

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
USTHB

**Faculté de : Génie Mécanique et Génie
des Procédés**



Thèse présentée pour l'obtention du grade de docteur en Génie Mécanique
Spécialité : sciences des matériaux

Présenté par : Mr. KOUBA Ramdhane

**Modélisation numérique de la nitruration
gazeuse des Binaires Fe-M et des aciers
faiblement alliés**

Soutenue publiquement le 28 /02 /2013 devant les membres de jury:

-Mme N. ZAOURAR	Prof. à l' USTHB	Présidente
- M. M. KEDDAM	Prof. à l' USTHB	Directeur de thèse
- M. M. BOUABDALLAH	Prof. à l'ENP	Examineur
- M. M. LARIBI	Prof. à l' ENP	Examineur
- M. R. CHEGROUNE	MCA. à l'USTHB	Examineur
- L. GUERBOUS	MRA. au CRNA	Examineur

Remerciements

*Je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur **Mourad KEDDAM**, Professeur à la Faculté de Génie Mécanique à l'USTHB, pour son encadrement et pour la qualité de son suivi durant la réalisation de l'étude.*

*Je tiens ensuite à remercier le Professeur **Laurent BARRALLIER**, Directeur du laboratoire MECASURF (ENSAM-Aix En Provence) de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires au bon déroulement de mon travail.*

Je tiens à remercier, également toutes l'équipe MECASURF (Chercheurs, thésards et techniciens) pour leur disponibilité durant mon séjour au laboratoire.

*Je voudrais remercier Madame **Naima ZAOURAR**, Professeur à la Faculté de Génie Mécanique à l'USTHB d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.*

*Je tiens à remercier Messieurs **Mabrouk BOUABDALLAH** et **Merzak LARIBI**, Professeurs à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir contribué à ma formation durant mes études de graduation et post-graduation. Je les remercie également d'avoir accepté d'être membres du jury de thèse.*

*Je tiens à remercier, Monsieur **Lakhdar GUERBOUS**, Maître de Recherche au CRNA et Monsieur **Redouane CHEGROUNE** Maître de conférences à La faculté de Génie Mécanique à l'USTHB d'avoir accepté de juger mon travail de thèse.*

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

☞ *Mes défunts parents ;*

☞ *A ma chère femme ;*

☞ *Mes chers enfants ;*

☞ *Ahmad ;*

☞ *Aghiles ;*

➤ *Mes sœurs ;*

➤ *Mes beaux parents (Saïd et Zahia)*

➤ *toute la famille ;*

Résumé

Résumé : La modélisation de la nitruration gazeuse a comme but principal, la description quantitative des différents phénomènes qui se déroulent durant le processus. Pour cet objectif, deux modèles numériques ont été présentés dans le présent travail.

Le premier modèle simule la cinétique de nitruration, pour le cas des binaires Fe-M et d'un acier faiblement allié, en tenant compte de la présence de la couche de combinaison dans la zone nitrurée. Le modèle tient compte à la fois de la diffusion de l'azote dans les trois phases ϵ , γ' et α , la précipitation des nitrures MN dans la zone de diffusion ainsi que le déplacement des interfaces ϵ/γ' et γ'/α . La résolution du problème est basée sur l'utilisation d'une méthode du suivi de front via la technique de différences finies. Le modèle est capable de prédire l'épaisseur des couches nitrurées ainsi que le profil d'azote le long de la profondeur. Les résultats du modèle ont été comparés aux données expérimentales. Une bonne concordance a été observée entre les données expérimentales et les résultats de la simulation.

Le deuxième modèle simule le processus de diffusion-précipitation dans la zone ferritique pour le cas de la nitruration des binaires Fe-M. Le modèle est basé sur une approche CALPHAD. En effet, la diffusion de l'azote dans la zone de combinaison est couplée à la précipitation des nitrures MN via un calcul thermodynamique par le logiciel ThermoCalc. Le modèle permet de prédire le profil d'azote dans la zone de diffusion et également d'expliquer et quantifier le phénomène d'excès d'azote. Le modèle a été validé par rapport aux données expérimentales, relatives aux binaires Fe-V, disponibles dans la littérature.

Abstract : Modeling of gas nitriding has as a main objective to describe quantitatively the different phenomena that occur during the process. For this purpose, two numerical models were presented in this work.

The first model deals with the presence of compound layer in the nitrated zone in the case of binary alloys and a low alloy steel. The model takes into account the nitrogen diffusion through the adjacent phases (ϵ , γ' and α) as well as the displacement of (ϵ/γ') and (γ'/α) interfaces. The precipitation of MN fine nitrides in the diffusion zone has also been taken into account during the modelling. The Numerical solving of problem was carried out using a front tracking method via the finite difference technique. The model is able to predict the growth of the nitrated layers and also the nitrogen depth profile. The numerical results have been compared to the experimental data. A Good agreement was observed between the experimental data and the simulation results.

The second model deals with the diffusion-precipitation process within the diffusion zone during the gas nitriding of Fe-M binary alloys. The model is based on the CALPHAD approach where the MN precipitation is taken into the modelling via the thermodynamic calculation by ThermoCalc software. The suggested model allowed the prediction of the nitrogen profiles, and also predicts and explains the nitrogen excess phenomenon. The theoretical results of the model have been compared to the experimental data given in the literature. A good agreement was then noticed between the experimental data and the numerical results in the case of Fe-V binary alloys.

ملخص:

تمثيل النتردة الغازية تهدف الى الدراسة الكمية لعدة ظواهر المتعلقة بها .

من اجل ذلك ، قدمنا نموذجان في هذه الدراسة النموذج الاول اخذ بالحسبان الطبقة المركبة في الناحية المركبة للسائل الثنائية و الفولاذ . هذا النموذج يتطرق الى دراسة انتشار الازوت عبر الاطوار (α ، ϵ ، γ') و كذلك انتقال حدود الاطوار .

ان ترسب النتريدات من نوع MN في الناحية المنتردة قد اخذ بالحسبان اثناء التمثيل الرياضي . الحل العددي للمسألة قد تم باستعمال طريقة الفوارق المنتهية. مكننا النموذج من تنبؤ تطور الطبقات المنتردة و كذلك شكل تركيز الازوت . قد تمت المقارنة بين النتائج التجريبية و النتائج الحسابية و قد وجد توافق بينهما .

النموذج الثاني تعلق بظاهرة (ترسب - الانتشار) في الناحية الانتشارية اثناء النتردة الغازية للسبائك Fe-M . هذا النموذج يركز على طريقة "Calphad" بأخذ بعين الاعتبار ظاهرة الترسيب باستعمال البرنامج "Thermocalc" . هذا النموذج مكننا من تنبؤ شكل تركيز الازوت و شرح ظاهرة " زيادة الازوت " أجريت مقارنة بين النتائج النظرية و النتائج التجريبية الواردة من المراجع . توافق حسن قد لوحظ بين تلك النتائج في حالة المسائل الثنائية "Fe-2%V".

Sommaire

Introduction générale	2
Chapitre I : Généralités sur le procédé de la nitruration gazeuse	4
1.1 Le procédé de nitruration gazeuse	5
1.2 Microstructure de la zone nitrurée	5
1.2.1 Couche de combinaison	6
1.2.2 Couche de diffusion.....	9
Cas du système Fe-M	9
Cas des aciers.....	12
1.3 Gradient de composition chimique dans la zone nitrurée d'un acier.....	14
1.4 Phénomène d'excès d'azote.....	15
1.5 Contraintes résiduelles du traitement de nitruration.....	15
Chapitre II : Modélisation du traitement de nitruration	17
2.1 Introduction.....	18
2.2 Cas du système Fe-N	18
2.3 Modélisation de la nitruration des binaires Fe-M	22
2.4 Modélisation du traitement de nitruration dans la zone de diffusion pour le cas des aciers.....	27
Chapitre III : Modèle de nitruration avec présence de la couche de combinaison	31
3.1 Introduction	32
3.2 Méthodes de suivi de front pour la résolution des problèmes de diffusion avec frontières mobiles	32
3.3 Hypothèses Générales.....	35
3.4 Considérations Générales	36
3.5 Modélisation numérique de la nitruration sans formation de la couche combinaison.....	38
3.5.1 Modélisation de la diffusion dans la matrice ferritique	38

3.5.2	Modélisation de la précipitation dans la zone de diffusion	41
3.5.3	Schéma de la modélisation de la nitruration sans formation de la couche de combinaison.....	43
3.6	Modélisation numérique de la nitruration avec la présence de monocouche γ'	43
3.6.1	Formulation du problème	43
3.6.2	Résolution numérique du problème	46
3.6.3	Etape de diffusion	46
3.6.4	Etape de la prise en compte du déplacement de l'interface.....	47
3.6.5	Remaillage au voisinage de l'interface	51
3.6.6	Schéma du calcul.....	53
3.7	Modélisation numérique de la nitruration avec croissance de la double couche $\varepsilon + \gamma'$	53
3.7.1	Formulation du problème	53
3.7.2	Résolution numérique	55
3.7.3	Schéma de calcul pour la croissance des couches $\varepsilon + \gamma'$	59
3.8	Schéma global pour la réalisation du modèle	59
3.9	Résultats obtenus par le modèle de croissance de la couche de combinaison.....	61
3.9.1	Matériaux utilisés	61
3.9.2	Données nécessaires pour la réalisation de la simulation	61
3.9.3	Simulation de la nitruration sans formation de la couche de combinaison	64
3.9.4	Simulation de la nitruration avec présence de la monocouche (γ')	67
3.9.5	Simulation de la nitruration avec Présence d'une couche biphasée ε / γ'	70
3.9.6	Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la nitruration.....	71
3.9.7	Etude de l'effet de la teneur en éléments d'addition sur la croissance de la couche de combinaison	73
3.9.8	Discussion sur l'applicabilité du présent modèle sur différents types de matériaux	75

Chapitre IV : Modélisation de la nitruration par l'approche CALPHAD.....78

4.1	Introduction	79
4.2	Calcul thermodynamique par ThermoCalc	79
4.3	Présentation du modèle diffusion-précipitation par l'approche Calphad	85
4.4	Implémentation du modèle et détails du calcul numérique	85
4.4.1	Etape de diffusion	88
4.4.2	Etape de précipitation	86

4.4.3	Calcul du coefficient de diffusion $D(N)$	87
4.5	Résultats obtenus par le modèle pour la nitruration du binaire Fe-V	90
4.6	Validation du présent modèle et discussion	92
4.7	Phénomène d'excès d'azote	93
Chapitre V : Partie expérimentale et validation des résultats de la modélisation.....		96
5.1	Introduction	97
5.2	Description du four de nitruration gazeuse.....	98
5.3	Procédure de nitruration.....	98
5.4	Techniques expérimentales.....	99
5.4.1	Microscopie optique	99
5.4.2	Microscopie électronique à balayage	99
5.4.3	Essai de micro dureté	99
5.4.4	Diffraction des RX	100
5.4.5	Technique de spectrométrie à décharge électroluminescentes (SDL)	100
5.5	Etude expérimentale pour le cas des binaire Fe-V	100
5.6	Etude expérimentale sur l'acier 32CrMoV13	103
5.6.1	Couche de combinaison monophasée	103
5.6.2	Couche de combinaison biphasée	105
5.6.3	Comparaison entre le profile simulé et le profil expérimentale	106
5.6.4	Résultats de l'essai de microdureté	107
5.7	Comparaison des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs....	108
6.8	Discussion et applicabilité du présent modèle	110
Conclusion générale		115
Références bibliographiques		118

Table des figures

1.1	Microstructure de la zone nitrurée pour le cas d'un acier.....	6
1.2	Diagramme d'équilibre binaire Fe-N.....	7
1.3	Diagramme de Lehrer décrivant le système Fe-N en fonction du potentiel nitrurant (et % en NH ₃) ...	8
1.4	Coupe isothermes Fe-C-N (à 565°C).....	9
1.5	Précipitation semi-cohérente dans la zone de diffusion lors de la nitruration d'un binaire Fe-0.5% V ...	10
1.6	Les nitrures semi cohérents dans les binaires Fe-M a) schématisation de la relation de Buker- Nutting b) Orientation à 90°des nitrures de type MN, micrographie par microscopie (MET)	11
1.7	Précipitations continue et discontinue dans la zone de diffusion observées sur le binaire Fe-7%Cr.....	11
1.8	Structure lamellaire des précipités incohérents CrN.....	12
1.9	Micrographie au M.E.T du matériau de base de l'acier 32CrMoV13 (avant nitruration) montrant la présence des carbures.....	13
1.10	Les nitrures incohérents pour le cas de L'acier 32CrMoV13.....	13
1.11	Mécanisme de transformation des carbures en nitrures pour former les nitrures incohérents	14
1.12	Profils expérimentaux de l'azote et du carbone (acier 32CrMoV13) et distribution des phases réalisée par Thermocalc.....	14
1.13	Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur	16
2.1	Diagramme schématique illustrant le problème de diffusion de l'azote à travers les trois phases ϵ , γ' et α pour le cas du système Fe-N.....	19
2.2	Diagramme schématique illustrant le profil d'azote à travers les couches nitrurées.....	20
2.3	Epaisseurs des couches ϵ et γ' en fonction du temps obtenu par le modèle de Torchane	21
2.4	Evolution de la couche γ' en fonction du temps, obtenu par le modèle de Keddam.....	21
2.5	Evolution des épaisseurs de couches ϵ et γ' obtenu à partir du modèle d'équilibre thermodynamique et de celui de surface dynamique.....	22
2.6	Profils de concentrations déterminés par le modèle de diffusion-précipitation de Sun et al. (a) profil d'azote totale, (b) profil d'azote dans la ferrite.....	23
2.7	Exemple de résultat obtenu par le modèle de Gouné pour la nitruration d'un binaire Fe-Mn... ..	25
2.8	Profil d'azote total en fonction de la profondeur obtenu par le modèle de Kamminga.....	27
2.9	Exemple de résultat obtenu par le modèle de Sun et al.....	28
2.10	Exemple du calcul thermodynamique pour l'acier 32CrMoV13.....	29
2.11	Profil simulé comparé au profil expérimental pour le cas d'un acier (Modèle de l'ENSAM)... ..	30
2.12	Fractions volumiques simulé des différentes phases pour la nuance Fe-2.93%Cr-0.354%C	30
3.1	Diagramme schématique illustrant le problème de diffusion avec frontières mobiles.....	32

3.2	Digramme de Lehrer pour le système Fe-N.....	37
3.3	Diagramme schématique du maillage utilisé pour le calcul numérique du profil de concentration(en azote) dans la ferrite.....	39
3.4	Diagramme schématique illustrant le problème de la nitruration avec la présence de γ' comme couche de combinaison- Maillage utilisé.....	44
3.5	Schéma illustrant l'interpolation de Taylor pour la fonction f(x)	48
3.6	Schéma illustrant le remaillage près de l'interface γ' / α (du coté de γ').....	52
3.7	Diagramme schématique illustrant le maillage utilisé pour la simulation de la nitruration avec une configuration $\varepsilon / \gamma' / \alpha$	54
3.8	Organigramme générale montrant l'organisation du calcul dans le modèle.....	60
3.9	Concentration en azote dissout dans la ferrite pour l'alliage Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}, K_N=0.15\text{atm}^{-1/2}$ t=4h)	64
3.10	Concentration en azote sous forme de précipités MN le long de la profondeur pour l'alliage Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}, K_N=0.15\text{atm}^{-1/2}$ t=4h)	65
3.11	Concentration totale en azote pour l'alliage Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}, K_N=0.15\text{atm}^{-1/2}$ t=4h).....	65
3.12	Concentration en Cr dans la ferrite le long de la profondeur pour l'alliage Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}, K_N=0.15\text{atm}^{-1/2}$ t=4h).....	66
3.13	Résultats obtenus par le modèle pour les conditions suivantes: $T=843\text{ K } K_N=0.15\text{ atm}^{-1/2}$ t=8h.....	67
3.14	Début de croissance de γ' et temps d'incubation correspondant ($T=520^{\circ}\text{C}, K_N=0.5\text{atm}^{-1/2}$).....	67
3.15	Profil d'azote dans la zone nitrurée pour le Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}, K_N=0.5\text{atm}^{-1/2}$, t=10h)	68
3.16	Croissance parabolique de la monocouche γ' pour le Fe-3%Cr.....	69
3.17	Début de croissance de la couche γ' pour la nuance 32CrMoV13 et temps d'incubation correspondant ($T=520^{\circ}\text{C}, K_N=0.5\text{atm}^{-1/2}$).....	69
3.18	Profil d'azote mobile dans la couche de combinaison et le début de la zone de diffusion pour le binaire Fe-3%Cr($T=520^{\circ}\text{C}, K_N=0.5\text{atm}^{-1/2}$ et t=20h).....	70
3.19	Croissance parabolique des couches ε et γ' (Fe-3%Cr, $T=520^{\circ}\text{C}$, t=20h, $K_N=0.5\text{atm}^{-1/2}$).....	71
3.20	Evolution de l'épaisseur de γ' en fonction du temps de traitement pour deux valeurs différentes de K_N	72
3.21	Profil d'azote mobile pour deux valeurs de K_N (Fe-3%Cr, $T=550^{\circ}\text{C}, t=10\text{h}$ Fe-3%Cr).....	73
3.22	Evolution de l'épaisseur de la couche γ' pour deux Valeurs de la teneur en Cr ($K_N=0.8\text{atm}^{-1/2}$ $T=550^{\circ}\text{C}, t=10\text{h}$).....	74
3.23	Profil d'azote pour deux valeurs de la teneur initiale en Cr	74
3.24	Comparaison entre le modèle entre le présent modèle et le modèle analytique pour le cas de la croissance de la monocouche γ'	76
3.25	Comparaison entre le modèle entre le présent modèle et le modèle analytique pour le cas de la	

croissance d'une couche biphasée ϵ / γ'	76
4.1 Résultat du calcul thermodynamique (fraction des phases) pour le système Fe-N-V (à 2% m de V) . La teneur en azote varie entre 0 à 8%	81
4.2 Fractions des phases pour une teneur en N variant de 0 à 5 at%. (système Fe-V-N , T=550°C)	81
4.3 Composition chimique du précipité VN en fonction de la teneur totale en N (T=550°C, V=2% m).....	81
4.4 Composition chimique de la ferrite en fonction de la teneur totale en N ((T=550°C, V=2% m).....	82
4.5 L'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la teneur en azote (système Fe-N-V T=550°C V=2% m).....	83
4.6 Digramme pseudo binaire pour le système Fe-N-V à un pourcentage de V=2% et pour N<10at%.....	83
4.7 Diagramme schématique du maillage utilisé pour le calcul numérique du profiles de concentration(en azote) dans la ferrite.....	86
4.8 Variation du coefficient de diffusion de l'azote avec la concentration dans la ferrite.....	87
4.9 Organigramme générale pour la réalisation de la simulation du processus	90
4.10 Profil d'azote obtenu par le modèle pour les conditions : T=550 t=10h.....	91
4.11 Fraction des phases VN et ferrite calculées par le modèle pour les conditions : T=550 t=10h.....	91
4.12 Comparaison entre les profils simulés et les profils expérimentaux de l'azote à différentes températures sur l'alliage Fe-V.....	92
5.1 Micrographie d'une section droite du binaire Fe-0.5% V nitruré à T=520°C durant 8 h sous un potentiel $KN=0.8 \text{ atm}^{-1/2}$	101
5.2 Comparaison entre la croissance de l'épaisseur de la couche γ' simulée et celle mesurée expérimentalement pour les deux alliages Fe-0.5% V et Fe-1% V nitrurés à 520°C pour un potentiel $KN=0.8 \text{ atm}^{-1/2}$	101
5.3 Micrographie optique d'une section droite du binaire Fe-0.5% V nitruré à 540°C durant 30 h sous un potentiel de $KN=6 \text{ atm}^{-1/2}$	102
5.4 Spectre de diffraction des RX pour l'alliage Fe-0.5% V nitruré à 540°C durant 30 h sous un potentiel de $KN=6 \text{ atm}^{-1/2}$	102
5.5 comparaison entre les épaisseurs simulées et expérimentales pour l'alliage Fe-0.5% V nitruré à 540°C avec $KN=6 \text{ atm}^{-1/2}$	103
5.6 Micrographie optique d'une section droite de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C durant 48 h sous un potentiel $KN= 0,8 \text{ atm}^{-1/2}$	104
5.7 Comparaison des épaisseurs simulées des couches γ' avec les données expérimentales de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C sous un potentiel $KN= 0,8 \text{ atm}^{-1/2}$	104
5.8 Micrographie MEB pour l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°Cdurant 24 h sous un potentiel $KN= 3 \text{ atm}^{-1/2}$	105
5.9 Evolution de l'épaisseur totale ($\epsilon + \gamma'$) en fonction du temps pour l'aciers 32CrMoV13 nitruré à 570°C sous un potentiel $KN=3 \text{ atm}^{-1/2}$	106
5.10 Profil expérimental (obtenu par GDOS) et simulé par le modèle de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C durant 24 h sous un potentiel $KN=3 \text{ atm}^{-1/2}$	107
5.11 Filiations de microdureté pour deux échantillons de l'acier 32CrMoV13 nitrurés à 570°C durant 16h	

pour deux potentiel $KN=0.8 \text{ atm}^{-1/2}$ (A) et $KN=3 \text{ atm}^{-1/2}$ (B)	108
5.12 Comparaison entre les résultats du présent modèle et les résultats expérimentaux [81] pour l'acier au carbone C45 nitruré à 540° C suivant deux temps sous un potentiel $KN=0.503 \text{ atm}^{-1/2}$ (a) : 20 h et (b) : 30 h.....	109
5.13 Profil d'azote total simulé pour l'alliage Fe-4% V(T=580°C, t=12h, $KN=0.54 \text{ atm}^{-1/2}$).....	110
5.14 Modèle de formation de la couche de combinaison proposé par Mitmeijer.....	112

Liste des tableaux

3.1	Données nécessaires pour la détermination des grandeurs $N_{eq\alpha}$, $N_{eq\gamma}$, $N_{eq\epsilon}$	62
3.2	Données nécessaires pour la détermination des concentrations aux interfaces.....	63
4.1	Tableau 4.1 Désignation des phases utilisées dans le logiciel Thermocalc	79
5.1	Composition chimique moyenne de l'acier 32CrMoV13 utilisé dans l'étude	98
5.2	Paramètres de nitruration des matériaux étudiés.....	99

Introduction générale

Introduction générale

La nitruration est un traitement thermo-chimique, très répandu à l'échelle industrielle. C'est un procédé de durcissement au moyen de l'introduction de l'azote dans la surface d'une pièce.

Ce procédé permet d'accroître la dureté en surface, d'améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion en augmentant la durée de vie des pièces traitées.

Malgré l'ancienneté de ce procédé et l'étendue de ses champs d'application, les connaissances relatives au processus sont basées sur une approche plus empirique (essais et erreurs).

En effet, la modélisation du processus n'a commencé que dans les années 1970.

La qualité du produit nitruré dépend essentiellement des paramètres opératoires du procédé. Le choix de ces paramètres expérimentaux est souvent coûteux en temps et en argent. Comme pour le cas des autres procédés, le coût du procédé peut être réduit par l'utilisation des outils de la simulation numérique par ordinateur.

Plusieurs tentatives de modélisation ont été faites dans ce sens. Les premiers modèles se sont intéressés au système binaire Fe-N qui est maintenant bien modélisé.

D'autres modèles ont été développés, par la suite, pour le cas des aciers et des binaires Fe-M. Malgré ces travaux, d'autres aspects du processus ne sont pas complètement élucidés, et de ce fait, ils ne sont pas encore inclus dans la modélisation.

Par exemple, les modèles concernant la nitruration des binaires et des aciers se sont intéressés plus à la zone de diffusion alors que la présence de la couche de combinaison (couche blanche), est rarement pris en compte. Même dans la zone de diffusion, plusieurs phénomènes ne sont pas encore suffisamment étudiés (c'est l'exemple du phénomène d'excès d'azote).

Le présent travail de thèse est une contribution concernant la modélisation de la nitruration gazeuse des binaires Fe-M (M=Cr,V...etc) et les aciers faiblement alliés. La nouveauté présentée dans cette étude est justement la prise en compte de la croissance des nitrures de fer (couche blanche) dans la simulation. Un autre modèle a été présenté par la suite en vue d'inclure le phénomène d'excès d'azote dans la modélisation, d'une façon différente des modèles précédents.

Ce travail de thèse de doctorat a été organisé en 6 chapitres :

- Le premier chapitre est une recherche bibliographique concernant les aspects généraux de la nitruration gazeuse. Vu que cet aspect du procédé a été amplement étudié par plusieurs d'auteurs, seuls les points les plus importants ont été évoqués ; dont certains feront l'objet d'une modélisation par la suite, L'accent a été mis sur la microstructure de zone nitrurée (zone de diffusion et couche de combinaison).
- Le deuxième chapitre est une revue bibliographique sur l'état actuel en matière de modélisation de la nitruration. Les différents modèles antérieurs ont été présentés et discutés.

Une discussion a été donnée en présentant les avantages et les limites de chacun des modèles.

- Le troisième chapitre a été consacré au premier modèle de la présente étude relatif à simulation de la croissance de la couche de combinaison (en plus du processus de diffusion précipitation dans la zone de combinaison). Dans ce chapitre, une méthode du suivi de front a été élaborée en vue de modéliser la diffusion de l'azote couplée au déplacement des différentes interfaces. Le problème posé a été résolu numériquement par la méthode de différences finies.
- Le quatrième chapitre est consacré aux résultats obtenus au moyen du modèle dans le cas de la nitruration de certains alliages binaires (Fe-Cr et Fe-V) ainsi que l'acier faiblement allié 32CrMoV13. Différentes sorties graphiques ont été réalisées (profils d'azote le long de la profondeur et évolution de la croissance des couches...etc).
- Dans le cinquième chapitre, un deuxième modèle a été présenté pour la simulation de la nitruration dans la zone de diffusion dans le cas d'un binaire Fe-M où M=Cr ou V. Ce modèle est basé sur l'approche CALPHAD (Calcul des diagrammes de phases). Ce modèle fait appel aux calculs thermodynamiques par le logiciel Thermocalc. En plus de la détermination du profil d'azote le long de la zone de diffusion, le modèle permet de prendre en compte aussi le phénomène d'excès d'azote. Le modèle a été validé par les données expérimentales disponibles dans la littérature.
- Le sixième chapitre est consacré à la partie expérimentale de l'étude. Des expériences de nitruration ont été réalisées sur des échantillons en binaires Fe-V et d'un acier faiblement allié. La zone nitrurée a été caractérisée par les différentes techniques telles que : (la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des Rayons X...etc). Les épaisseurs mesurées expérimentalement ont été comparées à celles obtenues par le modèle présenté dans le chapitre 3. Une discussion au sujet de l'applicabilité du modèle a été donnée ainsi que des perspectives liées à cette modélisation.

Enfin, on termine notre travail par une conclusion générale et des perspectives d'études.

GENERALITES SUR LE PROCEDE DE LA NITRURATION GAZEUSE

1.1. Le procédé de nitruration gazeuse :

La nitruration gazeuse est un procédé qui consiste à faire diffuser des atomes d'azote dans le matériau (acier), à partir d'un mélange gazeux (NH_3/H_2) [1]. Les pièces sont introduites dans un four qui contient une atmosphère riche en ammoniac. L'azote sous forme atomique est obtenu par dissociation catalytique de NH_3 en surface de l'échantillon selon la réaction suivante :



Les paramètres du procédé sont : le temps du traitement, la température et le potentiel nitrurant :

- Le temps de maintien varie de quelques heures à quelques jours.
- La température du traitement varie, généralement entre 450 et 600° C. Le choix de la température doit tenir compte de plusieurs critères :
 - Suffisamment élevée pour permettre une dissociation importante de la molécule NH_3 .
 - Suffisamment basse pour limiter la formation de l'azote moléculaire (N_2).
 - Inférieure à la température de revenu afin d'éviter les modifications microstructurales, et donc conserver les propriétés souhaitées du matériau de base.

Le potentiel nitrurant du mélange gazeux est donné par l'expression suivante :

$$K_N = P_{\text{NH}_3} / P_{\text{H}_2}$$

Où les termes P_{NH_3} et P_{H_2} représentent les pressions partielles respectives de NH_3 et H_2 . Ce paramètre est directement lié aux taux de dissociation d'ammoniac [2]. Le paramètre K_N est très important dans le procédé de nitruration gazeuse car il conditionne la microstructure de la zone nitrurée.

1.2. Microstructure de la zone nitrurée :

L'apport de l'azote dans le matériau, conjugué à l'effet de la température pendant le maintien, engendre une modification en surface du matériau à traiter. Qu'il soit pour le fer pur, pour un binaire de type Fe-M ou un acier industriel, dans la zone nitrurée, on peut distinguer trois couches différentes :

La couche de combinaison, la couche de diffusion, et le cœur non nitruré. (voir Figure 1.1) :

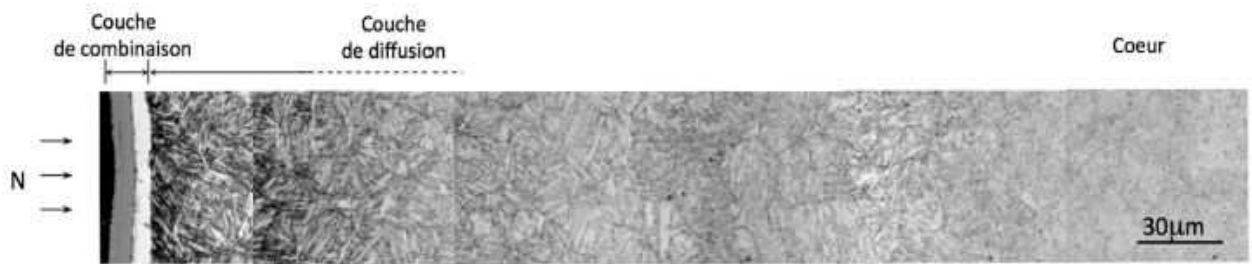


Figure 1.1 microstructure de la zone nitrurée pour le cas d'un acier [3]

1.2.1 Couche de combinaison :

Appelée également couche blanche en raison de son apparence après attaque chimique au Nital lors de son observation au microscope optique. Cette couche est formée essentiellement des nitrures de fer de type ϵ (Fe_{2-3}N) et le nitrure γ' (Fe_4N). La présence de ces deux nitrure est prévue par le diagramme d'équilibre binaire Fe-N (figure 1.2 d'après [4]) :

-Le nitrure γ' présente une symétrie cubique. Les atomes de fer forment un réseau cubique à faces centrés et les atomes d'azote occupent environ un quart des sites octaédriques. La teneur locale en azote dans ce nitrure varie de 19,3% à 20,3% en pourcentage atomique. Ce nitrure est le premier à se précipiter durant la nitruration. Mécaniquement cette phase est connue pour améliorer la résistance à la fissuration [5,6].

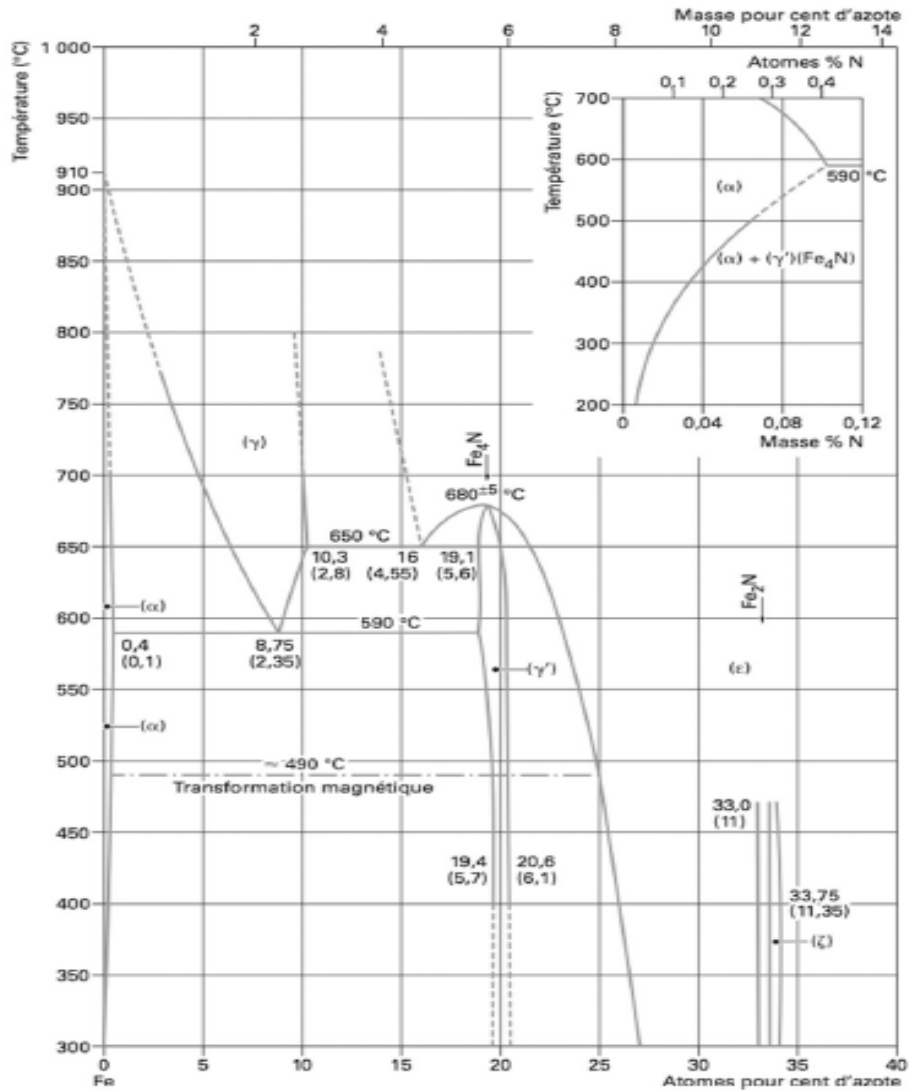


Figure 1.2 diagramme d'équilibre binaire Fe-N d'après [4]

- Le nitride ε présente une symétrie hexagonale. Les atomes du fer forment un réseau hexagonal compact et les atomes d'azotes occupent les sites octaédriques. Le domaine de composition en azote est plus important pour ce nitride que celui de γ' . Il s'étend de 26,5% à 33,5% en pourcentage atomique. Cette phase présente une bonne résistance à l'usure [7]. Dans la pratique de la nitruration gazeuse, la stabilité thermodynamique des nitrures ε et γ' est déterminée par le potentiel nitrurant (c'est-à-dire par la composition chimique du mélange gazeux). En effet, Lehrer[8] a montré qu'il est possible de construire le diagramme Fe-N non seulement en fonction de la teneur en azote mais également en fonction de la composition du mélange (NH_3/H_2). La figure 1.3 montre le diagramme dit de Lehrer [8], dans lequel il est possible de voir les domaines de stabilité des phases présentes dans le système Fe-N

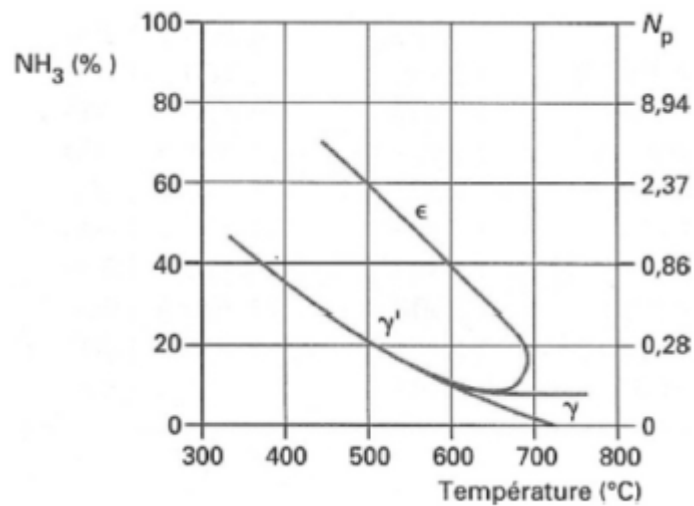


Figure 1.3 Diagramme de Lehrer décrivant le système Fe-N en fonction du potentiel nitrurant (et % en NH₃)[3]

Pour le cas de la nitruration des binaires Fe-M, Hosmani et al. [9-10] ont montré qu'en plus des nitrides de fer, la couche de combinaison contient des nitrides fins de type MN. Ces nitrides se sont précipités dans la zone de diffusion près de la surface extérieure avant que cette zone ne soit occupée par la couche de combinaison.

Dans le cas des aciers, la présence de l'élément carbone induit des modifications sur la microstructure de la couche de combinaison. La figure 1.4 montre une coupe isotherme à 565°C du diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C.

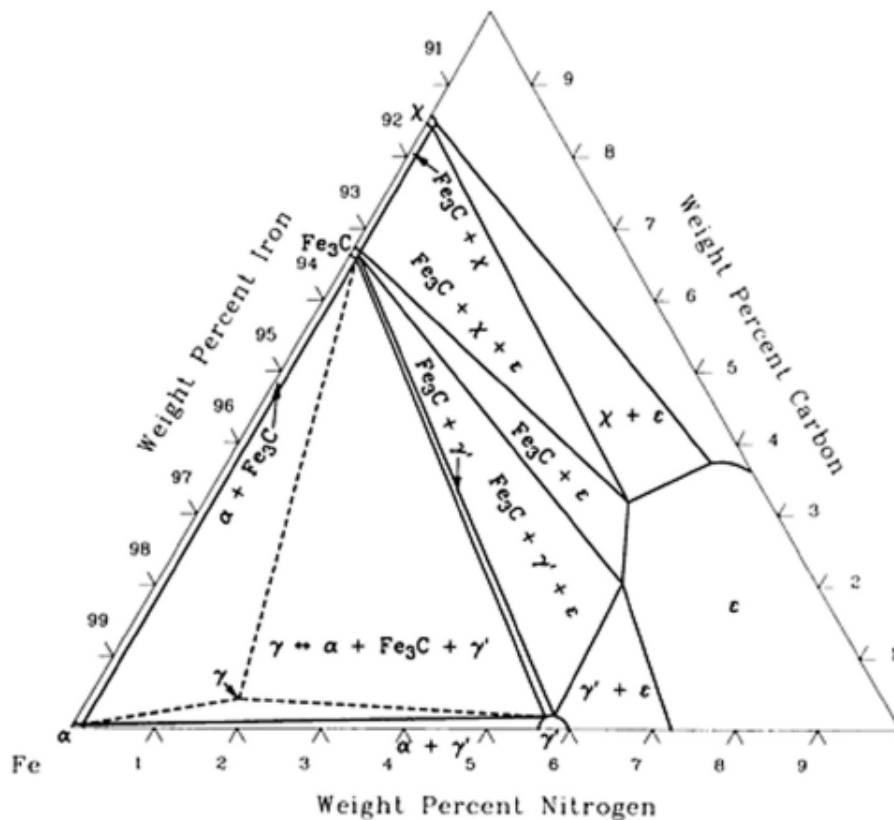


Figure 1.4 coupe isothermes Fe-C-N (à 565°C)[11].

Dans la coupe isotherme de ce diagramme, il est possible de voir que le carbone étend le domaine de stabilité du nitrure ϵ dans lequel le carbone est très soluble. Cependant la solubilité du carbone dans le nitrure γ' reste très faible (<0.1%). Ceci est en accord avec certaines études qui ont montré que le carbone favorise le nitrure ϵ [12].

1.2.2. La couche de diffusion :

Dans le cas du système Fe-N, la zone de diffusion est formée de la ferrite dans laquelle sont dissous des atomes d'azote. La fraction d'azote dissoute reste, toutefois, faible (inférieure à 0.1% en pourcentage massique). Dans le cas de la nitruration des binaires Fe-M et des aciers faiblement alliés, la microstructure de la zone de diffusion est plus complexe.

Cas du système Fe-M-N :

Les éléments d'addition M (Cr, V, Ti,...) présentent une grande affinité chimique pour l'azote. C'est la raison pour laquelle il y a précipitation des nitrures de type MN tels que (le CrN, le VN, le Mo₂N...etc) lors de la nitruration des binaires Fe-M. Cette précipitation a lieu dès le début de processus avant même la formation des nitrures de fer [13].

Plusieurs études ont été réalisées dans le but de mettre en évidence la microstructure de la zone de diffusion pour le cas des binaires. Ainsi dans les références [14-16] ont été étudié les alliages Fe-Cr, dans [17-20] les binaires Fe-V, [21-22] pour les alliages Fe-Ti.

Dans toutes ces études, il a été montré que la zone de diffusion est formée d'une matrice ferritique avec présence de fins précipités des nitrure des éléments d'addition (MN). Un exemple, de la précipitation nitrures fins est montré dans la figure 1.5 pour le cas de nitruration du binaire Fe-Cr [23].



Figure 1.5 précipitation semi-cohérente dans la zone de diffusion lors de La nitruration d'un binaire Fe-0.5%V[23].

Les précipités (MN) sont sous forme de plaquettes semi-cohérentes avec la matrice. Les plaquettes sont de quelques nanomètres de diamètre et seulement de quelques couches atomiques en épaisseur.

La précipitation de ces nitrure est précédée par la formation d'une zone de Guinier-Preston, suivie d'une croissance suivant la relation de Baker-Nutting avec la matrice : $(001)//(001)_\alpha$ et $[001]//[001]_\alpha$ (figure 1.6). Les précipités se présentent à 90° les uns des autres comme le montre la figure 1.6. Il en résulte avec la matrice ferritique un faible désaccord de paramètres de maille dans les plans parallèles (001) (2 %), mais un écart conséquent suivant les directions [001] de l'ordre de 44 % [24].

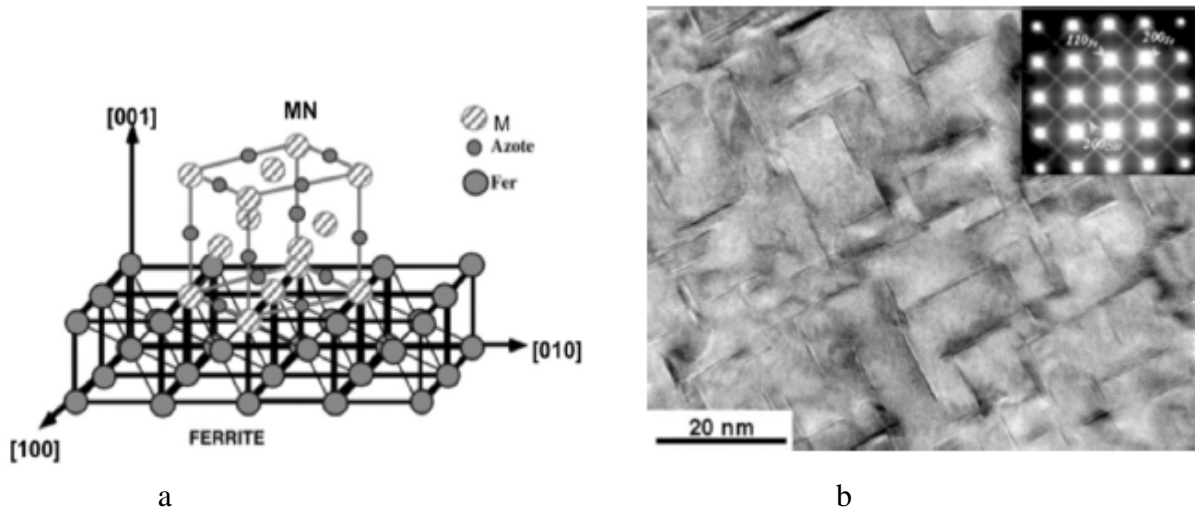


Figure 1.6 : les nitrures semi cohérents dans les binaires Fe-M a) schématisation de la relation de Buker-Nutting[25] b) Orientation à 90°des nitrures de type MN, micrographie par microscopie (MET) [26].

En plus de cette fine précipitation (dite précipitation continue), plusieurs études ont montré l'existence d'une précipitation discontinue [15]. Celle-ci a été observée pour des pourcentages relativement grands en élément d'addition M (supérieures à 4%).

Par exemple, la figure 1.7 montre la couche de diffusion obtenue lors de la nitruration de l'alliage Fe-7%Cr. Dans cette figure, les zones sombres (zone I) correspondent à la précipitation discontinue alors que les zones claires correspondent à la précipitation continue (zone II). la zone III correspond au cœur non nitrurée).

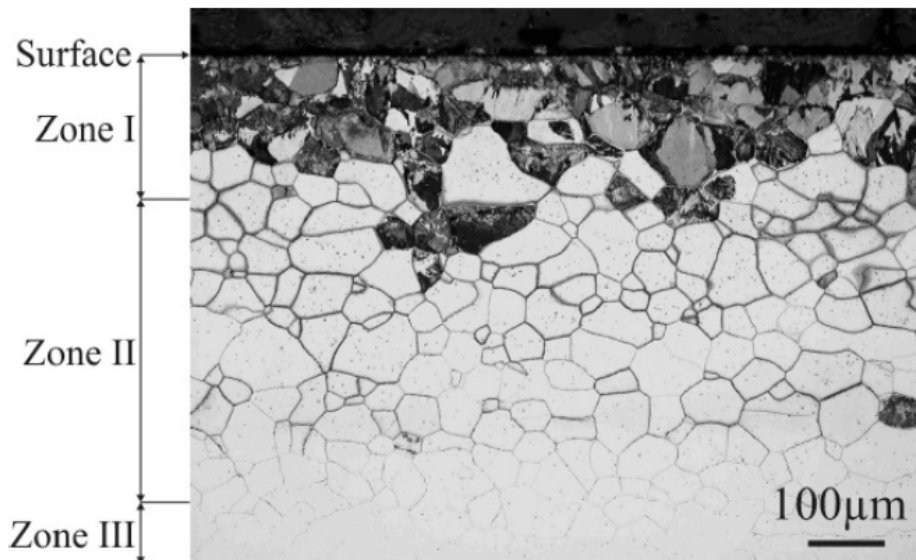


Figure 1.7 Précipitations continue et discontinue dans la zone de diffusion observées sur le binaire Fe-7%Cr[27].

Contrairement à la précipitation continue qui est intra-granulaire, celle-ci est amorcée aux joints de grains. Elle présente une structure lamellaire où les lamelles du nitruure MN sont alternées dans la ferrite (Figure1.8).

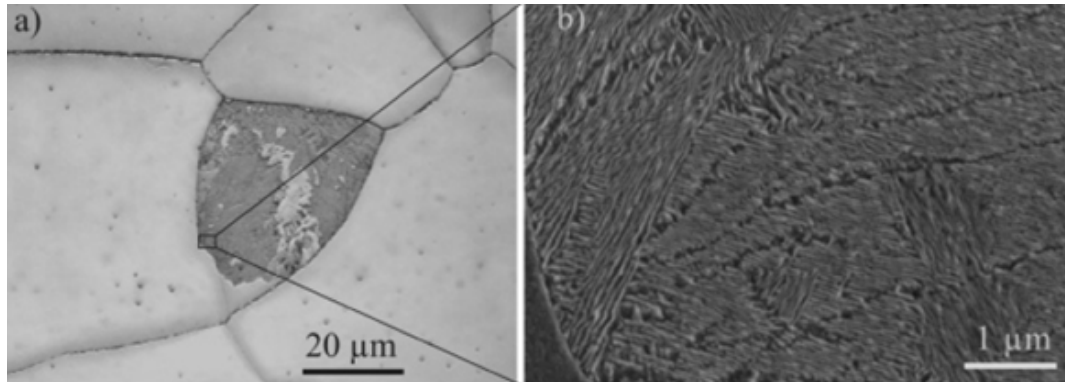


Figure1.8 Structure lamellaire des précipités incohérents CrN [27]

Cas des aciers :

En plus des éléments d'addition, les aciers contiennent aussi du carbone. La présence de cet élément engendre des modifications importantes dans la microstructure du matériau avant ou pendant le traitement. Ce qui rend la structure de la zone nitrurée plus complexe pour le cas des aciers.

Dans la plupart des cas, la nitruration gazeuse se réalise sur des aciers qui ont subis au préalable un traitement de trempe-revenu. D'après [25, 28], l'état métallurgique initial (avant nitruration) se caractérise principalement par une précipitation fine et dispersée de carbures des éléments d'alliage de type $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 et VC (figure1.9) . Les éléments d'alliages sont présents sous deux formes avant nitruration : en solution solide de substitution dans la matrice ferritique, et sous forme de carbures de revenu.

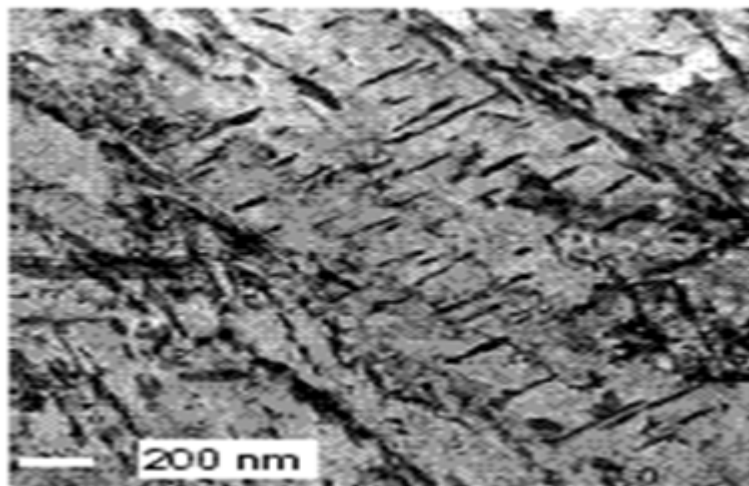


Figure 1.9 Micrographie au M.E.T du matériau de base de l'acier 32CrMoV13 (avant nitruration) montrant la présence des carbures [2].

Comme pour le cas de la nitruration des binaires, la diffusion de l'azote dans la zone de diffusion où les éléments d'addition se trouvent dissous dans la matrice donne lieu à la formation de précipités fins de type MN. En plus de cette précipitation dite continue, la nitruration des aciers donne lieu à une transformation des carbures (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et VC) en nitrures. Cette transformation est rendu possible par le fait que l'affinité de l'azote pour les éléments d'alliages est plus grande que celle du carbone. Ainsi deux modes de précipitation des nitrures d'éléments d'alliage coexistent et sont en compétition. Le premier mode est relatif à la précipitation des nitrures semi-cohérents issus de la solution solide de substitution, précipités présentés au précédemment. Le deuxième mode de précipitation correspond à la transformation des carbures de revenu en carbo-nitrures incohérents $\text{M}(\text{N},\text{C})$ [29-30]. En effet, lors de la diffusion de l'azote des nitrures thermodynamiquement plus stables commencent à se former et croître au détriment des carbures et le carbone ainsi libéré va migrer vers les joints de grains pour former la cémentite [28]. En proche surface, le carbone qui est libéré va par contre rétrodiffuser vers l'extérieur de la pièce, ce qui explique la décarburation observée dans cette zone.

Les nitrures incohérents sont de type globulaire intergranulaire ou intragranulaire, de taille plus petite que les carbures ($< 50 \text{ nm}$). Cependant, ces nitrures précipitent suivant une disposition particulière dite en « chapelet » (figure 1.10). La figure 1.11 présente le mécanisme de la transformation proposé par Loquet [28] qui conduit à la disposition en « chapelet ».

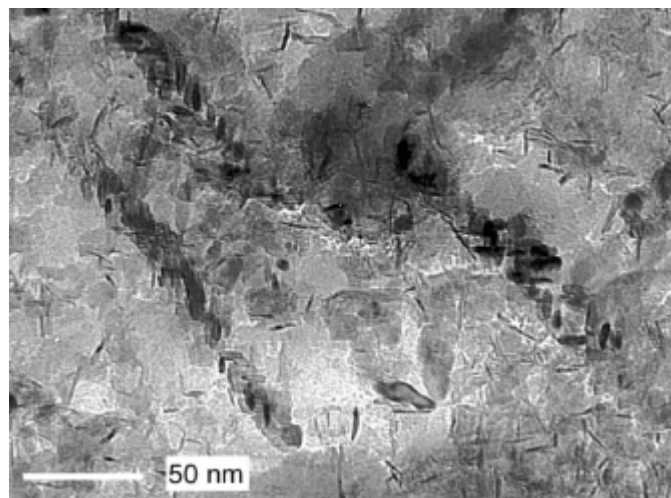


Figure 1.10 Les nitrures incohérents pour le cas de L'acier 32CrMoV13[28].

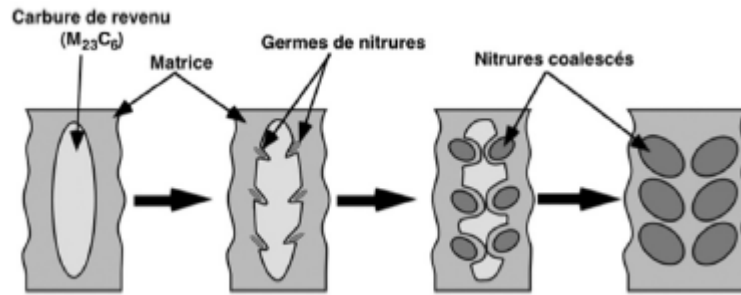


Figure 1.11 Mécanisme de transformation des carbures en nitrures
Pour former les nitrures incohérents [28]

1.3 Gradient de composition chimique dans la zone nitrurée d'un acier :

La présentation des différentes microstructures obtenues après un traitement de nitruration, soit dans le cas des binaires ou les aciers, nous a permis d'introduire les différents aspects de la problématique rencontrée durant le processus. Ce qui donne une idée sur la complexité des différents phénomènes mis en jeu ainsi que leurs interactions mutuelles. La diffusion de l'azote est le phénomène majeur du traitement. En plus de ce phénomène, d'autres mécanismes peuvent prendre part tels que de la précipitation des nitrures, la transformation des carbures en nitrures et la diffusion simultanée du carbone ainsi que d'autres phénomènes. La microstructure du matériau se trouve donc modifiée le long de la zone nitrurée, ce qui engendre un gradient de composition chimique.

La figure 1.12a montre le profil de concentration expérimental des éléments N et C dans la zone nitrurée, obtenu par Barralier [31] pour le cas de l'acier 32CDV13 par la méthode d'évaporation de coupeaux. Les phases en présence, ainsi que l'évolution de leur fraction le long de la profondeur sont données dans la figure (1.12b). La présence de ces phases a été mise en évidence par la diffraction des RX et le calcul des fractions des phases a été effectué par calcul thermodynamique par le logiciel Thermocalc en se basant sur les concentrations expérimentales données dans la figure 1.12a.

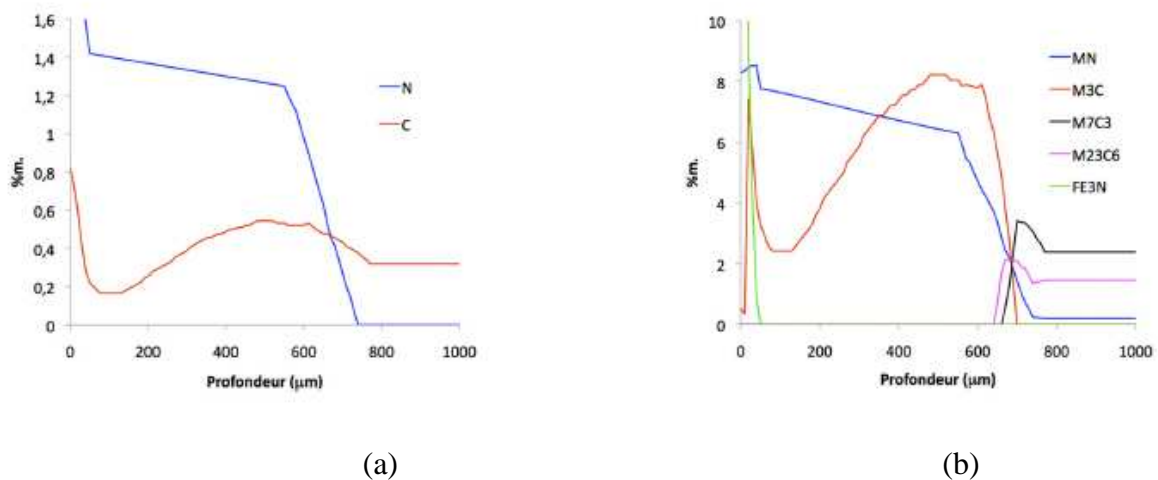


Fig1.12 : a-profils expérimentaux de l'azote et du carbone (acier 32CrMoV13)
b-distribution des phases réalisée par Thermocalc [31]

Ces résultats indiquent que le traitement de nitruration engendre un gradient de concentration (notamment pour le N et le C) ainsi qu'une évolution des phases en terme de fraction massique le long de la zone nitrurée.

1.4. Phénomène d'excès d'azote :

Dans plusieurs études [15-16,17-20], un phénomène très important a été mis en évidence dans la zone de diffusion. Il s'agit du phénomène d'excès d'azote qui a été observée lors de la nitruration des binaires et des aciers. En effet, il a été constaté que la quantité totale mesurée expérimentalement à une certaine profondeur, est supérieure à celle obtenue théoriquement en considérant que tout les éléments d'addition ont réagi avec les atomes d'azote, à laquelle il faut rajouter la concentration en azote dissoute dans la ferrite.

Un modèle a été présenté dans ces références [17-20] afin d'expliquer ce phénomène d'excès d'azote pour le cas des binaires. En utilisant les isothermes d'adsorption lors des expériences de nitruration-dénitruration, il a été montré qu'il existe 3 types de prise d'azote (d'absorption).

- Azote dans les nitrures des éléments d'alliages (considérés comme stœchiométriques MN).
- Azote adsorbé à l'interface précipité(MN)/matrice(α)
- Azote dissous dans la matrice ferritique

Selon cette théorie, l'excès d'azote provient de la quantité d'azote supplémentaire dissoute dans la ferrite en raison de la distorsion du réseau cristallin, et d'autre part il est dû à l'azote adsorbé à l'interface précipité/matrice.

Une autre approche présentée dans la réf [25,32] afin d'expliquer l'excès d'azote. Dans cette approche, il est question d'un remplacement des éléments d'alliage par des atomes de fer au sein des nitrures MN à partir d'une certaine fraction d'azote. Cette substitution, pouvant atteindre les 30 %at., permettant ainsi d'augmenter la fraction molaire des nitrures et par conséquent la quantité d'azote dans la zone nitrurée. D'après cette approche, le précipité n'est pas stœchiométrique mais plutôt un composé de type (MNFe).

Cette approche se base d'une part, sur des considérations expérimentales (la détection par les différentes techniques de la présence du fer au sein du précipité). D'autre part, les résultats expérimentaux seront corrélés par la suite, aux calculs thermodynamiques en utilisant le logiciel ThermoCalc[25].

1.5. Contraintes résiduelles du traitement de nitruration :

Les contraintes résiduelles se définissent comme étant les contraintes dans une pièce sans sollicitation extérieure [33]. Comme la plupart des traitements thermiques (ou thermochimique), la nitruration gazeuse génère des contraintes résiduelles le long de la zone nitrurée. L'origine de ces contraintes est identifiée depuis quelques années. Il s'agit d'un chargement mécanique local de type variation de volume, lié à la précipitation de phases secondaires. En effet, la diffusion de l'azote engendre une précipitation des nitrures des éléments d'alliages qui s'accompagne d'une variation de volume et donc des déformations

volumiques. La variation du volume s'explique principalement par la différence de la densité volumique entre les précipités et la matrice [34-35].

La figure 1.13 montre un exemple d'évolution des contraintes résiduelles qui sont des contraintes de compression et elles affectent une profondeur comparable à ce que l'on observe en effectuant une filiation de microdureté[36].

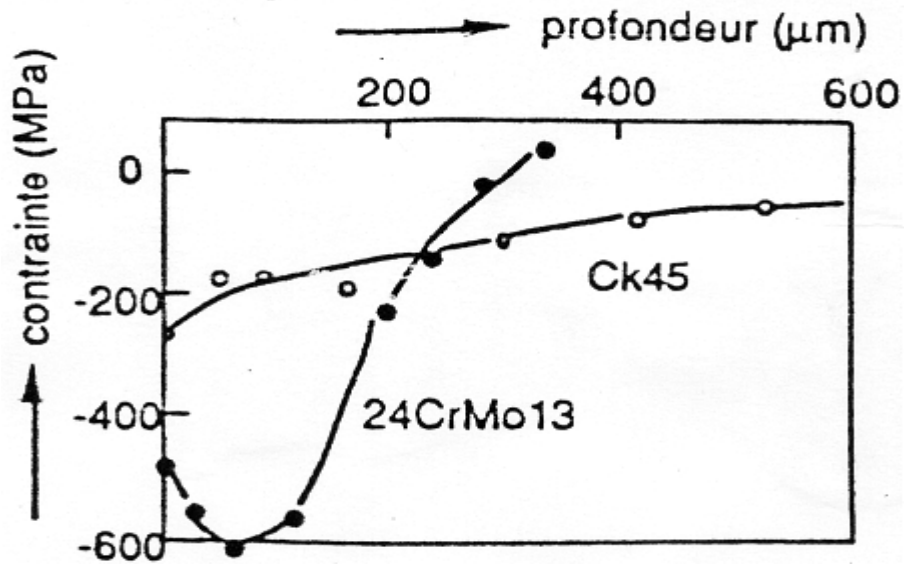


Fig. 1.13 Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur d'après Delhez et al [36].

MODELISATION DU TRAITEMENT DE NITRURATION

2.1 Introduction

La modélisation des procédés est essentielle afin de comprendre les phénomènes et de pouvoir dissocier leurs interactions. De nos jours toute étude s'accompagne d'un modèle afin de corréler et d'être capable d'expliquer les observations expérimentales.

La modélisation de la nitruration a comme objectif principal, la description quantitative des différents phénomènes qui se déroulent durant la nitruration. Ceci permet la prédiction de la cinétique du procédé et de la microstructure de la zone nitrurée en relation avec les paramètres opératoires qui sont : (la température, le temps et le potentiel nitrurant).

La méthode conventionnelle souvent utilisée pour déterminer ces paramètres est la méthode expérimentale par essai et erreur. Cette méthode est coûteuse en temps et en moyens d'investigation, il serait alors intéressant de pouvoir prédire à l'avance le processus en vue de d'optimiser les paramètres ainsi que la qualité du produit nitruré.

Le phénomène majeur lors du processus est la diffusion de l'azote, c'est la raison pour laquelle tous les travaux de modélisation s'intéresse en premier lieu à ce phénomène. Cependant, la diffusion est couplée à la précipitation des nitrures des éléments d'addition ainsi que les nitrures de fer (formation de la couche de combinaison). Pour le cas de la nitruration des aciers, d'autres phénomènes doivent être considérés, telle que la transformation des carbures en nitrures. La présence de l'élément léger 'carbone' dans les aciers a fait dans que certains travaux, la diffusion simultanée du couple N-C a été étudiée dans la zone nitrurée [3,37].

La précipitation des nitrures engendre un gradient de microstructure le long de la profondeur. Ce qui engendre la création des contraintes résiduelle en améliorant notablement les propriétés mécaniques en surface du matériaux traités. Cependant, modélisation mécanique a été toujours délicate (car fortement lié à la diffusion de l'azote et à la précipitation des nitrures) et donc peu de travaux concernant cet aspect ont été réalisés.

Dans ce chapitre, il serait question d'aborder l'état actuel des connaissances en matière de modélisation de la nitruration. L'accent sera mis sur les travaux qui ont aidés à l'établissement des modèles présentés dans cette étude.

2.2. Cas du système Fe-N :

Les atomes d'azote diffusent de l'interface (métal/gaz) vers le cœur du matériau. Les lois de diffusion, établies par Fick [38], peuvent décrire l'évolution de la concentration en azote en fonction de la profondeur. Si une diffusion unidirectionnelle est adoptée, l'équation de Fick s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial t} = \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x} \left[D_{\alpha}(N_{\alpha}) \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x} \right] \quad (2.1)$$

Où N_{α} et D_{α} représentent la concentration en azote dans le fer α et le coefficient de diffusion correspondant, respectivement.

La résolution de cette équation nécessite la connaissance des conditions initiales et les conditions aux limites. Le cas suivant est souvent considéré :

A $t=0$; $N_\alpha(x,0)=0$

et à $x=0$ $N_\alpha(0,t)=N_0$ C'est une condition aux limites correspondant à une concentration constante en surface. Si on suppose que D_α est indépendant de N la solution de l'équation (2.1) est décrite par la fonction erreur complémentaire comme indiqué dans l'équation (2.2) :

$$N_\alpha(x,t) = N_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right) \quad (2.2)$$

Le problème devient plus complexe après la formation de la couche de combinaison. En effet, si la concentration en azote dépasse la limite de solubilité de N dans le fer α il y a précipitation des nitrures γ' et (ou) ε . Dans ce cas, la diffusion de l'azote s'effectue à travers les trois phases ε , γ' et α (voir Figure 2.1).

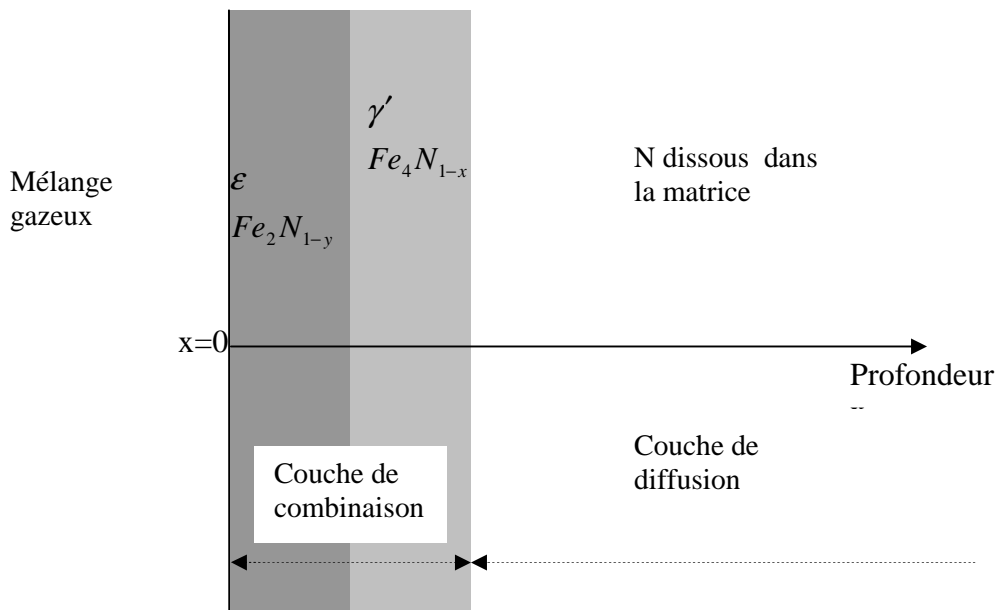


Fig. 2.1 Diagramme schématisant le problème de diffusion de l'azote à travers les trois phases ε , γ' et α pour le cas du système Fe-N

La croissance de la couche de combinaison correspond à un déplacement des interfaces ε/γ' et γ'/α . La solution analytique unidirectionnelle du problème a été donnée par Torchane [39-40] et Keddad [41-44]. Elle peut être écrite sous la forme suivante :

$$N_\varepsilon(x,t) = a_\varepsilon + b_\varepsilon \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right) \quad \text{pour } 0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'} \quad (2.3)$$

$$N_{\gamma'}(x,t) = a_{\gamma'} + b_{\gamma'} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) \quad \text{pour } \lambda_{\varepsilon\gamma'} \leq x \leq \lambda_{\gamma'\alpha} \quad (2.4)$$

$$N_\alpha(x,t) = a_\alpha + b_\alpha \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right) \quad \text{pour } x \geq \lambda_{\gamma'\alpha} \quad (2.5)$$

Les termes $\lambda_{\gamma/\alpha}$ et $\lambda_{\varepsilon/\gamma'}$ sont les positions par rapport à l'origine des interfaces ε/γ' et γ'/α respectivement. $N_i(x,t)$ représente la concentration en azote dans la phase i pour la profondeur x à l'instant t . D_i est le coefficient de diffusion de l'azote dans la phase i . Les constantes a_ε , $a_{\gamma'}$ et a_α sont à déterminer en utilisant les conditions initiales et les conditions aux limites. Afin de suivre la croissance des couches nitrurées, il a été supposé que le déplacement des interfaces suit une loi de type parabolique :

$$\lambda_{\varepsilon/\gamma'} = b_{\varepsilon/\gamma'} \sqrt{t} \quad \text{et} \quad \lambda_{\gamma'/\alpha} = b_{\gamma'/\alpha} \sqrt{t} \quad (2.6)$$

Les constantes cinétiques $b_{\varepsilon/\gamma'}$ et $b_{\gamma'/\alpha}$ sont calculées en considérant le bilan de matière qui relie l'avancement de l'interface pendant un laps de temps dt à la différence des flux d'azote rentrant et sortant au niveau de l'interface. Pour les deux interfaces ε/γ' et γ'/α , les relations (2.7) et (2.8) peuvent être établies :

$$W_\varepsilon \frac{d\lambda_{\varepsilon/\gamma'}}{dt} = (J_\varepsilon)_{x=\lambda_{\varepsilon/\gamma'}} - (J_{\gamma'})_{x=\lambda_{\varepsilon/\gamma'}} \quad (2.7)$$

$$W_{\gamma'} \frac{d\lambda_{\gamma'/\alpha}}{dt} = (J_{\gamma'})_{x=\lambda_{\gamma'/\alpha}} - (J_\alpha)_{x=\lambda_{\gamma'/\alpha}} \quad (2.8)$$

Avec $W_\varepsilon = (N_{\varepsilon/\gamma'} - N_{\gamma/\varepsilon})$ et $W_{\gamma'} = (N_{\gamma'/\alpha} - N_{\alpha/\gamma'})$ Où les termes $N_{\varepsilon/\gamma'}$, $N_{\gamma/\varepsilon}$, $N_{\gamma'/\alpha}$ et $N_{\alpha/\gamma'}$ représentent les concentrations aux interfaces comme illustré dans la figure 2.2

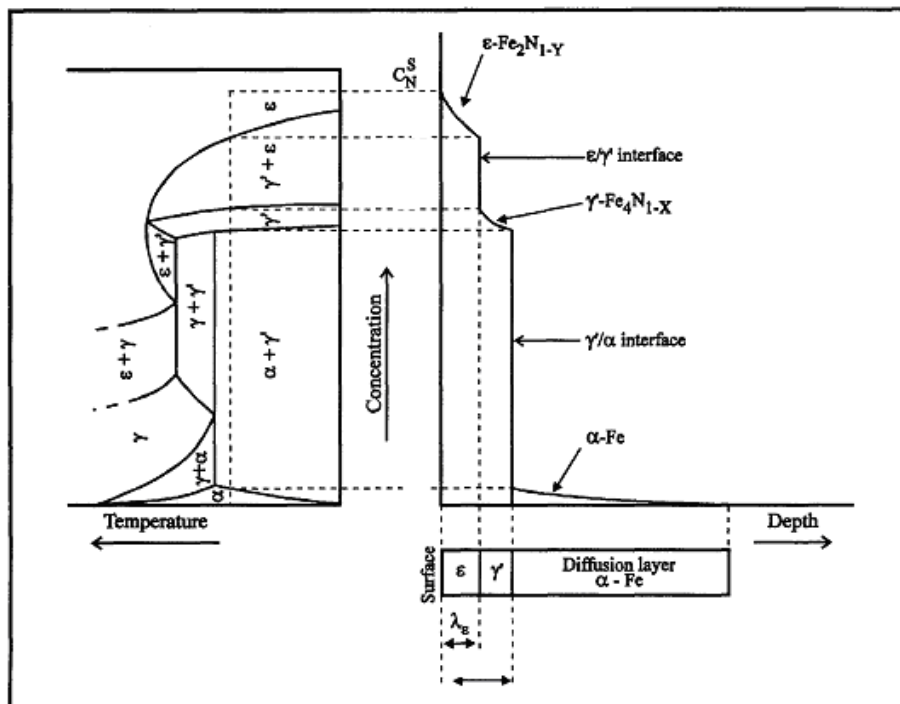


Fig. 2.2 Diagramme schématisant le profil d'azote à travers les couches nitrurées, les concentrations aux interfaces sont obtenues du diagramme d'équilibre Fe-N[40]

Ces concentrations correspondent à l'équilibre entre les phases ε/γ' ainsi qu'à l'équilibre γ'/α et sont donc déterminées à partir du diagramme de phases Fe-N.

Le terme J_i est le flux d'azote dans la phase i pour une profondeur x , il est donné par la relation suivante :

$$J_i = -D_i \frac{\partial N_i(x,t)}{\partial x} \quad (2.9)$$

D_i représente le coefficient de diffusion effectif pour la phase i (avec $i = \varepsilon, \gamma'$ ou α)

En résolvant le système de 2 équations formé par les relations (2.7) et (2.8), les constantes $b_{\varepsilon/\gamma'}$ et $b_{\gamma'/\alpha}$ sont déterminés et les positions des interfaces à un instant t sont ensuite données par l'équation (6). Les figures 2.3 et 2.4 montrent les résultats obtenus en suivant ce chemin de calcul dans les références [39] et [41].

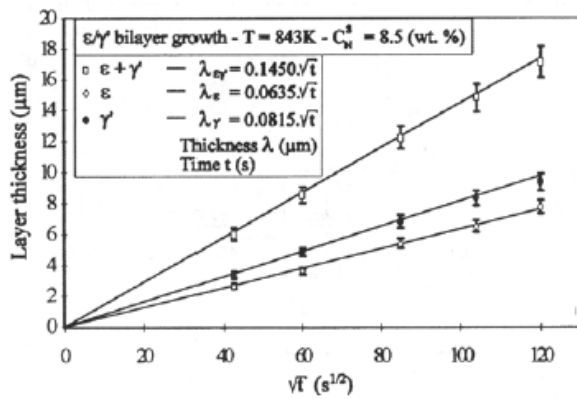


Fig. 2.3 Epaisseurs des couches ε et γ' en fonction du temps obtenu par le modèle de Torchane [39].

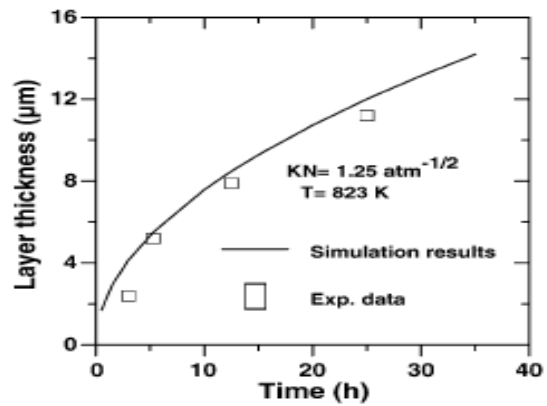


Fig. 2.4 Evolution de la couche γ' en fonction du temps, obtenu par le modèle de Keddani [42].

Un autre modèle a été également suggéré par Mittemeijer et al. [45-46]. Dans ce modèle la solution analytique n'a pas été recherchée mais les auteurs ont présenté un traitement inverse du problème. Dans leur modèle, ils ont considéré que le profil d'azote dans les phases ε et γ' était linéaire. Ils ont déterminé la position des interfaces en se servant des relations 2.7 et 2.8. Ce modèle tient compte du non linéarité du problème en remplaçant le coefficient de diffusion intrinsèque (dépendant de la concentration) par un coefficient de diffusion effectif constant obtenu par pondération. Les concentrations aux interfaces sont obtenues par la méthode des isothermes d'absorption.

Dans la références [47,48], un modèle similaire au précédent a été introduit, mais sa nouveauté réside dans la prise en compte du phénomène de perte d'azote sous forme de N_2 près de la surface extérieure (la dénitruration). Les conditions aux limites du problème tiennent compte à la fois de l'apport d'azote vers le matériau ainsi que sa perte sous forme moléculaire.

La figure 2.5 illustre les résultats des deux modèles ([45] et [48]) respectivement en comparaison avec les données expérimentales.

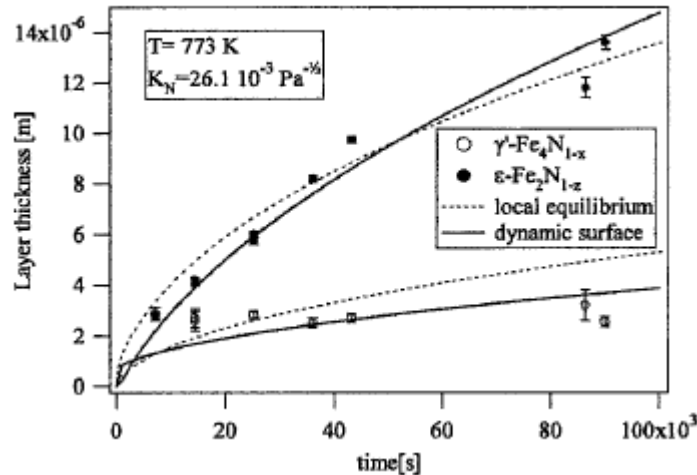


Figure. 2.5 Evolution des épaisseurs de couches ε et γ' obtenu à partir Des modèles des références[45] (équilibre local) et la référence [47](surface dynamique)

Belmonte et al[49] ont présenté un modèle numérique basé sur la méthode des volumes finis. L'espace et le temps ont été divisés en cellules de petites tailles. Les équations de diffusion (2.1) ainsi que les relations (2.7) et (2.8) sont discrétisées selon la méthode des volumes finis. Connaissant les conditions aux limites et les conditions initiales, il est possible de calculer pour chaque pas de temps, la concentration en azote en chaque cellule ainsi que l'avancement des deux interfaces. Pour ce modèle, les conditions aux limites ne sont pas nécessairement de type concentration constante. De surcroît contrairement aux modèles analytiques [39-44], dans le modèle de Belmonte [49] aucune supposition n'est nécessaire concernant la loi de croissance des couches. La loi parabolique observée est un résultat et non une hypothèse. Les modèles mathématiques présentés dans ce paragraphe ont fait l'objet d'une validation expérimentale et les résultats théoriques sont en bonne concordance avec les données expérimentales. Cependant, leur inconvénient majeur c'est qu'ils ne sont applicables que pour le cas de la nitruration du fer pur.

2.3. Modélisation de la nitruration des binaires Fe-M :

Les phénomènes mis en jeu lors de la nitruration des aciers ainsi que le durcissement observé se sont révélés très complexes [25, 28]. C'est la raison pour laquelle on a souvent recours à des alliages binaires synthétiques de type Fe-M afin de réaliser la modélisation. Ceci permet de dissocier la précipitation des nitrures MN à partir de la ferrite (précipitation continue), qui est en fait responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques, des autres phénomènes observés lors de la nitruration des aciers (transformation des carbures en nitrures, précipitation de cémentite...etc). Ainsi, la nitruration des binaires a fait l'objet de plusieurs études de modélisation : les binaires Fe-Cr, dans [15], les Fe-V dans [20,50,51], les Fe-Mn dans [52]. Toutes ces études se sont focalisées sur la zone de diffusion en tenant compte de la diffusion de l'azote dans la ferrite associée à la précipitation des nitrures MN.

La diffusion de l'azote dans la ferrite est gouvernée par l'équation de Fick (relation 2.1), mais la résolution doit tenir compte, non seulement de la diffusion interstitielle de l'azote, mais également d'une réaction de précipitation du nitrure MN qui consomme constamment une partie de l'azote dissous.

Le problème ainsi posé ne peut être résolu analytiquement et on a généralement recours aux méthodes numériques par exemple différences finies dans et volume finis dans la références. Le domaine d'intérêt (zone de diffusion) est divisé en petit segments (souvent appelés cellules) de taille Δx , les cellules sont séparées par des nœuds. En vue de résoudre numériquement, l'équation de diffusion (1), l'algorithme d'Euler en schéma explicite est souvent utilisé [15]:

$$N_{\alpha}(i, j+1) = r + N_{\alpha}(i, j) + r[N_{\alpha}(i-1, j) - 2N_{\alpha}(i, j) + N_{\alpha}(i+1, j)] \quad (2.10)$$

Où i et j sont des indices pour la discrétisation de l'espace et du temps. r est donné par

$$l'expression : r = \frac{D_{\alpha} \Delta t}{\Delta x^2}$$

Donc si la concentration en azote en chaque nœud est connue à l'instant t , elle peut être calculée à l'instant $t+\Delta t$ via la relation 2.10. Cependant afin d'avoir la convergence du calcul, le terme r doit être inférieur à 0.5, autrement le schéma de calcul devient instable. C'est la raison pour laquelle, on a parfois recouru à un schéma implicite ou bien celui de Crank-Nicholson[53].

Dans le cas de la présence d'un élément d'addition M , la simple résolution numérique de l'équation de diffusion n'est pas suffisante, il faut tenir également de la précipitation des nitrures MN. En effet, l'affinité relativement importante entre l'élément d'alliage M et l'azote donne lieu, le long de la zone de diffusion, à une réaction de précipitation qui peut s'écrire sous la forme[13] :



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par la relation suivante

$$k_e = \frac{1}{[a_N][a_M]} \quad (2.11)$$

Les termes a_N et a_M représentent les activités (à l'équilibre thermodynamique) de l'azote et de l'élément d'addition M dans la ferrite, respectivement. Si la matrice ferritique est considérée telle une solution idéale, les activités peuvent être remplacées par les concentrations. Le produit de solubilité $K_{MN} = 1/k_e$ peut ainsi être exprimé par:

$$K_{MN} = [N_{\alpha}(x, t)]_{eq} [M(x, t)]_{eq}$$

Où le terme $[M(x, t)]_{eq}$ et $[N_{\alpha}(x, t)]_{eq}$ représente la concentration à l'équilibre thermodynamique de l'élément M et l'azote dans la ferrite, respectivement.

Après l'étape de diffusion, le profil de concentration de l'azote se trouve modifié. A une profondeur x et à un temps t la précipitation du nitrure MN se produit si la valeur du produit $[N_\alpha(x,t)][M(x,t)]$ excède la valeur de K_{MN} . Une partie de l'azote se combine avec l'élément M pour former le précipité MN , cependant l'azote résiduel continue à diffuser dans la ferrite. Nous pouvons donc écrire la condition de précipitation comme suit :

$$[N_\alpha(x,t)][M(x,t)] \geq K_{MN} \quad (2.12)$$

Si à une profondeur donnée la condition de précipitation (2.12) est vérifiée, il est possible de déterminer à n'importe quel instant : La quantité d'azote qui se précipite, celle qui reste dissoute dans la ferrite ainsi que la quantité d'élément M consommée par cette précipitation. La simulation du processus de nitruration des binaires Fe-M, selon cette approche s'effectue en chaque pas de temps en deux étapes : Une étape de diffusion qui consiste en la résolution de l'équation de diffusion par différences finies (relation 2.10), suivie d'une étape de précipitation pour réaliser le test de précipitation (2.12). Par la suite le processus de diffusion-précipitation est répété au pas de temps suivant en considérant que l'azote qui passe sous forme de précipités MN reste piégé et n'est plus libre de diffuser.

Les détails de ce schéma de calcul seront présentés dans le chapitre III de la présente étude en se basant sur les travaux de Sun [13].

La simulation du processus par cette approche permet de déterminer le profil d'azote mobile (dissous dans la ferrite) et celui piégé dans les précipités (azote immobile) ainsi que l'azote total qui est obtenu par la somme des deux profils précédents.

Par exemple, la figure 2.6 montre les profils simulés de la concentration en azote totale et ceux de l'azote dans la ferrite, dans le cas de la nitruration ionique des alliages Fe-Cr à différents pourcentages en chrome [13].

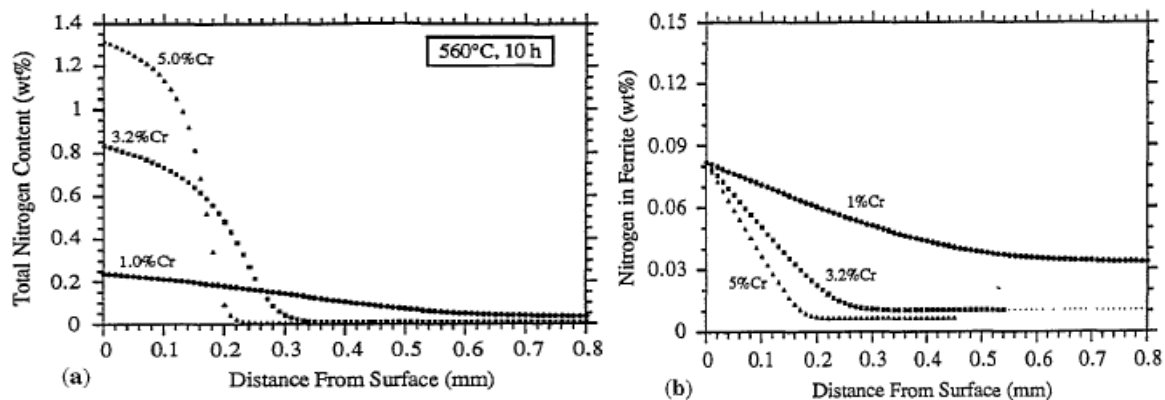


Figure 2.6 Profils de concentrations déterminés par le modèle de diffusion-précipitation de Sun et al [13]. (a) profil d'azote totale, (b) profil d'azote dans la ferrite.

Un autre modèle a été présenté par Gouné et al. [52], dans lequel le processus de nitruration des binaires Fe-M a été réalisé numériquement par la méthode des volumes finis. Ce modèle

fait également appel aux produits de solubilité pour la prise en compte de la précipitation. Ce modèle a apporté deux nouveautés par rapport au modèle de Sun [13] : d'une part, l'équation de diffusion de l'azote a été écrite non en terme de concentration mais en terme de potentiel chimique. D'autre part, la ferrite n'est plus considérée comme solution idéale mais comme une solution réelle.

Ainsi à partir des relations d'Onsager qui lient le flux de l'espèce diffusante à son potentiel chimique, en passant par une chaîne de dérivation et de transformations, l'équation de diffusion de l'azote a été établie comme suit :

$$\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_N^* \frac{\partial \ln a_N}{\partial \ln N_{\alpha}} \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x} \right) - \frac{\partial N_{prec}}{\partial t} \quad (2.13)$$

Où le terme N_{prec} représente la concentration de l'azote dans le précipité. Les autres termes ont la même signification que précédemment.

Dans le but de déterminer les activités, la résolution numérique de l'équation (2.13) a été couplée à une description thermodynamique du système Fe-N-M. La solution solide sous-régulière pour l'interaction entre les éléments (Fe-N-M) a été donc adoptée.

Le produit de solubilité dans ce cas s'exprime par la relation (2.11) et non pas par la relation (2.12). Par la suite, la résolution numérique a été réalisée par la méthode des volumes finis en schéma implicite.

Le modèle a été appliqué avec succès pour le cas de la nitruration des alliages Fe-V et Fe-Mn. Les conditions aux limites (à $x=0$) ont été obtenus à partir du diagramme d'équilibre respectifs des deux systèmes Fe-V-N et Fe-Mn-N.

La figure 2.7 montre le profil d'azote total pour le cas du binaire Fe-1.62%*m*(Mn), pour différents temps de traitement en comparaison avec le profil expérimental.

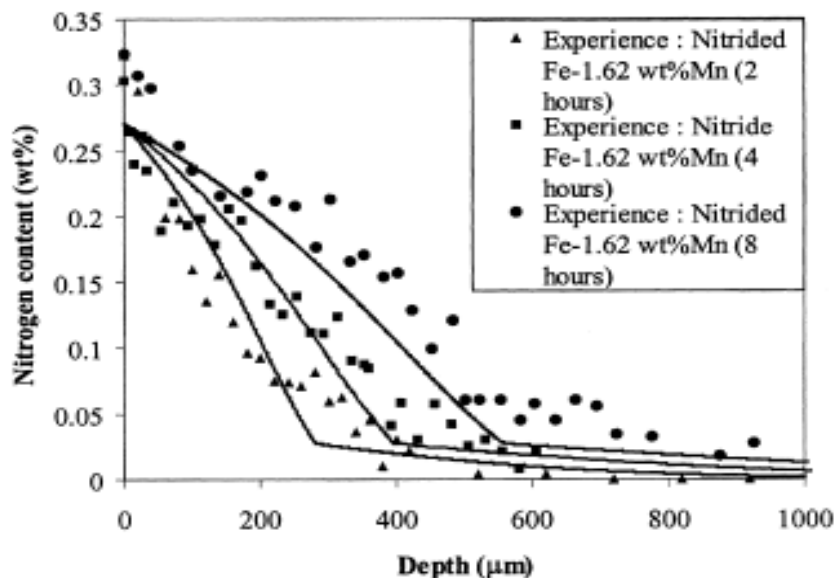


Figure 2.7 exemple de résultat obtenu par le modèle de Gouné[52]
Pour la nitruration d'un binaire Fe-Mn

Un autre modèle a été présenté dans les références [54-55] basé sur les modèles de diffusion de l'hydrogène dans le fer. Dans ce modèle, la formation des nitrures MN est prise en considération par le mécanisme de piégeage des atomes d'azote. C'est-à-dire que l'azote peut être piégé dans une configuration Fe-M-N sans la précipitation complète du précipité.

Selon ce modèle, les atomes d'azote sont soit mobiles ou bien piégés. En raison de ce piégeage, l'équation de diffusion de l'azote devient :

$$\frac{\partial N_{mob}}{\partial t} + \frac{\partial N_{trap}}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 N_{mob}}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

Où les indices mob et trap correspondent à l'azote mobile et piégé, respectivement. Cette équation peut être réécrite par analogie à la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial N_{mob}}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 N_{mob}}{\partial x^2} \quad (2.15)$$

Le terme D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif de l'azote dans la ferrite exprimé par la

l'expression
$$D_{eff} = \frac{D_{\alpha}}{1 + \frac{\partial N_{trap}}{\partial N_{mob}}}$$

Il a été supposé qu'un atome en solution solide (mobile) peut être piégé et inversement un atome piégé peut devenir mobile.

A une profondeur donnée un équilibre local est établi : le flux d'azote quittant le réseau de la ferrite vers le site de piégeage est égal à celui du flux dans le sens inverse. La relation suivante a été donc établie :

$$N_{mob} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right) \cdot \frac{n_{trap} \cdot \left(1 - \frac{N_{trap}}{n_{trap}}\right)}{n_{mob}} = N_{trap} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right) \quad (2.16)$$

Où ν représente la fréquence d'oscillation de l'atome d'azote, k est la constante de Boltzmann, T représente la température, n_{trap} et n_{mob} sont les nombres des sites permis (par unité de volume) dans les réseaux de piégeage et les réseaux de la ferrite respectivement et Q est l'énergie d'activation. Le terme $\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$ représente la probabilité qu'un atome N réussisse un saut et devient immobile.

Malgré la simplicité apparente du modèle, les résultats obtenus sont en bonne concordance avec les données expérimentales pour le cas des binaires et même pour certains aciers dont la teneur en carbone n'est pas très élevée (voir figure 2.8).

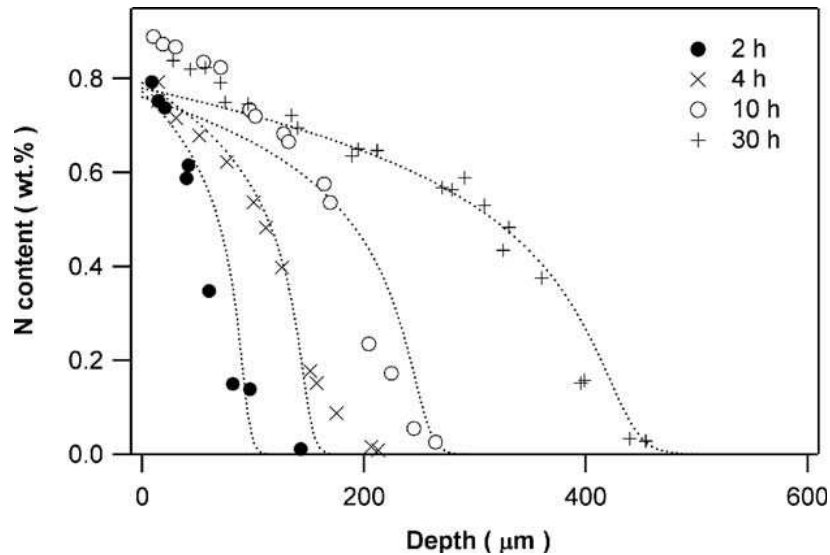


Figure 2.8 profil d'azote total en fonction de la profondeur obtenu par le modèle de Kamminga[54]

2.4. Modélisation du traitement de nitruration dans la zone de diffusion pour le cas des aciers:

Par rapport à un binaire Fe-M, les aciers industriels (faiblement alliés) sont des systèmes polyconstitués plus complexes que les alliages binaires Fe-M. D'abord il y a une présence de plusieurs éléments d'addition dont l'affinité à l'azote est différente : Ti, V (grande affinité pour l'azote), le Cr avec une affinité intermédiaire et une faible affinité pour l'azote dans le cas de l'aluminium. D'autre part, les aciers sont caractérisés par la présence de l'élément carbone qui introduit des changements très importants dans la microstructure. Pour ces raisons, la modélisation de la nitruration des aciers est beaucoup plus complexe que pour le cas des binaires.

Le modèle présenté dans la référence [13], peut être appliqué aussi bien pour les aciers que pour les binaires Fe-Cr. Cependant, les aciers faiblement alliés ont été considérés comme des alliages polyconstitués (de type Fe-Cr-Mo-V...) et donc la présence du carbone n'a pas été prise en compte.

Dans ce cas de figure plusieurs nitrures (CrN, VN, Mo₂N...etc) sont susceptibles de se précipiter. La séquence de précipitation des différents nitrures a été traitée par le modèle via la grandeur thermodynamique u , définie en chaque profondeur x par l'expression suivante :

$$u(x) = \frac{M(x,t)N(x,t)}{K_{MN}} \quad (2.17)$$

Avec $N(x,t)$ et $MN(x,t)$ représentent la concentration en azote et de l'élément M dans la ferrite, avant précipitation. La condition de précipitation du nitrure MN est donc $u > 1$. De surcroît, à une certaine profondeur, le nitrure qui correspond à une plus grande valeur de $u(x)$ précipite avant les autres. Par exemple, pour le cas de l'acier (32CrMoV13) dont la teneur en chrome est plus grande que les autres éléments, au début de la nitruration, c'est le CrN qui

précipite le premier et ceci jusqu'à la consommation de la majeure partie de Cr. Par la suite c'est le nitrure TiN et ainsi de suite jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit établie. De cette façon, il a été possible de traiter la précipitation avec la présence de plusieurs éléments d'addition.

Malgré le fait que le présent modèle, ne tient pas compte de la diffusion du carbone et la formation de carbonitrides ainsi que le phénomène d'excès d'azote, les résultats obtenus par le modèle concordent raisonnablement avec le profil expérimental (figure 2.9).

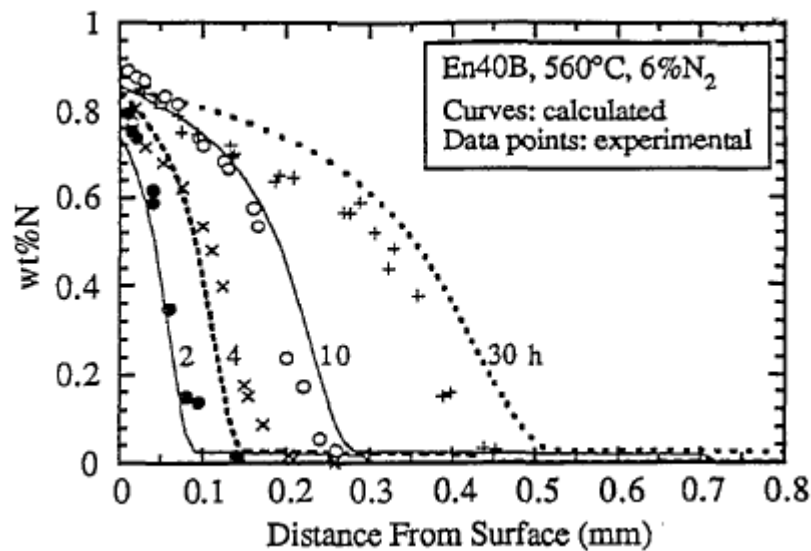


Figure 2.9 Exemple de résultat obtenu par le modèle
De Sun et al[13].

La présente approche sera reprise lors de la présentation d'un modèle de nitruration avec présence de la couche de combinaison (ChapIII).

Un autre modèle a été présenté dans la réf [31] et amélioré par [56] et [3] en vue de la modélisation du traitement de nitruration des aciers alliés dans la zone de diffusion.

Dans cette approche, la diffusion de l'azote a été couplée aux calculs thermodynamiques par le logiciel Thermocalc le long de la profondeur de nitruration. Les calculs thermodynamiques permettent de tenir compte de la précipitation des différentes phases (nitrures, carbures, carbonitrides...etc).

En effet, le logiciel Thermocalc est interfacé avec une base de données thermodynamique (SGTE solution database) dans laquelle sont rassemblées les différentes données thermodynamiques disponibles relatives aux différents binaires, ternaires et quaternaires.

Dans la base de données SGTE sont stockées essentiellement les énergies de Gibbs des différentes phases susceptibles d'être présent à l'équilibre thermodynamique.

Le calcul thermodynamique est réalisé comme suit : connaissant les différentes concentrations des éléments constituant l'acier nitruré, (Fe, C, N, Cr, Mo, V...etc) à une profondeur donnée, il est possible de réaliser un calcul thermodynamique par la méthode de minimisation des énergies de Gibbs. Ce calcul donne à une température donnée, la fraction massique de chaque phase ainsi que sa composition chimique. Un exemple de calcul thermodynamique est présenté dans la figure 2.10 pour le cas de l'acier 32CrMoV13 [56].

Dans cette figure, la teneur en carbone est maintenue à 0.25m%, les teneurs en éléments d'addition correspondent à ceux de l'acier avant nitruration alors que le pourcentage d'azote est variable entre 0 et 10% m.

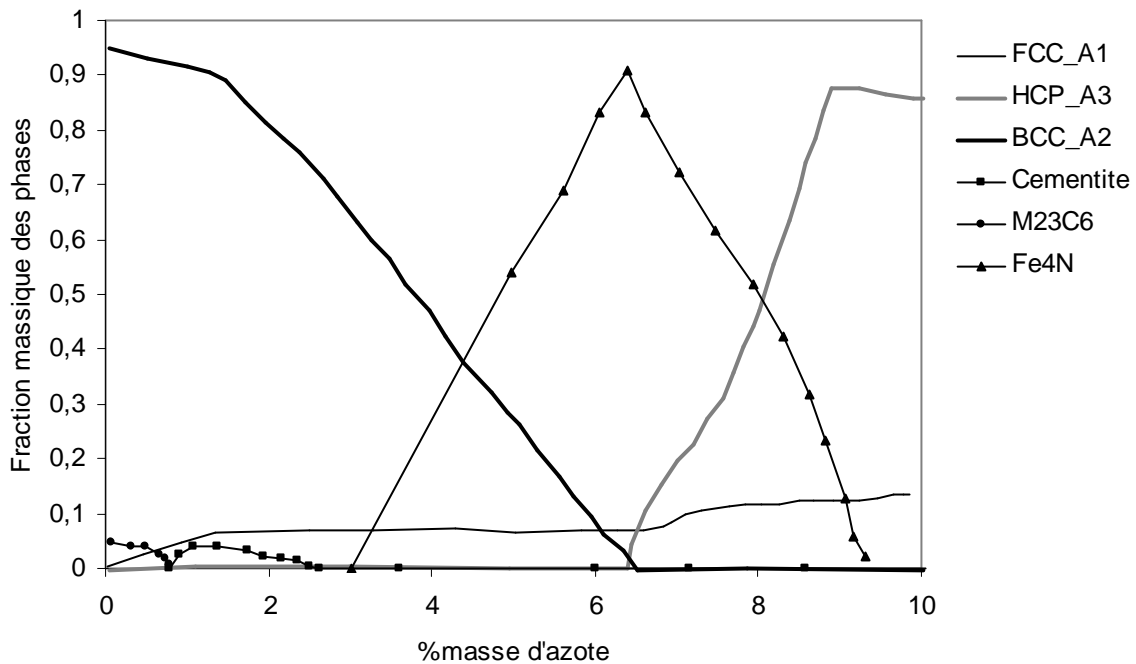


Figure 2.10 : Exemple du calcul thermodynamique pour l'acier 32CrMoV13 [56]

Il faut noter que, le logiciel ThermoCalc adopte une notation cristallographique. Dans ce cas de figure, le FCC_A1 représente l'Austénite et le BCC_A2 la ferrite...etc.

Le schéma du calcul adopté pour la réalisation de la simulation comme pour les modèles précédents comprend deux étapes : - considérer d'abord la diffusion de l'azote et du carbone dans la ferrite – Ensuite, un calcul thermodynamique est réalisé à chaque profondeur afin de tenir compte de la précipitation.

Contrairement aux modèles précédents, ce modèle tient compte non seulement de la diffusion de l'azote, mais également de la redistribution du carbone dans la zone nitrurée. La résolution numérique des équations de diffusion des éléments N et C est réalisée par la méthode des différences finies. Le calcul de la précipitation est fait à chaque profondeur, en faisant appel aux calculs thermodynamiques préalablement établis (par exemple ceux de la figure 2.10).

Ce modèle a permis de déterminer les profils de l'azote et du carbone ainsi que la distribution des phases le long de la profondeur.

Cependant, le modèle présente certaines limitations liées à l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local qui n'est pas toujours vérifié dans la pratique. Donc, les considérations de germination, croissance et coalescence n'ont pas été considérées, ce qui explique l'écart parfois observé entre les profils simulés et les profils expérimentaux (figures 2.11 et 2.12). Une limitation du modèle est que l'interaction entre les atomes de N et de C lors de leur diffusion simultanée n'a pas été incluse dans la formulation.

Des améliorations ont été apportées aux modèles dans les références [56,3]. Ainsi, Goret a introduit l'effet de la géométrie de la pièce sur la simulation en réalisant un calcul en 2

dimensions. Jégou a introduit deux nouveautés, d'une part en réalisant une interface entre le programme principal (écrit en langage C) et Thermocalc (TC-API) ce qui permet une plus grande souplesse lors de la réalisation des calculs thermodynamiques. D'autre part les équations de diffusion de l'azote et du carbone ont été réécrites en termes de potentiel chimiques, ce qui a permis de tenir compte de la non-linéarité du problème.

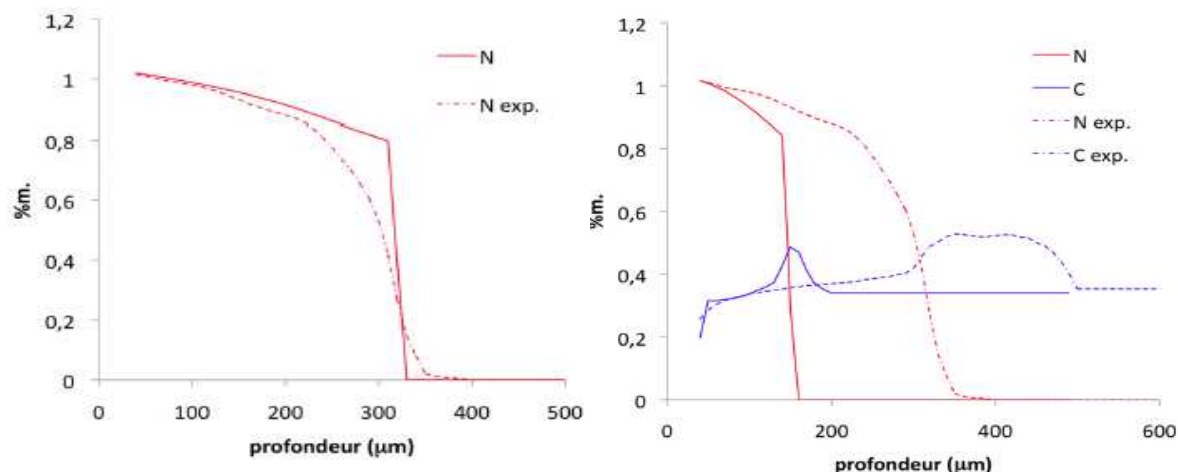


Figure 2.11 profil simulé comparé au profil expérimental [3] pour le cas de la nuance Fe-2.93%Cr-0.354%C ($t=10\text{h}$, $T=550^\circ\text{C}$). a) diffusion de l'azote seul b) diffusion simultanée de l'azote et du carbone.

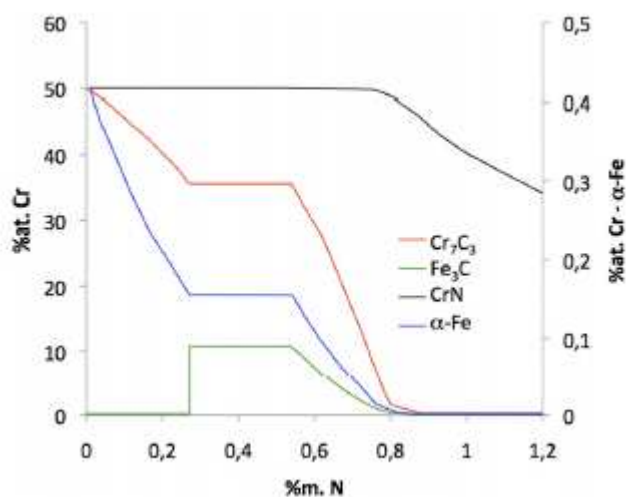


Figure 2.12 Fractions volumiques simulé des différentes phases pour la nuance Fe-2.93%Cr-0.354%C ($t=10\text{h}$, $T=550^\circ\text{C}$)[3].

**MODELE DE NITRURATION AVEC PRESENCE
DE LA COUCHE DE COMBINAISON**

3.1 Introduction :

D'après les recherches bibliographiques effectuées (chapitre II), les modèles traitant de la nitruration ont été consacrés plus à la zone de diffusion. Cette zone est le siège des différents types de précipitations (dans les aciers), et qui est responsable de l'amélioration de la tenue en fatigue des pièces traitées. Cependant, la formation de la couche de combinaison n'a été considérée que pour le cas de la nitruration du fer pur.

Mais en réalité la formation de couche de combinaison est parfois recherchée pour les caractéristiques tribologique et de résistance à la corrosion. La formation de la couche de combinaison peut également avoir une influence sur la cinétique du processus même dans la zone de diffusion du fait que l'azote provenant du mélange gazeux doit traverser cette couche avant de diffuser dans la ferrite. En effet, dans la référence [57], il a été montré que la microstructure de la couche de combinaison a une influence considérable sur la profondeur du durcissement dans la zone de diffusion. Dans certaines études [3], il a été constaté que la formation de la couche de combinaison influence l'état des contraintes résiduelles de nitruration près de la zone de frontière (zone de combinaison/couche de diffusion).

Pour ces considérations, il est important d'inclure la couche de combinaison dans le processus de modélisation pour les binaires Fe-M ainsi que les aciers. Ceci permet un meilleur contrôle du processus et une meilleure prédiction de la cinétique et de la microstructure des couches nitrurées.

Le modèle analytique présenté par Torchane[39] et Keddou [42] pour le cas du système Fe-N présente plusieurs limitations qui peuvent être résumées comme suit :

- Il ne permet pas de tenir compte de la variation de la concentration en surface
- Il ne peut être étendu pour modéliser le cas de la nitruration d'un système poly-constitués (tel que l'acier ou un binaire Fe-M) car il ne tient pas compte du phénomène de précipitation dans la zone de diffusion
- Il ne permet pas de prévoir le temps d'incubation pour la formation des nitrures ϵ et γ' .
- Il ne peut être étendu au cas non linéaire (cas où le coefficient de diffusion est une fonction de la concentration).

Dans le but de remédier à ces limitations, nous avons élaboré un modèle numérique de croissance de couches nitrurées. Ce modèle est basé sur une méthode de suivi du front. Ceci tient compte de la simultanéité de la diffusion de l'azote à travers les phases ϵ , γ' et α et ferrite et du déplacement des interfaces ϵ/γ' et γ'/α . Le processus de précipitation de précipités fins de type MN dans la zone de diffusion est également pris en considération.

3.2 Méthodes de suivi du front pour la résolution des problèmes de diffusion avec frontières mobiles :

Les transformations de phases dans les métaux et alliages sont souvent contrôlées par la diffusion des éléments dissous dans les phases. Ainsi, lors de la solidification, du traitement

thermiques ou le traitement thermo-chimique (ainsi que d'autres processus métallurgiques), on est souvent en présence d'une croissance d'une phase A au dépend d'une phase B. Cette croissance est généralement contrôlée par la diffusion d'un (ou plusieurs éléments diffusants) dans les deux phases A et B. La situation peut être représentée schématiquement dans le cas unidirectionnel par la figure 3.1.

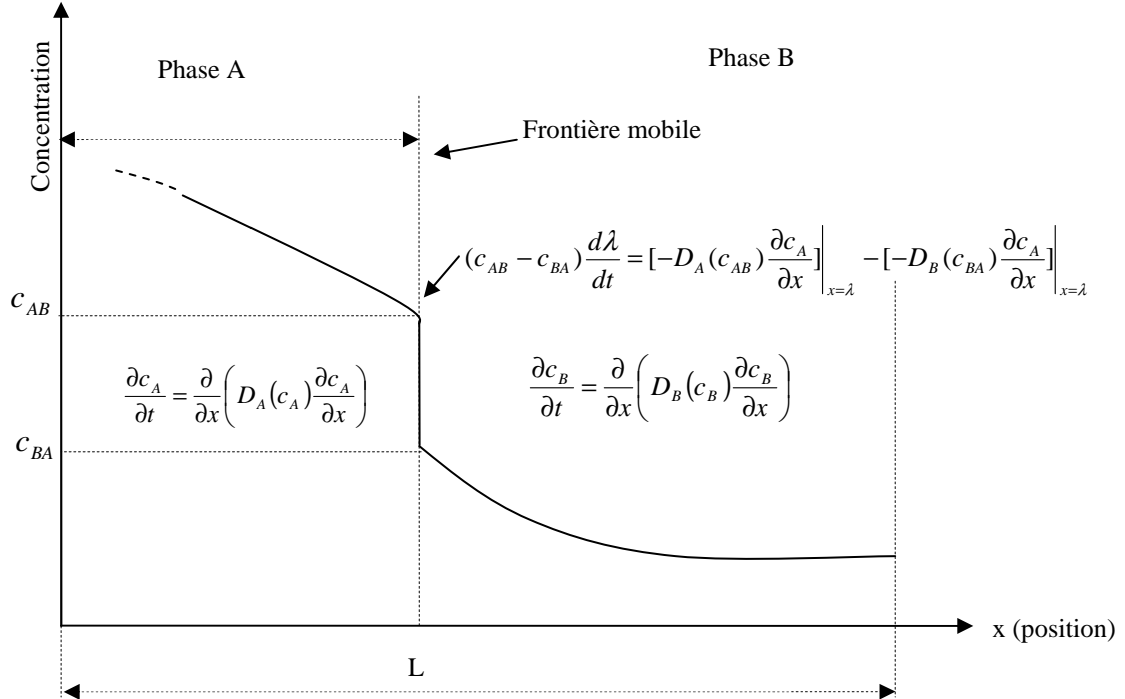


Figure 3.1 : Diagramme schématisant le problème de diffusion avec frontières mobiles.

Le problème de diffusion dans deux phases adjacentes avec une frontière mobile est gouverné par le système de 3 équations aux dérivées partielles, donné par les relations (3.1), (3.2) et (3.3) :

$$\frac{\partial c_A(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_A(c_A) \frac{\partial c_A(x,t)}{\partial x} \right) \quad \text{pour } 0 < x < \lambda(t) \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial c_B(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_B(c_B) \frac{\partial c_B(x,t)}{\partial x} \right) \quad \text{pour } \lambda(t) < x < L \quad (3.2)$$

$$(c_{AB} - c_{BA}) \frac{d\lambda}{dt} = \left[-D_A(c_{AB}) \frac{\partial c_A}{\partial x} \right]_{x=\lambda} - \left[-D_B(c_{BA}) \frac{\partial c_A}{\partial x} \right]_{x=\lambda} \quad \text{pour } x = \lambda(t) \quad (3.3)$$

Les équations (3.1) et (3.2) représentent les équations de Fick qui décrivent la diffusion de l'espèce diffusante dans les deux phases A et B respectivement. Alors que la relation (3.3) quantifie la vitesse de déplacement de l'interface A/B. Cette relation est obtenue en considérant que la matière (soluté) est conservée au niveau de l'interface (lors de son déplacement). Cette relation suppose également que la concentration à l'interface aussi bien du côté de A que du côté de B est constante durant le processus. Les concentrations c_{AB} et c_{BA} correspondent souvent à un équilibre thermodynamique entre les deux phases A et B.

La formulation ci-dessus conduit à un profil de concentration (de l'espèce diffusante) caractérisé par un saut au niveau de l'interface A/B. C'est la raison pour laquelle la résolution de ce type de problème est beaucoup plus complexe que la diffusion dans une seule phase.

Une synthèse sur les travaux consacrés à la résolution des problèmes de diffusion avec frontière mobile est présentée dans la référence [58]. La méthode la plus utilisée fait appel à la transformation dite de Landau [59], dans laquelle un changement de système de coordonnées a été effectué pour que les domaines de diffusion deviennent fixes. Cette technique a été utilisée dans différentes situations, en utilisant plusieurs variantes, dans les références [60-65]. La méthode consiste à remplacer la variable x par la variable adimensionnelle $u = x/\lambda(t)$ dans la phase A et la variable x est remplacée par $v = \frac{x - \lambda(t)}{L - \lambda(t)}$ dans la phase B. De cette façon les

deux variables u et v seront comprises entre le 0 et 1.

En utilisant ce changement de variables, les équations (3.1), (3.2) et (3.3) se transforment comme suit :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} - \dot{\lambda} \frac{u}{\lambda} \frac{\partial c_A}{\partial u} = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{D_A}{\lambda^2} \frac{\partial c_A}{\partial u} \right) \quad 0 \leq u \leq 1 \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial c_B}{\partial t} - \dot{\lambda} \frac{1-v}{L-\lambda} \frac{\partial c_B}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{D_B}{[L-\lambda]^2} \frac{\partial c_B}{\partial v} \right) \quad 0 \leq v \leq 1 \quad (3.5)$$

$$\left. \frac{D_A}{\lambda} \frac{\partial c_A}{\partial u} \right|_{u=1} - \left. \frac{D_B}{L-\lambda} \frac{\partial c_B}{\partial v} \right|_{v=0} = [C_{AB} - C_{BA}] \frac{d\lambda}{dt} \quad u = 1, \quad v = 0 \quad (3.6)$$

Malgré que le changement de variable a rendu les équations de diffusion un peu plus complexe, le problème se trouve simplifié du moment que les limites du domaine sont maintenant fixes.

La résolution numérique peut être effectuée en utilisant, par exemple, la méthode des différences finies en schéma explicite. Ainsi l'équation (3.4) permet de déterminer la concentration par rapport à la variable u (la valeur de λ est obtenue à partir du pas précédent). Le retour vers la variable d'origine x est obtenu facilement via l'expression $x = u \lambda$. La même procédure peut être répétée pour la relation (3.5). Par la suite, la nouvelle position de l'interface est calculée à partir de la relation (3.6) avant le passage au pas de temps suivant.

Cette technique de résolution a donné de bons résultats lors de l'application du modèle dans différents domaines tel que le soudage de certains alliages de Nickel [66] et autres problèmes de diffusion [62-63]. Cependant, le schéma de calcul présenté présente un inconvénient, c'est que le soluté n'est pas conservé au niveau de l'interface, ce qui constitue une source d'erreur lors de la simulation. Ce problème a été identifié pour la première fois dans la référence [64], examiné et discuté dans la référence [58]. La non conservation de la matière est liée au fait qu'au voisinage de l'interface, le flux calculé dans les équations (3.1) et (3.2) est différent de celui calculé dans l'équation (3.3), car la résolution se fait par séquence et non simultanément pour les 3 relations. Ceci introduit une erreur même si le maillage utilisé est très fin et que le pas de discrétisation du temps est très petit.

Dans la référence [58], un algorithme qui conserve la matière a été établi. La méthode est basée également sur la transformation de Landau, mais fait appel à une chaîne de dérivation et

d'intégration des équations (3.4), (3.5) et (3.6). Ce qui rend le modèle relativement difficile à mettre en œuvre.

Dans le présent travail, un modèle original a été présenté dans le but de résoudre le problème de diffusion avec frontière mobile. Le problème mathématique posé est le même que celui présenté dans la figure 1, cependant, la méthode de résolution est différente. Dans cette approche, aucune transformation de coordonnées n'est effectuée et la résolution est effectuée pour les (3.1) (3.2) et (3.3) sous leur forme originale. L'idée du modèle est de réaliser un maillage dans les deux phases A et B de sorte que la dernière cellule dans A et la première cellule dans B soit d'une taille variable. Ces deux cellules d'épaisseur changeant en fonction du temps permettent de suivre l'évolution de l'interface A/B.

Deux principaux avantages peuvent être tirés de cette approche en comparaison avec les méthodes antérieures :

- La simplicité de mise en œuvre
- Le problème de la non conservation de la matière est résolu avec ce modèle, du moment qu'au niveau de l'interface les équations (3.1), (3.2) et (3.3) sont résolus simultanément.

De surcroît, les possibilités offertes par les autres algorithmes sont maintenues dans le présent travail (tel que, la possibilité de tenir compte de la présence de 3 phases adjacentes et possibilité de considérer la présence de plusieurs éléments ...etc).

Comme pour les autres méthodes de suivi du front, la présente méthode peut être appliquée dans plusieurs processus métallurgiques impliquant les transformations de phases. Cependant, le présent travail est dédié à la nitruration gazeuse, ce qui nous ramène à limiter le modèle à ce cas de figure.

Dans le cas de la nitruration gazeuse, si les conditions thermodynamiques sont favorables, des couches de nitrure γ' (où $\gamma' + \varepsilon$) précipitent au voisinage de la surface extérieure si la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite est atteinte. Par la suite, la phase γ' tend à croître au dépend de la ferrite et la phase ε au dépend de γ' . Ces transformations de phases ($\alpha \rightarrow \gamma'$ et $\gamma' \rightarrow \varepsilon$) font appel au déplacement des interfaces (ε/γ') et (γ'/α). La technique du suivi de front peut être donc utilisée afin de résoudre le problème.

Les conditions aux limites du problème, permettent de quantifier le transfert d'azote du mélange gazeux vers le matériau à $x=0$. Pour les profondeurs dépassant $1200\mu\text{m}$ ($x=\infty$, on suppose que la concentration en azote reste nulle. Aux interfaces (γ'/α) et (ε/γ').

L'équilibre thermodynamique est supposé établi entre les phases adjacentes et que les concentrations correspondantes peuvent être obtenues du correspondant diagramme d'équilibre.

3.3 Hypothèses générales :

Le modèle présenté dans ce travail est basé sur certaines hypothèses qui peuvent être résumées comme suit :

- La diffusion de l'azote est unidirectionnelle (perpendiculairement à la surface extérieure de l'échantillon).

- la matrice ferritique se comporte comme une solution idéale dans laquelle l'activité de l'azote peut être remplacée par la concentration. Cette hypothèse peut être justifiée par la (relativement) faible concentration en éléments d'additions (aciers faiblement alliés). D'autre part, l'objectif principal de ce travail est l'étude de la croissance de la couche de combinaison et non la modélisation complète des processus ayant lieu dans la zone de diffusion. En effet, les phénomènes de diffusion- précipitation dans la ferrite ne sont pris en considération qu'en raison de leur impact sur la germination et la croissance des nitrures de fer ε et γ' . De surcroît, les résultats obtenus par ce modèle de diffusion- précipitation avec la ferrite se comportant comme une solution idéale, concordent bien avec les profils expérimentaux [13].
- on suppose qu'un équilibre thermodynamique est constamment établi aux interfaces ε/γ' et γ'/α ainsi qu'à l'interface solide/gaz. Cette hypothèse implique que pour les profondeurs correspondant aux interfaces, les concentrations sont données par le diagramme des phases correspondant.
- La thermodynamique des phases ε et γ' peut être décrite par le système Fe-N, malgré la présence des éléments d'addition. En effet, on considère que la précipitation des nitrures de type M_xN_y (qui commence bien avant la formation de la couche de combinaison) consomme la quasi-totalité des éléments d'addition dissous dans la ferrite. Ces précipités sont considérés comme stœchiométriques et thermodynamiquement stables, et ne participent pas, une fois formés, dans les différents processus.
- La présence de l'élément carbone (dans la cas des aciers) n'a pas été prise en considération. En fait cet élément est absent dans la plupart des travaux de modélisation de la nitruration. Ce point sera discuté plus loin dans le chapitre suivant.
- Les coefficients de diffusion de l'azote dans les différentes phases $\varepsilon/\gamma'/\alpha$ sont considéré constants. En effet dans la matrice ferritique en raison de la faible concentration en azote (<0.1%), cette hypothèse du coefficient de diffusion constant est souvent adoptée [13,]. Cependant dans les nitrures ε et γ' en raison de la forte concentration en azote (>5.5%) , il est évident que la diffusivité de l'azote dépend de la concentration. Mais, parce que les lois de variation de D en fonction de la concentration sont souvent inconnues, on procède généralement au remplacement du coefficient de diffusion dépendant de la concentration par un coefficient de diffusion effectif déterminé par des mesures expérimentales[39]. C'est cette démarche qui a été adoptée dans la présente étude.

3.4 Considérations générales

Dans la pratique de la nitruration pour les aciers et les binaires, trois configuration sont possibles selon les conditions opératoires (T, t, K_N):

- Nitruration sans formation de la couche de combinaison
- Nitruration avec la présence d'une couche de combinaison monophasé (γ')
- Nitruration avec la présence d'un couche de combinaison biphasé ($\varepsilon + \gamma'$).

La première configuration se rencontre pour des faibles valeurs de K_N , ce qui ne permet pas la précipitation des nitrures de fer même pour des temps de traitement très élevés. Elle est

également rencontrée pour des K_N plus élevés au début du traitement pendant le temps le temps d'incubation qui précède la formation de la couche de combinaison.

La deuxième configuration (γ'/α) correspond à des valeurs intermédiaires de K_N et pendant le temps d'incubation qui précède la précipitation du nitruire ε . Cependant la troisième configuration correspond à des potentiels de nitruration plus élevés.

D'après les considérations ci-dessus, le paramètre thermodynamique qui détermine les phases en présence lors de la nitruration est le potentiel K_N . Ainsi le diagramme de Lehrer (figure 3.2) présente les domaines d'existence des trois phases ε , γ' et α en fonction K_N et T pour le cas du système Fe-N (qui est souvent extrapolé au cas des aciers et des binaires).

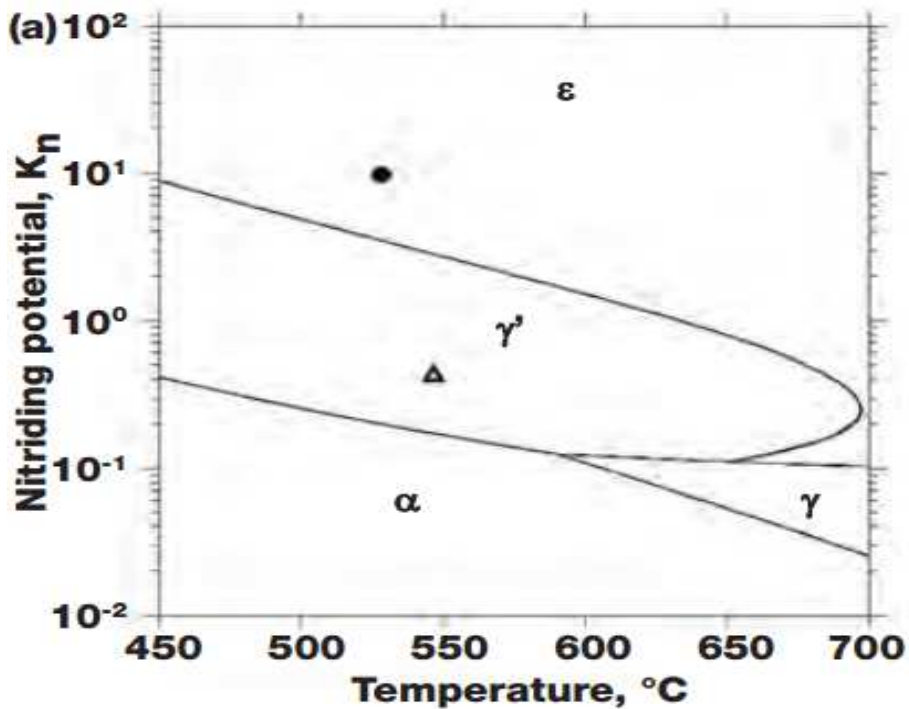


Figure 3.2 digramme de Lehrer pour le système Fe-N

Il faut noter que pour des valeurs de K_N élevées la phase la plus stable est le nitruire ε , mais dans la pratique le nitrures γ' est également présent. Ce qui conduit dans ce cas de figure à une configuration $\varepsilon/\gamma'/\alpha$. Ceci est expliqué par le fait que plus on s'éloigne de la surface extérieure, le potentiel K_N diminue pour donner lieu à la présence du nitruire γ' . Ceci est également lié aux considérations cinétiques qui favorisent la croissance de γ' au dépend de la ferrite malgré que d'un autre coté il y a une croissance de ε au détriment de γ' .

Dans le présent travail, ces considérations ont été incluses dans la modélisation et le modèle est capable, en principe, de simuler le processus en faisant appel à la configuration adéquate à partir des paramètres opératoires notamment le potentiel nitrurant.

3.5 Modélisation numérique de la nitruration avant la formation de la couche combinaison:

Cette situation est donc rencontrée avant la formation des nitrures de fer et également dans le cas où la valeur du potentiel nitrurant ne permet pas la précipitation des nitrures de fer. Ceci conduit à un processus qui se déroule complètement dans la zone ferritique.

Dans ce cas, les phénomènes qui gouvernent la nitruration et qui ont fait l'objet de modélisation sont : Le transfert d'azote du mélange gazeux vers le réseau ferritique (à $x=0$), la diffusion de l'azote dans la ferrite et la précipitation des nitrure de type M_xN_y . M symbolise un élément d'adition tel que Cr ou V...etc. Le processus est décomposé en deux étapes : une étape de diffusion dans la matrice ferritique, suivi d'une étape de précipitation des nitrures. Le transfert d'azote du gaz vers le solide est introduit via les conditions aux limites.

3.5.1 Modélisation de la diffusion dans la matrice ferritique.

La diffusion de l'azote dans la phase α est régie par la deuxième loi de Fick donnée par relation (3.7):

$$\frac{\partial N_\alpha(x,t)}{\partial t} = D_\alpha \frac{\partial^2 N_\alpha(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.7)$$

Où N_α et D_α représentent respectivement, la concentration de l'azote et le coefficient de diffusion effectif de l'azote dans la ferrite. Cette équation au dérivées partielles, dont l'inconnue est la concentration en ferrite est résolue par rapport à la profondeur x et au temps t . La résolution de l'équation (3.7) nécessite la connaissance des conditions initiales aux bord du domaine étudié ainsi que les conditions initiales.

A $x=0$, on suppose qu'un équilibre thermodynamique est constamment établi entre la phase solide et le gaz. La condition aux limites qui en découle est de troisième type (conditions aux limites dites de Cauchy), elle s'écrit sous la forme (relation 3.8) [5]:

$$-D_\alpha \left. \frac{\partial N_\alpha}{\partial x} \right|_{x=0} = k(N_{eq} - N_s) \quad (3.8)$$

N_{eq} : représente la concentration dans la phase α en équilibre avec le mélange gazeux. Elle est directement proportionnelle au potentiel de nitruration. L'expression permettant d'exprimer N_{eq} en fonction du potentiel nitrurant K_N est donnée dans tableau 3.1(Plus loin dans ce chapitre).

N_s : C'est la concentration réelle à $x=0$ et au temps t ; (où bien $N_\alpha(0,t)$).

k : Constante cinétique de réaction de dissociation de NH_3 , appelée également coefficient de transfert d'azote du mélange gazeux vers la ferrite.

La deuxième condition aux limites est obtenue pour des profondeurs suffisamment grandes (conditions aux limites intérieures). Elle correspond en réalité au matériau non nitruré et dont la concentration en azote est considérée nulle. La condition aux limites s'exprime donc comme suit :

$$\text{à } x=\infty, \quad N_{\alpha}=0 \quad (9)$$

Les conditions initiales du problème correspondent à une concentration initiale nulle en azote avant la nitruration.

Cette partie a pour but la résolution numérique de l'équation aux dérivées partielles (3.7) en tenant compte des conditions aux limites (3.8) et (3.9) et des conditions initiales adoptées.

Pour ce faire, la méthode des différences finies en schéma explicite a été adoptée.

L'idée est de remplacer les dérivées $\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x}$, $\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial t}$ et $\frac{\partial^2 N_{\alpha}}{\partial x^2}$ qui apparaissent dans les équations (3.7) et (3.8) par leurs expressions en différences finies. Le domaine sur lequel s'étend la diffusion ainsi que le temps sont divisés en petites cellules de dimensions Δx et Δt , respectivement. La figure 3.3 montre le maillage utilisé ainsi que la numérotation des nœuds (le nombre de nœuds étant égale à n)

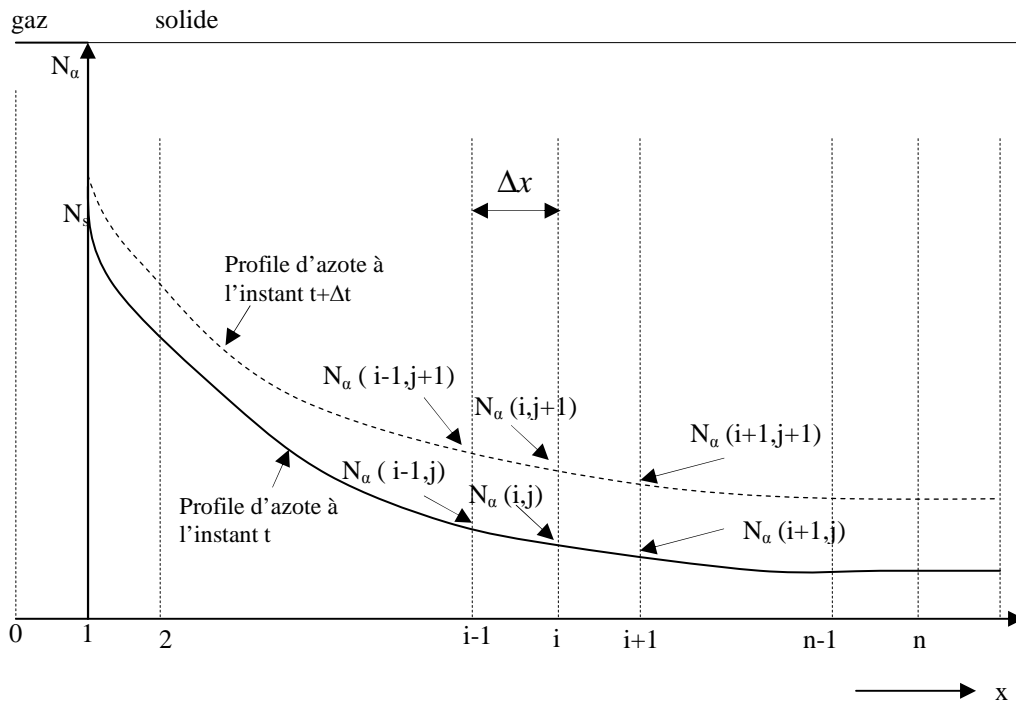


Figure 3.3 : Diagramme schématique du maillage utilisé pour le calcul numérique du profil de concentration (en azote) dans la ferrite.

Les indices i, j sont utilisés pour la discrétisation de l'espace et du temps. Ainsi la notation $N_{\alpha}(i,j)$ représente la concentration pour le nœud i à l'instant t . De même, $N_{\alpha}(i,j+1)$ est la concentration au même nœud à l'instant $t+\Delta t$.

En adoptant le schéma explicite (les dérivées partielles $\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x}$ sont calculées au temps t et non à l'instant $t+\Delta t$). Nous pouvons écrire en utilisant l'expression des différences finies centrés [53,57]:

$$\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x} = \frac{N_{\alpha}(i+1, j) - N_{\alpha}(i-1, j)}{2\Delta x} \quad (3.10.1)$$

$$\frac{\partial^2 N_\alpha}{\partial x^2} = \frac{N_\alpha(i+1, j) - 2c_\alpha(i, j) + N_\alpha(i-1, j)}{\Delta x^2} \quad (3.10.2)$$

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial t} = \frac{N_\alpha(i, j+1) - N_\alpha(i, j)}{\Delta t} \quad (3.10.3)$$

En remplaçant les équations 3.10.1 à 3.10.3 dans (3.7) la concentration dans chaque nœud du maillage est obtenue par la relation suivante :

$$N_\alpha(i, j+1) = rN_\alpha(i-1, j) + (1-2r)N_\alpha(i, j) + rN_\alpha(i+1, j) \text{ pour } i=2 \text{ à } n-1 \quad (3.11)$$

Avec
$$r = \frac{D_\alpha \Delta t}{\Delta x^2}$$

Pour le dernier nœud du maillage (le nœud numéro n correspondant à $x=1200\mu\text{m}$ ou bien $x = +\infty$), il est évident que la concentration en azote est maintenue zéro en raison de la conditions aux limite exprimée dans la relation (9). Donc nous aurons :

$$N(n, j) = N(n, j+1) = 0 \quad (3.12)$$

Pour le premier nœud du maillage (à $x=0$), la condition aux limites (8) peut être transformée en différences finis en utilisant la procédure suivante : l'expression en différences finis centrée pour $\left. \frac{\partial N_\alpha}{\partial x} \right|_{x=0}$ est obtenue, en introduisant un nœud à l'extérieur du maillage (nœud 0- voir figure3.3).

La concentration d'azote en ce nœud possède une valeur fictive dépendant du temps et égale à N_0 , nous pouvons donc écrire :
$$\left. \frac{\partial N_\alpha}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{N_\alpha(2, j) - N_0(j)}{2\Delta x}$$

En substituant cette dernière relation dans l'équation (3.8) et en tenant compte du fait que $N_s = N_\alpha(1, j)$, l'expression suivante peut être établie :

$$-D_\alpha \frac{N_\alpha(2, j) - N_0(j)}{2\Delta x} = k[N_{eq} - N_\alpha(1, j)] \quad (3.13)$$

De surcroit, les nœuds 0,1, et 2 vérifient l'équation de diffusion (3.7), nous pouvons donc écrire :

$$N_\alpha(1, j) = rN_0(j) + (1-2r)N_\alpha(1, j) + rN_\alpha(2, j) \quad (3.14)$$

A partir des relations (3.13) et (3.14), la concentration fictive $N_0(j)$ peut être éliminée. Ainsi, la concentration au premier nœud et au temps $t+\Delta t$ s'écrit :

$$N_\alpha(1, j+1) = \frac{2rk\Delta x}{D_\alpha} [N_{eq} - N_\alpha(1, j)] + (1-2r)N_\alpha(1, j) + 2rN_\alpha(2, j) \quad (3.15)$$

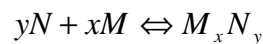
D'après l'analyse ci-dessus, la résolution numérique par la méthode des différences finis nous a permis de calculer les concentrations dans tout le maillage (à l'instant $t+\Delta t$) en fonction des concentrations au pas précédent (t). Les concentrations initiales sont considérées nulles, donc l'expression suivante peut être écrite :

$$N_{\alpha}(i,0) = 0 \quad \text{Avec } 1 \leq i \leq n \quad (3.16)$$

A partir des concentrations initiales le calcul réalisé pour le pas de temps suivant est ensuite répété jusqu'à la fin du traitement. En effet, à chaque pas de temps, les concentrations en azote pour les nœuds du volume ($i=1$ à $n-1$), sont obtenues par la relation (3.11), alors que celles des nœuds de frontière (c'est-à-dire pour les nœuds 1 et n) sont données par les relations 3.12 et 3.15 respectivement.

3.5.2 Modélisation de la précipitation dans la zone de diffusion :

La précipitation des nitrures dans la matrice ferritique est un processus thermodynamique. En raison de la grande affinité chimique entre les éléments d'addition tels que le Cr Mo , Ti Etc. d'une part et de l'azote d'autre part, le processus de précipitation des nitrures commence dès le début du processus. En effet, la formation des précipités fins de type M_xN_y précède la formation des nitrure fer et se produit donc avant la l'apparition de la couche de combinaison. La réaction de précipitation du nitrure M_xN_y peut s'écrire comme suit :



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par la relation suivante

$$k_e = \frac{1}{[a_N]^y [a_M]^x} \quad (3.17)$$

Les termes a_N et a_M représente les activités (à l'équilibre thermodynamique) de l'azote et de l'élément d'adition M dans la ferrite respectivement. D'après l'hypothèse avancée précédemment, nous considérons que la matrice ferritique se comporte comme une solution idéale et les activités peuvent être remplacées par les concentrations. Le produit de solubilité $K_{MN} = 1/k_e$ peut ainsi être exprimé :

$$K_{MN} = [N_{\alpha}(x,t)]_{eq}^y [M(x,t)]_{eq}^x \quad (3.18)$$

Où le terme $[M(x,t)]_{eq}$ et $[c_{\alpha}(x,t)]_{eq}$ représente la concentration à l'équilibre thermodynamique de l'élément M et l'azote dans la ferrite respectivement.

Après l'étape de diffusion, le profil de concentration de l'azote se trouve modifié. A une profondeur x et à un temps t , la précipitation du nitrure M_xN_y se produit si la valeur du produit $[N_{\alpha}(x,t)]^y [M(x,t)]^x$ excède la valeur de K_{MN} . Nous pouvons donc écrire la condition de précipitation comme suit :

$$[N_{\alpha}(x,t)]^y [M(x,t)]^x \geq K_{MN} \quad (3.19)$$

Si cette condition(3.19) est vérifiée à une profondeur (x), une partie de l'azote se combine avec l'élément M pour former le précipité $M_x N_y$, cependant l'azote résiduel continue à diffuser dans la ferrite.

Si la quantité totale d'azote et de l'élément d'adition M avant précipitation sont nommée N_α^t et M^t respectivement et que les quantités résiduelles en N et M dans la ferrite après précipitation sont nommés N_α^r et M^r respectivement. La relation suivante est vérifiée afin que le nouvel équilibre thermodynamique soit établi :

$$(M^t - \beta.N^p)(N^t - N^p) = K_{MN} \quad (3.20)$$

Où β représente le rapport des masses atomiques entre l'élément M et l'azote. La résolution de l'équation (3.20) permet de déterminer à une profondeur x la grandeur N^p qui représente la quantité d'azote qui se combine avec M pour former le précipité MN. L'expression de N^p peut donc être donné comme suit :

$$N^p(x,t) = 0.5 \left\{ N_\alpha^t(x,t) + M^t(x,t) / \beta - \sqrt{[N_\alpha^t(x,t) + M^t / \beta]^2 - 4 \frac{N_\alpha^t(x,t)M^t(x,t) - K_{MN}}{\beta}} \right\} \quad (3.21)$$

La concentration massique en azote résiduel dans la matrice ferritique peut être obtenue par la relation suivante :

$$N_\alpha^r(x,t) = N_\alpha^t(x,t) - N^p(x,t) \quad (3.22)$$

La concentration massique de l'élément M résiduel dans la ferrite peut être également calculée en utilisant la relation :

$$M^r(x,t) = M^t(x,t) - \beta N^p(x,t) \quad (3.23)$$

Il est à noter que seul l'azote résiduel dans la ferrite est considéré dans le processus de diffusion, pour le pas de temps suivant. Alors que celui piégé par la précipitation (sous forme de MN) ne diffuse pas.

Le calcul peut donc être repris pour le pas de temps suivant. A chaque profondeur, il y a ainsi une accumulation au cours du temps du précipité MN jusqu'à la consommation quasi totale de l'élément d'adition M. Cette démarche de calcul permet de faire le couplage entre la diffusion et la précipitation dans le cas de la présence d'un élément d'adition M.

Dans le cas d'un système polyconstitués, tel que l'acier, plusieurs éléments d'adition sont en présence. La démarche traitant la précipitation détaillée si dessus, peut être généralisée à ce cas de figure :

Pour chaque élément M la grandeur u est définie comme suit :

$$u = \frac{M(x,t)N_\alpha(x,t)}{K_{MN}} \quad (3.24)$$

Avec $N_\alpha(x,t)$ représente la concentration en azote dans la ferrite, avant précipitation la condition de précipitation est $u > 1$ et l'élément qui se précipite le premier est celui qui possède la plus grande valeur de u . Ainsi la séquence de précipitation des différents éléments peut être déterminée [13].

3.5.3 Schéma de la modélisation de la nitruration avant la formation de la couche de combinaison :

A ce stade de la modélisation nous pouvons donner l'algorithme permettant de simuler la nitruration d'un acier durant la première phase de la nitruration (avant la formation de la couche de combinaison). Les différentes étapes peuvent être résumées comme suit :

- 1- Introduction des données relatives au problème ainsi que les paramètres du maillage
- 2- Lectures des conditions initiales, relation (3.16).
- 3- Calcul des concentrations au premier pas de temps pour chaque nœud en utilisant les relations (3.11), (3.14) et (3.15).
- 4- Effectuer le test de précipitation en chaque nœud (relation 3.19)
- 5- Pour les nœuds où la condition de précipitation est satisfaite, on calcule la quantité d'azote qui s'est précipitée (la relation 3.21) ainsi que la quantité d'azote résiduel dans la ferrite (relation 22). La concentration de M résiduel dans la ferrite est obtenue par la relation (3.23).
- 6- Passage au temps $t+\Delta t$ et reprise du calcul, en considérant que seul l'azote résiduel est passible de diffusion.
- 7- Faire le test d'arrêt de calcul en chaque pas de temps.

Cette séquence de calcul est répétée pour chaque pas de temps jusqu'à la fin de la première étape de nitruration qui aura lieu avec l'apparition de la couche de combinaison. En effet, la concentration en surface $N_\alpha(0,t)$ augmente en fonction du temps du traitement. Si la valeur de la limite de solubilité de l'azote est atteinte, on considère qu'il y a un début de précipitation du nitrure γ' . Le critère utilisé pour l'arrêt de calcul est le suivant : $N_\alpha(1, j) \geq N_{\alpha\gamma'}$.

Il faut noter que si les paramètres opératoires ne permettent pas la formation de la couche de combinaison, ce processus est répété jusqu'à la fin du traitement. Dans ce cas de figure le critère d'arrêt du calcul est $t=t_{\text{final}}$.

Cette partie du code sera appelée par la suite : **sous- programme A.**

3.6 Modélisation numérique de la nitruration avec la présence de monocouche γ' .

3.6.1 Formulation du problème :

Dans la partie du modèle présenté dans le paragraphe précédent, la condition aux limites (3.8) se traduit par une augmentation de la concentration de l'azote dans la ferrite à $x=0$ jusqu' à

ce que la limite de solubilité soit atteinte. A partir de cet instant, le processus de nitruration ne peut être considéré comme une simple diffusion- précipitation dans la ferrite. En effet, il y a apparition d'une couche de γ' qui tend à croître en fonction temps au détriment de la ferrite. Le problème devient ainsi similaire à celui posé dans (3.2) concernant la diffusion dans deux phases adjacentes avec frontière mobile.

Il faut noter que, les processus de germination et croissance liés à la formation de γ' sont supposés assez rapide en comparaison avec la durée globale du traitement de nitruration pour qu'elle soit négligée dans la formulation du modèle de diffusion-précipitation. Ceci conduit à la formation d'une couche γ' dès que la limite de solubilité est atteinte. Cette hypothèse a été adoptée dans plusieurs travaux [47,49].

Dans le cas de la présence de la phase γ' comme couche de combinaison, le processus de nitruration peut être présenté schématiquement par la figure (3.3). Le processus est gouverné par la diffusion dans les deux phases γ' et α ainsi que par le déplacement de l'interface γ'/α .

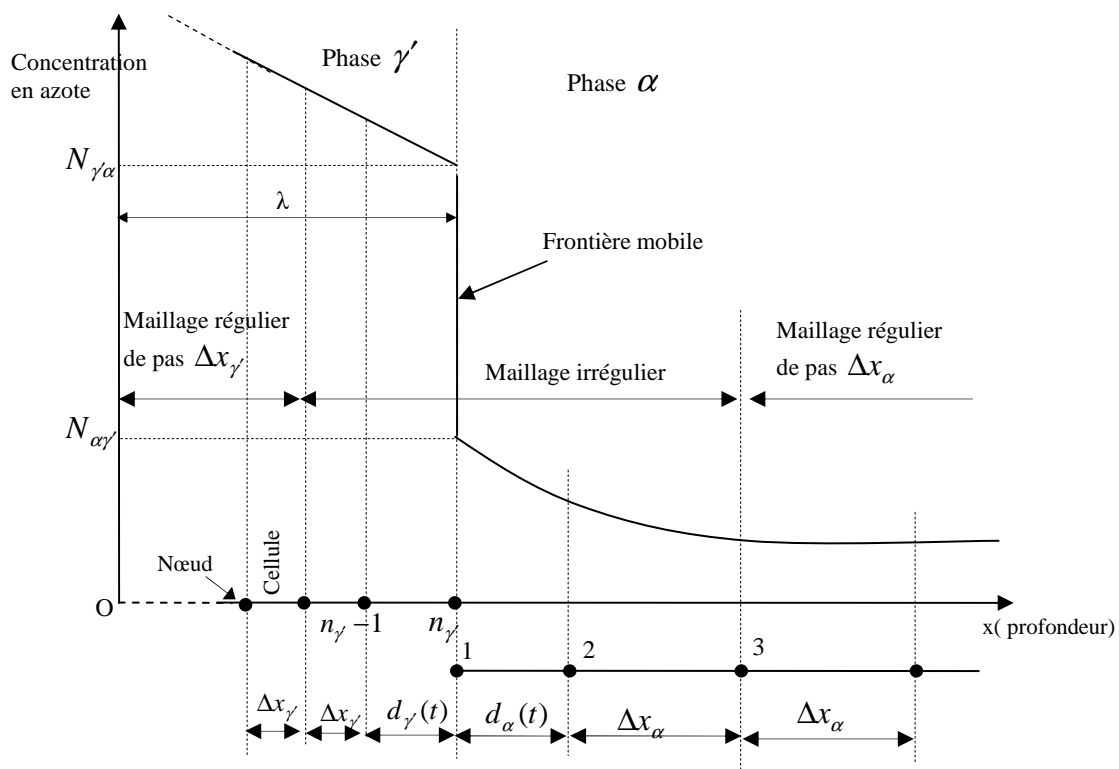


Figure 3.4 : Diagramme schématique illustrant le problème de la nitruration avec la présence de γ' comme couche de combinaison. Le nombre de nœuds est égal à n_{γ} dans la phase γ' et n_{α} dans α . Dans le but de tenir compte du déplacement de l'interface, l'épaisseur de la dernière cellule dans γ' et celle de la première cellule dans α sont considérées variables durant le processus de simulation.

D'après l'analyse donnée dans (3.3), les équations qui gouvernent les différents phénomènes mis en jeu dans ce cas sont donnés comme suit :

Diffusion dans la phase γ' :

La diffusion de l'azote à travers la phase γ' est exprimée par l'équation (3.25)

$$\frac{\partial N_{\gamma'}}{\partial t} = D_{\gamma'} \frac{\partial^2 N_{\gamma'}}{\partial x^2} \quad (3.25)$$

Cette équation est associée aux conditions aux limites suivantes :

$$\text{A } x=0, \quad -D_{\gamma'} \left. \frac{\partial N_{\gamma'}}{\partial x} \right|_{x=0} = k_{\gamma'} [N_{eq\gamma'} - N_{\gamma'}(0,t)] \quad (3.25.1)$$

$$\text{A } x=\lambda. \quad N_{\gamma'}(\lambda,t) = N_{\gamma\alpha} \quad (3.25.2)$$

La relation (3.25.2) traduit le fait qu'après la formation de la couche γ' , le mélange gazeux est en contact avec la phase γ' . Si l'équilibre thermodynamique est maintenu, la relation 3.25.2 est établie d'une manière analogue à la relation (3.8) pour le contact ferrite/gaz.

$N_{eq\gamma'}$ représente la concentration de l'azote dans la phase γ' en équilibre avec le mélange gazeux. L'expression de $N_{eq\gamma'}$ en fonction du potentiel du potentiel de nitrurant sera donné plus loin dans ce chapitre.

Diffusion-précipitation dans la ferrite :

Comme pour le cas de la nitruration avant la formation de la couche de combinaison, la diffusion de l'azote dans la ferrite est régie par l'équation (3.26) :

$$\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 N_{\alpha}}{\partial x^2} \quad (3.26)$$

Dans ce cas, les conditions aux limites correspondant sont exprimées comme suit :

$$\text{A } x=\lambda, \quad N_{\alpha}(\lambda,t) = N_{\alpha\gamma'} \quad \text{et} \quad \text{à } x = \infty, \quad N_{\alpha}(\infty,t) = 0 \quad (3.26.1)$$

Dans la ferrite, le processus de diffusion de l'azote est couplé à la précipitation des nitrures MN qui continuent à se produire même après l'apparition de la couche de combinaison.

Déplacement de l'interface γ'/α :

La vitesse de d'avancement de l'interface entre les deux phases γ' et α est directement liée à la diffusion interstitielle de l'azote. En effet, du fait que les teneurs en azote sont maintenues constantes au niveau de l'interface, l'accroissement de la teneur en azote (engendré par la diffusion) provoque un déplacement de la frontière de sorte que le bilan d'azote est conservé. La vitesse de déplacement de l'interface γ'/α peut donc être exprimée par la relation suivante :

$$(N_{\gamma\alpha} - N_{\alpha\gamma}) \frac{d\lambda}{dt} = \left(-D_{\gamma} \frac{\partial N_{\gamma}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\lambda} - \left(-D_{\alpha} \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\lambda} \quad (3.27)$$

Les termes $J_1 = \left(-D_{\gamma} \frac{\partial N_{\gamma}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\lambda}$ et $J_2 = \left(-D_{\alpha} \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\lambda}$ représentent les flux d'azote au niveau de l'interface dans les deux phases.

$N_{\gamma\alpha}$ représente la concentration d'azote dans la phase γ' en équilibre avec α

$N_{\alpha\gamma}$ représente la concentration d'azote dans la phase α en équilibre avec γ'

Ces deux grandeurs sont les valeurs de la concentration en azote à l'interface et sont déterminées à partir du diagramme d'équilibre.

λ représente la position de l'interface par rapport à $x=0$.

La relation (3.27) indique que pendant un temps infinitésimal (dt) la quantité d'azote qui s'accumule au niveau de l'interface est égale à la différence entre le flux des atomes qui arrivent (J_1) et le flux des atomes d'azote qui quittent l'interface (J_2).

3.6.2 Résolution numérique du problème :

Le traitement numérique du cas de la nitruration avec présence de la couche γ' nécessite la réalisation d'un maillage dans chacun des domaines occupés par les phases α et γ' tel qu'illustré dans la figure(3.4). Nous supposons qu'à un instant donné, le nombre de nœuds est égal à $n_{\gamma'}$ et n_{α} dans γ' et α , respectivement.

Afin de prendre en considération le déplacement de l'interface, la dernière cellule de γ' ainsi que la première cellule de α , sont considérées d'épaisseur variable tout au long du processus (figure 3.4). Il est facile de voir que si l'interface se déplace, la cellule de gauche se sera dilatée alors que la cellule de droite sera rétrécie de la même grandeur. Le suivi de l'épaisseur de ces deux cellules permet de quantifier l'avancement de l'interface γ'/α .

L'idée de la méthode adoptée est que les équations de diffusion (3.25) et (3.26) sont résolus séparément dans les deux phase γ' et α pour les zones plus ou moins loin de l'interface. Cependant, la résolution s'effectue simultanément au niveau de l'interface pour les trois équations (3.25),(3.26) et (3.27).

En supposant connues les concentrations dans tous les nœuds dans chacune des deux phases ainsi que la taille des cellules variables, à l'instant t . Le calcul par différences finis permet de déterminer ces mêmes grandeurs pour le pas de temps suivant $t+\Delta t$.

Afin de réaliser cette résolution, le processus de calcul est décomposé pendant chaque pas de temps en une étape diffusion (couplé à la précipitation des nitrures MN dans la zone de diffusion) suivie d'une étape pour la prise en compte du déplacement de l'interface.

3.6.3 Etape de diffusion :

Cette étape vise à déterminer le champs de concentration séparément dans les deux phases γ' et α pour les nœuds qui ne sont pas au voisinage de l'interface. Le calcul ressemble à celui réalisé ci- dessus dans la phase ferritique.

Dans la phase α , le nombre de nœuds étant égal à n_α , similairement à la relation (3.11), la concentration dans les nœuds de 3 à $n_\alpha-1$ est obtenue par la relation suivante :

$$N_\alpha(i, j+1) = rN_\alpha(i-1, j) + (1-2r)N_\alpha(i, j) + rN_\alpha(i+1, j) \quad i=3, n_\alpha-1 \quad (3.28)$$

Le premier et le dernier nœud dans la ferrite sont évidemment constants et sont obtenus à partir des conditions aux limites 3.26.1.

De même, le nombre de nœuds dans γ' étant égal à n_γ par analogie à la relation (3.28), la concentration en azote dans la phase γ' pour les nœuds de 2 à $n_\gamma-2$ sont obtenues par la relation suivante :

$$N_\gamma(i, j+1) = r_1N_\gamma(i-1, j) + (1-2r_1)N_\gamma(i, j) + r_1N_\gamma(i+1, j) \quad i=2, n_\gamma-2 \quad (3.29)$$

$$\text{Avec } r_1 = \frac{D_\gamma \Delta t}{\Delta x_1^2}$$

Pour le nœud n_γ dans γ' (dernier nœud) la concentration est constante et elle est donnée par la conditions aux limites (3.25.2). La concentration au premier nœud dans γ' est obtenue d'après la condition aux limites (3.25.1). Ainsi une relation analogue à (3.15) est obtenue comme suit :

$$N_\gamma(1, j+1) = \frac{2r_1 k \Delta x_1}{D_\gamma} [N_{eq\gamma'} - N_\gamma(1, j)] + (1-2r_1)N_\gamma(1, j) + 2r_1N_\gamma(2, j) \quad (3.30)$$

Cette étape de calcul (étape de diffusion) nous a permis de calculer les concentrations dans les nœuds du volume. A ce stade de la résolution, les grandeurs qui ne sont pas encore déterminées, sont les concentrations dans les nœuds premiers voisins de l'interface du coté gauche et droite (i.e. les valeurs de $N_\gamma(n_\gamma-1, j+1)$ et $N_\alpha(2, j+1)$) ainsi que la position de l'interface qui est directement liée à la tailles des cellules variables. Ces grandeurs sont calculées par la résolution simultanée des équations aux dérivées partielles régissant le processus (3.25-3.27) au niveau de l'interface. Ceci fera l'objet du paragraphe suivant.

3.6.4 Etape de la prise en compte du déplacement de l'interface

L'objectif de cette étape du calcul est la résolution simultanée, au niveau de l'interface, du système d'équations aux dérivées partielles formées par les relations (3.25) à (3.27). Le schéma explicite utilisé précédemment ne peut prendre en compte la simultanité de la résolution, c'est la raison pour laquelle il a été remplacé par un schéma implicite. Ce point sera discuté plus loin dans le présent chapitre.

De surcroit, La présence de cellules d'épaisseurs différentes de celles des cellules de volume engendre un maillage irrégulier au niveau de l'interface (figure 3.4), donc la discrétisation en différences finies sera différente que celle obtenue précédemment.

Commençons par écrire l'équation (3.25) sous forme de différences finis au voisinage de l'interface.

Autrement dit, exprimons les dérivées partielles $\frac{\partial^2 N_\gamma}{\partial x^2}$ et $\frac{\partial N_\gamma}{\partial x}$ au nœud $n_\gamma - 1$ dans le cas d'un maillage irrégulier. Pour ce faire, considérons le cas général d'une fonction quelconque $f(x)$ (voire figure 3.5), nous pouvons démontrer par un développement de Taylor ou bien par une interpolation de type de Lagrange que[53, 67] :

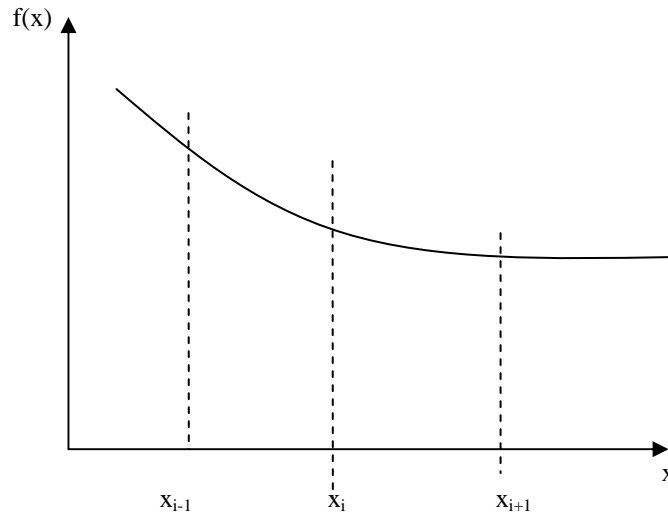


Figure 3.5 schéma illustrant l'interpolation de Taylor pour la fonction $f(x)$

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x=x_i} = \frac{2f(x_{i-1})}{(x_i - x_{i-1})(x_{i+1} - x_{i-1})} - \frac{2f(x_i)}{(x_i - x_{i-1})(x_{i+1} - x_i)} + \frac{2f(x_{i+1})}{(x_{i+1} - x_i)(x_{i+1} - x_{i-1})} \quad (3.31)$$

En appliquant cette dernière relation pour la fonction $N_\gamma(x, t)$ au nœud $n_\gamma - 1$, (figure3.4) on obtient :

$$\left. \frac{\partial^2 N_\gamma}{\partial x^2} \right|_{x=x_{n_\gamma-1}} = \frac{2N_\gamma(n_\gamma - 2)}{\Delta x_\gamma (d_\gamma + \Delta x_\gamma)} - \frac{2N_\gamma(n_\gamma - 1)}{\Delta x_\gamma d_\gamma} + \frac{2N_\gamma(n_\gamma)}{d_\gamma (d_\gamma + \Delta x_\gamma)} \quad (3.32)$$

Dans cette dernière expression, les concentrations N_γ et l'épaisseur d_γ sont dépendant du temps. En adoptant le schéma implicite, ces grandeurs sont calculées au temps $t + \Delta t$.

L'expression (32) sera donc réécrite sous la forme :

$$\left. \frac{\partial^2 N_\gamma}{\partial x^2} \right|_{x=x_{n_\gamma-1}} = \frac{2N_\gamma(n_\gamma - 2, t + \Delta t)}{\Delta x_\gamma [d_\gamma(t + \Delta t) + \Delta x_\gamma]} - \frac{2N_\gamma(n_\gamma - 1, t + \Delta t)}{\Delta x_\gamma d_\gamma(t + \Delta t)} + \frac{2N_\gamma(n_\gamma, t + \Delta t)}{d_\gamma(t + \Delta t) [d_\gamma(t + \Delta t) + \Delta x_\gamma]} \quad (3.33)$$

De plus nous avons

$$\left. \frac{\partial N_{\gamma'}}{\partial t} \right|_{x=x_{n_{\gamma'}-1}} = \frac{N_{\gamma'}(n_{\gamma'}-1, t+\Delta t) - N_{\gamma'}(n_{\gamma'}-1, t)}{\Delta t} \quad (3.34)$$

En substituant ces deux relations dans (3.25), nous obtiendrons la relation suivante

$$\begin{aligned} N_{\gamma'}(\mathbf{n}_{\gamma'}-1, \mathbf{j}+1) - N_{\gamma'}(n_{\gamma'}-1, j) = 2D_{\gamma'}\Delta t \left\{ \frac{N_{\gamma'}(n_{\gamma'}-2, j+1)}{\Delta x_{\gamma'}[\mathbf{d}_{\gamma'}(\mathbf{j}+1) + \Delta x_{\gamma'}]} - \frac{N_{\gamma'}(\mathbf{n}_{\gamma'}-1, \mathbf{j}+1)}{\Delta x_{\gamma'}\mathbf{d}_{\gamma'}(\mathbf{j}+1)} \right. \\ \left. + \frac{N_{\gamma'/\alpha}}{\mathbf{d}_{\gamma'}(\mathbf{j}+1)[\mathbf{d}_{\gamma'}(\mathbf{j}+1) + \Delta x_{\gamma'}]} \right\} \quad (3.35) \end{aligned}$$

La même démarche peut être reprise pour la discrétisation de l'équation de diffusion dans la ferrite au voisinage de l'interface. En écrivant les dérivés partielles $\frac{\partial^2 N_{\alpha}}{\partial x^2}$ et $\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial t}$ au deuxième nœud dans la ferrite similairement aux relations (3.33) et (3.34) et après substitution dans l'équation de diffusion (3.26). La relation suivante peut être facilement établie par analogie à l'équation (3.35) :

$$\begin{aligned} N_{\alpha}(\mathbf{2}, \mathbf{j}+1) - N_{\alpha}(2, j) = 2D_{\alpha}\Delta t \left\{ \frac{N_{\alpha\gamma'}}{\mathbf{d}_{\alpha}(\mathbf{j}+1)[\mathbf{d}_{\alpha}(\mathbf{j}+1) + \Delta x_{\alpha}]} - \frac{N_{\alpha}(\mathbf{2}, \mathbf{j}+1)}{\Delta x_{\alpha}\mathbf{d}_{\alpha}(\mathbf{j}+1)} \right. \\ \left. + \frac{N_{\alpha}(3, j+1)}{\Delta x_{\alpha}[\mathbf{d}_{\alpha}(\mathbf{j}+1) + \Delta x_{\alpha}]} \right\} \quad (3.36) \end{aligned}$$

L'épaisseur de la cellule rétrécissante $d_{\alpha}(j+1)$ n'est pas une variable indépendante, mais reliée à $d_{\gamma'}(j+1)$ par la relation suivante :

$$d_{\alpha}(t+\Delta t) = d_{\alpha}(t) + d_{\gamma'}(t) - d_{\gamma'}(t+\Delta t) \quad (3.37)$$

La relation (3.37) reflète le fait que la quantité $d_{\gamma'} + d_{\alpha}$ reste constante durant le passage du temps t au temps $t+\Delta t$ du moment que l'expansion de la cellule de gauche conduit à un rétrécissement de la même grandeur de la cellule de droite.

En substituant (3.37) dans (3.36), nous obtenons :

$$N_{\alpha}(\mathbf{2}, \mathbf{j}+1) - N_{\alpha}(2, j) = 2\bar{D}_{\alpha}\Delta t \left\{ \frac{N_{\alpha\gamma'}}{[d_{\alpha}(j) + d_{\alpha}(j) - \mathbf{d}_{\gamma'}(\mathbf{j}+1)][d_{\alpha}(j) + d_{\gamma'}(j) - \mathbf{d}_{\gamma'}(\mathbf{j}+1) + \Delta x_{\alpha}]} \right\}$$

$$\left. -\frac{\mathbf{N}_\alpha(2, \mathbf{j}+1)}{\Delta x_\alpha [d_\alpha(j) + d_\gamma(j) - \mathbf{d}_\gamma(\mathbf{j}+1)]} + \frac{N_\alpha(3, j+1)}{\Delta x_\alpha [d_\alpha(j) + d_\gamma(j) - \mathbf{d}_\gamma(\mathbf{j}+1) + \Delta x_\alpha]} \right\} \quad (3.38)$$

A l'instant $t+\Delta t$, les valeurs non encore déterminées sont écrites en caractères gras dans les équations (3.35) et (3.38). Il s'agit des grandeurs $d_\gamma(j+1)$, $N_\alpha(2, j+1)$ et de $N_\gamma(n_\gamma - 1, j+1)$. Nous avons à présent 3 inconnues mais seulement 2 équations. La troisième équation est obtenue en transformant la relation donnant le bilan d'azote à l'interface (relation 3.27) en différences finies. Pour ce faire exprimons d'abord en différences finies les dérivées $\frac{\partial N_\gamma}{\partial x}$ et $\frac{\partial N_\alpha}{\partial x}$ à l'interface, ainsi que $\frac{d\lambda}{dx}$.

$$\left. \frac{\partial N_\gamma}{\partial x} \right|_{x=\lambda} = \frac{N_{\gamma\alpha} - N_\gamma(n_\gamma - 1, j+1)}{d_\gamma(j+1)} \quad (3.39.1)$$

$$\left. \frac{\partial N_\alpha}{\partial x} \right|_{x=\lambda} = \frac{N_\alpha(2, j+1) - N_{\alpha\gamma}}{d_\gamma(j+1)} \quad (3.39.2)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{d(d_\gamma)}{dt} = \frac{d_\gamma(j+1) - d_\gamma(j)}{\Delta t} \quad (3.39.3)$$

En remplaçant ces trois dernières relations dans (3.27), la relation qui manque peut être établie :

$$\mathbf{d}_\gamma(\mathbf{j}+1) - d_\gamma(j) = \frac{\Delta t}{(N_{\gamma\alpha} - N_{\alpha\gamma})} \left\{ D_\gamma \frac{\mathbf{N}_\gamma(n_\gamma - 1, \mathbf{j}+1) - N_{\gamma\alpha}}{\mathbf{d}_\gamma(\mathbf{j}+1)} - D_\alpha \frac{N_{\alpha\gamma} - \mathbf{N}_\alpha(2, \mathbf{j}+1)}{[d_\alpha(t) + d_\gamma(j+1) - \mathbf{d}_\gamma(\mathbf{j}+1)]} \right\} \quad (3.40)$$

L'analyse ci-dessus a conduit finalement à l'établissement d'un système de 3 équations non linéaires données par les relations (3.35), (3.38) et (3.40). A chaque pas de temps, ce système doit être résolu itérativement pour déterminer les inconnues $d_\gamma(j+1)$, $N_\alpha(2, j+1)$ et $N_\gamma(n_\gamma - 1, j+1)$. La méthode de Newton-Raphson a été choisie pour faire la résolution.

Nous pouvons remarquer que si la grandeur d_γ est déterminé au temps $t+\Delta t$, la position de l'interface γ'/α (donc l'épaisseur de la couche γ') sera facilement obtenue par la relation suivante :

$$\lambda(t + \Delta t) = \lambda(t) + d_\gamma(t + \Delta t) - d_\gamma(t) \quad (3.41)$$

Il es à noter que le terme $d_\gamma(j+1) - d_\gamma(j) = \Delta l$, représente l'avancement de l'interface pendant le pas de temps Δt . L'épaisseur de la première cellule du domaine de la phase α est obtenue à partir de la relation (3.37).

Remarque :

Dans l'étape de diffusion (concernant les nœuds de volume), le schéma utilisé était explicite. Ce schéma est plus facile à mettre en œuvre que l'implicite et celui de Crank-Nicholson mais il n'est pas inconditionnellement convergent. En effet, pour avoir la convergence, les conditions

suivantes doivent être vérifiées : $\Delta t < \frac{\Delta x_\alpha^2}{2D_\alpha}$ et $\Delta t < \frac{\Delta x_\gamma^2}{2D_\gamma}$ (relativement aux deux phases

γ' et α). Le schéma donne une bonne précision pourvu que les paramètres de discrétisation spatiales et temporelle soit assez réduits.

Cependant, ce schéma ne peut être adopté pour faire la résolution simultanée à l'interface pour les raison suivantes :

- Au voisinage de l'interface du fait que les pas de discrétisation spatiaux (d_γ et d_α) sont variables dans le temps, le schéma explicite risque de devenir instable lors de la simulation. Le problème est résolu en adoptant le schéma implicite qui est inconditionnellement stable et converge quels que soient les paramètres de discrétisation spatiaux et temporels.
- La deuxième raison (la plus importante) : Le schéma explicite engendre un problème de non conservation de la matière (l'azote) à l'interface mobile. En effet si ce schéma explicite est adopté, la procédure de calcul sera une séquence de diffusion suivie par la prise en compte de déplacement de l'interface et non une résolution simultanée. Autrement dit, les valeurs des flux d'azote correspondant aux équations de Fick (3.25) et (3.26) seront différentes des valeurs des flux qui apparaissent dans la relation (3.27). Une erreur est donc introduite, et ceci même si le maillage est très fin et le pas de temps Δt très réduit.

Contrairement, si le schéma implicite est adopté au voisinage de l'interface, le flux d'azote dans les 3 équation aux dérivées partielles régissant le processus est calculé de la même manière. Ce qui permet une conservation de l'azote au niveau de l'interface tel que c'est détaillé ci-dessus.

3.6.5 Remaillage au voisinage de l'interface

La résolution précédente au niveau de l'interface conduit à une dilatation de la cellule de gauche et un rétrécissement de celle de droite. Il est clair que les deux cellules ne peuvent pas

s'agrandir et ni se rétrécir indéfiniment. En effet, un remaillage est nécessaire si les épaisseurs des cellules variables deviennent très importantes ou très faibles. En effet, lors de la simulation, si $d_{\gamma'}$ atteint la valeur de $2\Delta x_{\gamma'}$ la cellule qui se dilate est divisée en deux cellules. La division de la cellule est effectuée par l'introduction d'un nouveau nœud entre les nœuds $n_{\gamma'} - 1$ et le nœud $n_{\gamma'}$, tel que c'est illustré sur la figure 3.5. De même si la taille de la cellule qui rétrécit atteint la moitié de l'épaisseur d'origine (Δx_{α}), elle est fusionnée avec la cellule voisine. La fusion de la première et la deuxième cellule dans la phase α s'effectue par suppression du maillage du nœud qui les sépare.

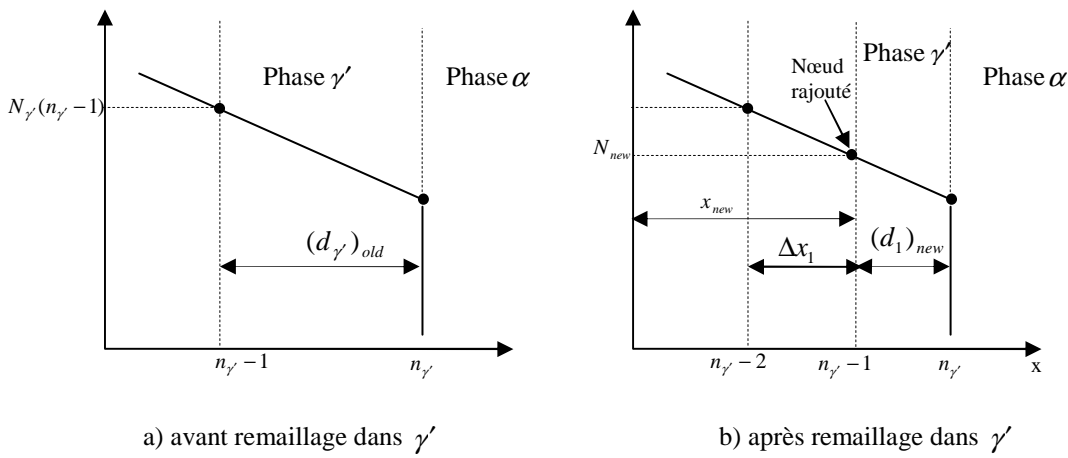


Figure 3.6 : Schéma illustrant le remaillage près de l'interface γ' / α (du côté de γ')

Après remaillage, le nombre de nœuds dans γ' devient $(n_{\gamma'})_{new} = (n_{\gamma'})_{old} + 1$ et l'épaisseur de la nouvelle cellule variable est obtenue par la relation : $(d_{\gamma'})_{new} = (d_{\gamma'})_{old} - \Delta x_{\gamma'}$. Les indices 'old' est synonyme d'avant remaillage, alors que 'new' symbolise l'après remaillage.

La concentration en azote pour le nœud rajouté N_{new} , est obtenue en réalisant une interpolation linéaire entre les valeurs des concentrations aux nœuds voisins. Nous pouvons donc facilement exprimer N_{new} comme suit :

$$N_{new} = \frac{d_{\gamma'new}[N_{\gamma'}(n_{\gamma'old} - 1, t + \Delta t) - N_{\gamma'\alpha}]}{d_{\gamma'new} + \Delta x} \quad (3.42)$$

La position de ce nouveau nœud peut être facilement déterminé par la relation :

$$x_{new} = x((n_{\gamma'})_{old} - 1) + \Delta x_{\gamma'}$$

La série de valeurs donnant les positions des nœuds dans γ' ainsi que celle des concentrations correspondant se trouvent donc modifiées par l'insertion de deux valeurs x_{new} et N_{new} avant la dernière valeur. Le calcul peut être repris après ce remaillage avec les nouvelles valeurs de n_γ et de d_γ et en considérant que $N_\gamma(n_\gamma - 1, t) = N_{new}$.

Un remaillage est également réalisé si la cellule rétrécissante est jugée trop petite. En effet si l'épaisseur d atteint la valeur de $\Delta x/2$, le deuxième nœud de la phase α est enlevé du maillage. Donc les deux premières cellules de cette phase seront fusionnées pour en former qu'une seule cellule de grandeur $d_\alpha + \Delta x$.

Nous pouvons donc écrire qu'après le remaillage dans la phase α : $(d_\alpha)_{new} = (d_\alpha)_{old} + \Delta x_\alpha$ et le nombre de nœuds devient $(n_\alpha)_{new} = (n_\alpha)_{old} - 1$. Il faut noter également que la numérotation des nœuds de la phase alpha se trouve modifiée, ainsi le nœud i avant remaillage devient le nœud $i-1$ après le remaillage pour $i > 2$.

3.6.6 Schéma du calcul

A présent nous pouvons construire le schéma du calcul permettant de modéliser le processus de nitruration avec croissance de monocouche γ' .

- introduction des données et conditions initiales.
- traitement de la diffusion dans la phase γ' : calcul de la concentration d'azote dans tout les nœud à l'exception du nœud $n_\gamma - 1$ par les relation 3.29 et 3.30.
- traitement de la diffusion-précipitation dans la phase α : calcul de la concentration en azote tout dans les nœuds à l'exception du nœud 2 par les relations 3.28 et 3.26.1. La prise en compte de la précipitation des nitrures est effectué selon les relations (3.19-3.24).
- Prise en compte du déplacement de l'interface par la résolution du système d'équations formés par les équation 35, 38 et 40 par la méthode itérative de Newton Raphson. Ceci donne les concentrations aux nœuds voisins à l'interface et la taille de cellule qui se dilate. La taille de la cellule qui rétrécissant est donné par la relation 3.37 et la position de l'interface est calculée via la relation 3.41.
- faire le remaillage cas échéant : rajouter un nœuds dans γ' ou bien enlever un nœuds dans α .
- Passage au pas de temps suivant.

Cette partie du code traitant le processus de nitruration avec croissance de monocouche γ' sera appelée **sous programme B** dans la suite du manuscrit.

3.7-Modélisation numérique de la nitruration avec croissance de la double couche $\varepsilon + \gamma'$

3.7.1 Formulation du problème :

La concentration d'azote en surface augmente, si la limite de solubilité dans γ' est atteinte il y a formation de la couche ε . La couche de combinaison devient alors biphasée.

Dans cette partie, il s'agit de modéliser le processus de nitruration en tenant compte de la croissance des couches ε et γ' . Les mécanisme mis en jeux dans ce cas sont :

- Transport de l'azote du mélange gazeux vers la surface du matériau (interface ε /gaz).
- Diffusion dans les phases ε et γ'
- Diffusion-précipitation dans α
- Déplacement des interfaces ε/γ' et γ'/α

La modélisation de la nitruration, avec présence d'une couche de combinaison biphasée, passe par la généralisation de l'approche présentée précédemment (dans 3.6) dans le cas de la présence des trois phase ε, γ' et α . Afin de simplifier la présentation du modèle, une notation indicielle a été adoptée afin d'éviter la réécriture des équations qui sont souvent similaires dans toutes les phases. Ainsi, aux phases α, γ' et ε sont associés les indices 1, 2 et 3 respectivement. Par exemple, la grandeur $N_1(x, t)$ représente la concentration en azote dans la phase ferritique et D_1 le coefficient de diffusion effectif dans cette phase. (voir figure 3.6).

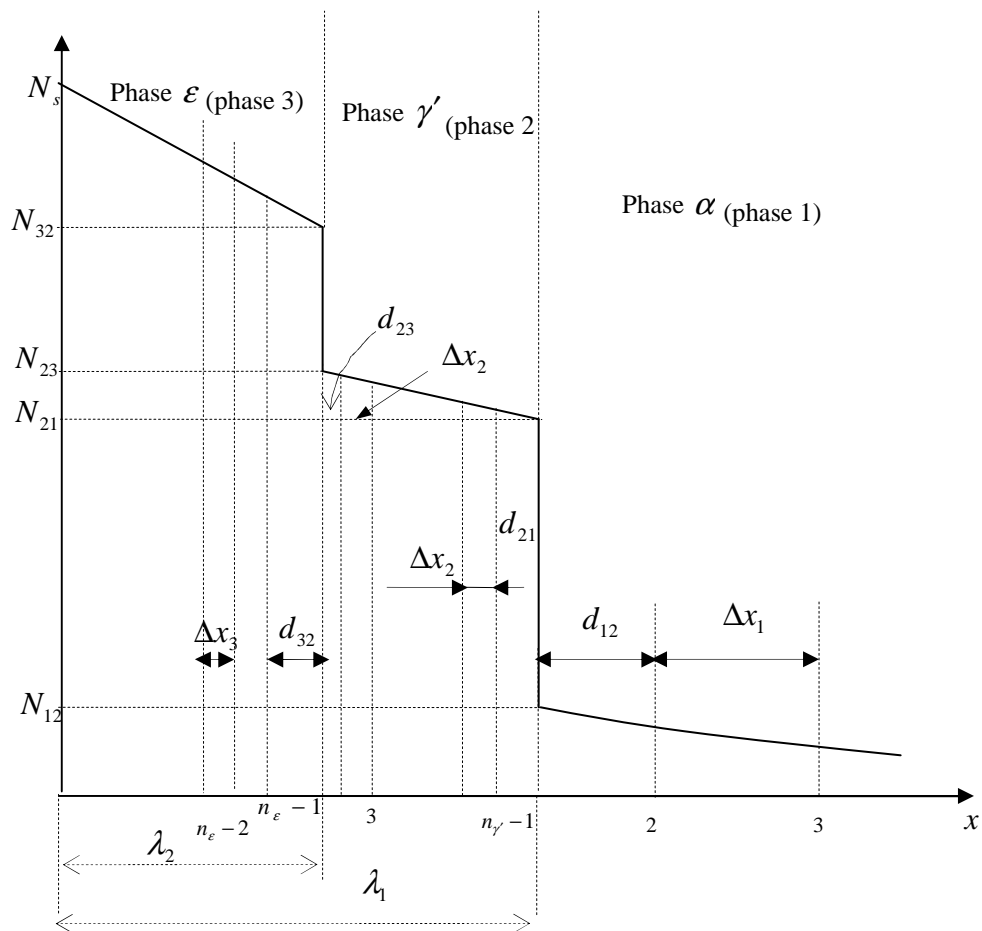


Figure 3.7 : Diagramme schématique illustrant le maillage utilisé pour la simulation de la nitruration avec une configuration $\varepsilon/\gamma'/\alpha$

Les équation de diffusion dans les phase 1, 2 et 3 s'écrivent comme suit :

$$\frac{\partial N_k}{\partial t} = D_k \frac{\partial^2 N_k}{\partial x^2} \quad \text{avec } k=1,2,3 \quad (3.43)$$

De même que pour les phases, nous sommes en présence de deux interfaces mobiles . Les indices 1 et 2 sont associés aux interfaces γ'/α et ε/γ' respectivement (voir figure3.6).

La vitesse de déplacement de l'interface p avec $p=1,2$ peut être écrite comme suit :

$$\left(N_{(p+1)p} - N_{p(p+1)} \right) \frac{d\lambda_p}{dt} = \left(-D_{p+1} \frac{\partial N_{p+1}}{\partial x} \right) \Big|_{x=\lambda_p} - \left(-D_p \frac{\partial N_p}{\partial x} \right) \Big|_{x=\lambda_p} \quad \text{Avec } p = 1,2 \quad (3.44)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\text{A } x=0 \quad -D_3 \frac{\partial N_3}{\partial x} \Big|_{x=0} = k_\varepsilon [N_{eq\varepsilon} - N_3(0,t)] \quad (3.45)$$

Le terme $N_{eq\varepsilon}$, représente naturellement, la concentration dans la phase ε en équilibre avec le mélange gazeux.

$$\text{A } x=\infty \quad N_1(\infty,t)=0 \quad (3.46)$$

$$\text{A } x= \lambda_1 \quad , N_1(\lambda_1,t) = N_{12} = N_{\alpha\gamma'} \quad (3.47.1)$$

$$N_2(\lambda_1,t) = N_{21} = N_{\gamma'\alpha} \quad (3.47.2)$$

$$\text{A } x= \lambda_2 \quad N_2(\lambda_2,t) = N_{23} = N_{\gamma'\varepsilon} \quad (3.48.1)$$

$$N_3(\lambda_2,t) = N_{32} = N_{\varepsilon\gamma'} \quad (3.48.2)$$

Il s'agit, dans cette partie de l'étude, de résoudre simultanément le système d'équations aux dérivées partielles (3.43) et (3.44) en tenant compte des conditions aux limites données par les relation de (3.45) à (3.48) et en tenant compte de la précipitation dans la ferrite (équations 3.19 à 3.24).

3.7.2 Résolution numérique :

La méthode suivie est similaire à celle appliquée pour le traitement de la croissance de la monocouche γ' . Un maillage est donc réalisé dans les zones occupées par les différentes phases. Dans le but de suivre l'avancement des fronts, deux cellules de dimensions variables ont été introduites pour chaque interface mobile (voir figure 3.6). Une notation indicielle a été utilisée pour exprimer l'épaisseur de la cellule :

Ainsi le terme d_{ij} représente l'épaisseur de la cellule variable dans la phase i en contact avec la phase j. par exemple, d_{12} représente l'épaisseur de la cellule variable au niveau de l'interface γ'/α . (du coté de la ferrite).

Il est à noter que le pas de discrétisation spatiale est du même ordre de grandeur que celui des phases γ' et ε (dans la zone du maillage régulier). Cependant pour la phase α , le pas de discrétisation est plus grand à cause de la grande étendue de la couche de diffusion en comparaison à la couche de combinaison.

Connaissant les valeurs des concentrations d'azote au temps t, nous pouvons déterminer ces mêmes concentrations au temps t+ Δt . Le schéma de calcul doit suivre les étapes suivantes :

Diffusion dans la phase epsilon

La concentration en surface est obtenue par analogie à l'équation 22.3. Nous pouvons donc écrire :

$$N_3(1, j+1) = \frac{2r_3 k \Delta x_3}{D_3} [N_{eq\varepsilon} - N_3(1, j)] + (1 - 2r_1)N_3(1, j) + 2r_3 N_3(2, j) \quad (3.49)$$

$$\text{Où } r_3 = \frac{D_3 \Delta t}{\Delta x_3^2}$$

Pour les nœuds de 2 à $n_\varepsilon - 2$, l'expression des concentrations est donnée par une équation analogue à l'équation (2.29).

$$\text{Pour } i=2 \text{ à } n_\varepsilon-2, N_3(i, j+1) = r_3 N_3(i-1, j) + (1 - 2r_3)N_3(i, j) + r_3 N_3(i+1, j) \quad (3.50)$$

Diffusion dans la phase gamma'

$$\text{Pour } i=3 \text{ à } n_2-2, N_2(i, j+1) = r_2 N_2(i-1, j) + (1 - 2r_2)N_2(i, j) + r_2 N_2(i+1, j) \quad (3.51)$$

Dans la phase α

$$\text{Pour } i=2, n-1 N_1(i, j+1) = r_1 N_1(i-1, j) + (1 - 2r_1)N_1(i, j) + r_1 N_1(i+1, j) \quad (3.52)$$

Dans la phase α le processus de diffusion est toujours couplé à la précipitation des nitrures MN, alors les relations de 3.19 à 3.24 sont utilisées pour tenir compte de ce processus.

Il faut noter que pour les nœuds des bords des différents domaines, les concentrations sont obtenues par les conditions aux limites via les relations suivantes :

$$N_1(1, t) = N_{\alpha\gamma'}, \quad N_2(n_2, t) = N_{\gamma\alpha}, \quad N_2(1, t) = N_{\gamma\varepsilon} \text{ et } N_3(n_3, t) = N_{\varepsilon\gamma'}$$

Il nous reste à traiter le déplacement des deux interfaces ε/γ' et γ'/α . L'objectif étant, naturellement, la détermination de la concentration en azote aux nœuds premiers voisin des deux interfaces ainsi que la tailles de toutes les cellules variables à l'instant t+ Δt .

Pour l'interface γ'/α , il suffit de reprendre les équation (3.35) (3.38) et (3.40). Nous aurons le système d'équation suivant après adoption des nouvelles notations

$$\mathbf{N}_2(\mathbf{n}_2 - \mathbf{1}, \mathbf{j} + \mathbf{1}) - N_2(n_2 - 1, j) = \frac{2D_2}{\Delta t} \left\{ \frac{N_2(n_2 - 2, j + 1)}{\Delta x_2[\mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1}) + \Delta x_2]} - \frac{\mathbf{N}_2(\mathbf{n}_2 - \mathbf{1}, \mathbf{j} + \mathbf{1})}{\Delta x_2 \mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1})} + \frac{N_{21}}{\mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1})[\mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1}) + \Delta x_2]} \right\} \quad (3.53)$$

$$\mathbf{N}_1(\mathbf{2}, \mathbf{j} + \mathbf{1}) - N_1(2, j) = \frac{2D_1}{\Delta t} \left\{ \frac{N_{12}}{[d_{12}(j) + d_{21}(j) - \mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1})][d_{12}(j) + d_{21}(j) - \mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1}) + \Delta x_1]} - \frac{\mathbf{N}_1(\mathbf{2}, \mathbf{j} + \mathbf{1})}{\Delta x_1 [d_{12}(j) + d_{21}(j) - \mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1})]} + \frac{N_1(3, j + 1)}{\Delta x_1 [d_{12}(j) + d_{21}(j) - \mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1}) + \Delta x_1]} \right\} \quad (3.54)$$

$$\mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1}) - d_{21}(j) = \frac{\Delta t}{(N_{21} - N_{12})} \left\{ D_2 \frac{\mathbf{N}_2(\mathbf{n}_1 - \mathbf{1}, \mathbf{j} + \mathbf{1}) - N_{21}}{\mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1})} - D_1 \frac{N_{12} - \mathbf{N}_1(\mathbf{2}, \mathbf{j} + \mathbf{1})}{[d_{12}(j) + d_{21}(j) - \mathbf{d}_{21}(\mathbf{j} + \mathbf{1})]} \right\} \quad (3.55)$$

La résolution de ce système d'équations non linéaires par la méthode de Newton-Raphson, permet de déterminer les inconnues (exprimés en caractères gras), ainsi nous aurons l'épaisseur d_{21} et les concentrations au voisinage de l'interface. L'épaisseur de la cellule rétrécissante dans α est donnée par la relation :

$$d_{12}(j + 1) = d_{12}(j) + d_{21}(j) - d_{21}(j + 1)$$

A tout instant, la position de l'interface γ'/α est donnée par la relation :

$$\lambda_1(t + \Delta t) = \lambda_1(t) + d_{21}(t + \Delta t) - d_{21}(t)$$

De la même manière, nous pouvons traiter le cas de l'interface ε/γ' . Par analogie aux équations précédentes (3.53 à 3.55), les équations suivantes peuvent être établies

$$\mathbf{N}_3(\mathbf{n}_3 - \mathbf{1}, \mathbf{j} + \mathbf{1}) - N_3(n_3 - 1, j) = \frac{2D_3}{\Delta t} \left\{ \frac{N_3(n_3 - 2, j + 1)}{\Delta x_3[\mathbf{d}_{32}(\mathbf{j} + \mathbf{1}) + \Delta x_3]} - \frac{\mathbf{N}_3(\mathbf{n}_3 - \mathbf{1}, \mathbf{j} + \mathbf{1})}{\Delta x_3 \mathbf{d}_{32}(\mathbf{j} + \mathbf{1})} \right\}$$

$$+ \frac{N_{32}}{\mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1)[\mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1) + \Delta x_3]} \} \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_2(\mathbf{2}, \mathbf{j}+1) - N_2(2, j) = & \frac{2D_2}{\Delta t} \left\{ \frac{N_{23}}{[d_{23}(j) + d_{32}(j) - \mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1)][d_{23}(j) + d_{32}(j) - \mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1) + \Delta x_2]} \right. \\ & \left. - \frac{\mathbf{N}_2(\mathbf{2}, \mathbf{j}+1)}{\Delta x_2 [d_{23}(j) + d_{32}(j) - \mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1)]} + \frac{N_2(3, j+1)}{\Delta x_2 [d_{32}(j) + d_{23}(j) - \mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1) + \Delta x_2]} \right\} \quad (3.57) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1) - d_{32}(j) = & \frac{\Delta t}{(N_{32} - N_{23})} \left\{ D_3 \frac{\mathbf{N}_3(\mathbf{n}_2 - \mathbf{1}, \mathbf{j}+1) - N_{32}}{\mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1)} \right. \\ & \left. - D_2 \frac{N_{23} - \mathbf{N}_2(\mathbf{2}, \mathbf{j}+1)}{[d_{23}(j) + d_{23}(j) - \mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1)]} \right\} \quad (3.58) \end{aligned}$$

En résolvant le système non linéaire (56-58), nous obtenons les valeurs de $\mathbf{N}_3(\mathbf{n}_2 - \mathbf{1}, \mathbf{j}+1)$, $\mathbf{N}_2(\mathbf{2}, \mathbf{j}+1)$ et $\mathbf{d}_{32}(\mathbf{j}+1)$. L'expression de l'épaisseur de la cellule rétrécissante dans γ' est donnée par la relation

$$d_{23}(j+1) = d_{23}(j) + d_{32}(j) - d_{32}(j+1)$$

Pour la position de l'interface ε / γ' elle peut être obtenue par la relation

$$\lambda_2(j+1) = \lambda_2(j) + d_{32}(j+1) - d_{32}(j).$$

A remarquer que, comme pour le cas d'une seule frontière mobile, le remaillage est également nécessaire pour le cas de deux interfaces mobiles. En effet, si l'une des épaisseurs d_{21} et d_{32} atteint la valeur de $2\Delta x_1$ la cellule se divise en deux par l'introduction d'un nouveau nœud. Si les valeurs de d_{23} ou d_{12} deviennent inférieures ou égales à $\Delta x_1/2$ et $\Delta x/2$ respectivement, un nœud est enlevée du maillage afin de fusionner les deux premières cellules de la phase correspondante. La procédure du remaillage est analogue à celle détaillée dans la figure 3.6. Les conditions initiales, nécessaires pour la réalisation de ce schéma de calcul, sont naturellement déduites de l'étape précédente de la nitruration (nitruration avec monocouche γ'). Ainsi l'exécution du sous-programme B nous fournira les valeurs des concentrations dans γ' et α , le nombre de nœuds n et n_g ainsi que l'épaisseur de la couche γ' . Ces valeurs sont introduites en tant que conditions initiales pour la suite des calculs.

3.7.3. Schéma de calcul pour la croissance des couches $\varepsilon + \gamma'$

Le schéma de la modélisation de la nitruration avec présence de la couche de combinaison biphasée, peut être résumé comme suit :

- introduction des conditions initiales et données du maillage
- traitement de la diffusion dans la phase ε (3.49,3.50).
- traitement de la diffusion dans γ' (3.51).
- traitement de la diffusion dans α (3.52) ensuite la précipitation des nitrures MN (3.19-3.24).
- traitement du déplacement de l'interface γ'/α (3.53-3.55).
- traitement du déplacement de l'interface ε/γ' : (3.56-3.58).
- Faire le remaillage, cas échéant.
- Passage au pas de temps suivant

Cette partie du code sera appelée par la suite sous- programme C

3.8 Schéma global pour la réalisation du modèle :

Après avoir introduit les conditions opératoires (T, temps, K_N) et les données nécessaires à la simulation, le code fait d'abord appel au sous- programme A (nitruration sans la présence de la couche de combinaison). Si les conditions thermodynamique (T, K_N) ne permettent pas la précipitations des nitrures de fer (domaine α dans le diagramme de Lehrer), le calcul se poursuit jusqu'à la fin du traitement et ceci même pour des temps de maintien considérables. Si la concentration en surface ($x=0$) augmente lors du calcul jusqu'à ce que la limite de solubilité de l'azote est atteinte pour une température et un potentiel nitrurant K_N (correspondant au domaine γ'), on peut déterminer alors le temps d'incubation pour la formation de la couche de combinaison. Le code fait, ensuite appel au sous -programme B (nitruration avec croissance de monocouche γ').

Si pour T et K_N correspondant au domaines ε , le calcul se poursuit jusqu'à ce que la limite de solubilité de l'azote dans γ' est atteinte, cet instant représente le temps d'incubation pour la précipitation du nitrure ε à partir de γ' . Le sous- programme C est ensuite appelé afin de traiter la croissance de ε au dépend de γ' , qui elle continue à croître au détriment de la phase α .

Nous pouvons illustrer ce schéma de calcul par l'organigramme présenté dans la figure (3.8)

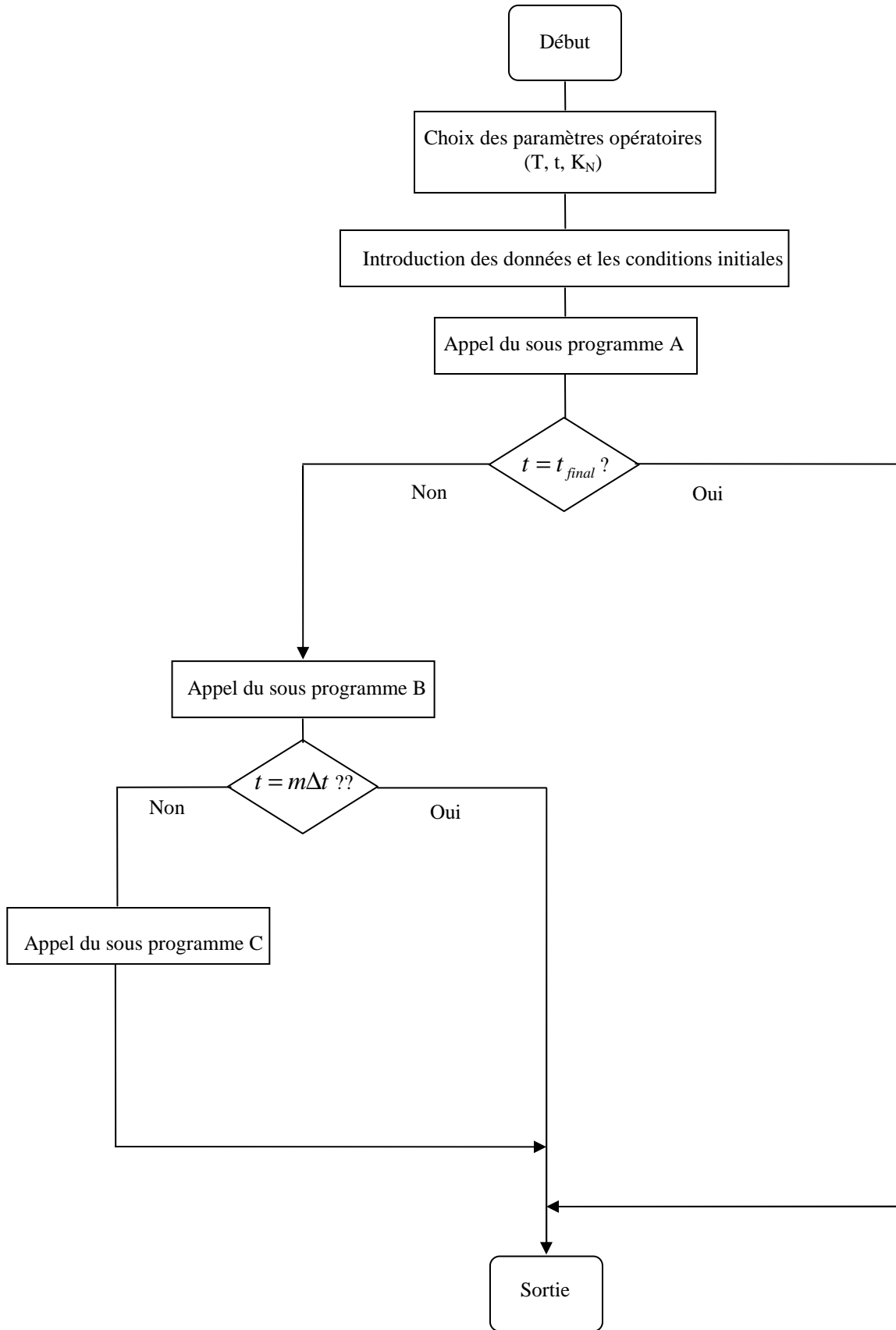


Figure3.8 Organigramme générale montrant l'organisation du calcul dans le modèle.

Les sorties graphiques possibles obtenues par le modèle sont :

- concentration d'azote mobile en fonction de la profondeur : c'est la concentration issue directement de la résolution des équations de diffusion dans la ferrite et en tenant compte du déplacement des interfaces.
- profil de l'azote immobile (piégé dans les précipités MN).
- profil de l'azote total donné à chaque profondeur par la somme de l'azote mobile et l'azote immobile
- il est également possible de tracer la concentration en éléments d'addition M le long de la profondeur.
- le modèle permet également de donner l'évolution de l'épaisseur des couches ε et γ' en fonction du temps de traitement.

Afin de réaliser le précédent schéma de calcul, un programme écrit en langage MATLAB a été réalisé.

3.9 Résultats obtenus par le modèle de croissance de la couche de combinaison

3.9.1 Matériaux utilisés pour réaliser la simulation

La simulation de la nitruration a été réalisée pour le cas de deux matériaux : un binaire Fe-3% Cr et l'acier faiblement allié 32CrMoV13 (dont la composition est la suivante : %C=0.32, %Cr=3%, %Mo=0.95, %V=0.25, %, %Si=0.25 et %Mn=0.55%).

D'autres calculs numériques seront réalisés pour des alliages Fe-V dans le chapitre VI.

La modélisation a été réalisée pour les différents paramètres opératoires, ce qui donne lieu aux trois configurations détaillées précédemment.

3.9.2 Données nécessaires pour la réalisation de la simulation

La réalisation de la simulation nécessite la connaissance des grandeurs thermodynamiques et cinétiques suivantes :

- les concentrations d'équilibre $N_{eq\alpha}$, $N_{eq\gamma'}$, $N_{eq\varepsilon}$:

Ce sont les concentrations en azote dans les phases ε , γ' et α à l'équilibre thermodynamique avec le mélange gazeux. Ces concentrations sont en fonction de la température et du potentiel nitrurant. L'approche qui permet de déterminer leur expression est appelée la théorie des isothermes d'adsorption (détaillée dans les références [45], [46]). Dans le tableau(1), sont rassemblées les différentes relations donnant la fraction des sites interstitiels occupés par les atomes d'azote $y_N^{(\phi)}$ en fonction du potentiel nitrurant (à l'équilibre thermodynamique avec le mélange gazeux). Le calcul de cette fraction passe par le calcul de du terme $r_{N,0}^{(\phi)}$ appelé

potentiel de nitrurant de référence et dont l'expression dans chacune des phases est donnée dans les références [45,46].

Phase (ϕ)	$Lnr_{N,0}^{(\phi)}$	$y_N^{(\phi)}$
α	$-11.56 + \frac{9096}{T}$	$\frac{K_N}{r_{N,0}^{(\alpha)}}$
γ'	$-12.5 + \frac{6350}{T}$	$\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \exp\left(2.98 - \frac{7560}{T}\right) \left(\frac{r_{N,0}^{(\gamma')}}{K_N} - \frac{K_N}{r_{N,0}^{(\gamma')}}\right)$
ε	$-4.92 + \frac{3590}{T}$	$\frac{1}{2} - 65.9 \times 10^{-3} \exp\left(-2.57 \frac{K_N}{r_{N,0}^{(\varepsilon)}}\right) - 95.3 \times 10^{-3} \exp\left(-26.9 \frac{K_N}{r_{N,0}^{(\varepsilon)}}\right)$

Tableau3.1 : données nécessaires pour la détermination de grandeurs

$$N_{eq\alpha}, N_{eq\gamma'}, N_{eq\varepsilon} \text{ (se référer au texte)}$$

Une fois les fraction de sites $y_N^{(\phi)}$ sont calculé pour chaque phases selon le tableau 3.1 , les concentration en azote recherché $N_{eq\phi}$ (exprimés en pourcentage massique) sont données par la relation (3.59).

$$N_{eq\phi} = \frac{100 y_N^{(\phi)}}{\frac{a M_{Fe}}{c M_N} + y_N^{(\phi)}}. \quad \text{Avec } \phi = \alpha, \gamma' \text{ ou } \varepsilon \quad (3.59)$$

Avec $\frac{M_{Fe}}{M_N} = 3.986$ (rapport des masses atomiques pour le fer et l'azote).

$a/c=1$ pour les réseaux HCet CFC (la phase ε et γ' respectivement) et $a/c=1/3$ pour le réseau CC (ferrite).

Les concentrations aux interfaces $N_{\varepsilon\gamma'}, N_{\gamma'\varepsilon}, N_{\gamma'\alpha}, N_{\alpha\gamma'}$:

Ces valeurs correspondent au diagramme de phases Fe-N tel que c'est montré dans la figure 2.2. Malgré que les matériaux étudiés sont des systèmes poly constituées (des binaires ou des aciers) le diagramme Fe-N peut être utile pour la détermination de ces grandeur limites. En effet, près de la surface externe avant la formation des nitrures de fer (durant le temps d'incubation) la précipitation des nitrures MN consomme la quasi-totalité des élément dissous d'alliages M. D'après les référence [16,18-20], ces nitrures sont thermodynamiquement stables et ne participent pas une fois formés dans les différents processus. Ceci implique, que dans le cas des alliages Fe-M , la couche de combinaison qui se forme dans cette zone, précipite à partir d'une matrice ferritique presque dépourvue des éléments d'addition. Ainsi les différentes limites de solubilité seraient proches du cas de la nitruration du fer pur. Cette hypothèse a déjà été adoptée dans la réf [13].

D'après ces considérations il est possible de déterminer les concentrations aux interfaces à partir du diagramme binaire Fe-N.

Frontières de phases	T(K)	ϕ	fraction de site $y_N^{(\phi)}$
α en équilibre avec γ'	623-863	α	$y_N^{(\alpha)} = \exp\left\{-\frac{4541}{T} - 1.32\right\}$
γ' en équilibre avec α	623-863	γ'	$y_N^{(\gamma')} = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \exp\left\{-\frac{7558}{T} + 2,978 + \ln\left[\frac{K_{N,o}^{(\gamma')}}{K_{N,\alpha/\gamma'}} - \frac{K_{N,\alpha/\gamma'}}{K_{N,o}^{(\gamma')}}\right]\right\} \right\}$
γ' en équilibre avec ε	623-870	γ'	$y_N^{(\gamma')} = \frac{1}{4} \left\{ 1 - \exp\left\{-\frac{7558}{T} + 2,978 + \ln\left[\frac{K_{N,o}^{(\gamma')}}{K_{N,\gamma'/\varepsilon}} - \frac{K_{N,\gamma'/\varepsilon}}{K_{N,o}^{(\gamma')}}\right]\right\} \right\}$
ε en équilibre avec γ'	623-870	ε	$y_N^{(\varepsilon)} = \frac{5,758 \cdot 10^{-2} + 6,621 \cdot 10^{-4} T - 5,345 \cdot 10^{-7} T^2}{0,94242 - 6,621 \cdot 10^{-4} T + 5,345 \cdot 10^{-7} T^2}$

Tableau3.2 : Données nécessaires pour la détermination des concentrations aux interfaces, (se référer au texte pour les détails de la méthode utilisée)

Par exemple pour le calcul de la valeur $N_{\alpha\gamma'}$ il suffit de déterminer $y_N^{(\alpha)}$ (à partir de 2^{ème} ligne du tableau 3.2, ensuite de remplacer cette grandeur dans la relation (3.59). Les autres concentrations ($N_{\gamma'\alpha}$, $N_{\gamma'\varepsilon}$ et $N_{\varepsilon\gamma'}$) peuvent être obtenues de la même façon .

Les coefficients de diffusion effectifs dans les différentes phases ; $D_\varepsilon, D_{\gamma'}, D_\alpha$

Nous avons utilisé les valeurs données dans la référence [40] et qui ont été déterminées expérimentalement . Ces 3 coefficients sont donnés en fonction de la température par les expressions suivantes ;

$D_\alpha = 2.18 \times 10^{-8} \exp(-93517/RT)$, $D_{\gamma'} = 1.675 \times 10^{-9} \exp(-64000 /RT)$ et $D_\varepsilon = 6.6 \times 10^{-7} \exp(-77900/RT)$.

- $k_\alpha, k_{\gamma'}, k_\varepsilon$ sont des constantes de dissociation de l'ammoniac (NH_3) à la surface du matériau pour les 3 phases α, γ' et ε . La constante k_α a été calculée dans la référence [5] par

l'expression : $3.6 \times 10^3 \exp(-664220/RT)$ ($\mu\text{m}/\text{minute}$). La valeur k_ϵ a été tirée de la référence [5], $k_\epsilon = 6 \times 10^7 \exp[-(19823.8/T) + 6.1186]$ ($\mu\text{m}/\text{minute}$). La valeur de k_γ n'a pas été citée dans la littérature, et en raison du manque de données nous avons considéré dans un premier temps que $k_\gamma = k_\alpha$.

3.9.3 Simulation de la nitruration sans formation de la couche de combinaison :

Soit pour l'alliage binaire Fe-Cr ou bien pour l'acier 32CrMoV13, la valeur du potentiel nitrurant de $K_N = 0.15 \text{atm}^{-1/2}$ donne lieu à une nitruration complètement dans la phase ferritique même pour des temps de nitruration prolongés. La figure 3.9 montre l'évolution de la concentration en azote dans la ferrite le long de la profondeur pour les paramètres opératoires indiqués. La figure 3.10 donne le profil d'azote qui se trouve sous forme de CrN dans la zone nitrurée alors que la figure 3.11 fournit la concentration totale en azote en fonction de la profondeur et qui est obtenue par la somme des deux précédents profils (fig 3.9 et 3.10). Dans ces profils, il est possible de distinguer la zone nitrurée et le cœur de la pièce qui sont séparés par le front de diffusion.

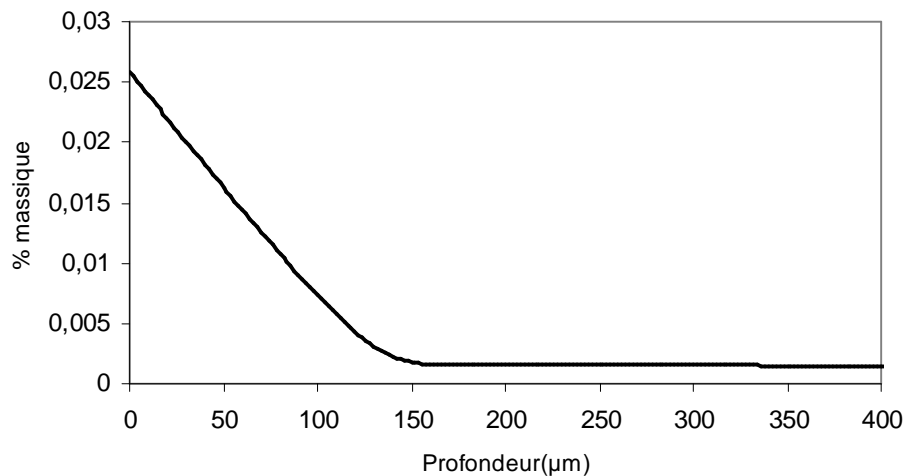


Figure 3.9 Concentration en azote dissout dans la ferrite pour l'alliage Fe-3%Cr ($T=570^\circ\text{C}$, $K_N=0.15 \text{atm}^{-1/2}$ $t=4\text{h}$).

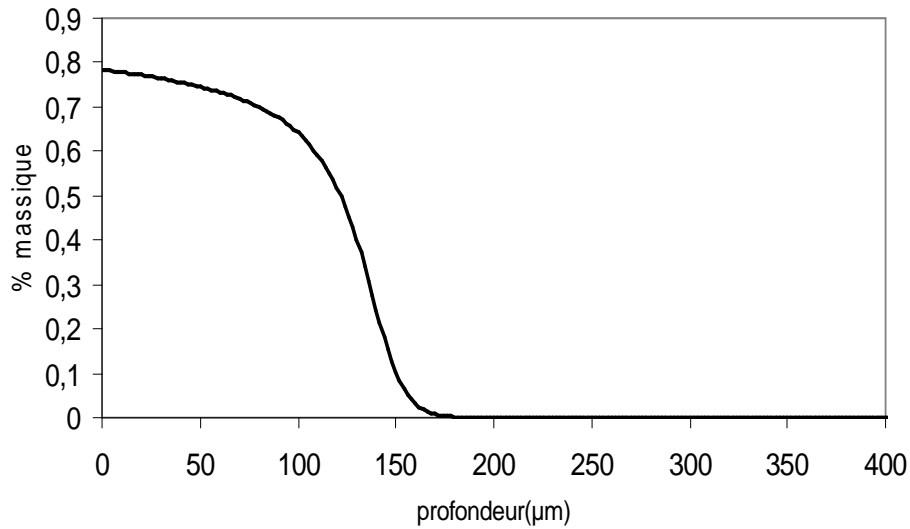


Figure 3.10 Concentration en azote sous forme de précipités MN le long de la profondeur pour l'alliage Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}, K_N=0.15\text{atm}^{-1/2} t=4\text{h}$).

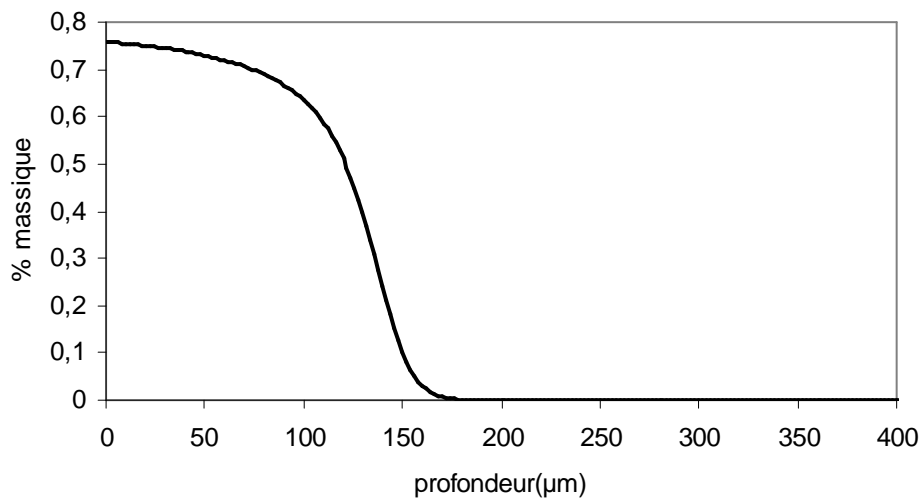


Figure 3.11 Concentration totale en azote pour l'alliage Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}, K_N=0.15\text{atm}^{-1/2} t=4\text{h}$).

La figure 3.12 donne la concentration de l'élément d'alliage Cr dans la ferrite. On peut voir que dans la zone nitrurée, le Cr est presque complètement consommé par la précipitation de CrN.

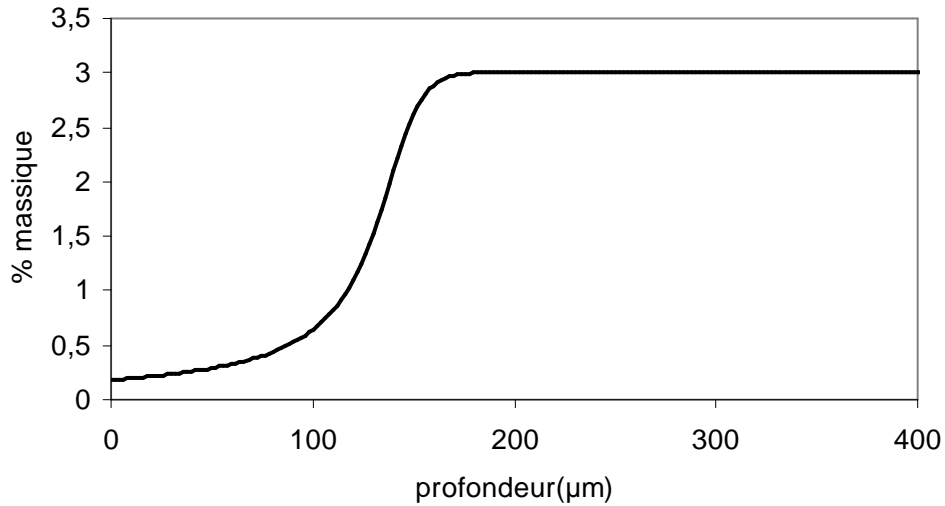
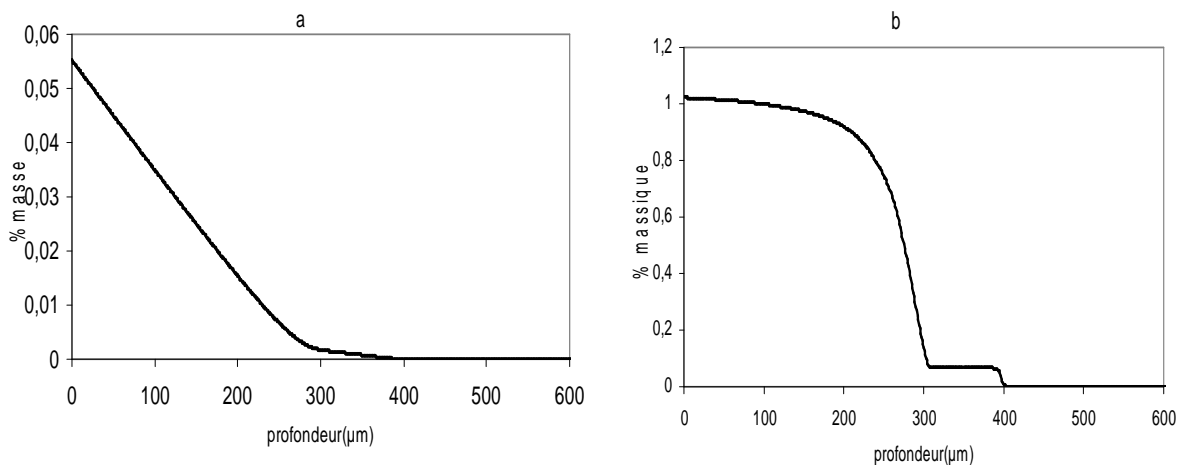


Figure 3.12 Concentration en Cr dans la ferrite le long de la profondeur pour l'alliage Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}, K_N=0.15\text{atm}^{-1/2}, t=4\text{h}$).

La figure 3.13 donne les résultats de la simulation dans la zone de diffusion (sans formation de couche de combinaison) dans l'acier faiblement allié nitruré 32CrMoV13.

Ainsi la figure 3.13a fournit la teneur en azote dans la ferrite. La figure 3.13b présente la teneur totale en azote et la figure 3.13c donne la concentration en élément d'addition Cr dans la ferrite.

Il faut noter que pour le cas de l'acier 32CrMoV13, la zone de diffusion contient les nitrures suivants : (CrN , VN , Mn_5N_6 et Mo_2N). En effet, on peut voir sur la figure 3.13b entre 300 et 400 μm , la partie du profil correspond à la précipitation du seul nitrure VN. Ceci est dû au fait que le vanadium possède une plus grande affinité vis-à-vis de l'azote que les autres éléments.



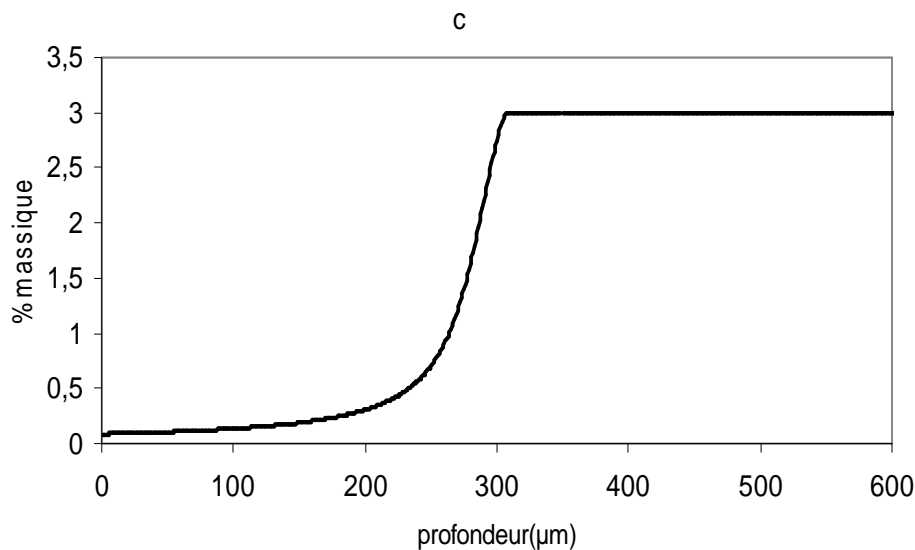


Figure 3.13 Résultats obtenus par le modèle pour les conditions suivantes: $T=843\text{ K}$
 $K_N=0.15\text{ atm}^{-1/2}$ $t=8\text{ h}$ a-profil de concentration en azote dans la ferrite b-profil
d'azote totale c- concentration en Cr dans la ferrite.

3.9.4 Simulation de la nitruration avec présence de la monocouche (γ')

Pour des potentiel nitrurants correspondant à (γ') dans le diagramme de Lehrer, après un certain temps d'incubation, la présence de la couche de combinaison est prise en considération par le modèle suivant le sous-programme B. La figure 3.14 montre le début de la croissance de la couche de combinaison et le temps d'incubation correspondant pour l'alliage Fe-3%Cr suivant les paramètres opératoires considérés. Il est possible de déduire sur cette figure la valeur du temps d'incubation qui est de 210 minutes.

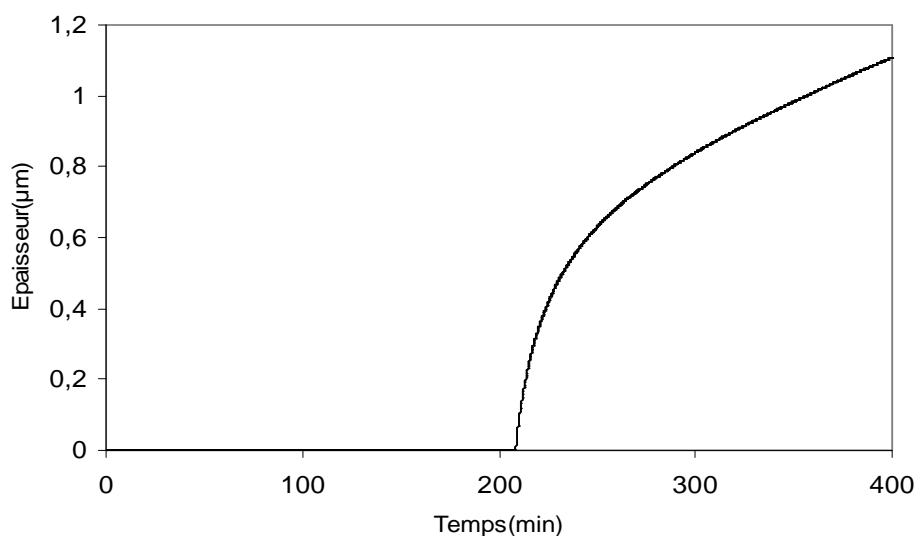


Figure 3.14 Début de croissance de γ' et temps d'incubation correspondant
($T=520^\circ\text{C}$, $K_N=0.5\text{ atm}^{-1/2}$)

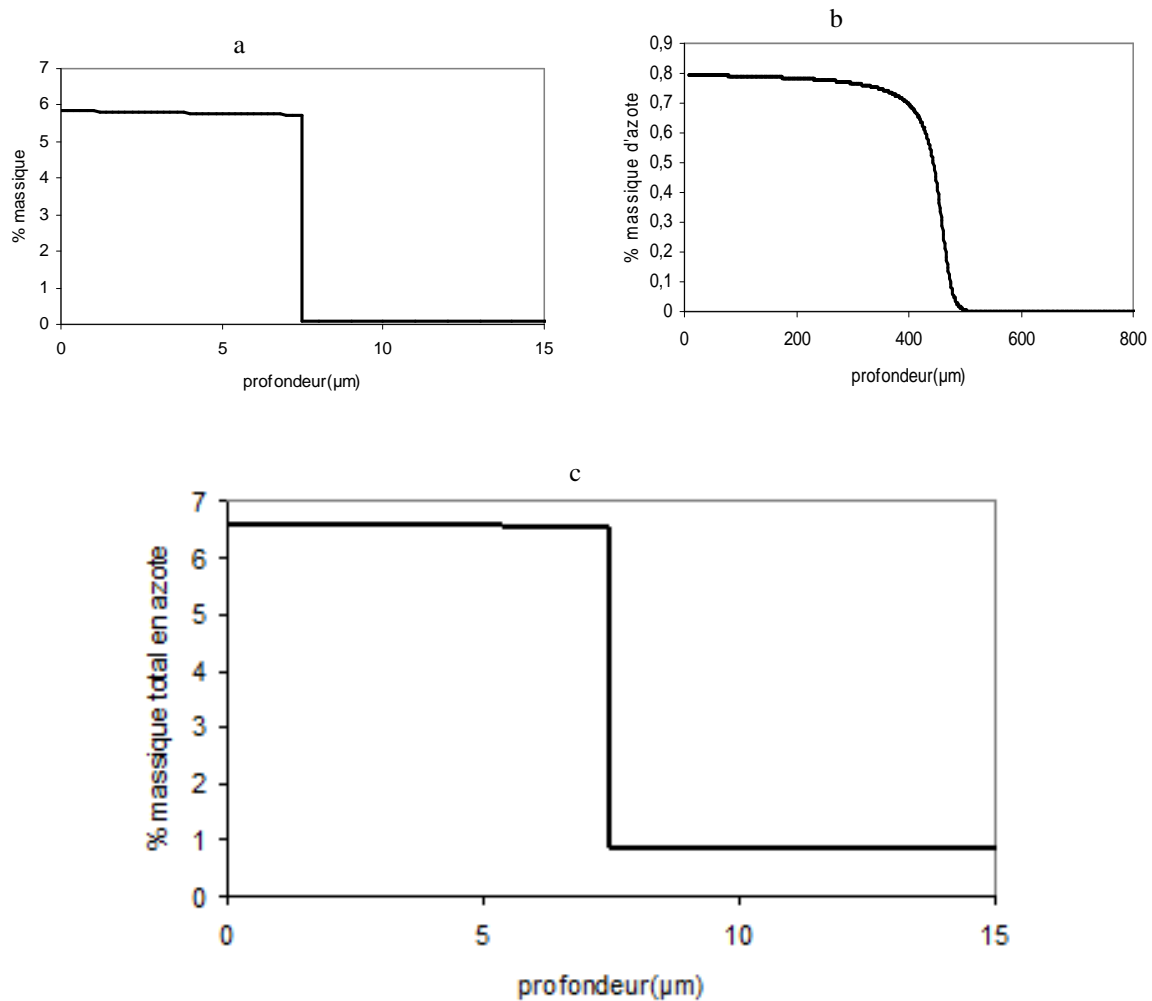


Figure 3.15 Profil d'azote dans la zone nitrurée a- azote mobile b- azote immobile c- azote totale (obtenu par la somme de a et b). pour le Fe-3%Cr ($T=570^{\circ}\text{C}$, $KN=0.5\text{atm}^{-1/2}$, $t=10\text{h}$)

La figure 3.15 donne le profil de l'azote mobile dans la zone de combinaison et au début de la zone de diffusion pour deux temps de nitruration de l'alliage Fe-3%Cr. L'azote mobile est celui dissous dans les deux phases γ' et α qui est passible de diffusion. Cet azote résulte directement de la résolution des équations aux dérivées partielles (3.25 à 3.27) et doit être distingué de celui piégé dans les précipités de type MN (qui n'est pas passible de diffusion).

Le profil d'azote piégé (immobile) peut également être obtenu par la prise en compte du processus de précipitation dans la zone de diffusion. Ce processus continue à se produire également après la formation de la couche de combinaison. La figure 3.15b donne la concentration en d'azote immobile le long de la profondeur. Le profile totale d'azote est obtenu par la somme des concentrations des deux types d'azote (mobile et immobile). Ce profil est donné dans la figure 3.15c.

Il faut noter que le présent modèle prévoit la présence des nitrures MN également dans la zone de combinaison, malgré qu'aucune forme de précipitation n'ait été considérée à l'intérieur du nitrure de fer. Les nitrures MN se forment d'abord dans la zone de diffusion, par la suite en raison du déplacement de l'interface γ' / α , ces nitrures se trouverons dans la

couche de combinaison. La concentration totale en azote à (dans la couche de combinaison) provient à la fois de l'azote mobile et de celui piégé dans MN.

La figure 3.16 montre l'évolution de l'épaisseur de la couche γ' en fonction du temps. Il est facile de voir qu'il s'agit d'une loi de croissance parabolique. Contrairement aux modèles analytiques [39,41], ici aucune hypothèse n'est requise et la croissance parabolique est un résultat et non une supposition.

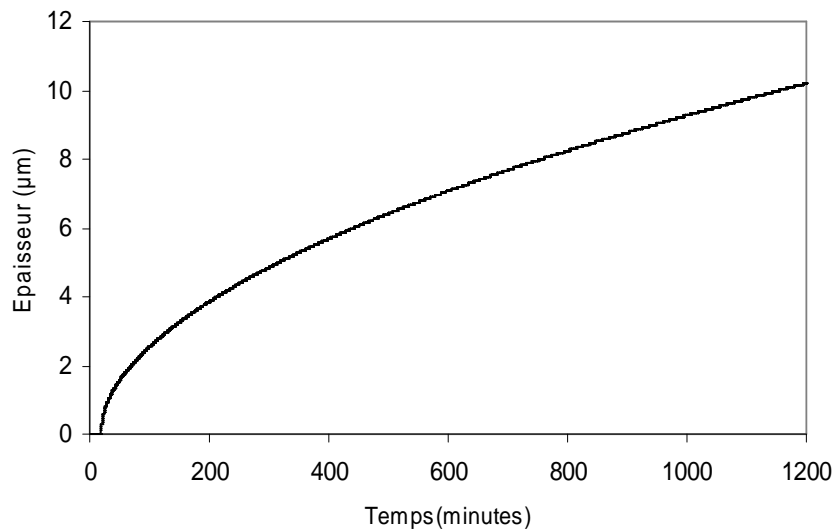


Figure 3.16 Croissance parabolique de la monocouche γ' pour le Fe-3%Cr ($T=570^\circ\text{C}$, $K_N=0.5\text{atm}^{-1/2}$)

Pour l'acier 32CrMoV13 des profils similaires aux figures précédentes ont été obtenus. Cependant, les temps d'incubation pour la formations de γ' sont plus grands que ceux du binaire Fe-3%Cr. Par exemple la figure 3.17 montre que pour les conditions ($T=520^\circ\text{C}$ et $K_N=0.5\text{atm}^{-1/2}$) le temps d'incubation est de plus de 4h et que pour 10 h de traitement, la couche γ' est de seulement de $1,25\mu\text{m}$ d'épaisseur.

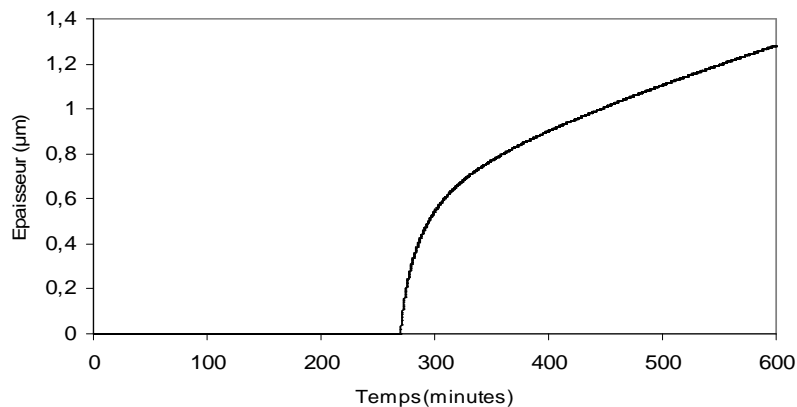


Figure 3.17 Début de croissance de la couche γ' pour la nuance 32CrMoV13 et temps d'incubation correspondant ($T=520^\circ\text{C}$, $K_N=0.5\text{atm}^{-1/2}$)

3.9.5 Simulation de la nitruration avec présence d'une couche de combinaison biphasée ε/γ' :

Si le potentiel nitrurant K_N est assez élevé pour correspondre à la phase ε dans le diagramme de Lehrer, la couche de combinaison est biphasée ε/γ' . En effet, après que la limite de solubilité de l'azote dans γ' est atteinte en proche surface, le programme principal fait appel au sous-programme C qui permet de simuler cette configuration.

La figure 3.18 montre le profil d'azote pour une profondeur inférieure à $30\mu\text{m}$ pour l'alliage Fe3%Cr ($T=520^\circ\text{C}$, $K_N=5\text{atm}^{-1/2}$ et $t=20\text{h}$). Une nette distinction entre les différentes phases $\varepsilon/\gamma'/\alpha$ est observée.

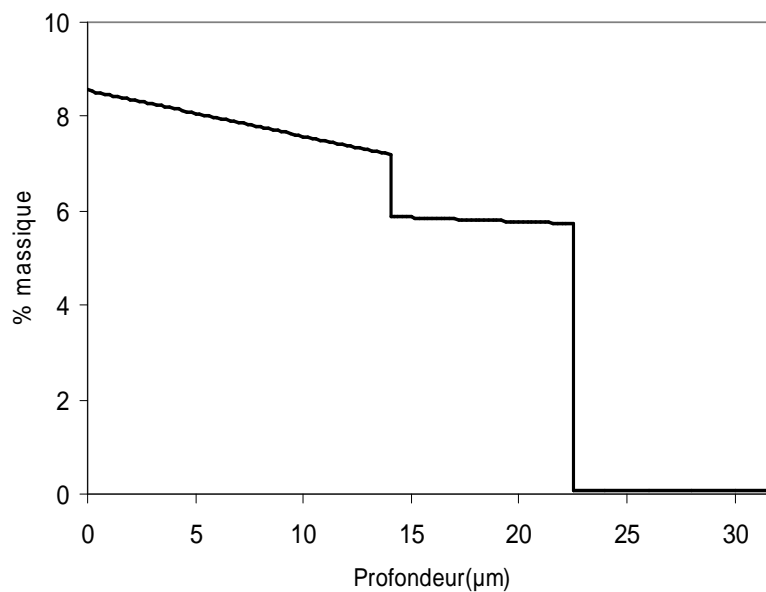


Figure 3.18 Profil d'azote mobile dans la couche de combinaison et le début de la zone de diffusion pour le binaire Fe-3%Cr ($T=520^\circ\text{C}$, $K_N=5\text{atm}^{-1/2}$ et $t=20\text{h}$).

La figure 3.19 montre la croissance simultanée des deux couches ε et γ' en fonction du temps (pour les mêmes conditions de la figure précédentes). On remarque qu'il s'agit également d'une croissance de type parabolique pour les deux phases.

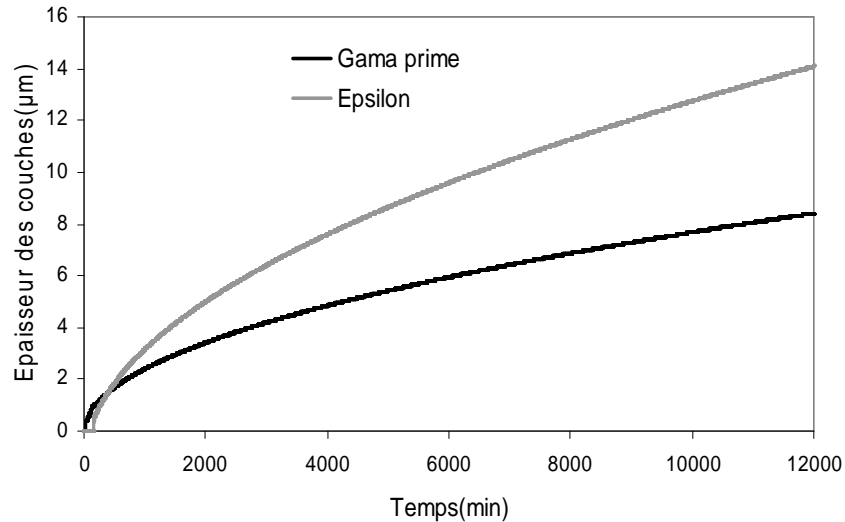


Figure 3.19 Croissance parabolique des couches ε et γ'
 (Fe-3%Cr, T=520°C, t=20h, KN=5atm^{-1/2})

3.9.6 Etude de l'influence des paramètres opératoires sur la nitruration:

Les paramètres opératoires qui influencent le processus de nitruration sont : la température T, le temps de traitement t et notamment le potentiel nitrurant du mélange gazeux K_N . L'influence de la température est pris en compte dans le code de calcul par le fait que la plupart des données nécessaires pour le calcul sont des fonctions de la température (par exemple : les coefficients de diffusion, concentration aux interfaces ...etc.).

L'influence du potentiel nitrurant KN sur le processus de nitruration a été mise en évidence dans plusieurs études expérimentales et de modélisation [69]. Dans le présent modèle, l'effet de KN est pris en compte d'une part parce qu'il détermine les phases susceptibles d'être présentes selon le schéma global (figure3.8). D'autre part, d'après les tableaux 1 et 2 , les concentration aux interfaces ainsi que les concentrations correspondant à l'équilibre de phases avec le mélange gazeux sont dépendantes de KN.

Le présent modèle peut donc être utilisé en vue d'étudier l'influence de cet important paramètre sur le processus.

La figure 3.20 montre l'évolution de la couche de combinaison pour deux différents potentiels nitrurants dans le cas de l'alliage Fe-3%Cr (T=550, t=10h KN=0.4 et 0.8atm^{-1/2}).

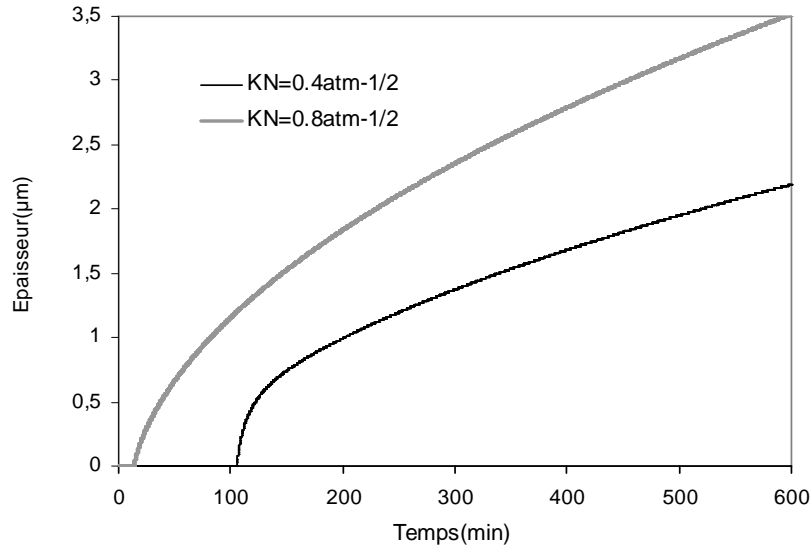


Figure 3.20 Evolution de l'épaisseur de γ' en fonction du temps de traitement pour deux valeurs différentes de K_N .

On remarque que l'augmentation de K_N accélère la croissance de la couche γ' en diminuant d'abord le temps d'incubation correspondant, et par la suite en augmentant la vitesse de déplacement de l'interface γ'/α . Ce résultat est prévisible car l'augmentation de K_N augmente la valeur de la concentration $N_{eq\gamma'}$ (apparaissant dans la relation 3.25.1), ce qui augmente le flux d'azote transféré du mélange gazeux vers la phase γ' (à $x=0$). Le processus de diffusion se trouve donc accéléré dans cette phase (γ' , ce qui accroît la vitesse de déplacement de l'interface.

Le potentiel nitruant K_N augmente l'épaisseur des couches nitrurées, également dans le cas d'une couche de combinaison biphasée. La figure 3.21 montre le profil d'azote (mobile) dans la zone de combinaison et au début de la zone de diffusion pour deux potentiels nitruants (3 et 6 $\text{atm}^{-1/2}$) correspondant à une configuration $\varepsilon / \gamma' / \alpha$. Cette figure montre que l'épaisseur globale de la couche de combinaison ($\varepsilon + \gamma'$) passe de 11.5 à 13.8 μm . En fait, la figure montre que les positions des deux interfaces ε / γ' et γ' / α augmentent avec les potentiels nitruants. Cependant l'épaisseur de γ' diminue de 3.1% car la croissance de ε s'effectue au détriment de γ' . Il est à remarquer que l'épaisseur de γ' correspond à la différence des positions des deux interfaces.

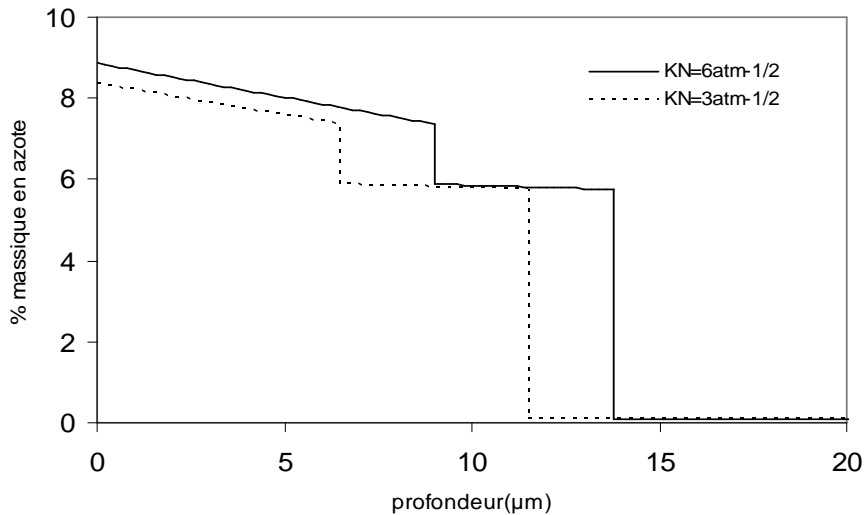


Figure 3.21 Profil d'azote mobile pour deux valeurs de K_N
(Fe-3%Cr, T=550, t=10h Fe-3%Cr)

3.9.7 Etude de l'effet de la teneur en éléments d'addition sur la croissance de la couche de combinaison :

La figure 3.22 décrit l'évolution de l'épaisseur de la monocouche γ' en fonction du temps, lors de la nitruration d'un binaire Fe-Cr pour deux valeurs différentes de la teneur en Cr. La figure montre que cette épaisseur est plus grande pour l'alliage Fe-1%Cr que celle obtenue sur l'alliage Fe-3%Cr. Ceci nous ramène à conclure que les éléments d'addition ralentissent la croissance de la couche de combinaison. Ce résultat rejoint les conclusions de plusieurs travaux expérimentaux [70].

D'après le présent modèle, ce fait est lié principalement due au phénomène de précipitation des nitrures MN (CrN dans le cas du binaire Fe-Cr) qui tend à ralentir la croissance des nitrures de fer comme suit :

- La précipitation du CrN dans la zone de diffusion durant la phase préliminaire du traitement (avant la formation de la couche de combinaison), notamment près de la surface extérieure, consomme la majeure partie de l'azote transféré à partir du mélange gazeux. En fait, la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite n'est atteinte, qu'après que la quasi totalité de Cr soit effectivement combiné avec l'azote. La précipitation de CrN augmente donc le temps d'incubation pour la formation de γ' .
- D'autre part, le déplacement de l'interface γ'/α se trouve ralenti par la précipitation de CrN. En effet, au voisinage de l'interface (coté α), une partie de l'azote est consommée sous forme de CrN. Ce qui accentue le gradient de concentration en azote qui conduit à un ralentissement de l'avancement de l'interface. Ce résultat peut être expliqué par le modèle en considérant, la relation 3.27 dans laquelle l'augmentation du gradient de concentration accroît le flux J_1 donné par la relation :

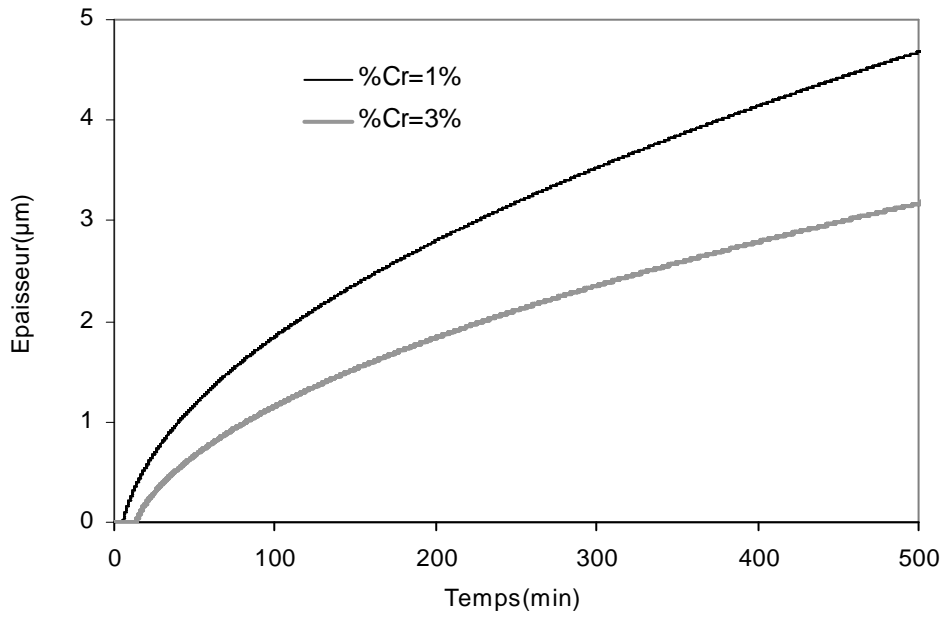


Figure 3.22 Evolution de l'épaisseur de la couche γ' pour deux Valeurs de la teneur en Cr ($KN=0.8\text{atm}^{-1/2}$, $T=550^\circ\text{C}$, $t=10\text{h}$).

$$J_1 = -D_\alpha \left. \frac{\partial N_\alpha}{\partial x} \right|_{x=\lambda}$$

D'après la relation (3.27), l'augmentation de J_1 conduit à la diminution de la vitesse de déplacement de l'interface $\frac{d\lambda}{dt}$.

L'augmentation du taux de Cr diminue également l'épaisseur de la couche de combinaison pour la configuration (ε / γ' figure 3.23).

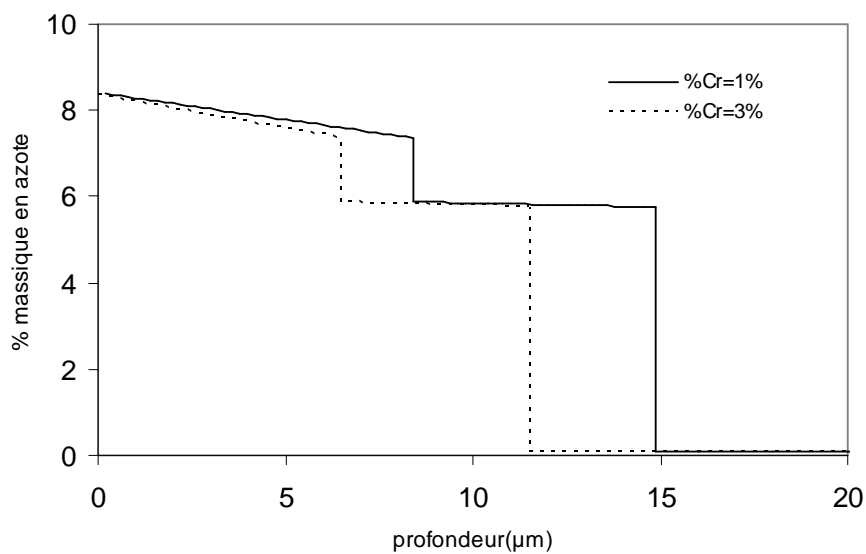


Figure 3.23 Profil d'azote pour deux valeurs de la teneur initiale en Cr

Nous remarquons d'après la figure 3.23, que l'augmentation du taux de chrome dans la ferrite n'influence pas seulement le déplacement de l'interface γ'/α , mais diminue également la vitesse de déplacement de l'interface ε/γ' (donc diminue l'épaisseur de la couche ε).

Ceci peut être expliqué par le présent modèle, car le ralentissement de l'interface γ'/α modifie le profil de concentration dans la phase γ' , dans la mesure où la pente de la courbe correspondante devient plus importante même au début de la formation de la couche. Ceci

augmente le flux $-D_{\gamma'} \frac{\partial N_{\gamma'}}{\partial x} \Big|_{x=\lambda_{\varepsilon\gamma'}}$ (apparaissant dans la relation 3.44 correspondant à $p=2$).

Ceci conduit à une diminution de la vitesse de déplacement de l'interface ε/γ' . L'augmentation de la teneur en Cr conduit donc au ralentissement de chacune des deux interfaces.

3.10 Discussion sur l'applicabilité du présent modèle sur différents type de matériaux :

Le présent modèle s'applique non seulement pour la nitruration des binaires Fe-M et les aciers faiblement alliés, mais également pour la nitruration du fer pur. Il serait intéressant d'examiner le système Fe-N car la solution analytique du problème a été déjà réalisée [39,41].

Afin de faire la comparaison entre le numérique et l'analytique, les mêmes données utilisés dans la référence [39] ont été utilisées dans le présent modèle. De plus, le temps d'incubation est négligé dans le modèle analytique, ce qui nous a conduit à modifier légèrement le programme principal afin d'éviter le passage par la phase préliminaire. En fait le programme principal fait appel directement au sous-programme B ou bien C pour simuler chacune des configurations. Le programme a été également modifié également de sorte que la concentration en surface soit constante.

La comparaison entre l'analytique et le numérique est présentée dans les figure 3.24 et 3.25 pour les deux configurations. Il est à remarquer que les résultats du modèle sont très proches de ceux donnés par la solution analytique pourvu que la discrétisation spatiale et temporelle soit suffisamment réduite. Dans le présent cas, le pas de temps était de 10^{-3} min et $\Delta x_{\gamma'} = \Delta x_{\varepsilon} = 0.1\mu\text{m}$ et $\Delta x_{\alpha} = 1\mu\text{m}$, ce qui a permis une bonne convergence vers la solution analytique.

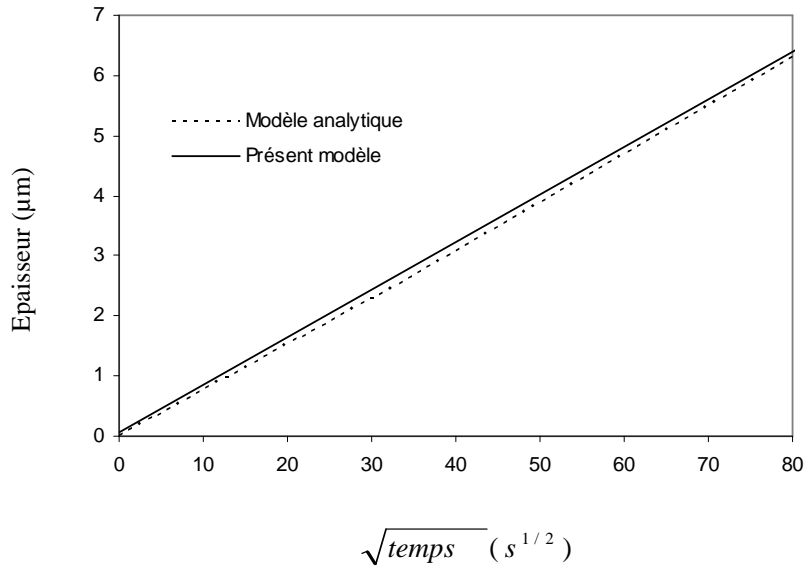


Figure 3.24 Comparaison entre le présent modèle et le modèle analytique présenté dans la référence[39] pour le cas de la croissance de la monocouche γ' .

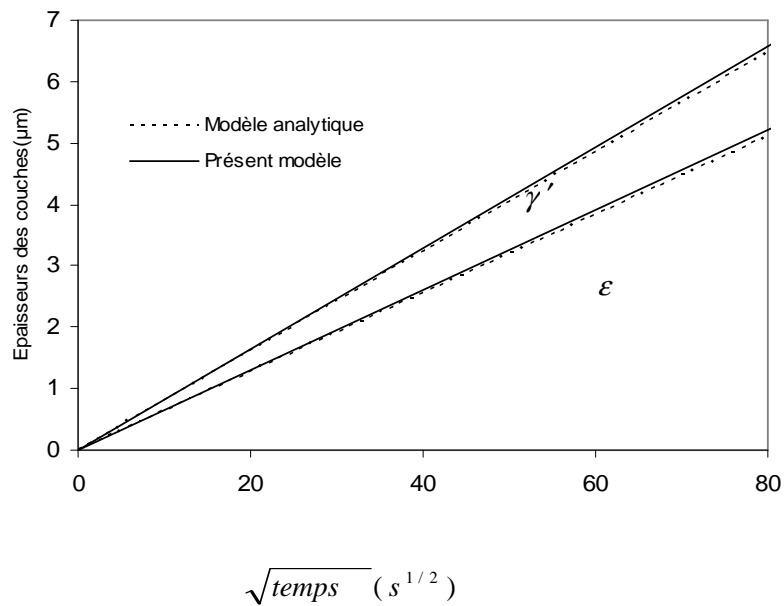


Figure 3.25 Comparaison entre le modèle entre le présent modèle et le modèle analytique présenté dans la référence[39] pour le cas de la croissance d'une couche biphasée ϵ / γ' .

La bonne concordance entre les résultats analytiques constitue une première étape dans la validation du modèle. Cependant, il n'existe pas encore, dans la littérature, un modèle équivalent qui traite la croissance de la couche de combinaison dans le cas d'un binaire ou des aciers. La validation du modèle passera donc par une procédure expérimentale. Le dernier chapitre de la présente étude sera consacré à l'aspect expérimental de la nitruration gazeuse.

L'application du présent modèle au cas des binaires ne devait pas poser de problème du moment que la plupart des phénomènes majeurs mis en jeu sont pris en considération aussi bien dans la zone de diffusion que dans la couche de combinaison. Ceci reste vrai, malgré les hypothèses formulées précédemment (dans 3.9.2) concernant l'adoption du système thermodynamique Fe-N et non le Fe-M-N.

Cas des aciers :

En plus des éléments d'additions, les aciers sont caractérisés par la présence de l'élément carbone. En fait la nitruration peut être influencée non seulement par le processus lui-même, mais également par l'état initial et les traitements thermiques préalablement effectués (exemple : recuit, trempe-revenue...etc)[28]. Les aciers destinés à la nitruration subissent souvent un traitement de trempe-revenue[71].

Dans la zone de diffusion outre la précipitation des nitrures MN, d'autres phénomènes participent dans le processus et qui peuvent se résumer comme suit :

- Diffusion du carbone : la redistribution du carbone engendre une diffusion interstitielle simultanée du couple N-C, ce qui peut modifier la cinétique en raison de la possible interaction entre ces deux éléments. Cet aspect n'est pas pris en considération dans le présent modèle.
- Transformation des carbures de revenu en nitrures(ou carbonitrures) : Dans le cas des aciers une partie des nitrures ne provient pas d'une précipitation à partir de la matrice ferritique mais par la dissolution des carbures de revenu ensuite leurs transformations en carbonitrures (nitrures incohérents). La cinétique de cette transformation n'a pas été encore prise en compte dans les travaux de modélisation.
- Libération du carbone suite à la transformation des carbures en nitrures

Ces phénomènes ne sont que rarement inclus dans les modèles qui simulent la nitruration dans la zone de diffusion. La seule étude qui a considéré ces aspects est celle présentée dans les références [3,31]. Cependant, ce modèle est basé sur une hypothèse simplificatrice qui est celle de l'équilibre thermodynamique. Le modèle ne prend pas en compte la cinétique de la transformation des carbures en carbonitrures ni celle liée à la germination et la croissance des nitrures cohérents. Tel que montré dans la partie bibliographique seule une concordance qualitative a été observée avec les résultats expérimentaux.

A présent le modèle le plus utilisé pour la description quantitative de la nitruration dans la zone de diffusion reste celui présenté par Sun [13] et qui est repris dans la présente étude. Malgré que les phénomènes cités ci-dessus ne sont pas traités par le modèle, le profil simulé concorde raisonnablement avec le profil expérimental.

Il faut noter que le présent modèle a comme objectif l'étude de la couche de combinaison et non pas la modélisation complète des processus qui se déroulent dans la zone de diffusion. Pour cette raison, la démarche adoptée pour le traitement de la zone de diffusion (modèle de Sun [13]) est capable de quantifier la possible influence des processus qui ont lieu dans la zone de diffusion sur la croissance de la couche de combinaison.

MODELISATION DE LA NITRURATION PAR L'APPROCHE CALPHAD

4.1 Introduction :

Le récent développement de plusieurs codes de calculs thermodynamiques (Thermodata, Thermocalc, MatCalc...etc) fait que plusieurs processus métallurgiques sont actuellement étudiés et modélisés par l'approche CALPHAD (calcul des diagrammes de phases) . A vrai dire, l'approche CALPHAD ne traite pas uniquement les diagrammes d'équilibre mais peut être également étendu aux problèmes de cinétique ainsi qu'aux processus hors- équilibre. Ainsi les problèmes de transformation de phases à l'état solide [72], précipitation[73] et de solidification [74] ne sont que quelques exemples sur l'application de cette approche pour résoudre ce type de problèmes.

Dans la majorité des cas, la simulation du processus étudié fait appel au calcul thermodynamique. Les données thermodynamique sont préalablement établies et stockées dans des bases de données qui contiennent les différentes fonctions thermodynamiques notamment les énergies de Gibbs pour des systèmes de plusieurs éléments chimiques.

Dans ce chapitre, la méthode CALPHAD est appliquée en vue de la simulation de la nitruration des binaires de type Fe-M (M =Cr, V , Mo). Cette partie a été réalisée par le logiciel Thermocalc, développé par 'The Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède'. Le logiciel est interfacé avec la base de données 'SSOL2' développée par la société SGTE.

Dans cette partie du travail, le processus de nitruration a été étudié dans la zone de diffusion qui est le siège de la précipitation des nitrures MN, qui est en grande partie responsable de l'amélioration des propriétés mécaniques. Cependant, contrairement au chapitre précédent, la formation de la couche de combinaison n'est pas prise en considération.

Les principaux mécanismes mis en jeu, et qui ont fait l'objet de la modélisation, sont la diffusion de l'azote dans la matrice ferritique et la précipitation des nitrures fins de type MN. La prise en compte de la précipitation des nitrures MN dans la zone de diffusion avait déjà fait l'objet de modélisation dans le chapitre précédent en utilisant la méthode des produits de solubilités. Dans ce chapitre, la prise en compte de ce phénomène a été réalisée via une approche différente qui est le calcul thermodynamique par le logiciel Thermocalc.

4.2 Calcul Thermodynamique par l'utilisation de Thermocalc.

En fonction de la température et de la teneur en chaque élément, le système thermodynamique ternaire (Fe-M-N) présente plusieurs phases. Le tableau 4.1 montre les principales phases susceptibles d'être présentes pour le cas du système Fe-V-N. Il faut noter que la désignation des phases dans Thermocalc est effectuée en utilisant une notation cristallographique. Par exemple, la ferrite est désignée par BCC_A2 dans Thermocalc, ce qui correspond à un réseau cubique centré.

Les phases Thermocalc	Phase correspondante
BCC_A2	α -Fe
FCC_A1	γ -Austénite
FE4N	γ' -Fe ₄ N
HCP_A3	ϵ -Fe _{2,3} N
FCC_A1#01	(V,Fe)N
LIQUID	Liquide

Tableau 4.1 Désignation des phases utilisées dans le logiciel Thermocalc

Le problème qui se pose : à une composition donnée (c'est-à-dire pour une certaine concentration en azote, et en M, le reste étant du Fe). Pour une température donnée, quelles sont les phases qui apparaissent une fois l'équilibre thermodynamique est atteint?. Quelles sont les fractions respectives de chaque phase ainsi que leurs compositions chimique ?

La réponse à une telle question peut être obtenue à travers un calcul thermodynamique par la méthode de minimisation des énergies de Gibbs. Le formalisme mathématique relatif à cette approche ainsi que les détails de calcul sont donnés dans les références [75, 76]. Les données thermodynamiques correspondant au système Fe-N-V sont obtenues (dans SGTE Database) de la référence [77].

La figure 4.1 présente le résultat de ce calcul thermodynamique pour le système Fe-V-N à la température de 550°C et pour un pourcentage en vanadium constant de 2 m.%. On a fait varier le pourcentage atomique d'azote de 0 à 8% massique. Le pourcentage massique restant représente le fer.

La figure 4.1 montre l'évolution de la fraction des phases en fonction du pourcentage massique en azote. Elle montre que le nitrure VN (FCC_A1 #01) apparait même pour des faible taux d'azote alors que les nitrures γ' se forment pour des valeurs en pourcentage d'azote supérieures à 0.9 %. Le nitrure ϵ précipite pour des taux en azote plus élevés (>6.7%).

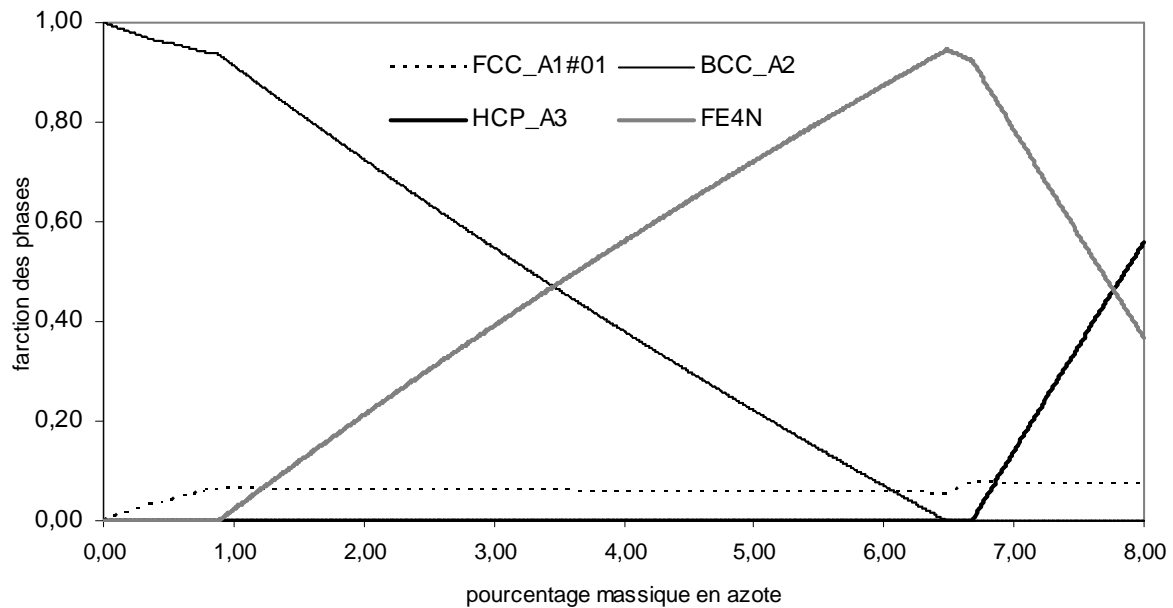


Figure 4.1 : Résultat du calcul thermodynamique (fraction des phases) pour le système Fe-N-V (à 2% m de V) . La teneur en azote varie entre 0 à 8%.

Il faut noter que la teneur en éléments peut être exprimée également en pourcentage atomique (at%) (par exemple pour l'élément N, 1m.% correspond à 3.86at%). Dans ce chapitre, la modélisation étant effectuée uniquement dans la zone de diffusion, il n'est pas nécessaires de faire des calculs thermodynamiques pour des taux d'azote élevés. En effet, il suffit de faire varier N entre 0 et 5at% (entre 0 et 0.9 %m) pour effectuer la simulation. La figure 4.2 montre l'évolution des fractions des phases en fonction de la teneur en azote.

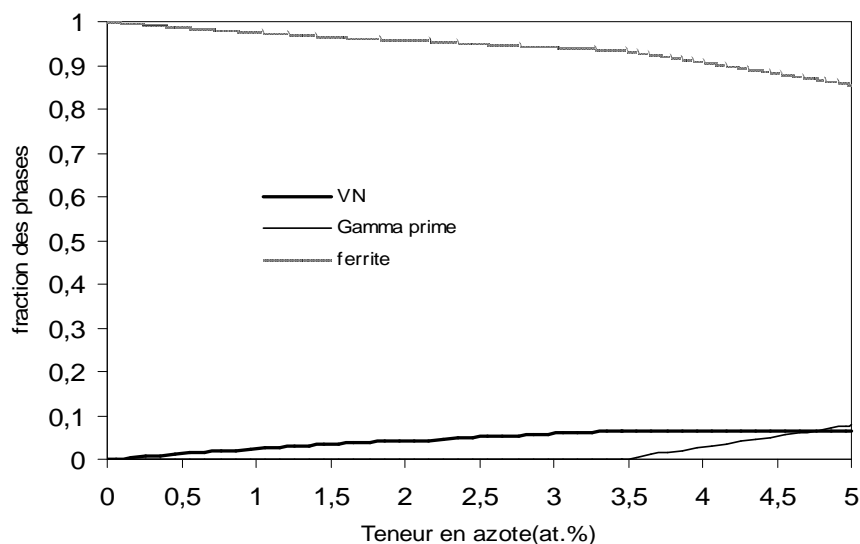


Figure 4.2 : Fractions des phases pour une teneur en N variant de 0 à 5 at%. (système Fe-V-N , T=550°C)

Le calcul thermodynamique permet également de déterminer la composition chimique des différentes phases en présence. La figure 4.3 montre les concentrations des 3 éléments V, N

et Fe dans la phase VN en fonction de la concentration totale en azote dans le système Fe-V-N alors que le figure 4.4 montre la composition correspondante de la phase ferritique.



Figure 4.3 : Composition chimique du précipité VN en fonction de la teneur totale en N (T=550°C, V=2% m)

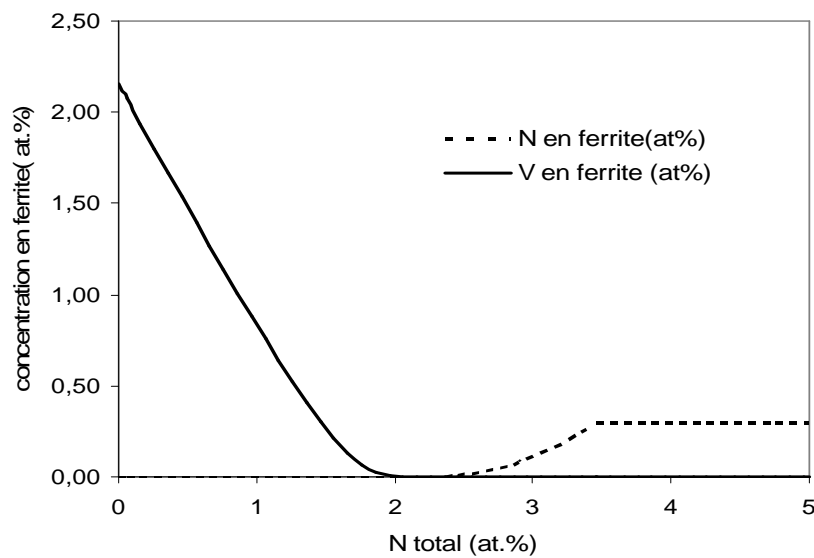


Figure 4.4 : Composition chimique de la ferrite en fonction de la teneur totale en N (T=550°C, V=2% m)

D'autres informations peuvent être déduites d'un tel calcul thermodynamique, comme par exemple les activités des différents éléments dans chacune des phases. A titre illustratif, la figure 4.5 montre l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la teneur totale en azote.

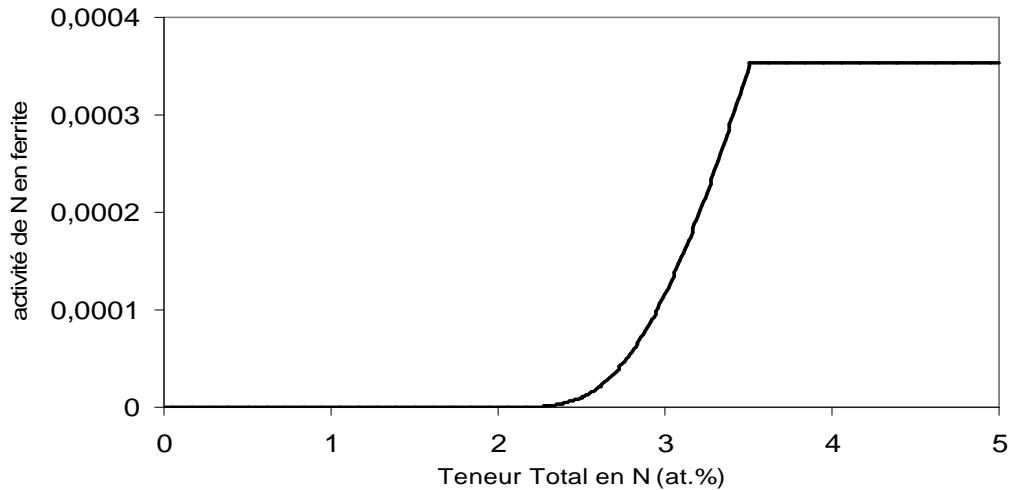


Figure 4.5 : L'activité de l'azote dans la ferrite en fonction de la teneur en azote (système Fe-N-V T=550°C, V=2%*m*)

En plus du calcul thermodynamique, le logiciel Thermocalc permet de tracer les diagrammes d'équilibre du système considéré. Par exemple, la figure 5.6 présente une coupe verticale du diagramme ternaire Fe-N-V pour une teneur en vanadium de 2% massique.

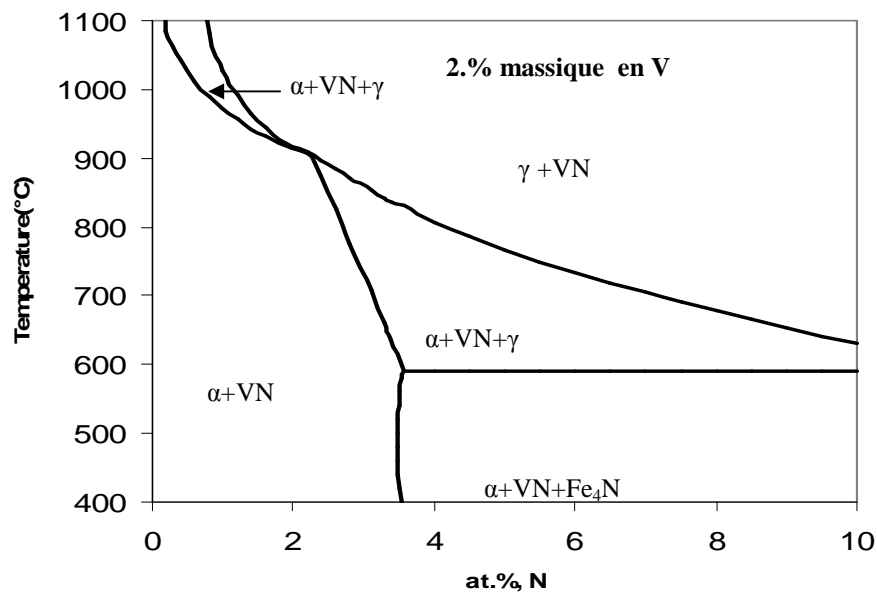


Figure 4.6 : Diagramme pseudo binaire pour le système Fe-N-V à un pourcentage de V=2% et pour N<10at%.

4.3 Présentation du modèle diffusion-précipitation par l'approche CALPHAD :

La diffusion unidirectionnelle de l'azote dans la matrice ferritique, en présence de l'élément d'addition M, est exprimée par la 2^{ème} loi de Fick : $\frac{\partial N_\alpha}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D(N_\alpha) \frac{\partial N_\alpha}{\partial x} \right)$

(4.1)

Où N_α représente la concentration en azote dans la ferrite. $D(N_\alpha)$ est le coefficient de diffusion dépendant de la concentration pour l'élément azote.

Il est à noter que la matrice ferritique est considérée comme une solution réelle et non idéale comme ce fût le cas du chapitre 3. En effet, l'interaction entre les différents éléments n'a pas été négligée et elle a été prise en compte via les activités qui sont calculés par ThermoCalc. De surcroit si nous considérons que le gradient du potentiel chimique de l'azote est la seule force motrice responsable de la diffusion, le coefficient de diffusion $D(N_\alpha)$ est donnée par l'expression suivante [38]:

$$D(N) = D_N^* \frac{\partial \ln a_N}{\partial \ln N} \quad (4.2)$$

Où le terme D_N^* représente le coefficient d'autodiffusion de l'azote dans la ferrite, a_N est l'activité de l'azote dans la matrice ferritique, le terme $\Phi_N = \frac{\partial \ln a_N}{\partial \ln N_\alpha}$ est appelé le facteur thermodynamique.

La résolution de cette équation non linéaire aux dérivées partielle requiert la connaissance des conditions aux limites au bord du domaine d'intérêt (zone de diffusion). A cet effet, les conditions suivantes ont été adoptées :

- Condition aux limites extérieure (à $x=0$) : la concentration en azote est considérée constante. Deux cas de figure peuvent se présenter selon la présence ou non de la couche de combinaison. Si la couche de combinaison ne s'est pas formée le point correspondant à ($x=0$) correspond à un contact (solide /mélange gazeux) et la concentration dans la ferrite peut être obtenue par l'équilibre thermodynamique entre la ferrite et le mélange gazeux.

Dans ce cas à $x=0$, $N(0, t) = N_{eq\alpha}$

Où le terme $N_{eq\alpha}$ possède la même signification que celle de l'équation (3.8).

Cependant, en cas de présence de la couche de combinaison, l'origine ($x=0$) correspond à l'interface γ'/α où l'équilibre thermodynamique entre les deux phases est supposé constamment atteint. La concentration de l'azote dans la ferrite au bord du domaine ($N_{\alpha\gamma'}$), comme c'est le cas dans le chapitre précédent, est obtenu à partir du diagramme d'équilibre correspondant.

Dans ce cas à $x=0$, $N(0, t) = N_{\alpha\gamma'}$

- La condition aux limites intérieure est obtenue pour des profondeurs suffisamment grandes qui correspondent au fait au cœur du matériau non nitruré. Pour cette zone la concentration dans la ferrite est celle du matériau avant nitruration et qui est supposé nulle.

Dans ce cas à $x=\infty$, $N(\infty, t) = 0$

La diffusion de l'azote à partir de la surface extérieure vers le cœur du matériau engendre une modification de la teneur en azote le long de la profondeur. Cependant, en raison de l'affinité de l'élément d'alliage M et l'azote, il y a formation des précipités MN. Au chapitre 3, la précipitation dans la zone de diffusion a été réalisée en effectuant à chaque instant et chaque profondeur, un test de précipitation en utilisant le produit de solubilité du nitrure considéré. Une autre approche a été présentée dans la référence [54] et qui considère le piégeage des atomes d'azote dans une configuration Fe-M-N sans la formation complète du précipité MN. Dans ce chapitre, une autre méthode a été adoptée pour tenir en compte du processus de précipitation des nitrures. Le principe de la méthode suppose qu'il existe un équilibre thermodynamique local entre le précipité (MN) et la phase mère (ferrite). La résolution du problème est effectuée en réalisant, à chaque profondeur et à chaque instant, un calcul thermodynamique par Thermlocalc en vue de déterminer des fractions respectives de MN et ainsi que leurs compositions chimiques.

4.4 Implémentation du modèle et détails du calcul numériques :

La zone de diffusion a été divisée en cellules de taille Δx , deux cellules adjacentes sont séparées par un nœud. Pendant un pas de temps Δt , la résolution commence par une étape de diffusion suivie d'une étape pour traiter la précipitation :

- *Etape de diffusion :*

Elle consiste en la résolution numérique de l'équation aux dérivées partielles non linéaire (4.1). Dans cet objectif, la méthode des différences finies en schéma explicite et en tenant compte des conditions aux limites adoptées.

La discrétisation en différences finies ressemble à celle adoptée au chapitre précédent pour le cas de la nitruration sans formation de la couche de combinaison (§3.5.1). Mais dans le cas présent on a tenu compte de la non linéarité du problème du fait que le coefficient de diffusion est dépendant de la concentration en azote. Afin d'inclure cette non linéarité dans la résolution, l'équation de diffusion (4.1) peut être réécrite comme suit :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D(N) \frac{\partial^2 N_{\alpha}}{\partial x^2} + \frac{\partial D(N_{\alpha})}{\partial N_{\alpha}} \frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x}$$

Ou bien

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D(N) \frac{\partial^2 N_{\alpha}}{\partial x^2} + \frac{\partial D(N_{\alpha})}{\partial N_{\alpha}} \left(\frac{\partial N_{\alpha}}{\partial x} \right)^2 \quad (4.3)$$

Cette dernière forme de l'équation de diffusion (4.3) permet de faire apparaître la dérivée de du coefficient de diffusion par rapport à la concentration en azote dans la ferrite, ce qui permet d'inclure cette dépendance dans la résolution.

le maillage utilisé est présenté dans la figure (4.7).

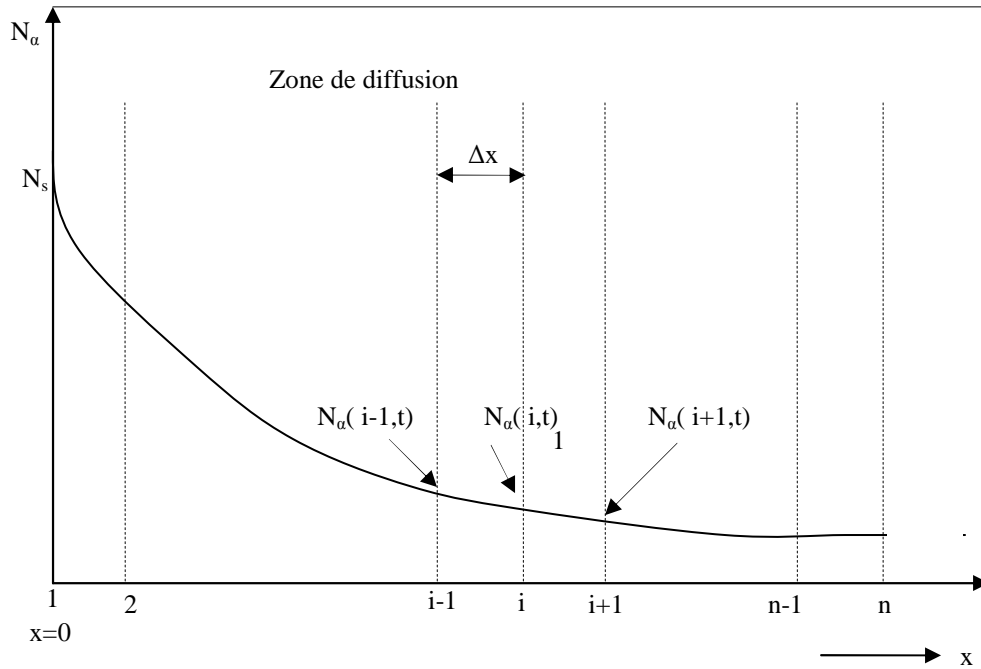


Figure 4.7 : Diagramme schématisé du maillage utilisé pour le calcul numérique des profils de concentration (en azote) dans la ferrite.

La discrétisation en différences finies s'effectue en suivant les mêmes étapes que dans le cas du chapitre III (§3.5.1). Ainsi en remplaçant les expressions (3.10.1 à 3.10.3) dans l'équation (4.3) l'expression de la concentration en azote au nœud i à l'instant $t+\Delta t$ est obtenue en fonction de concentration à l'instant t dans les 3 nœuds successives ($i-1, i, i+1$) :

$$N_{\alpha}(i, j+1) = rN_{\alpha}(i-1, j) + (1-2r)N_{\alpha}(i, j) + rN_{\alpha}(i+1, j) + \left(\frac{\partial D(N_{\alpha})}{\partial N_{\alpha}} \right) \Big|_{x=x_i} \left[\frac{N_{\alpha}(i+1, j) - N_{\alpha}(i-1, j)}{2\Delta x} \right]^2 \quad (4.4)$$

Où le terme r est donné par l'expression;
$$r = \frac{D_{\alpha}((N_{\alpha}(i, j))\Delta t)}{\Delta x^2}$$

Connaissant les concentrations en azote à l'instant t pour chaque nœud, il est possible de déterminer, par cette expression (4.4), les mêmes concentrations à l'instant $t+\Delta t$. Ceci est rendu possible par le fait que les conditions initiales du problème sont connues (c'est-à-dire les concentrations en azote avant nitruration et qui sont considérées nulles).

Ainsi la résolution permet de déterminer le profil de concentration dans la phase ferritique (azote mobile). Cependant, au niveau de chaque cellule, il y a une quantité d'azote que se trouve également dans le précipité MN (azote immobile). Ainsi, la quantité totale, le long de la profondeur, est obtenue par la somme de l'azote mobile et l'azote immobile.

L'étape de précipitation :

Après l'étape de diffusion, le profil total de l'azote se trouve modifié le long de la zone de diffusion. Après l'établissement du nouvel équilibre thermodynamique, il y aura une modification des fractions respectives des phases (α) et MN (et leurs composition chimiques). Ce nouvel état d'équilibre thermodynamique est déterminé en chaque profondeur (chaque cellule) et à chaque instant par Thermocalc.

Cependant, en raison du changement continu du profil d'azote (du fait de la diffusion), la teneur respective des éléments (Fe-M-N) le long de la profondeur change en fonction du temps. Le calcul thermodynamique peut donc être effectué en faisant appel à partir du programme principal (écrit en Matlab) au logiciel Thermocalc en chaque pas de temps.

Cependant, la réalisation d'un tel calcul nécessite l'utilisation d'une interface entre les deux logiciels (Matlab et Thermocalc) ce qui permet une actualisation instantanée du calcul thermodynamique. En raison de l'indisponibilité de cette interface, on a procédé d'une manière différente :

Les calculs ont été réalisés séparément du programme principal, simplement en faisant varier la teneur totale en azote de sorte qu'elle englobe toutes les valeurs atteintes durant la simulation. Par la suite, les résultats stockés dans des fichiers Tableur (de type Excel par exemple). Ces fichiers sont appelés à partir du programme principal en chaque pas de temps durant le processus de simulation afin de réaliser les calculs thermodynamiques et ainsi tenir compte de la précipitation des nitrures MN. Cette étape du processus de calcul peut être illustrée par l'exemple suivant :

Lors de la simulation de la nitruration de l'alliage Fe-V (à 2% en V), les résultats du calcul thermodynamique montrés dans les figure (4.2 à 4.5) peuvent être sauvegardés dans un fichier Excel. Après traitement de la diffusion (relation 4.4), le code principal fait appel à ce fichier en vue d'effectuer les calculs thermodynamiques.

Par exemple, après la résolution de l'équation de diffusion, si la teneur total en azote (à une profondeur x) atteint la valeur de 3 at.% (c'est-à-dire $V=2,18$ at% et $Fe=94,82$ at%), les fractions respectives de VN et de ferrite deviennent (0.058 et 0.942). Ces deux valeurs sont lues facilement sur la figure 4.2 à l'équilibre thermodynamique. La composition de la phase VN (49.65at.% N, 36.4at.% V et 13.95at.% Fe) est obtenue de la figue 4.3 et la composition de la phase ferritique obtenue de la figure 4.4 correspond à (0.11 at.% pour N et 0 at.% de V).

Le nouvel équilibre thermodynamique dans chaque cellule donne lieu, donc, à un changement des fractions respectives des phases ainsi qu'une redistribution des éléments dans ces mêmes phases. Une partie de l'azote et de M dissous dans la ferrite se combinent pour former le précipité MN alors qu'une partie reste dissoute dans la ferrite.

Pour le pas de temps suivant, le processus de calcul est répété de la façon présentée ci-dessus pour les deux étapes (diffusion et précipitation). Cependant, lors la résolution de l'équation de diffusion par différences finies (relation 4.4) seul l'azote resté dissout dans la ferrite est pris en considération. Autrement dit les termes $N_{\alpha}(i-1, j)$, $N_{\alpha}(i, j)$ et $N_{\alpha}(i+1, j)$ correspondent à la teneur en azote dans la ferrite après calcul thermodynamique qui représente

en fait l'azote résiduel après précipitation de MN. De cette façon il est donc possible d'inclure la précipitation des nitrures MN dans le processus de simulation.

Le calcul du coefficient de diffusion $D(N)$.

Le calcul thermodynamique par Thermocalc ne permet pas uniquement de déterminer les fractions des phases et leur compositions chimiques, mais également les activités des éléments dans les différentes phases. Il est possible de réaliser une dérivation numérique (en utilisant Matlab) du logarithme de l'activité de l'azote dans la ferrite en fonction du logarithme de la concentration dans la même phase. Cette dérivation permet de déterminer le facteur thermodynamique Φ en chaque profondeur.

Les valeurs du coefficient d'autodiffusion de l'azote D_N^* sont tirées de la base de données du logiciel Dictra[78]. Donc, il est possible d'obtenir le coefficient de diffusion de l'azote dans la ferrite via la relation (4.6).

$$D(N_\alpha) = D_N^* \Phi \quad (4.6)$$

L'équation 4.6 décrit la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration en azote dans la ferrite par l'introduction du facteur thermodynamique tel que c'est illustré dans la figure 4.8.

Il est plus réaliste d'utiliser le coefficient de diffusion dépendant à la place du coefficient effectif tel est le cas dans le chapitre précédent.

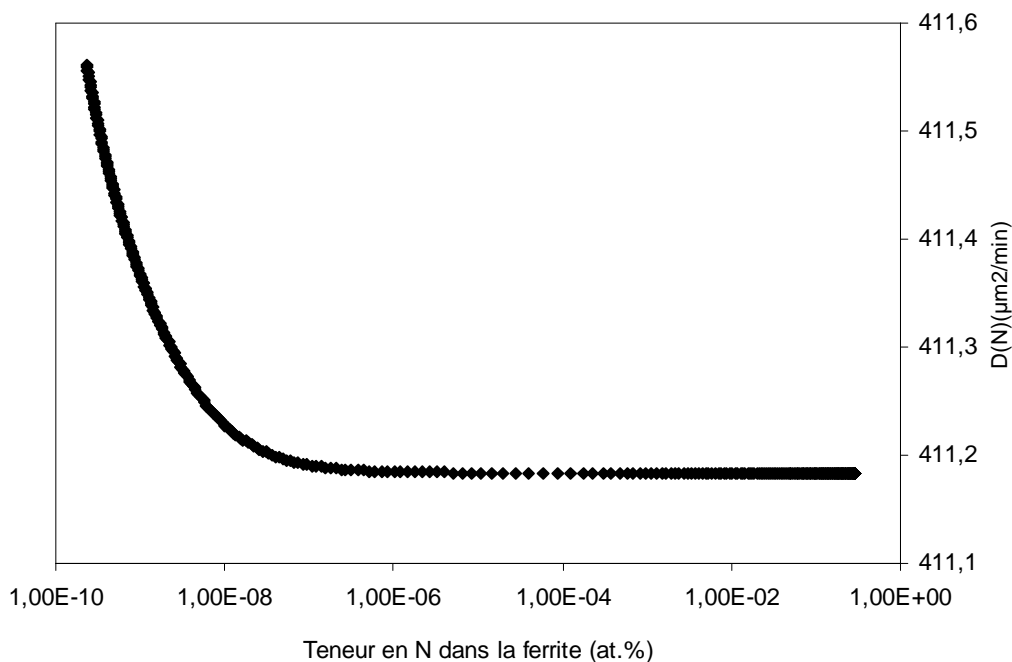


Figure 4.8 : Variation du coefficient de diffusion de l'azote avec la concentration dans la ferrite

A ce stade de la présentation du modèle les séquences du processus de calcul peuvent être résumés comme suit:

- La résolution numérique de l'équation (4.1) permet la détermination de la concentration de l'azote en ferrite dans chaque cellule. Ceci permet le calcul de l'accroissement en concentration de l'azote total dans la cellule. Cet accroissement est rajouté à la quantité d'azote déjà existante sous forme de précipité dans la cellule.
- Ensuite, le calcul thermodynamique est réalisé dans chaque cellule, en utilisant les nouvelles concentrations en azote. Ce calcul est réalisé en faisant appel aux fichiers Excel établies préalablement et qui contiennent les résultats du calcul thermodynamique. Ceci permet de déterminer les fractions des phases ainsi que leurs compositions chimiques, mais également les activités de l'azote dans la ferrite. On peut donc déterminer le taux de l'azote qui participe à la formation de MN ainsi que sa quantité résiduel qui reste dans la ferrite.
- Les valeurs des coefficients $D(N)$ sont actualisées dans chaque cellule pour qu'elles soient utilisées pour le pas de temps suivant. Cette actualisation est réalisée via le calcul thermodynamique. Le calcul numérique du coefficient de diffusion de l'azote dépendant de la concentration est ensuite effectué au moyen de la relation 4.6.
- Par la suite, lors du passage vers le pas de temps suivant, seul l'azote qui reste dissout dans la ferrite est passible de diffusion et le processus peut être répété jusqu'à la fin du traitement. Le schéma général pour la réalisation de la simulation est donné dans la Figure 4.9

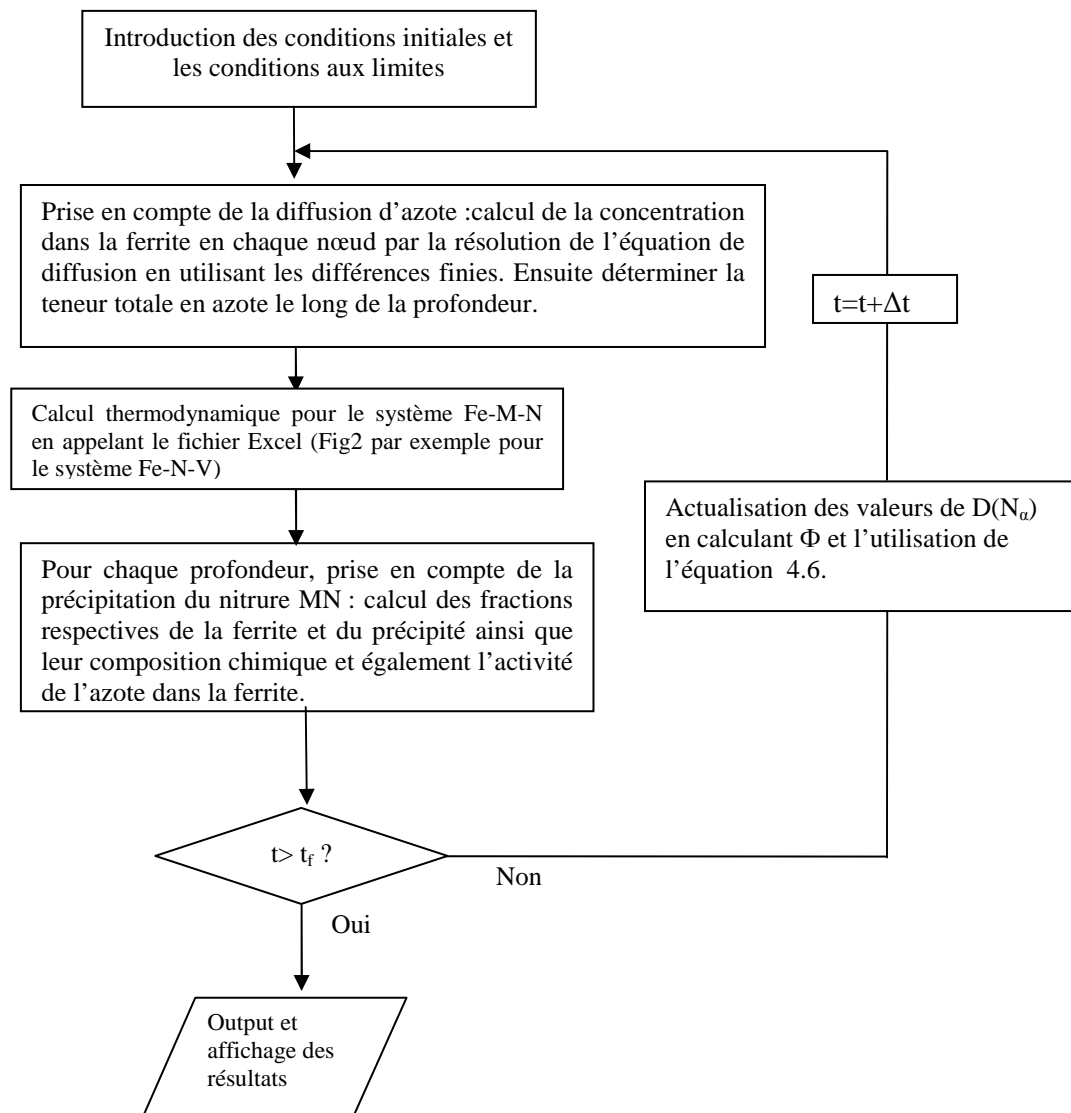


Figure 4.9 : Organigramme générale pour la réalisation de la simulation du processus de diffusion précipitation

4.5. Résultats obtenus par le modèle pour la nitruration du binaire Fe-V :

Les figures (4.10 et 4.11) montrent les résultats de la simulation pour le cas de la nitruration de l'alliage Fe-2%V pour une température de 550°C. Dans ce cas, la valeur du potentiel nitrurant choisi est de $0.103 \text{ atm}^{-1/2}$. Cette valeur correspond au domaine ferritique selon le diagramme de Lehrer (Fig 3.2), ce qui conduit à une nitruration sans la formation de la couche de combinaison.

D'autre part, le choix de la valeur de K_N permet de déterminer les conditions aux limites extérieures. En effet, la concentration en surface N (à $x=0$) correspond à l'équilibre

thermodynamique entre (ferrite/gaz) et qui peut être déterminée par la théorie des isothermes d'absorption selon le tableau présenté dans le chapitre 3 (tableau 3.1).

La figure 4.10 décrit la variation de la concentration totale en azote en fonction de la profondeur pour $T=550^{\circ}\text{C}$ et $t=10\text{h}$. On remarque que cette concentration diminue en fonction de la profondeur de 3.4% à 0%. L'évolution de la fraction des phases en présence est présentée dans la figure 4.10b. Dans cette figure, il est possible de voir que seules les phases α et VN sont en présence alors que les nitrures γ' et ε n'apparaissent pas. Ces résultats sont en accord avec le diagramme d'équilibre pseudo-binaire présenté dans la figure 4.6. En effet, dans le domaine de composition allant de (0 à 3.4% en azote totale) et pour les températures comprises entre 500°C et 600°C , on est toujours dans le domaine biphasé (α +VN) d'après ce diagramme

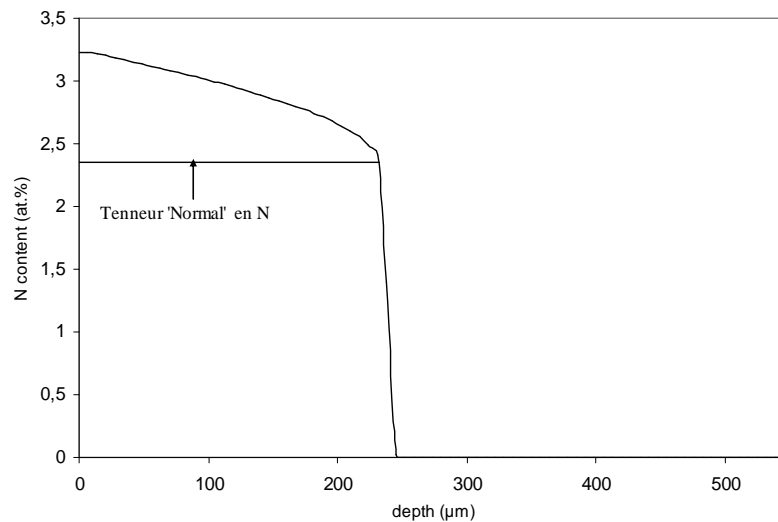


Figure 4.10 : Profil d'azote obtenu par le modèle pour les conditions : $T=550$ $t=10\text{h}$.

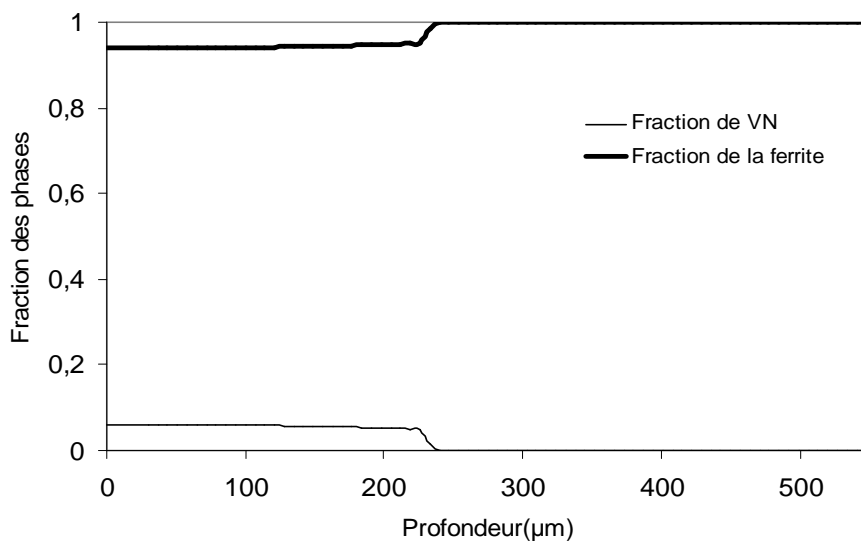


Figure 4.11 : Fraction des phases VN et ferrite calculées par le modèle pour les conditions : $T=550$ $t=10\text{h}$.

4.6 Validation du présent modèle et discussion :

Dans le but de valider le modèle, une comparaison entre les profils d'azote simulés et les profils expérimentaux d'azote données dans la référence [20] a été réalisé. Dans ce dernier travail, des échantillons de l'alliage Fe-2%V ont été nitrurés par voie gazeuse à un potentiel nitrurant (K_N) de $0.103\text{atm}^{-1/2}$ pour 4 températures (520, 550, 580 et 600°C), ce qui a permis d'éviter la formation de la couche de combinaison. Par la suite, la technique EPMA (Electron Probe Microanalyses) a été utilisée dans le but de déterminer les profils expérimentaux de l'azote en fonction de la distance à partir de la surface extérieure.

Les figure 4.12 (a,b,c et d) donnent les résultats de la comparaison entre les profils simulés et ceux obtenus expérimentalement. Une décroissance de concentration en azote est observée pour les deux profils expérimentaux et simulés. Une bonne concordance est observée entre les deux profils pour le domaine de températures 520- 600°C .

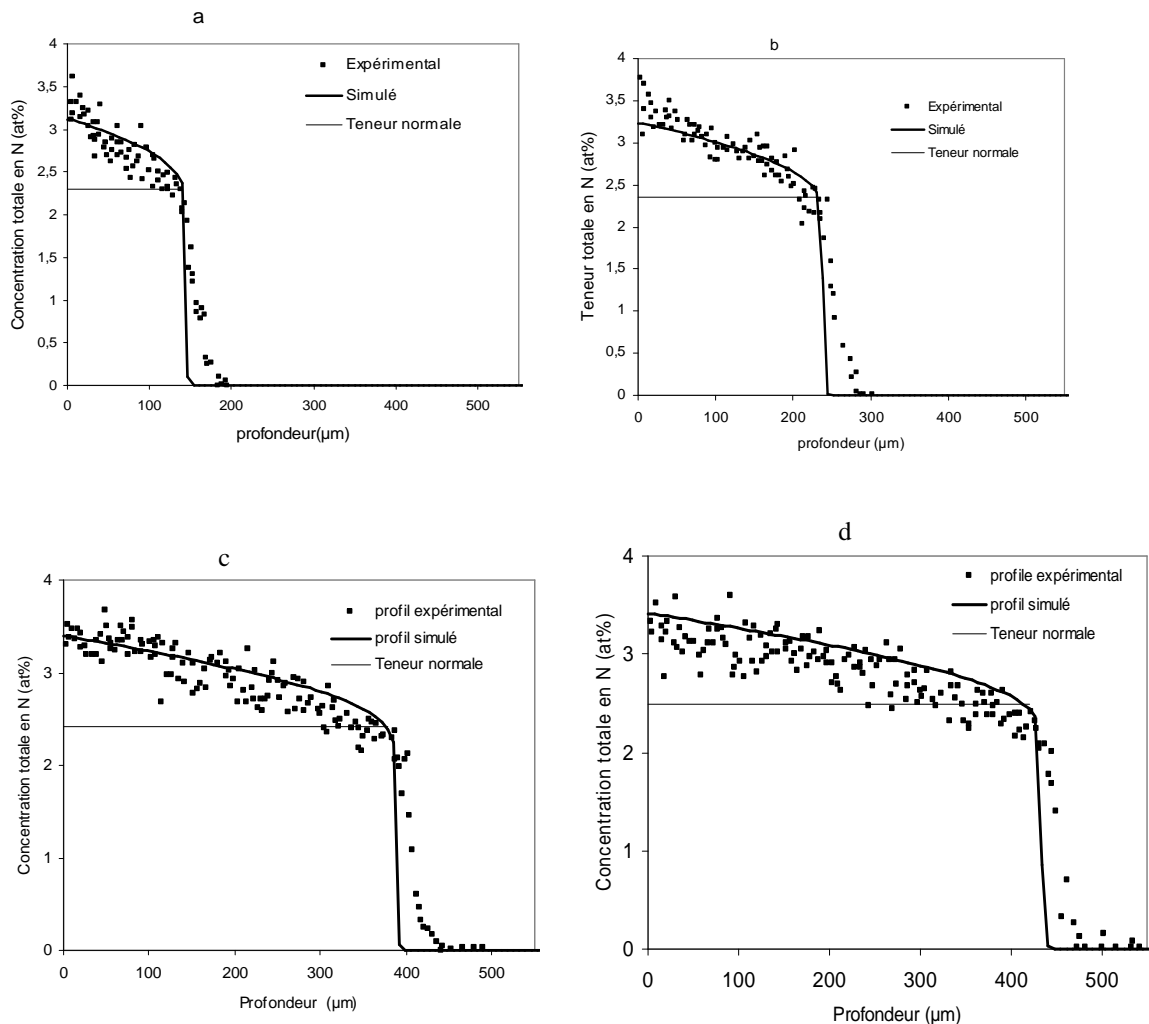


Figure 4.12 : Comparaison entre les profils simulés et les profils expérimentaux de l'azote à différentes températures sur l'alliage Fe-V.

(a) 520°C , (b) 550°C , (c) 580°C , (d) 600°C

La figure 4.12 montre également que le profil simulé est caractérisé par une chute brutale de la concentration en azote au niveau du front de diffusion (qui représente la zone limite qui sépare la zone de diffusion du cœur non nitruré) alors que le profil expérimental est caractérisé par une chute moins marquée.

La présence de la chute brutale dans le profil obtenu par le modèle provient du fait que les calculs de précipitation des nitrures MN ont été réalisés sous les conditions d'équilibre thermodynamique complet. En effet, en raison de l'affinité importante entre l'élément M et N, la concentration en azote n'évolue pas vers la profondeur ($x+dx$) jusqu'à ce que tous les atomes de M présent à la profondeur x soit consommé par la précipitation.

La diminution progressive du profil expérimental suggère que la diffusion de l'azote près du front de diffusion se produit sous des conditions thermodynamiques hors-équilibre. Cette diffusion est influencée par des considérations cinétiques liées à la germination et la croissance des précipités MN. Autrement dit, les précipités MN qui sont proches du front de diffusion contiennent moins d'azote qu'à l'équilibre thermodynamique ce qui conduit à une plus grande quantité d'azote dissoute dans la ferrite et une plus grande diffusion vers le cœur du matériau.

Cependant, les précipités qui sont loin du front de diffusion, subissent un processus de croissance-coalescence ce qui les rendent plus proche de l'état de l'équilibre thermodynamique et peuvent donc être décrits par le modèle.

4.7 Phénomène d'excès d'azote:

Parmi les résultats qui découlent du présent modèle, c'est de pouvoir expliquer le phénomène d'excès d'azote. Ce phénomène a été observé durant la nitruration des binaires et des aciers. En effet, dans plusieurs études, on observe dans la zone de diffusion que la quantité d'azote expérimentale excède la capacité normale d'absorption. Cette capacité 'normale' est définie comme la somme de la quantité d'azote qui se trouve dans les précipités MN (qui est considéré stœchiométrique) et la quantité maximale d'azote dissoute interstitiellement dans la ferrite. La capacité normale est obtenue en considérant que tous les atomes de l'élément M dissout dans la ferrite ont effectivement réagi avec l'azote pour former le nitrure MN. Dans l'exemple de la nitruration de l'alliage Fe-2%V si chaque atome de vanadium se combine avec un atome d'azote, la teneur en azote sous forme de VN serait de 2.18 at%. A la température de 550°C, la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite est de 0.06%. La capacité normale de prise d'azote pour ce alliage serait de 2.24at%. Cependant, la figure 4.12b montre que le profil d'azote qu'il soit expérimental ou théorique dépasse cette valeur. On parle donc du phénomène d'excès d'azote.

Un modèle a été présenté dans la références [20] afin d'expliquer ce surplus d'azote. Par l'utilisation des isothermes d'absorption durant les expériences de nitruration-dénitrations, on montre trois types de prise d'azote qui peuvent être distinguées :

- L'azote dans le nitrure de l'élément d'addition (considéré comme stœchiométrique)
- L'azote adsorbé à l'interface du précipité/matrice
- Et finalement, l'azote dissout dans la matrice ferritique.

Selon cette approche, l'excès d'azote provient de la quantité d'azote supplémentaire dissoute dans la ferrite en raison de la distorsion du réseau cristallin et d'autre part cet excès est dû à l'azote adsorbé à l'interface (précipité/matrice). En effet, le processus de précipitation s'accompagne d'un changement positif du volume au voisinage de l'interface en raison de la différence dans le paramètre cristallin entre la matrice et le précipité. Ceci engendre une distorsion du réseau cristallin dans la ferrite ce qui engendre une augmentation locale de la limite de solubilité de l'azote.

Ce résultat est basé sur des considérations expérimentales observées durant les expériences de Nitruration-dénitruration. Autrement dit, après un traitement de revenu de post-nitruration, l'azote fortement liée à l'élément M (c'est à dire sous forme de MN) reste dans la zone nitrurée alors que celui qui se trouve sous les autres formes disparaît. Les mesures expérimentales, après le traitement de revenu, montre que l'azote résiduel correspond à la forme stœchiométrique MN. Ce résultat exclut la possibilité de la formation des précipités sous forme de composé (M,N,Fe) et les précipités sont de nature stœchiométrique.

Dans les références [25,32], une autre approche a été proposée afin d'expliquer le phénomène d'excès d'azote. Ceci a été expliqué par la substitution des éléments d'addition M par les atomes du fer à l'intérieur du nitrure MN si la teneur totale en azote dépasse une certaine valeur. Le passage des atomes Fe dans MN, qui peut atteindre, jusqu'à la valeur de 30%at, engendre une augmentation de la fraction de ces nitrures ce qui accroît la quantité d'azote associé. Ainsi les nitrures qui se précipitent dans la zone de diffusion sont donc non stœchiométriques mais plutôt des composés de type $(Fe_xM_{1-x})N_y$

Cette approche est basée sur des différents techniques expérimentales qui ont permis la détection du fer à l'intérieur des précipités, ensuite les résultats ont été corrélés aux calculs thermodynamique par Thermocalc.

Dans la référence [32], une caractérisation microstructurale a été réalisée via HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) et HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy). L'analyse par l'EDS a révélé la présence du fer à l'intérieur du précipité avec une quantité supérieure à 14at%. La présence du fer dans le nitrure de chrome a été également observée dans les références [79,80] par l'utilisation de la technique de tomographie.

L'explication du phénomène tel que traité par la deuxième approche [25,32] peut être prédit par le présent modèle, du moment que les calculs thermodynamique à l'état d'équilibre permettent le passage des atomes du fer à l'intérieur des précipités. En effet, les calculs par Thermocalc, pour le cas du système Fe-V2%-N (figure 5.3) montrent que pour des concentrations totales en azote au-dessus de 2.18 at%, il y a présence des atomes de fer à l'intérieur des précipités avec une concentration qui peut aller jusqu'à 17,3at%.

Il faut noter que le rayon atomique du fer (1.26\AA) est souvent similaire à celui des atomes des éléments d'addition (par exemple pour le V, il est de 1.34\AA et pour le Cr est de 1.32\AA).

D'après Ginter [25,32], le fer agit dans le précipité comme un élément d'alliage M, ce qui permet de garder la morphologie et la cohérence avec la matrice ferritique.

Il faut noter, que les deux approches sont encore sujettes à des discussions [3] en raison des différences dans les techniques utilisées. Par exemple, une controverse est à souligner dans la

référence [20] où la stœchiométrie obtenue après le traitement de revenu n'implique pas qu'il n'y avait pas d'atomes de fer dans le précipité. En effet, dans les références [25,32], des expériences de dénitruration ont été réalisées pour le cas de la nitruration des alliages Fe-Cr et Fe-V préalablement nitrurés. Les mesures réalisées (par EDS) directement sur les précipités MN montrent que le fer tend à disparaître des précipités. Ceci indique que le précipité peut perdre ses atomes de fer après le traitement de revenu et que les précipités $(\text{Fe}_x\text{V}_{1-x})\text{N}_y$ tendent vers la phase la plus stable MN pour des temps de traitement plus prolongées. Ce résultat peut être confirmé par le calcul thermodynamique présenté dans la figure 5.3. En effet, le maintien de post-nitruration conduit à une diminution de la concentration en azote le long de la profondeur, il est facile de voir que le fer tend à disparaître du VN si N_{tot} s'approche de la valeur 2.18 at% qui correspond en fait à la forme stœchiométrique du précipité.

D'après la référence [3], dans l'état actuel des connaissances on ne peut pas décider laquelle des deux approche est la plus proche de la réalité pour aboutir à un compromis entre l'une d'origine microstructurale et une autre d'origine thermochimique.

**PARTIE EXPERIMENTALE ET DISCUSSION
DES RESULTATS DE L'ETUDE**

5.1 Introduction :

Dans tous travaux de modélisation numérique ou mathématique, le modèle établi a toujours besoin d'être validé pour qu'il soit utilisé pour prédire le processus. La validation passe par une comparaison des résultats avec ceux d'un modèle équivalent déjà existant ou bien il faut réaliser une comparaison avec les données expérimentales.

Le modèle de simulation de la nitruration via l'approche CALPHAD, présenté dans le chapitre précédent, a été validé par rapport au modèle présenté dans la référence [20] ainsi qu'aux résultats expérimentaux de la même référence.

Le modèle présenté dans le chapitre III, a été utilisé pour étudier l'influence de certains paramètres (notamment K_N) sur le processus de nitruration. Il a été également utilisé dans le but de mettre en évidence certains phénomènes (par exemple la précipitation de nitrures MN) sur l'évolution des couches nitrurées. Les résultats obtenus ont confirmé certaines conclusions obtenues expérimentalement par plusieurs auteurs. Cependant, l'utilisation du modèle pour prédire le processus de nitruration requiert la validation quantitative du modèle. Du moment qu'il n'existe pas de modèle équivalent dans la littérature pour le cas de la nitruration des alliages binaires et des aciers faiblement alliés avec présence de la couche de combinaison, la validation passe donc nécessairement par une démarche expérimentale. Cette validation est le principal objectif de cette partie du travail.

Il faut rappeler que dans le chapitre III, le présent modèle a été appliqué pour le cas de la nitruration du fer pur et les résultats obtenus sont comparables à ceux des modèles analytiques existant [39,41].

La démarche suivie pour la réalisation de l'étude expérimentale consiste, dans un premier temps, à réaliser des expériences de nitruration gazeuse. Ensuite, on procède aux mesures des épaisseurs des couches nitrurées γ' et ε (ou bien γ' seule) pour les différentes conditions de nitruration (T, t, KN). Les matériaux retenus pour l'étude expérimentale sont l'alliage synthétique Fe-V avec deux concentrations différentes en vanadium ainsi que l'acier faiblement allié le 32CrMoV13.

Le profil expérimental d'azote mesuré par la technique GDOS a été réalisé pour quelques échantillons de la nuance 32CrMoV13 en vue de faire une comparaison avec le profil simulé obtenu par le modèle.

A la lumière des résultats obtenus dans la partie expérimentale et les travaux expérimentaux antérieure, l'applicabilité du présent modèle est discutée par la suite. Il sera discuté également, les possibilités ultérieures ainsi que les limitations du modèle.

Par ailleurs, en plus de la validation du modèle, le travail expérimental vise également à caractériser la zone nitrurée en utilisant les moyens de caractérisation (microscopie optique, microscopie électronique, DRX...). Ceci permet de mettre en évidence les différentes microstructures déjà présentées dans la partie bibliographique.

5.2 Description du four de nitruration gazeuse

Le four de traitement utilisé, pour la nitruration gazeuse de quelques échantillons des aciers 32CrMoV13, et les binaire Fe-V est un four de laboratoire (voir référence [2]) conçu à l'Université Polytechnique de Poznan (pologne) et comporte une armature en acier inoxydable de forme cylindrique, muni d'un tube en silice dans lequel on place les échantillons à traiter. Les échantillons sont suspendus à l'aide d'un fil de fer et acheminés au milieu du tube pour être nitrurés.

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

Le volume de l'ammoniac non dissocié est lu directement par remplissage de la burette par de l'eau, ce qui permet de déterminer la valeur du potentiel nitrurant.

5.3 Procédure de nitruration

Les binaires Fe-V pour des concentrations de 0.5 et 1% respectivement ont été préparés à partir du fer et du vanadium à haute pureté dans un four à arc. Par la suite, les échantillons ont subi un traitement de recuit à 700°C pendant 1h avant le traitement de nitruration.

L'acier 32CrMoV13 est un acier de construction, faiblement allié fabriqué par la société Aubert-Duval et dont la composition chimique moyenne est donnée dans la tableau5.1.

Nuance (Norme Européenne)	Eléments (%m.)					
	C	Cr	Mo	V	Mn	Si
32CrMoV13	0,29-0,36	2,8-3,3	0,7-1,2	0,15-0,35	0,4-0,7	0,1-0,4

Tableau 5.1 : Composition chimique moyenne de l'acier 32CrMoV13 utilisé dans l'étude.

Cet acier, préalablement à la nitruration, a subi le cycle de traitement thermique suivant : Une austénitisation à 850°C pendant 1h suivi d'un refroidissement à l'huile ensuite un revenu à 600°C pendant 3h.

les pièces (binaire et acier) sont ensuite polis sur des papiers abrasifs de granulométrie variable (600, 800, 1200 et 2400), suivie d'une finition à la pâte diamantée. Les échantillons sont ensuite nettoyés dans un bain à ultrasons et rincés à l'alcool avant d'être placés dans un four de nitruration gazeuse.

Les paramètres retenus pour la nitruration gazeuse des échantillons sont donnés dans le tableau 5.2.

Matériaux	T (°C)	t (h)	K_N (atm ^{-1/2})
Binaire Fe-5.% V	520 ;540	8 ;16 ;24 ;30	0,8 ; 6
Binaire Fe-1% V	520 ;540	8,16 ;24 ;30	0,8 ; 6
32CrMoV13	570	8,16 ;24 ;30 ; 48	0,8 ; 3

Tableau 5.2 Paramètres de nitruration des matériaux étudiés

5.4 Techniques expérimentales :

5.4.1 Microscopie optique:

Après le traitement de nitruration, les échantillons sont tronçonnés, enrobés et polis mécaniquement jusqu'à la pâte diamantée (3µm). Ils sont ensuite observés en microscopie optique après attaque au nital (3 % d'acide nitrique, 97% d'alcool éthylique). Cette attaque chimique qui se fait à température ambiante permet une observation de la microstructure de la couche nitrurée et celle du cœur non nitruré.

5.4.2 Microscopie électronique à balayage:

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type PHILIPS SEM 505 en vue d'obtenir des images modulées par électrons secondaires (contraste topographique) ou par électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique). La distance de travail échantillon-détecteur choisie est de 8 mm et la tension d'accélération de 35-40 kV.

Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les observations métallographiques.

5.4.3 Essai de micro dureté

Il est systématiquement utilisé pour caractériser rapidement le traitement de nitruration. Les mesures de micro dureté sont effectuées à l'aide d'un microduromètre Vickers de type LEITZ-DURIMET sous une charge de 100 ou 200 g. Les filiations de microdureté sont obtenues le long d'une direction normale à la surface et sur une section droite de l'échantillon. L'obtention de ce profil de microdureté permet de déterminer la profondeur efficace de nitruration qui est définie comme étant la profondeur correspondant à une valeur de dureté Vickers 100 fois supérieure à celle du cœur. L'intervalle entre deux points de mesure est d'au moins 20 µm ,ils sont de plus décalés latéralement en vue d'éviter des erreurs dues aux perturbations locales autour de l'empreinte.

5.4.4 Diffraction des Rayons X :

L'analyse des phases par diffraction des rayons X s'effectue à l'aide d'un diffractomètre à montage Ω . L'identification du spectre de diffraction permet donc de connaître la nature de la structure cristalline des phases constituant l'échantillon. Les conditions de diffraction sont les suivantes :

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

On peut faciliter l'identification en utilisant:

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

5.4.5 Technique de spectrométrie à décharge électroluminescente (SDL)(ou bien glow discharge optical spectroscopy GDOS) :

Cette technique est beaucoup utilisée pour la détermination de la concentration des éléments légers tels que l'azote et le carbone. Elle a été utilisée pour déterminer expérimentalement le profil d'azote le long de la profondeur nitrurée.

Le principe de la méthode est de placer l'échantillon comme anode dans le spectromètre qui contient un plasma engendré par l'application d'un potentiel de plusieurs (KeV). Les échantillons subissent une pulvérisation ce qui arrache certains ions qui seront dirigés vers la cathode où les éléments sont analysés. En effet, un balayage des optiques par diazote permet la mesure des longueurs d'onde des éléments légers situés dans l'ultra-violet.

Un appareil de marque GD-Profilier d'HORIBA Jobin Yvon, de département de chimie de l'IUT de Poitiers a été utilisé pour la détermination des profils expérimentaux.

5.5 Etude expérimentale pour le cas des binaire Fe-V

La figure 5.1 montre une image obtenue par MEB sur des sections droites d'un échantillon Fe-0.5%V nitruré dans les conditions ($T=520^\circ\text{C}$, $KN=0.8 \text{ atm}^{-1/2}$, $t=8\text{h}$). On remarque que ces conditions de nitruration correspondent à une à une couche de combinaison monophasée, ce qui est en accord avec le diagramme de Lehrer (voir figure 3.2).

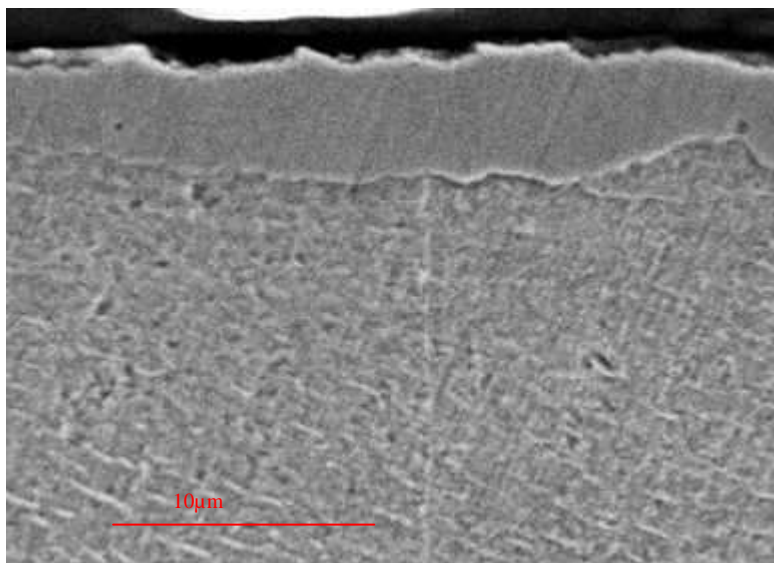


Figure 5.1 Micrographie d'une section droite du binaire Fe-0.5%V nitruré à $T=520^{\circ}\text{C}$ durant 8 h sous un potentiel de $\text{KN}=0.8 \text{ atm}^{-1/2}$.

Une étude expérimentale de la cinétique de croissance de la couche γ' a été réalisée sur les binaires Fe-0.5%V et Fe-1%V nitrurés à 520°C sous un potentiel $\text{KN}=0.8 \text{ atm}^{-1/2}$. Cette étude cinétique consiste à mesurer l'épaisseur de la couche γ' pour différents temps de nitruration à l'aide du MEB. Les mesures des épaisseurs de la couche γ' sont effectuées dans plusieurs endroits différents pour chaque échantillon,. La valeur moyenne est ensuite retenue. En vue de valider le modèle dans le cas de la formation de la monocouche γ' , l'évolution en fonction du temps de son épaisseur mesurée expérimentalement a été comparée à celle obtenue numériquement par le modèle via la relation 3.41. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans la figure 5.2.

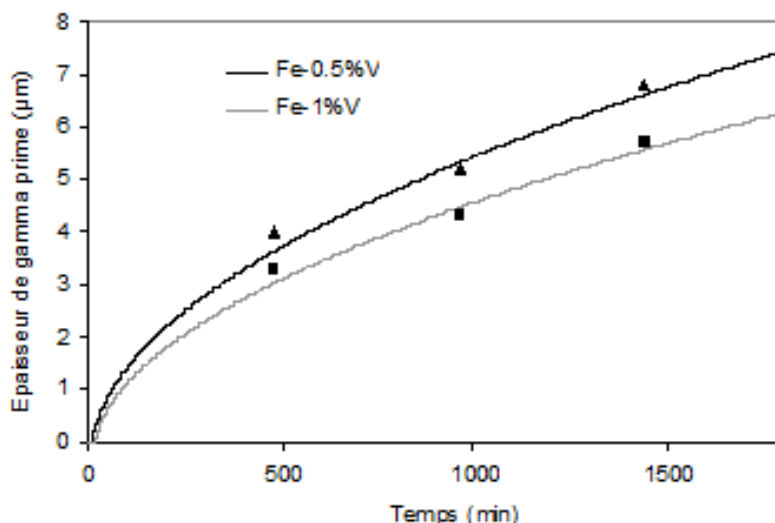


Figure 5.2 Comparaison entre la croissance de l'épaisseur de la couche γ' simulée et celle mesurée expérimentalement pour les deux alliages Fe-0.5%V et Fe-1%V nitrurés à 520°C pour un potentiel $\text{KN}=0.8 \text{ atm}^{-1/2}$

D'après la figure 5.2, on peut voir que les calculs numériques concordent bien avec les mesures expérimentales pour le cas de la nitruration des binaires Fe-V. Ceci conduit à la conclusion que le présent modèle prédit bien la croissance de la monocouche γ' .

Pour des potentiels nitrurants plus importants, la couche de combinaison est de nature biphasée ($\gamma' + \varepsilon$). La figure 5.3 montre une micrographie optique obtenue sur une section droite du binaire nitruré Fe-0.5% V. Pour les conditions de traitement suivantes : ($T=540^\circ\text{C}$ et $t=30\text{h}$ $\text{KN}=6\text{atm}^{-1/2}$), la couche formée est composée des deux nitrures γ' et ε .

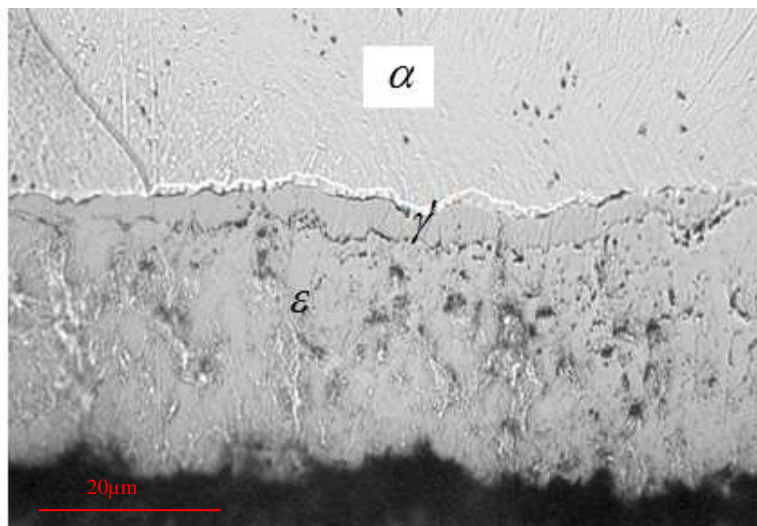


Figure 5.3 Micrographie optique d'une section droite du binaire Fe-0.5% V nitruré à 540°C durant 30 h sous un potentiel de $\text{KN}=6\text{atm}^{-1/2}$.

La nature de ces deux nitrures de fer a été confirmée par la diffraction des rayons X (figure 5.4). Le spectre de diffraction obtenu montre la présence des pics relatifs aux deux phases γ' et ε avec absence de la ferrite. Ceci est expliqué par le fait que l'épaisseur de la couche de combinaison est assez importante ($32\mu\text{m}$), ce qui fait que les rayons X n'atteignent pas la couche de diffusion.

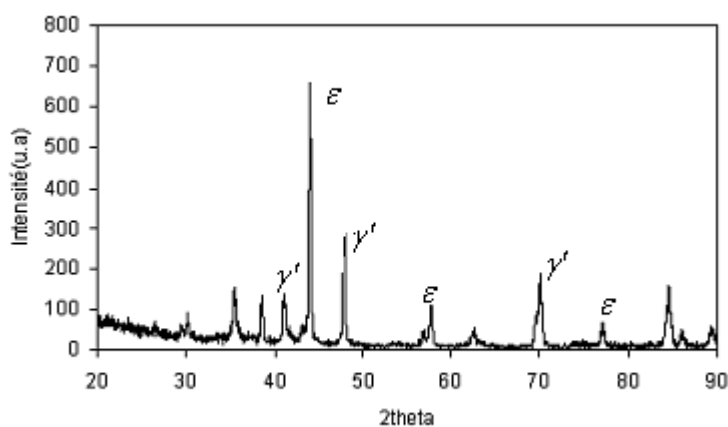


Figure 5.4 Spectre de diffraction des RX pour l'alliage Fe-0.5% V nitruré à 540°C durant 30 h sous un potentiel de $\text{KN}=6\text{atm}^{-1/2}$.

La figure 5.5 présente une comparaison entre l'évolution des épaisseurs simulées et celles obtenues expérimentalement (pour une couche de combinaison ε/γ') dans le cas de l'alliage Fe-0.5%V nitruré à 540°C durant 30 h sous un potentiel de $KN=6\text{atm}^{-1/2}$.

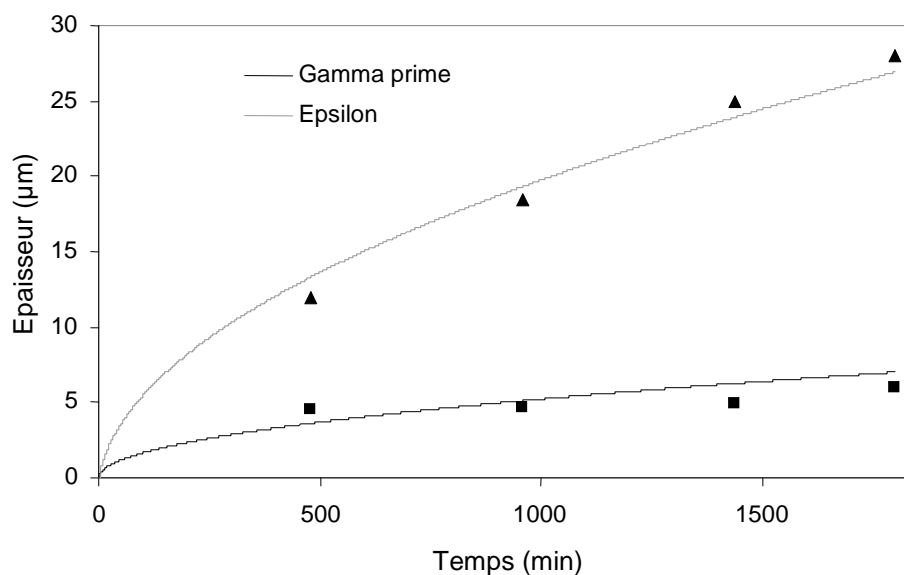


Figure 5.5 : comparaison entre les épaisseurs simulées et expérimentales pour l'alliage Fe-0.5%V nitruré à 540°C avec $KN=6\text{atm}^{-1/2}$.

La figure 5.5 montre que la croissance des couches est bien prédite par le modèle pour la configuration ε/γ' surtout pour des temps de nitruration plus prolongés.

Ceci nous ramène à conclure que pour le cas des binaires Fe-V (du moins pour les conditions de traitements considérées) que le modèle simule bien la cinétique de croissance de la couche de combinaison pour les deux configurations (γ' et ε/γ').

5.6 Etude expérimentale sur l'acier 32CrMoV13 :

5.6.1. Couche de combinaison monphasée :

L'étude cinétique effectuée sur les binaires Fe-V a été réalisée également pour le cas de l'acier 32CrMoV13. La figure 5.6 montre une micrographie optique d'une section droite de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C durant 48 h sous un potentiel de $KN=0,8\text{atm}^{-1/2}$. Ces conditions de traitement correspondent bien à une couche de combinaison monphasée.

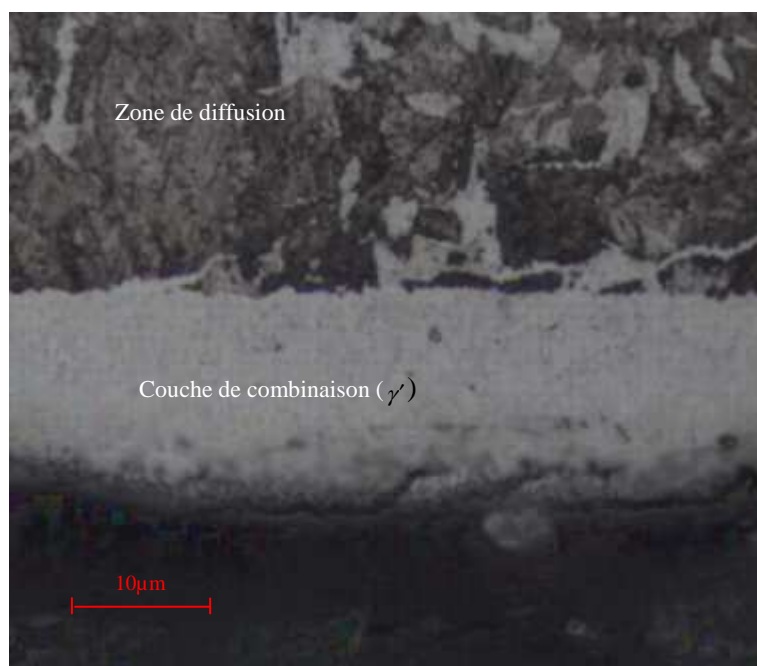


Figure 5.6 : Micrographie optique d'une section droite de l'acier 32CrMoV13 nituré à 570°C durant 48 h sous un potentiel $KN= 0,8 \text{ atm}^{-1/2}$.

Des mesures de l'épaisseur de la couche de combinaison ont été également réalisées sur l'acier 32CrMoV13 nituré à 570°C sous un potentiel $KN= 0,8 \text{ atm}^{-1/2}$. La figure 5.7 montre l'évolution en fonction du temps de traitement de l'épaisseur simulée et expérimentale de la couche γ' formée sur l'acier 32CrMoV13.

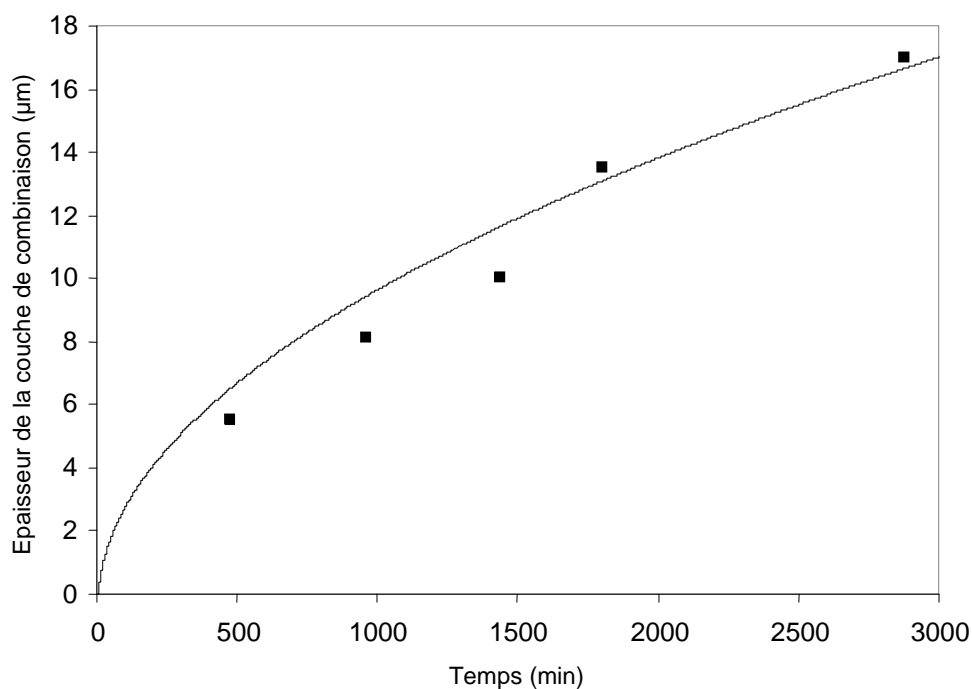


Figure 5.7 : Comparaison des épaisseurs simulées de la couche γ' avec les données expérimentales pour l'acier 32CrMoV13 nituré à 570°C sous un potentiel $KN= 0,8 \text{ atm}^{-1/2}$.

D'après cette figure, on remarque qu'il y a une correspondance acceptable entre les résultats de simulation et les données expérimentales. Cependant la concordance est moins bonne par comparaison au cas des binaires Fe-V. Ceci est probablement dû à présence du carbone qui n'a pas été pris en considération dans la modélisation.

5.6.2. Couche de combinaison biphasée :

Dans le cas de l'acier 32CrMoV13 une nitruration avec un potentiel nitrurant plus élevé a donné lieu à une couche de combinaison biphasée (ε et γ'). La figure 5.8 montre une micrographie MEB d'une section droite de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C durant 24 h sous un potentiel de $K_N=3 \text{ atm}^{-1/2}$.

L'examen de la zone de combinaison permet de voir qu'elle est de nature biphasée. Cependant, contrairement au cas des binaires nitrurés Fe-V où les couches ε et γ' sont bien distinctes (voir figure 5.3), pour l'acier 32CrMoV13 la frontière entre ces deux sous-couches est moins facilement discernable.

Pour cette raison, il n'a pas été possible de mesurer les épaisseurs individuelles des couches ε et γ' , on a mesuré seulement l'épaisseur globale de la couche de combinaison.

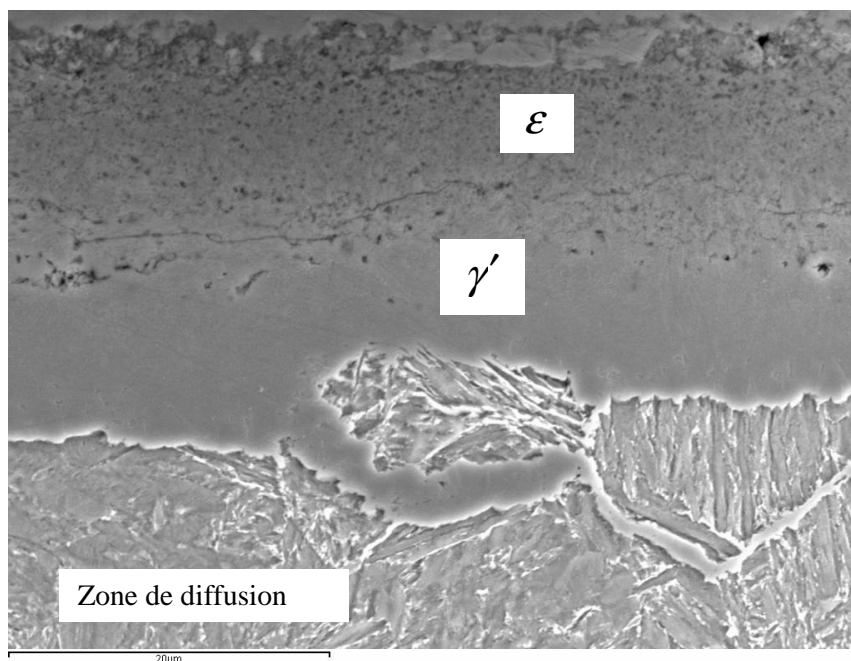


Figure 5.8 Micrographie MEB pour l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C durant 24 h sous un potentiel $K_N=3 \text{ atm}^{-1/2}$.

Cette épaisseur globale obtenue pour différents temps de nitruration est présentée dans la figure 5.9.

Dans la même figure sont présentés également l'épaisseur globale simulée par le modèle. On remarque que la cinétique de croissance de l'épaisseur totale ($\varepsilon + \gamma'$) est prédite d'une façon raisonnable pour les conditions de traitement considérées ($T=570^\circ\text{C}$ et $K_N=3\text{atm}^{-1/2}$).

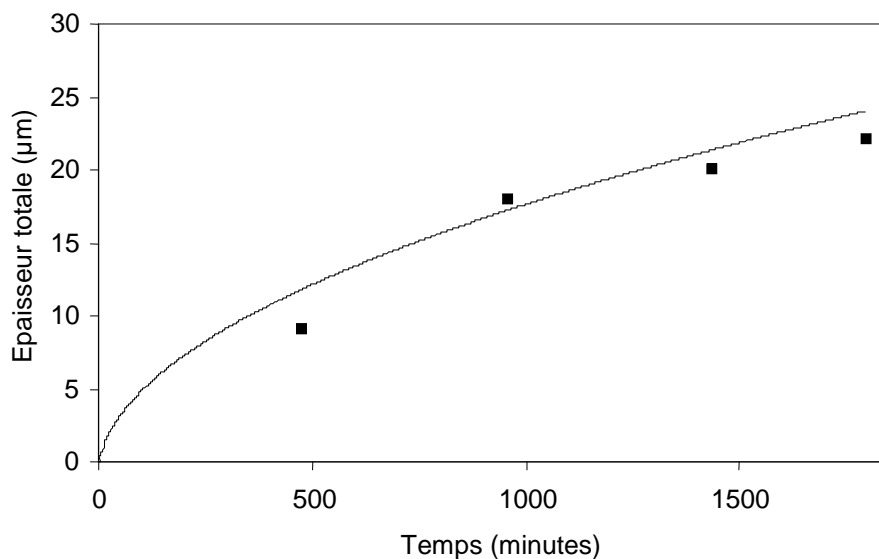


Figure 5.9 Evolution de l'épaisseur totale ($\varepsilon + \gamma'$) en fonction du temps pour l'acier 32CrMoV13 nituré à 570°C sous un potentiel $KN=3\text{atm}^{-1/2}$.

5.6.3 Comparaison entre le profil simulé et le profil expérimentale :

Dans le chapitre 3, on a montré que le présent modèle est capable de prédire non seulement, la cinétique de croissances des couches, mais également de prévoir la microstructure de la couche de combinaison pour les binaires et même pour les aciers malgré que la présence de l'élément carbone n'a pas été pris en considération. Le profil d'azote total simulé peut donc être obtenu pour l'acier tel qu'il est expliqué dans le paragraphe (3.9.4).

Le profil expérimental de l'azote total a été réalisé expérimentalement par la technique GDOS sur quelques échantillons de l'acier 32CrMoV13 pour des conditions de traitement correspondant à la présence des deux nitrures ε et γ' . Par exemple la figure 5.10 montre ce profil expérimental superposé à celui simulé pour les conditions de nitruration correspondant à ($T=570^\circ\text{C}$, $t=24\text{h}$ $KN=3\text{atm}^{-1/2}$).

La figure 5.10 montre que le modèle prévoit la position de l'interface, par contre la distribution (à l'intérieur de la zone de combinaison) ne correspond pas au profil simulé. En effet il est difficile de distinguer dans le profil expérimental entre les zones correspondant à chacune des deux nitrures, tel que c'est le cas pour le profil simulé. Ceci peut être expliqué, car pour le cas des aciers une couche de combinaison biphasée correspond à un mélange des deux nitrures de fer et non à deux phases bien distinctes.

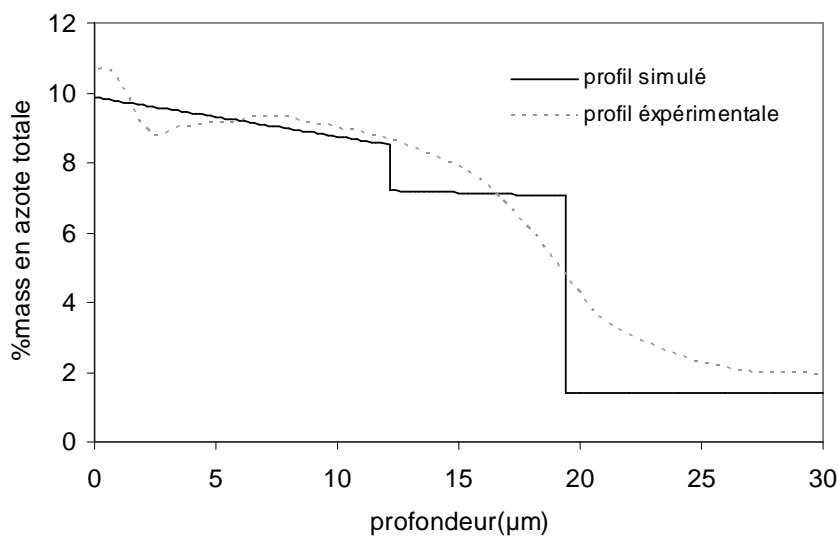


Figure 5.10 Profil expérimental (obtenu par GDOS) et simulé par le modèle de l'acier 32CrMoV13 nitruré à 570°C durant 24 h sous un potentiel $KN=3 \text{ atm}^{-1/2}$.

Par contre, dans le même profil expérimental, il est possible de distinguer entre la couche de combinaison et la zone de diffusion. Cependant, le passage de la phase se fait d'une façon progressive et non par chute brutale de la concentration contrairement au profil simulé.

Le profil (simulé) est caractérisé par un changement brusque dans la concentration au niveau de chacune des deux interfaces (ε/γ') et (γ'/α). Ceci est compréhensible, car le présent modèle appartient à la classes des modèles dites 'sharp interface model' où il est supposé une nette distinction entre les deux phases adjacentes par opposition aux modèles qui supposent une interfaces diffus [81].

Ces considérations nous amènent à conclure que, dans le cas des aciers, le modèle prédit bien l'épaisseur de la couche de combinaison, cependant à l'intérieur de celle-ci la distribution des deux nitrures ne correspond pas à l'hypothèse du modèle. Ceci est expliqué par la présence du carbone qui est très soluble dans le nitrure ε dont la précipitation est favorisé même à l'intérieure de la phase γ' . Ceci explique la formation d'un mélange de phases [57].

5.6.3 Essais de microdureté :

Les caractérisations faites sur l'acier 32CrMoV13 ont été complétées par la réalisation des filiations de microdureté le long de la profondeur (de la surface vers le cœur de la pièce). La figure 5.12 montre le profil de microdureté pour deux échantillons de cette nuance.

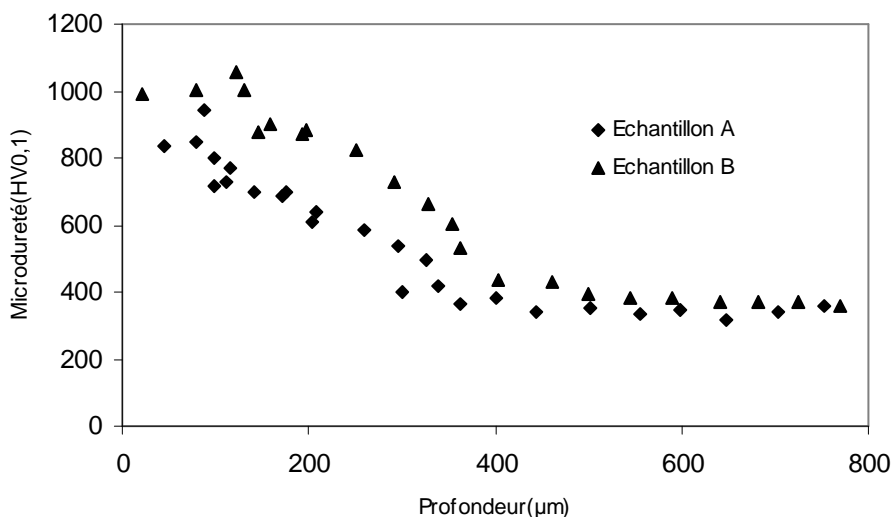


Figure 5.11 Filiations de microdureté pour deux échantillons de l'acier 32CrMoV13 nitrurés à 570°C durant 16h pour deux potentiels $KN=0.8 \text{ atm}^{-1/2}$ (A) et $KN=3 \text{ atm}^{-1/2}$ (B) .

Les mesures de micro dureté, ne donnent pas des indication significative (et utile) concernant la croissance de la couche de combinaison. Cependant, elles donnent une indication sur la profondeur de durcissement dans la zone de diffusion ce qui correspond au front de diffusion pour le profil d'azote. On a constaté que ce front de diffusion correspond à une profondeur relativement proche à la profondeur efficace de durcissement.

5.7 Comparaison des résultats du modèle avec les résultats expérimentaux d'autres auteurs :

Dans la littérature, il y a peu de travaux dont l'objectif est la détermination du profil expérimental de l'azote dans la couche de combinaison pour le cas des binaires et des aciers. La plupart des ces profils ont été déterminés dans la zone de diffusion [16,20,3]. Le profil expérimental dans la couche de combinaison a été réalisé dans les références [45] pour le cas du système Fe-N.

Dans la référence [81], le gradient de concentration expérimentale de l'azote dans la zone de combinaison et qui s'étend jusqu'au début de la zone de diffusion a été présenté dans la référence [82]. Le matériau étudié dans cette référence est un acier au carbone (C45 correspondant à un pourcentage de carbone de 0.45%). Pour les conditions suivantes : ($K_N=0.503 \text{ atm}^{-1/2}$ et $T=540^\circ\text{C}$) la couche de combinaison est monophasée.

La simulation de la nitruration de cette nuance (l'acier C45) a été réalisée par le présent modèle en reproduisant les mêmes conditions que ceux de la référence [81] pour deux temps de nitrurations (20h et 30h respectivement) . La comparaison entre le profil simulé et expérimentale est présentée dans la figure 5.12.

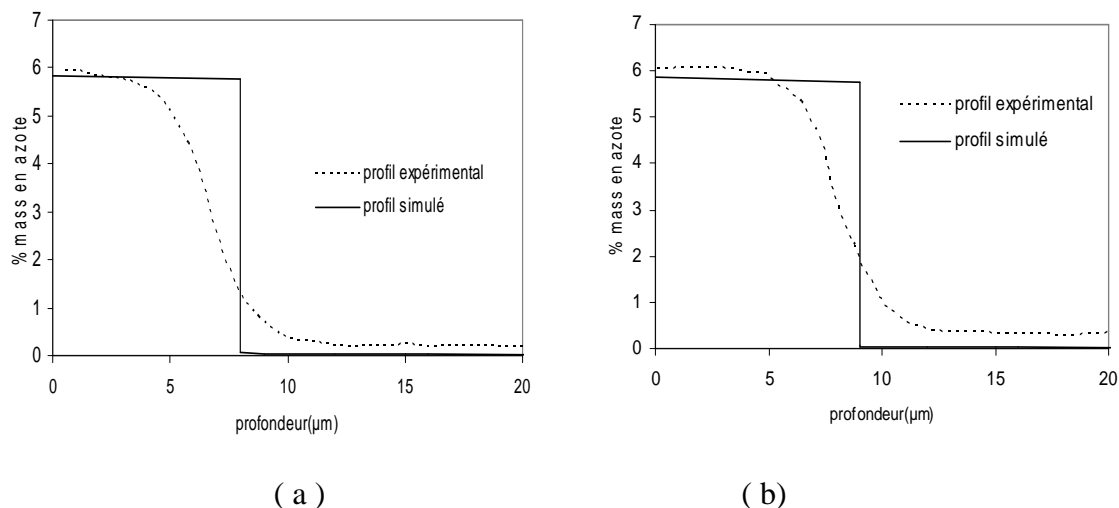


Figure 5.12 Comparaison entre les résultats du présent modèle et les résultats expérimentaux [81] pour l'acier au carbone C45 nitruré à 540° C pour deux différents temps ($KN=0.503\text{atm}^{-1/2}$) (a) : 20 h et (b) : 30 h.

La comparaison montre qu'il y a une concordance acceptable entre les données expérimentales et les résultats obtenus par le modèle. Hormis le fait que la chute de la concentration est progressive au niveau de la frontière entre la zone de combinaison et la zone de diffusion.

Dans les références [9-10], une étude expérimentale a été entreprise dans le but révéler la microstructure de la couche de combinaison pour les alliages Fe-7Cr et Fe-4%V respectivement. Dans ces travaux, les paramètres expérimentaux (T, KN) ont été ajustés de sorte que seule la couche γ' soit formée.

Cette étude a montré que la couche de combinaison contient effectivement les nitrures CrN (ou VN). Des mesures de la concentration des différents éléments ont été réalisées à l'intérieur de la zone de combinaison par l'utilisation de la technique EPMA. Les résultats quantitatifs ont montré que la teneur moyenne en azote est de 7.01 pour l'alliage Fe-Cr et 6.81 pour l'alliage Fe-V.

La nitruration de ces binaires (Fe-7%Cr et Fe-4%V) a été simulée par le présent modèle, le profil total d'azote découlant de cette modélisation est présenté dans la figure 5.13 pour le cas de l'alliage Fe-4%V.

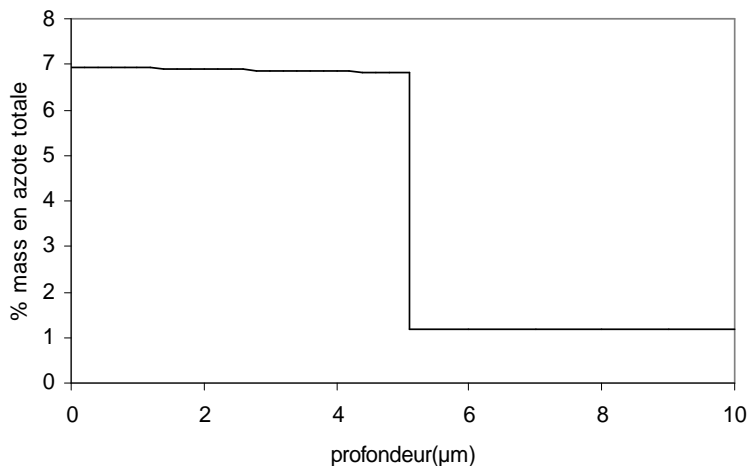


Figure 5.13 Profil d'azote total simulé pour l'alliage Fe-4%V
($T=580^{\circ}\text{C}$, $t=12\text{h}$, $\text{KN}=0.54\text{atm}^{-1/2}$)

A partir de ce profil, il est possible de déterminer la concentration moyenne en azote (simulée) dans la couche de combinaison qui correspond à une valeur de 6,87% en pourcentage massique. Cette valeur est proche de celle mesurée expérimentalement par Hosmani (6.81%)[10].

Un calcul similaire pour l'alliage Fe-7%Cr a permis de déterminer la teneur moyenne en azote totale dans la couche de combinaison. Cette concentration est de 7.2% qui est assez proche de celle mesurée expérimentalement (7.01)[9].

Cette comparaison suggèrent que le présent modèle peut prédire le profil d'azote à l'intérieur de la zone de combinaison et donc de déterminer sa microstructure dans le cas des binaires. Ceci, constitue un autre pas dans la validation du présent modèle.

5.8 Discussion et applicabilité du présent modèle :

Dans les référence [9-10] a été reporté qu'à coté du nitrure γ' , la couche de combinaison contient également des fines nitrures CrN (ou bien VN) . Il est aussi mentionné que la quasi-totalité du Cr(ou le V) se trouve sous forme de nitrure et n'est pas significativement dissout dans γ' . Ceci suggère que les nitrures de type MN se forment d'abord dans la zone de diffusion, ensuite ils passeront dans la couche de combinaison après la transformation de la ferrite en nitrure de fer.

Ce résultat, confirme certaines hypothèses formulées lors de l'élaboration du présent modèle (voir chapitre III) où la séquence des différents processus observés lors de la nitruration est bien proche de la réalité.

Sur la base des résultats expérimentaux de ce présent travail et ceux des références [9,10,81], on peut conclure que le modèle simule bien le processus de nitruration de point de vue croissance des couches de combinaison et détermination des profils d'azote.

Malgré ces résultats, le présent modèle présente certaines limitations qui proviennent du fait que certains phénomènes n'ont pas été pris en considération dans la formulation mathématique. La prise en compte de ces phénomènes dans le modèle permettra d'améliorer les résultats de la simulation. On peut ainsi étendre la modélisation à d'autres conditions expérimentales (notamment autres valeurs de K_N) ainsi qu'à d'autres nuances de matériaux. Les phénomènes non pris en compte dans le modèle peuvent être résumés comme suit :

- Le phénomène de la germination des nitrures de fer n'a pas été pris en considération. En effet, d'après la référence [47], même si la solubilité limite de l'azote dans la ferrite est atteinte (à $x=0$) le nitrure γ' ne se forme pas instantanément comme une couche mais passe par une étape de germination et croissance-coalescence. Par conséquent, l'apport d'azote, se fait à la fois à travers les deux phases γ' et α . Cela rend la couche de combinaison plus épaisse que si la diffusion s'effectue dans seulement γ' (il faut noter que le coefficient de diffusion de N dans la ferrite est plus grand que celui dans la phase γ'). Si le phénomène de la germination et croissance est pris en considération, on devait s'attendre à une couche de combinaison plus grande au début de la nitruration.

- Le phénomène de dénitruration, due à la perte de l'azote sous forme de N_2 près de la surface extérieure, également n'a pas été pris en considération ce qui peut influencer la cinétique de la croissance des couches nitrurées. En effet, dans la référence [47], il a été montré que la dénitruration engendrait une déviation à l'équilibre thermodynamique (exprimée par les relations 22 et 23), par conséquent, le flux d'azote qui rentre à $x=0$ serait diminué.

-la croissance de la couche de combinaison est sensiblement influencée par les phénomènes qui se déroulent dans la zone de diffusion. Dans la présente étude ceci a déjà été mis en évidence par le modèle. Au fait, on a montré dans le chapitre 3 que la cinétique de précipitation a une influence notable sur la croissance de la couche de combinaison. D'autres phénomènes qui se déroulent dans la zone de diffusion peuvent aussi influencer la croissance de la couche de combinaison tels que les phénomènes d'excès d'azote, la présence des carbures (ou carbonitrures) et également la germination et croissance des précipités dans la zone de diffusion.

- Le fait de considérer la ferrite comme une solution idéale peut également influencer les résultats de la croissance de la couche de combinaison. La simulation peut être améliorée si nous considérons la ferrite comme une solution réelle (en remplaçant les concentrations par les activités).

- Le présent modèle appartient à la classe des modèles dites 'sharp interface model type' où l'on suppose une nette distinction entre les deux phases adjacentes. Cependant, on n'observe pas cette situation dans les références [9-10] par rapport à l'interface γ'/α . Dans cette référence, on confirme l'existence d'une zone intermédiaire entre la couche de combinaison et la zone de diffusion contenant des îlots de ferrite non encore transformés en γ' .

L'explication donnée par les auteurs concernant l'existence de cette zone intermédiaire est la suivante : La précipitation de CrN s'effectue dans la ferrite préférentiellement au niveau du

joint de grain. En fait, c'est dans cette zone que le Cr est complètement consommé par la précipitation de CrN avant les zones intragranulaire. Les premiers germes de γ' apparaissent au niveau des joints de grain de la ferrite car c'est là que la limite de solubilité en azote est atteinte en premier. Par la suite, la transformation $\alpha \rightarrow \gamma'$ avance du joint de grain vers le centre. Ceci explique la formation des îlots de ferrite et ainsi l'existence de la zone de transition entre la zone de combinaison et celle de diffusion. Ces processus sont illustrés schématiquement dans la figure 5.14.

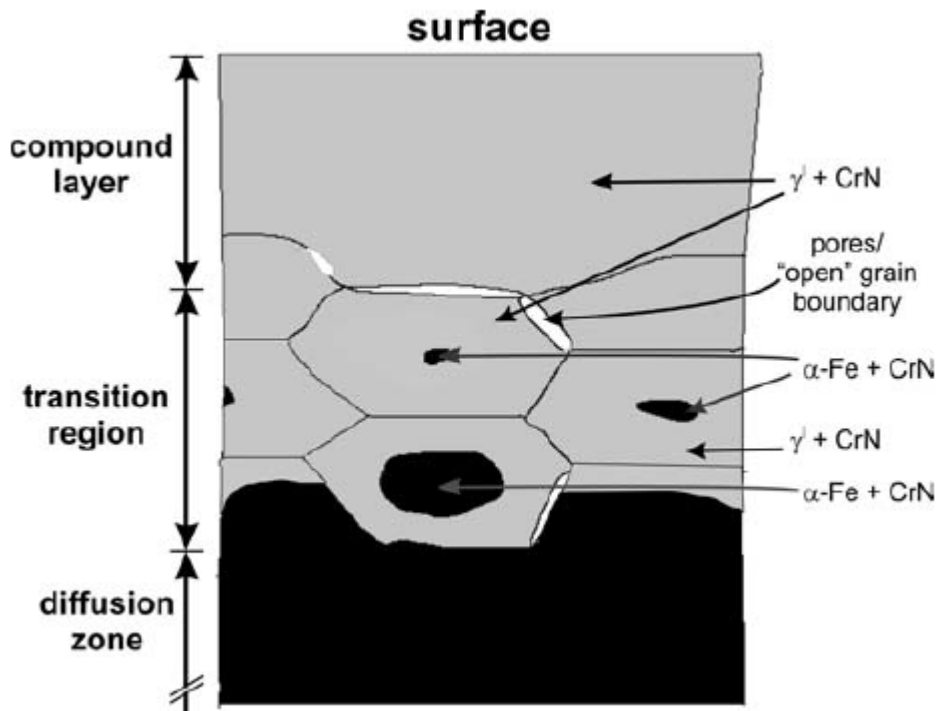


Figure 5.14: Modèle de formation de la couche de combinaison proposé par [9] dans le cas d'un binaire Fe-Cr. Le modèle explique l'existence d'une zone intermédiaire entre les zones de combinaison et de diffusion

On remarque également la présence des pores au niveau la couche de combinaison et qui est attribuée à la libération de l'azote sous forme de N_2 après la perte de l'excès d'azote qui suit la transformation $\alpha \rightarrow \gamma'$.

Dans le présent modèle la présence de cette zone de transition n'a pas été prise en considération. De surcroît, la précédente analyse suggère qu'il y a une diffusion préférentielle à travers les joints de grains, mais dans la littérature il n'y a pas de preuves tangibles sur un tel mécanisme de diffusion de l'azote dans la ferrite.

En plus de ces considérations, il faut mentionner que l'exactitude des résultats dépend sensiblement des données utilisées (coefficient de diffusion effectif, les produit de solubilité et concentrations aux interfaces....etc). Cependant, on a constaté dans notre étude que les données de la littérature diffèrent d'une source à une autre.

En plus des limitations citées ci-dessus, la présence de l'élément carbone pose d'autres problèmes qui ont été discutés au chapitre 3 (3.10). En dépit de ces considérations, l'étude expérimentale a montré que le modèle prédit bien la cinétique de nitruration.

Le présent modèle a été élaboré et écrit d'une manière qu'il peut être amélioré dans le but de surmonter les limitations ci-dessus et ainsi permettre une meilleure simulation en faisant varier les différents paramètres opératoires. Il peut même être modifié pour inclure la présence du carbone au cours de la nitruration.

Une des solutions sera d'interfacer le code avec un logiciel commercial de type CALPHAD exemple (ThermoCalc, Dictra, MatCalc..etc) pour utiliser une plus grande base de données et réaliser des calculs thermodynamique et cinétique utile pour la simulation.

Le code a été écrit en Matlab est un langage offrant la possibilité d'être interfacé avec ces logiciels. Par exemple pour le logiciel ThermoCalc plusieurs d'interface sont possible tel que le TC-API' interface', TC_Qt et TC_toolbox[82]. Ces interfaces permettent d'utiliser les possibilités de calcul thermodynamique et cinétique à partir de programmes extérieurs.

Le principe de faire appel aux calculs thermodynamique par un programme externe a été introduit dans la présente étude au chapitre cinq. En raison du nombre réduit d'éléments (Fe-N-M) cet appel a été réalisé via un fichier Excel, dans lequel sont stockés les résultats du calcul thermodynamique. Cependant, dans le cas des aciers qui contiennent plusieurs éléments dont certains sont mobiles (N et C) (où leurs teneurs varient en fonction du temps et de la profondeur), il est impossible, en pratique, d'utiliser cette méthode dans ce cas de figure. Ceci requiert l'utilisation d'une interface dynamique entre Matlab et Thermocalc pour réaliser des calculs thermodynamique à n'importe quelle profondeur et à chaque instant.

Une fois interfacé avec (Thermocalc-Dictra), le modèle peut être le noyau pour un modèle plus complet de la nitruration gazeuse dans la couche de combinaison et même dans la zone de diffusion. Ceci permettra, en principe de prédire le profil d'azote (ou de carbone) pour une large gamme d'aciers. Un tel modèle n'existe pas encore dans la littérature car celui présenté dans la référence [3] est limité uniquement à la zone de diffusion. De surcroît, les hypothèses introduites sont trop simplificatrices du fait que l'on suppose que l'équilibre thermodynamique total est atteint sans tenir compte de l'aspect cinétique.

Les améliorations réalisées par l'utilisation de ce type d'interface entre Matlab et (Thermocalc+Dictra) peuvent être résumé comme suit :

- Des calculs thermodynamique couplés aux phénomènes cinétiques liés à la germination et croissance peuvent être réalisés dans la zone de diffusion ce qui permet de traiter d'une façon plus réaliste la précipitation. Ainsi la formation des nitrures semi-cohérents et la dissolution des carbures et leur transformation en carbures incohérent peut être incluses dans la modélisation.
- Dans la zone de diffusion, la diffusion couplée des atomes d'azote et de carbone peut être prise en considération. Ceci peut être réalisé car les coefficients d'inter diffusion de (N-C) sont disponibles dans la base de donnée relative au logiciel (Thermocalc-Dictra).
- Les conditions aux limites ($N_{\varepsilon\gamma}, N_{\gamma\varepsilon}, N_{\gamma\alpha}, N_{\alpha\gamma}$, $N_{eq\alpha}, N_{eq\gamma}, N_{eq\varepsilon}$) qui sont considérées constantes durant tout le processus, peuvent être dépendantes du temps

par la réalisation de calculs thermodynamiques instantanés. En effet, ces grandeurs peuvent être actualisées en chaque pas de temps en recherchant les limites des différentes phases après l'étape de diffusion. Ces valeurs peuvent être utilisées comme des conditions aux limites lors du passage au pas de temps suivant.

- Les calculs thermodynamiques et cinétiques dans la zone de diffusion permettent de prendre en compte certains phénomènes tels que l'excès d'azote. Ils permettent également de considérer l'interaction de l'azote avec les différents éléments en présence via les activités calculées par le logiciel. Ces processus qui se déroulent dans la zone de diffusion ont une certaine influence sur la croissance de la couche de combinaison, ce qui permet d'améliorer les résultats de la simulation.
- Les calculs thermodynamique et cinétiques permettront de tenir compte de la présence de l'élément carbone également dans la zone de combinaison. Ce qui conduit à une modification de la microstructure et un changement de la proportion des phases ε et γ' dû à la présence de l'élément carbone.
- Il est stipulé que les processus qui se passent dans la zone de diffusion, ont un impact sur la croissance de la couche de combinaison. Vice versa, il semble que la couche de combinaison a également une influence sur la couche de diffusion. En effet, d'après la référence [57], on a montré expérimentalement que la microstructure dans la couche de combinaison (c'est-à-dire les fractions respectives des deux nitrures de fer) modifie d'une façon significative la profondeur d'enrichissement en azote dans la zone de diffusion, ce qui influence donc la profondeur du durcissement observé. La prise en compte de la modification de la microstructure de la couche de combinaison par calcul thermodynamique et cinétiques permettra en principe de mettre en évidence l'influence des processus qui se passent dans la zone de combinaison sur la profondeur de durcissement.

Conclusion générale

Dans le présent travail, il a été question de modéliser le processus de nitruration gazeuse de certains binaires Fe-M (M=Cr,V) et d'un acier industriel faiblement allié (32CrMoV13). L'objectif recherché est la de prédiction de la cinétique du processus et la microstructure de la zone nitrurée.

La première partie du travail est consacrée à la cinétique de croissance de la couche de combinaison lors de la modélisation. En plus du processus de diffusion-précipitation dans la zone de diffusion, le modèle développé tient compte de la croissance des nitrures de fer ε et γ' . Cette croissance est gouvernée principalement par la diffusion de l'azote à travers les trois phases ε , γ' et α ainsi que le déplacement des interfaces ε/γ' et γ'/α .

Afin d'inclure cette aspect dans la modélisation, une méthode du suivi de front a été élaborée dans le but de résoudre le problème de diffusion avec frontière mobile. La résolution numérique est basée sur la méthode des différences finies, correspondant à un maillage donnant lieu à deux cellules d'épaisseurs variables au niveau de chaque interface. Le suivi de l'épaisseur de ces deux cellules permet de connaître la position des interfaces et donc de quantifier la croissance des couches nitrurées.

Ce modèle a été appliqué à la nitruration des binaires Fe-Cr et Fe-V ainsi qu'à l'acier industriel 32CrMoV13 en faisant varier le potentiel nitrurant, la température et le temps du traitement. Le changement de configuration microstructurale de la couche de combinaison (mono ou biphasée) a été pris en compte en ajustant la valeur du potentiel nitrurant. On a aussi varié les teneurs en éléments d'additions (Cr, V) dans les binaires pour voir leur effet sur la cinétique de croissance couches nitrurées.

L'application de ce modèle a été étendue au cas de l'acier nitruré de type 32CrMoV13. Le passage des binaires vers les aciers a été réalisé avec certaines hypothèses simplificatrices.

La deuxième partie du travail a été consacré à la simulation du processus de nitruration dans la zone de diffusion, en utilisant l'approche CALPHAD (méthode de calcul des diagrammes de phases). Cette approche a été appliquée au cas des binaires notamment le binaire Fe-V avec un pourcentage massique en vanadium de 2%.

Le modèle tient compte à la fois de la diffusion de l'azote et de la précipitation des nitrures de VN dans la zone de diffusion. La prise en compte de la précipitation des nitrures VN a été rendue possible via un calcul thermodynamique par la minimisation des énergies de Gibbs pour le système Fe-V-N le long de la profondeur en utilisant le logiciel ThermoCalc. Le modèle décrit bien l'évolution du profil d'azote dans la zone nitrurée tout en considérant le phénomène d'excès d'azote dans la zone de diffusion.

L'originalité de cette partie de l'étude réside dans la façon d'inclure l'excès d'azote dans la simulation. En effet, contrairement aux approches précédentes, l'excès d'azote résulte dans ce modèle du passage des atomes de fer à l'intérieur du précipité, qui fait augmenter sa fraction par rapport à la ferrite. Ce fait a pour conséquence d'augmenter aussi la quantité totale d'azote le long de la profondeur nitrurée.

Ce modèle peut être amélioré en tenant compte, en plus de la thermodynamique de la précipitation, de l'aspect cinétique lié à la germination et la croissance des nitrures VN. Ce qui permet de prédire d'une meilleure façon le processus nitruration.

Ce modèle a été ainsi validé par des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Le modèle présenté dans la première partie du manuscrit a également fait l'objet d'une validation expérimentale. En effet, la cinétique de croissance de la couche de combinaison a été étudiée expérimentalement dans le cas des binaires Fe-V et à l'acier 32CrMoV13. Les mesures expérimentales des épaisseurs des couches concordent bien avec les valeurs simulées par le modèle.

Le code a été écrit en Matlab, ce qui donne la possibilité de lui créer une interface avec des logiciels (Thermocalc et Dictra ou MatCalc). Ce qui conduit à améliorer le modèle et inclure d'autres phénomènes non considérés jusqu'à présent. Ce qui permettrait de faire une simulation aussi bien dans la zone de combinaison que dans la couche de diffusion pour une large gamme d'aciers.

Références Bibliographiques

- [1] C. LEROUX, Nitruration et nitrocarburation - Procédés et pratiques industrielles, Techniques de l'ingénieur M1227 (2012).
- [2]- M. KEDDAM, Aspect diffusionnel de l'azote, calculs thermodynamiques des phases et influence des éléments d'addition et du potentiel nitrurant sur les propriétés physico-chimiques des couches nitrurées, Thèse de Doctorat d'Etat, E.N.P, 2004.
- [3]- S. JEGOU, influence des éléments d'alliages sur la genèse des contraintes résiduelles d'aciers nitrurés. PHD thesis , ENSAM Aix En Provence, France (2009).
- [4]- J. HERTZ. Diagrammes d'équilibre - alliages binaires. Techniques de l'Ingénieur, M70.
- [5]- H.C.F. ROZENDAAL. E.J. MITTEMEIJER, P.F. COLJIN, et P.J. Van Der SCHAAF. The development of nitrogen concentration profiles on nitriding iron. Metallurgical Transactions, 14(2) :395-399, 1983.
- [6]- J. BARRALIS, L. CASTEX, and J.C. CHAIZE. Influence des conditions de traitement sur la distribution des phases et des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées. Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, 1986.
- [7]- F. LECONTE, J.P. PEYRE, Y.M. CHEN et J.C. RIGAUD. Influence de la nature de couche de combinaison sur le comportement tribologique des pièces nitrurées, pages 245-250. Actes des journées d'étude 1996.
- [8]- E. LEHRER. Uber das eisen wasserstoff-ammoniak gleichgewicht. Z. Elektrochemie, 36(6) :383-392, 1930.
- [9]- S. S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, E. J. MITTEMEIJER, Microstructure of the white layer formed on nitrated Fe-7wt.%Cr alloy, Int. J. Mat. Res. (formerly Z. Metallkd.) 97 (2006)
- [10]- S. S. HOSMANI, R. E. SCHACHERL, E. J. MITTEMEIJER, Morphology and constitution of the compound layer formed on nitrided Fe-4wt.%V alloy J Mater Sci (2009) 44:520-527
- [11]- ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams, volume 3. ASM International, 2002.
- [12]- D. GHIGLIONE, C. LEROUX, and C. TOURNIER. Nitruration, nitrocarburation et dérivés. Techniques de l'Ingénieur, M1227, 1996.
- [13]-Y . SUN, T. BELL, A numerical model of plasma nitriding of low alloy steel, Materials Science and Engineering A224 (1997) 33-47 .
- [14]- HEKKER PM, ROZENDAAL HCF, MITTEMEIJER EJ. J Mater Sci 1985;20:718.
- [15]- R.E. SCHACHERL, P.C.J. GRAAT, and E.J. MITTEMEIJER. The nitriding kinetics of iron-chromium alloys ; the role of excess nitrogen : Experiments and modelling. Metallurgical and Materials Transactions A, 35 :3387-3398, 2004.

- [16]- S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. The kinetics of the nitriding of Fe-Cr alloys ; the role of the nitriding potential. *Materials Science and Technology*, 21(173-174) :113–124, 2005.
- [17]- M.E. DJEGHLAL and L. BARRALLIER. Influence of alloying elements (Cr,Mo,V) on nitrides residual stresses generated during the nitriding of synthetic iron alloys. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2003
- [18]- S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Nitriding behavior of Fe-4wt%V and Fe-2wt%V alloys. *Acta Materialia*, (53) :2069–2079, 2005.
- [19]- S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Nitrogen uptake by an Fe-V alloy : Quantitative analysis of excess nitrogen. *Acta Materialia*,54 :2738–2792, 2006.
- [20]- S.S. HOSMANI, R.E. SCHACHERL, and E.J. MITTEMEIJER. Kinetics of nitriding Fe-2 wt pct V alloy : Mobile and immobile excess nitrogen. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38A :7–16, January 2007.
- [21]- D.H. JACK. The structure of nitrided iron-titanium alloys. *Acta Metallurgica*, 24 :137–146, 1976.
- [22]- D.S. RICKERBY, S. HENDERSON, A. HENDRY, and K.H. JACK. Structure and thermochemistry of nitrided iron-titanium alloys. *Acta. metall.*, 34(9) :1687–1699, 1986.
- [23]- M. E. DJEGHLAL, Etude des phénomènes de diffusion, précipitation et évaluations thermodynamiques des phases formées lors de la nitruration des alliages binaires synthétiques et des aciers Cr-Mo-V, Thèse de Doctorat d'Etat, E.N.P, 2003.
- [24]- M.A.J. SOMERS, R.M. LANKREIJER, and E.J. MITTEMEIJER. Excess nitrogen in the ferrite matrix of nitrided binary iron-based alloys. *Philosophical Magazine*, 22(59) :353–378, 1989.
- [25]- C. GINTER. Influence des éléments d'addition sur l'enrichissement d'azote et le durcissement d'aciers nitrurés. PhD thesis, Université de Nancy, 2006.
- [26]- M. SENNOUR, C. JACQ, and C. ESNOUF. Mechanical and microstructural investigations of nitrided Fe-Cr layers. *Journal of Materials Science*, 39 :4533–4541, 2004.
- [27]- R. E. SCHACHERL, Growth Kinetics and Microstructure of Gaseous Nitrided Iron chromium Alloys, PHD thesis, Max-Planck-Institute, Stuttgart (2004).
- [28]- J.N. LOCQUET. Caractérisation métallurgiques et mécaniques de couches nitrurées, relation microstructure comportement. PhD thesis, ENSAM d'Aix-en-Provence, 1998.
- [29]- C. LEROY, H. MICHEL, and M. GANTOIS. Transformation of (Cr,M)7C3-type carbides during nitriding of chromium alloyed steels. *Journal of Materials Science*, 21 :3467–3474, 1986.
- [30]- J.N. LOCQUET, L. BARRALLIER, R. SOTO, and A. CHARAI. Complete TEM Investigation of Nitrided Layer for a Cr Alloy Steel. *Microsc. Microanal. Microstruct.*,8(12) :335–352, 1997.
- [31]- L. BARRALLIER. Genèse des contraintes résiduelles de nitruration - Etude expérimentale et modélisation. PhD thesis, ENSAM d'Aix-en-Provence, 1992.

- [32]- C. GINTER, L. TORCHANE, J. DULCY, M. GANTOIS, A. MALCHÈRE, C. ESNOUF, T. TURPIN, a new approach to hardening mechanisms in the diffusion layer of gas nitrided α -alloyed steels. Effects of chromium and aluminium: experimental and simulation studies.
- [33]- G. TOTTEN, M. HOWES, and T. INOUE. Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel. ASM International, 2002.
- [34]- E.J. MITTEMEIJER. In The Metallurgical Society of AIME, editor, Proceedings of the symposium sponsored by the heat treatment committee of the metallurgical society of AIME held at the 112th AIME annual meeting, New-York, 1984.
- [35]- H. OETTEL and G. SCHREIBER. Calculation of macro stresses in nitrided steels. In SEM, editor, Proceedings of the fourth International conference on residual stresses, 1994.
- [36]- R.DELHEZ, R.; T.H. KEIJSER, ; E. J. Mittemeijer, Role of X-ray diffraction analysis in surface engineering: investigation of microstructure of nitrided iron and steels. Surface Engineering, v3, Num 4, 1987 , pp. 331-342(12).
- [37]- H. LARSSON AND J. ÅGREN. Gas nitriding of high vanadium steels – experiments and simulations. Metallurgical and Materials Transactions A, 35A (2004), pp. 2799-2802,
- [38]- J. PHILIBERT. Diffusion et transport de matière dans les solide. Edp Sciences, 2 000.
- [39]- L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, and M. GANTOIS. Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N system. Metallurgical and Materials Transactions A, 27 :1823, 1996.
- [40]- L. TORCHANE, P. BILGER, J. DULCY, and M. GANTOIS. Cinétique de croissance des couches en système polyphasé : Application aux systèmes Fe-N et Fe-N-C. Entropie, (202/203) :45–49, 1997.
- [41]- M. KEDDAM, M.E. DJEGHLAL, and L. BARRALLIER an E. SALHI. Computer simulation of nitrided layers growth for pure iron. Computational Materials Science, 29 :43–48, 2004.
- [42]- M. KEDDAM, M.E. DJEGHLAL, L. BARRALLIER, A simple diffusion model for the growth kinetics of iron nitride on the pure iron substrate, Applied Surface Science 242 (2005) 369–374.
- [43]- M. KEDDAM, M.E. DJEGHLAL, L. BARRALLIER, A diffusion model for simulation of bilayer growth of nitrided pure iron. Materials Science and Engineering A 378 (2004) 475–478.
- [44]- M. KEDDAM, M. E. DJEGHLAL, L. BARRALIER, E. SALHI, Application d'un modèle analytique de diffusion de l'azote dans le fer pur nitruré pour l'étude de la croissance de la monocouche Fe₄N. Ann. Chim. Sci. Mat. 28 (2003) 53–61
- [45]-M. A. J. SOMERS, E. J. MITTEMEIJER, Metall. Mater. Layer-Growth Kinetics on Gaseous Nitriding of Pure Iron Evaluation of Diffusion Coefficients for Nitrogen in Iron Nitrides, Trans. 1995, 26A, 57-74.
- [46]-E. J. MITTEMEIJER, M. A. SOMERS, Thermodynamics kinetics and process control of nitriding, surf. Eng 1997 Vol. 13 No. 6.

- [47]-P.B. FRIEHLING, Nucleation and Growth of the Compound Layer During Gaseous Nitriding of Iron; the Effect of Preoxidation, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, 2000.
- [48]- M. A.J. SOMERS and T. CHRISTIENSEN , Kinetics of Microstructure Evolution during Gaseous Thermochemical Surface Treatment, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* Vol. 26 No. 5 2005
- [49]- T. BELMONTE, M. GOUNE, and H. MICHEL. Numerical modeling of interstitial diffusion in binary systems. application to iron nitriding. *Materials Science and Engineering*, A302 :246–257, 2001.
- [50]- R. KOUBA , M. KEDDAM , M.E. DJEGHLAL, A diffusion–precipitation model for gaseous nitriding of Fe-2 wt.% V alloy. *Journal of Alloys and Compounds* 536 (2012) 124–131.
- [51]- M. KEDDAM, M.E. DJEGHLAL , L. BARRALLIER , R. HADJADJ , A computer simulation of nitrogen profiles in Fe–V–N ternary system, *Journal of Alloys and Compounds* 378 (2004) 163–166.
- [52]- M. GOUNE, T. BELMONTE, J.M. FIORANI, S. CHOMER, and H. MICHEL. Modelling of diffusion-precipitation in nitrided alloyed iron. *Thin Solid Films*, 377-378 :543–549, 2000.
- [53]- L.V. FAUSETT, *Applied Numerical Analysis Using Matlab* Prentice Hall, 1999.
- [54]- J.D. KAMMINGA and G.C.A.M. JANSSEN. Calculation of nitrogen depth profiles in nitrided multi-component ferritic steel. *Surface and Coatings Technology*, (200) :5896–5901, 2006.
- [55]- J.D. KAMMINGA, T.P.C. KLAVER, K. NAKATA, B.J. THIJSSSE, and G.C.A.M. JANSSEN. The interaction of n with atomically dispersed ti, v, cr, mo, and ni in ferritic steel. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 10 :1–11, 2003.
- [56]- V. GORET. Modélisation de la nituration : prise en compte de la géométrie des pièces traitées. PhD thesis, ENSAM d' Aix-en-Provence, 2006.
- [57]- J. RATAJSKI, R. OLIK, Relation between phase composition of compound layer and growth kinetics of diffusion zone during nitriding of steel. *Adv. Mat, Res* 83-86 (2010) 1025-1034.
- [58]- T.C. ILLINGWORTH, I.O. GOLOSNOY , Numerical solutions of diffusion-controlled moving boundary problems which conserve solute, *Journal of Computational Physics* 209 (2005) 207–225.
- [59]- H.G. LANDU, Heat conduction in a melting solid, *Quart. J Appl. Math.* 8 (1950) 81–94.
- [60] W.M. MURRAY, F. LANDIS, Numerical and machine solutions of transient heat-conduction problems involving melting or freezing, *Trans. ASME* 81 (1959) 106–112.
- [61] E. RANDICH, J.I. GOLDSTEIN, Non-isothermal finite diffusion-controlled growth in ternary systems, *Metall. Trans. A* 6 (1975) 1553–1560.
- [62] R.D. LANAM, R.W. HECKEL, A study of the effect of an intermediate phase on the dissolution and homogenization characteristics of binary alloys, *Metall. Trans.* 2 (1971) 2255–2266.

- [63] B. KARLSSON, L.-E. LARSSON, Homogenization by two-phase diffusion, *Mater. Sci. Eng.* 20 (1975) 161–170.
- [64] S. CRUSIUS, ET AL., On the numerical treatment of moving boundary-problems, *Zeitschrift Fur Metallkunde* 83 (9) (1992) 673–678.
- [65] B.J. LEE, K.H. OH, Numerical treatment of the moving interface in diffusional reactions, *Zeitschrift Fur Metallkunde* 87 (3) (1996) 195–204.
- [66]- Y. ZHOU, T.H. NORTH, Kinetic modelling of diffusion-controlled, two-phase moving interface problems, *Modell. Simul. Mater. Sci.Eng.* 1 (4) (1993) 505–516.
- [67]- M. RAPPAZ, M. BELLET, M. DEVILLE, Numerical Modeling in materials sciences and engineering, Springer series in computational Mathematics, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
- [68]- M. KEDDAM, B. BOUAROUR, R. KOUBA, R. CHEGROUNE, Growth kinetics of the compound layers: Effect of the nitriding potential. *Physics Procedia* 2 (2009) 1399–1403
- [69]- M. KEDDAM, Effect of the Nitriding Potential on the Layer Growth Kinetics of Nitrided Pure Iron, *Defect and Diffusion Forum Vols.* 258-260 (2006) pp. 172-175.
- [70]- S. MESSAOUDI, Approches thermodynamique et expérimentale de la nitruration des aciers, thèse de Doctorat, Université de Perpignan, 2002.
- [71]- M. SENNOUR. Apport de la microscopie électronique en transmission et de la Spectroscopie EELS à la caractérisation de nitrures (AlN, CrN) dans le fer et l'alliage Fe-Cr. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002.
- [72]- Y ZHANG, C. MO, D. LI AND Y. LI. Modelling of phase transformation of plain carbon steels during continuous cooling. *Cailiao Kexue Yu Jishu (Journal of Materials Science & Technology) (China) (USA)*, vol. 19 (2003), pp. 262-264.
- [73]- R. DE AVILLEZ, B. MARINKOVIC, A. L. V. Da Costa e Silva and F. Rizzo. Kinetics of carbide precipitation in a 2.25Cr-1Mo steel. 59th Annual ABM International Congress; Sao Paulo; Brasil; 19-22 July 2004,
- [74]- Q. CHEN and B. SUNDMAN, computation of partial equilibrium with complete interstitial and negligible substitutional solute back diffusion. *Mater. Transi.* , 43(3), 551-559. (2002).
- [75]- B. SUNDMAN, J. AGREN, A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for *J. Phys. Chrm. Solids*. Vol. 42, pp. 297-301. 1981.
- [76]- E. KOZESCHNIK, A numerical model for evaluation of unconstrained and compositionally constrained thermodynamic equilibria, *Calphad*, Vol. 24, No. 3, pp. 245-252, 2000.
- [77]- H. OHTANI, M. HILLERT, A thermodynamic assesment of the Fe-N-V system, *Calphad* 15, N 1, pp.25-39, U.S.A, 1991.
- [78]- J. O. ANDERSON, I. HÖGLUND, B. JÖNSSON, AND J. AGREN: in 'Fundamental and application of ternary diffusion', (ed. G. R. Purdy), 153-163; 1990, New York, Pergamon.

[79] P.JESSNER , R.DANOIX, B.HANNOYER, F.DANOIX, investigation of the nitrided subsurface layers on an Fe-Cr model alloy. *Ultramicroscopy* 109 (2009) 530–534

[80] F.DANOIX, R.DANOIX, A.HAZOTTE, J.DULCY, J .Vu Dinh, *Revue de metallurgie*, Numero hors série SF2M JA (2000) 121.

[81]- YAKUB ADESOGA TIJANI, Modeling and Simulation of Thermochemical Heat Treatment Processes: A Phase Field Calculation of Nitriding in Steel, PHD thesis, Bremen University (2008).

[82]- H. KLUEMPER-WESTKAMP. Entwicklung und Anwendung eines Nitriersensors zur in-situ-Erfassung des Nitrierprozesses. Number 160 in Reihe 5: Grund- und Werkstoffe. 1989.

[83]- Thermocalc, User Guide (Thermocalc.com).