

*République algérienne démocratique et populaire*  
*Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique*  
*Ecole Nationale Polytechnique*  
*Département de Métallurgie*

P0001/05A

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**  
**EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR**  
**D'ETAT EN METALLURGIE**



**THEME**

**EFFET DU POTENTIEL NITRURANT**  
**SUR LA CINÉTIQUE DE LA**  
**CROISSANCE DES COUCHES**  
**NITRUREES:**  
**APPLICATION D'UN MODELE DE**  
**DIFFUSION AU CAS DU FER PUR**

**Dirigé par : Mr M.E. Djeghlal**  
**Mr M. Keddam**

**Réalisé par : Z. Achiou**

**Promotion 2005**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes parents*

*Mes frères et mes sœurs*

*Mes proches*

*Mes amis*

*Z. ACHIOU*

## **REMERCIEMENTS**

Je tiens tout d'abord à présenter mes remerciements à mes promoteurs Mr M.E. Djeghlal et Mr M. Keddam pour leur encadrement lucide et leur compréhension.

Je tiens aussi à remercier Mr E.Salhi pour l'honneur qui me fait de présider mon jury et je remercie également Mr M. Bouabdallah, K. Abadli d'avoir accepté examiner ma thèse.

Sans oublier Mr A. Kasser pour son soutien moral et son aide pour faire le résumé de la thèse en langue Amazigh.

A tous, je réitère ma profonde reconnaissance et l'expression de ma haute considération.

*Z. Achiou*

إن هذا العمل يتناول ظاهرة انتشار الأزوت في حالة النتردة الغازية للحديد النقي. هذا النموذج الفيزيائي القائم على مبدأ انخفاض الكتلة بين الأطوار المتكونة. هذه المسألة المتعلقة بانتشار الأزوت قد حلت باستخدام الفرضيات المبسطة مثلت ظاهرة تطور الطبقات المتردة بالأخذ بعين الاعتبار تأثير نشاط الأزوت عند درجة الحرارة وزمن محدد.

### Résume :

Dans ce travail, une approche du phénomène de diffusion de l'azote est présentée dans le cas de la nitruration par voie gazeuse du fer pur. Le modèle cinétique appliqué est basé sur le principe de la conservation de matière aux interfaces des phases formées.

Ce problème a été résolu moyennant certaines hypothèses simplificatrices. Une simulation des couches nitrurées a été effectuée en tenant compte de l'influence principale du potentiel nitrurant, pour une température et un temps de traitement fixés.

### Abstract:

In this work, an approach of nitrogen diffusion phenomenon is presented in case of gas nitriding iron. The kinetic model is applied and based on the principal of mass conservation at the formed interphases.

This diffusionnel problem is solved by simplifying the assumptions made earlier. The kinetic of growth of nitrided layers is simulated taking into account the influence of nitriding potential for a given temperature and diffusion time.

### Agzul:

Deg umahil aggi, anadi nney, yelhad s'unadi deg annar n'tikli ibelqimen l'azote deg uzal azedgan. Amadya arurdi ires yef umanzay n'tutffa n'tangiwin ger w'udmawen id yelyan.

Ugur n'tikli ibelqiman yefra s'usahal n'kra nw'allalan imenza. Assulu n' iggemmi n' ilamcan itwanitrurin itwaqdec, akken tazriert tamenzut unezmar anitrar, id yellan deg yiwen w'akud lak ftesnit yersan

### Mots Clés:

Nitruration, Simulation, Niture de Fer, Diffusion, Couche nitrurée.

## SOMMAIRE

### Première partie : étude bibliographique

Introduction.....	1
-------------------	---

#### CHAPITRE I : La Nitruration

I-1 Définition de la nitruration.....	2
I-2 Techniques de nitruration .....	2
I-2-1 La nitruration gazeuse.....	2
I-2-2 La nitruration ionique.....	7
I-2-3 La nitruration liquide.....	7
I-3 Les aciers de nitruration.....	8
I-4 Comparaison entre les différentes techniques de nitruration.....	10
I-5 Avantages et inconvénients de la nitruration.....	10

#### CHPITRE II : Structures Métallurgiques

II-1 Introduction.....	12
II-2 Etudes du diagramme d'équilibre.....	12
II-3 Couche de combinaison.....	14
II-3-1 Le nitrure gamma prime .....	14
II-3-2 Le nitrure epsilon.....	15
II-4 La couche de diffusion.....	15
II-5 Propriétés des couches nitrurées.....	15

#### CHAOITRE III : La Thermodynamique

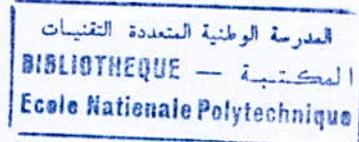
III-1 Introduction.....	18
III-2 Méthodes d'approches thermodynamiques.....	18
III-2-1 La thermodynamique classique.....	18
III-2-2 La thermodynamique statistique.....	19
III-3 Principes de la thermodynamique.....	19
III-3-1 Principe zéro de la thermodynamique.....	19
III-3-2 Premier principe de la thermodynamique.....	20
III-3-3 Deuxième principe de la thermodynamique.....	20
III-3-4 Troisième principe de la thermodynamique.....	21
III-4 Les équilibres thermodynamique.....	21
III-4-1 Equilibre stable et métastable.....	21
III-4-2 Thermodynamique des solutions solides.....	22
III-4-2-1 Solution solide idéale.....	23
III-4-2-2 Solution solide régulière.....	24

## CHAPITRE 4 : Etude de la Diffusion

IV-1 Introduction.....	26
IV-2 Etude de la diffusion.....	26
IV-2-1 Théorie de fick.....	26
IV-2-2 Théorie de Darken.....	27
IV-3 Diffusion de l'azote.....	27

## Deuxième partie : Modelisation

I- Introduction.....	29
II- Présentation du modèle de diffusion.....	29
II-1 Expression du profil de concentration d'azote dans la couche epsilon.....	34
II-2 Expression du profil de concentration d'azote dans la couche gamma prime.....	34
II-3 Algorithme de calcul.....	37
II-4 Théorie des isotherme d'absorption de l'azote.....	37
II-5 Résultat de la simulation et discussion.....	44
Conclusion générale.....	62
Références bibliographiques.....	63



## INTRODUCTION :

La nitruration gazeuse est un traitement thermochimique qui conduit à la diffusion de l'azote atomique issu de la dissociation du gaz ammoniac par effet catalytique sur la surface du matériau.

Elle est effectuée dans le domaine de températures allant de 480 à 570°C. Ce traitement superficiel est à l'origine de la formation d'une couche de combinaison biphasée : ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N) pour un potentiel nitrurant adéquat, suivie d'une couche de diffusion où l'azote est dissous en position interstitielle dans la matrice du fer.

La mise au point de modèles prédictifs de la croissance des couches nitrurées constitue une action incontournable quant à la bonne maîtrise du traitement de nitruration. En vue de contrôler la cinétique de croissance des couches nitrurées, il devient nécessaire de disposer de modèles de diffusion à l'état solide.

L'intérêt est donc porté sur l'étude de la cinétique de la nitruration gazeuse dans le cas du fer pur. Plusieurs approches du phénomène de diffusion dans le système d'équilibre binaire Fe-N ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche par la proposition de modèles diffusionnels.

Dans ce travail, une approche du phénomène de diffusion de l'azote est présentée dans le cas de la nitruration par voie gazeuse du fer pur. Le modèle cinétique appliqué est basé sur le principe de la conservation de matière aux interfaces des phases formées.

Dans cette présente étude, un modèle de diffusion inspiré des travaux de Mittemeijer et Al, a été appliqué au fer pur nitruré pour le développement d'une couche de combinaison soit monophasée ou biphasée.

**CHAPITRE 1****LA NITRURATION****I-1) Définition de la nitruration:**

La norme Française NFA 02-010 définit la nitruration comme étant un traitement thermochimique auquel est soumis un produit ferreux pour obtenir un enrichissement superficiel en azote [1].

La nitruration est un traitement de durcissement superficiel par diffusion de l'azote en général sans traitement thermique consécutif [2].

**I-2) Techniques de nitruration:**

Selon l'agent nitrurant utilisé, on distingue plusieurs techniques de nitruration :

- \* Nitruration liquide : bains de sel fondus ;
- \* Nitruration solide : poudres ;
- \* Nitruration gazeuse : où l'azote est actif à l'état atomique ;
- \* Nitruration ionique : où l'azote est à l'état ionique.

**I-2-1) La nitruration gazeuse:**

Ce n'est qu'en 1921 que les recherches de A.FRY établirent l'existence de différentes combinaisons Fe-N. En particulier, le nitrure  $Fe_2N$ , qui contient 11.10%N, et le nitrure  $Fe_4N$  qui contient 5.90%N et une autre solution solide à 0.5% azote[3].

Dans ce procédé, l'azote est produit par la décomposition du gaz d'ammoniac qui constitue l'atmosphère nitrurante selon la réaction suivante :



La température usuelle de nitruration est comprise entre 500°C et 550°C ; elle est inférieure à la température de transformation eutectoïde dans les binaires Fe-N qui est de l'ordre de 590°C

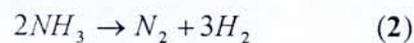
Une partie de l'azote produit diffuse à la surface de l'acier tandis qu'une partie est désorbée pour reconduire à la formation de la molécule N<sub>2</sub>. La diffusion de l'azote dépend de la concentration locale en azote atomique [4]. La nitruration gazeuse se déroule en général dans un four de type cloche équipé d'un système de convection forcée de l'atmosphère.

### **I-2-1-1 Paramètres fondamentaux de la nitruration gazeuse :**

On dénombre trois paramètres fondamentaux qui sont :

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

Pour une température donnée et une charge déterminée, le taux de dissociation de l'ammoniac  $\tau_N$  est fixé par la réaction (2) qui se produit par effet catalytique sur les parois du four et sur les pièces.

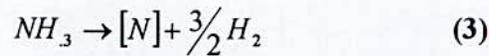


Il est défini comme étant le pourcentage de gaz NH<sub>3</sub> présent dans l'atmosphère à la sortie du four et se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\tau_N = \text{Volume de NH}_3 \text{ non dissocié} / \text{Volume total des gaz usés} \quad (1)$$

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

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



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

$$K = \frac{a_N p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} \quad (2)$$

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

En considérant les atomes dans la matrice ferritique comme une solution solide diluée, l'équation (2) permet de calculer la concentration d'azote qui est dissoute dans la matrice.

$$[N] = K \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}} \quad (3)$$

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

### **I-2-1-2 Potentiel nitrurant et taux de dissociation :**

Nous supposons que le mélange gazeux introduit initialement dans le four contient les fractions molaires des gaz  $NH_3$  et  $H_2$  :  $x_{NH_3}^0$  et  $x_{H_2}^0$ , et que l'atmosphère du four est constitué essentiellement par  $NH_3$ ,  $H_2$  et  $N_2$ , et que la dissociation thermique de l'ammoniac reste négligeable selon la réaction donnée par l'équation (2) et soit  $\alpha$  la fraction molaire du gaz ammoniac transformée en  $(N_2+H_2)$ . En partant de la relation donnant la définition du potentiel nitrurant, on parvient à l'équation suivante :

$$K_N = \frac{(1-\alpha)x_{NH_3}^0(1+\alpha x_{NH_3}^0)^{0.5}}{(x_{H_2}^0 + \frac{3}{2}\alpha x_{NH_3}^0)^{1.5}} P_{tot}^{-0.5} \quad (4)$$

Où  $P_{tot}$  étant la pression totale. Si nous introduisons une mole de  $NH_3$  dans le four et  $P_{tot}=1\text{atm}$ , cette dernière équation se simplifie en :

$$K_N = \frac{(1-\alpha)(1+\alpha)^{0.5}}{(\frac{3}{2}\alpha)^{1.5}} \quad (5)$$

$$\text{Avec} \quad \alpha = \frac{(1-\tau_N)}{(1+\tau_N)} \quad (6)$$

Après substitution de l'équation (6) dans (5), nous aboutissons à l'équation (7):

$$K_N = \frac{\tau_N}{(\frac{3}{4}(1-\tau_N))^{3/2}} \text{atm}^{-1/2} \quad (7)$$

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

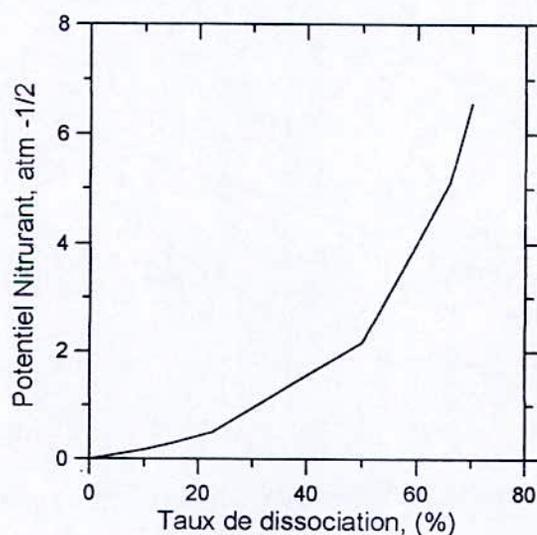


Fig1 : Evolution du potentiel nitrurant en fonction du taux de dissociation de l'ammoniac d'après l'équation (7).

D'après la figure (1), nous remarquons que plus le taux de dissociation est grand, plus le potentiel nitrurant est élevé. Généralement, les taux de dissociation sont compris entre 20 et 70% [4]. Pour réaliser dans le temps le plus court, la profondeur de nitruration souhaitée, il faut optimiser ces trois paramètres.

La figure (2) donne le diagramme de Lehrer décrivant les domaines d'existence des nitrures de fer en équilibre avec le gaz  $N_2$ , on voit que pour favoriser l'apparition de la couche  $\epsilon$ , par exemple, il faut utiliser de hautes pressions du gaz  $N_2$  supérieures à  $10^5$  atm à 843 K.

Ce diagramme actualisé par Maldzinski [5,6], a été construit en considérant l'équilibre thermodynamique entre le fer et le mélange gazeux  $NH_3-H_2$ . A partir de ce diagramme, il est possible d'obtenir soit l'apparition d'une couche biphasée ( $\epsilon+\gamma'$ ) ou monophasée ( $\gamma'$ ) par ajustement de la valeur du potentiel nitrurant en relation avec le domaine d'existence de ces phases.

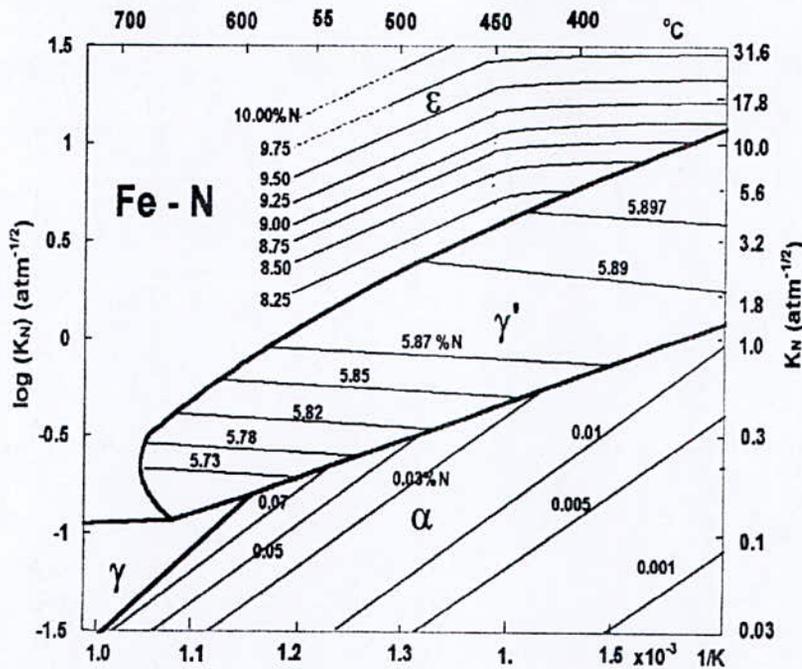


Fig. (2) : Diagramme d'équilibre actualisé de Lehrer (potentiel nitrurant- inverse de la température) [5,6]

**I-2-2) Nitruration ionique:**

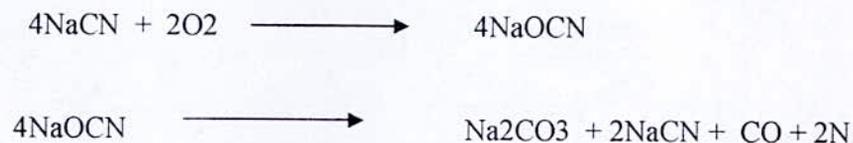
Le manque de souplesse, la lenteur des traitements thermochimiques et les températures élevées imposées ont orienté les recherches vers un autre type de traitement dérivé dans l'esprit initial, mais plus performant : les traitements thermoioniques. Ce sont une application des propriétés de la décharge électrique luminescente qui est obtenue dans un gaz raréfié en deux électrodes ou l'on applique une différence de potentiel [4].

La nitruration ionique permet l'introduction d'azote à partir des ions d'un plasma obtenu par décharge électrique dans un mélange ( $N_2+NH_3$ ) à faibles

pressions voisines de trois torrs. La pièce à traiter constitue la cathode tandis que la paroi de l'enceinte constitue l'anode. Le plasma ne se forme qu'au voisinage immédiat de la surface qui est bombardée par un flux uniforme d'ions dont l'énergie peut atteindre plusieurs watts/cm<sup>2</sup>. Cette énergie cinétique des ions se décline en énergie calorifique à la surface de la pièce qui s'échauffe jusqu'à une température que l'on peut contrôler. Il y a simultanément décapage de la surface par pulvérisation cathodique (ce qui la nettoie et lui assure une très grande réactivité chimique) et transfert d'ion d'azote dans le métal.

**I-2-3) Nitruration liquide:**

Dans ce type de nitruration, on utilise des bains de sels fondus à 570°C (cyanure alcalin). Applicable aux aciers alliés et aux aciers de nitruration alliés [4]. L'apport d'azote est dû à la décomposition des cyanates formés par oxydation des cyanures :



**I-3) Aciers de nitruration :**

Le principe même du durcissement par nitruration permet de penser, a priori, que tous les matériaux pouvant former des nitrures ou des carbonitrures sont susceptibles d'être nitrurés. Toutefois, même si quelques applications intéressantes ont été décrites pour le titane et ses alliages ou plus rarement pour l'aluminium, les nitrurations s'appliquent dans la pratique industrielle, presque exclusivement aux aciers et aux fontes. On peut classer les aciers nitrurables en quatre familles[4]:

- les aciers à outil ;
- les aciers inoxydables ;
- les aciers de construction mécanique ;
- les aciers frittés.

Un acier de nitruration doit pouvoir satisfaire la condition essentielle suivante : conserver à cœur ses caractéristiques mécaniques initiales (limite élastique, résistance à la traction et la résilience) après le traitement de nitruration.

Le choix portera sur une structure homogène caractérisée par une bonne ténacité de façon à ce que les contraintes de compressions engendrées par la nitruration ne soient pas causes de fragilité [7,8].

**I-3-1 Les aciers à outils:**

Les aciers à outils peuvent être classés, selon le mode de travail de l'outil en quatre familles :

- Les aciers non alliés pour travail à froid ;
- Les aciers les aciers alliés pour travail à froid ;
- Les aciers pour travail à chaud ;
- Les aciers de coupe rapides.

**I-3-2 Les aciers inoxydables :**

La teneur élevée en chrome de ces aciers favorise l'obtention d'une dureté élevée après le traitement de nitruration. Parmi les familles d'aciers inoxydables qui sont le plus souvent nitrurées, on peut distinguer les suivantes [4] :

- Les aciers martensitiques ;
- Les aciers à durcissement par précipitation ;
- Les aciers austénitiques.

### **I-3-3 Les aciers de construction mécanique :**

On doit dans cette famille distinguer du point de vue nitruration deux grandes catégories [4] :

- **Les aciers de constructions non alliés au carbone:**

Ils sont nitrurés souvent à l'état recuit et l'on cherche essentiellement à obtenir une couche de combinaison majoritairement monophasée et assez épaisse (10 à 20 $\mu$ m). On peut également classer dans cette catégorie les nuances pour découpage ou emboutissage ainsi que les nuances pour décolletage S 250 ou S 300.

- **Les aciers de construction faiblement alliés :**

Tous ces aciers sont généralement nitrurés à l'état trempé revenu et l'une des principales limitation d'emploi des nuances proviendra donc de la possibilité d'obtenir des propriétés exigées au cœur de la pièce, en tenant compte du fait que la température de revenu doit dépasser de 20 à 50°C la température du traitement de nitruration. Dans cette famille d'aciers figurent les nuances dites de nitruration du type 20 CD 12, 30 CD 12, 30 CAD 6-12, 40 CAD 6-12, 32CDV 9, 32CDV 13.

- **Les aciers frittés :**

Les alliages ferreux frittés se comportent comme les aciers équivalents vis-à-vis de la nitruration. Les applications sont essentiellement destinées à l'amélioration du comportement en frottement des pièces.

**I-4) Comparaison entre différentes techniques :**

Les avantages et les inconvénients de différents procédés de nitruration sont illustrés dans le tableau I-1

**1-5) Avantages et inconvénients de la nitruration:**

La nitruration, procédé effectué a basses températures, présente les avantages suivants [4, 7,9] :

- Dureté élevée : le traitement de nitruration confère aux pièces nitrurées une
  - dureté en surface élevée pouvant atteindre, selon les nuances d'aciers 850 à 1200HV ;
  - Faible déformation des pièces nitrurées ;
  - Absence de modification de structure de la pièce ;
  - Obtention directe des propriétés d'emploi sans qu'il soit nécessaire, comme c'est le cas pour la cémentation ou la carbonitruration, de réaliser un durcissement subséquent par trempe
- 
- Malgré ses qualités évidentes, la nitruration présente aussi des inconvénients
  - comme [10] :
  - La durée élevée du traitement pour obtenir des couches nitrurées profondes ;
  - La toxicité et le danger des produits employés.

PROCDES	Agents nitrurant	Température (°C)	Temps (heurs)	Avantages	Inconvénients
Nitruration Gazeuse	*ammoniac *ammoniac+gaz	510 à 570	10 à 100	*grandes pièces *simplicité de mise en œuvre *traitement peu onéreux	* traitement long *gaz toxique *consommation du gaz élevée
Nitruration Solide	*cyanamide + ammoniac+gaz	470 à 570	1 à 25	*simplicité *sécurité	*petites pièces *peu mécanisable
Nitruration Ionique	*ammoniac *azote *azote+méthane	350 à 600	0.25 à 40	*faible consommation d'énergie *automatisation possible *bonne maîtrise de la couche superficielle	*matériel traitement onéreux *faible charge *nitruration de pièces a géométrie complexe
Nitruration Liquide	*cyanure *cyanate	570	1 à 5	*traitement court, peu onéreux *simplicité *mise en œuvre facile, économique.	*pollution *peu mécanisable *température de traitement fixe

Tableau 1-1 : comparaison entre différents modes de nitruration [4]

## CHAPITRE II

### STRUCTURE METALLURGIQUE

#### **II-1 Introduction :**

La nitruration provoque des changements métallurgiques importants dans la pièce nitrurée. Quelque soit le procédé utilisé, les couches de nitrures peuvent être décrites suivant un schéma général, elles se composent de [11] :

- d'une couche de combinaison ;
- d'une couche base de diffusion ;
- métal de base.

#### **II-2 Etude du diagramme d'équilibre Fe-N :**

De très nombreux auteurs ont étudié le diagramme Fe-N dont les caractéristiques sont maintenant bien connues, ainsi que les propriétés physico-chimiques des différents nitrures. Le diagramme Fe-N a été établi en tenant compte des recherches de Lehrer, d'Einsenhuten et Kaup, de Dijskra, de Paranjpe et ses collaborateurs. Une zone importante du diagramme et relative au binaire Fe-Fe<sub>4</sub>N qui présente de fortes analogies avec Fe-Fe<sub>3</sub>C [12].

L'intérêt principal de la nitruration réside dans le fait qu'il est possible d'exploiter toutes les possibilités offertes par les diagrammes d'équilibres entre les éléments que contient l'alliage et l'azote. La réalisation des traitements de nitruration à des températures comprises entre 450°C et 590°C s'interprète facilement en considérant le diagramme d'équilibre binaire Fe-N indiqué sur la figure(3).

L'étude de ce diagramme montre l'existence de trois domaines monophasés au dessous de la température palier eutectoïde, de l'austénite  $\gamma$  et du nitrure  $\xi$  [4,2] :

- Une solution solide d'azote dans le fer- $\alpha$  stable jusqu'à 0.08% en poids à 570°C,
- La phase  $\gamma$  (austénite à l'azote),
- Le nitrure  $\gamma'$ , de formule Fe<sub>4</sub>N stable entre 5,50% et 7,75% d'azote en poids ;
- Le nitrure  $\epsilon$  de formule Fe<sub>2,3</sub>N stable à partir de 7,35% d'azote en poids ;
- Le nitrure  $\xi$  de formule chimique Fe<sub>2</sub>N.

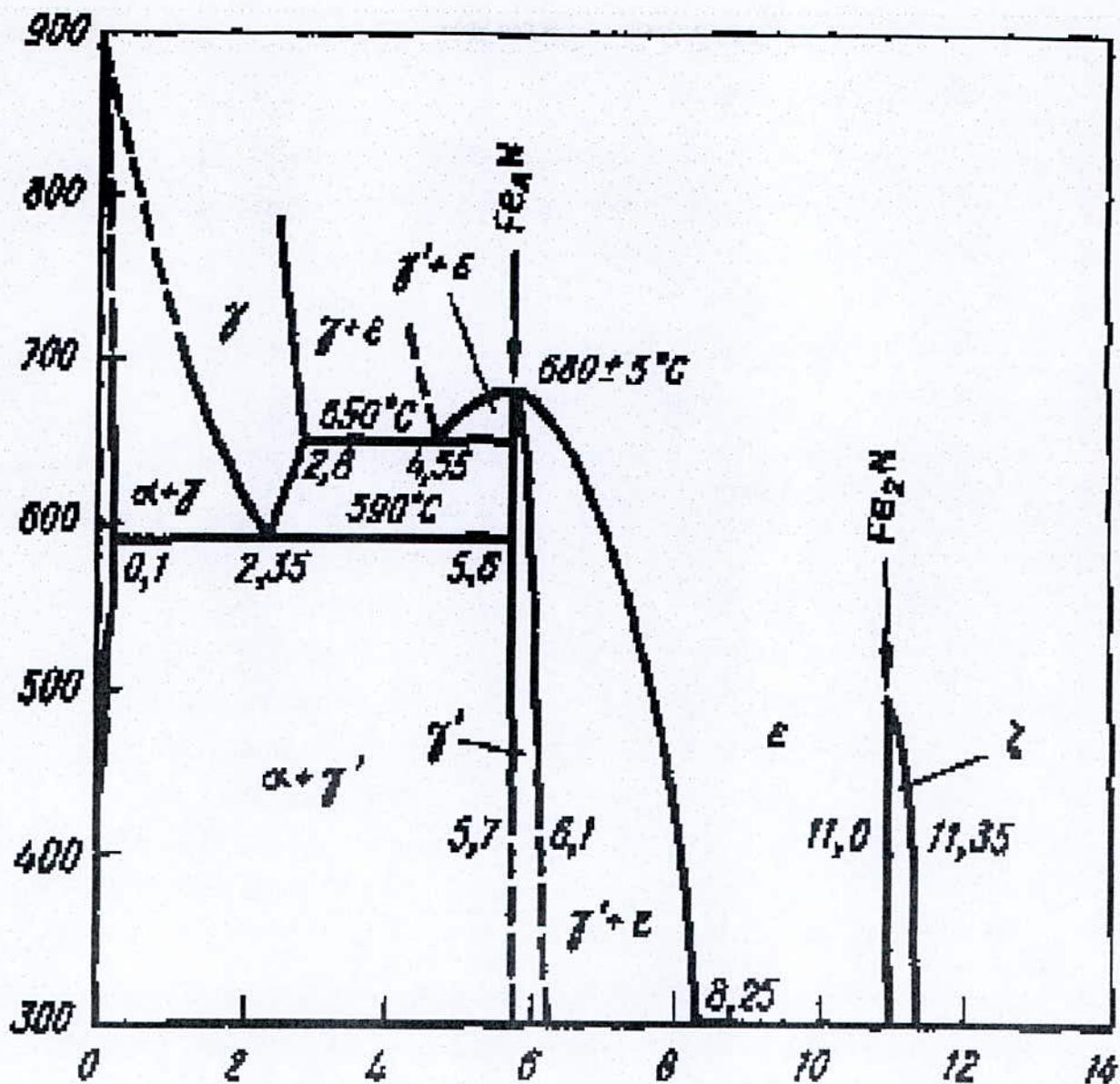


Fig (3) : Diagramme d'équilibre binaire Fe-N d'après Jack [13].

### II-3 Couche de combinaison :

La couche de combinaison superficielle d'épaisseur faible et dans laquelle l'azote est combiné au fer sous forme de nitrures  $\epsilon$  ou  $\gamma'$ , peut selon les conditions de nitruration et le matériau de base utilisé présenter [14] :

- Une couche monophasée  $\gamma'$  si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible, ou aussi quasi monophasée  $\epsilon$  (forte concentration en azote) ;
- Un mélange de phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  avec des proportions variables selon les conditions de traitement.

#### II-3-1 Le nitrure $\gamma'$ ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) :

Ce nitrure est le premier à se former dans la série de nitrure de fer sachant qu'il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20% atomique environ, il n'est stable qu'en dessous de  $680^\circ$ . Les atomes de fer forment un cubique à faces centrées et les atomes d'azote occupent de façon ordonnée un quart de sites octaédriques du cristal en formant un cubique simple comme le montre la figure(4), de plus cette phase améliore la résistance à la fissuration.[14,15].

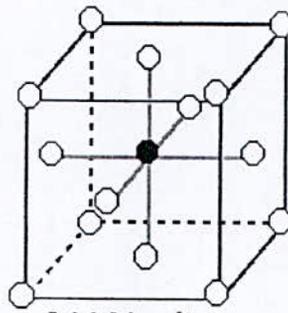


Figure (4) : Structure du nitrure  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ).

### II-3-2 Le nitrure $\epsilon$ ( $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ ) :

Ce nitrure possède une maille élémentaire hexagonale compact (Fig 5) [16]. Les atomes de fer forment un réseau hexagonal compact déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques, ces derniers forment un réseau hexagonal de paramètre  $a$  et  $c/2$ . Cette phase améliore la résistance au frottement et à l'usure.

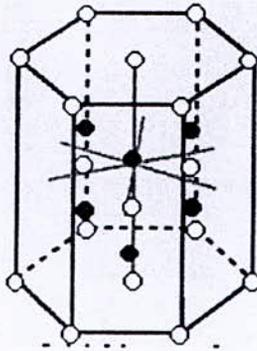


Figure (5) : Structure du nitrure  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_3\text{N}$ )

### II-4 La couche de diffusion :

La couche de diffusion d'épaisseur 0.05 à 1mm qui est sous-jacente à la couche de combinaison, peut être seule à exister. Dans le fer pur ou dans l'acier non allié, l'azote qui diffuse en solution solide d'insertion conduit à un faible durcissement. Si l'acier contient des éléments qui ont une grande affinité pour l'azote tel que le vanadium, le molybdène, le chrome et le titane, il y a formation des précipités fins de nitrures ce qui conduit au durcissement du matériau nitruré et création de contraintes de compression par augmentation du volume (gonflement).

### II-5 Propriétés des couches nitrurées :

Les traitements de nitruration apportent, de manière plus au moins sensible selon les procédés et les matériaux traités, les caractéristiques suivantes [4] :

- Dureté superficielle élevée ;
- Modification chimique par croissance d'une couche de combinaison ;

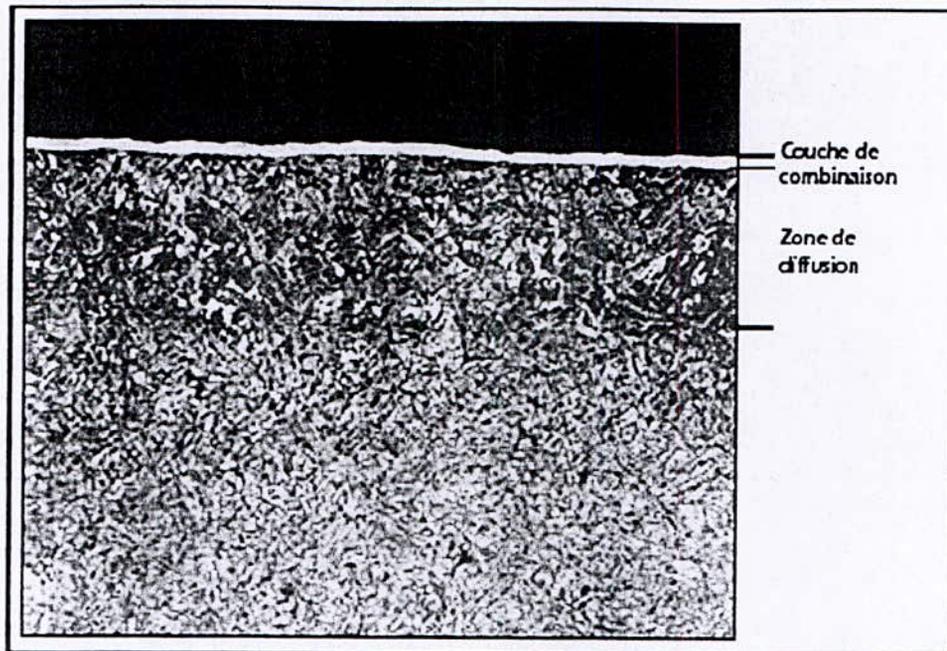


Figure (6) : les couches formées

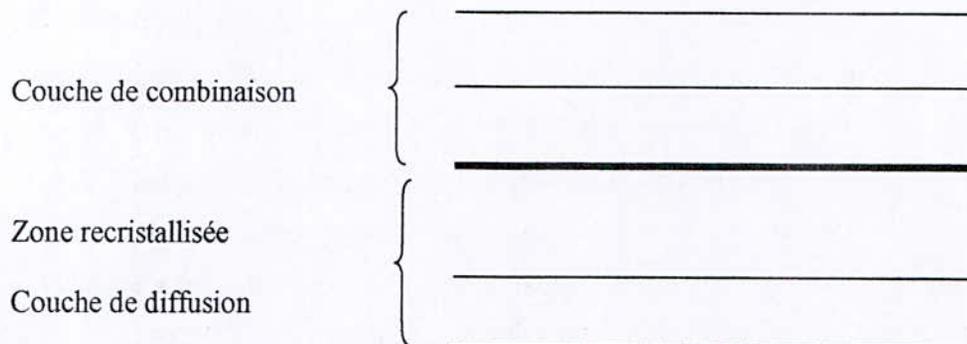


Figure (7) : Morphologie d'une couche nitrurée.  
 Les propriétés qui en résultent sont principalement [4].

- Mise en précontrainte de compression de la surface.
- L'augmentation de la résistance à la fatigue, spécialement en présence d'effet d'entaille et de concentration de contraintes ;
- L'amélioration de la résistance au grippage, au collage par adhésion et à l'usure par petits débattements, principalement grâce aux propriétés de la couche de combinaison ;
- L'augmentation de la résistance à l'abrasion par effet d'augmentation de dureté ;
- L'augmentation de la tenue à chaud.

Les microstructures réalisées lors du traitement conditionnent les propriétés d'utilisation.

**CHAPITRE III :****LA THERMODYNAMIQUE****III-1 Introduction :**

La thermodynamique, domaine de la physique qui étudie les transformations de la matière et de l'énergie des systèmes macroscopiques. Les concepts de la thermodynamique sont d'une importance fondamentale en physique, en chimie et dans l'industrie. Il est de tradition de parler de la thermodynamique, comme de la science comme excellence, universelle, rigoureuse, cohérente, bien établie, complète. On peut la diviser en deux catégories [17] :

- La thermodynamique du mécanicien thermicien ; elle traite des conversions de la chaleur et du travail. C'est la science de Carnot-Claussius et de leurs successeurs.
- La seconde, est celle du physico-chimique ; elle traite au contraire essentiellement des propriétés thermodynamiques des mélanges en vue de la préparation des produits chimiques et des matériaux. Elle ne s'intéresse pas à la production de l'énergie que dans le cas des générateurs électrochimiques.

**III-2 Méthodes d'approche thermodynamique :**

Suivant le type d'étude voulu et le résultat espéré, deux méthodes d'approche correspondant à deux formalismes distincts pourront être adoptées. On parlera ainsi d'approche didactique classique ou d'approche didactique statistique [14].

**III-2-1 La thermodynamique classique :**

On décrit le système à étudier par une classe de coordonnées macroscopiques que l'on appelle, variables d'état et par des fonctions de ces variables. Les principes fondamentaux de la thermodynamique permettent d'écrire des relations entre ces fonctions et ces variables d'état. À l'aide desquelles on peut

décrire l'évolution d'un système et obtenir notamment les valeurs à l'équilibre des principales grandeurs thermodynamiques [18].

Ce formalisme est limité car il ne permet pas l'obtention à partir des principes certaines grandeurs, par exemple les chaleurs spécifiques.

### **III-2-2 La thermodynamique statistique :**

Elle est basée sur l'hypothèse fondamentale de la structure corpusculaire de la matière.

A partir des hypothèses sur les lois mécaniques et physiques qui gouvernent l'évolution des particules constituant un corps macroscopique, et à l'aide des méthodes statistiques dérivées des calculs des probabilités, on peut décrire son évolution. Cette méthode permet de calculer toutes les grandeurs macroscopiques caractérisant un matériau [18].

### **III-3 Principes de la thermodynamique :**

Les principes de la thermodynamique permettent de prévoir les caractéristiques macroscopiques d'un système, ainsi que ses états d'équilibre. La thermodynamique est la science des bilans énergétiques et de la prévision des évolutions des systèmes lors de modification des paramètres externes où des contraintes internes [19].

#### **III-3-1 Principe zéro de la thermodynamique :**

Le principe zéro de la thermodynamique s'énonce ainsi : « Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux. » [20]. Ce principe permet de définir la notion de température, les trois systèmes évoqués étant à la même température. Ainsi, la température est une notion empirique découlant du principe zéro de la thermodynamique. Les températures sont mesurées avec un thermomètre, appareil contenant une substance qui présente des états faciles à définir et à reproduire, comme les points de solidification et d'ébullition de l'eau pure. À partir de ces états, on peut construire une échelle graduée de température. On peut ainsi déterminer la température de tout système en le mettant en contact thermique

avec ce thermomètre. Il est cependant nécessaire que le système soit suffisamment grand par rapport au thermomètre, sinon sa température pourrait être modifiée par celle du thermomètre.

### **III-3-2 Premier principe de la thermodynamique :**

Soit un système de corps quelconque, limité par une surface à travers de laquelle ne s'effectuent que des échanges de chaleur et de travail. La somme des quantités de travail et de chaleur reçues par le système ne dépend que de l'état initial et l'état final et est indépendante des transformations qui l'amène de l'un à l'autre.

$$\Delta U = U(2) - U(1) = W + Q$$

C'est le principe d'équivalence et de travail.

Analytiquement, on peut exprimer ce principe comme suit :

$$dU = \delta W + \delta Q = 0$$

C'est à dire que  $dU$  est une différentielle totale exacte [21].

### **III-3-3 Second principe de la thermodynamique :**

Appelé aussi principe de Carnot, ce deuxième principe de la thermodynamique fait intervenir une grandeur d'état, l'entropie  $S$ , qui mesure le désordre du système à l'échelle moléculaire. Le deuxième principe énonce que l'entropie d'un système isolé ne peut que croître. En conséquence, lorsqu'un système a atteint son état d'équilibre, son entropie est maximale. La nature semble donc « préférer » le désordre à l'ordre.

En utilisant le deuxième principe, on démontre qu'il est impossible de produire du travail de manière continue en retirant de la chaleur à un corps. Par exemple, on ne peut pas faire avancer un navire en refroidissant l'eau dans laquelle il flotte. On dit que le second principe interdit tout « mouvement perpétuel de deuxième espèce ».

**III-3-3 Troisième principe de la thermodynamique :**

Le principe zéro permet de définir une échelle relative de température. Grâce au deuxième principe, on démontre l'existence d'une échelle absolue de température, qui possède par conséquent un zéro absolu. Le troisième principe stipule qu'il est impossible d'atteindre le zéro absolu en un nombre fini d'opérations. On peut seulement s'en approcher asymptotiquement

**III-4 Les équilibres thermodynamique :****III-4-1 Equilibre stable et métastable :**

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

L'expression générale de l'énergie libre d'un système thermodynamique s'écrit :

$$G = H - TS ; \text{ avec } H = U + PV$$

$H$  : enthalpie du système ;

$U$  : son énergie interne a température et a pression constante.

On a  $dG_{(T,P)} = dH_{(T,P)} - TdS$  , d'ou :

$$DG_{(T,P)} = dU + PdV - TdS$$

Dans un système condensé tel que les solides, la variation du volume peut être négligé ( $dV = 0$ ), ce qui nous permet d'écrire :

$$DG_{(T,P)} = dU - TdS = dH - TdS$$

Un système qui vérifie cette équation est dit stable lorsque son énergie libre est la plus petite possible. Dans le cas contraire le système est dit alors instable.

### III-4-2 Thermodynamique des solutions solides :

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

Avant le mélange, l'énergie libre :

$$G_1 = N_A G_A + N_B G_B$$

$N_A$ ,  $N_B$  sont les fractions molaires de A et B respectivement

$G_A$ ,  $G_B$  sont les énergies libres molaires de A et B respectivement

Durant le mélange, l'énergie libre du système varie car, on introduit un facteur entropique supplémentaire lié au désordre de la solution solide. Alors, après le mélange, l'énergie libre  $G_2$  du système peut s'écrire sous la forme :

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{(\text{mélange})}$$

La variation de l'énergie libre du mélange  $\Delta G_{(\text{mélange})}$ , dépend de l'état initial et de l'état final tel que :

$$\Delta G_{(\text{mélange})} = G_2 - G_1 = \Delta H_{(\text{mel})} - T \Delta S_{(\text{mel})}$$

$\Delta H_{(\text{mel})}$  est un terme représentatif de la chaleur échangée durant le mélange. Elle correspond, dans le cas des solides incompressibles, à la différence de l'énergie interne entre les deux états.

$\Delta S_{(\text{mel})}$  est un terme représentatif de la variation de l'entropie entre ces deux états. Par ailleurs,  $\Delta G_{(\text{mélange})}$  dépend de la complexité de la solution solide constituée d'atomes de types différents.

**III-4-2-1 Solutions solides idéales :**

Dans le cas où les atomes sont de tailles voisines et la structure cristalline des substances A et B sont identiques, on peut former un mélange parfaitement miscible en toutes proportions sans échange de chaleur avec le milieu extérieur, en d'autres termes, la réaction s'effectue sans modifier l'enthalpie du système. Dans ce modèle dit idéal, la variation de l'énergie libre lors du mélange est due uniquement à la variation d'entropie, car  $\Delta H_{(\text{mel})} = 0$  ; d'où on a :

$$\Delta G_{(\text{mel})} = - T \Delta S_{(\text{mel})}$$

En thermodynamique statistique, l'entropie selon Boltzmann dépend du nombre de distribution  $\omega$  du système, qui correspond à la probabilité d'un état donné parmi tous les états possibles :

$$S = K \ln (\omega)$$

Avant le mélange, il existe une seule distribution ( $\omega = 1$ ), chose qui nous donne

$$S_1 = 0$$

Après le mélange, le nombre total de configurations possibles correspondant chacune à une répartition différente des atomes A et B entre les sites du réseau s'écrit :

$$\omega = \frac{n_A + n_B}{n_A n_B!}$$

$n_A n_B$  sont le nombre d'atomes de A et B respectivement.

$$\Delta S_{(\text{mel})} = S_2 - S_1$$

En considérant une mole de solution solide on aura :

$$N_A = N_A \cdot \eta \quad \text{et} \quad n_B = N_B \cdot \eta \quad \text{avec } \eta \text{ est le nombre d'Avogadro.}$$

En utilisant la relation de Sterling, on peut écrire :

$$\Delta S_{(\text{mel})} = -R[N_A \ln(N_A) + N_B \ln(N_B)] \quad \text{d'ou :}$$

$$\Delta S_{(\text{mel})} = R[N_A \ln(N_A) + N_B \ln(N_B)]$$

L'expression de l'énergie libre d'une solution solide idéale s'écrit alors de la forme suivante :

$$G = N_A G_A + N_B G_B + RT[N_B \ln(N_B) + N(B) \ln(N_B)].$$

#### III-4-2 Solution solide régulière :

Le modèle de la solution solide idéale est en fait une approximation car souvent, le mélange de deux types d'atomes est accompagné soit d'un dégagement de chaleur (réaction exothermique), soit d'une absorption de chaleur (réaction endothermique). L'excès ou défaut d'énergie est distribué à l'énergie de liaison entre les atomes soit de même espèce, soit d'espèces différentes. Dans une solution solide de A et B, il existe trois types de liaisons :

- 1) Liaison A-A d'énergie  $\epsilon_{A-A}$
- 2) Liaison B-B d'énergie  $\epsilon_{B-B}$
- 3) Liaison A-B d'énergie  $\epsilon_{A-B}$

L'énergie interne du système ainsi constituée dépend du nombre de chaque type de liaison. Dans une mole de solution solide, si  $P(AB)$  le nombre de liaisons de type A-B, la variation de l'enthalpie du mélange peut s'écrire sous la forme :

$$\Delta H_{(\text{mel})} = P(\text{AB}) \cdot \varepsilon ;$$

Avec :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{A-B}} - \frac{1}{2} (\varepsilon_{\text{A-A}} + \varepsilon_{\text{B-B}}) \quad \text{et} \quad P_{\text{AB}} = N \cdot N_{\text{A}} \cdot N_{\text{B}} \cdot J ;$$

J est le nombre de liaison par atome.

En posant  $\Omega = N \cdot J \cdot \varepsilon$ , on aura  $\Delta H(\text{mel}) = \Omega N_{\text{A}} N_{\text{B}}$

De ce fait, l'expression de l'énergie libre d'une solution régulière s'écrit sous la forme :

$$G = N_{\text{A}} G_{\text{B}} + \Omega N_{\text{A}} N_{\text{B}} + RT [N_{\text{A}} \ln(N_{\text{A}}) + N_{\text{B}} \ln(N_{\text{B}})] .$$

## CHAPITRE IV

### ETUDE DE LA DIFFUSION

#### **IV-1 Introduction :**

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 à l'interface décrits en terme de réactions chimique [22].

Il est d'un commun accord pour la majorité de la communauté scientifique de considérer que la diffusion régie l'essentiel des transformations et des changements de phases à l'état solide généralement observés. Son étude a débouché sur le développement de deux approches : l'approche de Fick et celle de Darken.[23,24]

#### **IV-2 Etude de la diffusion :**

##### **IV-2-1 Théorie de FICK :**

Par analogie à la théorie de l'écoulement de chaleur, ou la loi d'Ohm pour l'électricité, Fick admettra qu'il est tout a fait normal que le flux de matière soit proportionnel à son gradient. Pour un flux unidirectionnel on a [23,24] :

$$J_x = - D \frac{dC}{dx}$$

Cette loi est basée sur des considérations empiriques n'est applicable expérimentalement que s'il existe un état stationnaire pour lequel la concentration en chaque point est invariante. Pour un flux variable (non permanent), et a partir de la première loi de Fick, on aboutit a la second loi de Fick qui est donnée par :

$$\Delta C_x / \delta t = - \delta J_x / \delta X = D \delta^2 C / \delta X^2$$

**IV-2-2 La théorie de DARKEN :**

D'après Darken, le critère d'équilibre dans les systèmes à composants multiples est que l'énergie libre partielle molaire de tous les composants soit partout uniforme. Un composant de ce fait, commence à diffuser dès que son énergie libre n'est pas partout égale dans le système.

Dans un système mécanique, la force agissant sur un corps est l'opposée du gradient d'énergie potentielle. Par analogie, il est tentant d'écrire que la force thermodynamique virtuelle agissant sur un atome de l'espèce A est l'opposant de son énergie libre molaire [14] :

$$-\delta G(A)/\delta X$$

Lors du développement des calculs relatif dans les systèmes à composants multiples, on doit tenir compte du rôle du flux de lacunes et de l'interaction entre le flux de ces différents composants. Ainsi la vitesse de transport  $J(A)$  s'écrit sous la forme :

$$J_A = M(A) \cdot (-\delta G_A / \delta X) \quad ; \quad \text{avec:}$$

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

$G_A$  : énergie libre molaire par atome de A

**IV-3 Diffusion de l'azote :**

L'azote a un rayon atomique plus petit 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.

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 en 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- Introduction :**

La diffusion est un phénomène de base dans la compréhension et la maîtrise du traitement thermochimique de nitruration par voie gazeuse. L'optimisation des paramètres de ce traitement est corrélée au type du profil de concentration de l'azote à travers la couche nitrurée.

Le contrôle, la réussite et l'efficacité du traitement de nitruration sont sensiblement conditionnés par les configurations microstructurales obtenues du fait que chaque couche ou nitrure apporte de nouvelles propriétés de surface aux pièces traitées.

La mise au point de modèles prédictifs de la croissance des couches nitrurées constitue une action incontournable quant à la bonne maîtrise du traitement de nitruration.

En vue de contrôler la cinétique de croissance des couches nitrurées, il devient nécessaire de disposer de modèles de diffusion à l'état solide.

L'intérêt est donc porté sur l'étude de la cinétique de nitruration gazeuse dans le cas du fer.

Plusieurs approches du phénomène de diffusion dans le système binaire Fe-N ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche par la proposition de modèles diffusionnels, citons, en particulier le modèle de Torchane et al. [27], celui de H. Du et Al. [28] ainsi que celui de Mittemeijer et Al [29].

Dans ce présent chapitre, nous allons présenter le modèle de Mittemeijer et Al [29] appliqué au fer pur nitruré pour la configuration microstructurale biphasée ( $\epsilon + \gamma'$ ).

### **II- Présentation du modèle de diffusion :**

Le système étudié dans notre cas est le système binaire Fe-N. Le substrat est en fer pur dans lequel diffuse de l'azote à l'état atomique à pression et température constantes. A partir de la surface à nitrurer, il se forme une succession de couches de moins en moins riches en azote atomique ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> et  $\alpha$ -Fe) dont les

épaisseurs sont fonction du temps de diffusion. La diffusion à l'état solide ne pouvant se produire qu'en domaine monophasé pour une température et une pression fixées. En régime transitoire, la deuxième loi de Fick, s'écrit donc :

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

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

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

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

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

$$C_\varepsilon(x, t) = C_N^{S/\varepsilon} \quad ; \quad C_N^{S/\varepsilon} \text{ étant la concentration superficielle de l'azote.}$$

A l'interface ( $\varepsilon/\gamma'$ ) et pour  $x = \lambda_{\varepsilon\gamma'}$  :

$$C_\varepsilon(\lambda_{\varepsilon\gamma'}, t) = C_N^{\varepsilon/\gamma'} \quad ; \quad C_\gamma(\lambda_{\varepsilon\gamma'}, t) = C_N^{\gamma'/\varepsilon} \quad ;$$

A l'interface ( $\gamma'/\alpha$ ) et pour  $x = \lambda_{\gamma'\alpha}$  :

$$C_\gamma(\lambda_{\gamma'\alpha}, t) = C_N^{\gamma'/\alpha} \quad ; \quad C_\alpha(\lambda_{\gamma'\alpha}, t) = C_N^{\alpha/\gamma'} \quad ;$$

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

La figure 1 donne une représentation schématique du profil de concentration d'azote pour une configuration d'une couche de combinaison biphasée ( $\varepsilon + \gamma'$ ).

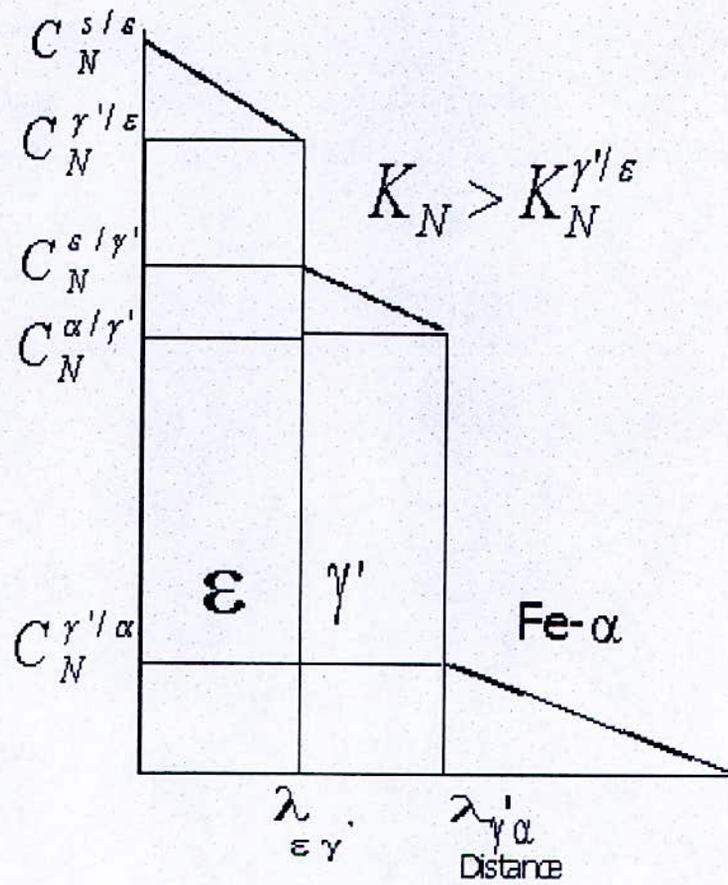


Fig1 : Représentation schématique du profil de diffusion de l'azote dans le cas de la Configuration microstructurale ( $\epsilon+\gamma'+\alpha$ ) du fer pur nitruré.

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

$$\lambda_{\epsilon\gamma} = b_{\epsilon\gamma} \sqrt{t},$$

$$\lambda_{\gamma'\alpha} = b_{\gamma'\alpha} \sqrt{t}$$

Où  $b_{\varepsilon\gamma}$  et  $b_{\gamma\alpha}$  représentent les constantes de diffusion des phases  $\varepsilon$  et  $\gamma'$ , respectivement.

De plus, la quantité d'azote qui diffuse à travers les interfaces des phases ( $\varepsilon/\gamma'$ ) et ( $\gamma'/\alpha$ ), respectivement, durant un temps infinitésimal  $dt$ , est égale à la différence des flux massiques de diffusion arrivant et quittant l'interface :

Interface  $\varepsilon/\gamma'$  :

$$W \cdot \frac{d\lambda_{\varepsilon\gamma'}}{dt} = (J_{\varepsilon} - J_{\gamma'})$$

Interface  $\gamma'/\alpha$  :

$$W_1 \cdot \frac{d\lambda_{\gamma'\alpha}}{dt} + W_2 \cdot \frac{d\lambda_{\varepsilon\gamma'}}{dt} = J_{\gamma'} - J_{\alpha}$$

avec 
$$W = \frac{(C_N^{\delta/\varepsilon} - C_N^{\varepsilon/\gamma'})}{2} + (C_N^{\varepsilon/\gamma'} - C_N^{\gamma'/\varepsilon}),$$

$$W_1 = \frac{(C_N^{\varepsilon/\gamma'} - C_N^{\alpha/\gamma'})}{2} + (C_N^{\alpha/\gamma'} - C_N^{\gamma'/\alpha})$$

$$\text{Et } W_2 = \frac{(C_N^{\gamma/\varepsilon} - C_N^{\gamma/\alpha})}{2}$$

Les flux massiques de l'azote dans chaque phase s'expriment par :

$$J_\varepsilon = \frac{\langle D_N^{(\varepsilon)} \rangle \cdot (C_N^{\delta/\varepsilon} - C_N^{\gamma/\varepsilon})}{\lambda_{\varepsilon\gamma}}$$

$$J_\gamma = \frac{\langle D_N^{(\gamma)} \rangle \cdot (C_N^{\varepsilon/\gamma} - C_N^{\varepsilon/\alpha})}{(\lambda_{\gamma\alpha} - \lambda_{\varepsilon\gamma})}$$

$$J_\alpha = C_N^{\gamma/\alpha} \sqrt{\frac{\langle D_N^{(\alpha)} \rangle}{\pi \cdot t}}$$

Le flux de matière traversant la surface a été calculé pour la matrice du fer par rapport à  $x=0$  pour un temps de traitement donné.

En considérant un gradient de composition constant à l'intérieur du domaine d'existence des nitrures de fer, on peut déduire les expressions des profils de concentration d'azote à travers la couche nitrurée:

**II-1 Expression du profil de concentration d'azote dans la couche  $\varepsilon$  :**

$$C_{\varepsilon}(x,t) = \frac{(C_N^{\gamma/\varepsilon} - C_N^{S/\varepsilon})}{\lambda_{\varepsilon\gamma}} x + C_N^{S/\varepsilon} \quad \text{pour } 0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma}$$

**II-2 Expression du profil de concentration d'azote dans la couche  $\gamma'$  :**

$$C_{\gamma'}(x,t) = \frac{(C_N^{\varepsilon/\gamma'} - C_N^{\alpha/\gamma'}) \cdot (x - \lambda_{\varepsilon\gamma'})}{(\lambda_{\varepsilon\gamma'} - \lambda_{\gamma'\alpha})} + C_N^{\varepsilon/\gamma'} ;$$

pour  $\lambda_{\gamma'\alpha} \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'}$

La concentration en surface de l'azote  $C_N^{S/\varepsilon}$  ainsi que les concentrations aux interfaces des phases  $C_N^{\gamma/\varepsilon}$ ,  $C_N^{\varepsilon/\gamma}$ ,  $C_N^{\alpha/\gamma}$ ,  $C_N^{\gamma/\alpha}$  peuvent être déterminées en utilisant les résultats de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote [4] et qui reposent sur l'étude de la dissociation du mélange gazeux  $\text{NH}_3\text{-H}_2$  au contact des phases  $\alpha$ ,  $\gamma'$  et  $\varepsilon$ .

La concentration en surface de l'azote dépend de la température  $T$  (K) et du potentiel nitrurant  $K_N$  ( $\text{atm}^{-1/2}$ ) et elle s'exprime par :

$$C_N^{(S/\varepsilon)} = \frac{y^{(S/\varepsilon)}}{N_{av} \cdot V^{(\varepsilon)}} \quad (\text{mol/m}^3)$$

avec :

$$y^{(S/\varepsilon)} = -4,10^{-4} \cdot T + 0,7842 + (3,18 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0,3258) \cdot \exp[-(0,0126 \cdot T + 2,5002) \cdot K_N] \\ + (-0,001081 \cdot T + 0,7488) \cdot \exp[-(2,232 \cdot T - 1651,4) \cdot K_N]$$

$$C_N^{(\gamma'/\varepsilon)} = \frac{y^{(\gamma'/\varepsilon)}}{N_{av} \cdot V^{(\gamma')}} \quad (\text{mol/m}^3)$$

$$C_N^{(\varepsilon/\gamma')} = \frac{y^{(\varepsilon/\gamma')}}{N_{av} \cdot V^{(\gamma')}} \quad (\text{mol/m}^3)$$

$$C_N^{(\alpha/\gamma')} = \frac{y^{(\alpha/\gamma')}}{N_{av} \cdot V^{(\gamma')}} \quad (\text{mol/m}^3)$$

$$C_N^{(\gamma'/\alpha)} = \frac{y^{(\gamma'/\alpha)}}{N_{av} \cdot V^{(\alpha)}} \quad (\text{mol/m}^3)$$

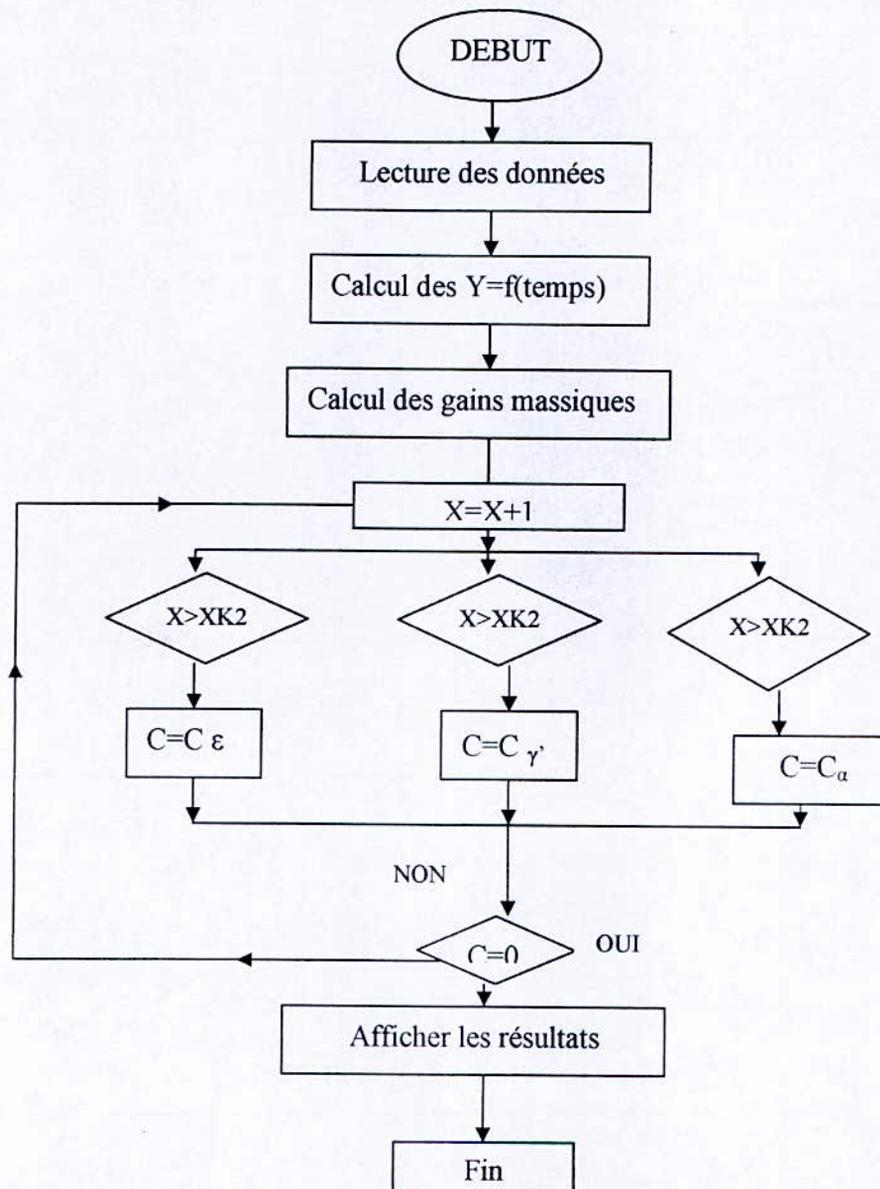
Le système différentiel non linéaire représenté par les équations de conservation de matière doit être résolu numériquement en vue d'évaluer les deux inconnues  $b_{\gamma'}$  et  $b_{\gamma'\alpha}$ .

Ce système d'équations est résolu en tenant compte de certaines conditions simplificatrices qui sont :

- ❖ Diffusion de l'azote à l'état solide dans un milieu semi infini
- ❖ L'interface est plane et parallèle à la surface traitée.
- ❖ Les nitrures de fer  $\epsilon$  et  $\gamma'$  germent instantanément (pas de temps d'incubation)
- ❖ Etablissement d'un équilibre thermodynamique local aux interfaces ( $\epsilon/\gamma'$ ) et ( $\gamma'/\alpha$ ).
- ❖ La loi de croissance des couches nitrurées est gouvernée par une évolution parabolique
- ❖ L'épaisseur de la couche nitrurée est négligeable devant l'épaisseur de l'échantillon traité.

Nous avons écrit un programme informatique en langage « Turbo-Pascal » qui nous a permis de déterminer les constantes de diffusion, les profils de concentration de l'azote et d'estimer les épaisseurs des couches nitrurées en fonction des paramètres de nitration (température, temps et potentiel niturant).

En fonction de la température et du potentiel niturant, il est possible de calculer les concentrations d'équilibre aux interfaces des phases ainsi que les valeurs des coefficients effectifs de diffusion à l'aide de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote. Ces valeurs sont ensuite introduites dans le programme de calcul en vue d'estimer les constantes de diffusion, les profils de concentration de l'azote ainsi que la détermination des épaisseurs des couches nitrurée

**II-3 Algorithme de calcul :****II-4 Théorie des isothermes d'absorption de l'azote :**

Cette théorie décrit bien la thermodynamique du système binaire Fe-N car elle donne des résultats en conformité avec les prévisions du diagramme expérimental Fe-N

Le tableau1 fournit les expressions analytiques, issues de la théorie des isothermes d'absorption d'azote, pour le calcul des compositions des frontières entre différentes phases qui sont : ( $\alpha/\alpha+\gamma'$ ), ( $\alpha+\gamma'/\gamma'$ ), ( $\gamma'/\varepsilon+\gamma'$ ) et ( $\varepsilon+\gamma'/\varepsilon$ ).

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

Tableau1 : Données utiles pour le calcul de la composition aux frontières de phases.

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

de sites d'azote par site de fer,  $N_{av}$  est le nombre d'Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$  atomes/mole.

Les équations ainsi que les valeurs utiles pour le calcul du potentiel nitrurant de référence  $K_{N,o}^{(\phi)}$  et  $(n)$ , sont rassemblées dans le tableau 2.

Le tableau 2 contient les valeurs des paramètres cristallins des phases  $\epsilon$  et  $\gamma'$  ainsi que ceux du fer et qui varient en fonction de la fraction en site de l'azote dans chaque phase.

Phase $\phi$	$V^{(\phi)}$	$a^{(\phi)}, c^{(\phi)}$ en (nm)	n
$\alpha$ -Fe	$\frac{1}{2} \cdot a^{(\alpha)^3}$	$a^{(\alpha)} = 0,28663 + 0,20505 \cdot y_N^{(\alpha)}$	3
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N <sub>1-x</sub>	$\frac{1}{4} \cdot a^{(\gamma')^3}$	$a^{(\gamma')} = 0,37988 - 0,095315 \cdot (0,25 - y_N^{(\gamma')})$	1
$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> N <sub>1-z</sub>	$\frac{\sqrt{3}}{4} \cdot a^{(\epsilon)^2} \cdot c^{(\epsilon)}$	$a^{(\epsilon)} = 0,25813 + 0,0389 \cdot y_N^{(\epsilon)}$ $c^{(\epsilon)} = 0,42723 + 0,0318 \cdot y_N^{(\epsilon)}$	1

Tableau 2 : Paramètres cristallins du fer et des nitrures du fer en fonction de la fraction en site de l'azote.

Le tableau 3 donne les expressions mathématiques nécessaires au calcul du potentiel nitrurant de référence,  $K_{N,o}^{(\phi)}$  ( $\phi = \alpha, \gamma', \epsilon$ ) exprimé en  $\text{Pa}^{-1/2}$ .

Le tableau 4 regroupe les expressions du potentiel de nitruration aux frontières des phases,  $K_{N,\kappa/\omega}$  ( $\kappa, \omega = \alpha, \gamma', \epsilon$ ) en fonction de l'intervalle de température.

Le tableau 5 englobe les équations décrivant les isothermes d'absorption des phases du système binaire Fe-N en fonction de la fraction en site d'azote,  $y_N^{(\phi)}$  ( $\phi = \alpha, \gamma', \epsilon$ ), en relation avec le potentiel de nitruration  $K_N$ . Les données utilisées dans ce tableau sont tirées de la référence [30].

Phase $\phi$	$\log( K_{N,o}^{(\phi)} ), \text{ en Pa}^{-1/2}$	n
$\alpha\text{-Fe}$	$-11,56 + \frac{9096}{T}$	3
$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$	$-12,5 + \frac{6,35 \cdot 10^3}{T}$	1
$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$	$-4,92 + \frac{3,59 \cdot 10^3}{T}$	1

Tableau 3 : Données nécessaires au calcul du potentiel nitrurant de référence.

$\kappa/\omega$	T(K)	$\ln K_{N,\kappa/\omega}$
$\alpha\text{-Fe}/\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$	573-863	$\frac{4555}{T} - 12,88$
$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}/\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$	623-900	$-9,63 + \sqrt{\frac{60536}{T} - 56,85}$

Tableau 4 : Valeurs de potentiel nitrurant aux frontières des phases.

Phase $\phi$	$y_N^{(\phi)} \left\{ = \frac{[N]}{1-[N]} = N_{Av} \frac{V^{(\phi)}}{n} c_N^{(\phi)} \right\}$
$\alpha / \alpha + \gamma$	$\frac{K_N}{K_{N,o}^{(\alpha)}}$
$\alpha + \gamma / \gamma$	$\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \exp\left(2,98 - \frac{7,56 \cdot 10^3}{T}\right) \cdot \left\{ \frac{K_{N,o}^{(\gamma)}}{K_N} - \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\gamma)}} \right\}$
$\gamma / \varepsilon + \gamma$	$\frac{1}{2} - 65,9 \cdot 10^3 \exp\left\{-2,57 \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\varepsilon)}}\right\} - 953 \cdot 10^{-3} \exp\left\{-269 \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\varepsilon)}}\right\}$

Tableau 5 : Expressions des isothermes d'absorption en fonction de la fraction en site de l'azote.

Le tableau 6 regroupe les expressions du coefficient effectif de diffusion de l'azote  $\langle D_N^{(\phi)} \rangle$  dans la phase  $(\phi)$  ainsi que le coefficient intrinsèque de diffusion  $D_N^{(\phi)}$ .

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

$$\ln(K^{(\gamma)}) = -\frac{7758}{T} + 2,978$$

La température  $T$  est donnée en Kelvin,  $R$  est la constante universelle des gaz parfaits égale à  $8,3145 \text{ J/K.mole}$ . Les données contenues dans ce tableau sont prises de la référence [30].

Phase $\phi$	$\langle D_N^{(\phi)} \rangle$	$f^{(\phi)}$	$D_N^{(\phi)*}$ (en $m^2/s$ )
$\alpha$	$D_N^{(\alpha)*}$	-	$\exp\left(-\frac{9979}{T} + \frac{14}{T^2} - 4,485\right) \cdot 10^4$
$\gamma'$	$\frac{1}{(y_{N,s/\gamma'} - y_{N,\gamma'/\alpha})} f^{(\gamma')} D_N^{(\gamma')*}$	$\ln \frac{K_N}{K_{N,\alpha/\gamma'}} +$ $K^{(\gamma')} \left[ \frac{K_N - K_{N,\alpha/\gamma'}}{K_{N,o}^{(\gamma')}} + \right.$ $\left. K_{N,o}^{(\gamma')} \left( \frac{1}{K_N} - \frac{1}{K_{N,\alpha/\gamma'}} \right) \right]$	$\exp\left(\frac{-89,9 \cdot 10^3}{RT} - 21,7\right)$
$\varepsilon$	$\frac{1}{(y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)} - y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})} f^{(\varepsilon)} D_N^{(\varepsilon)*}$	$-6,18 \cdot ((y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)})^2 - (y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})^2)$ $+ 31,7 \cdot ((y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)})^3 - (y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})^3)$ $+ 23,7 \cdot ((y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)})^4 - (y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})^4)$	$\exp\left(\frac{-114,4 \cdot 10^3}{RT} - 25,3\right)$

Tableau 6 : Données numériques pour le calcul des coefficients de diffusion de l'azote dans chaque phase.

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

Le tableau 7 regroupe les données numériques obtenues, à partir de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote. Les données cinétiques concernant les coefficients de l'azote dans chaque phase, pour des paramètres de nitruration fixés,

sont à introduire dans le programme de calcul en vue d'estimer les épaisseurs des couches nitrurées.

Le tableau 8 présente un exemple type des données cinétique et thermodynamique.

$K_N$ (atm <sup>-1/2</sup> )	3,65
$C_N^{S/\varepsilon}$ (mol/m <sup>3</sup> )	46119,3
$C_N^{r'/\varepsilon}$ (mol/m <sup>3</sup> )	38569,82
$C_N^{\varepsilon/\gamma'}$ (mol/m <sup>3</sup> )	30347,27
$C_N^{\alpha/\gamma'}$ (mol/m <sup>3</sup> )	29623,84
$C_N^{r'/\alpha}$ (mol/m <sup>3</sup> )	452,95
$\langle D_N^{(\alpha)} \rangle$ (m <sup>2</sup> /s)	$7,52 \cdot 10^{-12}$
$\langle D_N^{(r')} \rangle$ (m <sup>2</sup> /s)	$5,47 \cdot 10^{-14}$
$\langle D_N^{(\varepsilon)} \rangle$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,83 \cdot 10^{-14}$

Tableau 8 : Données cinétique et thermodynamique pour T =823 K (550°C) sous un potentiel nitrurant 3,65 atm<sup>-1/2</sup>.

### II-5 Résultats de la simulation et discussion :

La résolution des équations de transport de l'azote atomique à la surface du substrat en fer pur a été obtenue à l'aide de la méthode des itérations successives. La détermination des constantes de diffusion dépend donc des paramètres de nitruration gazeuse ( $T$ ,  $t$  et  $K_N$ ) et elle a nécessité un couplage entre les données thermodynamique et cinétique. Le choix du potentiel nitrurant est déterminant pour favoriser une configuration microstructurale au détriment d'une autre au moyen du diagramme de Lehrer actualisé par Maldzinski [5]. Ce diagramme sert d'ailleurs de guide même pour les aciers pour fixer un potentiel approprié en fonction de la température.

La figure 2 décrit l'évolution parabolique de l'épaisseur en fonction de la distance à partir de la surface pour les conditions suivantes :  $T=560^\circ\text{C}$  et  $K_N=1 \text{ atm}^{-0.5}$ .

Ces deux paramètres permettent la formation d'une couche unique composée de nitrure de fer  $\gamma'$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$ .

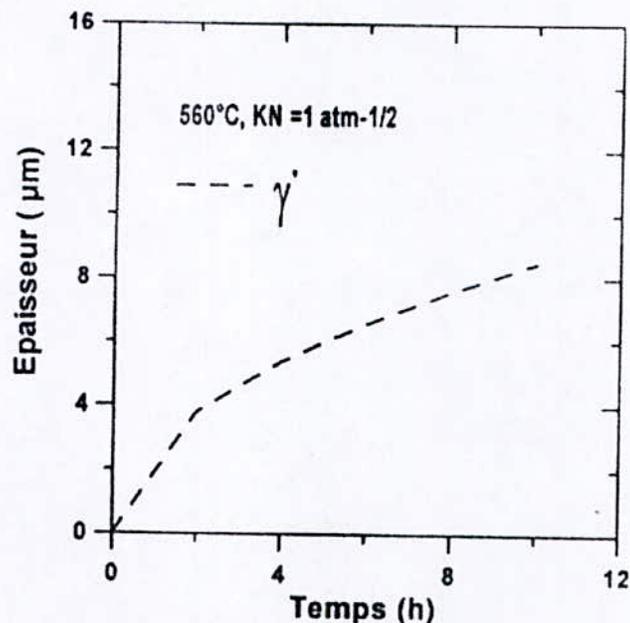


Figure 2 : évolution de l'épaisseur de la monocouche  $\gamma'$  en fonction du temps sur un substrat en fer pur

La cinétique de diffusion suit une loi parabolique, qui montre que le transfert de l'azote atomique est régi par un phénomène thermiquement activé.

La figure 3 permet de suivre l'évolution des de la couche de combinaison qui est biphasée, obtenue pour un potentiel de  $6 \text{ atm}^{-0.5}$  est une température de  $550^\circ\text{C}$  en faisant varier la durée de traitement.

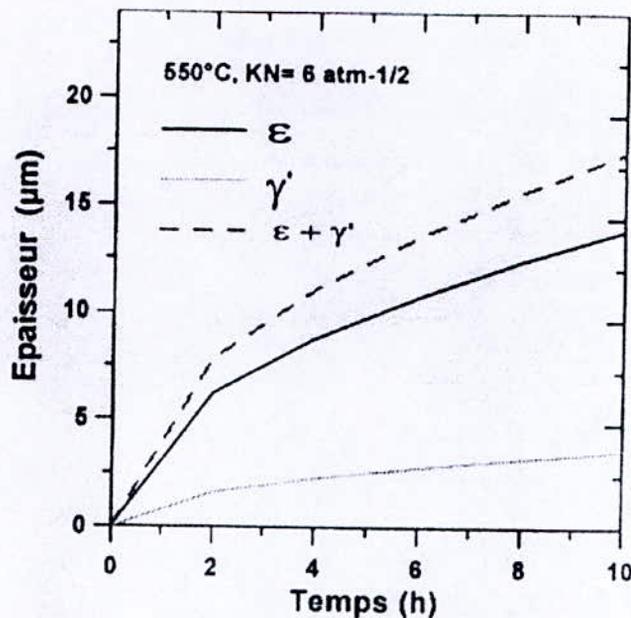


Figure 3 : variation des épaisseurs de la couche de combinaison  $\epsilon + \gamma'$  pour des temps croissants

La cinétique de diffusion à l'état solide est accélérée en augmentant le pouvoir nitrurant en comparaison avec la courbe précédente (voir fig.3). Résultat qui peut être expliqué par la saturation de la surface par des atomes d'azote qui diffusent dans les sites interstitiels des réseaux cristallins des nitrures de fer. La matrice est d'abord saturée par l'élément azote, et quand la solubilité maximale de cet élément est atteinte dans la ferrite, il y a apparition d'une couche formée par le nitrure  $\gamma'$  et vient ensuite, la couche extérieure plus riche en azote, composée du nitrure  $\epsilon$  de structure hexagonale.

Un choix optimal du couple  $(T, K_N)$  conduit à une économie du gaz ammoniac à une température proche de  $570^\circ\text{C}$ , seuil maximum de la température qui favorise plus le processus diffusionnel de l'azote atomique.

La figure4 représente le profil de diffusion de l'azote à l'intérieur de chaque domaine d'existence des nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$  pour un temps de 2 heures à un potentiel nitrurant  $6 \text{ atm}^{-0.5}$ . Nous remarquons que les profils sont linéaires et décroissants, ce qui démontre que le flux de diffusion diminue progressivement le long de la couche nitrurée jusqu'à s'annuler au niveau du substrat.

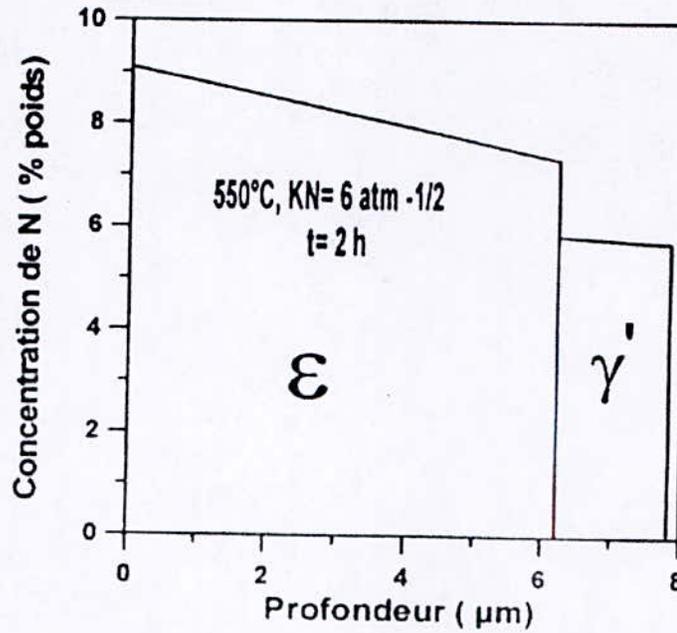


Figure4 : profil de concentration de l'azote en profondeur obtenu pour  $t=2h$

La figure5 regroupe l'évolution des constantes de diffusion au niveau de chaque interface des phases en dépendance de la température, pour un potentiel nitrurant fixe de valeur  $6 \text{ atm}^{-0.5}$ . Ce dernier est favorable à l'apparition d'une configuration de nature biphasée ( $\epsilon + \gamma'$ ). Cette variation suit une courbe de tendance exponentielle selon la température.

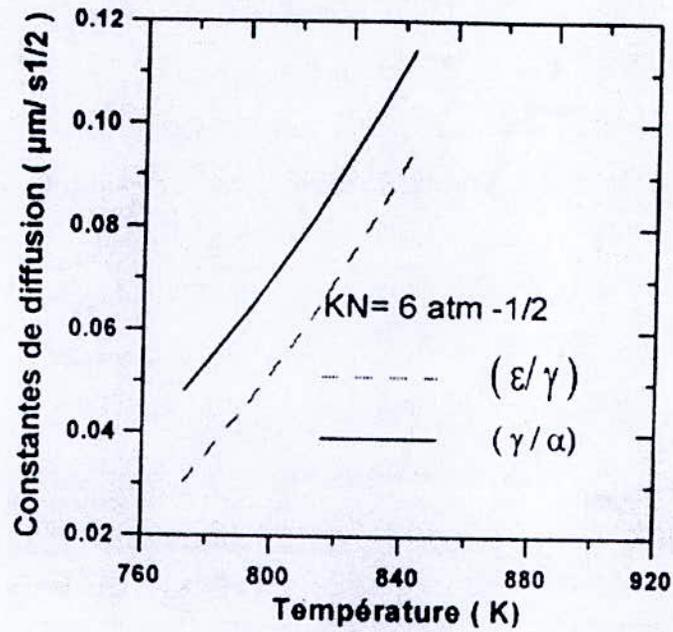


Figure 5 : variation des constantes cinétiques en fonction de la température pour  $K_N = 6 \text{ atm}^{-1/2}$

La variation de la constante de diffusion de l'interface  $\gamma'/\alpha$  est décrite en fonction du potentiel nitrurant dans la figure 6

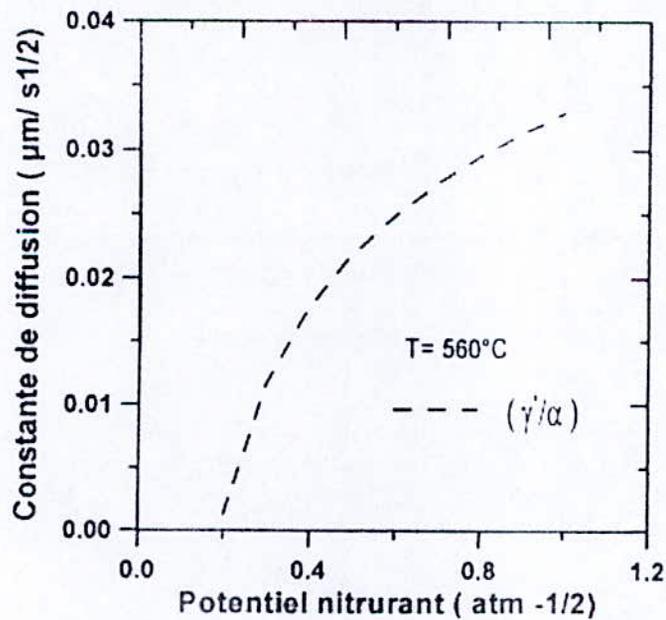


Figure 6 : évolution de la constante de diffusion en fonction du potentiel nitrurant pour  $T=560^\circ\text{C}$

Nous constatons que pour une constante cinétique nulle, nous pouvons connaître le seuil de la valeur du potentiel au-dessous de laquelle il y a absence de formation du nitrure  $\gamma'$ . La tendance de la courbe reste tout de même parabolique.

La figure7 décrit la dépendance entre les constantes de diffusion et le potentiel nitrurant imposé par l'atmosphère nitrurante, pour une température de 570°C. Cette variation suit une loi type parabolique et le potentiel nitrurant de manière significative de la concentration superficielle en azote.

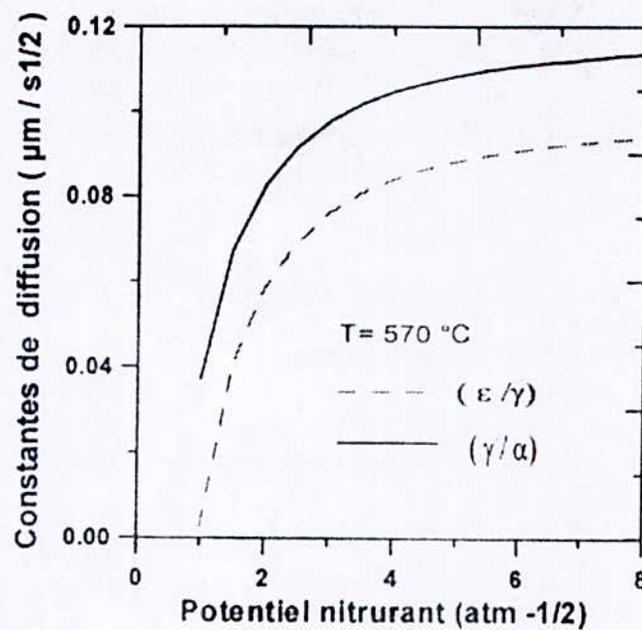


Figure7 : évolution des constantes cinétiques en fonction du potentiel nitrurant pour T=570°C

L'augmentation du potentiel nitrurant accroît la cinétique de diffusion due à un transfert de matière important à l'interface (gaz/couche de combinaison) après que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

La figure8 rassemble une combinaison de valeurs du couple (température – potentiel nitrurant) pour l'obtention d'une même épaisseur de  $17\mu\text{m}$  pour un temps de 20heures. Cette dépendance montre qu'on peut choisir une température de traitement plus élevée pour une consommation moindre du gaz ammoniac.

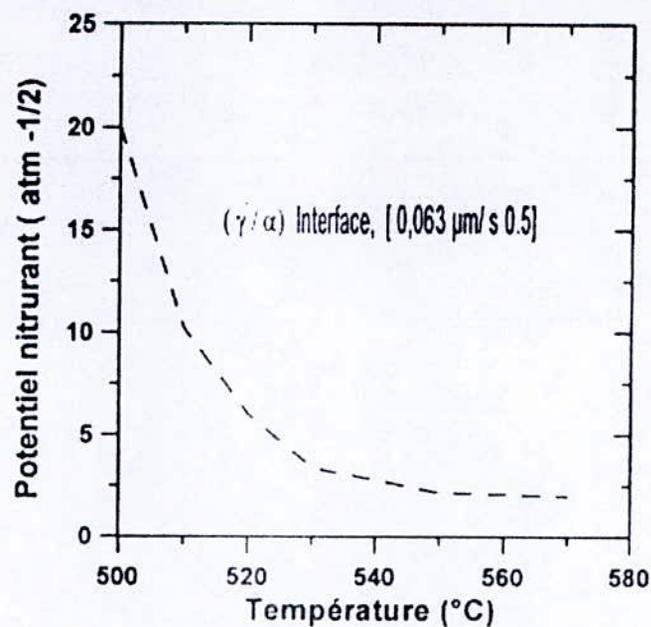


Figure8 : variation du potentiel nitrurant en fonction de la température

Les figures ci-dessous (9-28) représentent l'évolution des épaisseurs des couches nitrurées en fonction du temps de traitement pour une température et un potentiel nitrurant fixes.

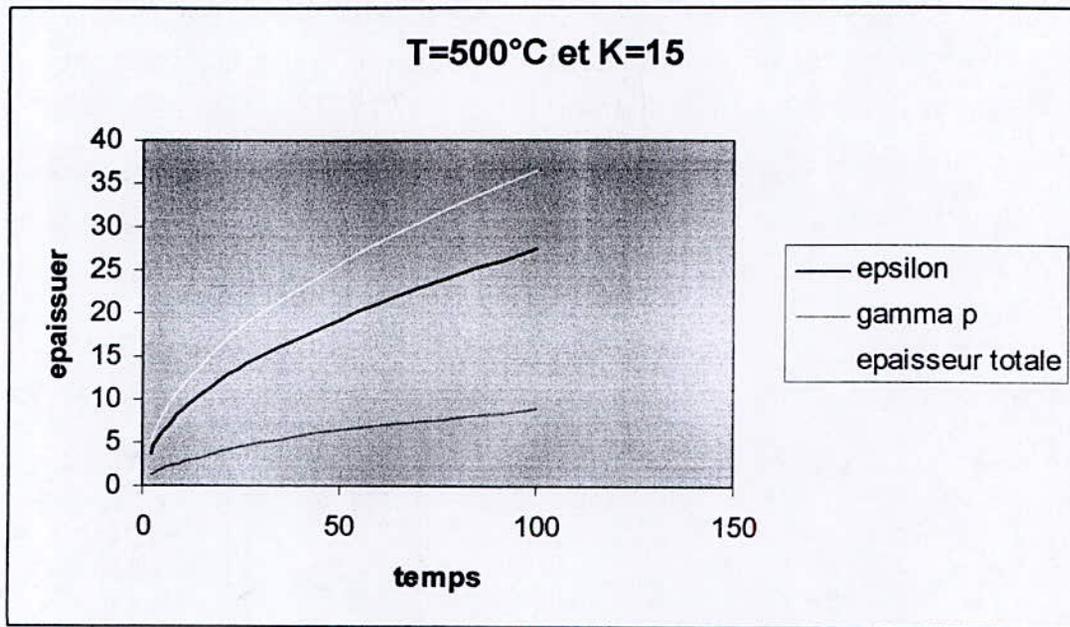


Fig9 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 500°C et  $K= 15 \text{ atm}^{-1/2}$

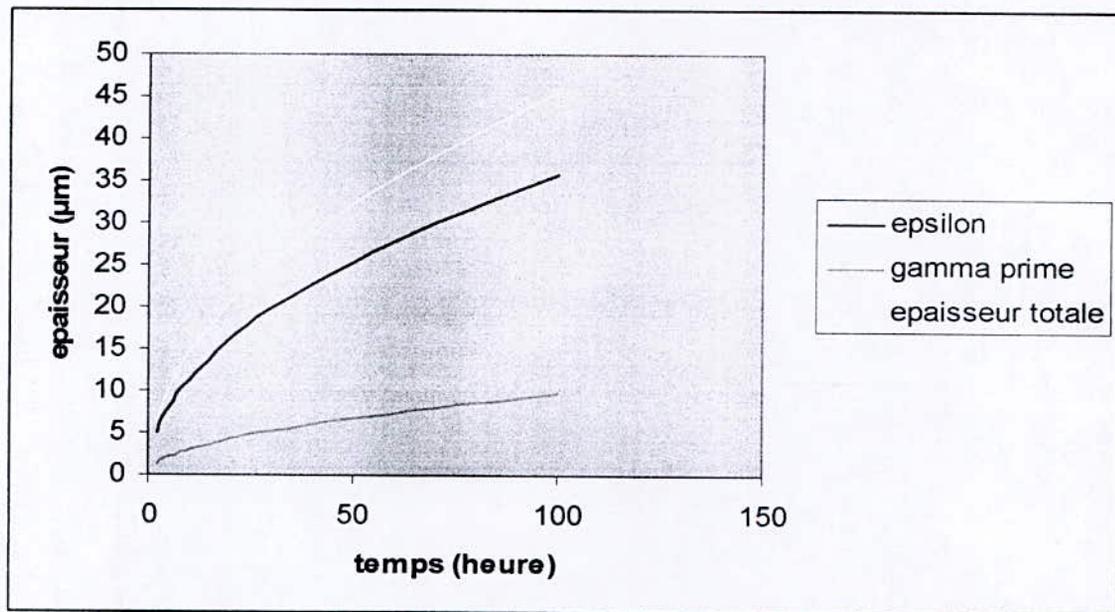


Fig10 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 520°C et  $K= 15 \text{ atm}^{-1/2}$

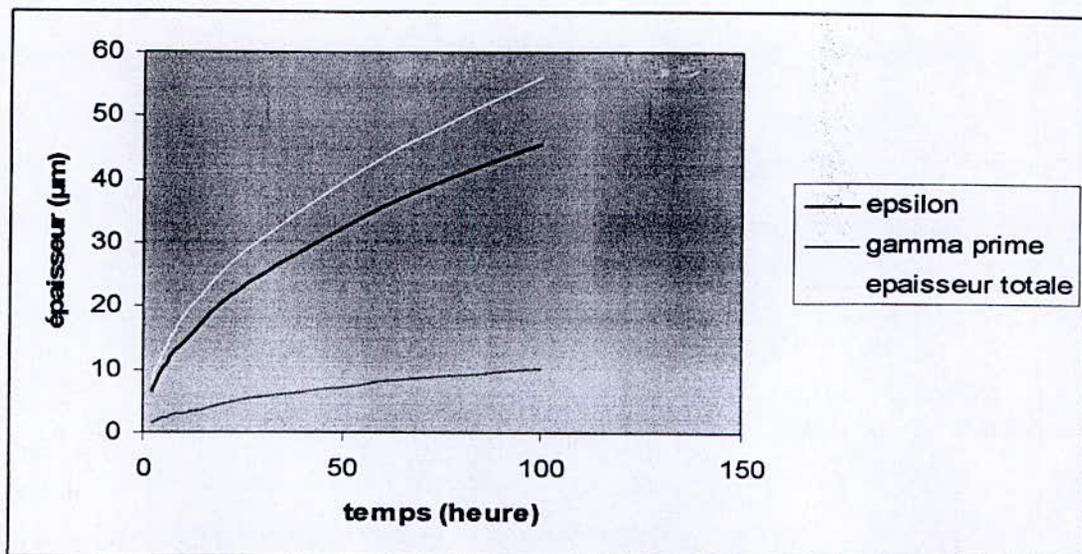


Fig11 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 540°C et  $K=15 \text{ atm}^{-1/2}$

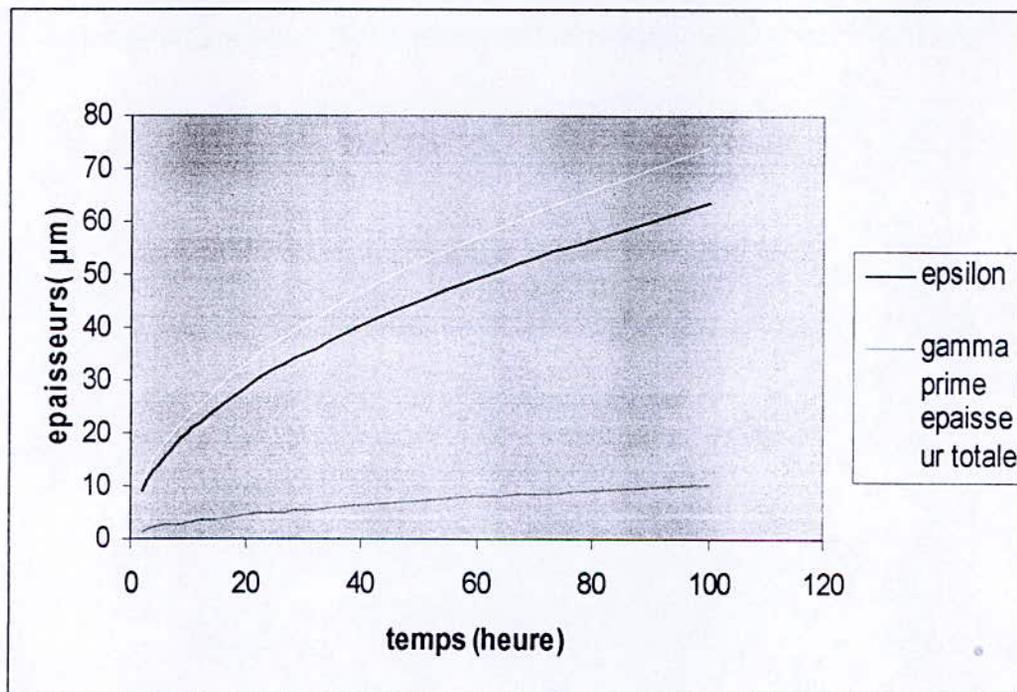


Fig12 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 560°C et  $K=30 \text{ atm}^{-1/2}$

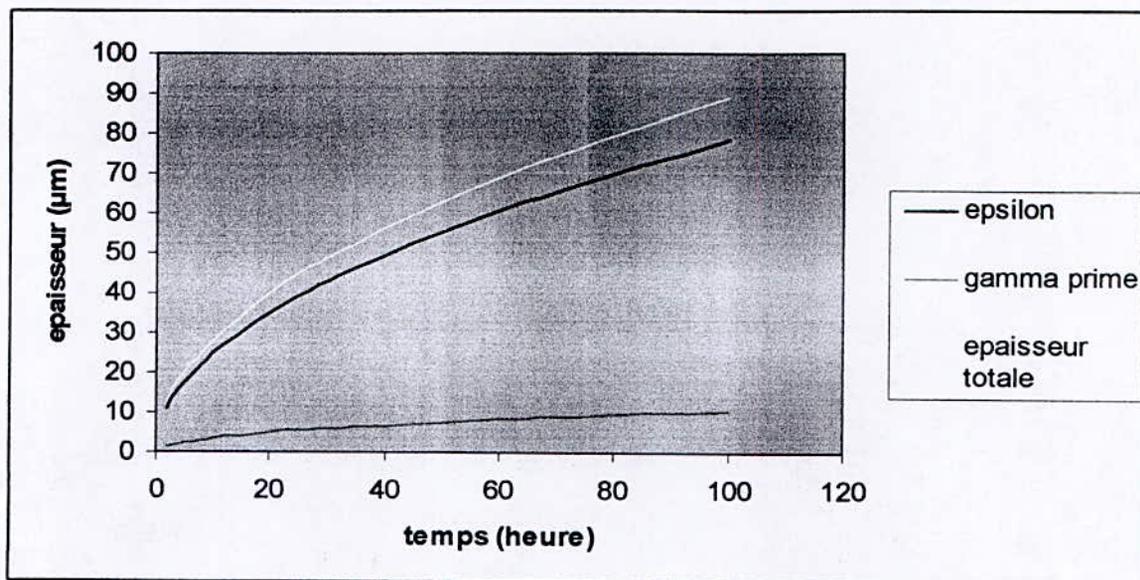


Fig13 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 580°C et  $K=30 \text{ atm}^{-1/2}$

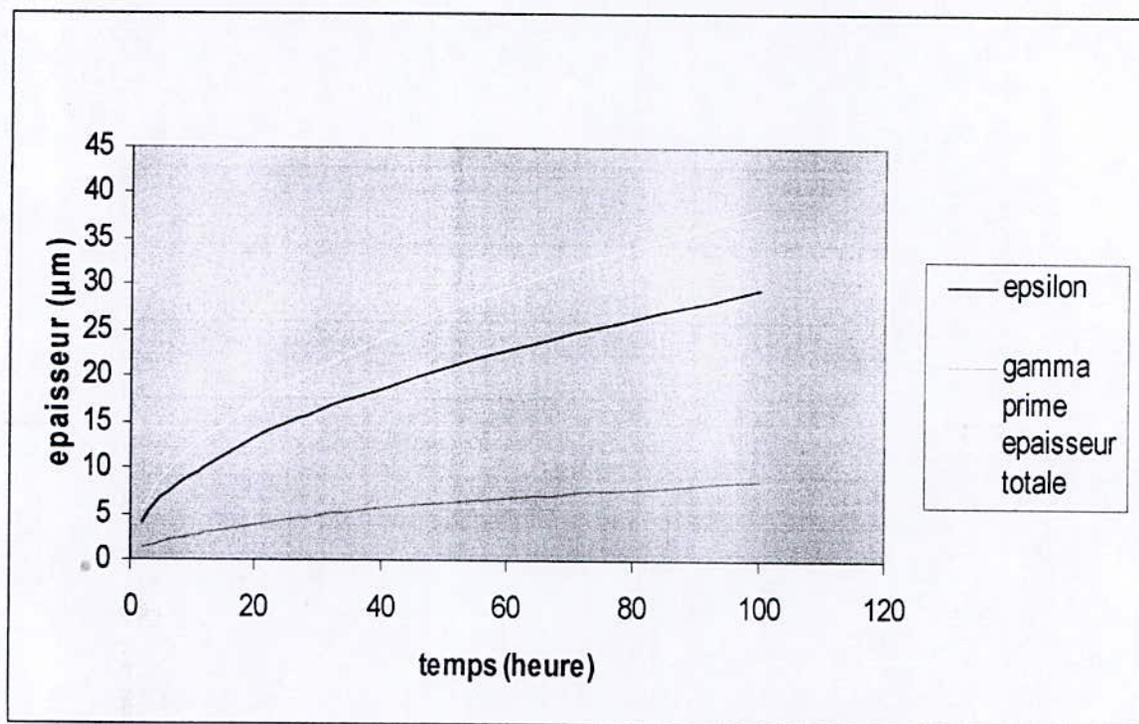


Fig14 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 500°C et  $K=20 \text{ atm}^{-1/2}$

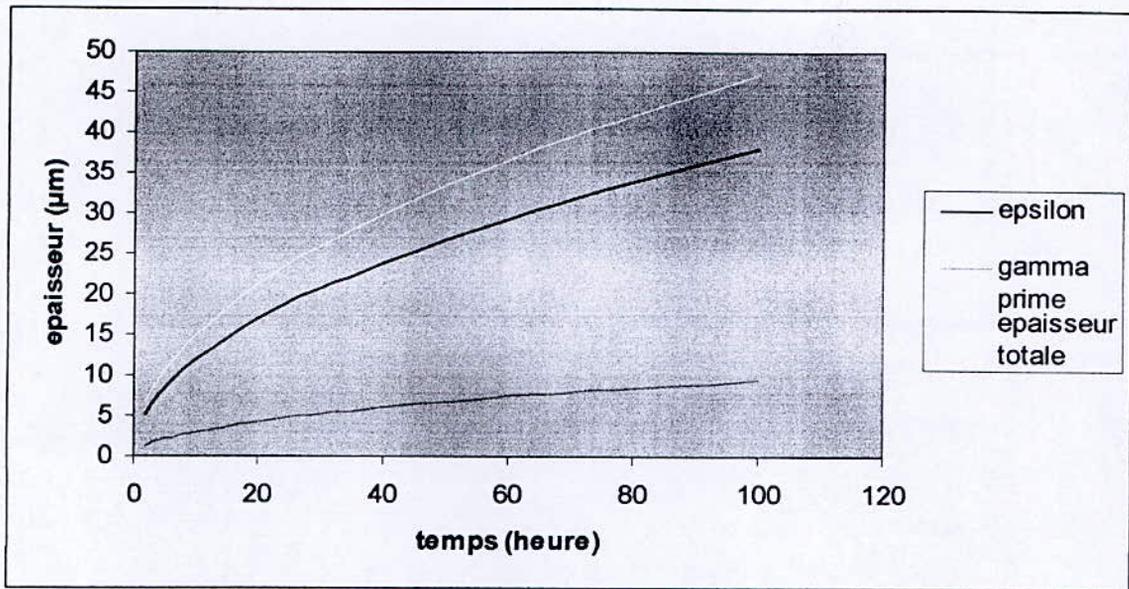


Fig15 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 520°C et  $K=20 \text{ atm}^{-1/2}$

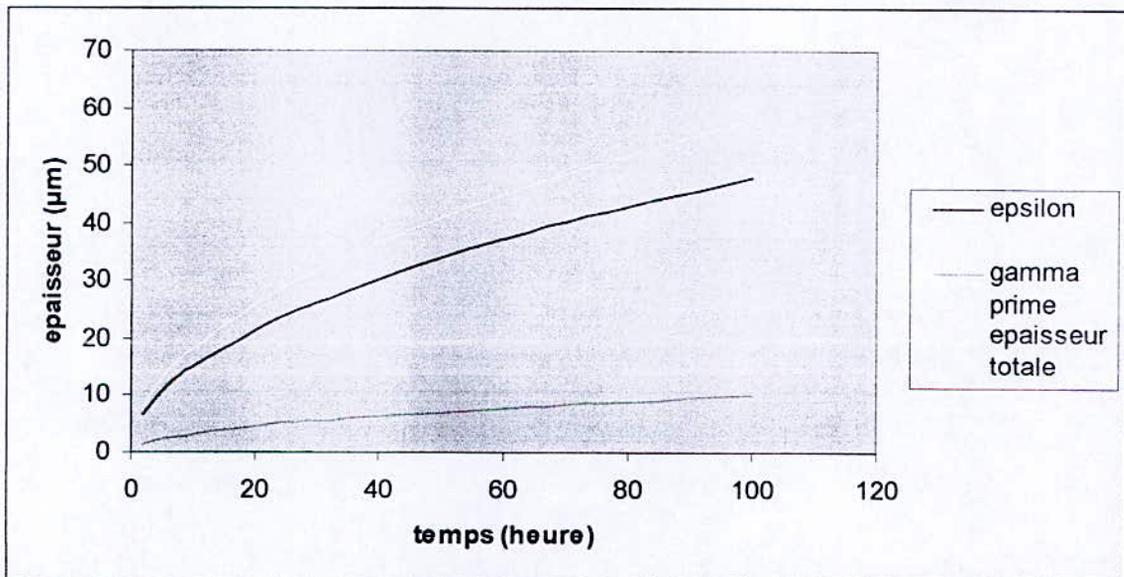


Fig16 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 540C et  $K=20 \text{ atm}^{-1/2}$

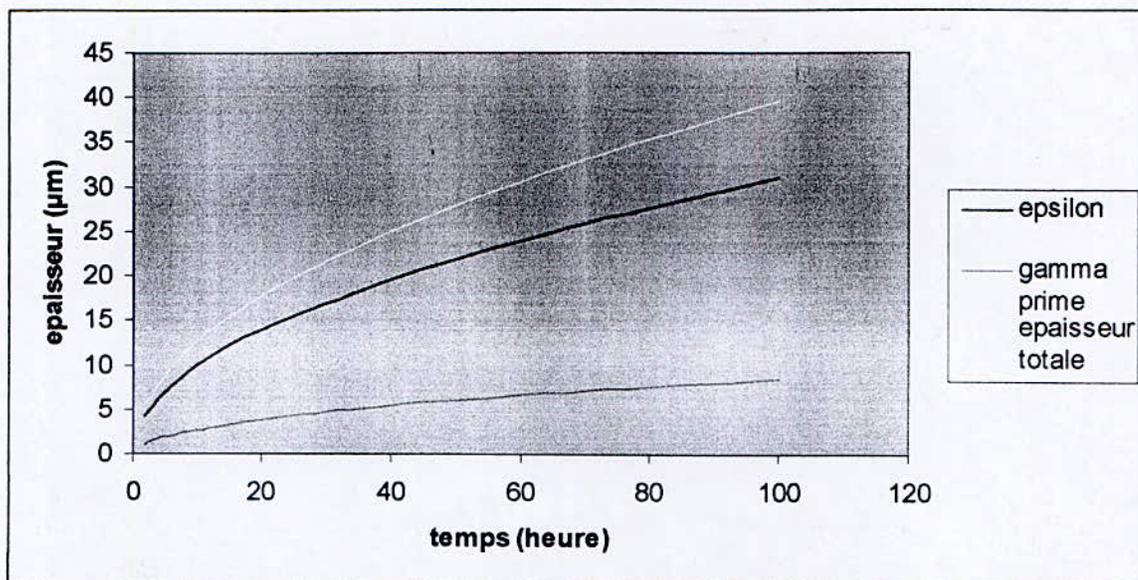


Fig17 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 500 et  $K=25 \text{ atm}^{-1/2}$

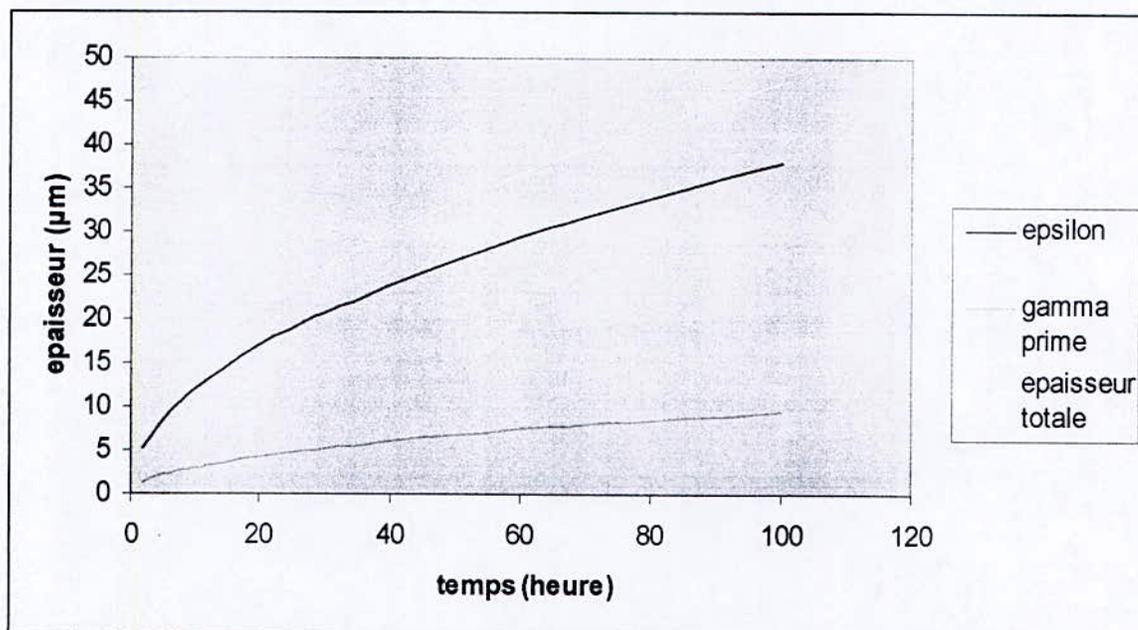
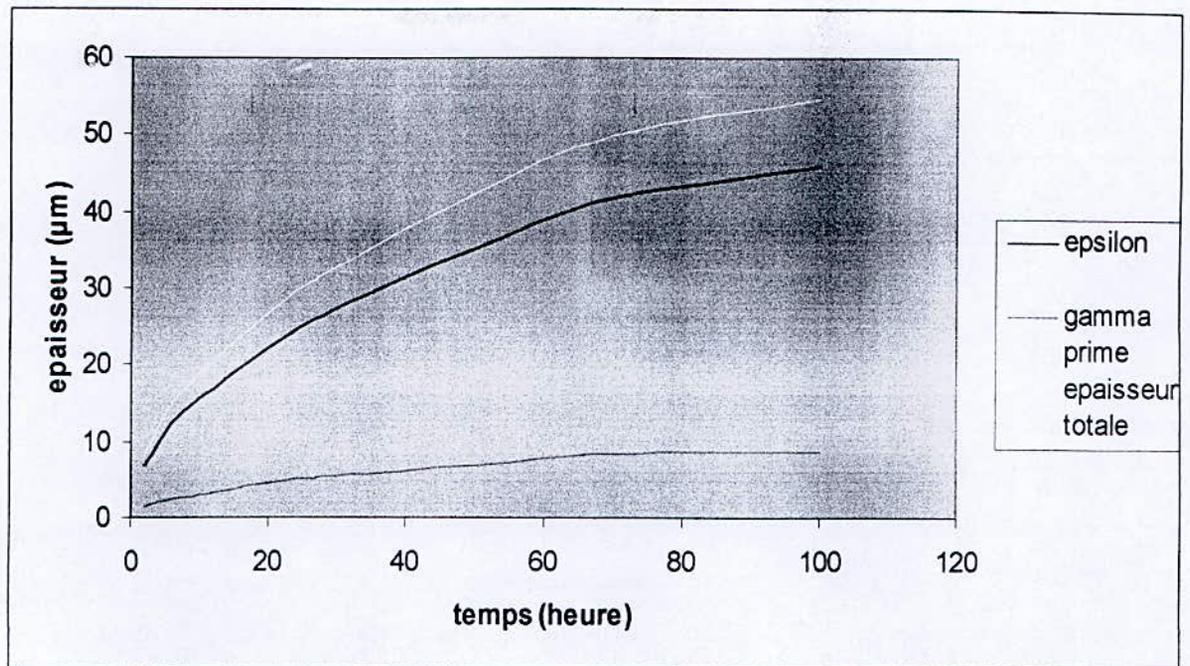
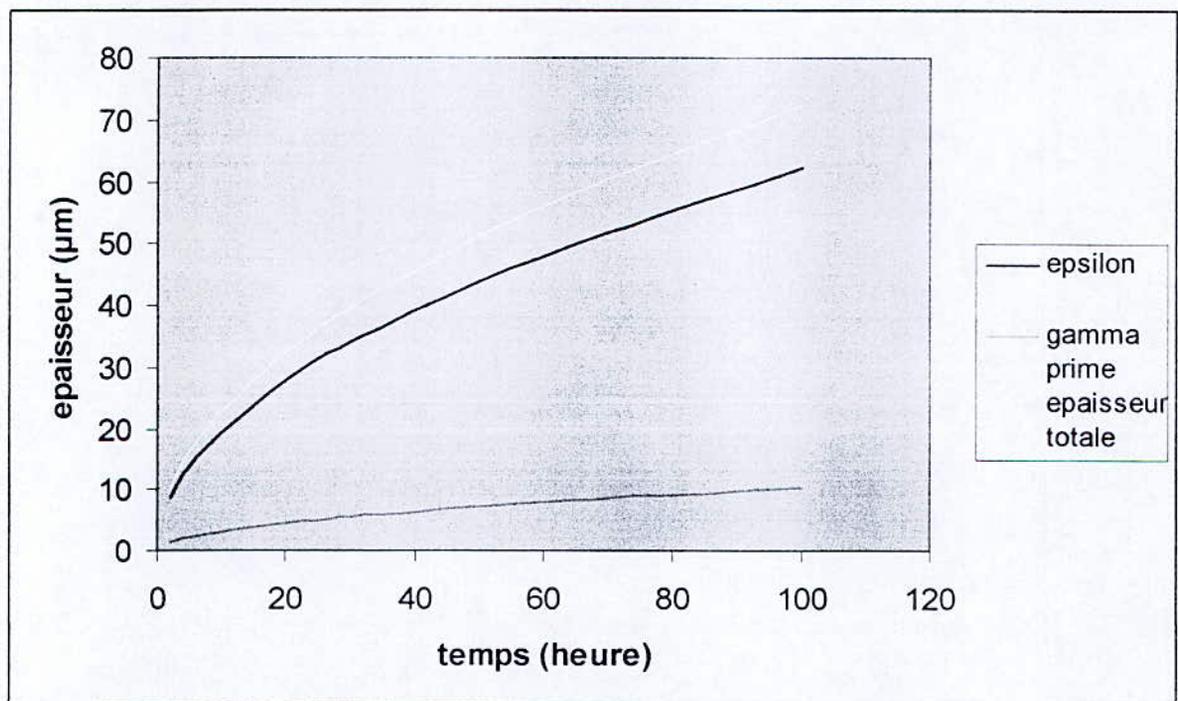


Fig18 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 520 et  $K=25 \text{ atm}^{-1/2}$

Fig19 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à  $540\text{ K}$  et  $K=25\text{ atm}^{-1/2}$ Fig20 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à  $560\text{ °C}$  et  $K=25\text{ atm}^{-1/2}$

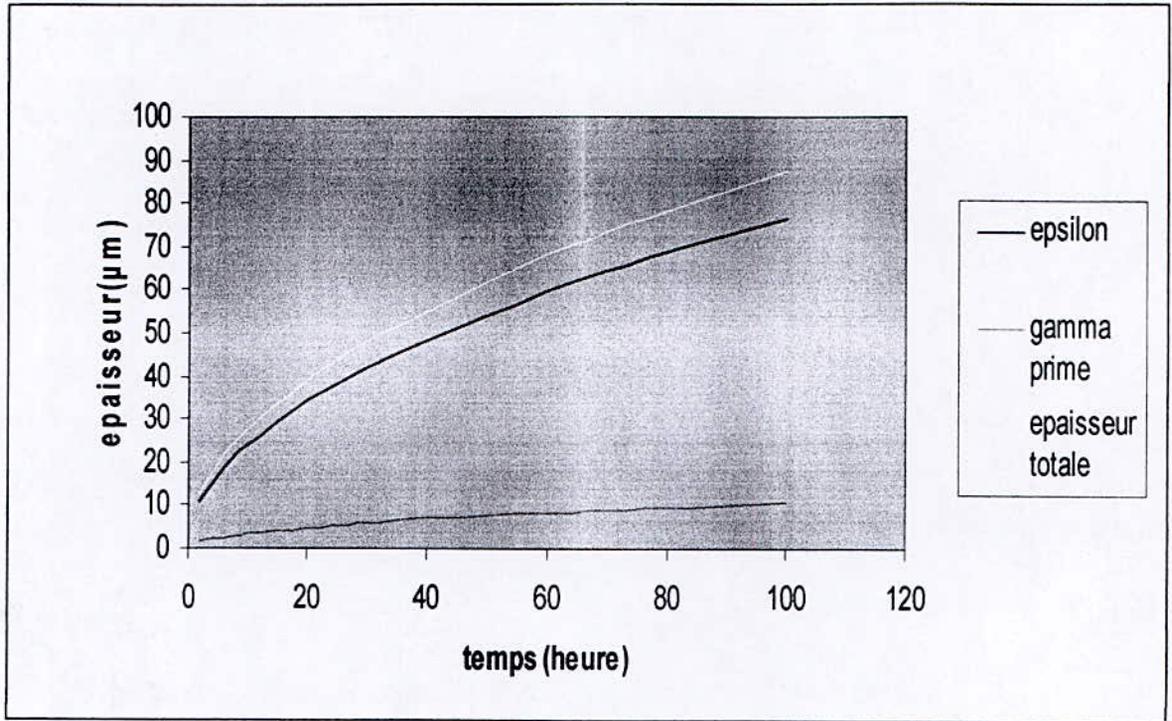


Fig21 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 580°C et  $K=25 \text{ atm}^{-1/2}$

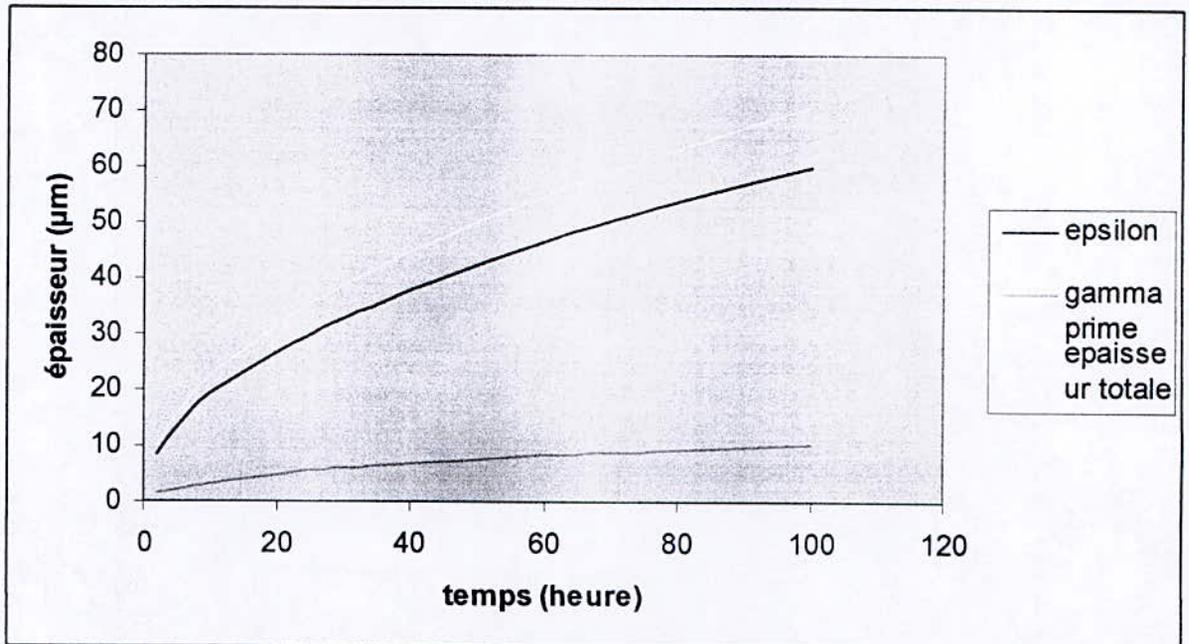


Fig22 :Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 560°C et  $K=20 \text{ atm}^{-1/2}$

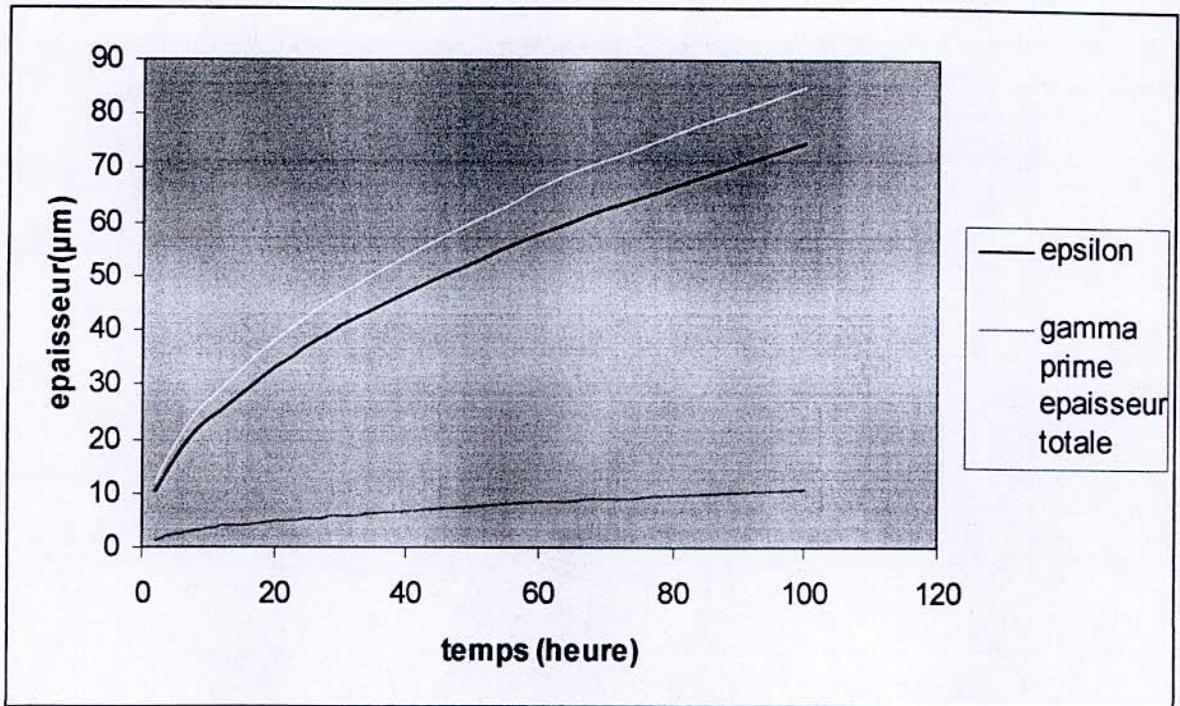


Fig 23 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 580°C et  $K=20 \text{ atm}^{-1/2}$

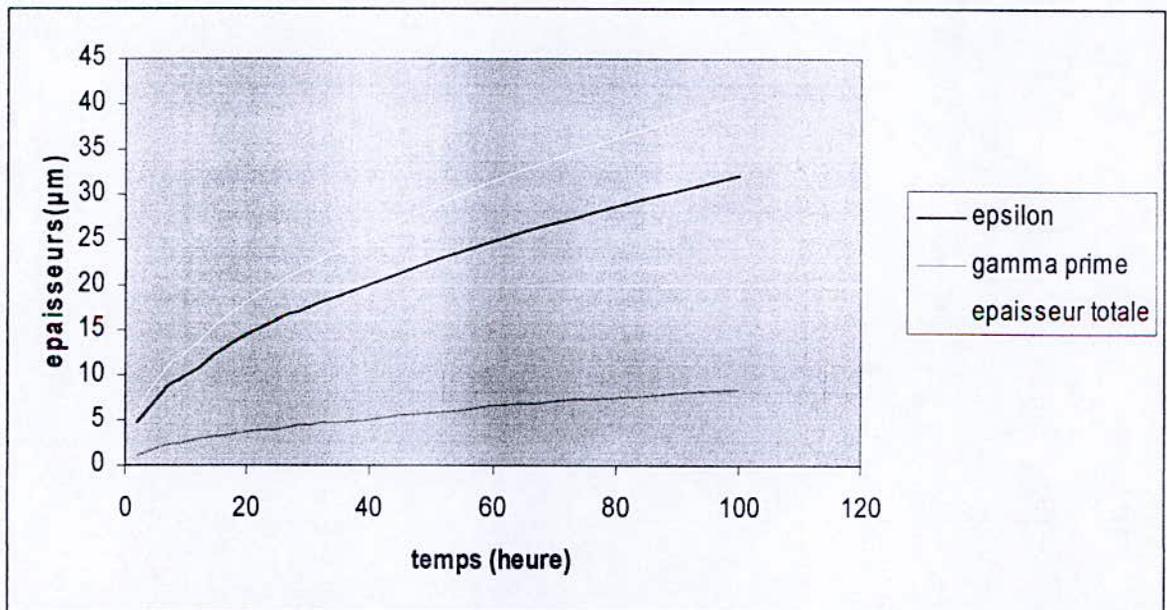


Fig24 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 500°C et  $K=30 \text{ atm}^{-1/2}$

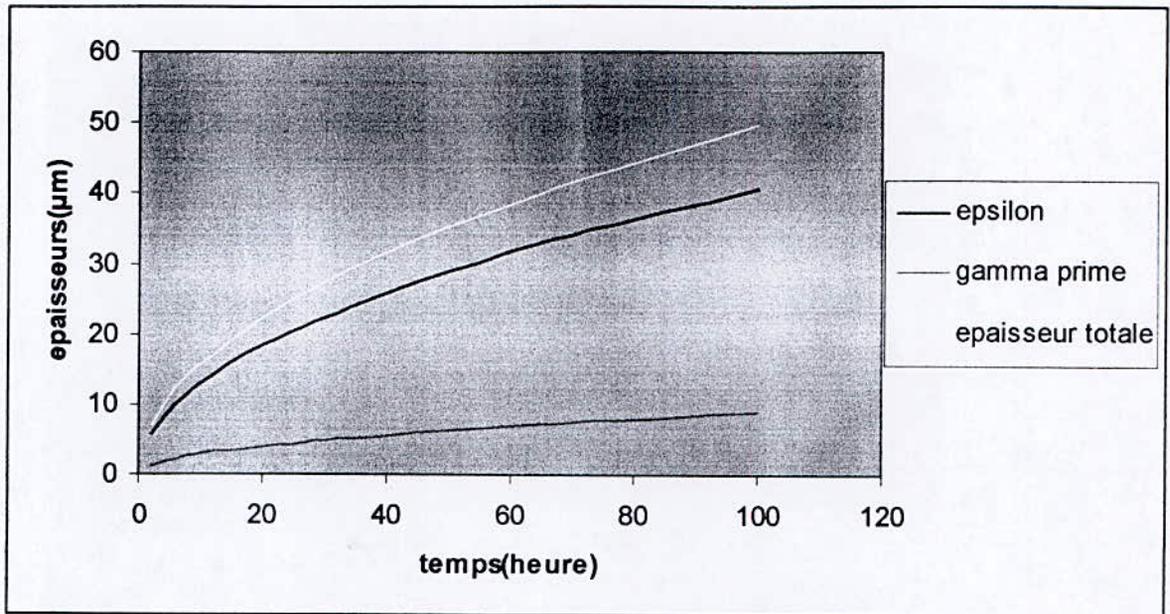


Fig25 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 520°C et  $K=30 \text{ atm}^{-1/2}$

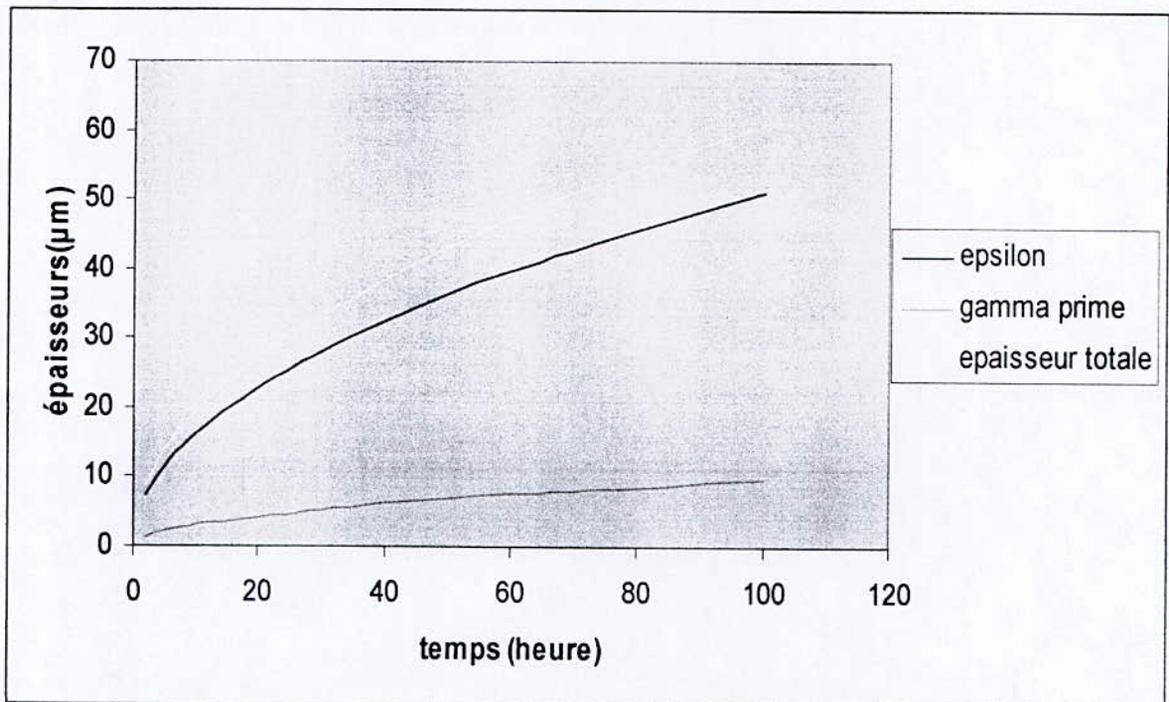
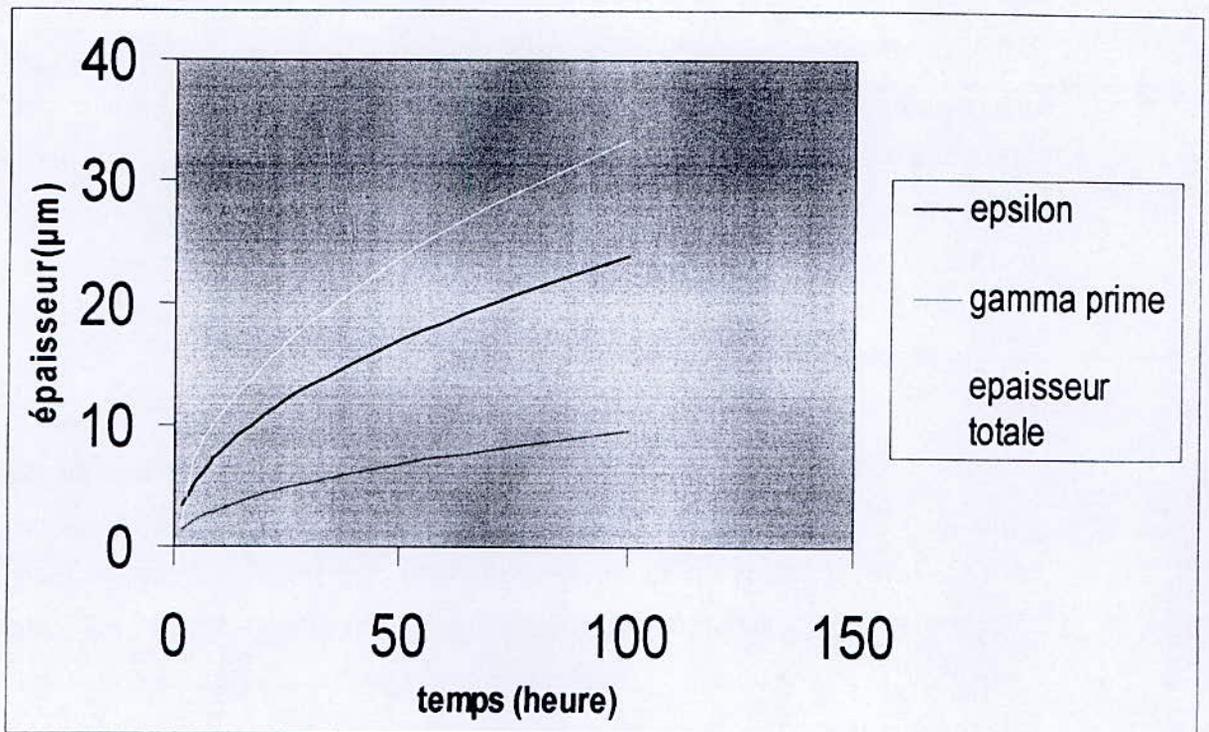
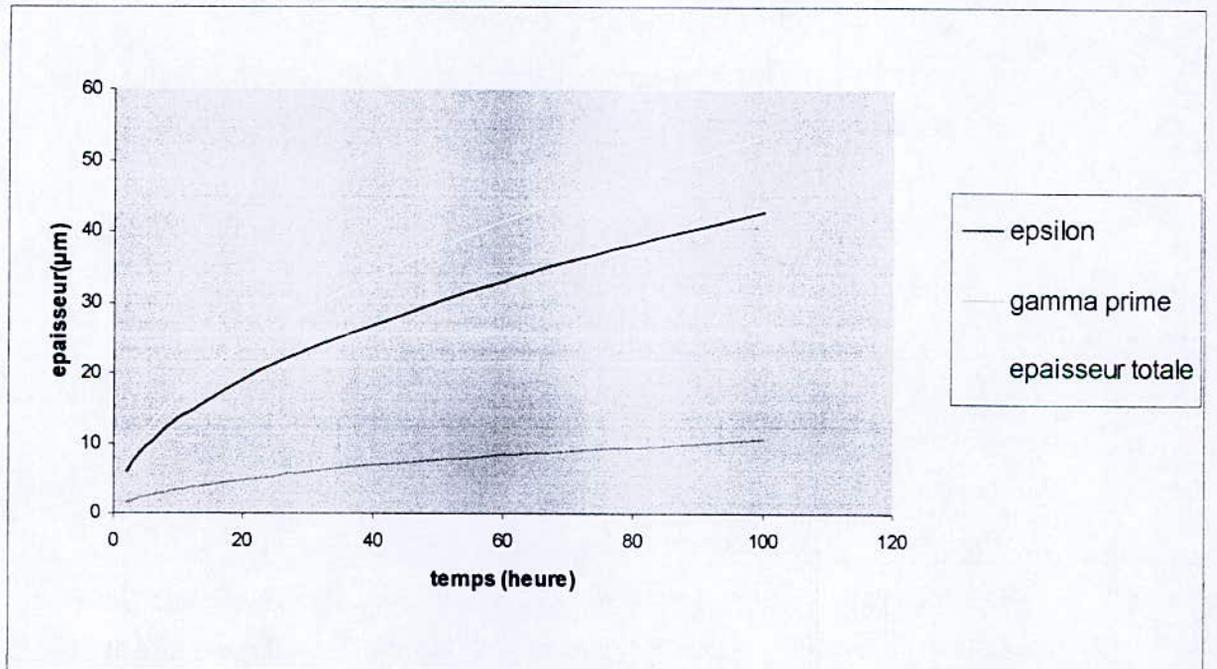


Fig26 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à 540°C et  $K=30 \text{ atm}^{-1/2}$

Fig27 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à  $500^\circ\text{C}$  et  $K=10 \text{ atm}^{-1/2}$ Fig28 : Evolution des épaisseurs en fonction du temps à  $540^\circ\text{C}$  et  $K=10 \text{ atm}^{-1/2}$

**Interprétation des résultats :**

Les traitements de nitruration mettent en jeu plusieurs phénomènes : le durcissement structurale, la précipitation des différents nitrures et genèse des contraintes résiduelles.

L'ensemble de ces phénomènes est gouverné par la cinétique de croissance des couches nitrurées ainsi que par le phénomène de diffusion. Il faut savoir que la quantité d'azote qui diffuse, sa vitesse de transfert et la nature des phases dépendent directement des équilibres thermodynamiques.

La modélisation de la croissance des couches nitrurées est un outil performant puisque il permet de comprendre l'influence des précipités sur la cinétique de diffusion, même si dans nos calculs, on suppose que les coefficients de diffusion sont constants et le système étudié en conformité avec les diagrammes d'équilibres, notre modèle s'intéresse donc aux couches nitrurées et aux interfaces développées selon l'activité de l'azote imposée à la surface et en fonction du traitement de nitruration. Les simplifications prises dans notre modèle a savoir :

- Toutes les interfaces sont planes et parallèles à la surface,
- La matrice ferritique est semi infini,
- La surface du fer est en équilibre avec le milieu de nitruration qui donne une activité constante de l'azote et donc une loi de comportement parabolique,
- Le volume partiel est le même pour toutes les phases,
- On ne prend pas en considération l'effet de porosité par effet Kirkendal et la formation de phases aux joints de grains,

L'évolution des épaisseurs en fonction du temps de traitement donne des droites passant par l'origine, mais le régime de croissance des couches est parabolique. Ce qui démontre que les équilibres aux interfaces  $\epsilon / \gamma'$  et  $\gamma' / \alpha$  sont établis et que la cinétique de croissance est bien contrôlée par la diffusion.

De plus, une partie de la quantité d'azote qui diffuse dans l'échantillon se met en insertion dans la maille cristalline et l'autre partie forme des nitrures qui précipitent dans la matrice ferritique. Ce qui conduit à un gonflement de l'échantillon d'où un gain de masse et conduit à une évolution parabolique.

D'un autre coté, nous pouvons dire que la cinétique de croissance des couches nitrurées est d'un intérêt capital, du fait les propriétés mécaniques importantes que présente ces couches. Cette croissance des couches des nitrures est un phénomène contrôlé par la cinétique de diffusion de l'azote dans le fer pur qui est thermiquement activé.

On remarque de plus, que la vitesse d'avancement de l'interface  $\gamma'/\alpha$  est supérieure à la vitesse de l'avancement de l'interface  $\epsilon/\gamma'$ , mais les deux vitesses augmentent en fonction de la température de traitement.

De plus, la concentration superficielle en azote joue un rôle important dans la cinétique de croissance des nitrures epsilon ( $\epsilon$ ) et gamma prime ( $\gamma'$ ). On remarque aussi que  $K\epsilon$  augmente et  $K\gamma'$  diminue avec la concentration superficielle de l'azote. La tendance à la formation des nitrures  $\epsilon$  est plus stable que les nitrures  $\gamma'$  à des valeurs de concentration superficielle en azote constantes.

Il faut savoir que la connaissance des flux superficiels en azote, pour avoir les conditions aux limites, ce qui veut dire qu'il faut connaître la cinétique de réaction des gaz et l'interaction entre le métal et l'ammoniac. En effet, le potentiel nitrurant est un paramètre important du processus utilisé en industrie pour l'optimisation du processus.

## CONCLUSION GENERALE

A travers cette étude, nous avons montré l'influence du potentiel nitrurant sur la cinétique de croissance des couches nitrurées par l'application d'un modèle de diffusion basé sur les lois de Fick. Cette approche diffusionnelle permet d'optimiser les paramètres de nitruration à travers une analyse des constantes cinétiques de diffusion.

Il est alors possible de développer des configurations des couches biphasées par le contrôle du potentiel nitrurant.

Un choix optimal du couple (potentiel – température) peut être fait, dans une optique industrielle, afin de minimiser la consommation du gaz ammoniac par l'obtention de certaines épaisseurs des couches nitrurées qui garantissent de meilleurs propriétés de surface.

La croissance des couches nitrurées est fonction de la concentration superficielle de l'azote, et influe sur les proportions des nitrures  $\epsilon$  et  $\gamma'$ .

La loi de croissance des couches est parabolique ainsi que la cinétique de croissance des couches nitrurées est régie par la diffusion.

## Références bibliographiques

### Références bibliographiques

- [1] **Groupe de travail CETIM. Projet de norme NFA 02 051** « les traitements de nitruration et nitrocarburation des pièces mécaniques et outillage en acier » .journée ATTT-OTUA. CETION.mitruration des outillages + forge à chaud.  
Ed CETIM 07/02/1991
- [2]- **J. BARRALIS – G. NAEDER**  
<< Précis de métallurgie, >> 5<sup>ème</sup> édition.
- [3] – **G.de SMET**  
« Pratique des traitements thermique des métaux industriel >>  
7 eme edition, DUNOD 1972
- [4] – **D.GHIGLIONE, C.LEROUY; C.TOURNIER**  
<< Pratique des traitements thermochimiques, nitruration, nitrocarburation et Dérivé >. Technique de l'ingénieur MD 1/ M1227, (1996).
- [5] - **L. MALDZINSKI, Ph. D. THESIS, TECHNICAL University of Poznan** (In Polish), (1989).
- [6] - **L. MALDZINSKI, Z. PRZYLECKI and J. KUNZE, Steel Res., Vol.57,** (1986), pp.645-649
- [7] – **A. ROOS, B.DELLET .**  
<< Précis de métallurgie appliquée >>. Troisième EDD Lavoisier, 1964.
- [8]- **N.E.BENARBIA**  
« Optimisation des paramètres de nitruration : influence des éléments d'addition, modélisation et calcul thermodynamique ».Thèse de magister,E.N.P 1998
- [9] – **L. LAINER.**  
« Rapport technique 1 / 1999 >> Rapport Ovako steel Suède
- [10] – **N- HAMED I**  
<< Contribution à l'étude de nitruration des Aciers allies au Cr-Mo- V, comportement, microstructure, propriétés mécaniques. >> Thèse de magistère, E.N.P2002.
- [11] – **M. HABEK**  
<< Détermination des phase présents dans le cas des binaires nitrures Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-V par le calcul thermodynamique ».PFE juin 2002,E.N.P.
- [12] – **P. PASCAL.**  
<< Nouveau traités de chimie minérale » ; TOM XVII, fascicule I.1967.
- [13] **K.H. JACK, Proc. Roy. Soc. London Ser. A 208,** (1951), p.200

## Références bibliographiques

**[14] – M.S. AISSAT .**

« Contribution à l'étude de la nitruration des alliages binaires synthétiques Fe-Cr, Fe-Mo et Fe-V. et modélisation de la croissance des couches nitrurées et de la stabilité thermodynamique des phases ». Thèse de magistère, E.N.P

**[15]- J.BARRALIS, L.CASTEX, J.C.CHAIZ**

« Influence des conditions de traitements sur la distribution des phases et contraintes résiduelles dans les couches nitrurées ». Mémoire et Revue de Métallurgie.

**[16] – J. N. LECQUET**

« Caractérisation métallographique et mécanique des couches nitrurées  
Relation microstructure comportement mécanique » Thèse de doctorat E.N.S.A.M  
centre d'AIX EN PROVINCE.

**[17] – A.STORK, GRIVELLOT**

« Génie des procédés ». Technique de documentation, Lavoisier 1993.

**[18] – P.PAPON, G.LEBLOND**

« Thermodynamique des états de la matière ». Paris, Hermann 1990

**[19] – Y.ADDA, J.M.DUPOUY, J.PHILIBERT, Y.QUERE**

« Élément de métallurgie physique, T4 : diffusion transformation ». I.N.S.T.N 1990

**[20] – M.FEDIT**

« Thermodynamique et optimisation énergétique des systèmes et procédés ». Lavoisier 1987

**[21] – R.KILLING**

« Thermodynamique générale et application ».

**[22] – M.E.DJAGHLAL.**

« Etude des phénomènes de diffusion, précipitation et évaluations thermodynamique des phases formées lors de la nitruration gazeuse des alliages binaires synthétiques et des aciers Cr-Mo-V ». these de doctorat d'état, E .N.P

**[23] – Y.ADDA, J.PHILIBERT**

« La diffusion dans les solides T2 » 1966

**[26] – J.BURKE**

« la cinétique des changements de phase dans les métaux » Masson et compagnie éditeurs 1968

« Optimisation des paramètres de nitruration : influence des éléments d'addition, modélisation et calcul thermodynamique ». Thèse de magister, E.N.P 1998.

Références bibliographiques

**[27]- L.TORCHANE, P.BILGER, MATER.**  
Sci. Forum, Vols.163-165(1994),pp707-712.

**[28]- H.DU, J.AGREN,**  
Metall.Mater.Trans A, Vol.27A (1995), pp1073-1080

**[29]- M.A.J.SOMERS, E.J. MITTEMEIJER**  
Metall. Mater. Trans .A, Vol.26A (1995), pp.57-74

**[30]- E.J.MITTEMEIJER, M.A.J.SOMERS**  
Surf.Eng, Vol.13, N°6, pp.483-497