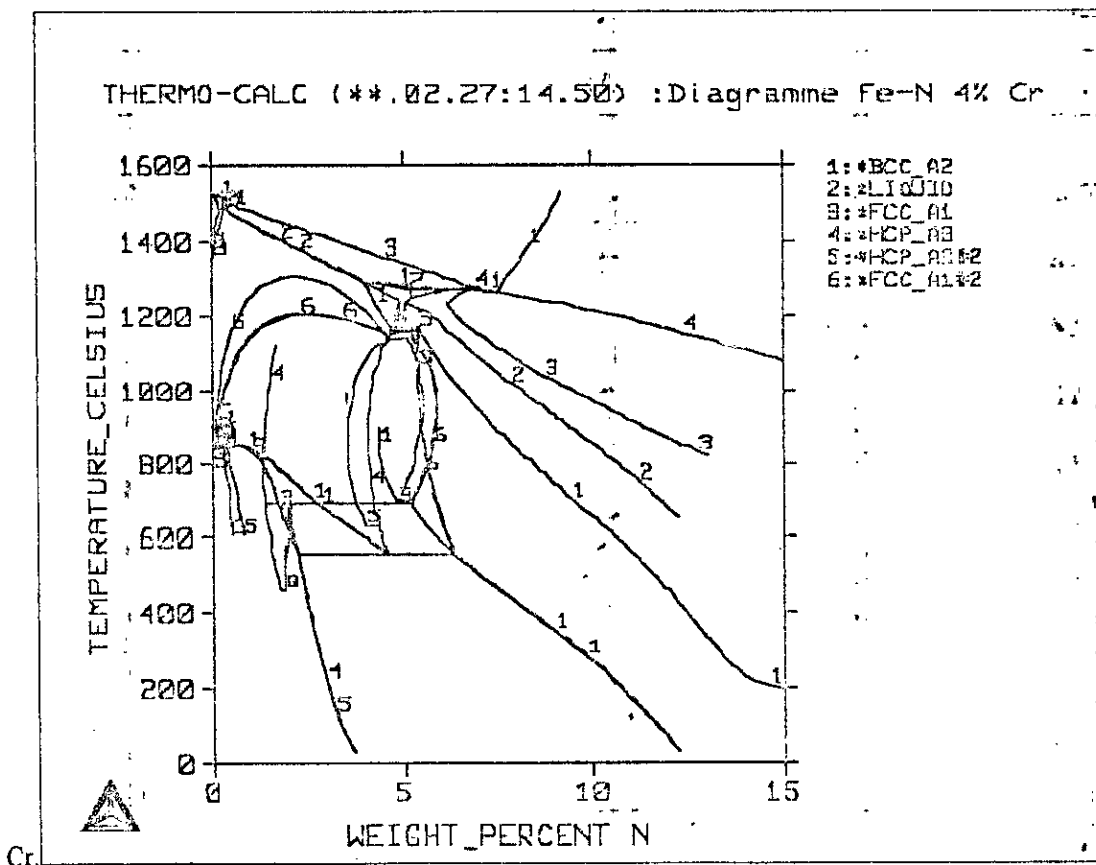


Figure II.4 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 4% Cr.

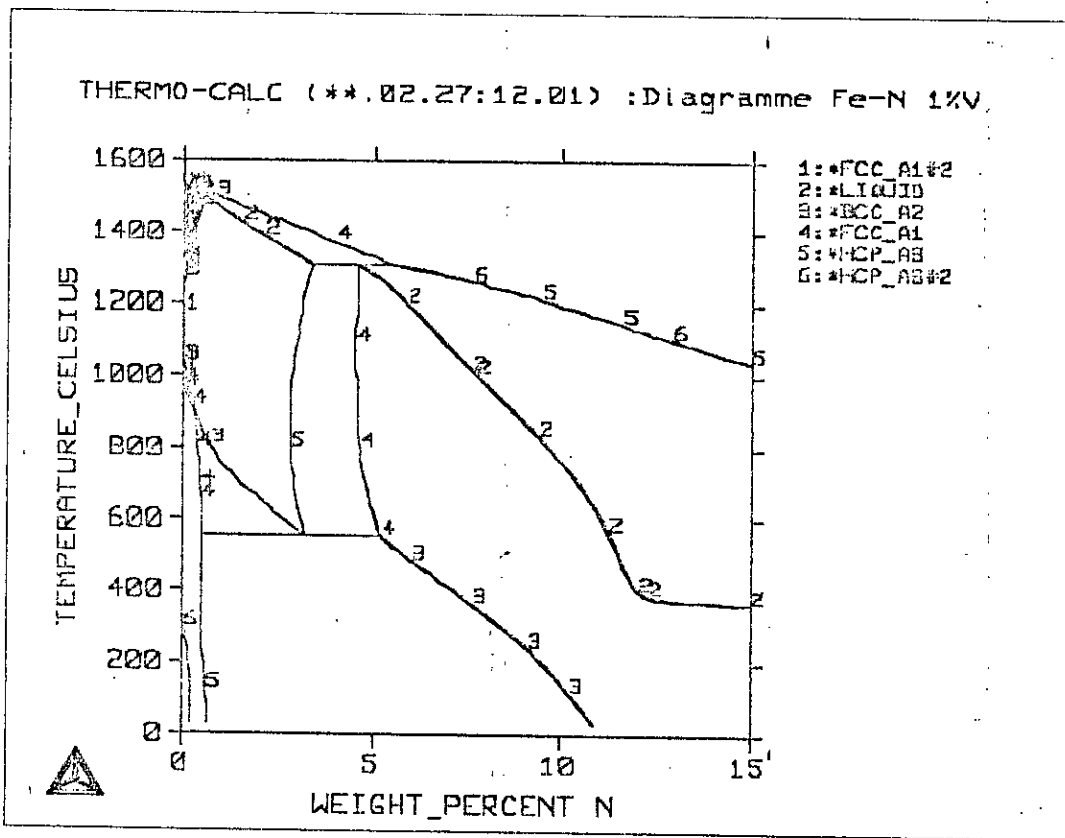


Figure II.5 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 1% V.

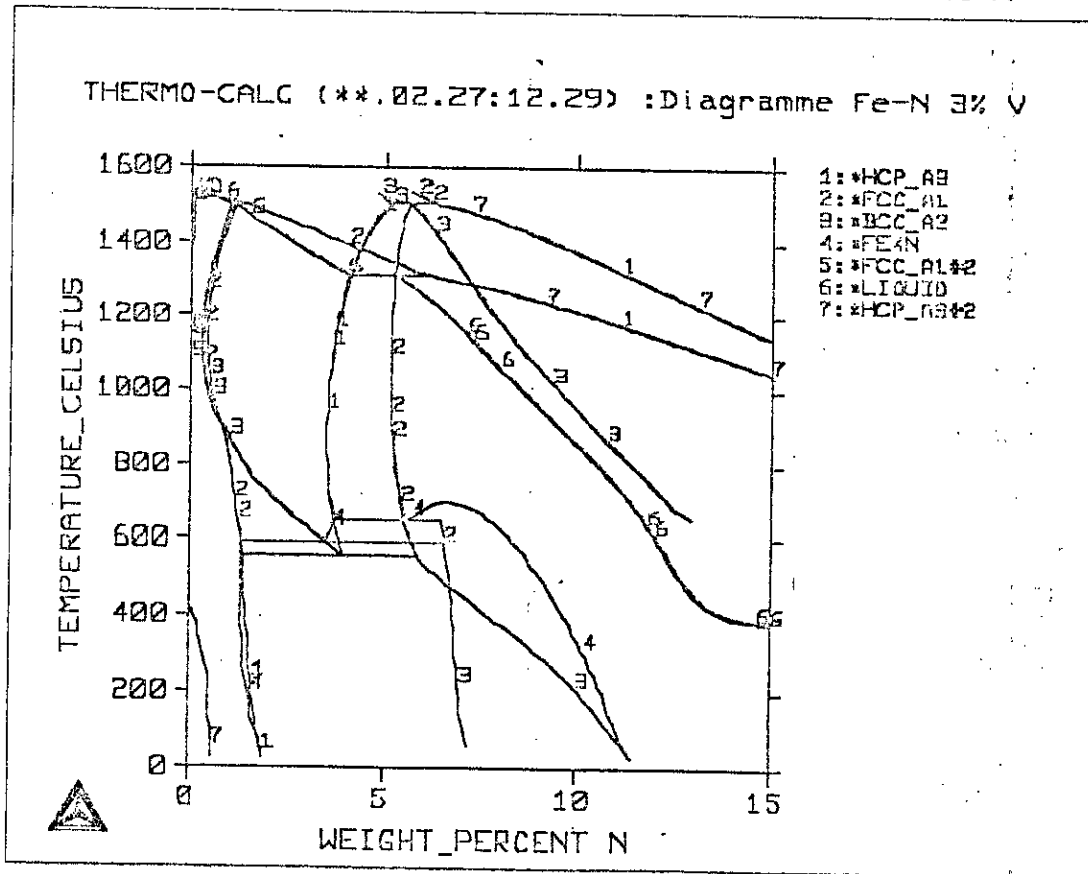


Figure II.6 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3% V.

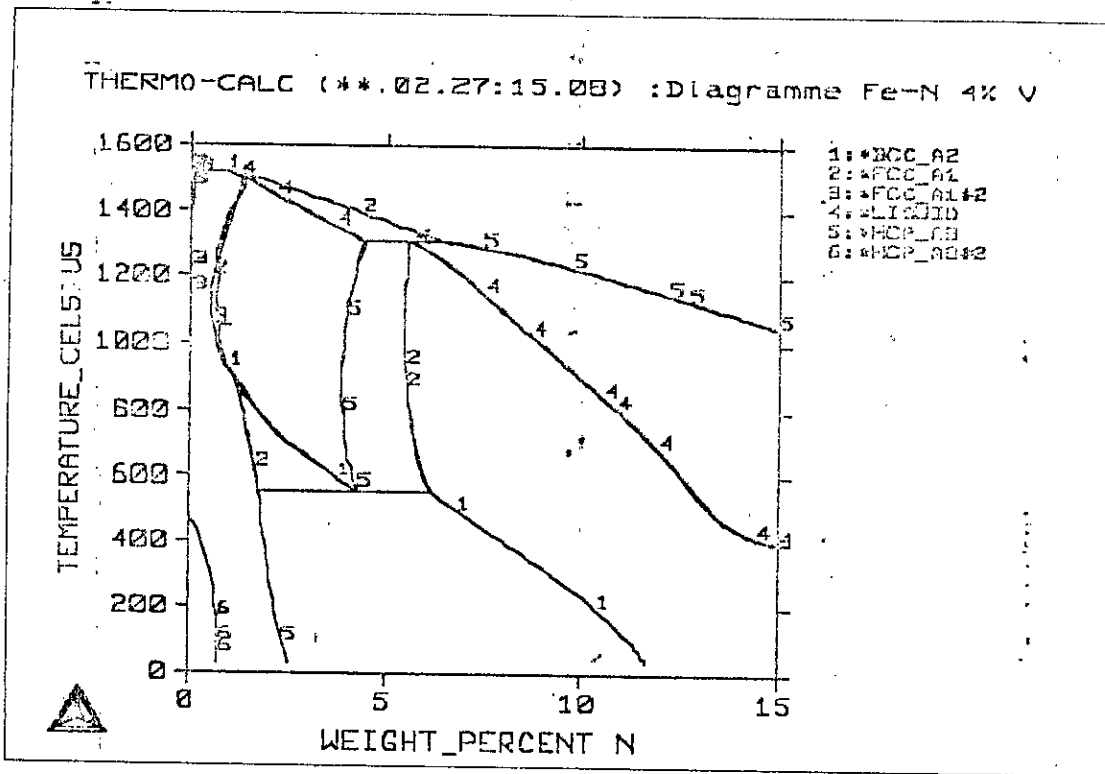


Figure II.7 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 4% V.

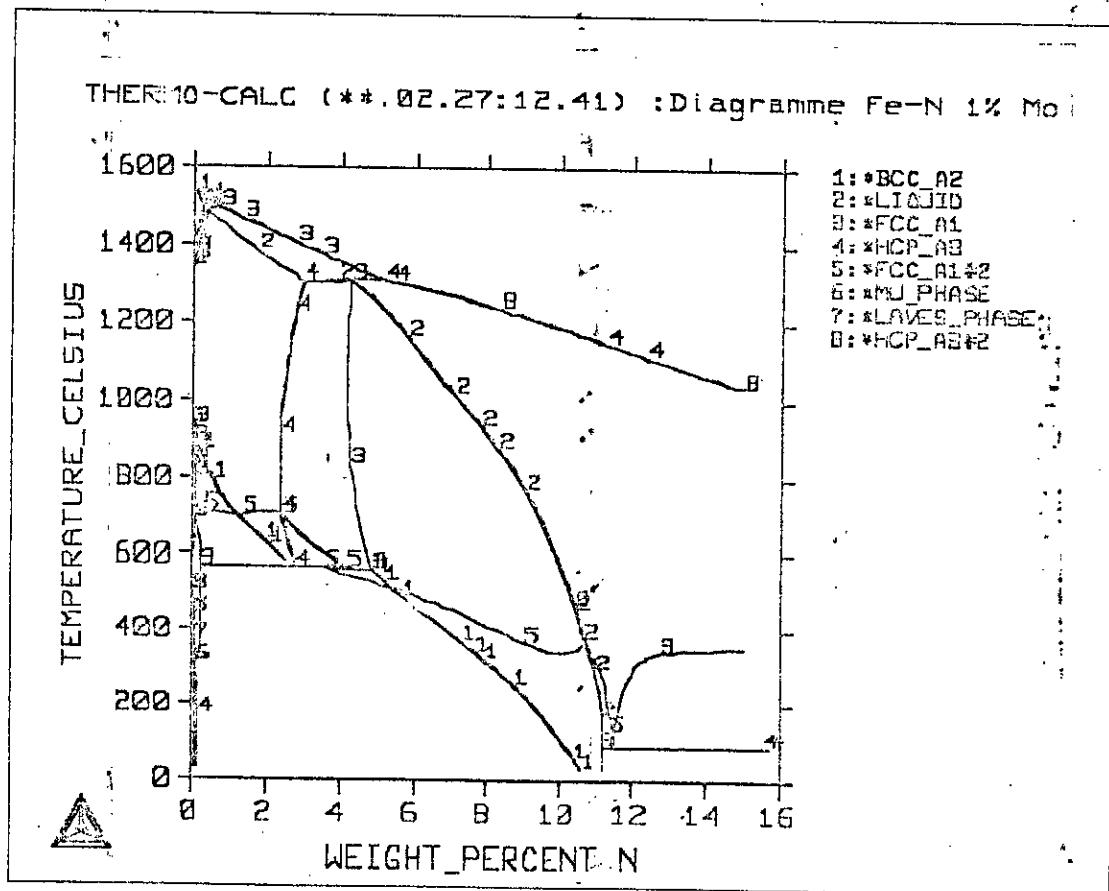


Figure II.8 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 1% de Mo

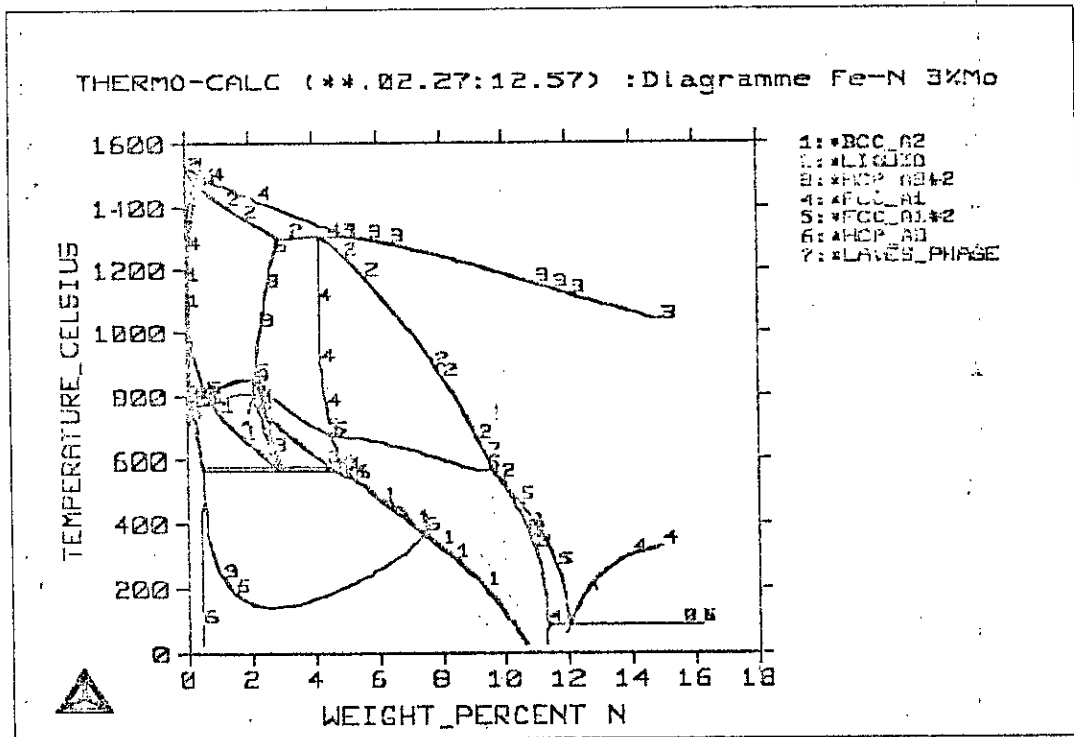


Figure II.9 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3% de Mo.

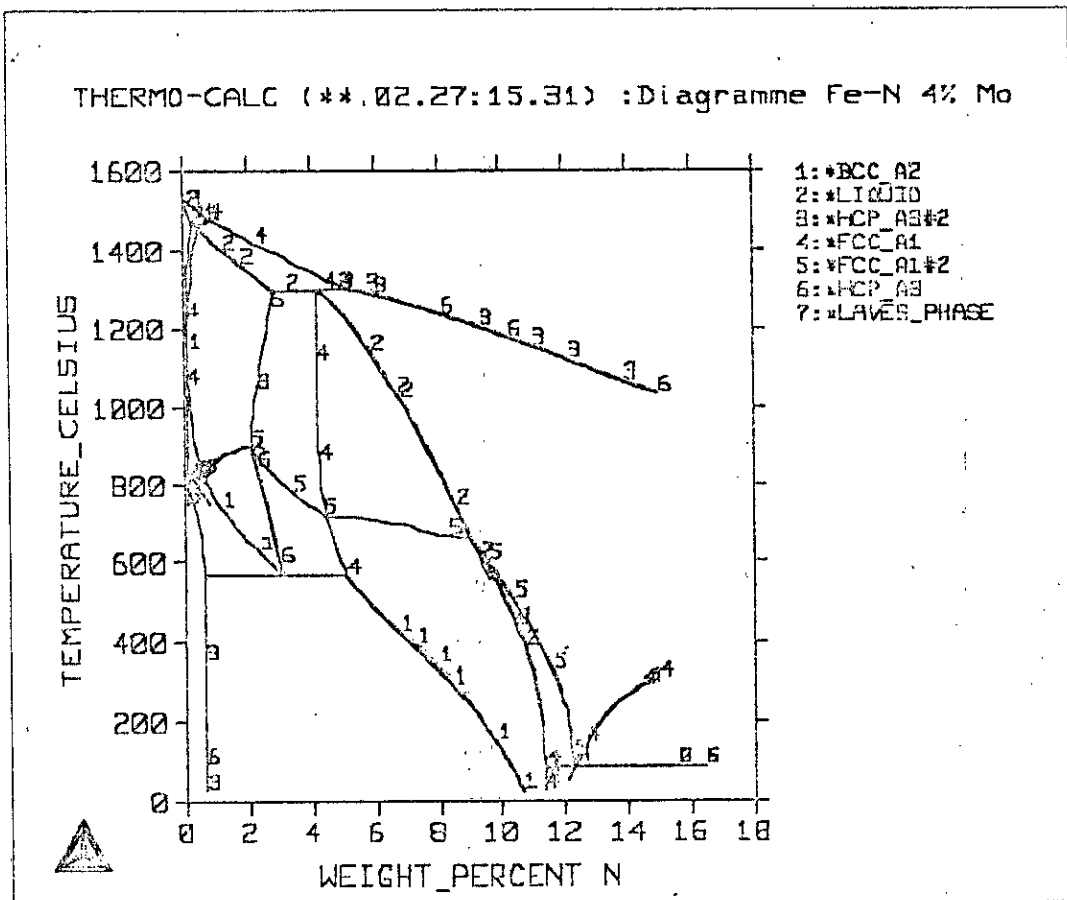


Figure II.10 Diagramme d'équilibre pseudo-binaire Fer-Azote à 3% de Mo.

Les coupes isothermes des systèmes Fe-N-M sont données par les figures II.11, II.12 et II.13 à la température de 843 K, la température de nitruration, peuvent aussi nous renseigner sur les différentes phases qui seront en mesure de se former lors de la nitruration à la température de traitement. Nous pouvons voir l'effet de l'élément d'alliage M sur les phases qui se forment dans le système Fe-N.

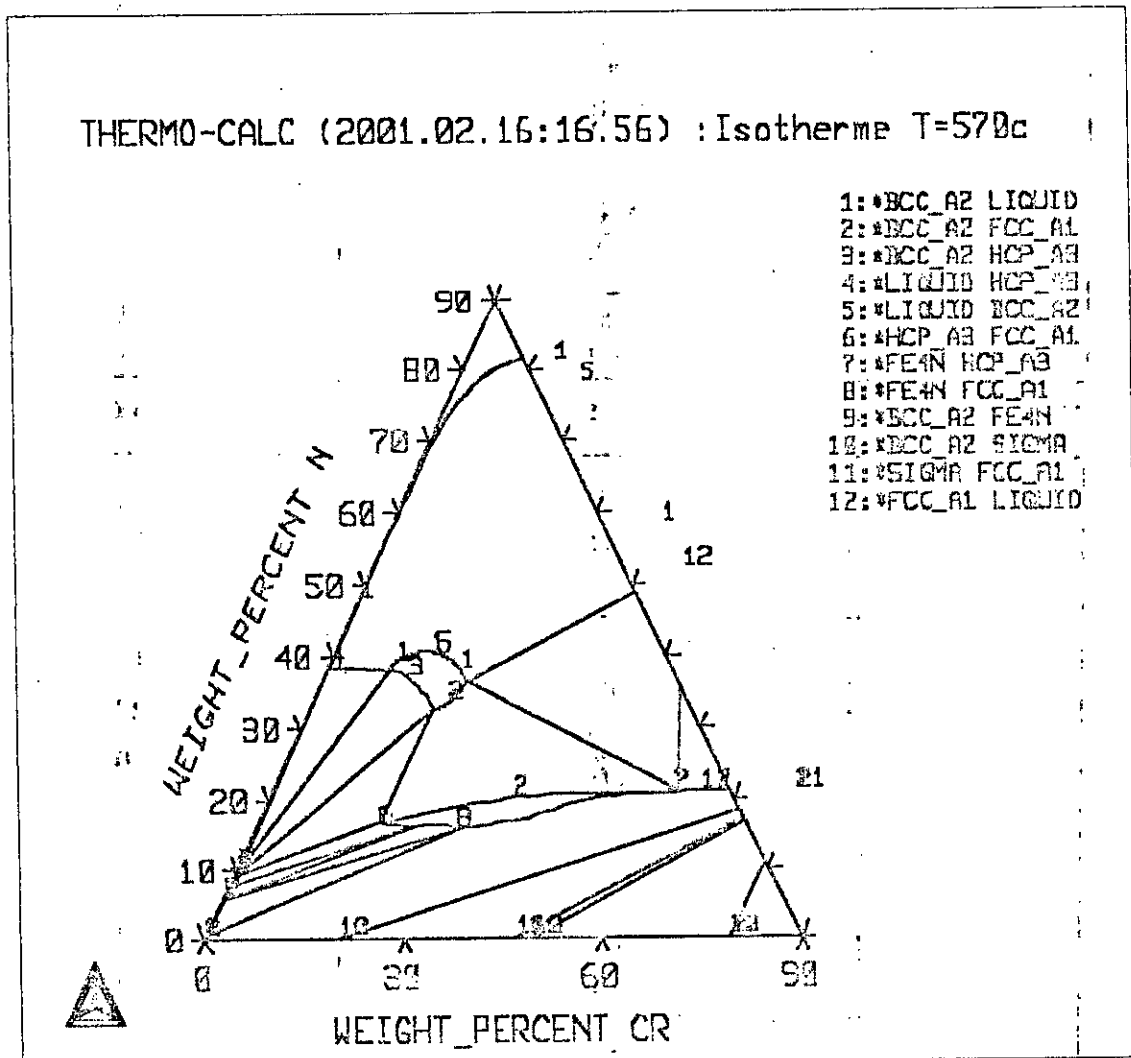


Figure II.11 Coupe isotherme du système Fe-Cr-N à la température de 570°C

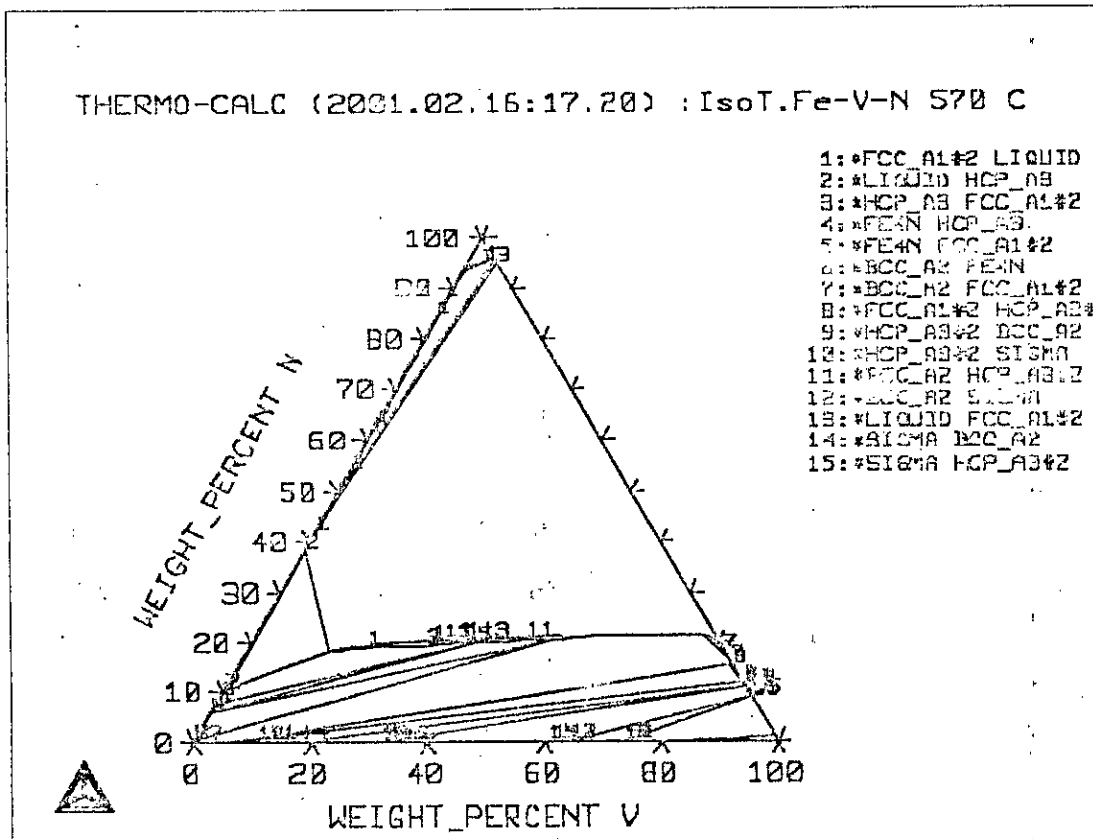


Figure II.12 Coupe isotherme du système Fe-V-N à la température de 570°C

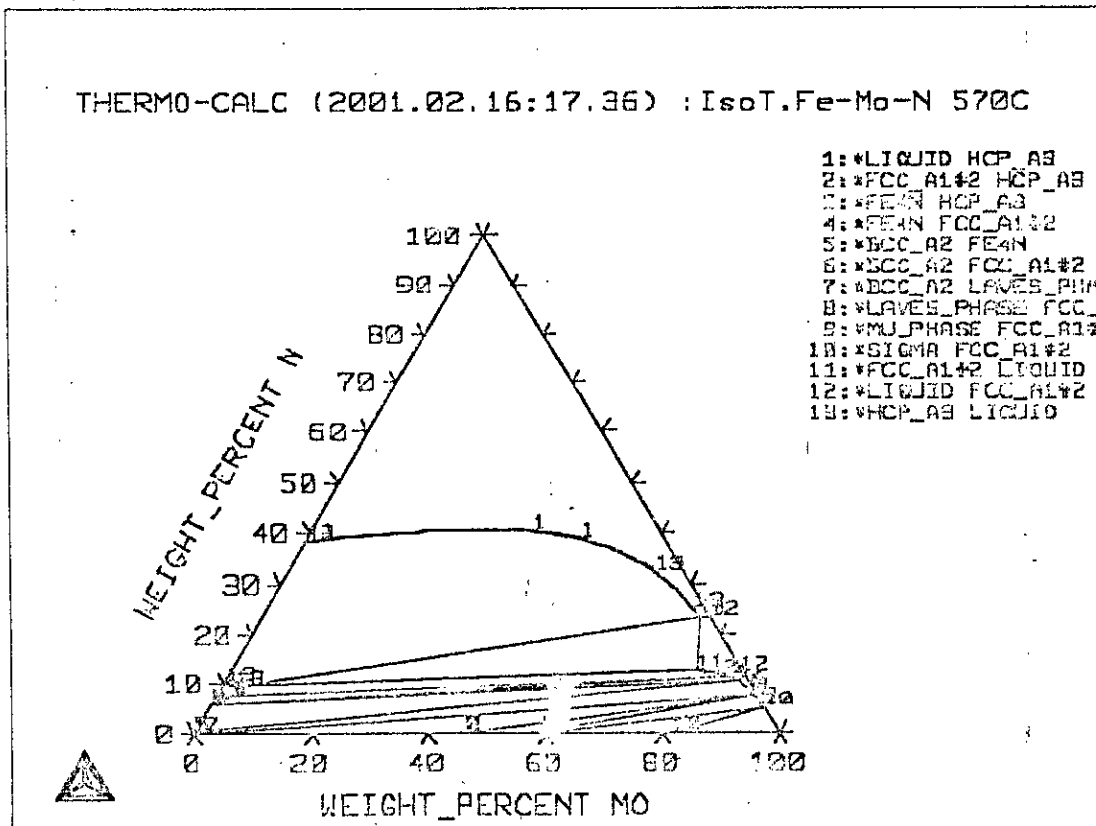


Figure II.13 Coupe isotherme du système Fe-Mo-N à la température de 570°C

L'énergie de Gibbs des diverses phases formées dans les systèmes étudiés est tracée pour une température constante ($T=570^{\circ}\text{C}$) en fonction de la fraction de l'azote en poids et pour des taux différents de l'élément d'addition. Les résultats sont donnés sur les figures II.14(a,...,f). On remarque que l'énergie de Gibbs de toutes les phases augmentent en fonction du taux d'azote et que la plus petite énergie est enregistrée pour la phase γ' (FCC- A1). L'augmentation du taux de l'élément d'addition conduit aussi à une diminution de l'énergie de Gibbs donc à une meilleure stabilité des phases.

Cette influence du taux d'azote sur les énergies de Gibbs est expliquée par une grande activité d'azote quand sa quantité augmente comme montré sur la figure II.15. Alors tous les sites interstitiels seront occupés par l'azote.

Comme le montre les figures II.16, II.17 et II.18, l'augmentation du taux de l'élément d'addition conduit à une diminution de l'activité de l'azote dans la ferrite ce qui est expliqué par la formation des nitrures qui gênent la diffusion de ce dernier.

De ces mêmes figures, on remarque que l'augmentation de la température mène à une élévation de l'activité de l'azote dans la ferrite. En effet, le phénomène de diffusion est thermiquement activé donc une grande quantité d'azote diffuse à travers l'interface gaz-solide à chaque fois que la température augmente.

Les figures II.19, II.20 et II.21 représentent respectivement l'évolution de l'activité d'azote en fonction de la température pour les trois systèmes étudiés Fe-Cr-N, Fe-Mo-N et Fe-V-N. On remarque que l'activité augmente en fonction de la température jusqu'à ce que cette dernière atteint la température palier eutectoïde où l'activité de l'azote décroît rapidement car la diffusion de ce dernier se fait dans l'austénite et on sait que le coefficient de diffusion de l'azote dans l'austénite est plus faible que celui dans la ferrite. Le plus important est d'évaluer l'activité de l'azote dans le domaine de température où le traitement de nitruration est effectué.

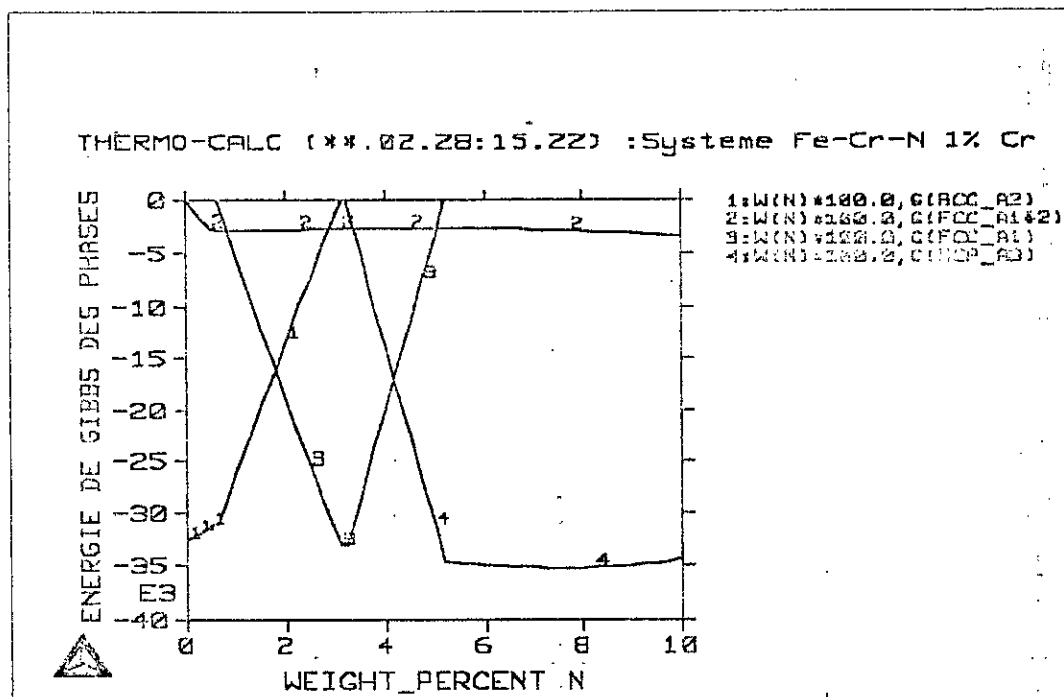


Figure II.14.a Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-Cr à 1%Cr.

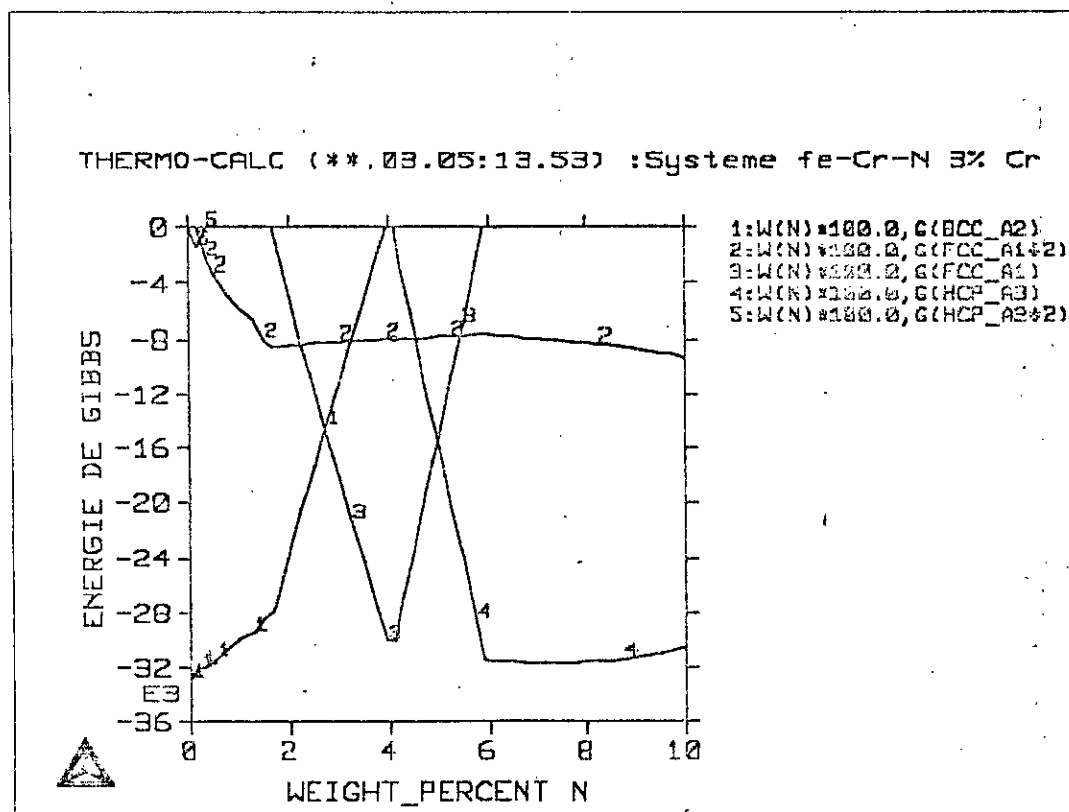


Figure II.14.b Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-Cr à 3%Cr.

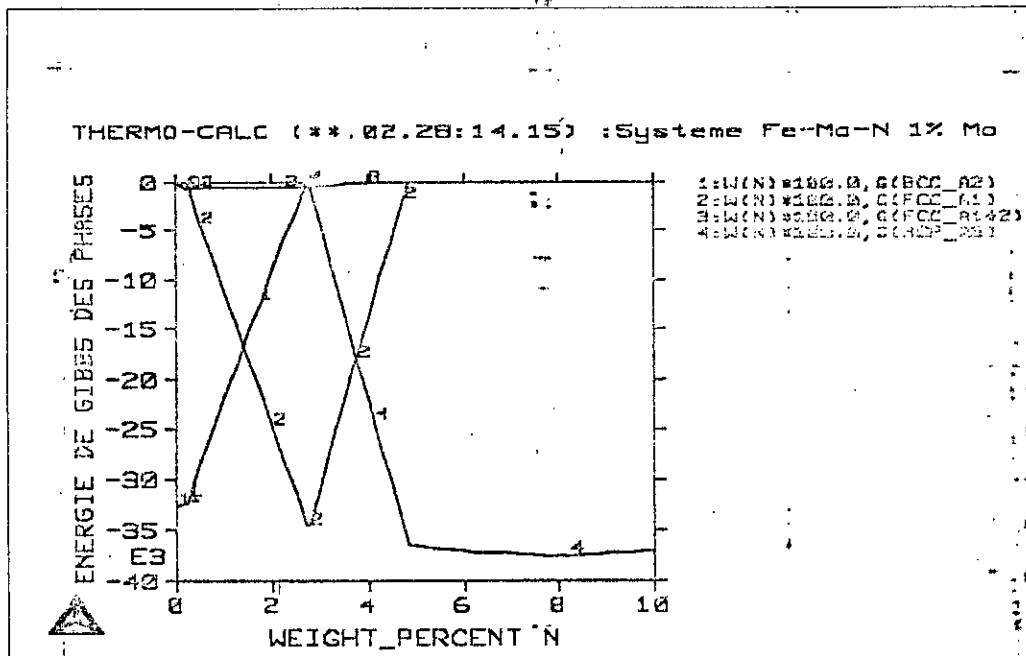


Figure II.14.c Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-Mo à 1%Mo.

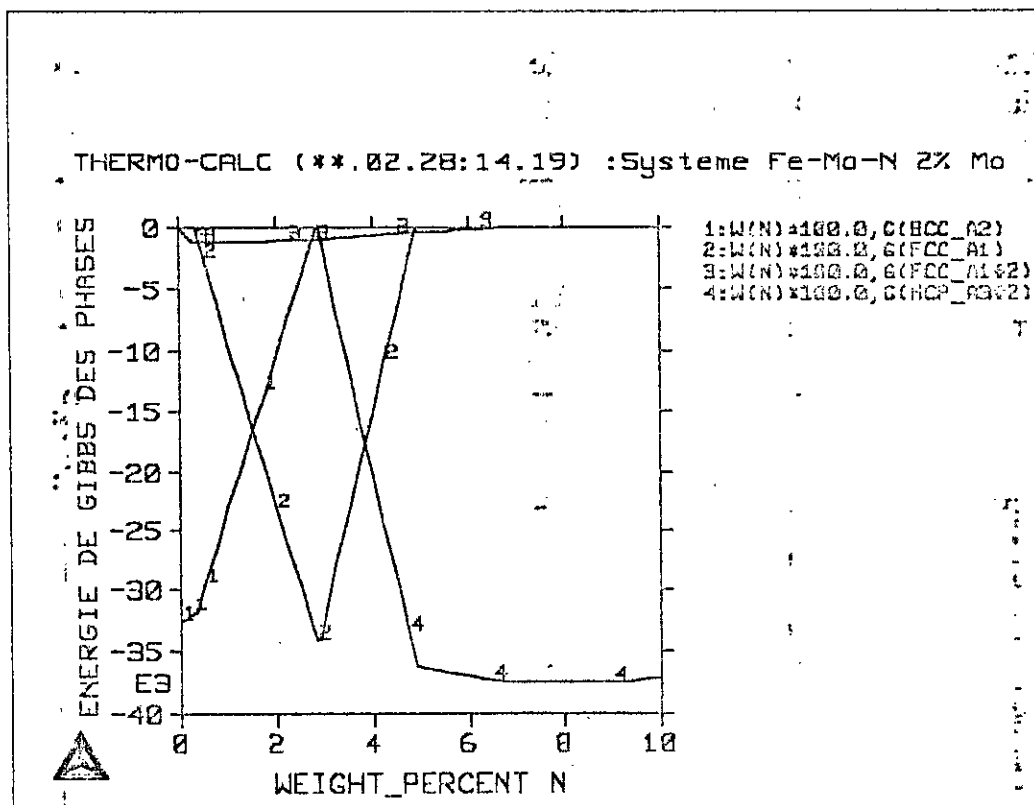


Figure II.14.d Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-Mo à 2%Mo.

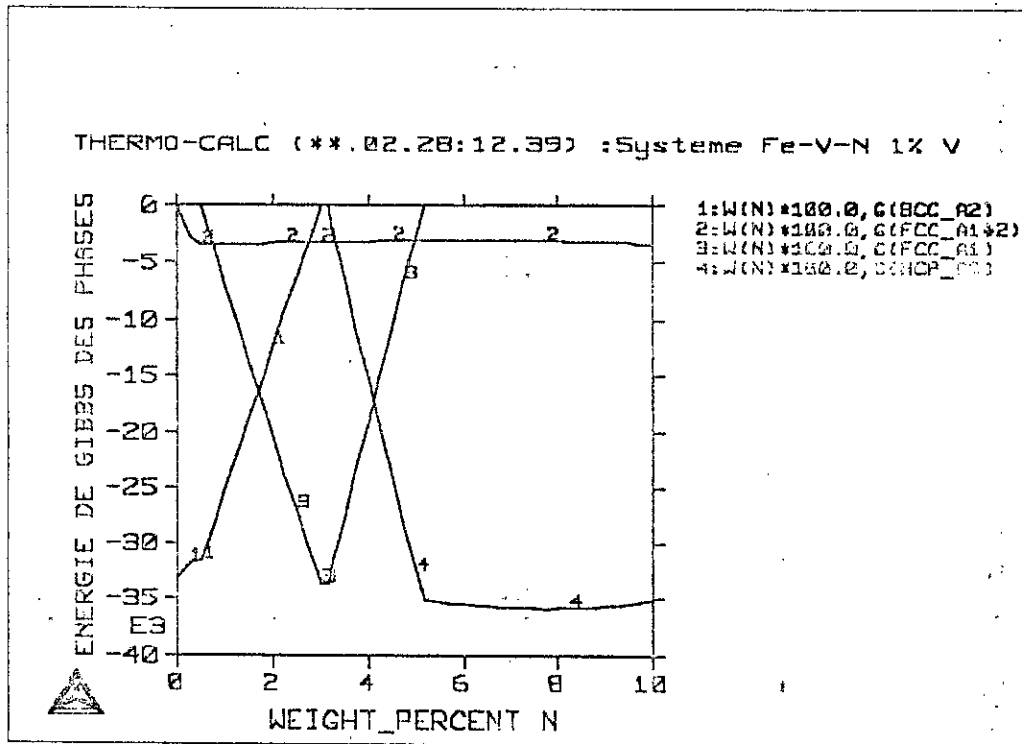


Figure II.14.e Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-V à 1% V.

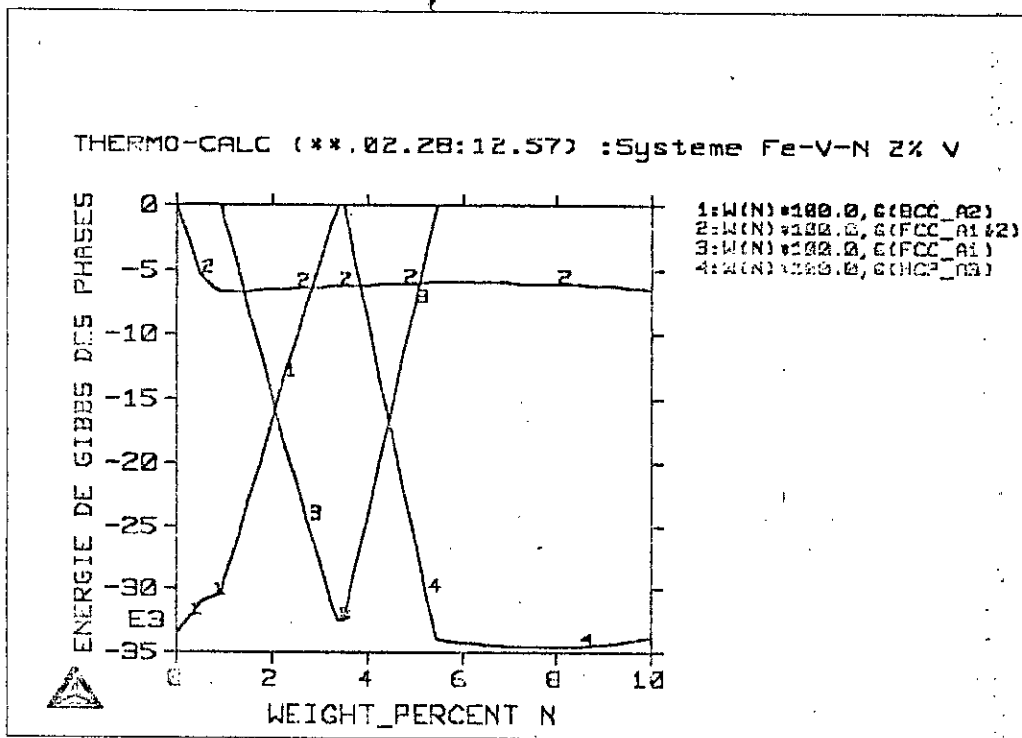


Figure II.14.f Evolution de l'énergie de Gibbs en fonction du taux d'azote pour l'alliage Fe-V à 2% V.

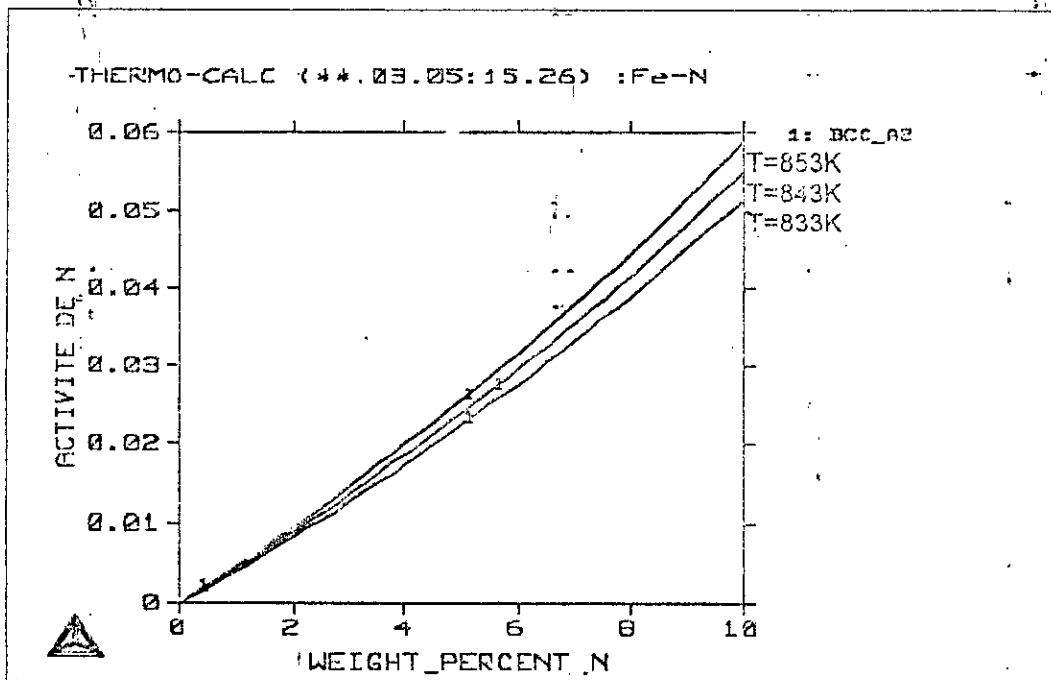


Figure II.15 Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du taux d'azote introduit pour différentes températures.

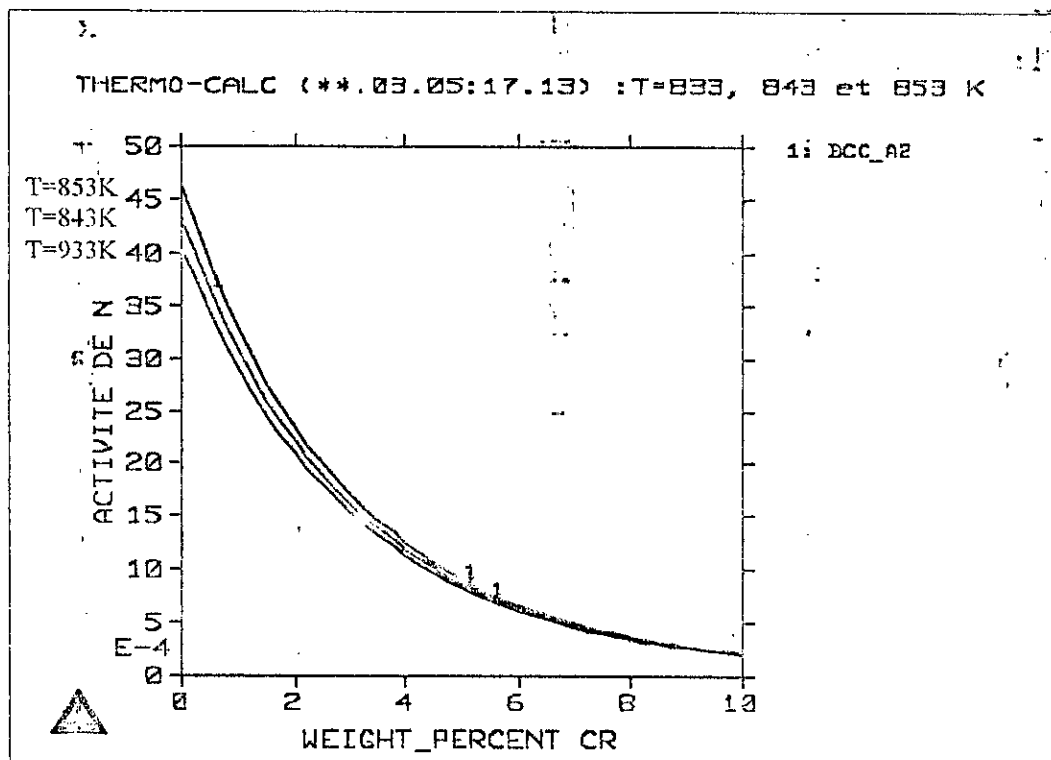


Figure II.16 Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du taux de Cr pour différentes températures.

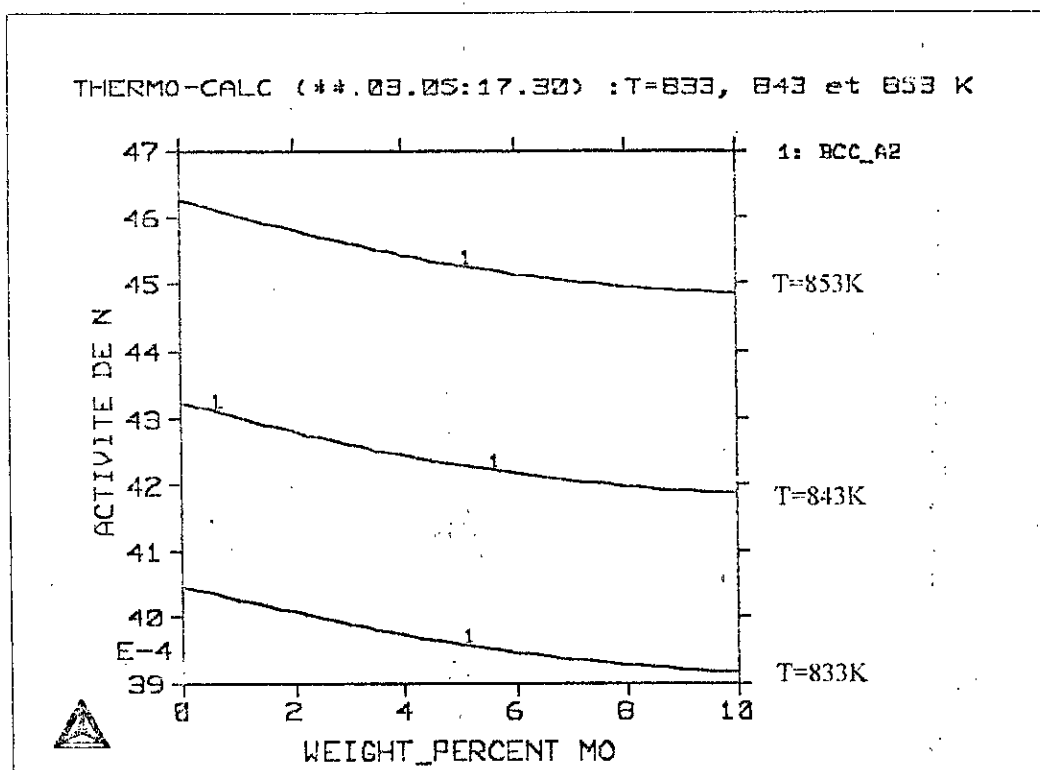


Figure II.17 Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du taux de Mo pour différentes températures.

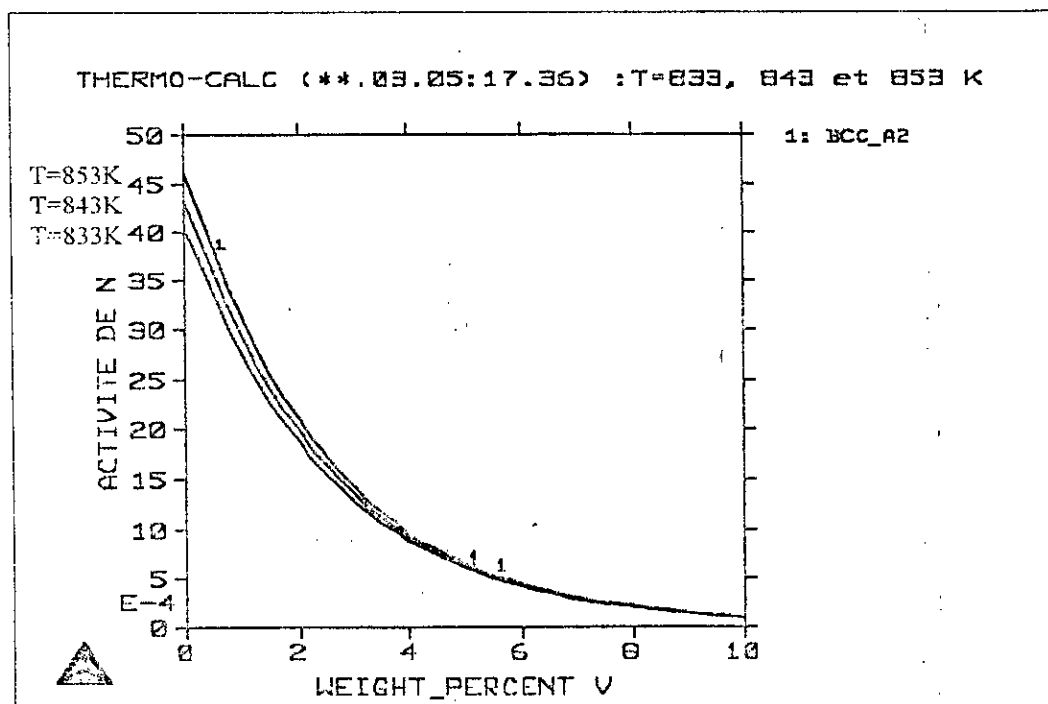


Figure II.18 Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du taux de V pour différentes températures.

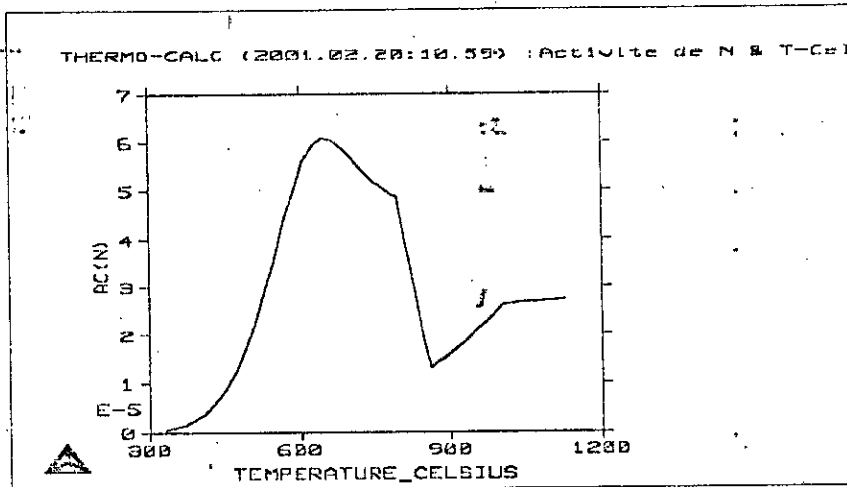


Figure II.19 Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la température pour le système Fe-Cr.

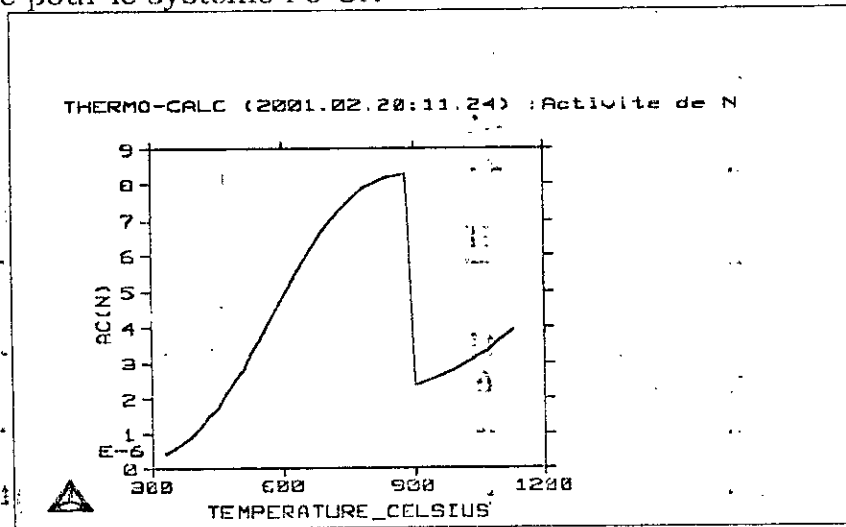


Figure II.20 Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la température pour le système Fe-V.

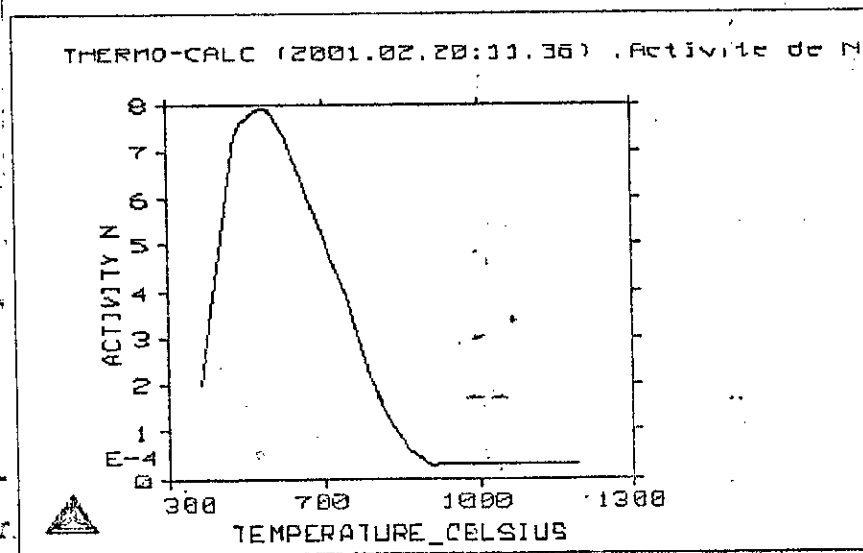


Figure II.21 Evolution de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la température pour le système Fe-Mo.

CHAPITRE III

Modélisation

thermodynamique

III. Modélisation thermodynamique

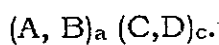
III.1 Introduction

La thermodynamique des systèmes métallurgiques est d'une éminente importance compte tenu des résultats qu'elle peut nous fournir. En effet, la cinétique des réactions qui se déroulent à la surface des matériaux destinés à la nitruration est gérée par les lois de la thermodynamiques.

Pour cela, l'étude du traitement de nitruration dans un point de vue thermodynamique est d'une grande importance. En effet, en fonction des différents paramètres de nitruration, différentes configurations peuvent se présenter et il sera impossible de les étudier par des moyens expérimentaux, l'étude de la stabilité des phases formées après nitruration peut être faite par une modélisation thermodynamique en utilisant le modèle d'HILLERT.

III.2 Modèle des solutions régulières

Une phase stœchiométrique peut être vue comme composée de deux sous réseaux ; les sites de chacun sont occupés par un certain élément. Il est souvent possible de dissoudre une certaine quantité d'un nouvel élément par la substitution de l'un ou de l'autre à l'un des principaux éléments. Nous pouvons donc produire un système ternaire composé de deux sous réseaux, l'un d'eux est rempli par un mélange de deux éléments et l'autre rempli par le troisième élément. Il a été suggéré par [17-18] que les propriétés thermodynamiques d'un tel système peuvent être décrites par le modèle classique des solutions régulières s'il est appliqué au sous réseau contenant deux éléments. Ce système peut être représenté par la formule :



Où : a et c représentent le nombre de sites dans chaque sous réseau, A et B les atomes du premier sous réseau et C et D les atomes en insertion du deuxième sous réseau.

Dans ce cas, les nombres de moles de chaque type d'atomes n_A , n_B , n_C et n_D sont reliés par l'équation suivante :

$$\frac{n_A}{a} + \frac{n_B}{a} = \frac{n_C}{c} + \frac{n_D}{c} \quad (1)$$

La concentration d'un élément peut être exprimée par a fraction molaire

$$\text{comme suit } X_i = \frac{n_i}{n_A + n_B + n_C + n_D} \quad \text{où } i=A, B, C \text{ ou } D \quad (2)$$

Et $\sum X_i = 1$

Il est par fois plus pratique de définir les fractions molaires séparément pour les atomes des deux sous réseaux.

$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \dots \dots \dots (3)$$

$$y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D}, \quad y_D = \frac{n_D}{n_C + n_D} \dots \dots \dots (4)$$

Avec : $Y_A + Y_B = 1$ et $Y_C + Y_D = 1 \dots \dots \dots (5)$

Des relations (1) à (5) nous pouvons estimer les Y_i en fonction des x_i par :

$$Y_A = \frac{X_A}{1 - (X_C + X_D)} \quad Y_B = 1 - Y_A \dots \dots \dots (6)$$

$$Y_C = \frac{a X_C}{b (X_C + X_D)} \quad Y_D = 1 - Y_C \dots \dots \dots (7)$$

Dans le cas de la nitruration des alliages binaires Fe-M, nous aurons : $A \equiv Fe$, $B \equiv M$, $C \equiv N$ et $D \equiv Va$ (lacunes). Par la suite, Y_A et Y_B sont les fractions molaires ou fractions de sites du fer et de l'élément d'addition M dans le premier sous réseau. Y_C et Y_D sont les fractions molaires ou fractions de sites de l'élément interstitiel Net des lacunes Va dans le deuxième sous réseau.

Ce modèle des sous réseaux est utilisé pour décrire l'énergie de Gibbs des phases formées pour les systèmes étudiés. L'énergie de Gibbs totale G d'un système condensé est la somme de plusieurs termes [19] qui sont l'énergie de référence $G_{réf}$, l'énergie de mélange idéal $G_{idéal}$, l'énergie d'excès G_{ex} et l'énergie de contribution magnétique G_{mag} ; elle est donnée par la relation suivante:

$$G = G_{réf} + G_{idéal} + G_{ex} + G_{mag}$$

III.3 Calcul des différentes énergies

III.3.1 Energie de Gibbs de l'état de référence

Pour un système contenant deux sous réseaux, HILLERT et STAFFANSON [20] ont estimé l'énergie de référence dans le cas où chaque sous réseau contient deux éléments. Ils ont suggéré l'expression suivante :

$$G_{ref} = Y_A Y_C {}^\circ G_{A:C} + Y_B Y_C {}^\circ G_{B:C} + Y_A Y_D {}^\circ G_{A:D} + Y_B Y_D {}^\circ G_{B:D}$$

où :

${}^\circ G_{I:J}$ est l'énergie libre de $I_i J_i$, I représente un élément du premier sous réseau et J un autre du deuxième sous réseau et Y_I, Y_J sont les fractions de sites des atomes de I et de J respectivement.

III.3.2 Energie de mélange idéal et énergie d'excès

Pour un système à deux sous réseaux, (A,B) et (C,D), l'énergie de mélange idéal s'écrit :

$$G_{idéal} = aRT(\sum Y_I \ln Y_I) + cRT(\sum Y_J \ln Y_J)$$

où I représente les éléments du premier sous réseaux et J ceux du deuxième sous réseaux .

L'énergie d'excès dans un même système a été donnée par SENDMAN et AGREN [1981] par la relation suivante :

$$G_{ex} = G_{réf} - T S_{idéal} + G^E$$

G^E est composée des énergie d'interaction entre les différents éléments dans le même sous réseau. Les interactions entre les atomes voisins dans des sous réseaux différents sont essentiellement décrites par l'énergie de référence $G_{réf}$. Selon [21] l'interaction entre les atomes de deux éléments peut être exprimée par :

$$G^E = \frac{1}{2} \sum_I \sum_J x_I x_J K_{IJ}$$

K_{IJ} représente l'énergie d'interaction et l'énergie s'écrit alors :

$$G_{ex} = \sum x_I x_J K_{IJ}$$

III.3.3 Energie de la contribution magnétique

Cette énergie est liée à l'état magnétique du matériau qui, dans plusieurs cas, dépend de la température. A chaque état ou transformation magnétique correspond une énergie G_{mag} . Elle s'écrit [22] :

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

Où : T_c est la température critique de mise en ordre magnétique appelé température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques et température de Néel (T_N) pour les antiferromagnétiques, et β étant le moment magnétique moyen par atome.

III.3.4 Energie de Gibbs totale

En additionnant les termes, nous trouvons la relation suivante de l'énergie de Gibbs G :

$$G = Y_A Y_C G_{AC} + Y_B Y_C G_{BC} + Y_A Y_D G_{AD} + Y_B Y_D G_{BD} \\ + RT [a(Y_A \ln Y_A + Y_B \ln Y_B) + c(Y_C \ln Y_C + Y_D \ln Y_D)] \\ + Y_A Y_C [Y_B L_{B,AC} + Y_D L_{A,C,D}] + Y_B Y_D [Y_C L_{B,D,C} + Y_A L_{B,A,N}] + G_{mag}$$

Notons que la virgule « , » montre que les éléments sont du même sous réseau et que les deux points « : » montrent que les éléments sont dans deux sous réseaux différents.

III.4 Implémentation du modèle sur ordinateur

Les évaluations thermodynamiques sont d'un besoin considérable dans les calculs relatifs aux problèmes des équilibres chimiques et cinétiques. Pour simplifier de tels calculs sous ordinateur, il faut avoir une bibliothèque de procédures pour l'évaluation des diverses quantités thermodynamiques complexes. Pour un avoir un minimum de procédures, il faut que chaque procédure soit plus générale que possible. Ce modèle thermodynamique doit être programmé d'une manière générale tel qu'un utilisateur du programme d'application et il n'a qu'à spécifier la phase en donnant le nombre de composants et de sites sur chaque sous réseau. Mais pour une utilisation précise pour des systèmes ternaires, notre cas par exemple, nous avons fait nos programmes à base de deux sous réseaux

contenant chacun deux éléments (le deuxième contient l'azote et comme deuxième élément les lacunes).

III.5 Evaluation des systèmes ternaires Fe-M-N

A cause de l'importance technique de l'azote dans les aciers, plusieurs études ont eu lieu sur les apports de phases dans les systèmes Fe-M-N où M=(Cr, Mo ou V). Le but des évaluations thermodynamiques de ces systèmes est l'étude de la stabilité des phases formées après nitruration. Dans ce qui suit nous allons présenter le modèle de calcul pour le système Fe-Cr-N et les mêmes équations sont valables pour les deux autres systèmes Fe-Mo-N et Fe-V-N en remplaçant dans un premier temps Cr par Mo et ensuite Cr par V.

III.5.1 Système Fe-Cr-N

En appliquant le modèle précédent au système Fe-Cr-N, l'énergie libre de Gibbs pour une mole et pour la formule $(\text{Fe}, \text{Cr})_a(\text{N}, \text{Va})_c$ est donnée par :

$$G = Y_A Y_C {}^\circ G_{A:C} + Y_B Y_C {}^\circ G_{B:C} + Y_{\text{Fe}} Y_N {}^\circ G_{\text{Fe:N}} + Y_{\text{Cr}} Y_N {}^\circ G_{\text{Cr:N}} \\ + RT [a(Y_{\text{Fe}} \ln Y_{\text{Fe}} + Y_{\text{Cr}} \ln Y_{\text{Cr}}) + c(Y_N \ln Y_N + Y_{\text{Va}} \ln Y_{\text{Va}})] \\ + Y_{\text{Fe}} Y_{\text{Va}} [Y_{\text{Cr}} L_{\text{Cr,Fe:Va}} + Y_N L_{\text{Fe:Va,N}}] + Y_{\text{Cr}} Y_N [Y_{\text{Va}} L_{\text{Cr:Va,N}} + Y_{\text{Fe}} L_{\text{Cr,Fe:N}}] + G_{\text{mag}} \dots$$

Où ${}^\circ G_{\text{Fe:Va}}$ et ${}^\circ G_{\text{Cr:Va}}$ sont les énergies de Gibbs du Fer et du Chrome purs dans la phase considérée, ${}^\circ G_{\text{Fe:N}}$ et ${}^\circ G_{\text{Cr:N}}$ sont les énergies de Gibbs pour les états hypothétiques où tous les sites interstitiels sont remplis par N. les paramètres L représentent les énergies d'interaction qui varient avec la composition selon la relation suivante :

$$L = \sum_{b=0} (Y_{\text{Cr}} - Y_{\text{Fe}})^{b-1} L_{\text{Cr,Fe:Va}}, \text{ avec } b \text{ le degré du paramètre.}$$

Les paramètres de concentration Y sont liés à la fraction molaire x par :

$$Y_N = \frac{a x_N}{c(1-x_N)}$$

$$Y_{\text{Cr}} = \frac{x_{\text{Cr}}}{(x_{\text{Fe}} + x_{\text{Cr}})}$$

$$Y_{Fe} = \frac{X_{Fe}}{(X_{Fe} + X_{Cr})}$$

G_{mag} est comme définie précédemment est la contribution d'ordre magnétique à l'énergie de Gibbs. Il est supposé que l'azote n'ait pas un effet sur les propriétés magnétiques des phases et les nitrures ϵ et CrN seront traités comme des amagnétiques.

Les symboles a et c sont définis pour chaque phase comme suit :

$$\gamma : a=c=1$$

$$\alpha : a=1, c=3$$

$$\epsilon : a=2, c=1$$

Pour le nitrure CrN, ($a=c=1$) le modèle est simplifié du fait que d'habitude il n'y a pas de lacunes dans le sous réseau de N et l'énergie de Gibbs s'écrit ($a=c=1$):

$$G_m = y_{Fe} \circ G_{Fe:N} + y_{Cr} \circ G_{Cr:N} + RT (y_{Fe} / n y_{Fe} + y_{Cr} / n y_{Cr}) + y_{Fe} y_{Cr} L_{Fe,Cr}$$

Les paramètres y ne sont pas utilisés dans la construction des diagrammes de phase car ils varient avec la phase. Il est plus commode d'utiliser les paramètres de concentration suivants, qui sont définies indépendamment de la structure :

$$U_{Cr} = X_{Cr} / (1 - X_N)$$

$$U_N = X_N / (1 - X_N)$$

Par le calcul de l'énergie de Gibbs des phases des systèmes Fe-M-N (avec $M=Cr, Mo$ ou V). Nous pouvons alors étudier leur stabilité. L'énergie de Gibbs de charge peut être calculée, par l'application du modèle en fonction de la T° du taux de l'élément d'addition %M ou du taux d'azote %N.

III.6 Algorithme de calcul

Pour l'application du modèle et le calcul de l'énergie de Gibbs des systèmes, nous établis des programmes en Turbo Pascal 7.1 et en Delphi 5.0. Ils nous permettent de calculer l'énergie de Gibbs de chaque système et de toutes les phases en fonction de la température, du taux d'azote et du pourcentage massique de l'élément d'alliage M.

La figure suivante représente l'algorithme permettant le calcul de l'énergie de Gibbs des différentes phases dans chaque système et ce en

fonction de la température, du taux d'azote et en fin du taux de l'élément d'addition.

Les calculs de l'énergie se font en fixant deux conditions et en faisant varier la troisième.

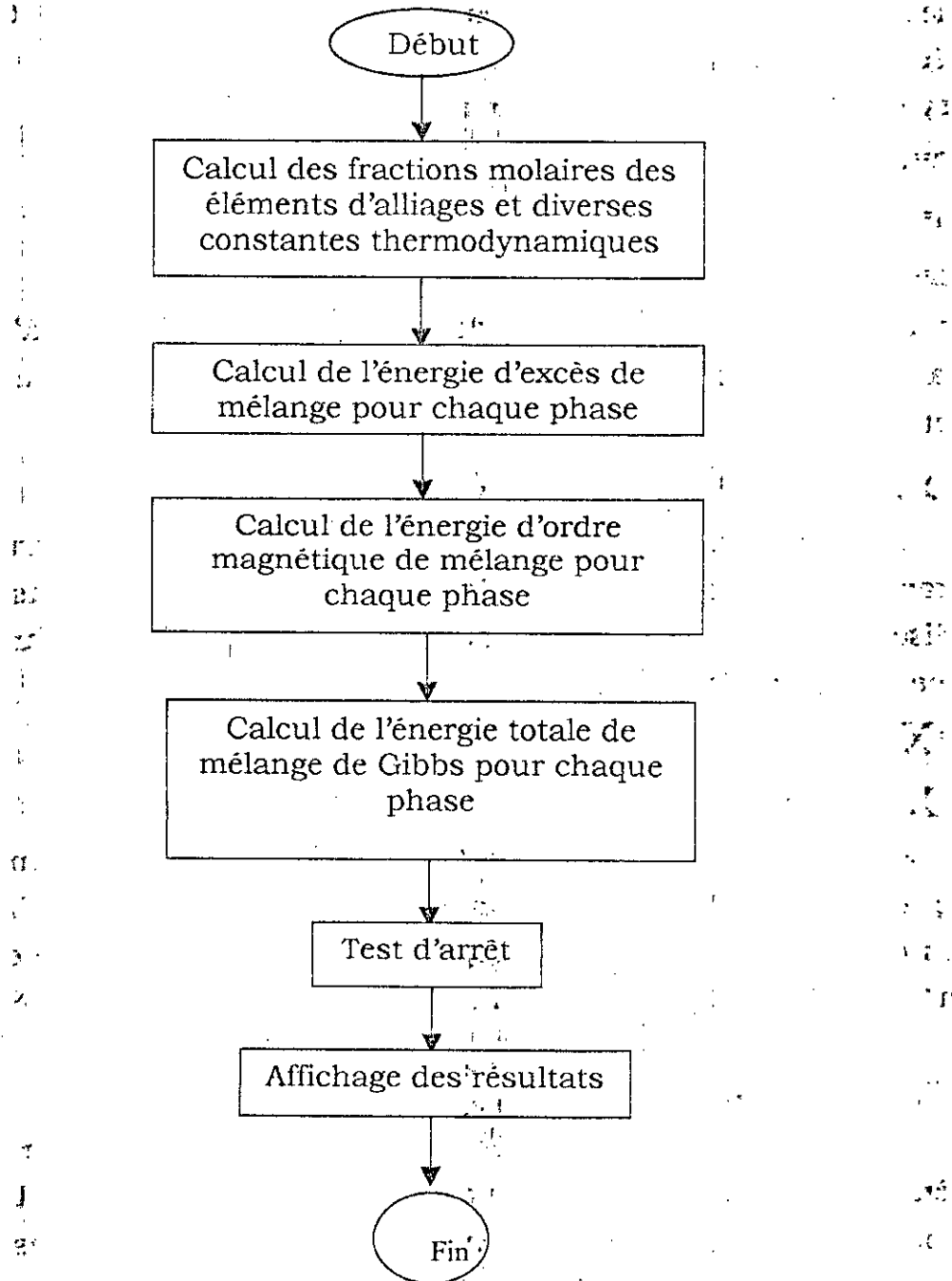


Figure III.1 Organigramme de calcul de l'énergie de Gibbs des diverses phases

III.7 Résultats et interprétations

III.7.1 Système Fe-Cr-N

Les figures III.2 à III.5 représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs en fonction de la température pour des compositions différentes en chrome de 1 et 5% et pour des taux d'azote de 0.05 et 0.1 %. Nous pouvons bien remarquer que l'énergie de Gibbs de toutes les phases diminue avec l'augmentation de la température.

Dans la gamme de température choisie ($T < 1000^\circ\text{K}$), l'énergie de Gibbs des différentes phases ne dépasse pas -45 KJ/mol sauf celle de γ' qui atteint -160 KJ/mol à 1000K . De ce fait, γ' est la phase la plus stable (elle a l'énergie la plus faible). La phase α est la plus stable parmi les autres phases (γ , ε et CrN) quelle que soit la température. Nos résultats sont en accord avec les résultats d'autres chercheurs [23, 24]

Nous remarquons que l'augmentation du taux de chrome, malgré son effet ferritisant, conduit à des énergies plus élevées de la phase α .

L'effet de chrome est bien mis en évidence sur les figures III.6 et III.7. Elles représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs des différentes phases en fonction du pourcentage massique de chrome pour 0.1 et 1 %N à une température de 843K . Pour la phase α , pour des taux de chrome inférieurs à 10%, l'énergie diminue donc α tend vers la stabilité. Mais quand le taux de Cr dépasse les 10%, l'énergie augmente ce qui veut dire que la phase α tend vers l'instabilité. Au contraire du chrome, l'augmentation du taux d'azote, conduit à la meilleure stabilité des phases (figures III.8 à III.11). La meilleure stabilité des phases est obtenue pour différentes teneurs en Cr. A une concentration d'azote de 0.05% pour la phase α , elle est de 10%Cr ; elle est de 30% Cr pour la phase γ ; 3% pour la phase γ' ; 35%Cr pour ε et elle est 25%Cr pour la meilleure stabilité du nitrure de chrome CrN .

Pour des concentrations plus élevées d'azote, ces valeurs du taux de chrome d'avoir la stabilité maximale augmentent.

Les tracés des évolutions de l'énergie de Gibbs des différentes phases montrent que l'augmentation du taux d'azote a un effet positif sur la stabilité des phases donc une diminution de l'énergie de Gibbs mais en dépassant un certain seuil du taux d'azote, nous aurons un effet négatif où nous remarquons que l'énergie des différentes phases augmente.

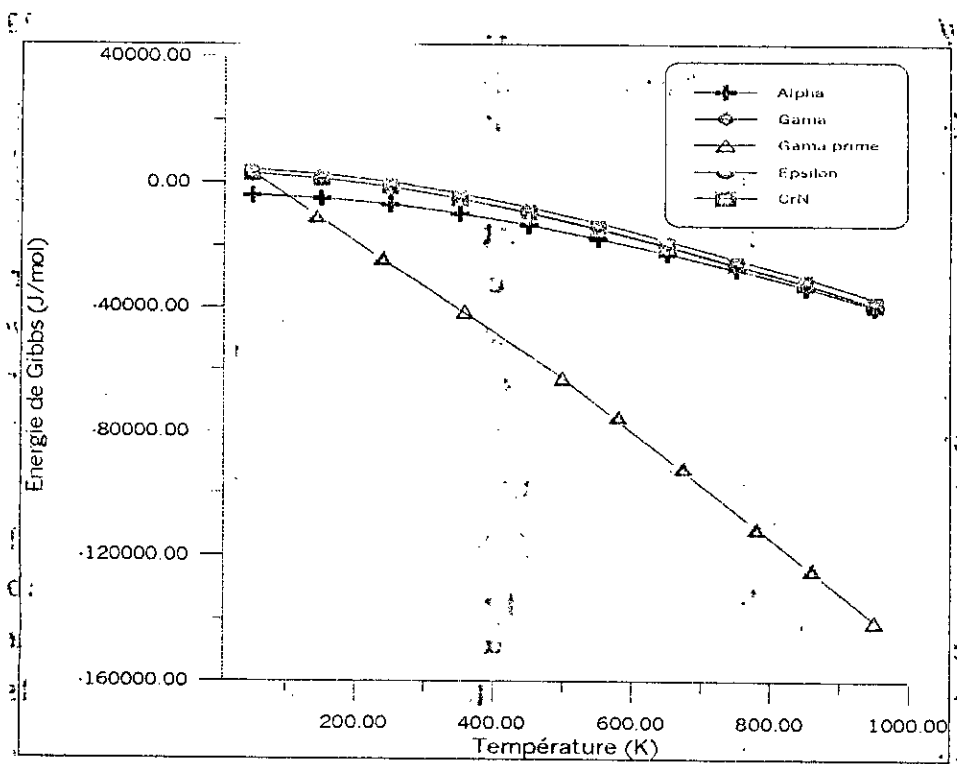


Figure III.2 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 1%Cr et 0.05%N.

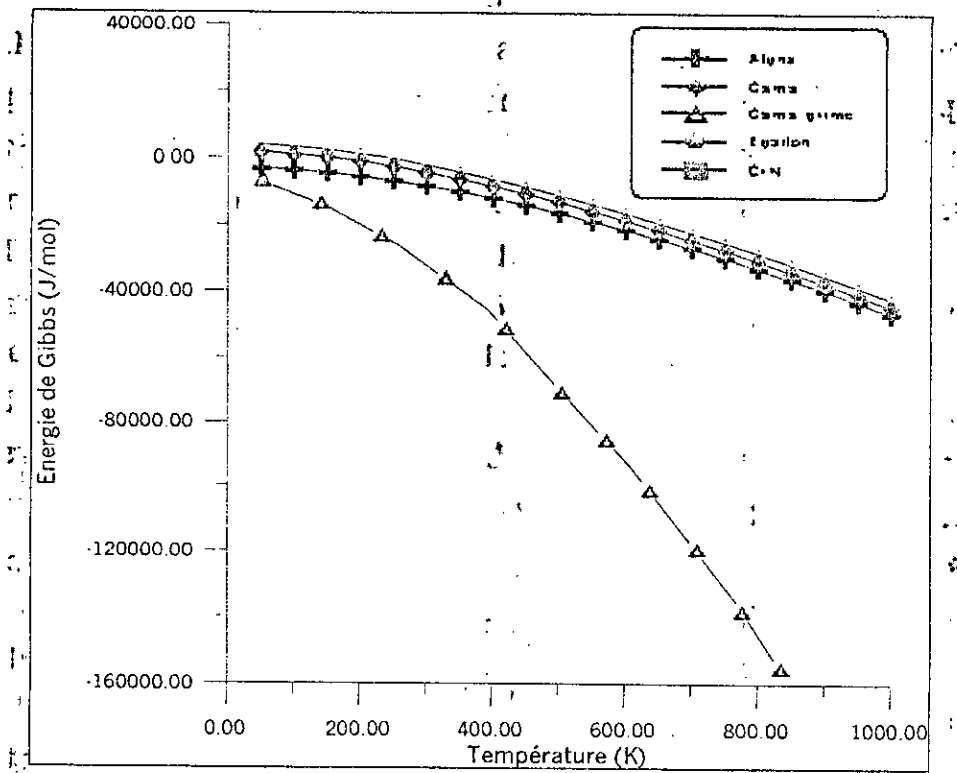


Figure III.3 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 1%Cr et 0.5%N.

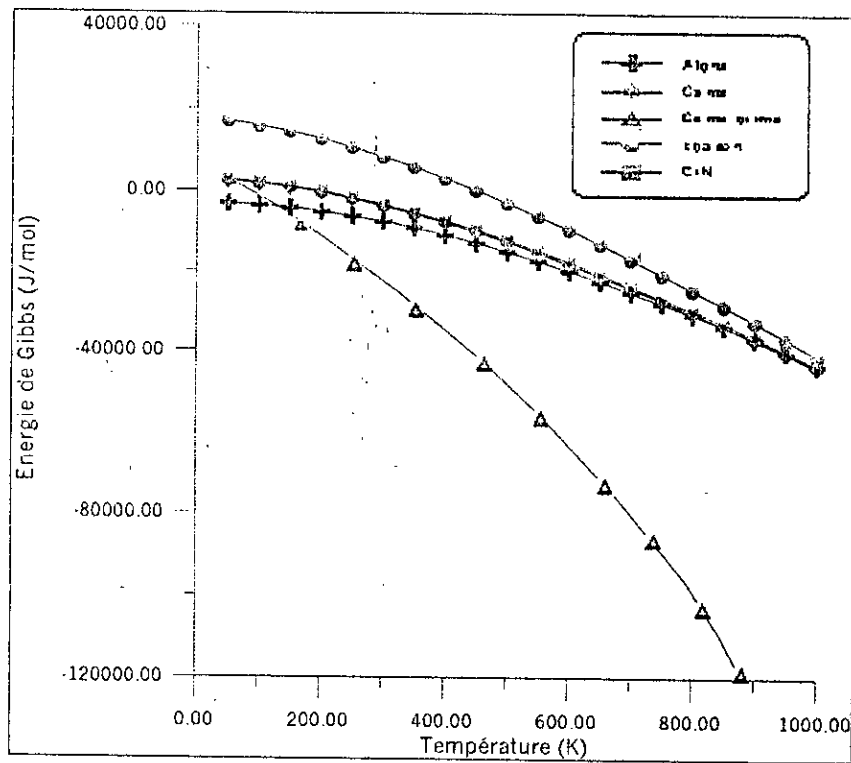


Figure III.4 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 5%Cr et 0.05%N.

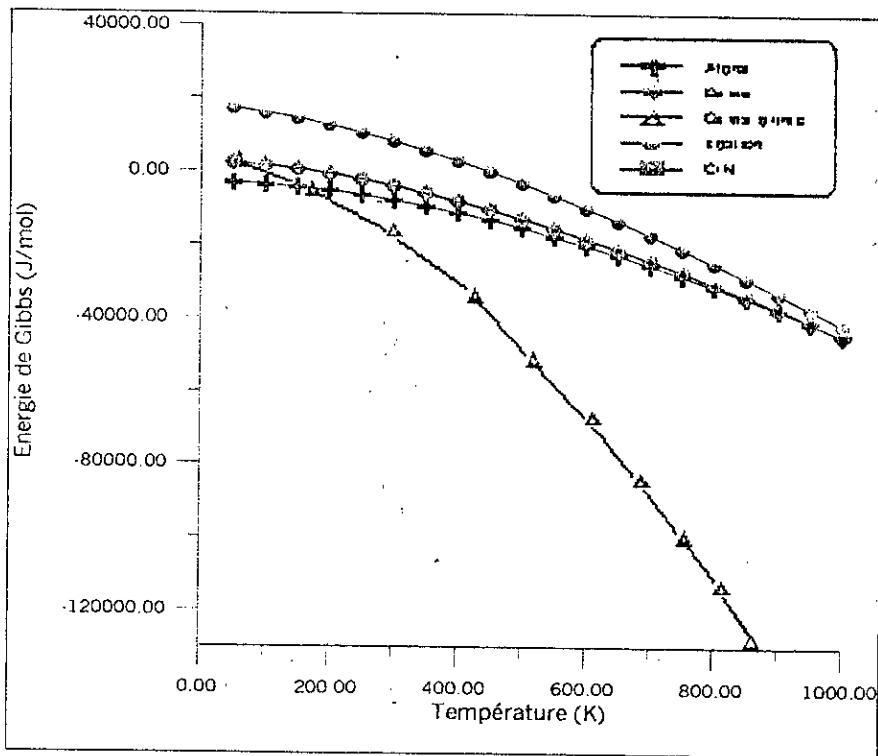


Figure III.5 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 5%Cr et 0.1N.

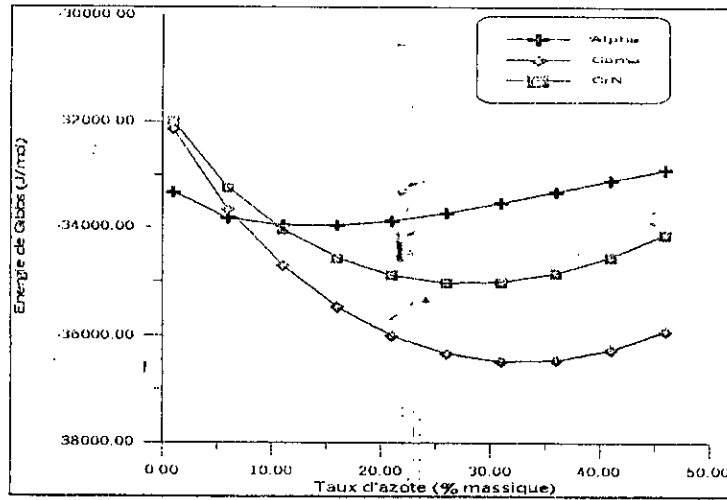


Figure III.6 a Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 0.1%N pour les phases α , CrN et γ .

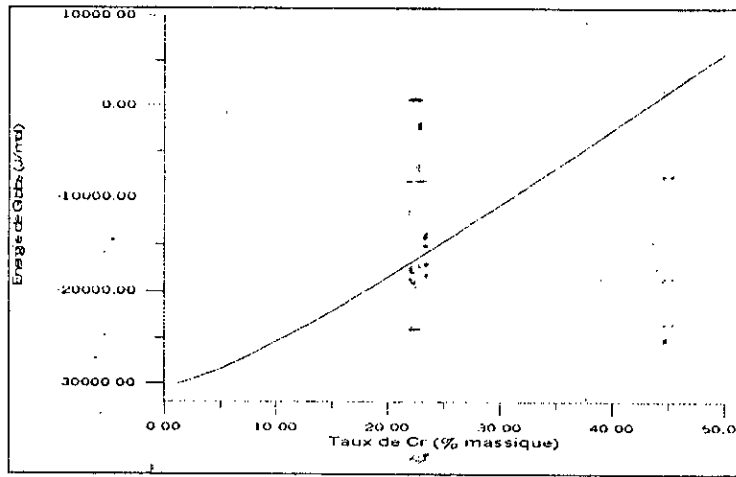


Figure III.6 b Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 0.1%N pour la phase ϵ .

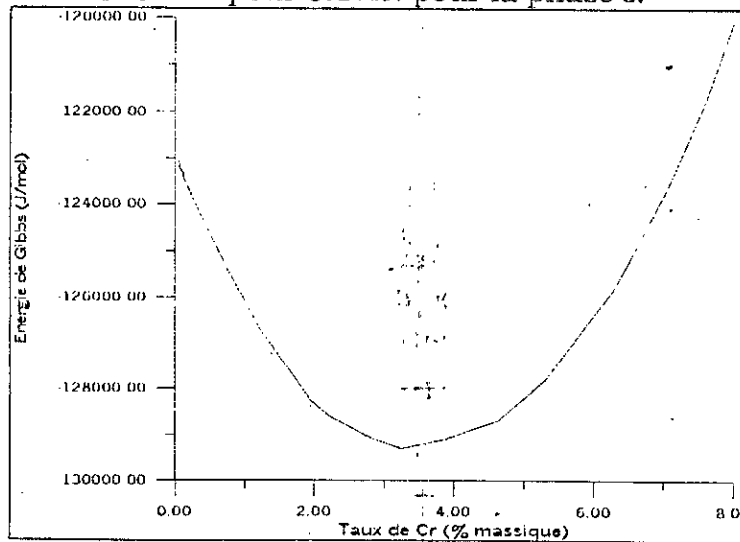


Figure III.6 c Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 0.1%N pour la phase γ' .

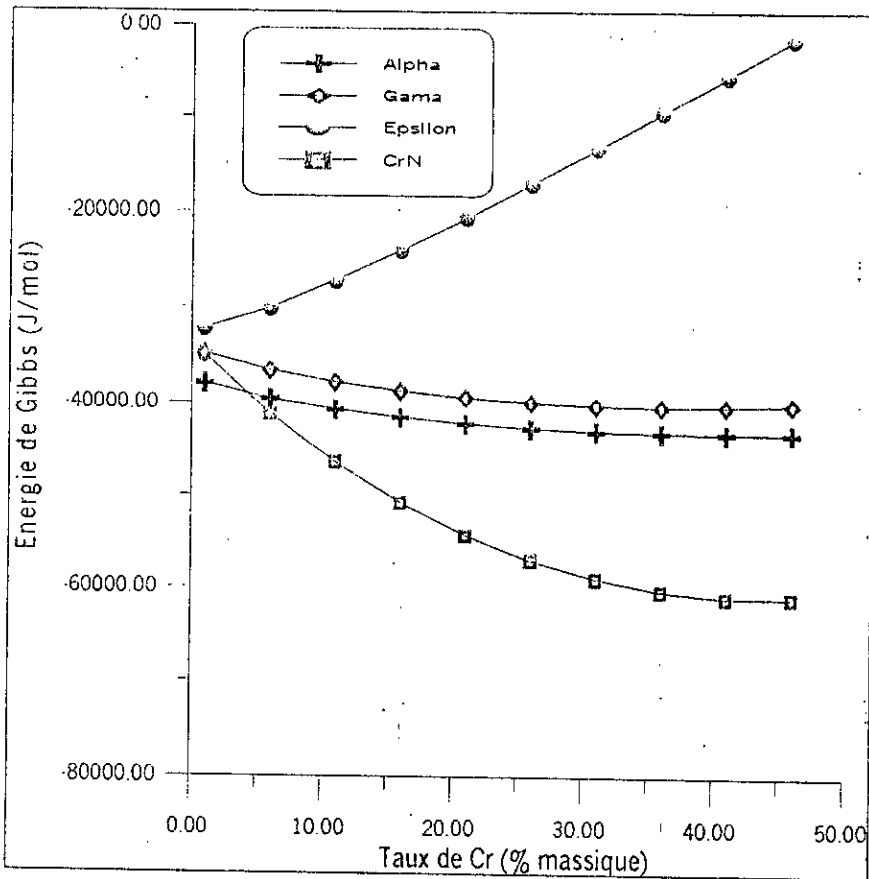


Figure III.7 a Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 1%N pour les phases α , CrN, ϵ et γ .

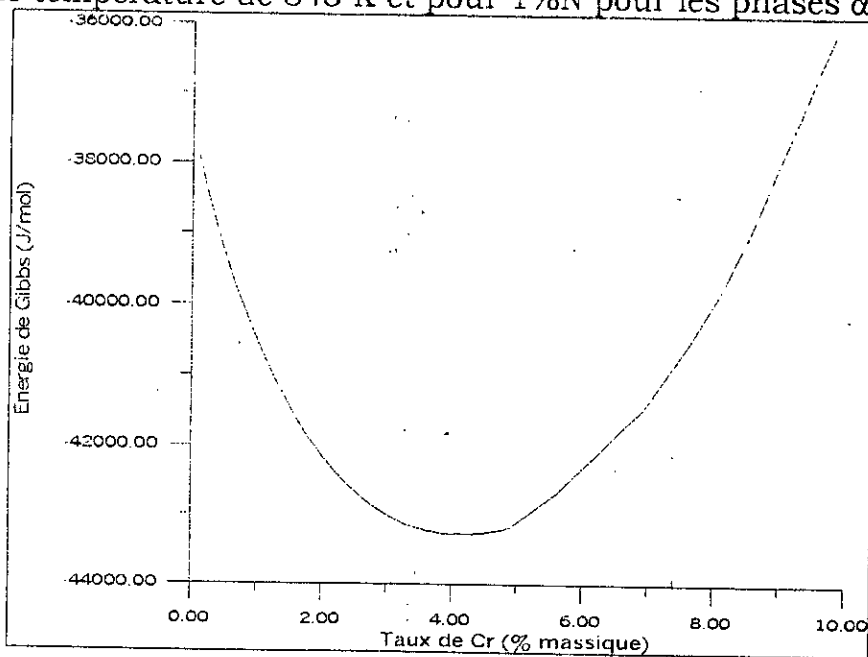


Figure III.7 b Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de Cr à une température de 843 K et pour 1%N pour la phase γ' .

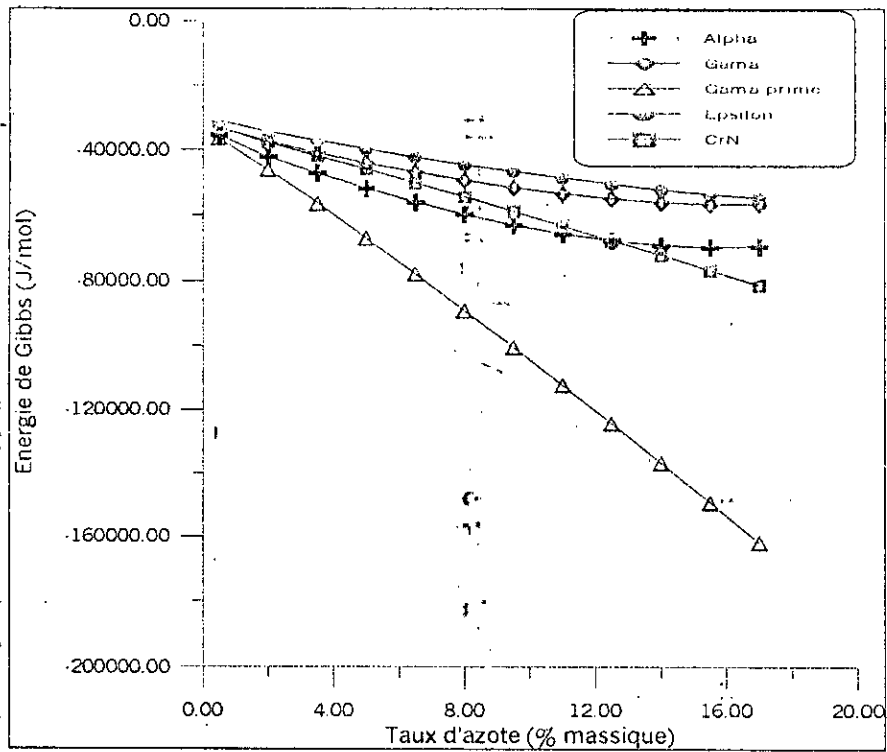


Figure III.8 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 1%Cr.

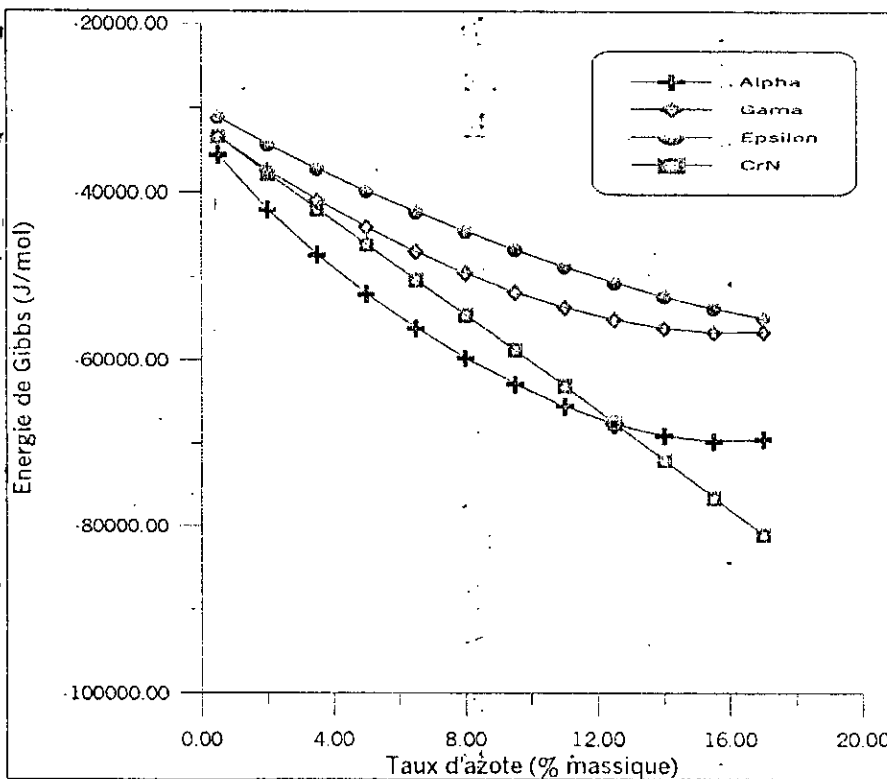


Figure III.9 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases α , γ , ϵ et CrN en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 1%Cr.

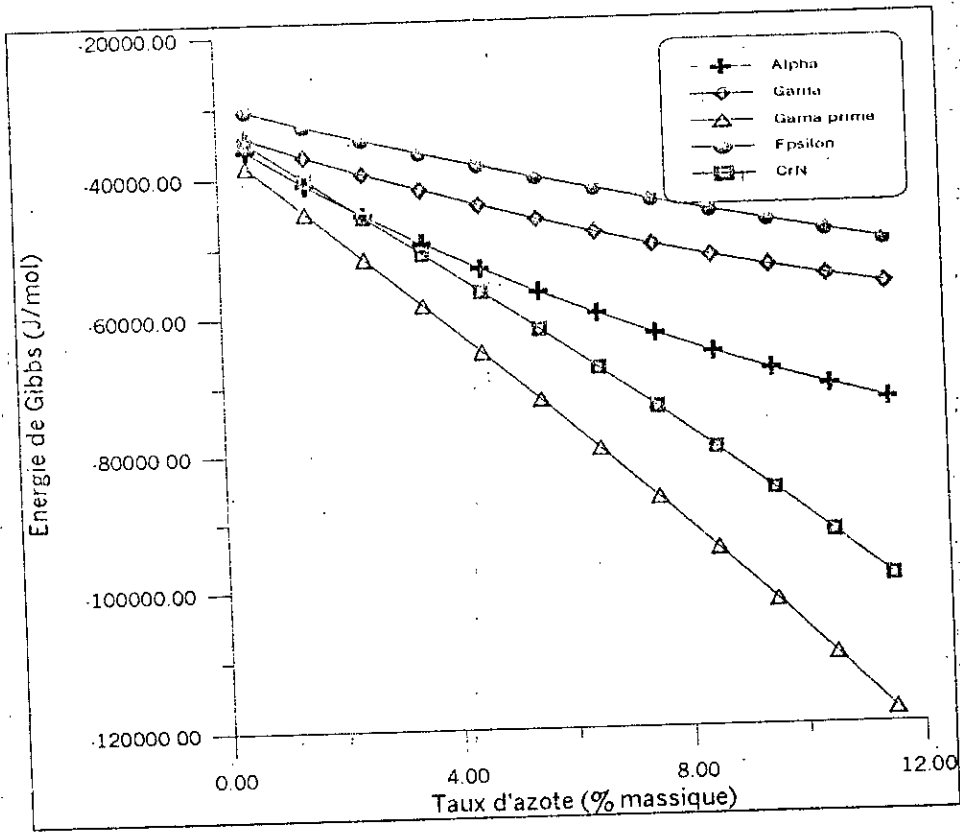


Figure III.10 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 2%Cr.

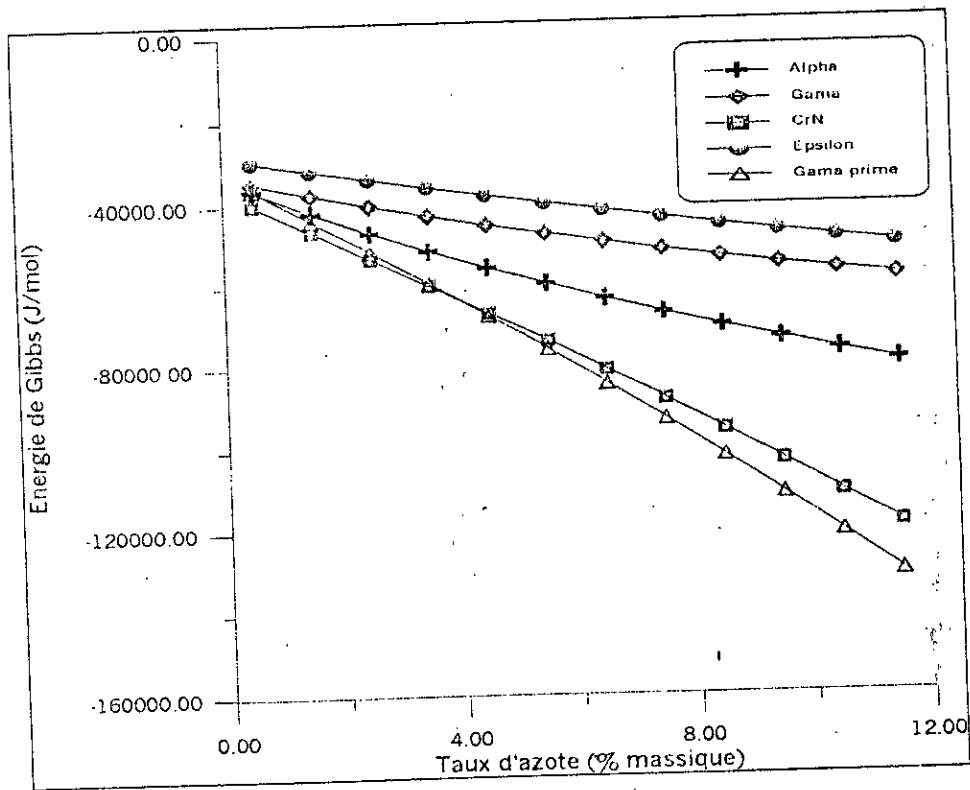


Figure III.11 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 5%Cr.

III.7.2 Système Fe-Mo-N

La même démarche que celle adoptée au système Fe-Cr-N est adoptée pour l'étude de la stabilité des phases qui se forment dans le système Fe-Mo-N. Nous avons calculé l'énergie totale de Gibbs de chaque phase en fonction du taux d'azote, de la température et du taux de molybdène.

L'évolution de l'énergie de Gibbs des diverses phases en fonction de la température est représentée sur les figures III.12 et III.13. Nous remarquons que la température a le même effet que sur l'énergie de Gibbs totale des phases du système Fe-Cr-N. L'augmentation de la température conduit à des chutes continues de l'énergie totale de Gibbs donc des meilleures stabilités sont retrouvées vers les hautes températures. Comme dans le système Fe-Cr-N, la phase γ' s'avère la plus stable thermodynamiquement, elle a l'énergie de Gibbs minimale et ce dans toutes les conditions choisies température, taux de Mo et taux de N.

Une bonne remarque peut être faite sur la stabilité des nitrures de molybdène. C'est le nitrure Mo_2N qui s'avère plus stable thermodynamiquement que le MoN .

A un taux d'azote de 0.05% et pour une température de 843K, l'énergie totale de Gibbs des phases est calculée en fonction du taux de molybdène. Les résultats sont portés sur les figures III.14(a, b, c et d). Notons que quel que soit le taux du molybdène, à une température de 843K, le nitrure Mo_2N est plus stable que MoN et que α est plus stable que γ . La figure III.14c qui représente l'énergie de Gibbs des phases α et γ en fonction du taux de molybdène, montre que ces phases ont tendance vers l'instabilité de plus en plus que les pourcentages de Mo ou de N augmentent.

Les tracés des énergies de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote pour une température de 843K sont portés sur les figures III.15 et III.16 pour 1 et 2%Mo respectivement. On remarque que l'énergie diminue quand le pourcentage d'azote augmente donc la stabilité des phases est favorisée par un taux d'azote élevé.

Dans l'ensemble, nos résultats sont satisfaisants. Certains auteurs [25, 26] ont signalé que le taux de Mo conduit à des instabilités de certaines phases et que le nitrure Mo_2N est plus stable que le MoN .

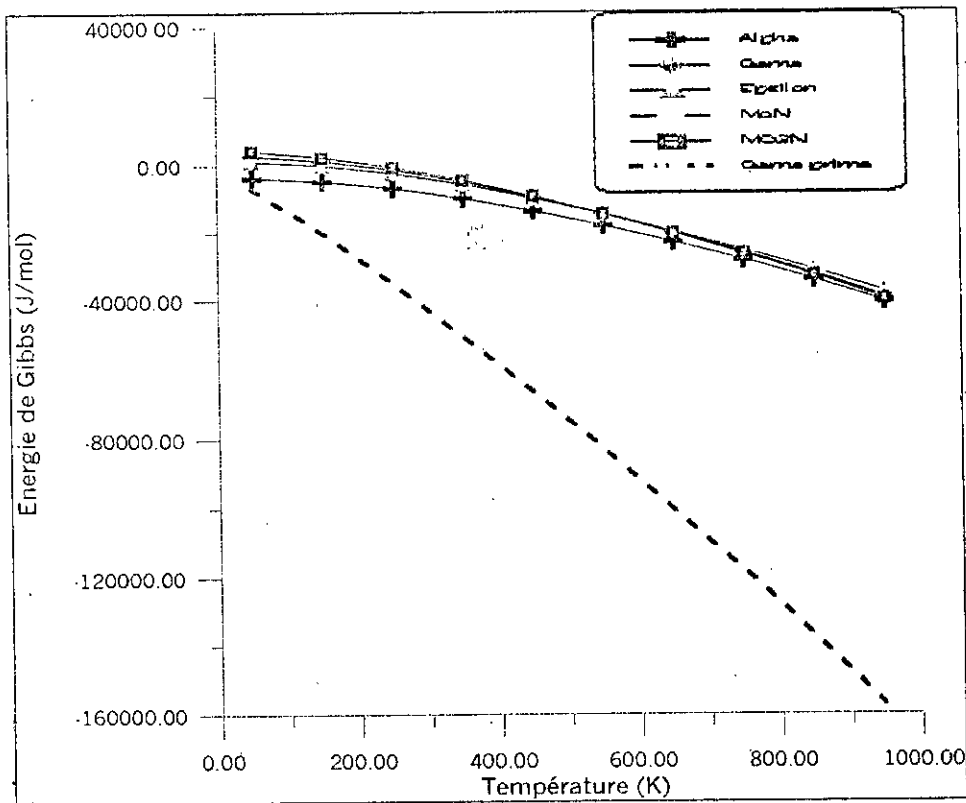


Figure III.12 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 1%Mo et 0.05%N.

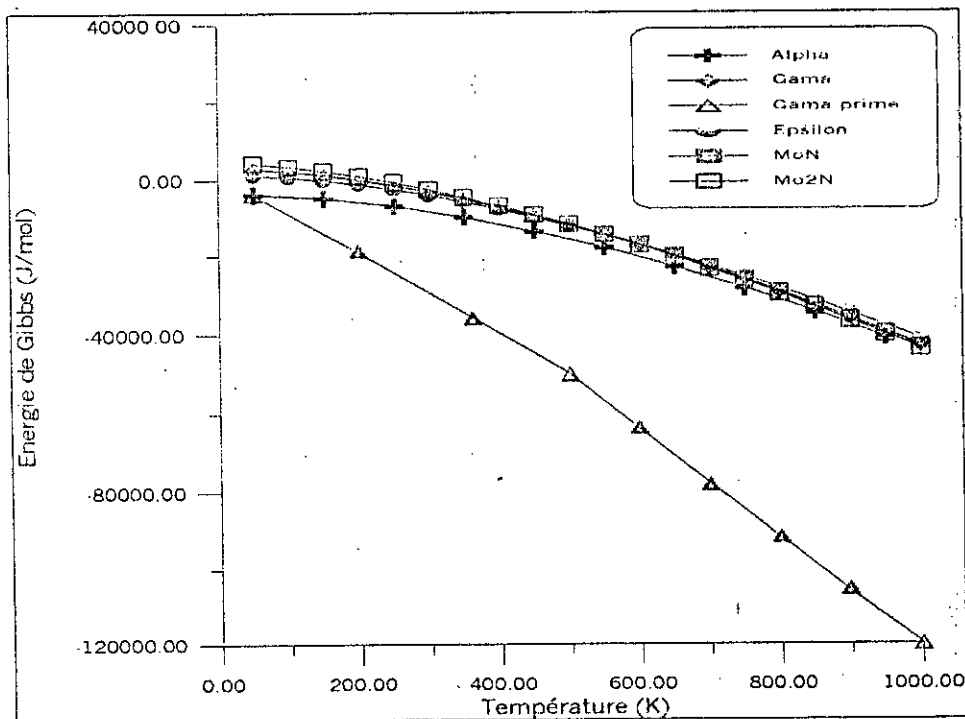


Figure III.13 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 2%Mo et 0.1%N.

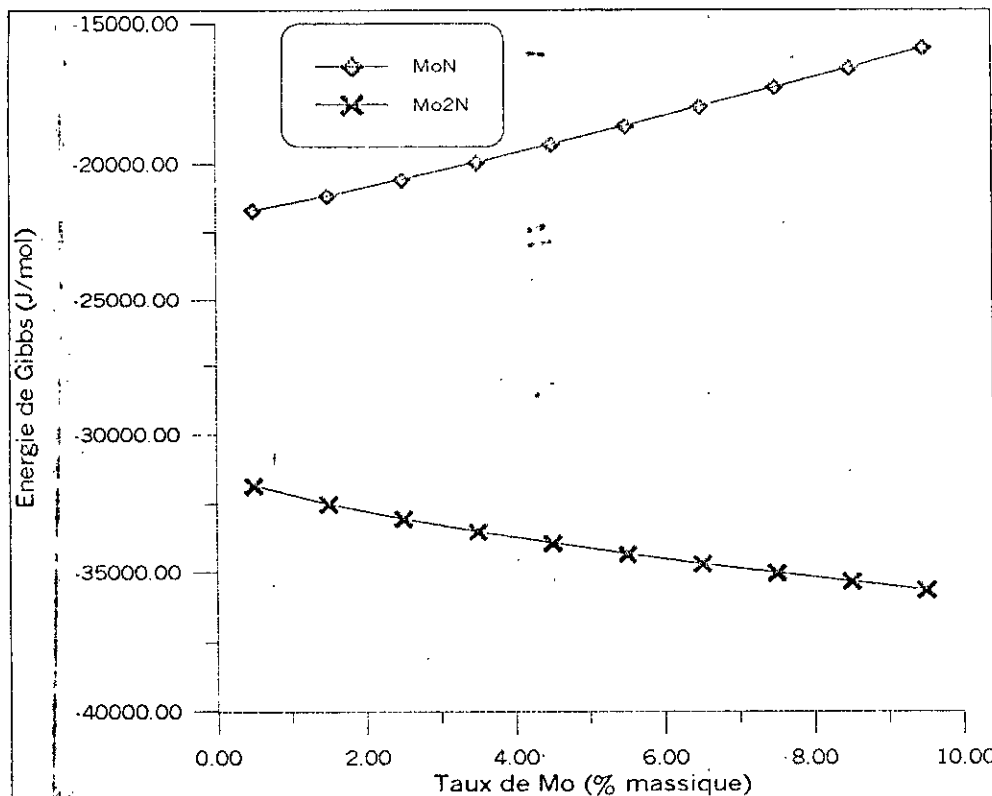


Figure III.14a Evolution de l'énergie de Gibbs nitrures MoN et Mo₂N en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0.05%N.

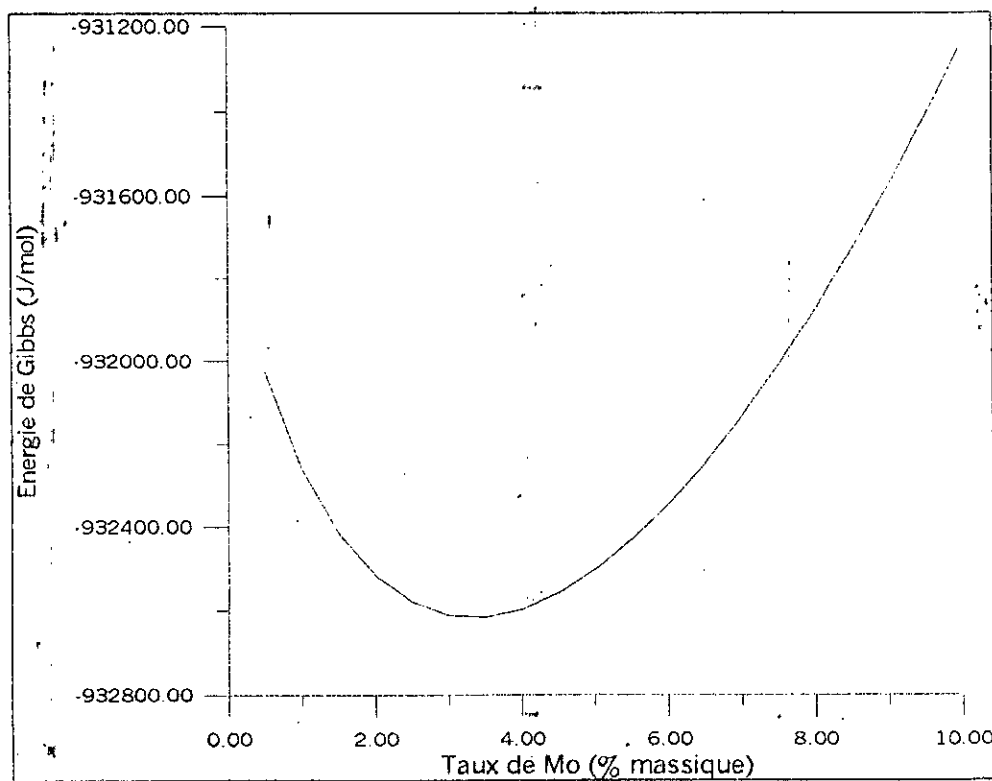


Figure III.14b Evolution de l'énergie de Gibbs de la phase γ' en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0.05%N.

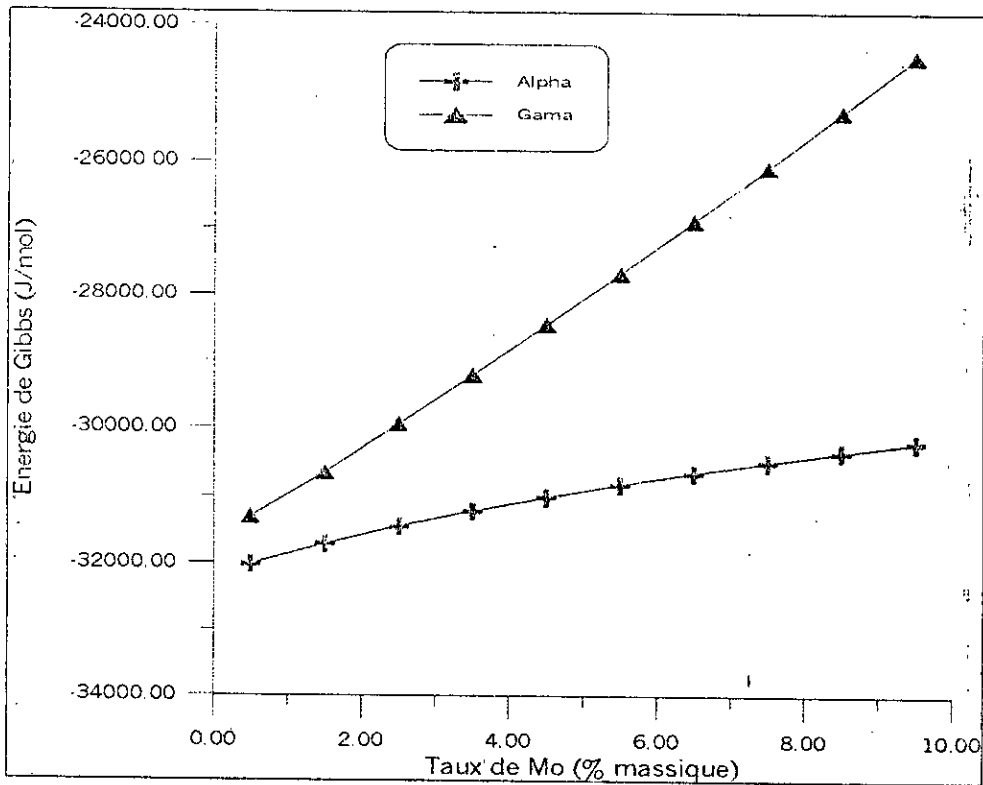


Figure III.14c Evolution de l'énergie de Gibbs des phases α et γ en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0.05%N.

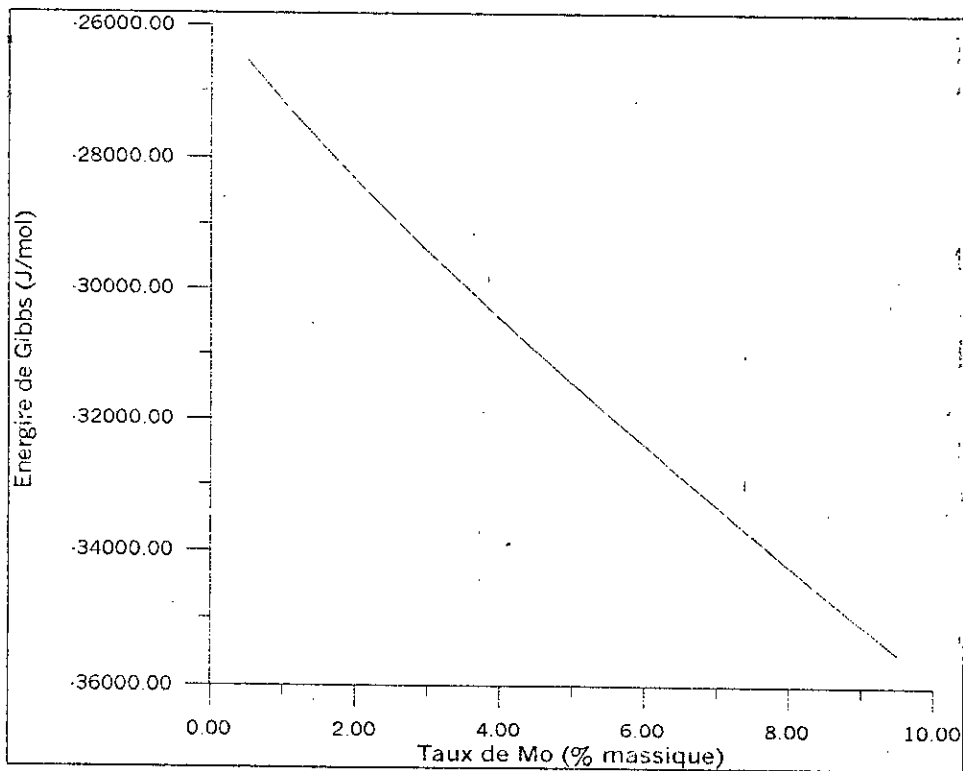


Figure III.14d Evolution de l'énergie de Gibbs de la phase ϵ en fonction du taux de Mo à une température de 843 K et pour 0.05%N.

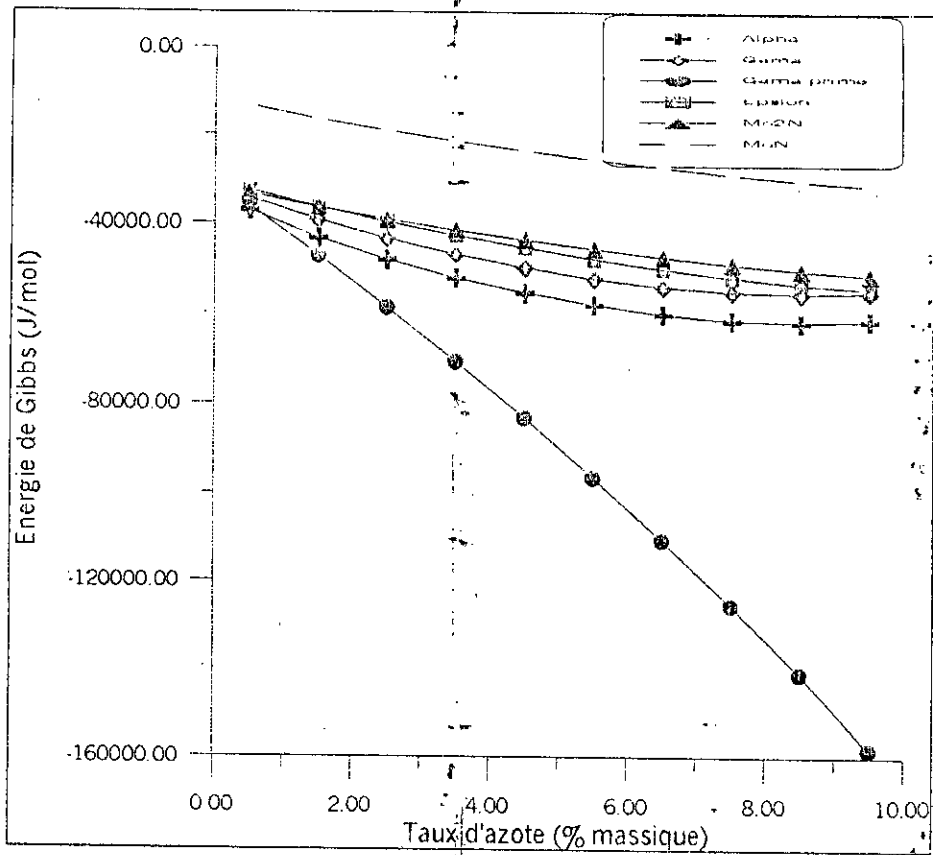


Figure III.15 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 1%Mo.

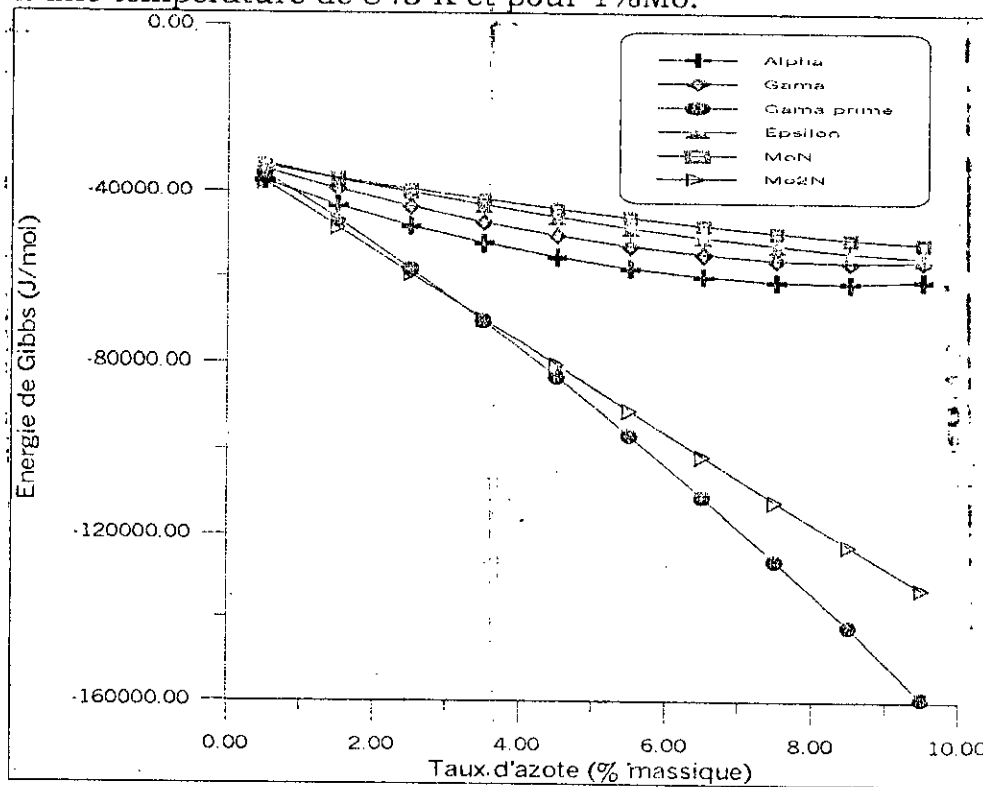


Figure III.16 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote à une température de 843 K et pour 2%Mo.

III.7.3 Système Fe-V-N

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

En fonction de la température, nous avons tracé les figures III.17 et III.18 qui donnent l'évolution de l'énergie de Gibbs des phases pour des taux de vanadium et d'azote différents. De ces figures, nous pouvons déduire que la phase γ' est la plus stable par rapport aux autres phases. L'effet de la température sur l'énergie de Gibbs des phases donc sur leur stabilité est bien révélé sur ces figures où nous remarquons que de plus la température augmente, l'énergie de Gibbs de toutes les phases y compris celle de γ' diminue. De ce fait, pour avoir une grande stabilité des phases, il faut utiliser de hautes températures.

Une autre remarque aussi importante peut être tirée de ces figures est que le nitrure V_2N est plus stable que le VN. En réalité et d'après certains auteurs [27, 28, 29] le nitrure VN est plus stable que le V_2N . Ce paradoxe est du au fait que les paramètres d'interaction sont définis à hautes températures.

Notons aussi qu'après la phase γ' , la phase α est la plus stable. Au voisinage de 1000K et en s'approchant d'une teneur en vanadium de 5%, l'énergie de α devient quasiment identique à celle des autres phases V_2N , ϵ et γ .

L'évolution de l'énergie de Gibbs des phases est donnée en fonction du taux de vanadium est donnée sur les figures III.19 et III.20. Nous remarquons que l'énergie de Gibbs de la phase γ' augmente tandis que celle des autres phases diminue.

Les figures III.21(a, b et c) représentent l'évolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux d'azote. Nous remarquons que l'énergie de toutes les phases diminue avec le taux d'azote excepté celle du nitrure VN qui augmente.

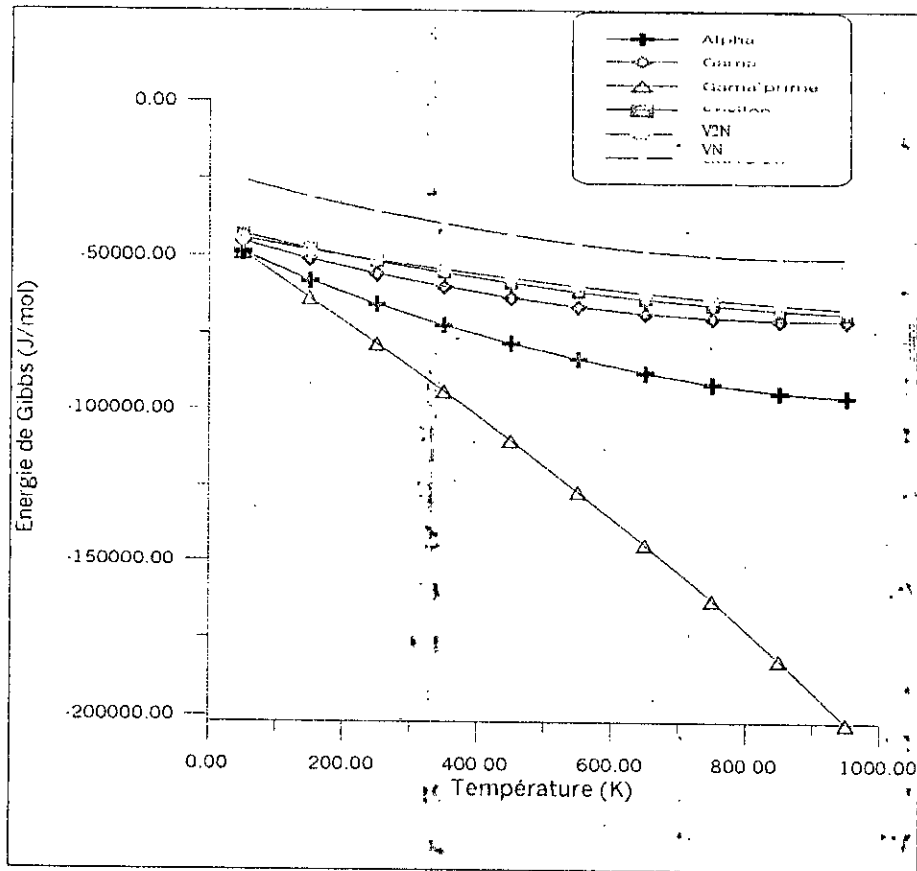


Figure III.17 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 0.5%V et 0.5%N.

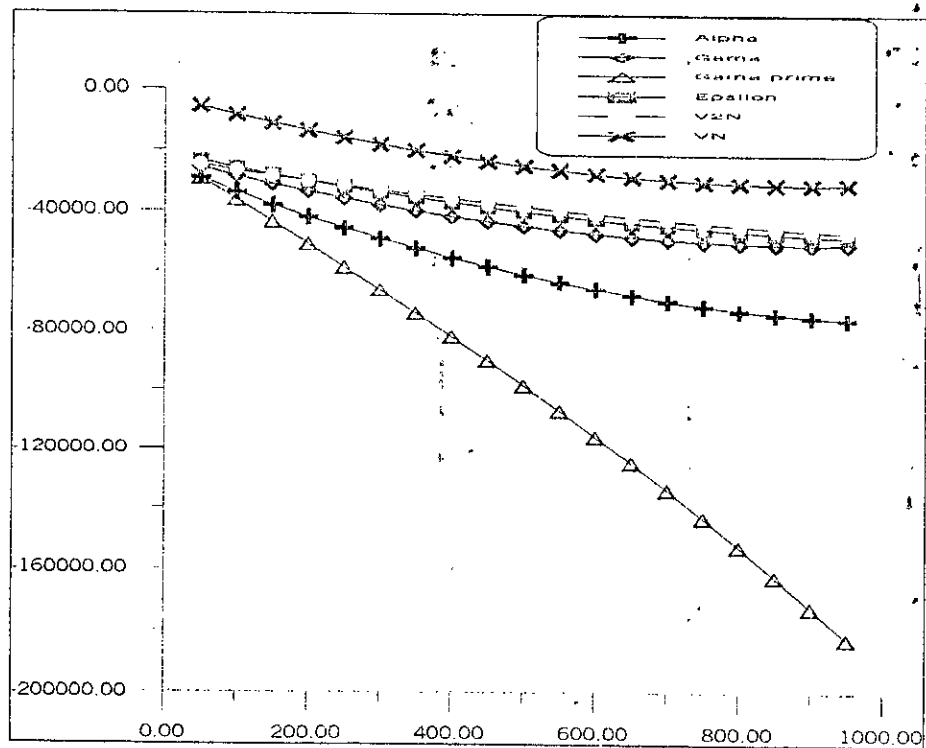


Figure III.18 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction de la température pour un 1%V et 1%N.

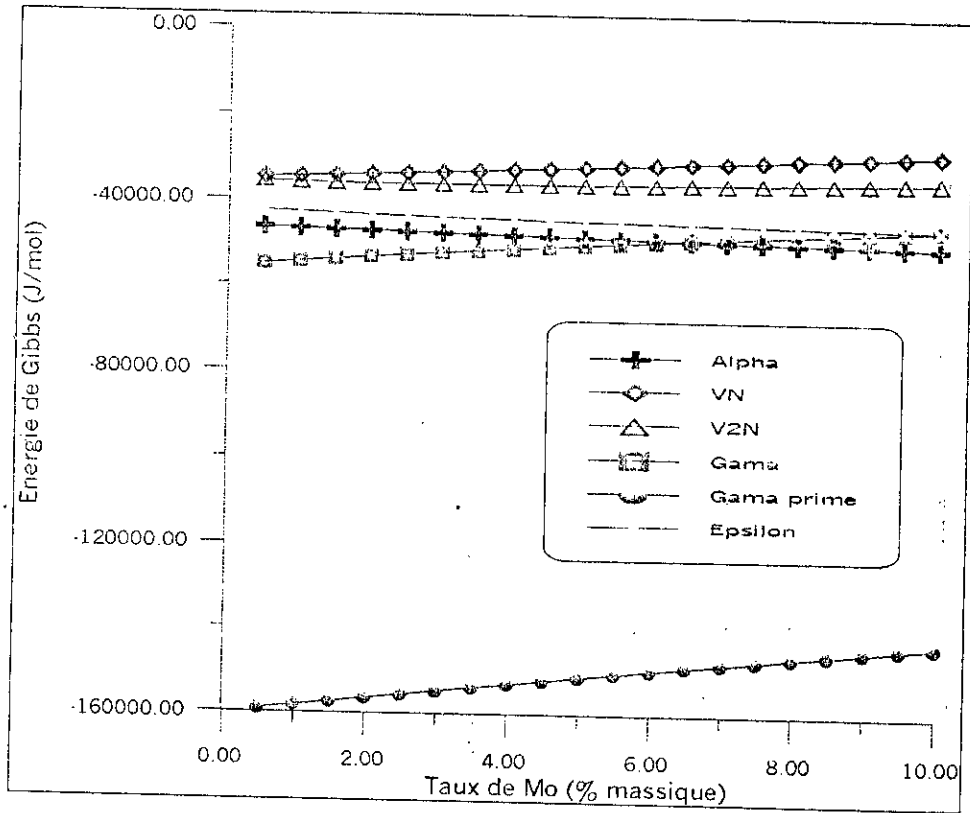


Figure III.19 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de V à une température de 843 K pour 1%N.

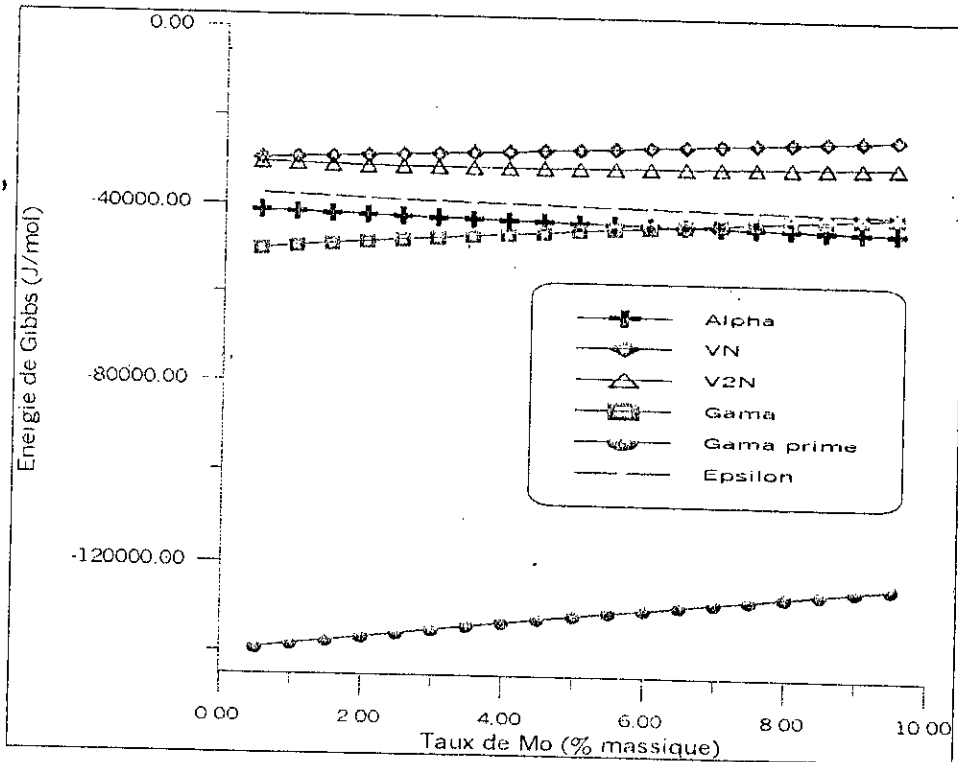


Figure III.20 Evolution de l'énergie de Gibbs des phases en fonction du taux de V à une température de 843 K pour 0.5%N.

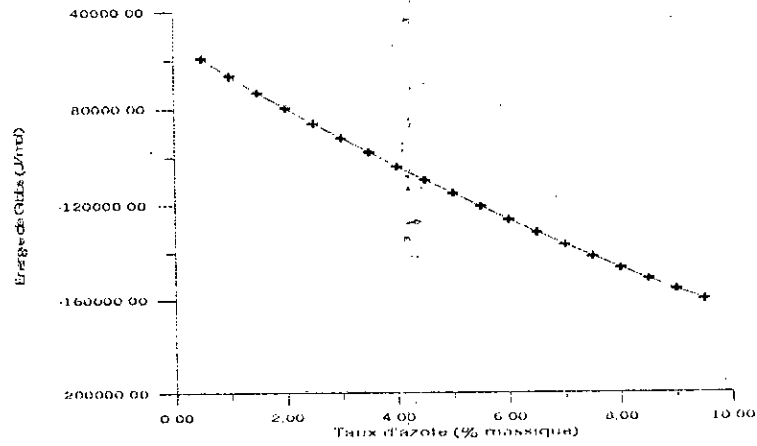


Figure III.21 a Evolution de l'énergie de Gibbs de la phase γ' en fonction du taux d'azote à une température de 843 K pour 1%V.

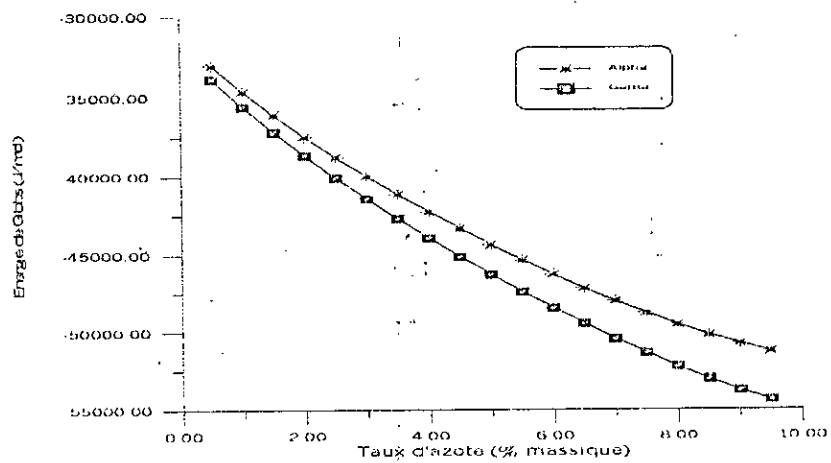


Figure III.21 b Evolution de l'énergie de Gibbs des nitrures VN et V_2N fonction du taux de V à une température de 843 K pour 1%V.

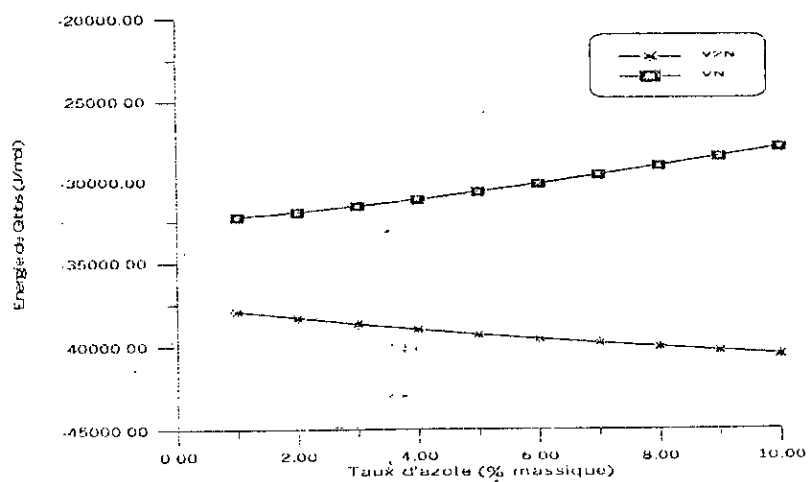


Figure III.21 c Evolution de l'énergie de Gibbs des phases α et γ en fonction du taux de V à une température de 843 K pour 1%V.

III.8 Conclusion

Les calculs thermodynamiques peuvent être utilisés comme moyen pour le développement des alliages. En utilisant un modèle thermodynamique décrivant l'énergie de Gibbs des phases individuelles, nous pouvons analyser les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés.

La modélisation thermodynamique de la stabilité des phases pour les systèmes Fe-M-N a été faite. Suite aux différents résultats obtenus, nous avons pu montrer que :

- Pour toutes les conditions, et dans tous les systèmes la phase γ' s'avère la plus stable ;
- Le nitrure CrN est plus stable que le Cr_2N ;
- Le nitrure Mo_2N est plus stable que le MoN ;
- Le nitrure V_2N est plus stable que le VN ;
- L'augmentation du taux d'azote conduit à une meilleure stabilité des phases ;
- La stabilité des phases est favorisée par les hautes températures ;
- Une teneur élevée de l'élément d'addition amène à une des augmentations de l'énergie de Gibbs des phases qui tendent alors vers l'instabilité.

Pour mieux exploiter les résultats de la modélisation thermodynamique et pouvoir les utiliser en pratique industrielle, il faut faire une optimisation entre la température, le taux d'azote et le taux de l'élément d'addition pour avoir les meilleures propriétés. Une remarque pour atteindre des résultats plus pertinents est la redéfinition des coefficients d'interaction à basses températures.

CHAPITRE IV

Modélisation du phénomène de diffusion

IV. Modélisation du phénomène de diffusion

IV.1 Introduction

Le traitement de nitruration met en jeu plusieurs phénomènes tels que le durcissement structural, la précipitation des différents nitrures et la génération des contraintes résiduelles. La cinétique de croissance des couches nitrurées est gouvernée par le phénomène de diffusion. La quantité d'azote qui diffuse, sa vitesse de transfert et la nature des phases qui vont se former après nitruration dépendent des équilibres thermodynamiques.

Une modélisation thermodynamique de la stabilité des phases et de la croissance des couches de nitrures s'avère indispensable quant à la bonne maîtrise du traitement de nitruration.

Les modèles développés prennent en compte certaines hypothèses simplificatrices. Le but de la modélisation est l'optimisation des paramètres de nitruration ainsi que la quantité des éléments d'alliage pour une qualité meilleure des couches nitrurées.

IV.2 Nitruration du fer pur

IV.2.1 Introduction

Les couches de nitrures obtenues par le traitement de nitruration présentent un intérêt technologique important grâce à leurs propriétés tribologiques ainsi que leur résistance à la corrosion. Cet intérêt a amené les chercheurs à trouver un moyen de contrôle de la croissance de ces couches. Ce moyen est un modèle de diffusion qui permet l'optimisation des différents paramètres de nitruration.

Les différents modèles mathématiques réalisés notamment par L.Torchane et al. [3, 30, 31], H. Du et al.[32] et Mittemeijer et al.[33] reproduisent analytiquement la diffusion de l'azote dans le système Fe-N ainsi que ceux de Fortunier [34] et de Sun et Bell [35] qui incluent, en se servant de la méthode des éléments finis, l'influence des précipités de nitrures sur la cinétique de diffusion.

Dans cette partie, nous allons présenter le modèle analytique, dans une géométrie mono directionnelle, pour la croissance des couches nitrurées pour des conditions aux interfaces identiques à celles du modèle analytique appliqué par L. Torchane [3, 30, 31].

IV.2.1 Présentation du modèle dans le cas du fer pur

Dans cette étude, nous considérons la diffusion de l'azote à travers les différentes phases qui se forment dans le fer pur lors de la nitruration. Le modèle mathématique est basé sur les équations de diffusion de Fick en supposant que les coefficients de diffusion sont constants et les conditions aux limites sont assez simples.

Considérons une phase β qui se développe dans une autre phase α alors la transformation de phase, si ces deux phases ont des compositions différentes, est accompagnée d'une diffusion.

Si nous appliquons le volume fixe de la structure de référence à la diffusion, et supposer le cas où les deux phases contiennent les éléments substitutionnels, et d'avantage tous les éléments substitutionnels d'une phase ont le même volume molaire partiel, nous aurons une équation de flux d'équilibre [36] à l'interface β/α :

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

Où :

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

V^β est le volume molaire partiel de l'atome substitutionnel de la phase β ;

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

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

$$U_K = X_K / \sum X_j \quad (2)$$

Où :

X_K la fraction molaire du composant K,

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

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

$$J_K = -D_{Kj}^{a'} / V_s \text{grad } U_j \quad (3)$$

Où :

D_K^s est le coefficient de diffusion d'un composant K et V_s est le volume molaire.

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

IV.2.2 Conditions d'application du modèle dans le cas du fer pur

Le système étudié dans notre cas est un substrat en fer pur dans lequel diffuse de l'azote à l'état atomique à pression et température constantes. Comme prévu par le diagramme d'équilibre binaire Fe-N, il se forme à partir de la surface du fer une succession de couches de moins en moins riches en azote qui sont respectivement ϵ (Fe_{2-3}N), γ' (Fe_4N) qui forment la couche de combinaison et α -Fe qui est la couche de diffusion. On s'intéresse seulement à cette configuration de la couche nitrurée. Les épaisseurs de ces couches évoluent au cours du traitement par la diffusion de l'azote qui se produit dans un domaine monophasé pour une température et une pression fixées.

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

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

- Toutes les interfaces sont planes et parallèles à la surface ;
- La matrice α -Fe est semi infinie ;
- La surface du fer est en équilibre avec le milieu de nitruration, qui donne une activité constante d'azote et ainsi la croissance de la couche obéit à une loi parabolique ;
- Le volume molaire partiel est le même pour toutes les phases (ϵ , γ' et α) ;

Ecarter l'analyse du phénomène de porosité des couches formée par effet Kirkendall et la formation des phases à l'échelle des joints de grains.

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

Expressions des coefficients de diffusion [37]		Valeurs
$D_{\epsilon} = 2.1 \cdot 10^{-8} \exp(-93517/RT)$		$3.40 \cdot 10^{-14}$
$D_{\gamma'} = 1.675 \cdot 10^{-8} \exp(-64000/RT)$		$1.82 \cdot 10^{-13}$
$D^{\alpha} = 6.60 \cdot 10^{-7} \exp(-77900/RT)$		$9.91 \cdot 10^{-12}$
Interfaces		Limites de solubilité de N(%)
Interface ϵ/γ'	Wt. N(ϵ/γ')	7.35
	Wt. N(γ'/ϵ)	5.75
Interface γ'/α	Wt. N(γ'/α)	5.50
	Wt. N(α/γ')	0.08

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

IV.2.3 Expression des profils de concentration

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

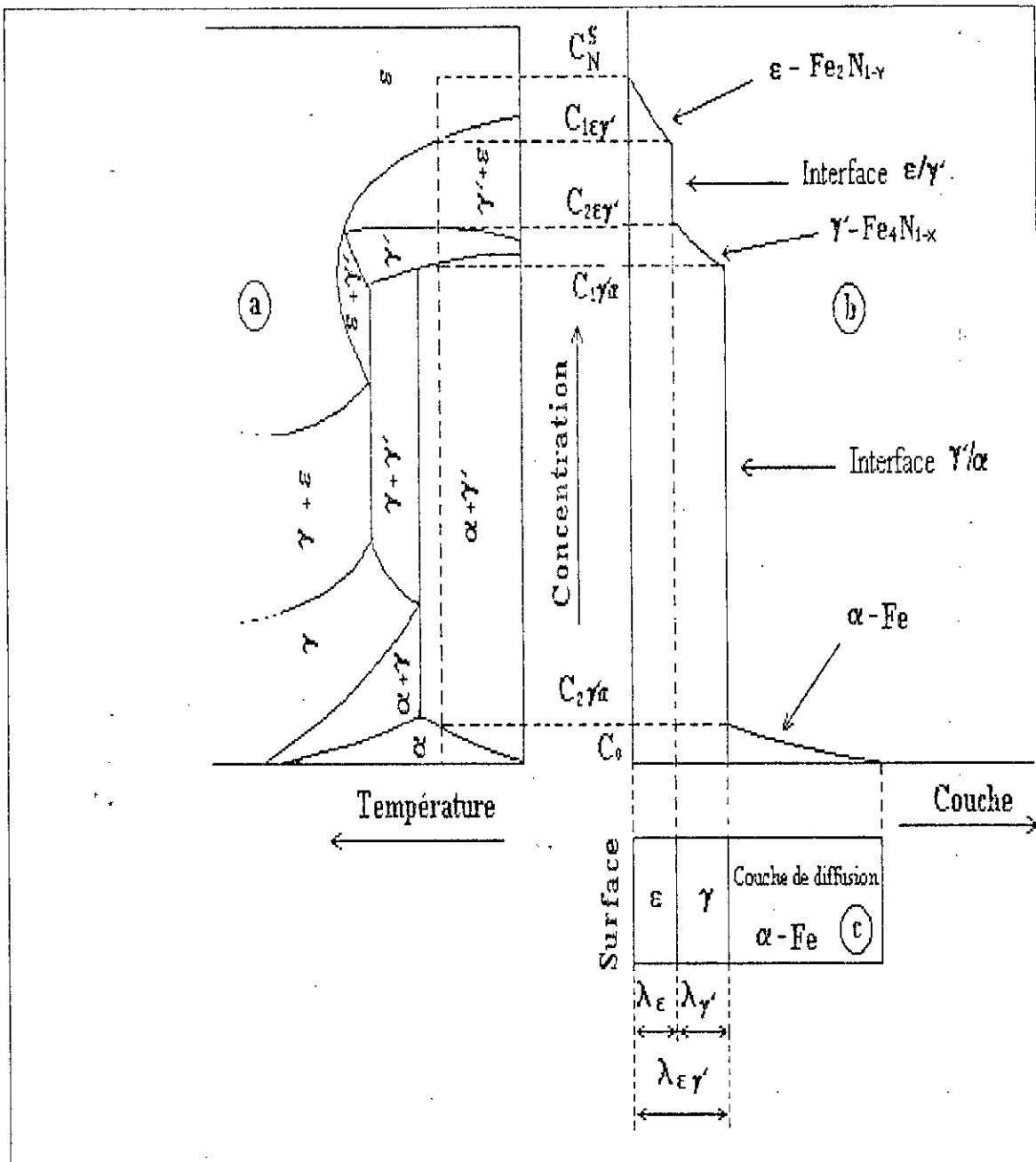


Figure IV.1 Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et l'allure des courbes concentration - pénétration.

L'existence de ces discontinuités est expliquée par le concept du chemin de diffusion. Durant la nitruration, la phase gazeuse réagit dans un premier temps avec le fer pur pour former le nitrure ϵ à la surface et par suite du gradient de concentration en azote établi à la surface du fer, la diffusion ne pourra plus se poursuivre que dans un domaine monophasé,

donc les concentrations aux deux interfaces ε/γ' et γ'/α varient brusquement, ce qui entraîne l'apparition de γ' et de α .

IV.2.4 Présentation du modèle pour le cas du fer pur

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

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

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

Où :

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

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

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

Où :

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

$$\left. \begin{aligned}
 U_N^\varepsilon(y=0) &= U_N^{\varepsilon 0}; \\
 U_N^{\gamma'}(y=I^\varepsilon) &= U_N^{\gamma' \varepsilon}; \\
 U_N^\alpha(y=I^\varepsilon+I^{\gamma'}) &= U_N^{\alpha \gamma'}; \\
 U_N^\varepsilon(y=I^\varepsilon+I^{\gamma'}) &= U_N^{\gamma' \alpha}; \\
 U_N^\varepsilon(y=I^\varepsilon) &= U_N^{\varepsilon \gamma'}; \\
 U_N^\varepsilon(y=I^\alpha) &= U_N^{\alpha \varepsilon};
 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(8)$$

Où :

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

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

$$\left. \begin{aligned}
 I^\varepsilon &= K_\varepsilon \sqrt{t} \\
 I^{\gamma'} &= K_{\gamma'} \sqrt{t}
 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(9)$$

Où :

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

Les quantités d'azote diffusant à travers les interfaces ε/γ' et γ'/α pendant un temps infinitésimal « dt » sont données respectivement par les équations suivantes 10 et 11 :

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

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

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

$$J_N^\varepsilon(\varepsilon/\gamma) = \frac{1}{v_s} \frac{\sqrt{D_{NN}^{F_d(\varepsilon)}} (U_N^{\varepsilon/\gamma} - U_N^{\omega}) \exp\left[(-K_\varepsilon)/4D_{NN}^{F_d(\varepsilon)}\right]}{\sqrt{\pi t} \operatorname{erf}\left(K_\varepsilon/\sqrt{4D_{NN}^{F_d(\varepsilon)}}\right)} \dots (12)$$

$$J_N^\gamma(\varepsilon/\gamma) = \frac{1}{v_s} \frac{\sqrt{D_{NN}^{F_d(\gamma)}} (U_N^{\gamma/\alpha} - U_N^{\varepsilon/\gamma}) \exp\left[(-K_\varepsilon)/4D_{NN}^{F_d(\gamma)}\right]}{\sqrt{\pi t} \left[\operatorname{erf}\left[(K_\varepsilon + K_\gamma)/\sqrt{4D_{NN}^{F_d(\gamma)}}\right] - \operatorname{erf}\left(K_\varepsilon/\sqrt{4D_{NN}^{F_d(\gamma)}}\right) \right]} \dots (13)$$

$$J_N^\gamma(\gamma/\alpha) = \frac{1}{v_s} \frac{\sqrt{D_{NN}^{F_d(\gamma)}} (U_N^{\gamma/\alpha} - U_N^{\varepsilon/\gamma}) \exp\left[(-K_\varepsilon + K_\gamma)/4D_{NN}^{F_d(\gamma)}\right]}{\sqrt{\pi t} \left[\operatorname{erf}\left[(K_\varepsilon + K_\gamma)/\sqrt{4D_{NN}^{F_d(\gamma)}}\right] - \operatorname{erf}\left(K_\varepsilon/\sqrt{4D_{NN}^{F_d(\gamma)}}\right) \right]} \dots (14)$$

$$J_N^\alpha(\gamma/\alpha) = \frac{1}{v_s} \frac{\sqrt{D_{NN}^{F_d(\alpha)}} (U_N^{\omega} - U_N^{\alpha/\gamma}) \exp\left[(-K_\varepsilon + K_\gamma)/4D_{NN}^{F_d(\alpha)}\right]}{\sqrt{\pi t} \left[1 - \operatorname{erf}\left[(K_\varepsilon + K_\gamma)/\sqrt{4D_{NN}^{F_d(\alpha)}}\right] \right]} \dots (15)$$

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

$$v^{\varepsilon/\gamma} \frac{dl_\varepsilon}{dt} = \frac{K_\varepsilon}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} v^{\gamma/\alpha} \frac{d(l_\varepsilon + l_\gamma)}{dt} = \frac{(K_\varepsilon + K_\gamma)}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} \dots (16)$$

On obtient :

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

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

Pour une activité d'azote donnée à la surface de l'échantillon du fer pur, $U_N^{\varepsilon 0}$ peut être calculée de la thermodynamique de la phase ε du système Fe-N. Les deux inconnus K_ε et K_γ peuvent aussi être déterminés de la solution des deux équations (17) et (18). Ces équations sont non linéaires, alors elles doivent être résolues numériquement ou analytiquement. Dans notre étude, nous allons utiliser la solution analytique basée sur la méthode de RAPHSON-NEWTON.

IV.2.5 Résultats et interprétations

Le modèle est présenté pour la configuration de la couche de combinaison biphasée ϵ/γ' et une couche de diffusion α -Fe dans le cas du fer pur.

IV.2.5.1 Evolution des épaisseurs des couches

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

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

Le courant du gaz N_2 entraîne l'apparition de la porosité dans la couche ϵ , ce qui provoque une croissance accélérée de cette couche non conforme à la loi parabolique de croissance des couches [38].

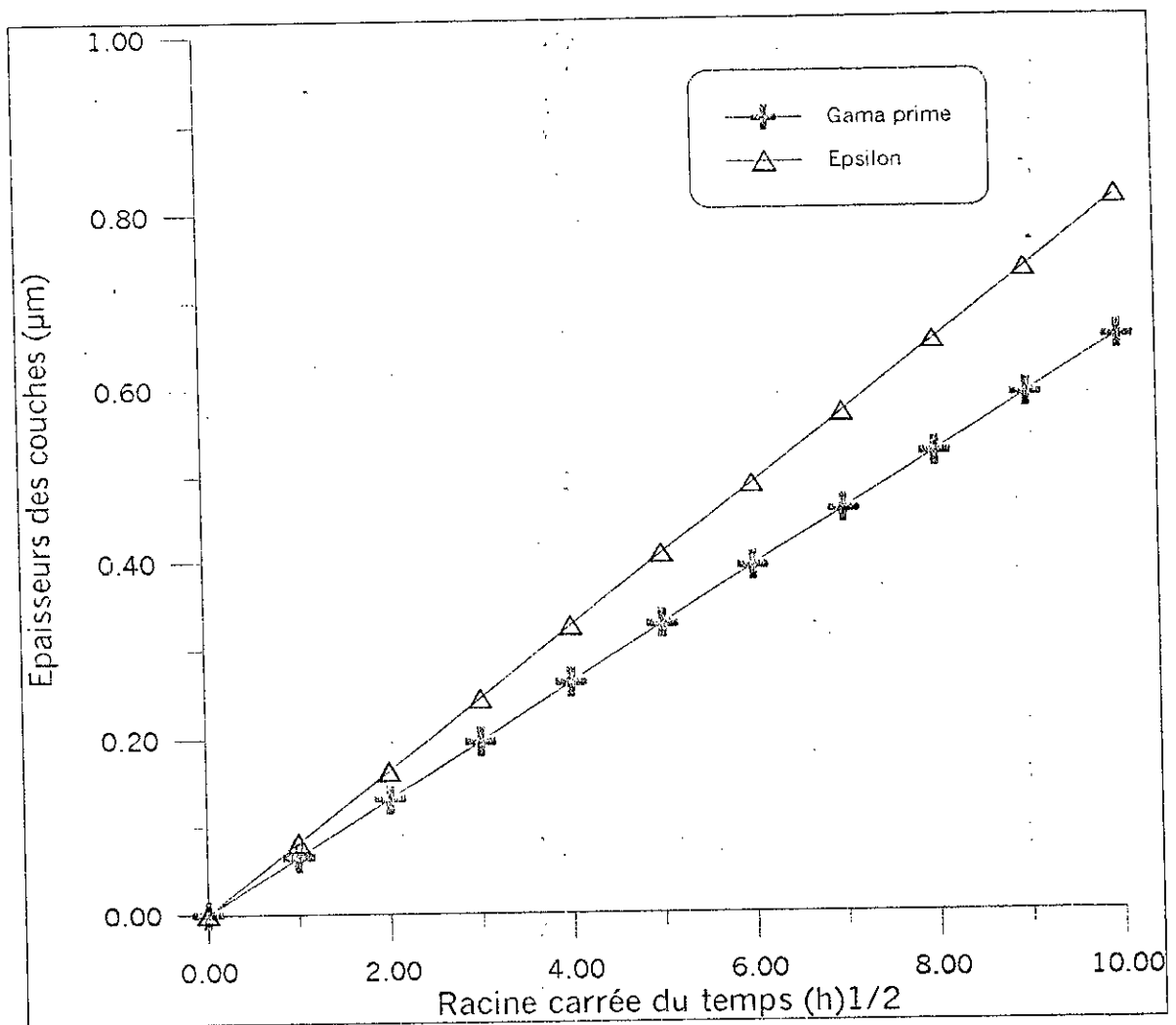


Figure IV.1 Evolution des épaisseurs des couches ϵ et γ' en fonction de la racine carrée du temps pour une température de 570°C et une concentration d'azote de 8.50%

IV.2.5.2 Evolution du gain de masse de l'échantillon

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

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

Une partie de la quantité d'azote qui diffuse dans l'échantillon du fer

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

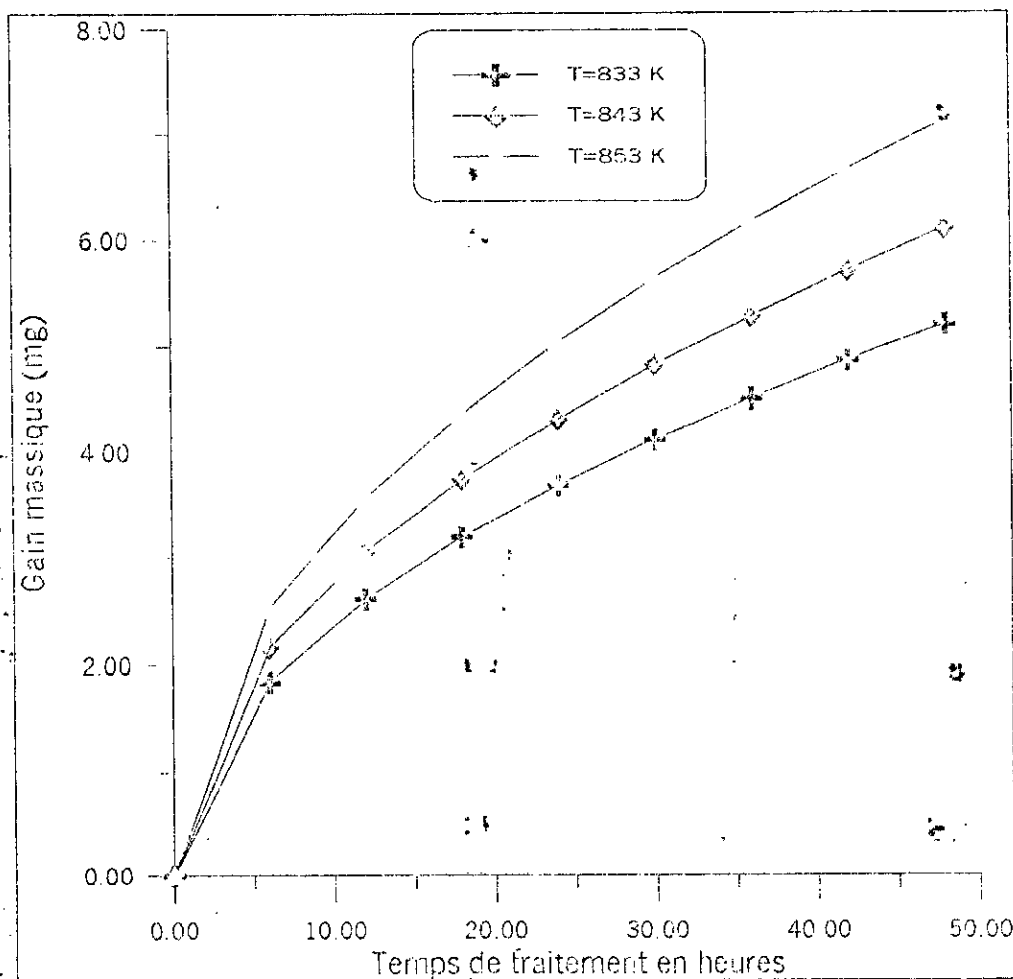


Figure IV.2.a Evolution du gain en masse de l'échantillon de fer pur en fonction du temps de traitement pour différentes températures et pour une concentration superficielle en azote de 8 %.

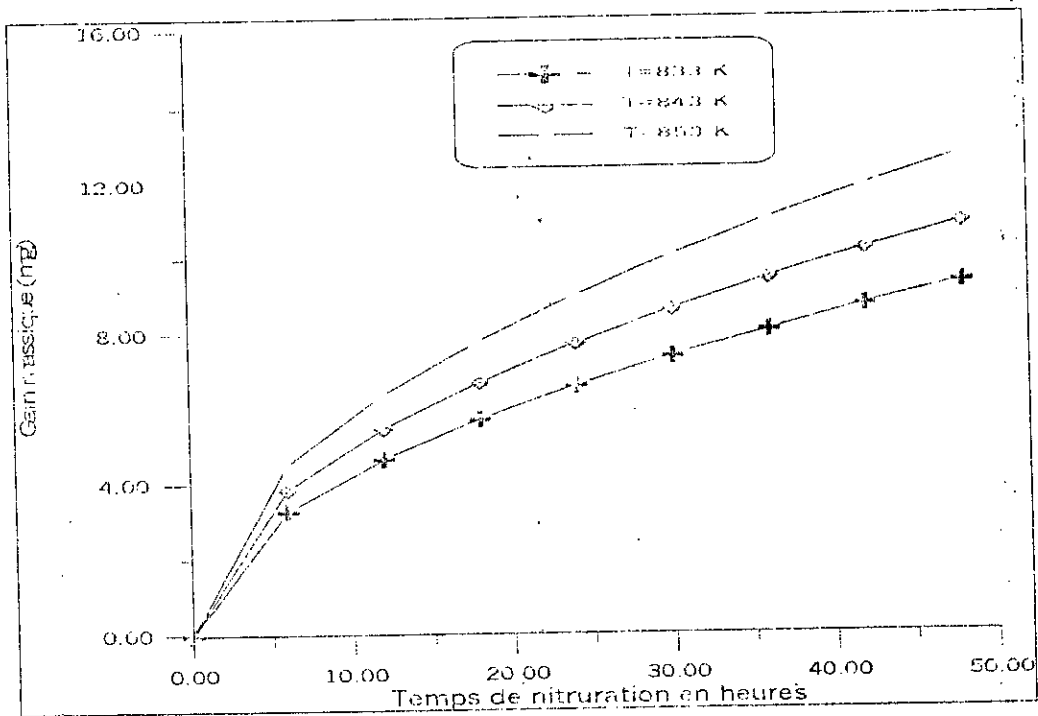


Figure IV.2.b Evolution du gain en masse de l'échantillon du fer pur en fonction du temps de traitement pour différentes températures et pour une concentration superficielle en azote de 8.50%.

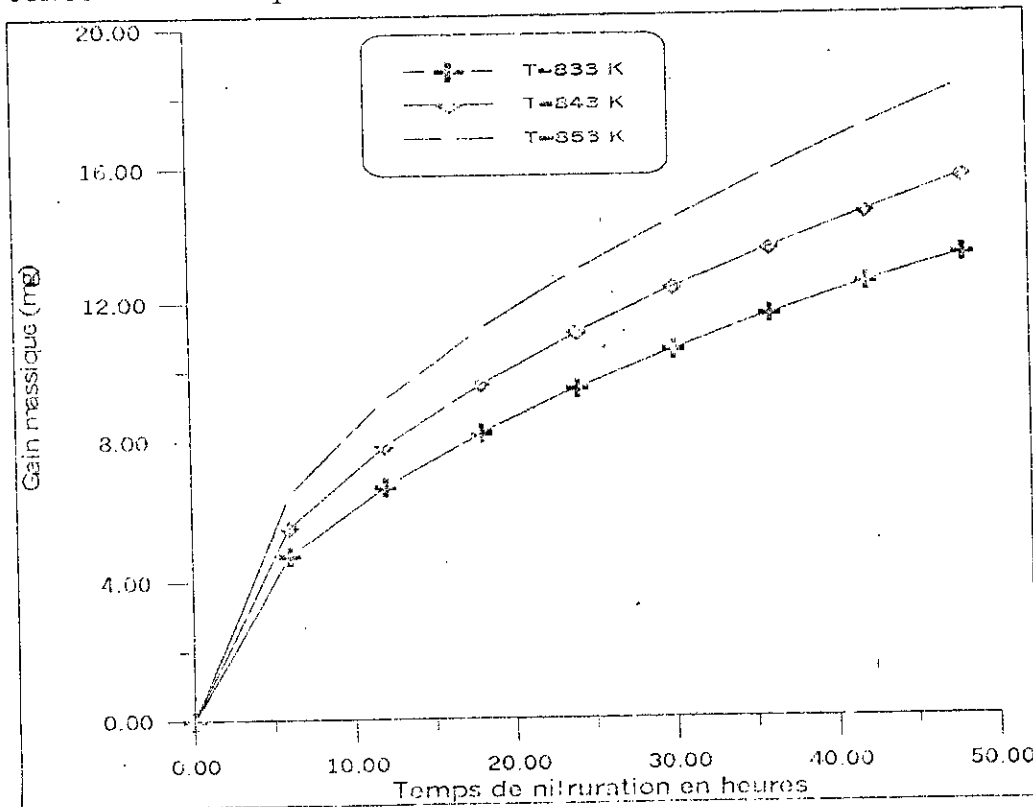


Figure IV.2.c Evolution du gain en masse de l'échantillon du fer pur en fonction du temps de traitement pour différentes températures et pour une concentration superficielle en azote de 9 %.

IV.2.5.3 Evolution de la concentration en azote en fonction de la profondeur

Pour confirmer l'allure des courbes concentration-pénétration, on applique le modèle pour le système Fe-N et on calcule les concentrations dans toutes les phases (ϵ , γ' et α). Les résultats sont présentés dans le tableau IV.4.

Les figures IV.3.a, IV.3.b, IV.3.c et IV.3.d représentent les variations de la concentration en azote, dans les trois phases du système Fe-N, en fonction de la profondeur nitrurée pour des durées de 1, 2, 4 et 70 heures respectivement. A partir de ces courbes, on peut facilement remarquer que la durée de maintien de l'échantillon dans le four de nitruration augmente la profondeur nitrurée qui est égale à 8.814, 12.465, 17.628 et 73.743 μm pour les durées de maintien de 1, 2, 4 et 70 heures respectivement. Les mêmes allures de ces courbes ont été données par A. MARCENIAK [39].

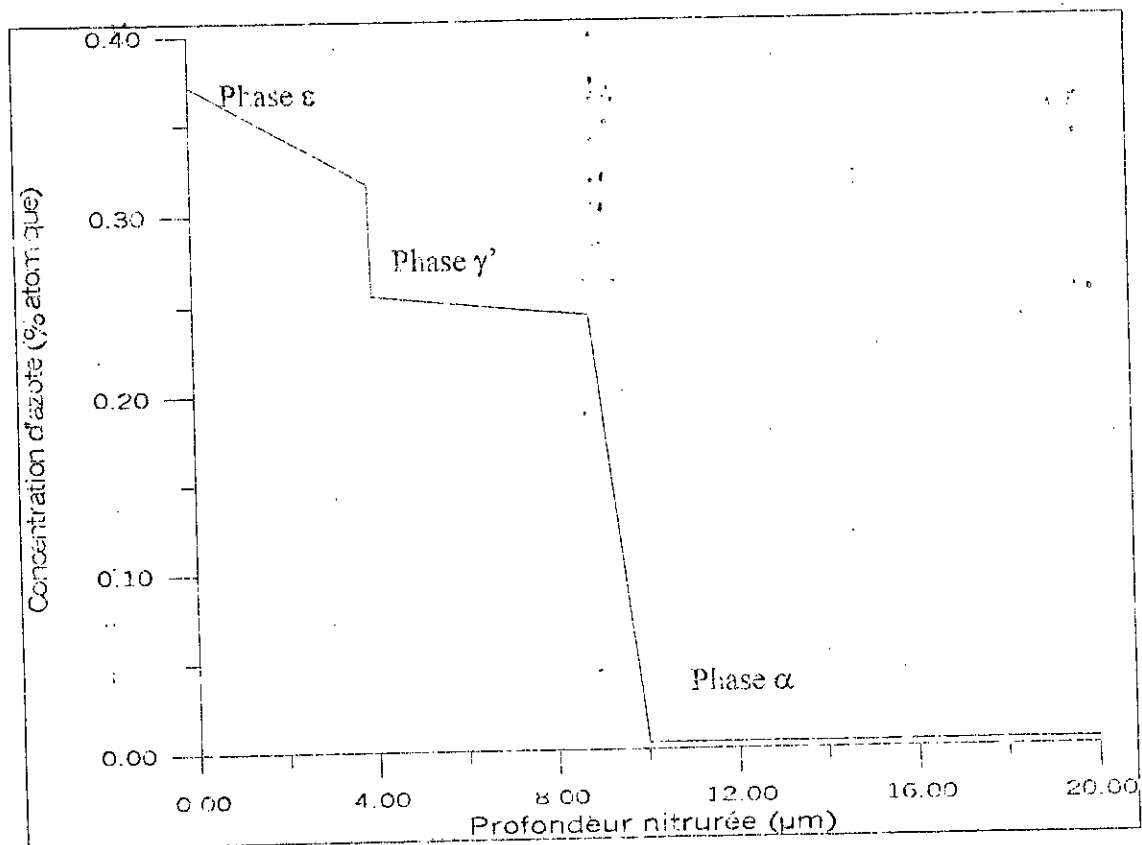


Figure IV.3 a Evolution de la concentration d'azote en profondeur pour une durée de 1 heure à 570 °C et une concentration superficielle de 8.50%.

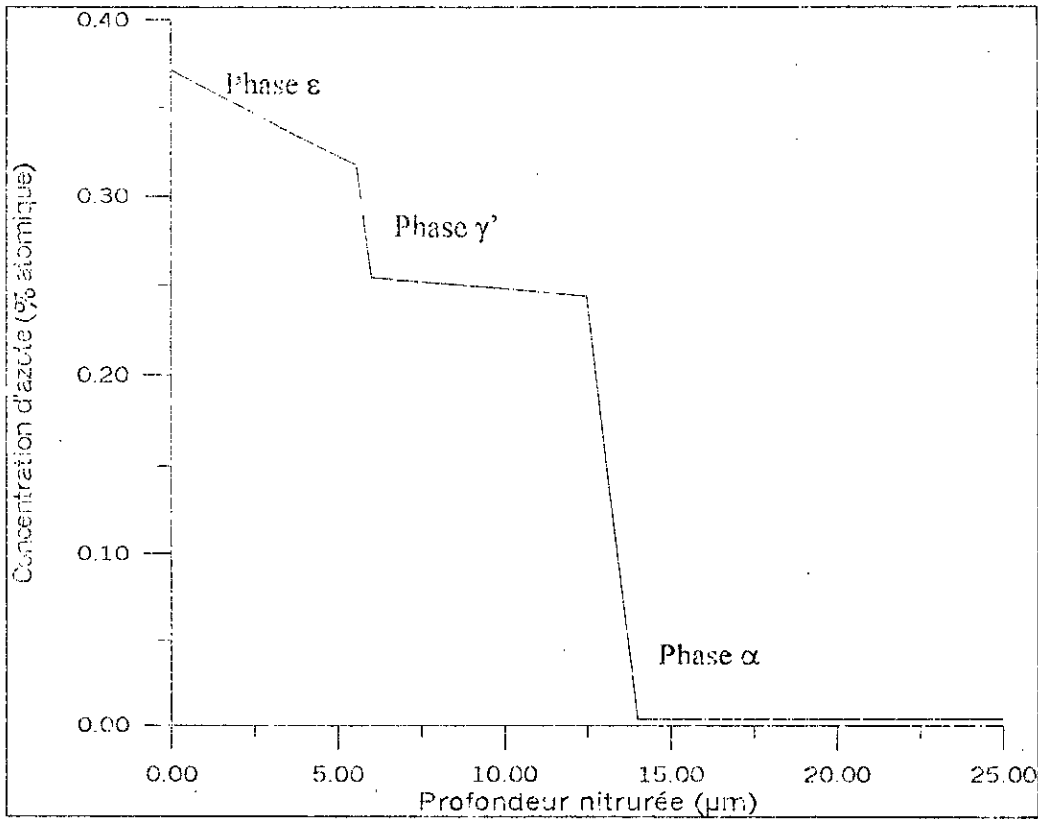


Figure IV.3 b Evolution de la concentration d'azote en profondeur pour une durée de 2 heures à 570 °C et une concentration superficielle de 8.50 %.

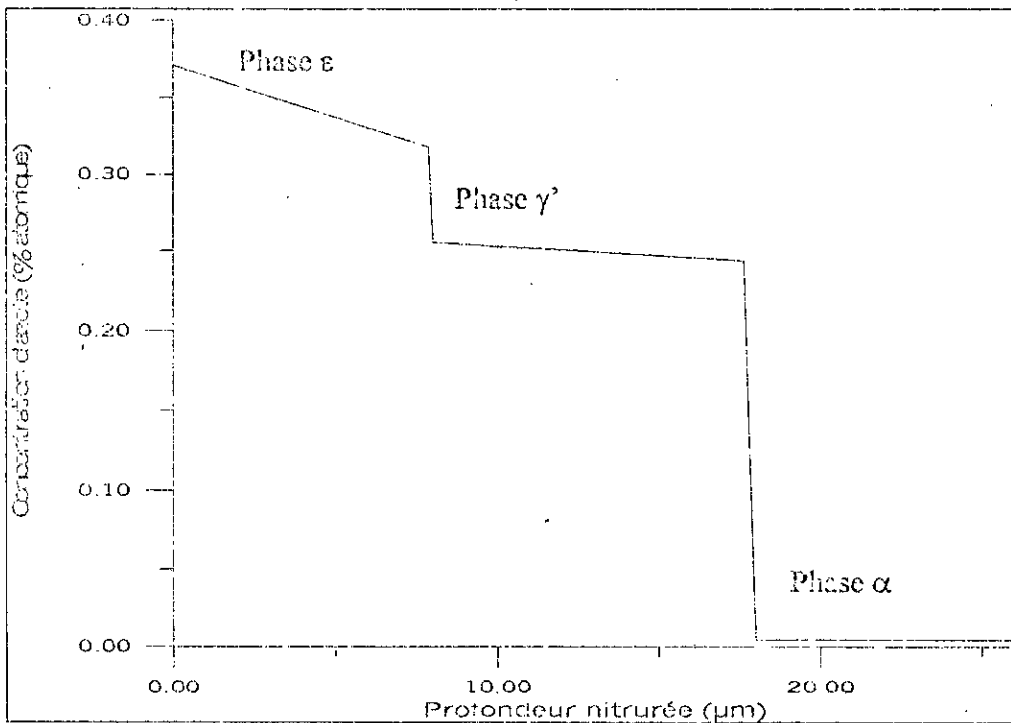


Figure IV.3 c Evolution de la concentration d'azote en profondeur pour une durée de 4 heures à 570 °C et une concentration superficielle de 8,50 %.

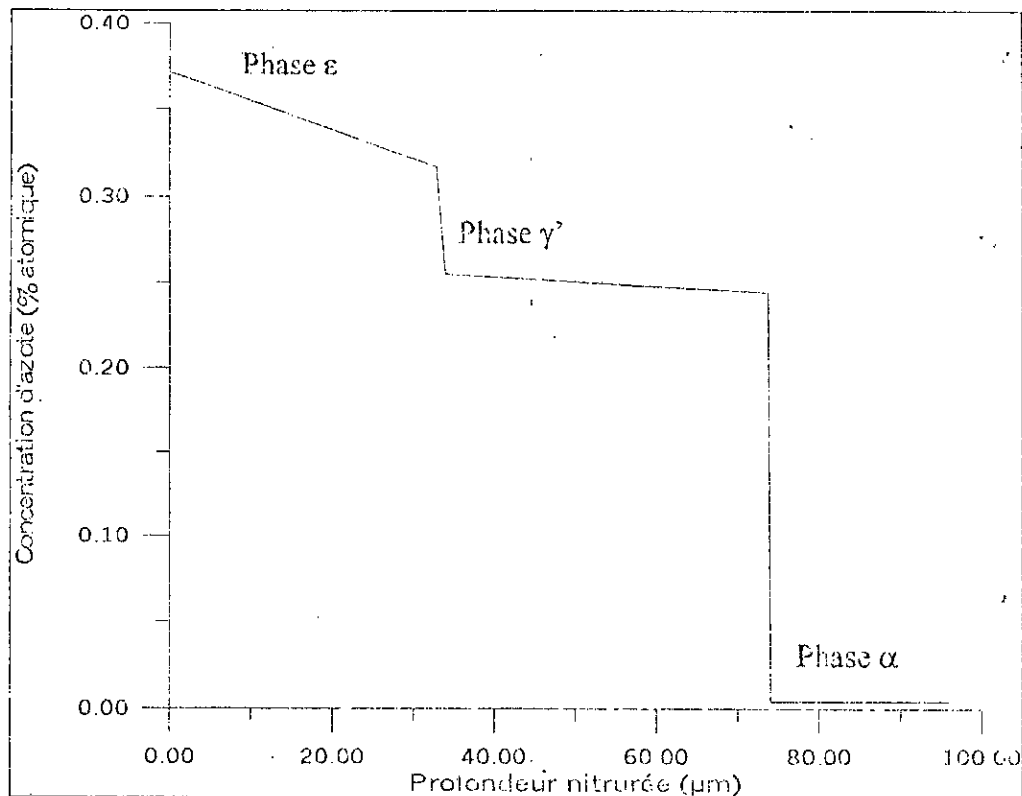


Figure IV.3 d Evolution de la concentration d'azote en profondeur pour une durée de 70 heures à 570 °C et une concentration superficielle de 8.50 %.

IV.2.5.4 Cinétique de croissance des couches ε et γ'

a) Influence de la température sur les constantes cinétiques

Contrôler la cinétique de croissance des couches de nitrures ε et γ' est intéressant du fait des propriétés mécaniques importantes que présentent ces couches.

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

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

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

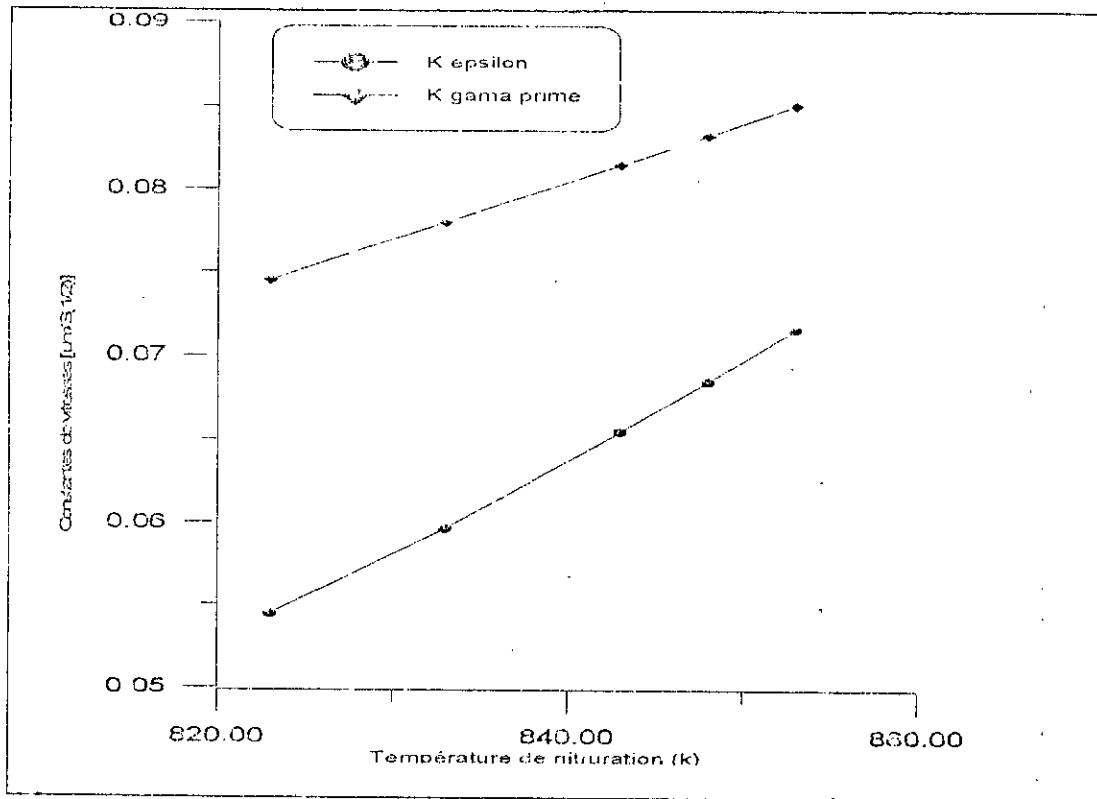


Figure IV.4 Evolution des constantes cinétiques K_ϵ et $K_{\gamma'}$ en fonction de la température.

Pour un temps de nitruration d'une heure, on calcule les vitesses d'avancement des interfaces (ϵ/γ') et (γ'/α) de l'équation (16) en fonction de la température de nitruration. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.2.

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

Tableau IV.2 Vitesses de déplacement des interfaces ϵ/γ' et γ'/α .

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

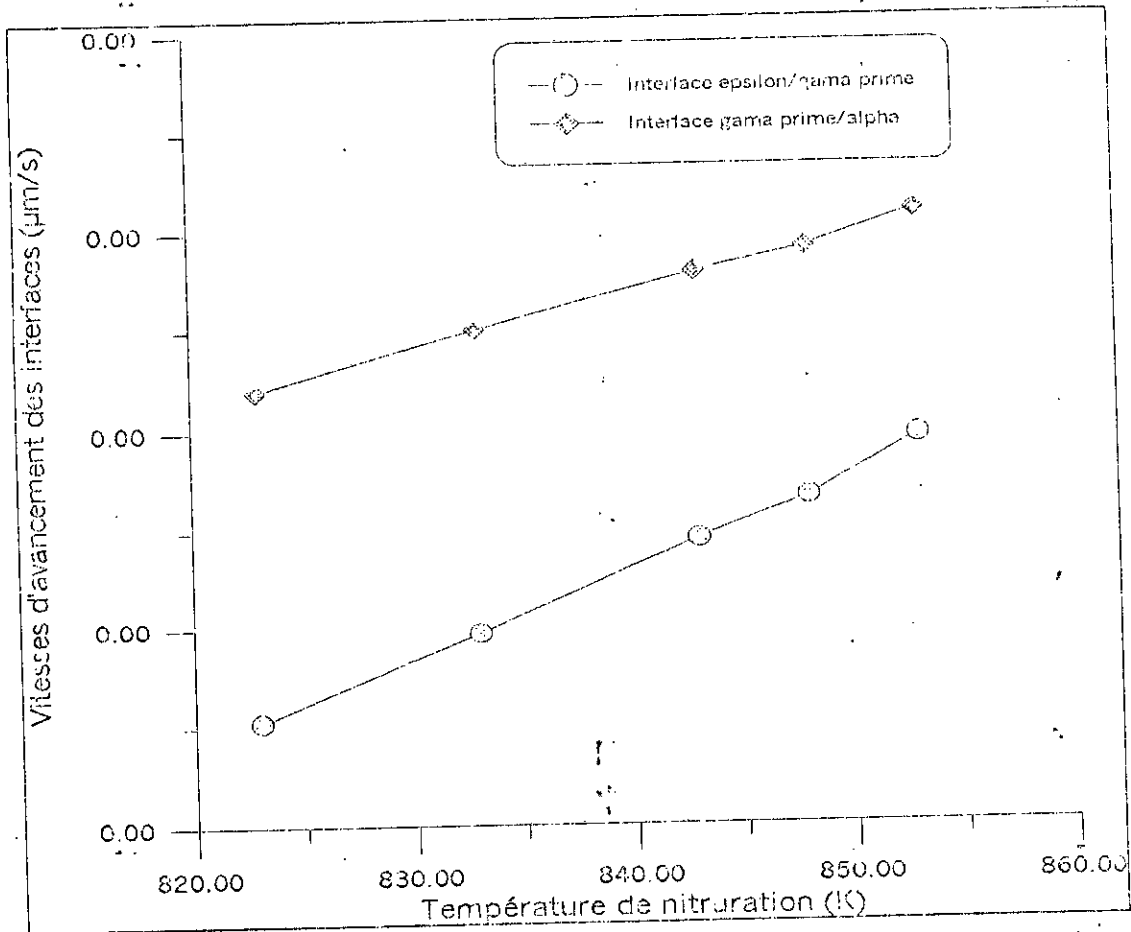


Figure IV.5 Evolution des vitesses d'avancement des interfaces (ϵ/γ') et (γ'/α) en fonction de la température.

La vitesse d'avancement de l'interface γ'/α est supérieure à celle de l'interface ϵ/γ' . Pour expliquer cela, on calcule les coefficients de diffusion de l'azote D^ϵ et $D^{\gamma'}$ dans les couches ϵ et γ' respectivement. Les valeurs de ces coefficients sont données dans le tableau IV.3.

Température (K)	823	833	843	848	853
D^ϵ (m^2/s). 10^{-14}	1.461	1.635	1.824	1.925	2.03
$D^{\gamma'}$ (m^2/s). 10^{-13}	2.469	2.851	3.392	3.676	3.979
$100(T_{max} - T_{min})/T_{min} = 5.5\%$	$100(D_{\gamma'}(853) - D_{\gamma'}(823))/D_{\gamma'}(823) = 61\%$				

Tableau IV.3 Valeurs des coefficients de diffusion dans les phases ϵ et γ' .

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

a) Influence de la concentration superficielle sur les constantes cinétiques

La concentration superficielle en azote joue aussi un rôle dans la cinétique de croissance des nitrures ϵ et γ' .

Les figures IV.6 et IV.7 expriment la variation des constantes cinétiques K_ϵ et $K_{\gamma'}$ en fonction de la concentration superficielle en azote. On remarque que K_ϵ augmente et $K_{\gamma'}$ diminue avec l'augmentation de la concentration superficielle en azote. L'augmentation de K_ϵ est due au fait que l'augmentation de la concentration superficielle en azote accroît la quantité d'azote diffusant dans l'échantillon du fer pur alors, il y a tendance à la formation du nitrure ϵ qui est plus stable thermodynamiquement que le nitrure γ' vers des valeurs de concentration superficielle élevées [40], ce qui est conforme aux prévisions du diagramme d'équilibre Fe-N.

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

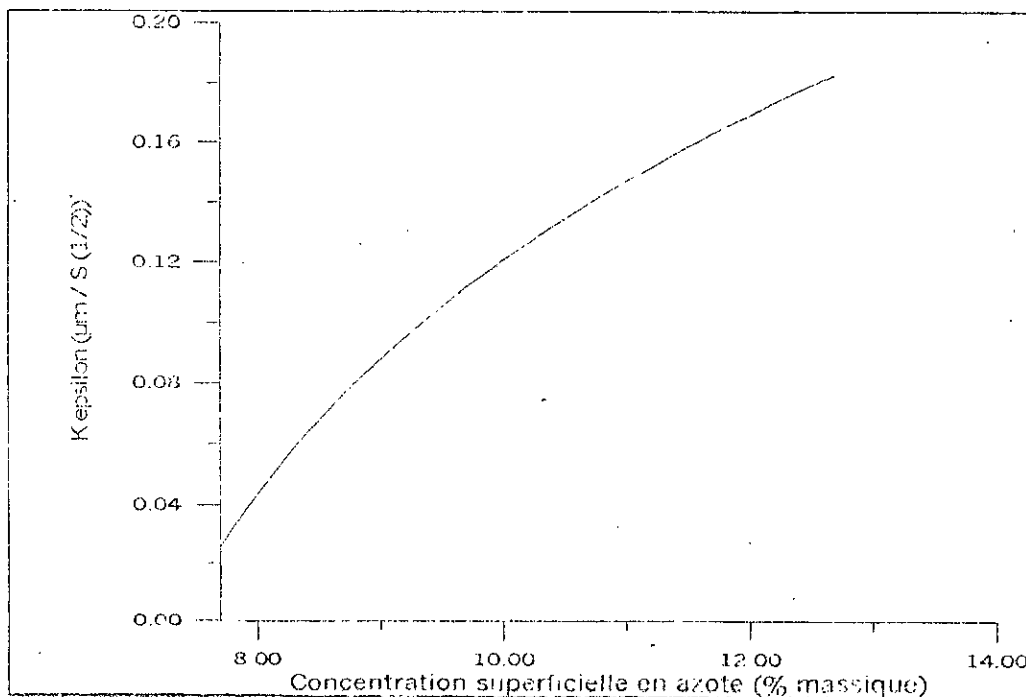


Figure IV.6 Evolution de la constante cinétique K_ϵ en fonction de la concentration superficielle d'azote.

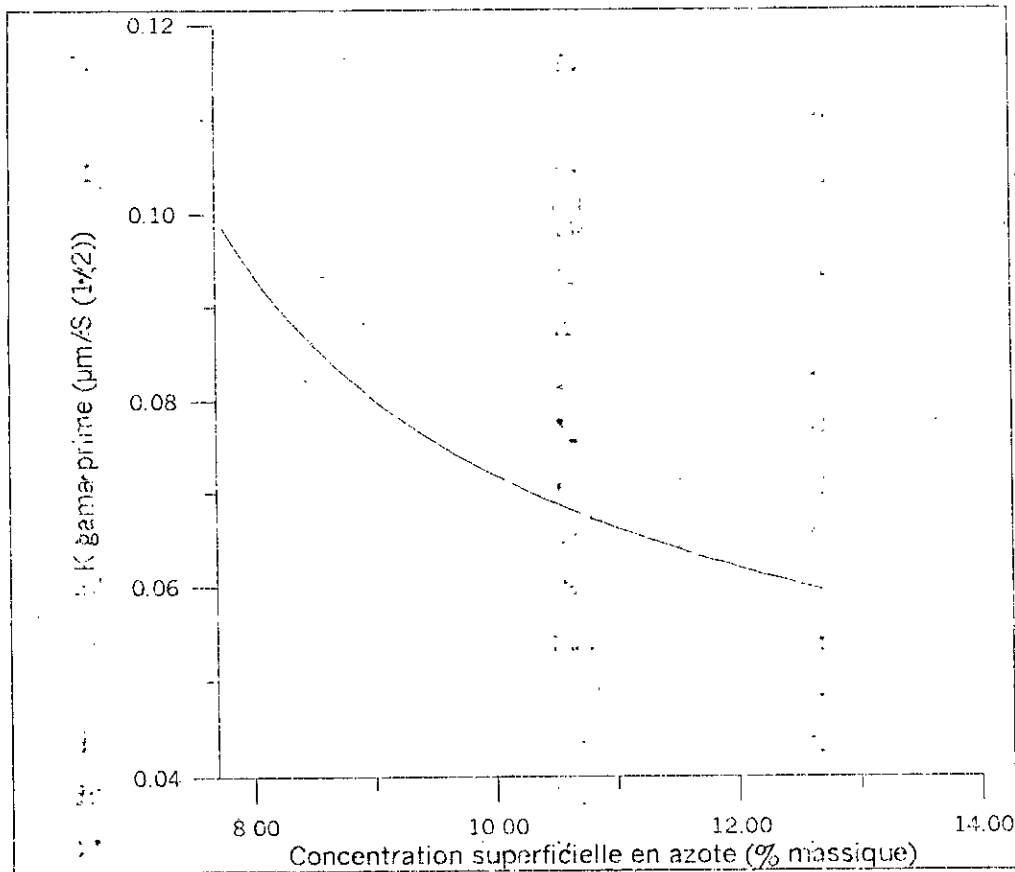


Figure IV.7 Evolution de la constante cinétique K_γ en fonction de la concentration superficielle d'azote.

a) Influence du temps de traitement sur l'épaisseur des couches

La figure IV.8 représente les résultats donnés par le modèle analytique de la position des interfaces ε/γ' et γ'/α en fonction du temps, pour des conditions du titre massique constant en surface pour une température de 570°C , en imposant un titre massique de 8.5% en surface.

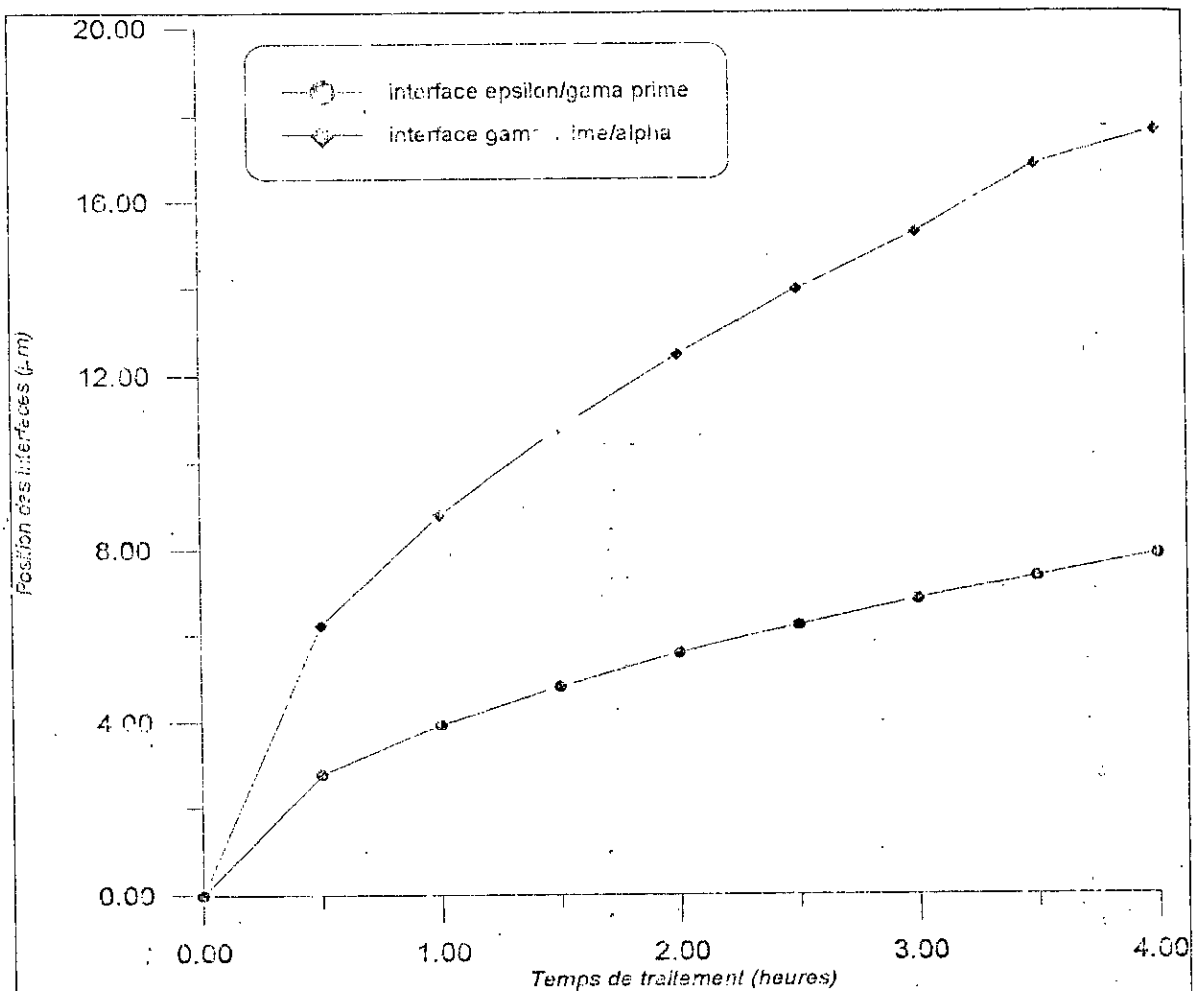


Figure IV.9 Position des interfaces ϵ/γ' et γ'/α en fonction du temps de traitement pour une température de 570°C et une concentration superficielle en azote de 8.5 (% massique).

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

IV.2.6 Comparaison entre les modèles analytiques et numériques et l'expérience

Pour s'assurer de la validité de nos résultats, on les compare à des résultats expérimentaux obtenus par L.Torchane et numériques tirés de la référence [11]. Le tableau IV.4 donne l'épaisseur des couches α et γ' en fonction de la concentration superficielle en azote, et cela par application du modèle présenté et par des expériences réalisées par L.Torchane, pour des durées de traitement différentes.

La figure IV.10 donne les positions des interfaces α/γ' et γ'/α en fonction du temps de traitement pour différentes concentrations superficielles en azote pour les trois méthodes de calculs de l'épaisseur des couches (expérimentale, analytique et numérique).

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

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

t (mn)	Concentration superficielle en azote (%)			Epaisseur des couches (µm)								
				$\varepsilon + \gamma'$			ε			γ'		
	exp.	ana.	num.	exp.	ana.	num.	exp.	ana.	num.	exp.	ana.	num.
240	9.45	9.50	9.50	20.85	20.76	20.68	12.15	11.82	11.83	8.70	8.94	8.85
240	8.48	8.50	8.50	17.10	17.40	17.56	7.75	7.62	7.62	9.35	9.78	9.95
240	7.90	8.00	7.90	15.71	15.96	15.30	4.60	4.92	4.23	11.10	11.04	11.17
240	5.65	5.65	5.65	--	--	--	--	--	--	9.15	9.26	9.26
45	9.52	9.50	9.50	9.50	8.99	8.99	5.50	5.12	5.15	4.80	3.87	3.84
5	9.80	10.5	9.80	2.70	3.36	3.16	--	2.18	1.90	--	1.18	1.26

Tableau IV.4 Epaisseurs des couches γ' et ε pour une concentration superficielle en azote et une durée de traitement données.

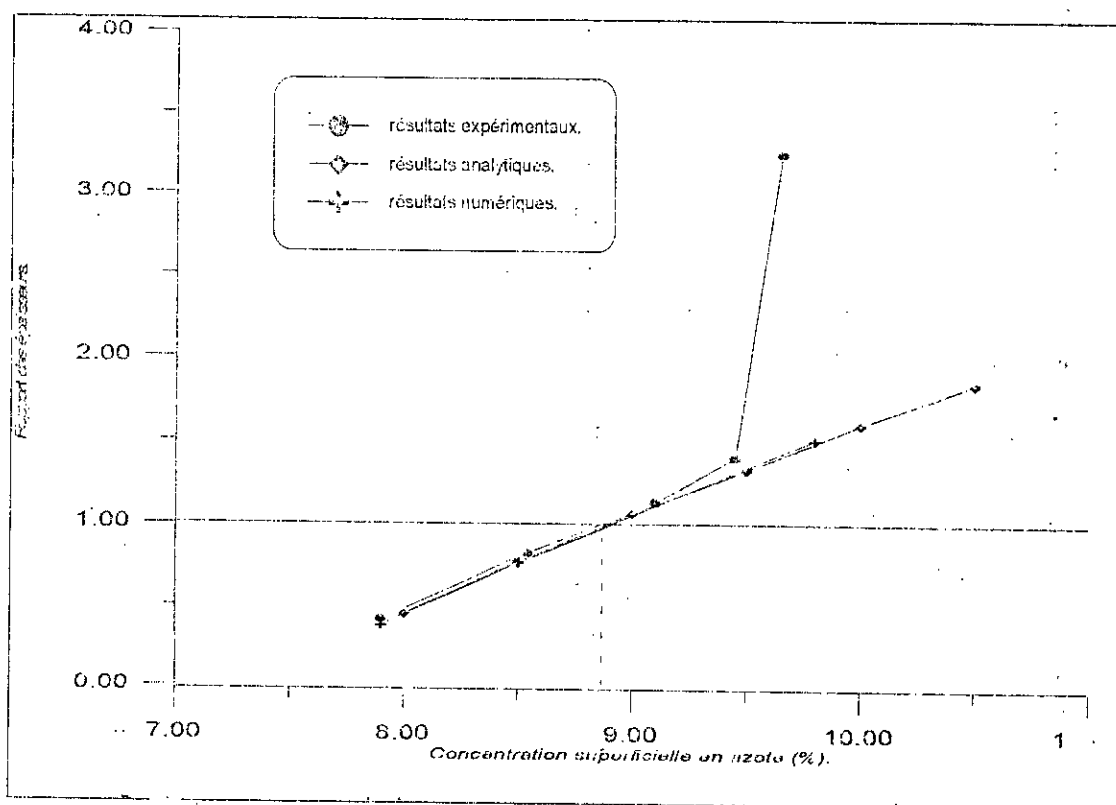


Figure IV. 10 Evolution des proportions des couches en fonction de la concentration superficielle en azote.

IV.2.7 Conclusion

Le modèle précédent permet de prévoir :

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

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

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

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

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

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

IV.3 Nitruration des alliages synthétiques binaires ferreux

IV.3.1 Introduction

Le modèle présenté dans le cas de la nitruration du fer pur ne peut être applicable aux alliages binaires du fait qu'il ne prend pas en considération de la précipitation des nitrures d'éléments d'addition.

Plusieurs modèles sont développés pour décrire la nitruration gazeuse [30, 42, 43] peuvent prédire le profil de concentration d'azote dans la ferrite mais sans tenir compte de la précipitation des nitrures des éléments d'addition dans le cas de la nitruration des aciers alliés ou les alliages binaires. La précipitation étant le principal phénomène conduisant au durcissement des pièces nitrurées, son introduction dans le modèle de diffusion est une nécessité.

Selon le diagramme d'équilibre Fe-N, la solubilité limite de l'azote dans la phase α est de l'ordre de 0.1 % en poids. Cependant, en réalité, dans notre cas, nitruration des alliages binaire Fe M (M = Cr, Mo ou V) la solubilité de l'azote est supérieure à celle prévue par le diagramme d'équilibre. Ce résultat ne peut être expliqué par les modèles de diffusion précédents.

Dans le modèle que nous allons présenter, les lois classiques de diffusion seront modifiées pour pouvoir considérer les transformations de phases.

Pour la modélisation des transformations de phases en fonction de l'élément d'addition dans le cas de la nitruration des alliages binaires ferreux, nous avons utilisé le logiciel thermodynamique Thermocalc. Dans la simulation de la diffusion, il est possible de relier les données thermodynamiques au processus de diffusion.

IV.3.2 Le modèle

La simulation de la diffusion de l'azote dans la matrice ferritique peut se faire en deux parties :

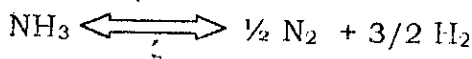
1. Modélisation de l'interaction de l'azote et la surface du métal pour tenir en compte des réactions chimiques entre le gaz de nitruration et la matrice ferritique dans le but d'estimer le flux superficiel d'azote.

2. L'approche mathématique de la diffusion de l'azote complétée par la formation des nitrures en utilisant la méthode des différences finies.

IV.3.2.1 Calcul du flux superficiel d'azote

La connaissance du flux superficiel d'azote est indispensable afin d'avoir les conditions aux limites des équations de diffusion. Pour calculer la masse transférée à travers l'interface gaz-solide, il faut connaître la cinétique des réactions dans le gaz et l'interaction entre le métal et l'ammoniac.

La réaction chimique principale, est donnée par la dissociation de l'ammoniac en azote et hydrogène :



Le potentiel d'azote τ peut être calculé par la relation :

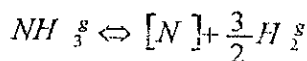
$$\tau = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \dots \dots \dots (a)$$

En effet, le potentiel d'azote est comme la température et le temps de nitruration, un paramètre fondamental du processus utilisé en industrie pour l'optimisation du procédé.

Avec la connaissance des réactions chimiques à l'interface gaz-solide, la relation entre ce paramètre et le flux superficiel d'azote peut être déterminée.

IV.3.2.2 Gain massique en azote

L'interaction entre l'ammoniac et le métal peut être décrite en supposant un système fermé à une dimension dans un équilibre thermodynamique. La réaction simplifiée à l'interface est donnée par [44] :



En effet, cette réaction peut être décomposée en plusieurs stades. Le flux « J » d'azote est donné par la relation suivante [15] :

$$-D_N^g \frac{\partial W_N}{\partial x} = \beta_N \ln \frac{\pi_N}{\pi_N(W_N, T)} \dots \dots \dots (b)$$

Où D_N^ϕ est le coefficient de diffusion de l'azote dans la phase ϕ .

IV.3.3 Simulation de la diffusion

La modélisation du phénomène de diffusion et la formation des précipités est basée sur la méthode des différences finies.

IV.3.3.1 Méthode des différences finies

Le point de départ du modèle de diffusion est la deuxième loi de Fick qui est résolue en utilisant la méthode des différences finies basée sur une grille à deux dimensions de points en distance x_i et en temps t_j .

La teneur de l'élément diffusant (l'azote) $W_N(x, t)$ est calculée par l'équation de diffusion de base en supposant que la concentration de l'azote n'influe pas sur le coefficient de diffusion effectif $\overline{D_N}$.

En effet, le coefficient de diffusion $\overline{D_N}$ peut être corrigé par un facteur f_i qui tient en compte de la morphologie, de la taille, de la distribution et de la fraction massique des précipités.

Une bonne approximation du facteur de correction est donnée par le carré de la fraction massique de la matrice. Le coefficient de diffusion effectif peut être alors écrit de la manière suivante :

$$\overline{D_N} = W_{aifz}^2 D_N \dots \dots \dots (c)$$

L'équation (b) peut être écrite dans le cas d'une géométrie plane et une discrétisation régulière en distance et dans le temps comme :

$$w_z(i, j+1) = \lambda_z [w_z(i-1, j) - 2w_z(i, j) + w_z(i+1, j)] + w_z(i, j)$$

Où $\lambda_z = \frac{\Delta t \overline{D_z}}{\Delta x^2}$ doit être inférieure à 0.5 pour que l'algorithme de calcul converge.

IV.3.4 Modélisation de la précipitation des nitrures

La modélisation de la précipitation des nitrures utilise des calculs thermodynamiques pour déterminer les fractions massiques des phases en fonction de la fraction massique d'azote. Les calculs thermodynamiques sont obtenus par le Thermocalc et qui seront connecter au programme de calculs de la diffusion. Le programme est fait sous le langage de programmation ObjectAda. Il donne l'excès d'azote dans la ferrite qui nous permettra de tracer les profils de concentration d'azote en fonction de la profondeur ainsi que les fractions massiques des phases formées en fonction de la profondeur et de la fraction massique d'azote.

Considérons l'ènième pas de calcul, l'évolution de la fraction massique d'azote dans la ferrite $W_N^{\alpha-Fe}$ est déterminée en utilisant l'équation (3) et la nouvelle fraction massique dans la ferrite $W_N^{\alpha-Fe}$ peut être calculée. Avec la nouvelle valeur de la concentration d'azote W_N^T , un calcul thermodynamique est fait en utilisant le Thermocalc pour donner le nouvelles fractions massiques des phases et la composition des éléments dans la ferrite $W_N^{\alpha-Fe}$.

En résumé, l'équation principale est :

$$W_N^T(i, j+1) = W_N^T(i, j) + W_N^{\alpha-Fe}(i, j) - W_N^{\alpha-Fe}(i, j).$$

$$W_N^{\alpha-Fe}(i, j+1) = T_C[W_N^T(i, j)]$$

T_C est la fonction exécutable Thermocalc pour modéliser les transformation de phases et calculer la nouvelle fraction massique de l'élément diffusant (l'azote) dans la matrice.

L'utilisation du logiciel Thermocalc pour avoir les données thermodynamiques implique que les transformations de phases sont modélisées à l'équilibre.

IV.3.5 Présentation des résultats

Nous avons appliqué le modèle présenté antérieurement pour la nitruration des alliages binaires ferreux Fe-M (M = Cr, Mo ou V). Dans ce cas l'élément diffusant dans la matrice ferritique est l'azote. Les conditions suivantes ont été imposées :

- ✓ Coefficient de diffusion de l'azote dans la ferrite : $4.3 \cdot 10^{-8}$
- ✓ Concentration d'azote en surface : 8.50
- ✓ Concentration à cœur en azote : $2 \cdot 10^{-5}$
- ✓ Temps de nitruration : 70 heures
- ✓ Température de nitruration : 570 °C
- ✓ Profondeur maximale : 0.1 cm
- ✓ Discrétisation de la profondeur : 200
- ✓ Flux superficiel d'azote : $7 \cdot 10^{-8}$
- ✓ Conditions aux limites : $C(z=0)=0$
- ✓ Coefficient de diffusion : Variable
- ✓ Flux : Constant
- ✓ Taux d'ammoniac résiduel : 30%.

Nous avons tracé le profil de concentration d'azote en fonction de la profondeur pour différents alliages. Pour illustrer l'influence du taux de l'élément d'addition, nous avons tracé le profil de concentration pour les alliages Fe-Cr et Fe-Mo à 1 et 2% et pour l'alliage Fe-V pour 0.5 et 1%V. Les résultats sont enregistrés dans les figures IV.11 à IV.16.

Pour tracer ces profils, nous avons en premier lieu introduit nos systèmes dans le Thermocalc en précisant la température, la pression, les éléments d'addition et en azote afin de déterminer en suite les fractions de toutes les phases et l'activité d'azote en fonction du taux d'azote. Ces résultats sont par ailleurs introduits dans le programme de calcul.

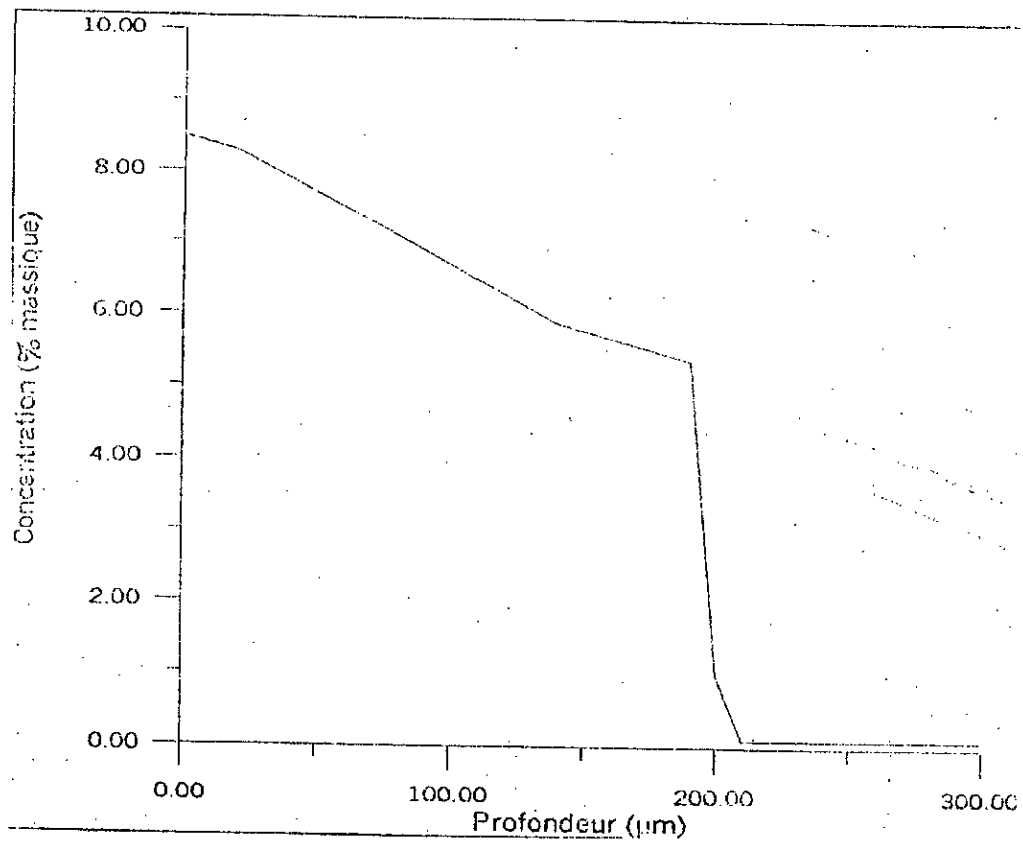


Figure IV.11 Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-Cr à 1%Cr

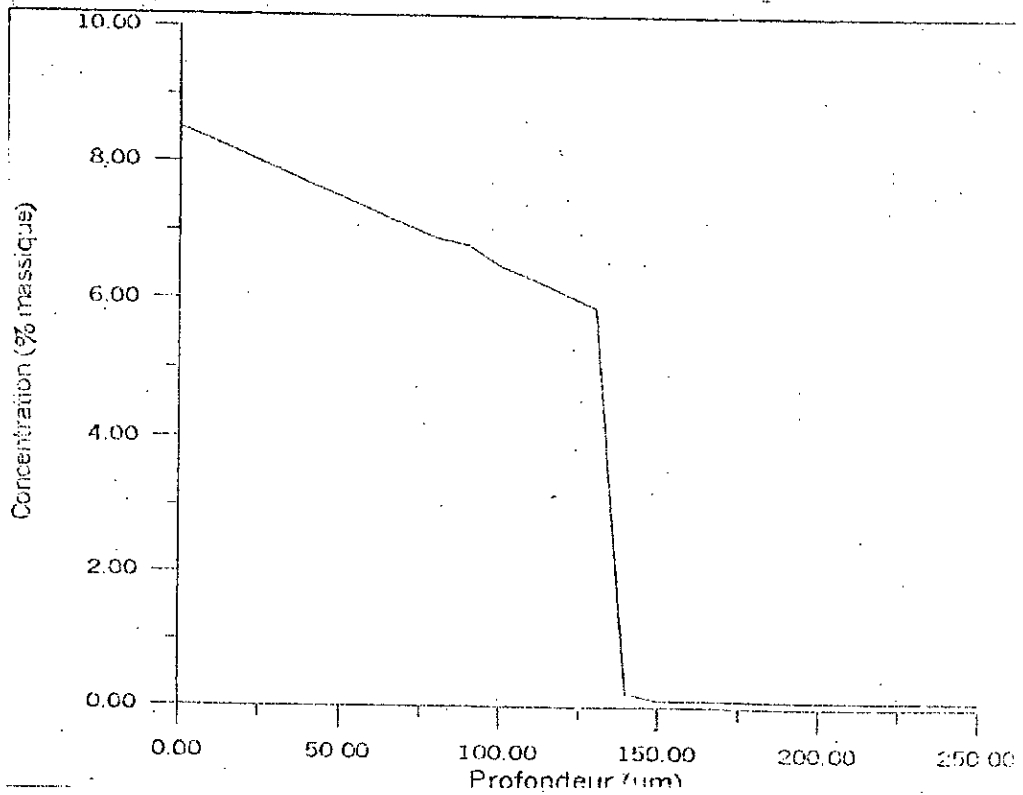


Figure IV.12 Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-Cr à 2%Cr

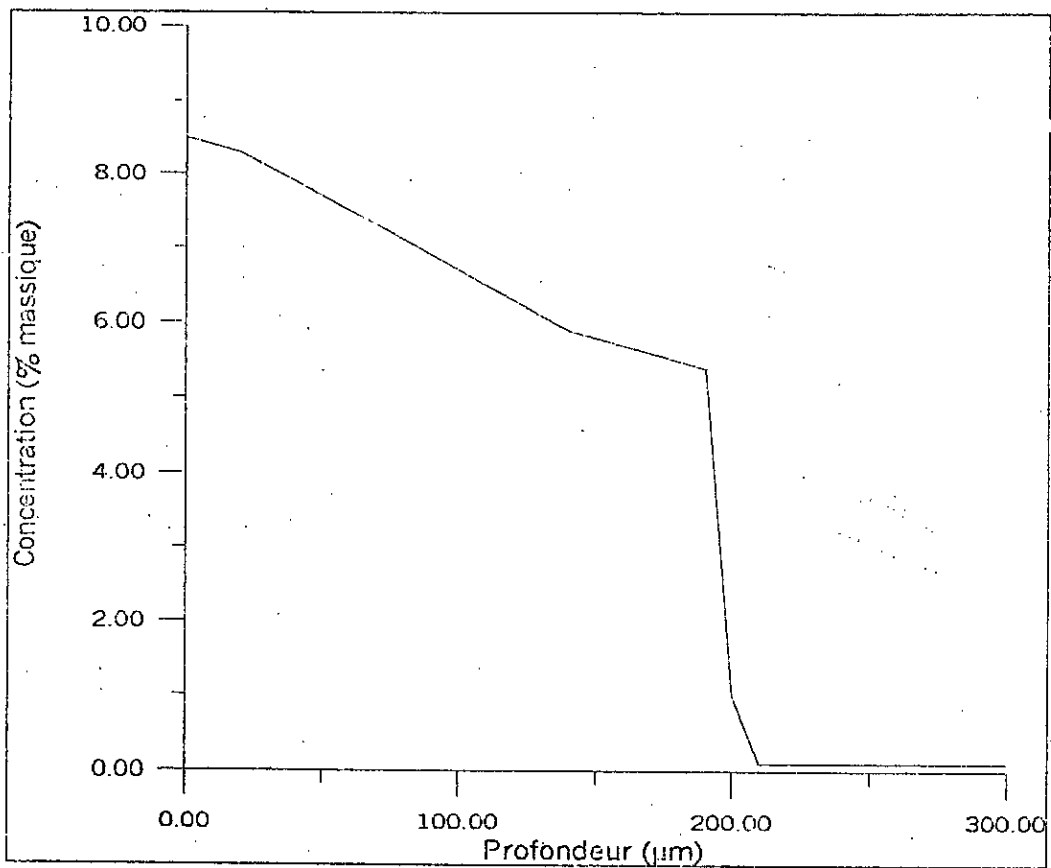


Figure IV.13 Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-Mo à 1%Mo.

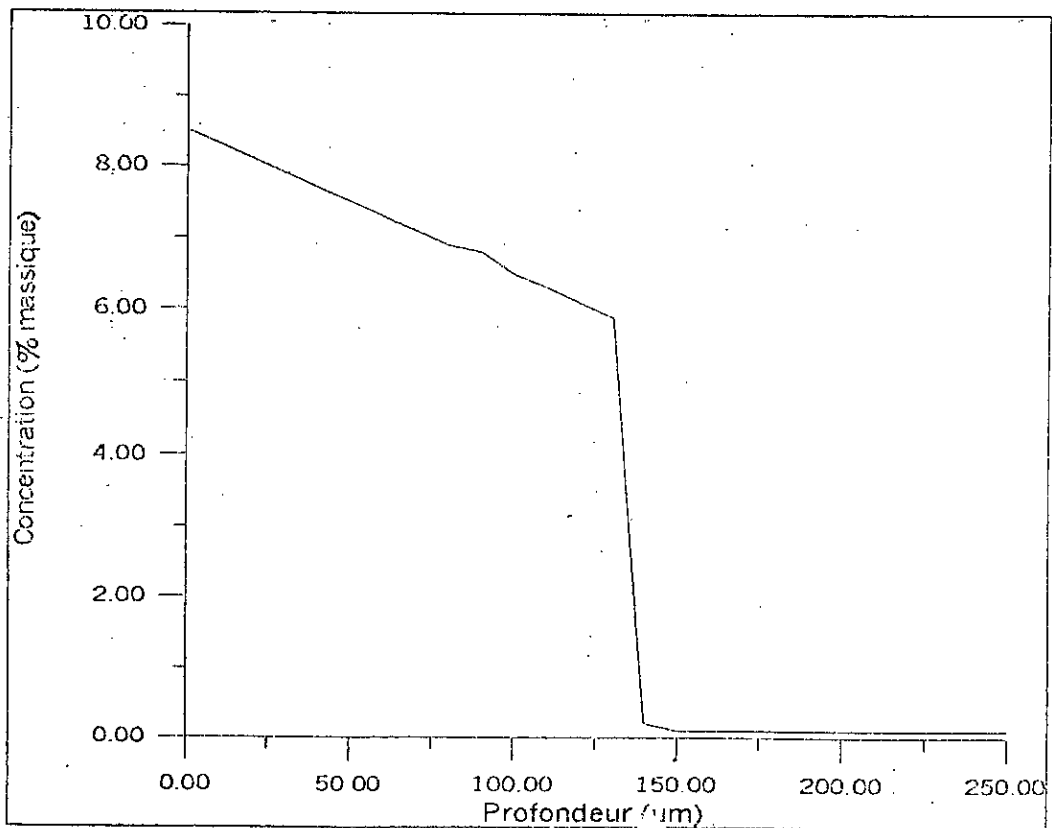


Figure IV.14 Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-Mo à 2%Mo.

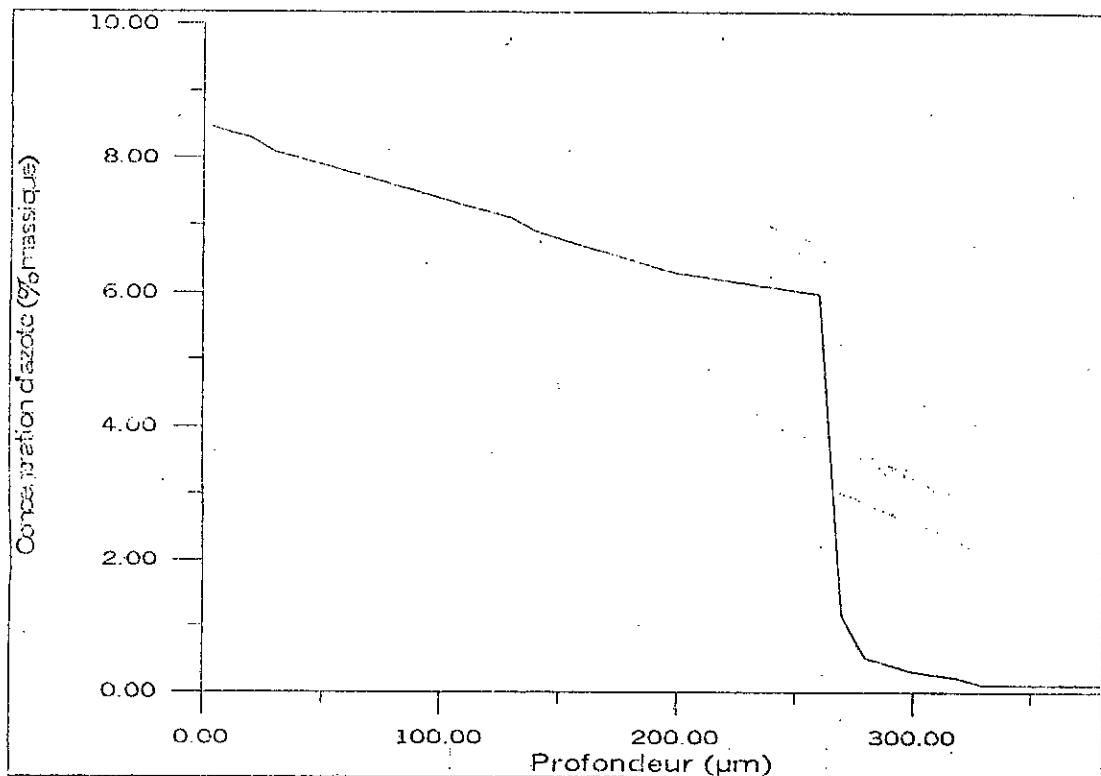


Figure IV.15 Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-V à 0.5%V.

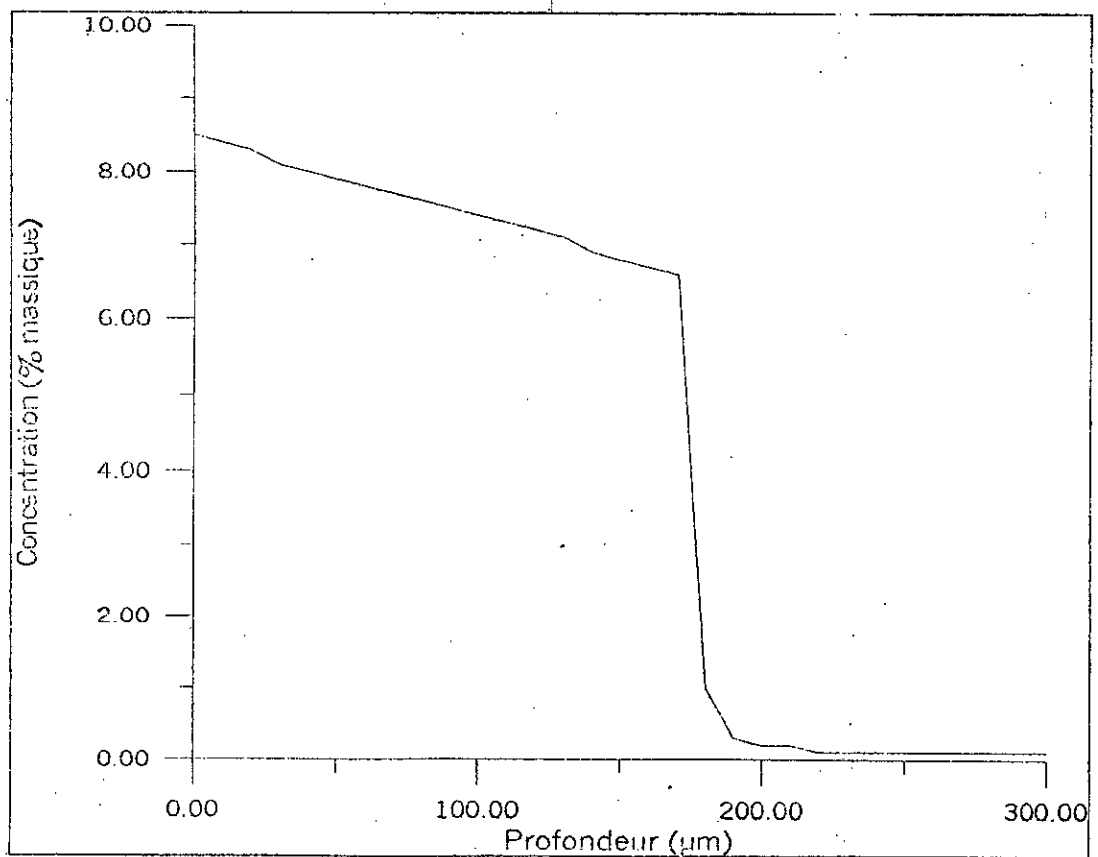


Figure IV.16 Profil de concentration d'azote dans l'alliage Fe-V à 1%V.

D'après ces courbes, nous pouvons constater que l'augmentation du taux de l'élément d'addition conduit à une diminution de l'épaisseur de la couche nitrurée. Les épaisseurs des couches nitrurées sont calculées à partir des courbes. Elles représentent la profondeur à laquelle l'excès d'azote est égal à la teneur initiale de l'alliage, elles sont résumées pour les différents alliages en fonction du taux de l'élément d'addition dans le tableau IV.

Alliage	Taux de l'élément d'addition (%)	Epaisseur (μm)
Fe-Cr	1	520
	2	415
Fe-V	0.5	270
	1	180
Fe-Mo	1	190
	2	150

Tableau IV. Epaisseurs des couches nitrurées pour les différents alliages.

IV.3.6 Interprétations

a) Système Fe-Cr

L'évènement de l'excès d'azote dans les alliages Fe-Cr nitrurés est reporté dans plusieurs références [46, 47, 48, 49]. Lors de la nitruration du fer pur, l'azote occupe les sites interstitiels octaédriques du réseau cubique centré de la ferrite. Dans la nitruration des alliages binaires Fe-Cr, les atomes d'azote peuvent se combiner avec les atomes de chrome pour développement de précipités cohérents qui sont les nitrures CrN. précipitation continue qui succède une précipitation discontinue débutant en un premier stade de nitruration en proche surface [50,51]. Comme résultat de ce phénomène, la quantité d'excès d'azote est fonction du temps de traitement.

Les tracés des profils de concentration d'azote en fonction de la profondeur, nous permettent d'estimer les épaisseurs des couches nitrurées en vue de les comparées à celles obtenus par l'expérience. Nous remarquons

que l'épaisseur de la couche nitrurée est plus grande pour l'alliage Fe-Cr que pour les autres pour une même teneur. L'influence de l'élément d'addition est bien mise en évidence par ces courbes. L'augmentation du taux de l'élément d'addition Cr conduit à une chute de l'épaisseur de la couche nitrurée. Ce qui s'explique par la formation des différents nitrures qui par conséquent constituent une barrière à la diffusion de l'azote. A la température de traitement définie qui est de 570°C, et d'après [52] ainsi que notre étude sur la stabilité thermodynamique des phases pour le système Fe-Cr le nitrure CrN est celui qui se forme car il est plus stable thermodynamiquement que le nitrure Cr₂N.

b) Système Fe-Mo

Dans la nitruration des alliages Fe-Mo, comme pour les alliages Fe-Cr, le phénomène d'excès d'azote est toujours présents suite à la diffusion de ce dernier. L'azote après sa diffusion à travers l'interface gaz-solide, peut soit occuper les sites octaédriques de la matrice ferritique, soit former des nitrures avec le molybdène ou encore être absorbée à l'interface nitrure-matrice. Pour cela, un excès d'azote dans la matrice est inévitable. Le tracé de cet excès en fonction de la profondeur est donné sur les figures IV.13 et IV.14. Nous remarquons sur ces figures que l'épaisseur de la couche nitrurée diminue lorsque le taux de molybdène augmente. En effet, l'épaisseur pour une teneur de 1% est de 190 qui devient 150µm à 2% de molybdène. Donc cet élément joue un rôle défavorable pour la diffusion de l'azote par suite de la formation du nitrure Mo₂N qui entrave la diffusion. Nous remarquons que l'épaisseur de la couche nitrurée pour 1% de molybdène est très inférieure à celle obtenue pour un alliage Fe-Cr à même teneur (1% de chrome) ce qui s'explique par une diffusion plus facile de l'azote dans le cas où l'alliage serait à base de chrome que quand il est à base de molybdène. Par conséquent, les nitrures de molybdène sont plus fins que ceux de chrome. Aussi, le volume molaire du nitrure de chrome CrN est plus grand que celle de Mo₂N donc l'épaisseur de la couche nitrurée sera plus grande pour le cas de Cr car il y a un gonflement dû à la différence de volume.

c) Système Fe-V

Comme pour les deux alliages précédents, la nitruration de l'alliage Fe-V conduit à un excès d'azote dans la matrice. Les figures IV.15 et IV.16 représentent le profil d'azote en fonction de la profondeur à 0.5 et 1%V respectivement. L'allure de ces figures est confirmée par Y.Sun et al. [35]. Le pourcentage d'azote diminue depuis la surface jusqu'au cœur de la pièce où le taux d'azote devient égal à la teneur initiale de l'alliage. L'épaisseur de la couche nitrurée diminue en fonction du taux de vanadium ; elle est égale à 270 μm pour un alliage contenant 0.5% V et elle est de 180 μm pour un alliage contenant 1%V. Nous remarquons que pour 1%V que l'épaisseur de la couche nitrurée est supérieure à celle d'un alliage Fe-Mo à 1%Mo et elle est inférieure à celle obtenue pour un alliage Fe-Cr à 1%Cr.

IV.3.7 Conclusion

Un modèle mathématique de croissance de couches de nitrures tenant en compte la précipitation et des transformations de phases a été développé. Il est basé sur la résolution des équations de diffusion modifiées en considérant les transformations de phases avec la méthode des différences finies. Il nous permet de tracer le profil d'azote en fonction de la profondeur et ainsi permet de calculer l'épaisseur de la couche nitrurée.

Au cours des calculs, le coefficient de diffusion de l'azote varie en fonction du carré de la fraction de la matrice ferritique. Donc il prend des valeurs différentes à chaque profondeur et évolue en fonction du temps car la fraction de la matrice ferritique diminue en fonction du temps par suite de la formation des divers nitrures.

CHAPITRE V

Etude expérimentale

V. Etude expérimentale

V.1 Introduction

La modélisation du phénomène de diffusion dans les alliages binaires synthétiques Fe-M (M = Cr, Mo ou V) lors de la nitruration ainsi que la modélisation thermodynamique de la stabilité des phases formées après nitruration de ce type d'alliages nous ont permis de déterminer la nature des phases qui apparaissent en fonction de la profondeur ainsi que les épaisseurs des couches nitrurées et les profils de concentration d'azote et le gain massique. Mais pour valider les modèles et pouvoir s'assurer de la qualité des résultats obtenus et mettre en évidence leurs possibilités, nous les avons confronté à des expériences, analyses et observations métallurgiques.

V.2 Elaboration des alliages synthétiques

Les alliages synthétiques ferreux Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V purs ne sont pas disponibles sur le marché, ce qui nous a amené à les élaborer nous même à partir des poudres des éléments Cr, Mo et V qui seront ensuite mélangées avec celle du fer à des proportions massiques calculées de telle sorte que l'on retrouve la composition voulue après l'opération. Après mélange, on procède à l'élaboration de comprimés par pressage puis à leur fusion dans un four à induction sous vide dynamique, four de marque EREMA de capacité 50 à 60 grammes, qui est un four à lévitation pour avoir une composition homogène le long de l'échantillon. L'élaboration des comprimés par pressage et la préparation des poudres ont été réalisées au laboratoire MECASURF de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et métiers d'Aix-en-Provence. La fusion de ces comprimés réalisée ensuite à l'université de Marseille II.

V.3 Traitements thermiques et nitrurations

Après leur élaboration, nos échantillons destinés à la nitruration ont subi en premier lieu des traitements thermiques en vue d'être nitrurés par la suite. Le traitement thermique de normalisation était le premier traitement recommandé après l'élaboration par fusion et ce dans le but d'éliminer les défauts de fonderie et, entre autre, améliorer les propriétés mécaniques en affinant la structure. En suite, nous avons effectué pour chacun de nos échantillons une trempe et un revenu. Le revenu a été

effectué à 600°C pendant une heure. Le choix de cette température est dû au fait qu'il est recommandé d'effectuer le revenu à une température supérieure à celle de nitruration afin d'éviter toute transformation de la structure de la pièce dessinée à la nitruration.

La nitruration de nos alliages a été effectuée dans les ateliers de mise en forme et de traitements chez Aubert et Duval.

V.3.1 Conditions de nitruration

Dans les traitement que nous avons fait, nous avons fixé la température à 570°C dans le but de se rapprocher des conditions industrielles de la nitruration gazeuse. A cette température, inférieure à celle de revenu, la structure de nos alliages reste inchangée et le phénomène de diffusion de l'azote à travers la matrice ferritique des alliages synthétiques ferreux est suffisamment accéléré.

Comme nous vu dans le premier chapitre, le temps de maintien des échantillons dans le four de nitruration est compris entre 10 heures et peut aller jusqu'à 100 heures ou plus en pratique industrielle. Dans notre cas, nous avons fixé le temps de nitruration à 70 heures (nitruration conventionnelle).

Le milieu de nitruration est composé d'ammoniac NH_3 qui est capable de se décomposer globalement pour donner l'azote atomique qui est seul va diffuser à l'intérieur de l'échantillon.

Le gaz ammoniac NH_3 subit un craquage catalytique selon la réaction :



V.3.2 Matériaux étudiés

Les matériaux étudiés sont les alliages synthétiques ferreux. Différentes compositions pour l'élément d'addition ont été étudiées. Les différents alliages étudiés sont donnés dans le tableau V.1. Nous enregistrons des écarts dus au fait qu'il est très difficile de contrôler l'homogénéisation de l'élément d'addition tout le long de la pièce dans le four.

ALLIAGE	COMPOSITION (% MASSIQUE)			
	1	2	3	5
Fe-Cr				
Fe-Mo	0.50	1	3	--
Fe-V	0.25	0.50	1	--

Tableau V.1 Présentation des différents alliages étudiés.

V.4 Techniques d'études et d'observations

V.4.1 Microscopie optique

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

V.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

On obtient des images modulées par électrons secondaires ou par électrons rétro diffusés.

V.4.3 Mesure de la microdureté

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

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

La connaissance de la microdureté en fonction de la profondeur nous permet de calculer la profondeur de nitruration.

V.4.4 Théorie de la diffraction des rayons X

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

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

Cette technique nous permet la détermination des contraintes résiduelles par une méthode basée sur la mesure de la distance

inter-réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins. Cette distance varie en fonction des contraintes volumiques.

L'expression de la déformation s'écrit :

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

D'après la loi de Bragg, on aura :

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

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

V.5 Résultats et interprétations

V.5.1 Microstructure

Par microscopie optique, il convient de remarquer que sauf dans quelques cas particuliers, les attaques métallographiques les plus souvent utilisées ne permettent pas de distinguer les proportions des différentes même de façon approximative ni même de les identifier. Pour le faire, il faut faire recours à l'analyse radiocristallographique.

De ces micrographies, nous pouvons remarquer l'existence de deux zones ; une zone de combinaison ou couche blanche qui apparaît en blanc et une zone de diffusion. Dans notre cas, nitruration gazeuse, la couche de combinaison est formée des nitrures ε et γ' .

La couche de diffusion est sous jacente à la couche de combinaison ; ici l'azote est en solution solide avec le fer et avec l'élément d'alliage pour former les nitrures. Les nitrures qui sont susceptibles de se former.

On rencontre successivement les phases de moins en moins riches en azote comme prévu par le diagramme d'équilibre Fe-N. La couche nitrurée de ces alliages comporte la phase ε en surface suivie de γ' qui constituent la couche de combinaison, elle apparaît en couleur blanche, puis la phase α (nitroferrite) qui est la couche de diffusion où on trouve les nitrures des éléments d'addition, ensuite vient le métal de base.

L'étude de la nitruration des alliages binaires Fe-M (M = Cr, Mo et V) a permis de mettre en évidence la nature des nitrures des éléments d'alliages correspondants (CrN, Mo₂N et VN). Ces alliages sont composés avant nitruration d'une matrice ferritique dans laquelle est présente une solution solide de l'élément d'addition. Les nitrures vont alors précipiter à partir de cette solution solide suivant le réseau de la ferrite pendant la nitruration.

Ces nitrures possèdent tous la structure cristallographique cubique à faces centrées (CFC) et aussi précipitent dans la ferrite de la même façon suivant les relations cristallographiques suivantes :

$$\begin{cases} (001)Fe_x // (001)MN \\ [100] Fe_x // [110]MN \end{cases}$$

JACK [53] fut le premier à proposer un modèle phénoménologique à l'échelle atomique du mode probable de précipitation de ces nitrures. Il a mis l'hypothèse que la première étape de précipitation passe par la formation d'un amas possédant une épaisseur d'une couche monoatomique et de nature substitutionnel. Cet amas est ensuite transformé en un véritable précipité par les phénomènes de croissance. Certains auteurs [54] annoncent que l'existence des amas n'est pas encore démontré expérimentalement de façon absolue. JACK [53] a observé pour ce type d'alliages Fe-M ainsi que pour des aciers faiblement alliés que les couches nitrurées possèdent une teneur en azote toujours supérieure à celle prévue théoriquement. Cette concentration théorique étant calculée en posant l'hypothèse que tous les atomes susceptibles de former des nitrures étaient liés effectivement avec des atome d'azote.

Par microscopie optique, nous avons pris des micrographies sur des sections droites des échantillons binaires Fe-M. Ces micrographies caractérisent la profonde modification de la couche nitrurée. Elles sont données par les figures V.1 à V.10, elles montrent aussi l'existence de quelques inclusions et de la porosité. Notons aussi que les micrographies optiques nous montrent seulement l'aspect multicouches des couches superficielles des échantillons nitrurés et mettre en évidence l'existence des nitrures. Une meilleure analyse de ces nitrures est faite par microscopie électronique à balayage. Les figures V.11, V.12 et V.13 représentent des micrographies obtenues par le MEB. De ces figures, nous pouvons apercevoir les nitrures ainsi la manière dont ils précipitent dans la matrice ferritique.

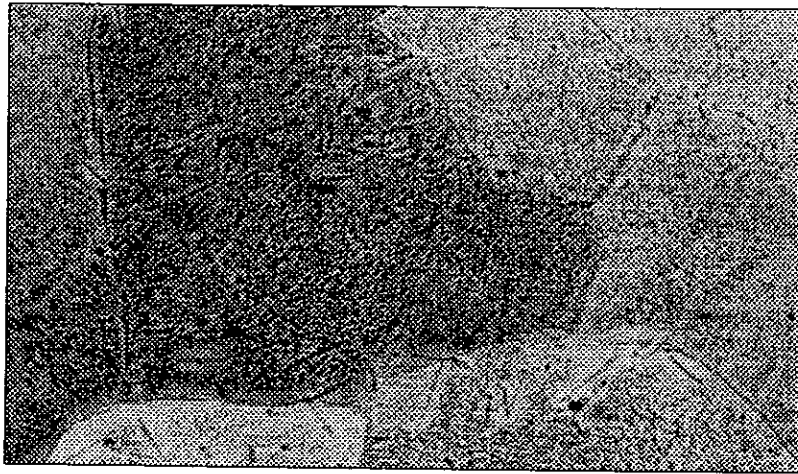


Figure V.1 Micrographie optique du binaire Fe-Cr à 1%Cr attaqué au Nital 2%.

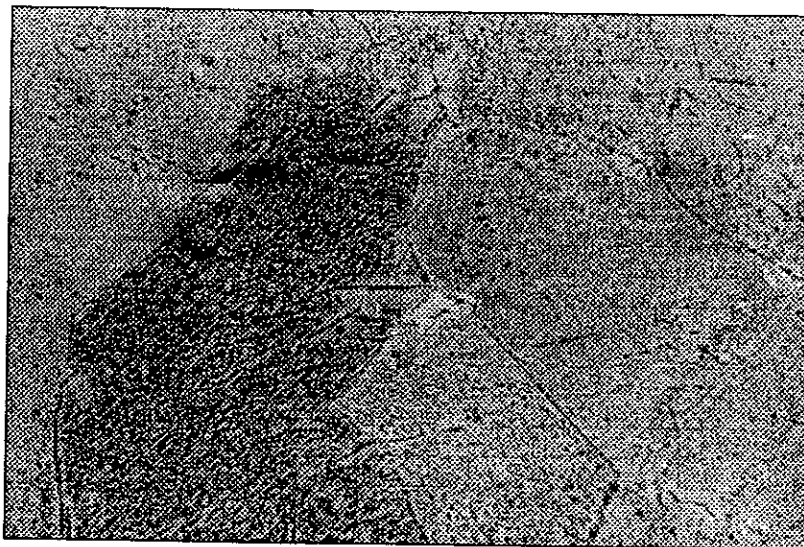


Figure V.2 Micrographie optique du binaire Fe-Cr à 1%Cr attaqué au Nital 2%.

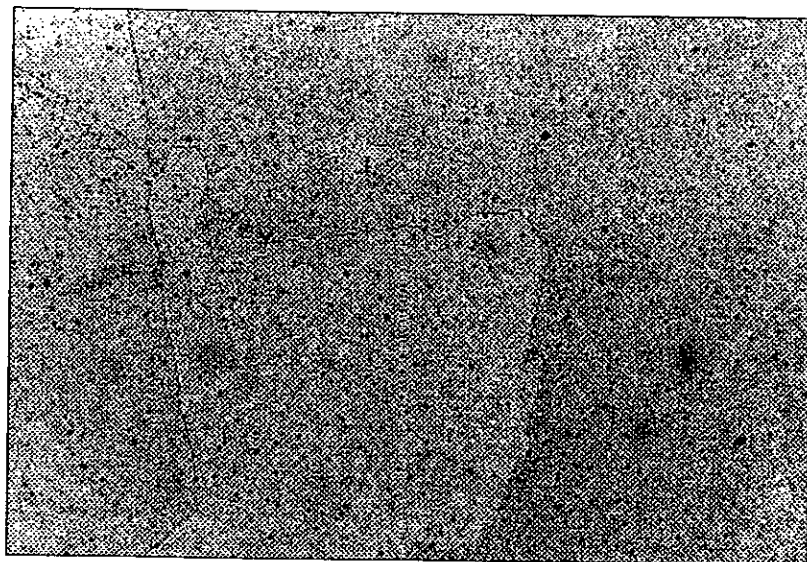


Figure V.3 Micrographie optique du binaire Fe-Mo à 0.5 %Mo attaqué au Nital 3%.

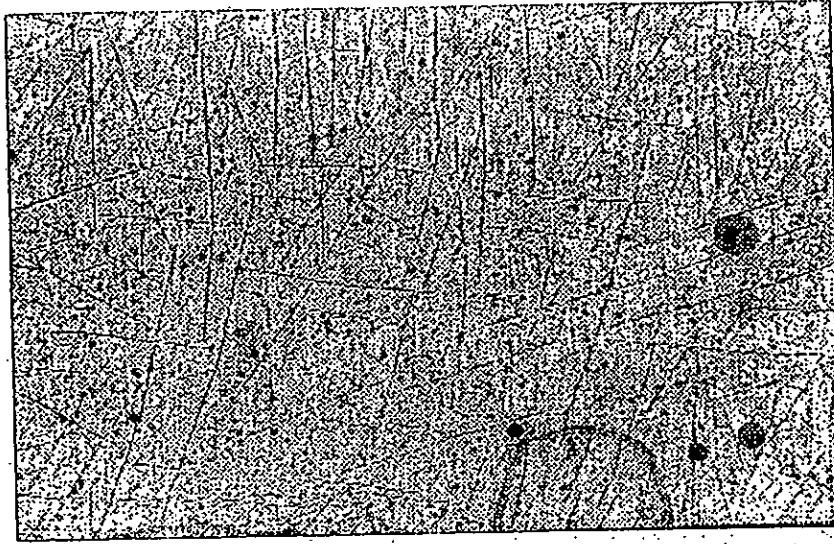


Figure V.4 Micrographie optique du binaire Fe-Mo à 1%Mo attaqué au Nital 2%.

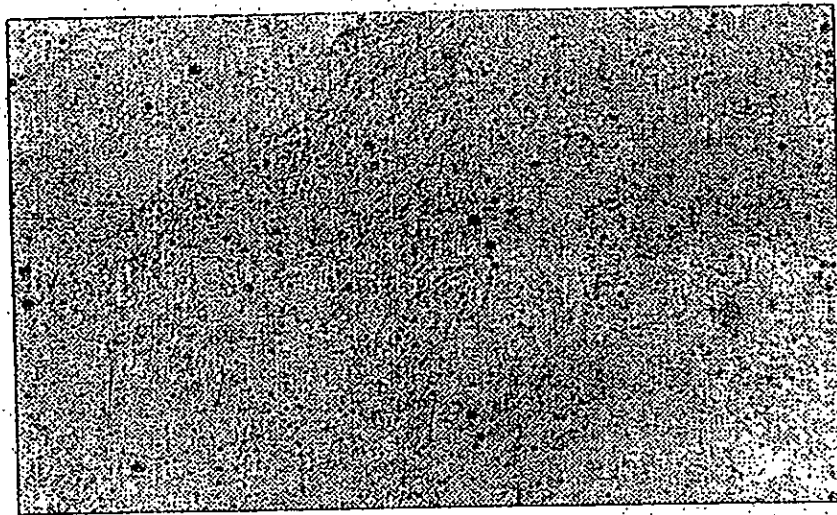


Figure V.5 Micrographie optique du binaire Fe-Mo à 1%Mo attaqué au Nital 2%.

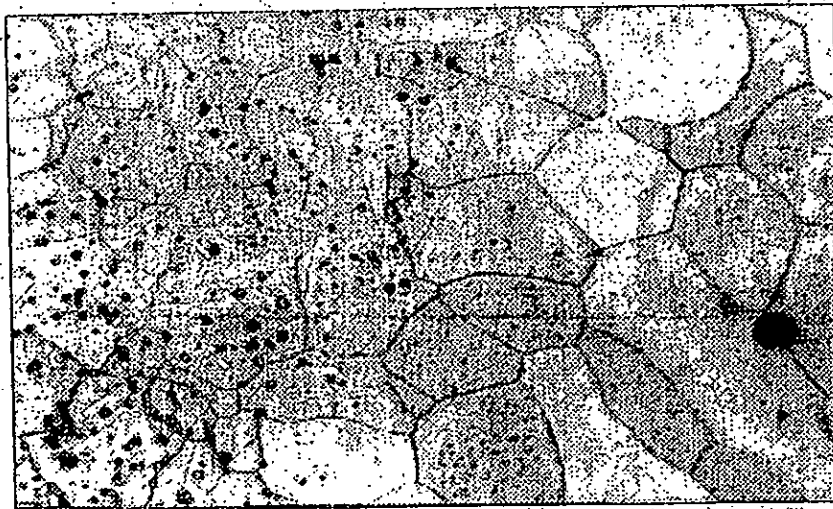


Figure V.6 Micrographie optique du binaire Fe-Mo à 2%Mo attaqué au Nital 2%.

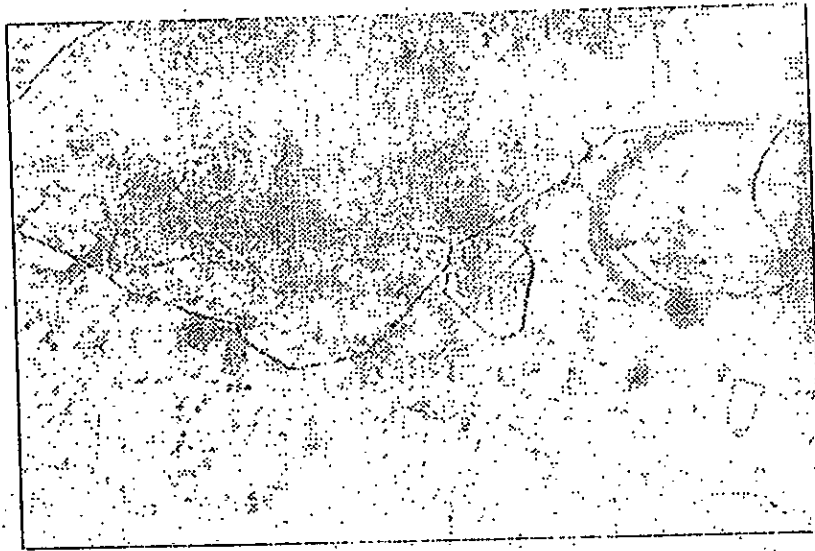


Figure V.7 Micrographie optique du binaire Fe-Mo à 3%Mo attaqué au Nital 2%.

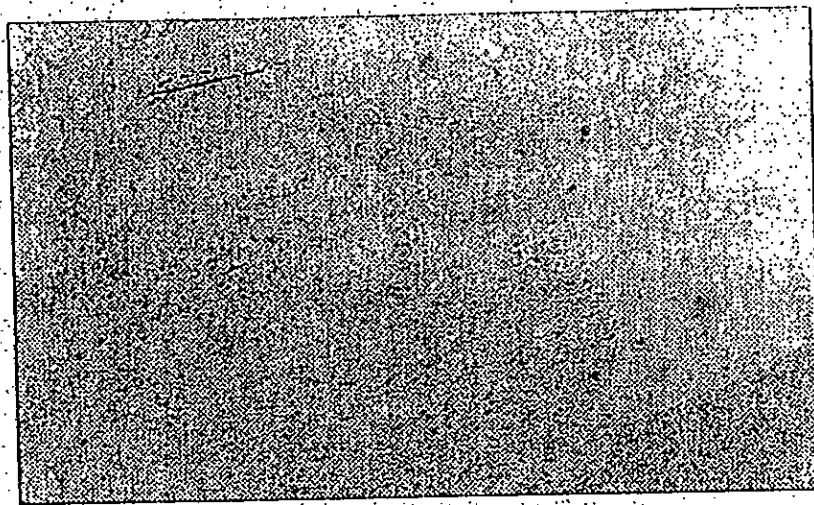


Figure V.8 Micrographie optique du binaire Fe-V à 0.25 % V attaqué au Nital 2%.

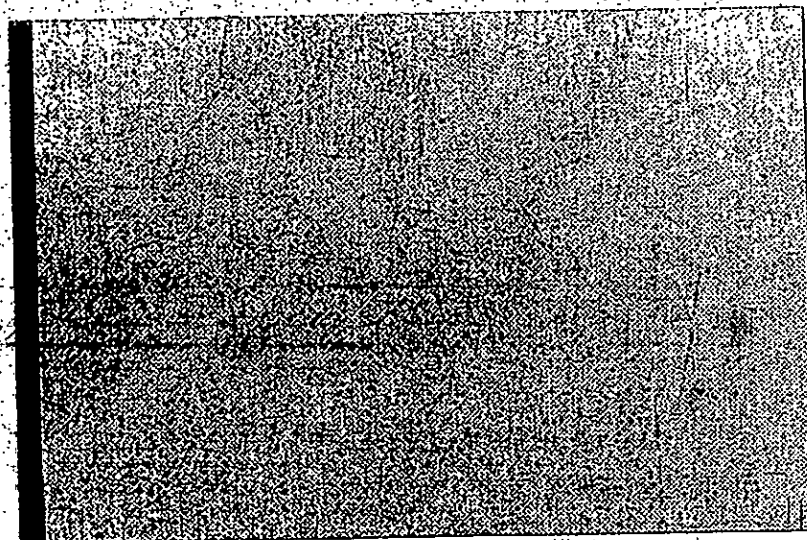


Figure V.9 Micrographie optique du binaire Fe-V à 0.5 % V attaqué au Nital 2%.

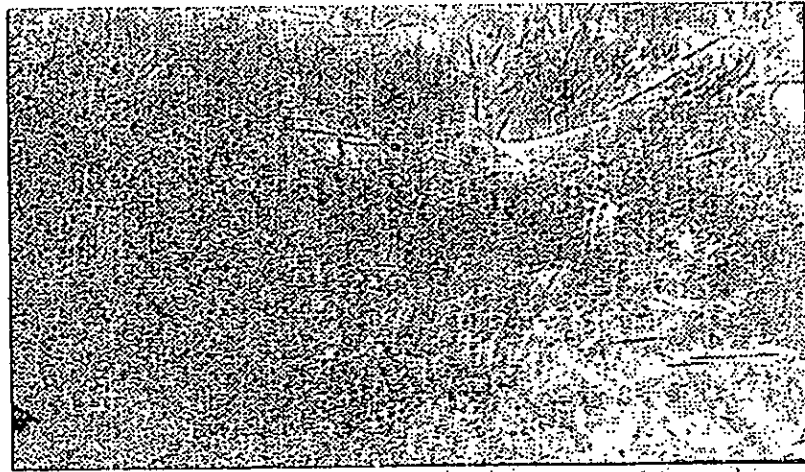


Figure V.10 Micrographie optique du binaire Fe-V à 1 % V attaqué au Nital 2%.

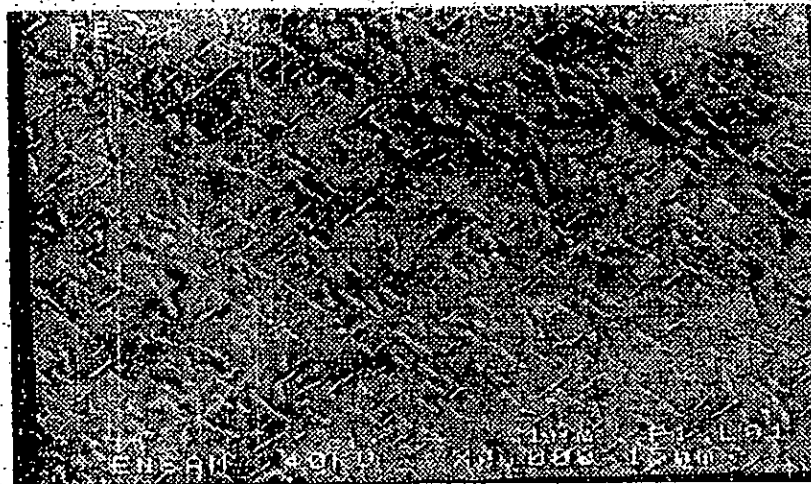


Figure V.11 Micrographie électronique (MEB) du binaire Fe-Cr à 1%Cr.



Figure V.12 Micrographie électronique (MEB) du binaire Fe-V à 0.5%V.

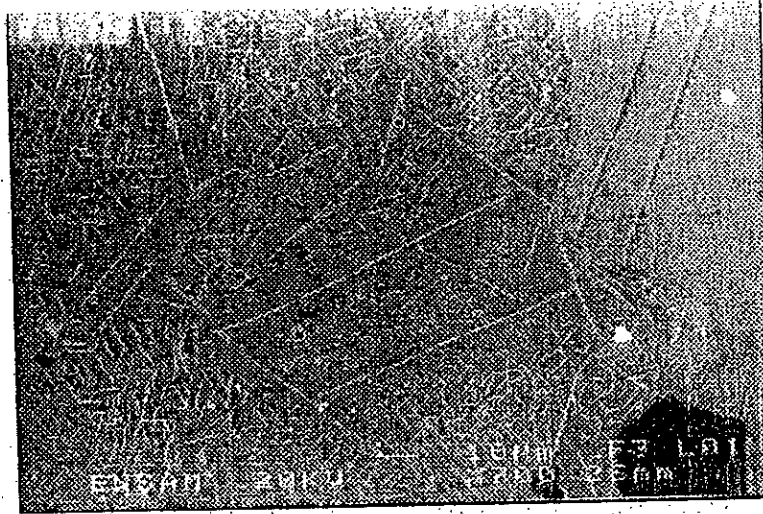


Figure V.13 Micrographie électronique (MEB) du binaire Fe-Mo à 1%Mo.

En conclusion, pour les différents systèmes :

a) Cas des binaires nitrurés fer-chrome

La présence d'une couche ϵ et d'une couche sous-jacente siège de précipitation des nitrures

(γ -Fe₄N) et CrN (plus épaisse pour des titres de chrome plus élevés) a été montrée. Il est à noter que le nitrure Cr₂N est absent bien que prévu par le diagramme d'équilibre.

b) Cas des binaires nitrurés fer-molybdène

Une succession de couches, plus fines par rapport à celles obtenues dans les binaires Fe-Cr, est observée sur les binaires Fe-Mo nitrurés. Leurs épaisseurs décroissent avec l'augmentation du taux de molybdène. On note la présence du nitrure Mo₂N en parfaite adéquation avec les résultats des travaux de J.H.Driver [55].

L'analyse d'image du binaire Fe-1%Mo révèle des orientations préférentielles qui pourraient être celles décrites par J.H.Driver [55] de sorte que:

$(001)Mo_2N // (001)\alpha$ et $[110]Mo_2N // [100]\alpha$.

c) Cas des binaires nitrurés fer-vanadium

Une configuration multicouche a été mise en évidence dans le cas de ces binaires. L'analyse d'image de la micrographie réalisée sur le binaire Fe-1%V révèle une épitaxie marquée qui pourrait être celle signalée par M.POPE[4] suivant une orientation dite de Baker-Nutting :

$(001)\alpha // (001)VN$ et $[100]\alpha // [110]VN$.

Notons l'absence de V_2N bien que prévu sur le diagramme d'équilibre. Cela a déjà été signalé par O.E. Atasoy [19] et Yu.M. Lakhtin [56].

V.5.2 Allure des profils de la microdureté

Les figures V.14, V.15 et V.16 représentent l'évolution de la microdureté des alliages Fe-M en nitruration conventionnelle (70 heures) en fonction de la profondeur. L'allure de ces courbes est presque identique. On remarque l'existence de trois domaines :

- Le domaine du cœur de la pièce ayant une dureté égale à celle du matériau de base, il n'est pas affecté par le traitement de nitruration. Sa dureté ne dépend que du traitement thermique avant la nitruration.
- Un domaine intermédiaire où la microdureté évolue rapidement et augmente en s'approchant de la surface de la pièce.
- Le domaine superficiel où la dureté atteint son maximum. Le durcissement de la zone de diffusion est plus important au voisinage de l'interface ϵ/γ' car à cette profondeur la concentration en azote et en carbone dissous dans la ferrite atteint son maximum. Ce durcissement est essentiellement provoqué par la présence du Chrome qui forme les nitrures CrN avec l'azote et précipitent d'une façon cohérente avec la matrice dans l'alliage Fe-Cr. D'autre part le molybdène et le vanadium interviennent au durcissement mais d'une manière moins active que le chrome du fait que le nitrure de chrome CrN est plus stable que le Mo_2N et le VN à la température de traitement.

Pour des alliages contenant 1%Cr, 1%Mo et 1%V, en utilisant la définition conventionnelle de la profondeur de la couche nitrurée, où la microdureté est augmentée de 100 point Vickers par rapport au cœur de la pièce, les profondeurs de nitruration sont respectivement de 550, 200 et 175 μm . La dureté des couches nitrurées augmente avec l'augmentation de l'élément d'addition. En effet, la quantité des nitrures est liée à la quantité de l'élément d'addition dans l'alliage binaire. La dureté des couches nitrurées est principalement due au phénomène de précipitation qui est fonction de la taille et du volume massique des nitrures formés.

Avec un ajustement de la quantité de l'élément d'addition dans l'alliage binaire destiné à la nitruration, il est possible de contrôler la dureté des couches nitrurées et d'optimiser le traitement de nitruration pour une qualité meilleure des matériaux traités.

En s'approchant de la surface, la dureté augmente depuis le cœur de la pièce. Cette dureté superficielle est due à la formation des nitrures α et γ' ainsi que ceux de l'élément d'addition.

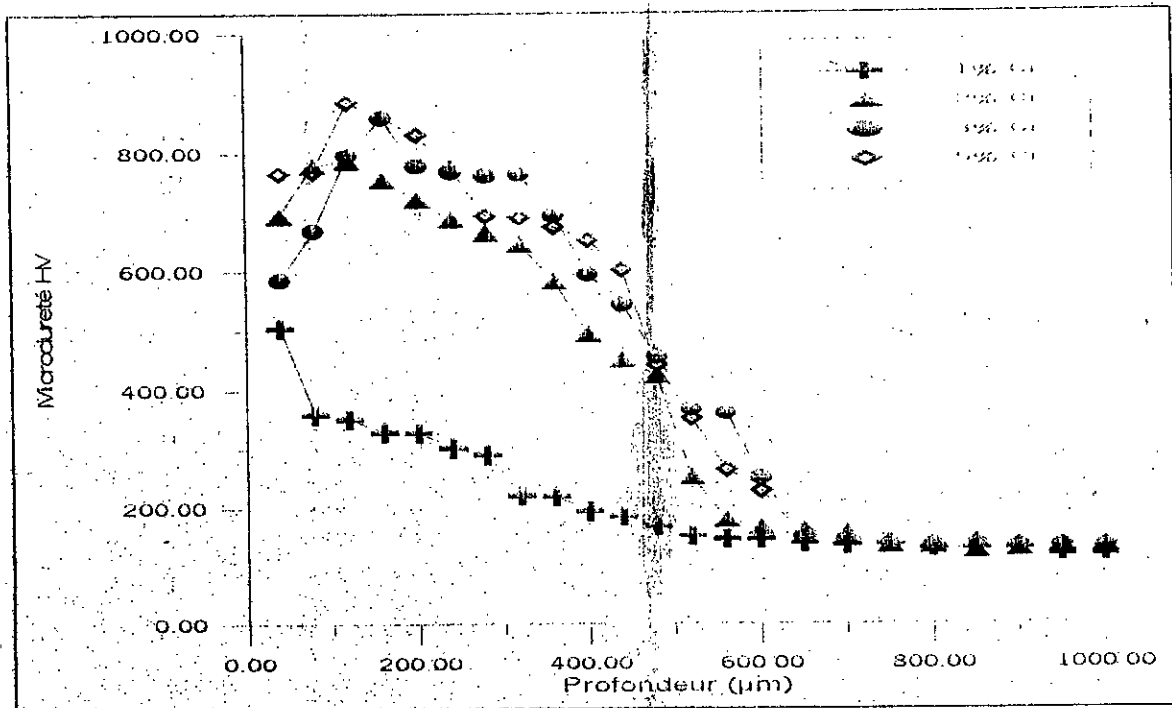


Figure V.14 Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur pour l'alliage Fe-Cr nitruré à 570°C pendant 70 heures.

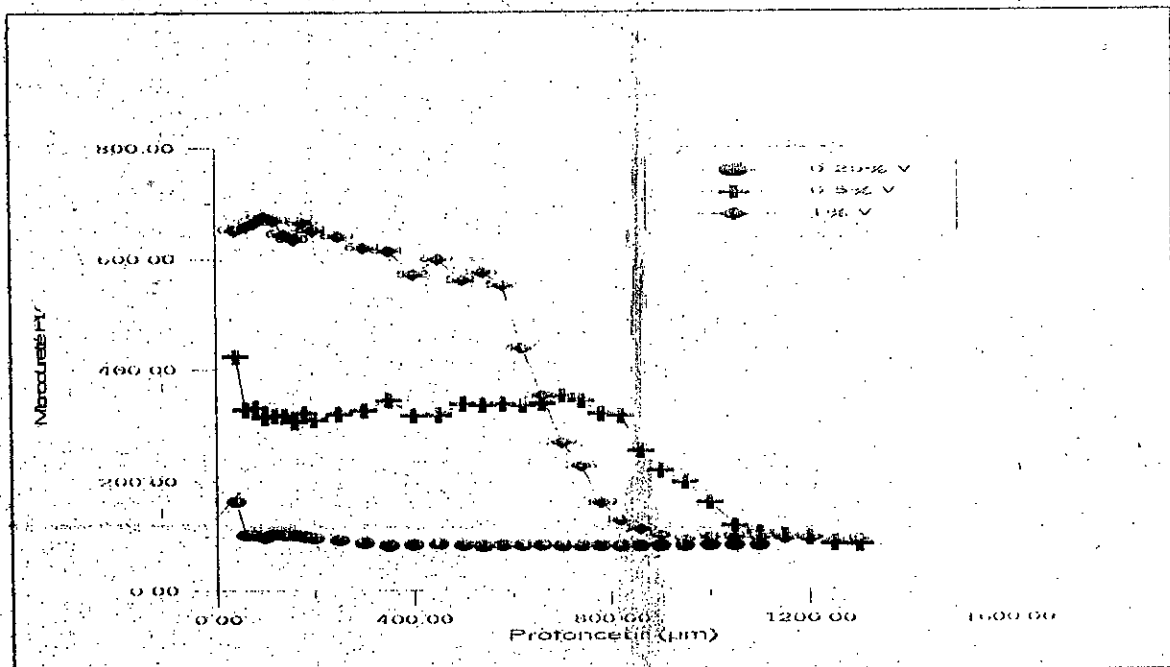


Figure V.15 Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur pour l'alliage Fe-V nitruré à 570°C pendant 70 heures.

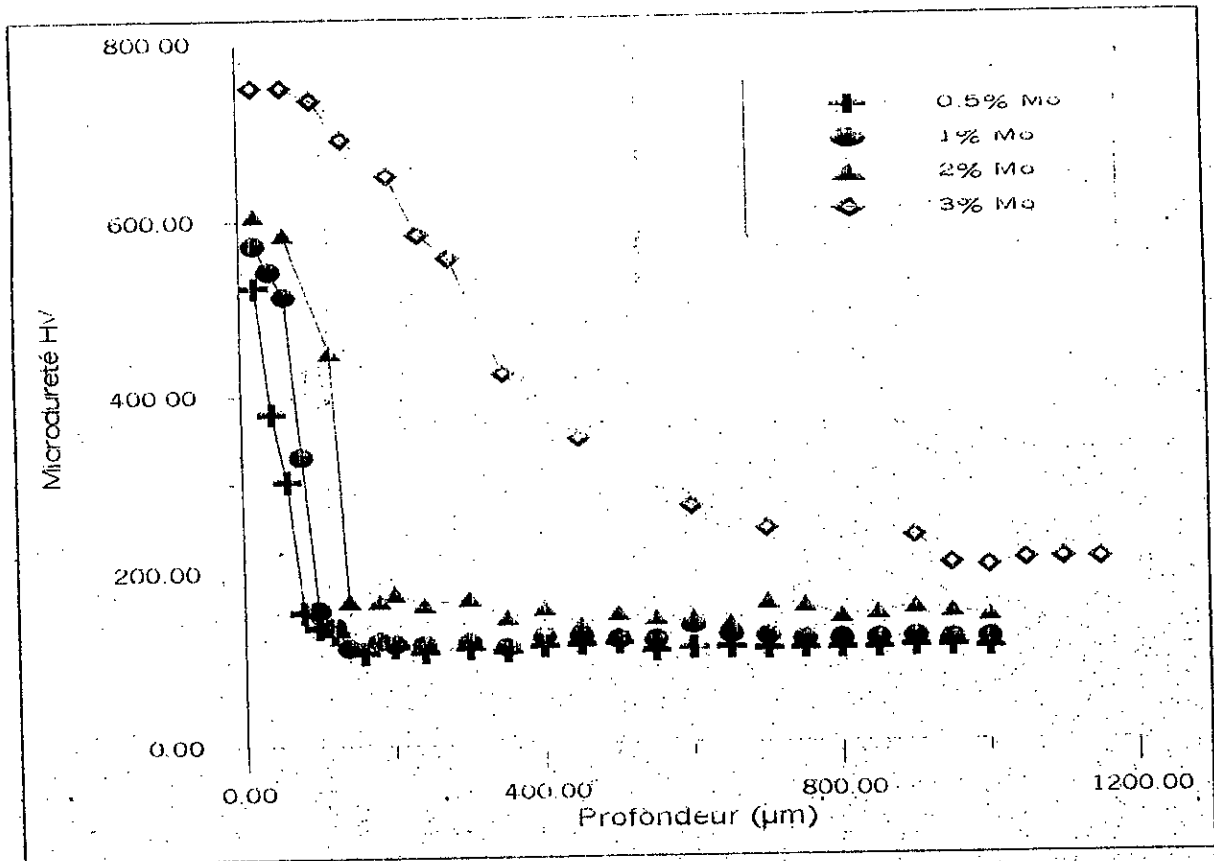


Figure V.16 Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur pour l'alliage Fe-Mo nitruré à 570°C pendant 70 heures.

V.5.3 Profils des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles générées dans les couches nitrurées sont essentiellement dues à la formation des précipités (nitrides) qui ont des densités et des coefficients de dilatation thermique différents de ceux de la matrice ferritique. Durant la nitruration, il y a une variation relative de volume en profondeur qui est fonction de la teneur en azote, ce qui génère la formation des contraintes résiduelles de compression. Cette variation du volume est due à l'insertion de l'azote dans la matrice ferritique et la formation des nitrides. Par exemple, la masse volumique de CrN est de l'ordre de 6800 Kg/m³ en comparaison avec 7800Kg/m³ pour le fer.

Même si le pourcentage massique des précipités est très élevé, un changement local du volume génère des états de contraintes résiduelles qui sont fonction de l'épaisseur.

A un traitement de nitruration donne, les paramètres de nitruration fixés, le profil des contraintes résiduelles est fonction du type et de la quantité des nitrures formés.

Dans notre cas, la difficulté principale est la grande taille du grain de la ferrite. En effet, il est très difficile d'avoir une taille fine du grain de la ferrite en utilisant un four à lévitation. En fonction de l'échantillon et de la composition, la taille des grains de la ferrite est de l'ordre de 200-800 μm . avec ce type de structure, il est très difficile de déterminer avec précision les contraintes résiduelles dans la matrice.

Malgré ce problème, il est possible de déterminer les contraintes résiduelles dans les nitrures du fait de leur semi-cohérence ou incohérence avec la matrice.

Le niveau de contraintes résiduelles atteint des valeurs importantes au voisinage de la couche de diffusion où on retrouve une forte précipitation des nitrures. A la surface de la pièce, il y a une diminution des contraintes due au phénomène de relaxation et les précipités cohérents sont remplacés par des précipités de forme lamellaire à la saturation en azote de la matrice ferritique diminue.

Nous avons tracé les profils des contraintes résiduelles de toutes les phases formées en fonction de la profondeur pour les différents alliages étudiés pour montrer l'effet de la quantité de l'élément d'addition sur ces profils. En effet, l'augmentation du taux de Cr conduit à la formation d'une grande quantité de nitrures, ce qui provoquera des variations de volume plus importantes et donc des contraintes de compression plus élevées (figures V.17 à V.20). La même remarque à faire concernant l'augmentation du taux de Mo ou de V. Les figures V.21 à V.24 représentent l'évolution des contraintes résiduelles des différentes phases formées dans l'alliage Fe-Mo nitruré pour diverses teneurs en Mo. Pour l'alliage Fe-V à 0.25, 0.5 et 1%V, les profils des contraintes résiduelles sont tracés en fonction de la profondeur. Les résultats sont donnés sur les figures V.25 à V.28.

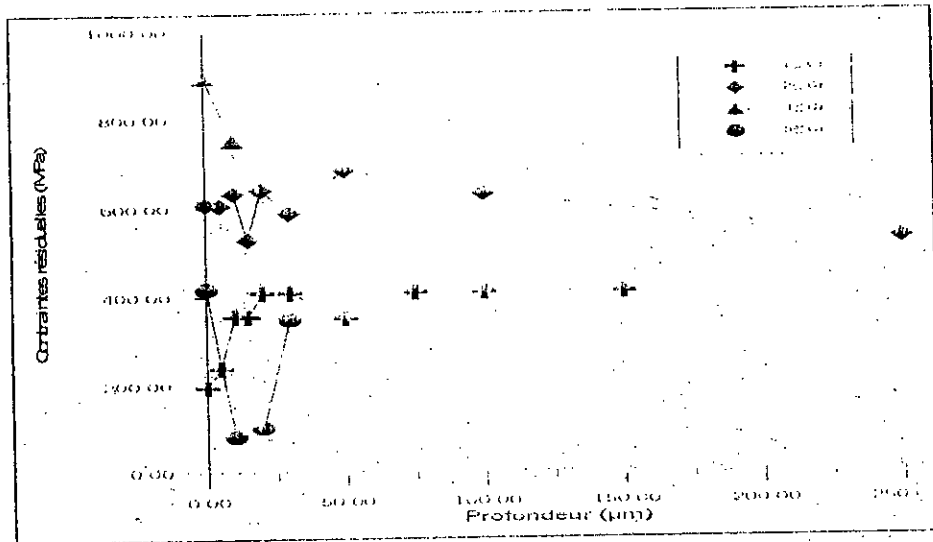


Figure V.17 Evolution des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur CrN (Fe-Cr).

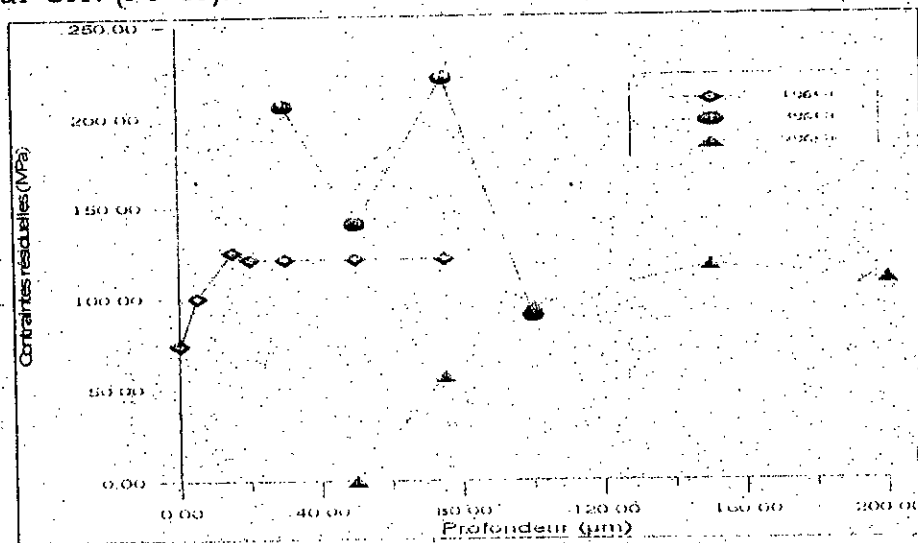


Figure V.18 Evolution des contraintes résiduelles pour α (Fe-Cr).

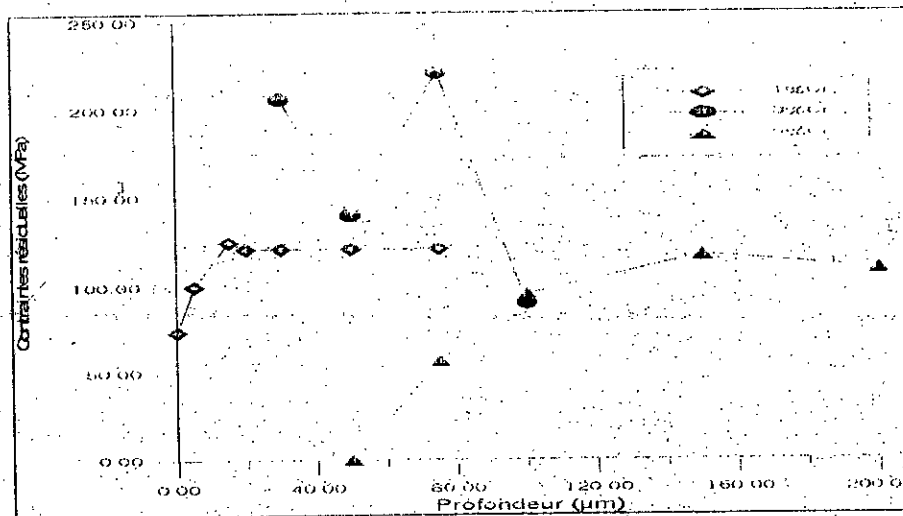


Figure V.19 Evolution des contraintes résiduelles pour la phase ε (Fe-Cr).

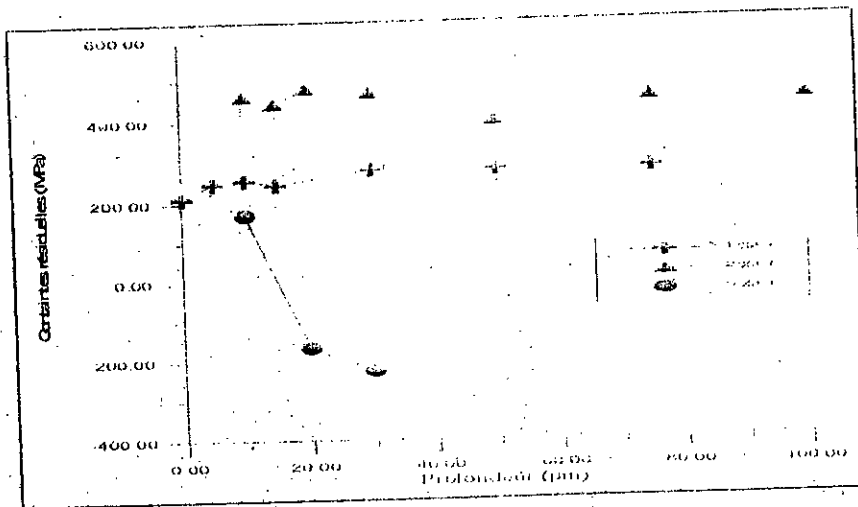


Figure V.20 Evolution des contraintes résiduelles pour la phase γ' (Fe-Cr).

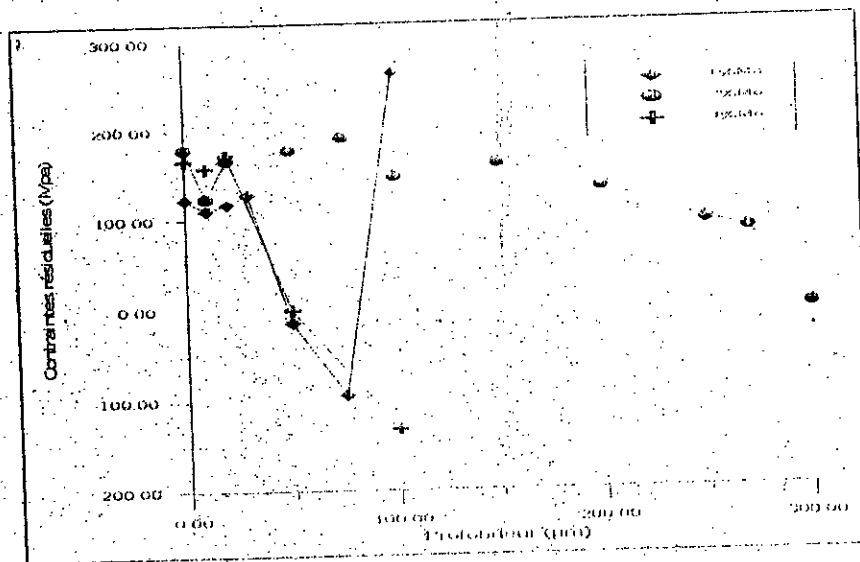


Figure V.21 Evolution des contraintes résiduelles pour ϵ (Fe-Mo).

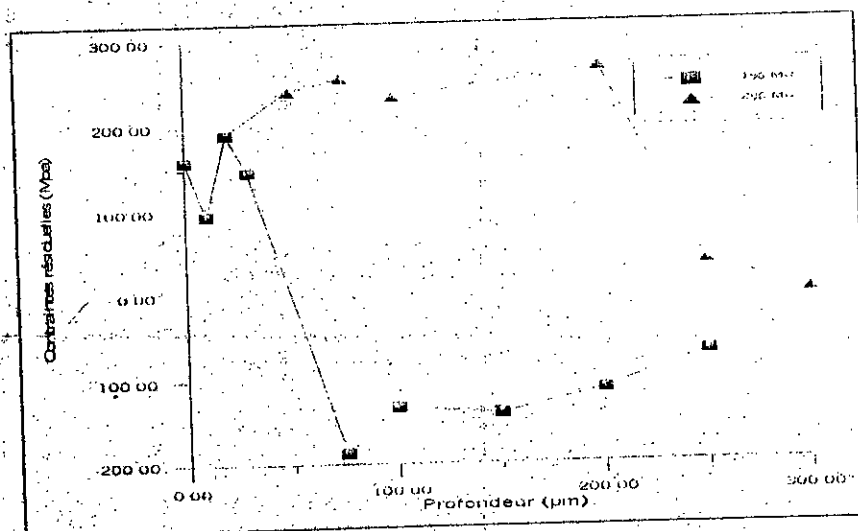


Figure V.22 Evolution des contraintes résiduelles pour α (Fe-Mo).

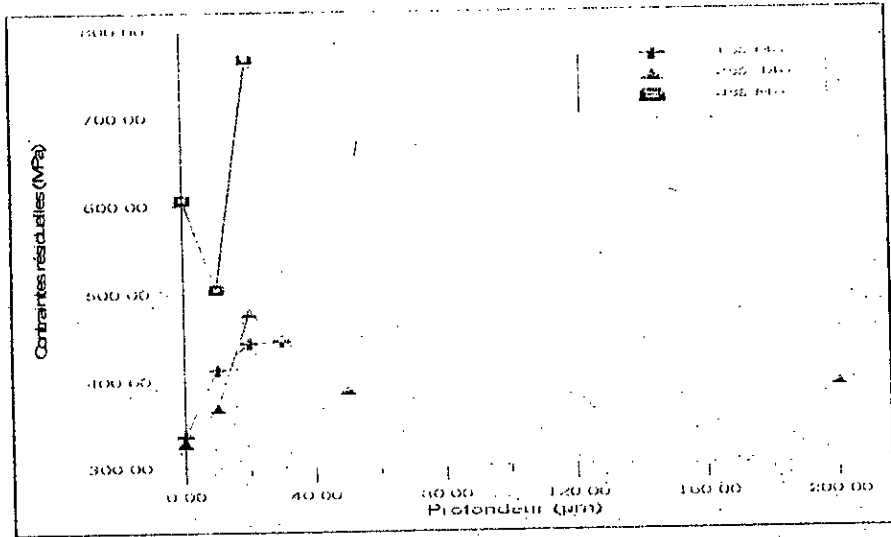


Figure V.23 Evolution des contraintes résiduelles pour γ' (Fe-Mo).

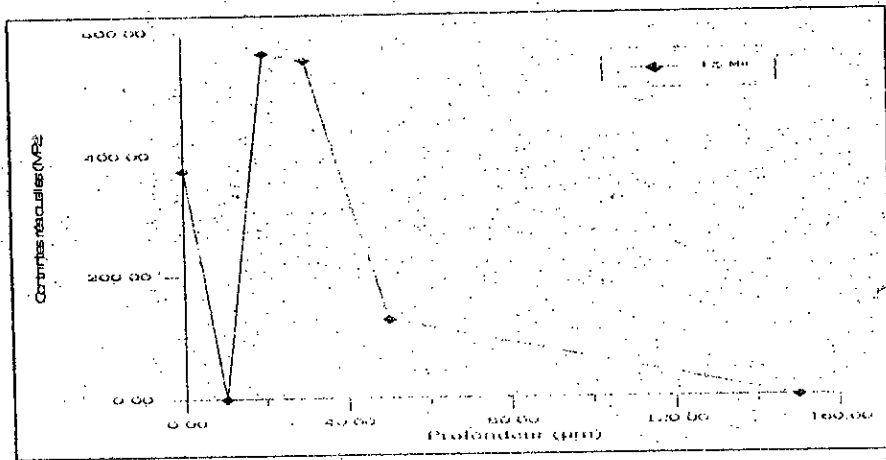


Figure V.24 Evolution des contraintes résiduelles pour MoN (Fe-Mo).

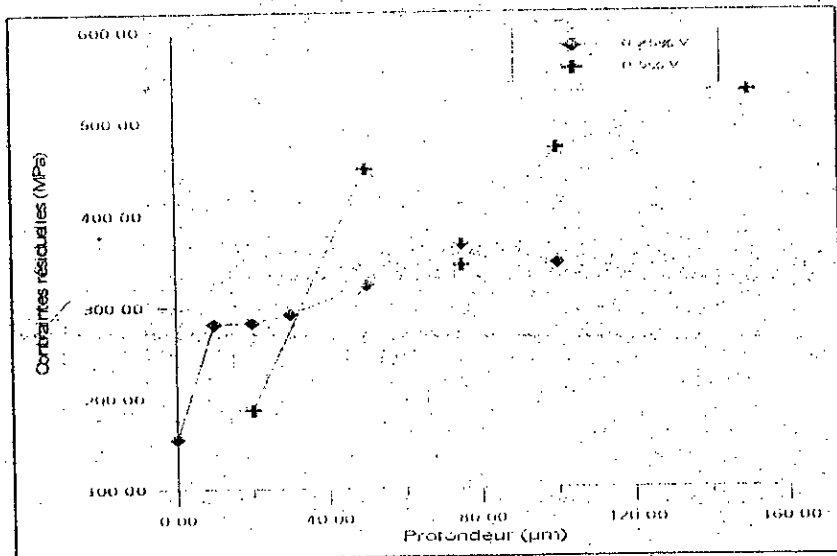


Figure V.25 Evolution des contraintes résiduelles pour VN (Fe-V).

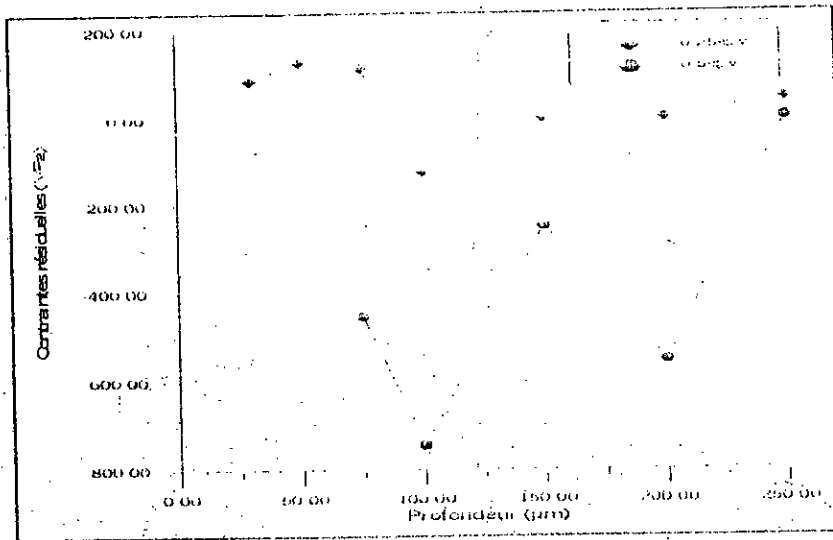


Figure V.26 Evolution des contraintes résiduelles pour α (Fe-V).

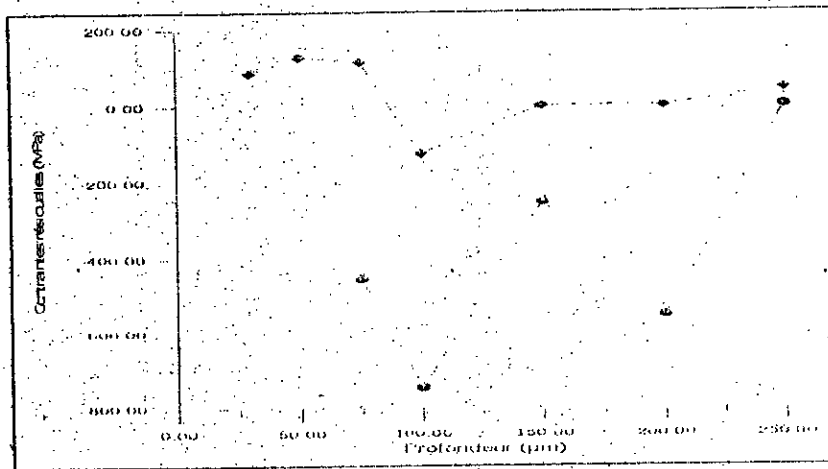


Figure V.27 Evolution des contraintes résiduelles pour ϵ (Fe-V).

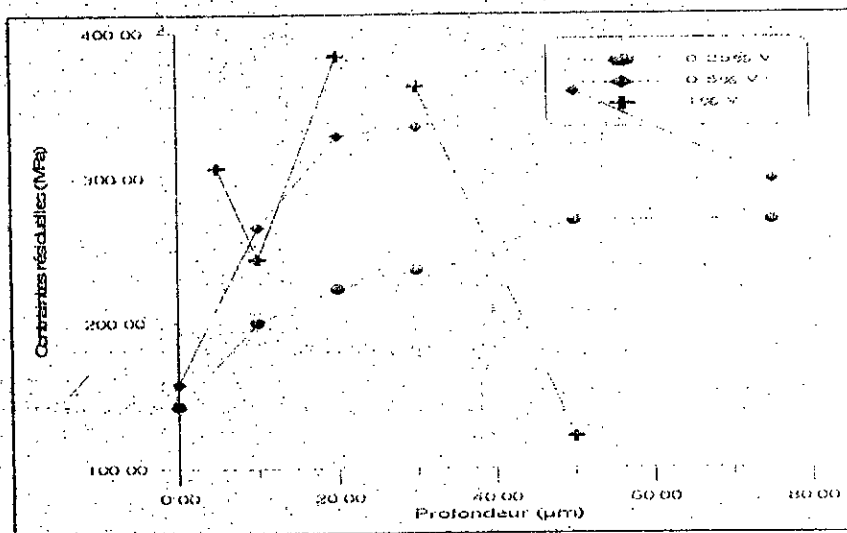


Figure V.28 Evolution des contraintes résiduelles pour γ' (Fe-V).

V.6 conclusion

Dans les systèmes Fe-M-N (M=Cr, Mo ou V), les phases précipitent sous des conditions expérimentales données qui sont celles prédites par les données thermodynamiques du système. Nous avons présenté l'étude expérimentale pour pouvoir confirmer ou révoquer les résultats des modélisations. En effet, toutes les phases prévues par le modèle thermodynamique sont retrouvées en pratique. Nous avons aussi pu calculer les épaisseurs des couches pour trois alliages à 1% de Cr, Mo et V ; elles sont égales respectivement à 550, 200 et 175 μm à l'aide des courbes donnant la microdureté en fonction de la profondeur.

Des différents résultats, nous concluons que :

- Le traitement de nitruration fait intervenir au sein des alliages binaires des variations relatives de volume par conséquent des contraintes de compression élevées dans la couche de diffusion ;
- Le durcissement est un phénomène micromécanique, physico-chimique et cristallographique. Il est obtenu par la présence de nitrures d'éléments d'alliage. Le nitrure de chrome CrN qui est le plus stable est celui qui engendre un durcissement plus important ;
- Par le MEB, nous avons pu voir les nitrures formés dans la couche de diffusion. Cependant, pour une étude pertinente du phénomène de précipitation, il faut utiliser la microscopie électronique à transmission et l'analyse d'image.

Conclusion générale

La nitruration en phase gazeuse, par sa facilité de mise en œuvre, constitue un des principaux traitements thermo-chimiques. Elle est d'une grande importance visant à améliorer la tenue à l'usure, à la fatigue, aux frottements et à la corrosion. C'est un traitement souvent utilisé en industrie malgré qu'il présente quelques inconvénients tels que la consommation élevée du gaz et l'impossibilité de maîtriser l'épaisseur et la composition de la couche de combinaison et quasi impossibilité de réaliser des couches de combinaison monophasées ou des couches de diffusion seules.

Etant un logiciel performant pour les calculs thermodynamiques, le Thermocalc est utilisé pour tracer des diagrammes d'équilibre nécessaires à notre étude et au calcul d'équilibres.

Pour une meilleure maîtrise de ce procédé, et un contrôle précis des couches superficielles, objectifs fixés, nous avons appliqué :

- Un modèle thermodynamique basé sur le modèle des sous réseaux afin d'étudier la stabilité des phases et deux autres pour l'étude du phénomène de diffusion et la modélisation des couches nitrurées par le calcul des énergies de Gibbs des phases. Par l'application du modèle thermodynamique au cas des alliages binaires Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V nitrurés, nous sommes parvenus aux conclusions suivantes :
 - La phase γ' reste dans toutes les conditions la phase la plus stable pour les trois systèmes étudiés ;
 - Le nitrure CrN est plus stable que le Cr_2N dans le domaine de température étudié ;
 - Le nitrure Mo_2N est plus stable que le MoN ;
 - Le nitrure V_2N est stable que le VN ;
- Un modèle de diffusion qui prévoit pour le cas de la nitruration du fer pur :
 - La loi d'évolution du gain de l'échantillon du fer pur en fonction de la durée de traitement pour une température donnée
 - L'évolution des épaisseurs des couches formées en fonction du temps,
 - Les gradients de concentration dans les couches formées,

- La vitesse de croissance des nitrures.

Des différents résultats, nous sommes parvenus aux conclusions suivantes :

- Le début de la réaction de surface ne présente pas d'étapes transitoires,
- Au niveau des interfaces ϵ/γ' et γ'/α , les équilibres chimiques sont bien établis,
- La loi de croissance des couches ϵ et γ' est parabolique,
- La cinétique est contrôlée par le phénomène de diffusion,
- La croissance des couches est très sensible à la variation de la concentration superficielle d'azote ;
- Le modèle proposé présente des limitations car il ne prend pas en considération la précipitation des nitrures de fer qui constitue une entrave effective à la diffusion de l'azote au-delà d'une certaine profondeur de diffusion, sans autant négliger un autre phénomène de grande importance se déroulant à l'interface solide-gaz qui est la formation de la porosité sur la surface de la couche externe formée essentiellement de la phase nitrure ϵ . Ce dernier phénomène est dû à l'effet Kirkendall qui modifie en conséquence le processus de diffusion de l'azote dans la couche ϵ .

➤ Un autre modèle de diffusion qui tient compte de la précipitation pour le cas de la nitruration des alliages binaires ferreux. Il est basé sur la résolution de la deuxième loi de Fick qui est résolue par la méthode des différences finies. Une bonne approximation du coefficient de diffusion a été faite qui est donné par le carré de matrice ferritique, le coefficient de diffusion effectif $\overline{D_N}$ peut être corrigé par un facteur f_i qui tient en compte de la morphologie, de la taille, de la distribution et de la fraction massique des précipités. En appliquant ce modèle au cas des binaires ferreux, nous sommes arrivés à faire les conclusions suivantes :

- Il est possible par une modélisation mathématique introduire l'effet des éléments d'alliage qui sont à l'origine des transformations de phases conduisant à la formation des nitrures,

- Le modèle permet, pour des conditions initiales connues, de tracer le profil de concentration en azote en fonction de la profondeur. Le taux d'azote diminue depuis la surface pour s'annuler à la limite de l'épaisseur de la couche nitrurée.
- Pour un alliage contenant 1% de chaque élément Cr, Mo et V, les épaisseurs de la couche nitrurée sont de 520, 215 et 170 μm respectivement. Nous pouvons en déduire que le volume molaire du nitrure de chrome CrN est plus grand que celui des nitrures de molybdène et de vanadium ce qui va engendrer un gonflement du réseau de la ferrite. Mais jusqu'à une certaine quantité, l'élément d'addition devient défavorable car la formation d'une grande quantité de nitrures constitue une barrière à la diffusion de l'azote.

La modélisation mathématique est, de nos jours, un moyen très efficace pour l'étude de plusieurs phénomènes ; pour notre cas, la nitruration, elle nous permet l'optimisation des paramètres qui sont la température, le temps et le taux d'azote à la surface ainsi que prévoir les phases susceptibles de se former à des conditions connues. Néanmoins, les résultats de la modélisation restent à vérifier pour pouvoir valider les modèles utilisés et connaître leurs limites d'emploi. Pour cela une étude expérimentale a été faite. Elle nous a permis de conclure que :

- Le traitement de nitruration fait intervenir au sein des alliages binaires des variations relatives de volume par conséquent des contraintes de compression élevées dans la couche de diffusion ;
- Le durcissement est un phénomène micromécanique, physico-chimique et cristallographique. Il est obtenu par la présence de nitrures d'éléments d'alliage. Le nitrure de chrome CrN qui est le plus stable est celui qui engendre un durcissement plus important ;
- Par le MEB, nous avons pu voir les nitrures formés dans la couche de diffusion. Cependant, pour une étude pertinente du phénomène de précipitation, il faut utiliser la microscopie électronique à transmission et l'analyse d'image.

Enfin, l'étude reste à parfaire avec la modélisation du phénomène de diffusion dans le cas d'un acier réel contenant les éléments Cr, Mo et V tels que le 32CrMoV13.

Références bibliographiques

- [1] BARRALIS, MAEDER, CASTEX
Communication privée, 1989.
- [2] D.GHIGLIONE, C.LEROUX, C.TOURNIER
Nitrurations, nitrocarburations et dérivées M 1227, technique de l'ingénieur
édition 1996.
- [3] C.LEROUX, Les procédés de nitruration appliqués aux outillages de forge
à chaud Traitements thermiques.
- [4] L.TORCHANE
Mise au point d'un modèle cinétique de croissance des couches de nitrures
et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase
gazeuse au moyen des mélanges $\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{H}_2$, $\text{NH}_3 - \text{Ar}$ et $\text{NH}_3 - \text{Ar} - \text{C}_3\text{H}_8$.
Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, école des
mines de Nancy, 1994.
- [5] C.LEROUX, Les nitrocarburations et nitrurations Epsilon, Traitements
thermiques, 1985.
- [6] P.F.COLIN, E.J.MITTEMEIJER et H.C.FRANSROZENDAEL
Light - Microspical Analysis of nitrated or nitrocarbured iron and steels.
Laboratory of metallurgy, Delft University of technology, The Netherlands,
1983.
- [7] BARRALIS
Aspects métallurgiques de la nitruration communication privée, 1989.
- [8] M.GANTOIS
Nitruration, cémentation et carbonituration ionique - les traitements
thermiques superficiels de diffusion - influence sur les performances
mécaniques.
Journées de printemps du GAMI, ECAM, Lyon, 12 et 13 Juin 1975.
- [9] B.J.THOMAS, Mécanismes de précipitation des carbonitrures dans les
aciers de construction peu alliés. pp. 573 à 601. 16^{ème} colloque de
métallurgie, 1973.
- [10] Y.ADDA et J.PHILIBERT, La diffusion dans les solides, tome 1, PUF,
Paris 1966.

- [11] J. PHILIBERT, La diffusion dans les solides, Technique, : pp. 42 à 49, 1998.
- [12] M. CONFENTE, H. MICHEL et Y. POURPRIX
Mise au point d'aciers économiques aptes à la nitruration ionique, pp. 67-72
Traitements thermiques.
- [13] G. R. BOOKER
The growth of γ' -Fe₄N iron nitride precipitate in an α -iron matrix,
CTA METALLURGICA, Vol.9, pp.590-594, June 1961.
- [14] L. BARRALIER, Genèse des contraintes résiduelles de nitruration.
Modélisation et expérimentation. Thèse de doctorat, ENSAM, 1992.
- [15] BART J. KOOL, M. A. J. SOMERS and ERIC T. MITTEMEIJER
Thermodynamics and Long-Range Order of Nitrogen in γ' -Fe₄N_{1-x}
Metallurgical Transactions A, vol.27A, pp.1055-1061, 1996.
- [16] B. SUNDDMAN, Termocalc users guide, 1993.
- [17] F. D. RICHARDSSON
J.I.S.I, 175, 33, 1953.
- [18] M. HILLERT, T. WADA and H. WADA
J.I.S.I, 205, 539, 1967.
- [19] K. FRISK
A Thermodynamic Evaluation of the Cr-N, Fe-N, Mo-N and Cr-Mo-N systems
TRITA-MAC, 0393, April 1989.
- [20] M. HILLERT, L. I. STAFFANSSON
The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts.
Acta Chemica Scandinavia, N°10, pp. 3618-3626, 1970.
- [21] B. SUNDMAN and J. AGREN
A regular solution model for phases with several components and sublattices,
suitable for computer applications.
J.Phys.Chem.Solids, Vol. 42, pp.297-301, 1981.
- [22] S. HERTZMAN and M. JARL
A Thermodynamic Analysis of the Fe-Cr-N System.
Metallurgical Transactions A, vol.27A, pp.1745-1752, 1987.
- [23] P. PAPON
Thermodynamique de l'état de la matière.
Paris, Herman, 1990.

[24] S.HERTZMAN

An Experimental and Thermodynamic Study of the Fe-Cr-C-N System at 1273K.

Metallurgical Transactions A, vol.18A, pp.1753-1766, 1987.

[25] K. FRISK, A study of the thermodynamic properties of the Cr-Fe-Mo-Ni-N system

Royal Institute of technology, division of Physical Metallurgy, Stockholm, 1990.

[26] M.S. Aissat, Contribution à l'étude de la nitruration des alliages binaires synthétiques Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V. Modélisation de la croissance des coques nitrurées et de la stabilité thermodynamique des phases. Thèse de Magister, ENP d'Alger, 1999.

[27] H.OTANI and M.HILLERT

A Thermodynamic assessment of the Fe-V-N System

CALPHAD, Vol.N°01, pp.25-39, USA, 1991.

[28] O.E.ATASOY

The effect of the N potential on the coarsening kinetics of VN precipitates,

Metallurgical Transactions A, vol.14A, pp.379-384, 1983.

[29] N.K.BALLIGER and R.W.K.HONEYCOMBE

Coarsening of vanadium carbide, carbonitride and nitride in low-alloy steels.

Metal Science, pp.121-133, April 1980.

[30] L.TORCHANE, P.BILGER, J.DULCY et M.GANTOIS.

Application of a mathematical model of iron nitride layer growth during gas phase nitriding. Materials Science Forum, Vols.163-165, pp. 707-712, Trans tech publications. SWITZERLAND, 1994.

[31] L.TORCHANE, P.BILGER, J.DULCY et M.GANTOIS

Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system.

Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.27A, pp.1823-1835, 1996.

[32] H.DU et J.AGREN, Theoretical treatment of nitriding and nitrocarburizing of iron.

Metallurgical and Materials Transactions A, 1996.

[33] M.A.J.SOMERS et E.J.MITTEMEIJER

Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron : evaluation of diffusion coefficients for Nitrogen in iron Nitrides.

Metallurgical and Materials Transactions A, pp.57-74,1995.

[34] R.FOURTUNIER, J.B. LÉBLOND

Récents développements dans la simulation numérique des traitements thermo-chimiques des aciers. Proceedings du 9^{ème} congrès international du traitement thermique et de l'ingénierie des surfaces et des 5^{ème} internationaux de France du traitement thermique, Nice, ATTT 94, PYC Edition, pp.375-383, 1994.

[35] Y.SUN et T.BELL

Modelling of plasma nitriding of low alloy steels. Surface Engineering, pp.146-148, 1995.

[36] A.ENGSTOM, L.HOGLUNM and J.AGREN

Computer Simulation of Diffusion in Multiphase Systems
Metallurgical Transactions A, vol.25A, pp.1127-1134, 1994.

[37] H.DU and J.AGREN

Gaseous Nitriding Iron-Evaluation of Diffusion Data of γ' and ϵ phases
Munchen, Z.Metallkd.86, pp.522-529, 1995.

[38] M.CONFENTE

Etude physico - chimique et structurale de la nitruration par bombardement ionique à haute intensité d'aciers au carbone et d'aciers alliés.Thèse de doctorat, Université de Nancy I, 1976.

[39] A.MARCINIAK

Equilibrium and non-equilibrium models of layers formation during ion gas nitriding, Institute of Materials Science and Engineering Narbutta 85, Warsaw, Poland, pp.591-608, 1985.

[40] K.H.JACK

Nitriding. Proceedings of heat treatment'73 (London: The Metals Society, pp.30-50, 1975.

[41] S.BOCKEL, E.HESS

Modélisation de la croissance des couches de nitrures de fer au cours de la nitruration de substrats en fer pur. Science et Génie des Matériaux, Revue de Métallurgie, pp. 651-658, Mai 1998.

[42] K.H.JACK

The Iron-Nitrogen System; The Cristal Structure of ϵ -phase iron nitride,
Acta Christ, pp.404-411, 1952.

- [43] L.BARRALLIER
Computer Simulation of carbon and nitrogen diffusion in Fe-N-C-X systems.
A être publiée.
- [44]
- [45] S.TSUJI
Multi Binary Diffusion in infinite and semi-infinite media.
Metallurgical and Materials Transactions A, Vol.25A, pp.753-761, 1994.
- [46] B.MORTIMER, P.GRIEVESON and K.H.JACK
Precipitation of nitrides in ferritic iron alloys containing chromium.
Scand.j.Metallurgy, 1972.
- [47] POPE, P.Grievesson et K.H.JACK
Nitride Precipitation in Ferritic Iron-Vanadium alloys, Scandinavian Journal
of Metallurgy 2, pp.29-34, 1973.
- [48] H.W. PAXTON et T.KUNITAKE, Diffusion in the iron-chromium system.
Transactions of the Metallurgical society of AIME, vol.218, 1960.
- [49] J.H.Driver
The electron and field ion metallography of zones 1, nitrated Fe-Mo alloys,
Acta metallurgica, Vol.21, PP. 1139-1149.
- [50] M.A.J.SOMERS, R.M.LANKREIJER and E.J.MITTEMEIJER
Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrated binary iron-based alloys
PHILOSOPHICAL MAGAZINE A, Vol.59, N°2, pp.353-378, 1989.
- [51] N.VOGEL, A.HAZOTTE, J.DULCY, H.MICHEL et S.DENIS
Internal mismatch stresses associated with CrN precipitation in nitrating
layers of Fe-Cr alloys, 1996.
- [52] B.BILLON and A.HENDRY
Nitriding of stainless steel in ammonia:1 Phase distribution and
microstructure. Surface engineering, Vol.01 N°02, pp.114-124, 1985