

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

UNIVERSITE DES SCEINCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE

FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET GENIE DES PROCEDES



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

EN: GENIE MECANIQUE

Spécialité : Génie des Surfaces

Par : Mr. BOUAROUR Boudjema

Thème :

NITRURATION GAZEUSE DU FER ARMCO ET DE L'ACIER XC38 :

SIMULATION ET ETUDE EXPERIMENTALE

Soutenu le 08 / 01 / 2008, devant le jury composé de :

Mr S. LEBAILI
Mr M. KEDDAM
Mr S. ABDI
Mr B. DJERDJARE

Professeur
Maître de conférences
Maître de conférences
Maître de conférences

USTHB
USTHB
USTHB
USTHB

Président
Directeur de thèse
Examinateur
Examinateur

يتناول هذا العمل دراسة تمثيل ظاهرة انتشار الأزوت خلال سطح الحديد النقي. لقد أعد برنامجا معلوماتيا لتحديد سمك الطبقات المنتrede والثوابت الحركية للانتشار المتعلقة بعوامل النترde: [الزمن، درجة الحرارة، الكمون النتردي]. إضافة إلى ذلك، أجريت دراسة تجريبية للنترde الغازية على المواد: [حديد أرمكو، فولاذ كربوني XC 38] باستعمال التقنيات التجريبية و الأجهزة التالية: [المجهر الضوئي والإلكتروني، تقنية لعراج الأشعة السينية و تقنية الميكرو صلادة] قصد تشخيص الطبقات المتشكلة من النترde تبعا لتغير الكمون النتردي.

باستعمال المسألة العكسية للانتشار، تمت عملية تقدير معامل انتشار الأزوت في الطور [نتريد الحديد Fe_4N]. لقد توصلنا من خلال هذه الدراسة إلى أن حركية الأزوت في هذا الطور تتأثر بالتركيب الكيميائي للسطح.

الكلمات المفتاحية: النترde الغازية، نموذج الانتشار، نظام حديد-أزوت، الكمون النتردي، معامل الانتشار.

Résumé :

Ce travail est consacré à l'étude de la simulation du phénomène de diffusion de l'azote à travers un substrat en fer pur. Un programme informatique a été alors élaboré en vue de déterminer les épaisseurs des couches nitrurées et les constantes cinétiques de diffusion en dépendance des paramètres de nitruration : (temps, température et potentiel nitrurant), et ce pour les trois types de configurations. De plus, une étude expérimentale sur la nitruration gazeuse des deux substrats : (le fer Armco et l'acier au carbone XC38) a été entreprise moyennant les techniques expérimentales suivantes : (M.O, MEB, DRX et microdureté) dans le but de caractériser les couches formées en fonction du potentiel nitrurant. Une estimation des coefficients de diffusion de l'azote dans la phase Fe_4N a été faite en utilisant le problème inverse de diffusion. Il a été trouvé que la mobilité de l'azote dans cette phase est influencée par la composition chimique du substrat.

Mots-clés : Nitruration gazeuse, Modèle de diffusion, Système Fer-Azote, Potentiel, nitrurant, Coefficient de diffusion.

Abstract :

This work concerns the study of the simulation of the nitrogen diffusion phenomenon through of an iron substrate. A simulation program was elaborated in order to determine the thicknesses of the nitrated layers and the diffusion kinetics constants as a function of nitrating parameters: (time, temperature and nitrating potential) for the three types of configurations. Furthermore, an experimental study regarding the gas nitrating of the two substrates: (Armco iron and XC38 carbon steel), was performed using the following experimental techniques: (O.M, SEM, XRD and Vickers testing) in order to characterize the formed layers as a function of nitrating potential. An estimate of the nitrogen diffusion coefficient in the Fe_4N phase was done using the inverse problem of the diffusion. It is found that the nitrogen mobility depends on the chemical composition of the substrate.

Key-words: Gaseous nitrating, Diffusion model, Iron-Nitrogen system, Nitrating potential, Diffusion coefficient.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

- *La mémoire de mon très cher père que dieu lui accorde sa miséricorde.*
- *Ma très chère Mère.*
- *Ma femme et ma petite Nesrine.*
- *Ma sœur et mes frères.*
- *Tous mes amis.*
- *TATA Malik, LOUCIF Bachir, CHAIB Smain, ZENATI A. Fettah, F. MAMMERI, OUROUA Yacine, K. Sophiane, MEHAI Said, HIMRANE Aziz, SLIMANI Kamel, BELAADA Rabie, ABBOURA F.Z.*
- *Ceux qui ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*
- *Tous mes collègues de l' U.S.T.H.B.*

REMERCIEMENTS

*Monsieur **KEDDAM Mourad**, Maitre de Conférences au Département Sciences des Matériaux, Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés, a dirigé cette thèse. Je tiens à le remercier de la qualité de son suivi et de la confiance qu'il a bien voulu m'accorder le long de mon travail.*

Je remercie vivement, les enseignants qui étaient à l'origine de l'ouverture de la Post-Graduation (Option des Surfaces), qui ont contribué énergiquement à notre formation de base pendant la première année théorique.

*Je remercie en particulier, Monsieur **Jerzy RATAJSKI**, Professeur à l'université technique de Koszalin (Pologne), de nous avoir fait les traitements de nitruration gazeuse dans son laboratoire.*

*Je remercie également Monsieur **Laurent BARRALLIER**, Professeur des universités à l'E.N.S.A.M d'Aix-en-Provence (France), de nous avoir permis de réaliser des observations en microscopie optique et au M.E.B sur les échantillons nitrurés.*

*Je remercie de ma part, Monsieur **BRAHIMI Abdelhalim**, Chargé de Cours au Département de Mécanique à l'université de Blida, de m'avoir autorisé à effectuer des filiations de microdureté sur les échantillons traités.*

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

*Mes remerciements vont également au Président de Jury Monsieur **LEBAILI Soltane**, Professeur au Département de Sciences des Matériaux, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Monsieur **B. DJERDJARE**, Monsieur **S. ABDI** sont vivement remerciés d'avoir fait partie de ce jury de mémoire de Magister et enrichi le débat scientifique.*

J'exprime, aussi, mes sincères remerciements aux enseignants de La Faculté de Génie Mécanique de l'USTHB.

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

Notations et constantes

T	Température de nitruration
τ_N	Taux de dissociation du gaz ammoniac
α	Fraction molaire du gaz ammoniac transformée en (N_2+H_2)
K_N	Potentiel nitrurant
t_N	Durée du traitement de nitruration
σ	Contrainte appliquée
ε, γ'	Nitrides ou carbonitrides du fer
$\alpha\text{-Fe}$	Ferrite sursaturée en azote
D_i	Coefficient de diffusion de l'azote dans la phase ' i ', $i = (\alpha\text{-Fe}, \varepsilon \text{ et } \gamma')$
C_i	Concentration massique de l'azote en profondeur dans la phase ' i '
$C(x,t)$	Concentration de l'azote en solution à une profondeur ' x ' après un temps ' t '
G	Energie totale de Gibbs
R	Constante universelle des gaz parfaits
X_i	Fraction molaire de l'élément ' i '
HV0.02	Valeur de microdureté sous une charge de 20g

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	9
Chapitre 1 : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	10
1.1 Procédés de nitruration	11
1.2 Paramètres fondamentaux de la nitruration gazeuse.....	13
1.2.1 Potentiel nitrurant et taux de dissociation.....	14
1.3 Diagrammes d'équilibre de phases.....	16
1.3.1 Diagramme d'équilibre binaire Fe-N.....	16
1.3.2 Diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C.....	18
1.4 Phénomène de diffusion à l'état solide.....	18
1.4.1 Diffusion dans les aciers.....	19
1.4.2 Mécanisme de la diffusion de l'azote.....	19
1.5 Propriétés de la couche nitrurée.....	21
1.5.1 La couche de combinaison.....	22
1.5.2 La couche de diffusion.....	23
1.6 Phénomène de précipitation.....	25
1.7 Contraintes résiduelles de nitruration.....	27
Chapitre 2 : MODELE CINETIQUE DE DIFFUSION DE L'AZOTE	28
2.1 Introduction	29
2.2 Formation des nitrures de fer	29
2.3 Présentation du modèle de diffusion appliqué au fer pur.....	30
a) Diffusion de l'azote dans le fer α (cas de la non formation des nitrures de fer).....	31
b) Cas de la formation du nitrure γ' sur la surface du fer pur.....	33
c) Cas de la formation des nitrures γ' et ϵ sur un substrat en fer pur.....	35
2.4 Théorie des isothermes d'absorption de l'azote.....	38
2.5 Résultats de la simulation et discussions.....	42
Chapitre 3 : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA NITRURATION	53
3 Etude expérimentale.....	54
3.1 Matériaux étudiés.....	54
3.2 Traitements thermiques avant nitruration.....	54
3.3 Description du four de nitruration gazeuse.....	54
3.4 Préparation des échantillons à traiter.....	55
3.5 Paramètres du traitement de nitruration.....	55
3.6 Techniques expérimentales.....	56
3.6.1 Microscopie optique.....	56
3.6.2 Microscopie électronique à balayage.....	56

3.6.3	Essai de microdureté.....	56
3.6.4	Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX).....	57
	a) Principe.....	57
	b) Analyse de phases.....	57
	c) Limitation.....	57
3.7	Caractérisation des couches nitrurées.....	58
3.7.1	Observations en Microscopie optique (M.O.).....	58
3.7.2	Observations en Microscopie Electronique a Balayage (M.E.B).....	60
3.8.	Analyse des phases par DRX.....	63
3.9	Effet du potentiel nitrurant sur la croissance des nitrures de fer.....	64
3.10	Détermination du coefficient de diffusion de N dans le nitrure de fer γ'	64
3.11	Profils de microdureté.....	66
	CONCLUSION GENERALE.....	69
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	71

INTRODUCTION GENERALE

La recherche de matériaux a propriétés optimales et non onéreux, utilisés dans des conditions de travail de plus en plus sévères conduit, par exemple, au développement des traitements de surface, en particulier, les traitements thermo-chimiques. Ces traitements superficiels présentent d'ailleurs un double intérêt, l'un pour l'industrie et l'autre pour la recherche.

La nécessité de prolonger la durée de vie des pièces mécaniques, à un prix de revient réduit, incite à utiliser un traitement thermo-chimique permettant de garantir des propriétés en surface (grande dureté, résistance à l'usure et à la corrosion ainsi qu'à la fatigue mécanique) avec une bonne ductilité à cœur des pièces traitées.

Parmi ces traitements thermo-chimiques, on peut citer la nitruration gazeuse qui est largement utilisée dans l'industrie pour la protection en surface des pièces mécaniques.

L'objectif de ce travail consiste, d'une part, à simuler le phénomène de diffusion de l'azote au cours de la nitruration gazeuse au moyen d'un modèle mathématique. Et d'autre part, de caractériser les couches nitrurées en croissance sur deux substrats : (Fer Armco et l'acier au carbone XC38) avec prise en compte de l'effet du potentiel nitrurant.

Le mémoire est structure en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique à travers laquelle on présente le principe de la nitruration, les connaissances fondamentales et pratiques nécessaires à ce traitement.

- Le deuxième chapitre présente une formulation mathématique d'un modèle de diffusion, basée sur les deux lois de Fick, suivi de son exploitation en tenant compte des paramètres de nitruration gazeuse : (temps, température et le potentiel nitrurant).

- Le troisième chapitre est réservé à l'étude expérimentale de la nitruration gazeuse du fer Armco et de l'acier XC38, suivie d'une caractérisation (M.O., M.E.B, DRX et microdureté) des couches nitrurées. Une estimation des coefficients de diffusion de l'azote dans le nitrure de fer Fe_4N a été faite moyennant le modèle mathématique.

On termine cette étude par une conclusion générale.

Premier chapitre

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Procédés de nitruration:

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

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

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

La nitruration comporte donc un enrichissement en azote à une température inférieure à l'eutectode ($\gamma \rightarrow \alpha + \gamma'$) du diagramme d'équilibre Fe-N [1] situé à 592°C.

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

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

Il y a quatre procédés de nitruration [2] :

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

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

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

Une couche de combinaison constituée de nitrures ϵ -Fe₂₋₃N et/ou γ '-Fe₄N d'une épaisseur de 10 à 20 μm suivie d'une couche de diffusion d'une épaisseur de 300 à 600 μm .

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

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

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

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

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

Tableau 1.2 Paramètres de traitement et structures des couches nitrurées obtenues

avec plusieurs procédés de nitruration [4].

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

1.2 Paramètres fondamentaux de la nitruration gazeuse

On dénombre trois paramètres fondamentaux qui sont :

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

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



La réaction de dissociation de l'ammoniac pour donner l'azote atomique est donnée par :



Il est défini comme étant le pourcentage de gaz NH₃ présent dans l'atmosphère à la sortie du four et se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$\tau_N = \text{Volume de NH}_3 \text{ non dissocié} / \text{Volume total des gaz usés} \quad (1.4)$$

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

1. 2.1 Potentiel nitrurant et taux de dissociation :

Nous supposons que le mélange gazeux introduit initialement dans le four contient le gaz ammoniac NH₃ : $x_{NH_3}^0$ et que l'atmosphère du four est constituée essentiellement par NH₃, H₂ et N₂, et que la dissociation thermique de l'ammoniac reste négligeable selon la réaction donnée par l'équation (1.3) et soit α la fraction molaire du gaz ammoniac transformée en (N₂+H₂). En partant de la relation donnant la définition du potentiel nitrurant, on parvient à l'équation suivante :

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

où P_{tot} étant la pression totale. Si nous introduisons une mole de NH₃ ($x_{NH_3}^0 = 1$) dans le four et $P_{tot} = 1 \text{ atm}$, cette dernière équation s'écrit donc :

$$K_N = \frac{(1 - \alpha)(1 + \alpha)^{0.5}}{(\frac{3}{2} \alpha)^{1.5}} \quad (1.6)$$

avec

$$\alpha = \frac{(1 - \tau_N)}{(1 + \tau_N)} \quad (1.7)$$

Après substitution de l'équation (1.7) dans (1.6), nous aboutissons à l'équation (1.8):

$$K_N = \frac{\tau_N}{(\frac{3}{4} (1 - \tau_N))^{3/2}} \cdot \text{atm}^{-1/2} \quad (1.8)$$

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

D'après la figure 1.1, nous remarquons que, plus le taux de dissociation est grand, plus le potentiel nitrurant est élevé. Généralement, les taux de dissociation sont compris entre 20 et 70% [3]. Pour réaliser dans le temps le plus court, la profondeur de nitruration souhaitée, il faut optimiser ces trois paramètres.

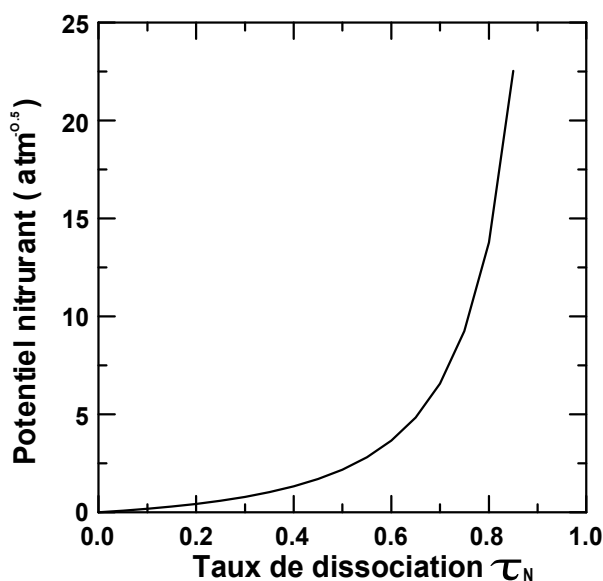


Fig. 1.1 Evolution du potentiel nitrurant en fonction du taux de dissociation de l'ammoniac d'après l'équation (1.8).

La figure 1.2 représente le diagramme de Lehrer actualisé par Maldzinski [5] qui donne l'évolution du potentiel nitrurant en fonction de l'inverse de la température. Ce dernier diagramme a été construit en considérant l'équilibre thermodynamique entre le fer et le mélange gazeux $\text{NH}_3\text{-H}_2$. Sur la base de ce diagramme, il est possible d'obtenir soit l'apparition d'une couche biphasée ($\epsilon+\gamma'$) ou monophasée (γ') en ajustant la valeur du potentiel nitrurant en relation avec le domaine d'existence de ces phases.

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

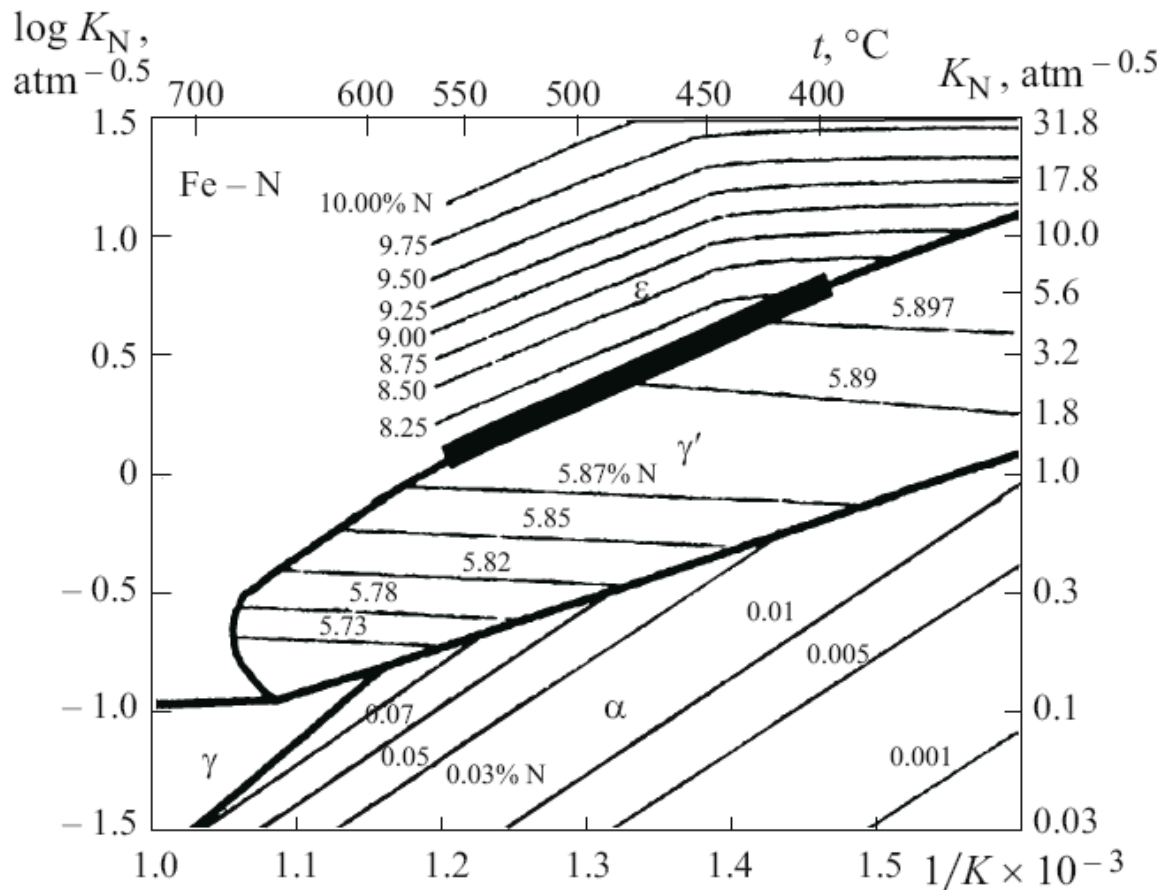


Fig. 1.2 Diagramme d'équilibre actualisé de Lehrer (potentiel nitrurant-inverse de la température) [5]

1.3 Diagrammes d'équilibre de phases:

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

1.3.1 Diagramme d'équilibre binaire Fe-N:

Dans le cas de la nitruration du fer pur, les phases qui apparaissent sont celles du diagramme d'équilibre Fe-N représenté par la figure 1.3.

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

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

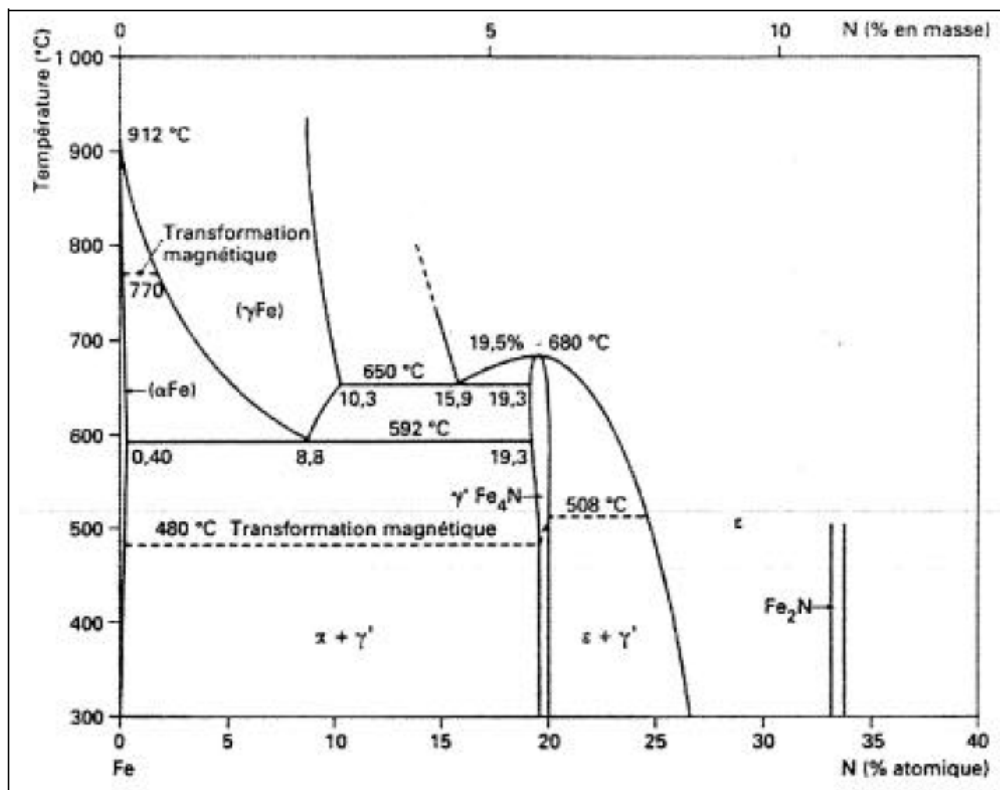


Fig. 1.3 Diagramme d'équilibre binaire Fe-N [1].

Phases	Structure cristalline	Paramètres cristallins à 20°C (nm)	Teneurs (%N en poids)
α ou ferrite à l'azote	c.c	0,2866 0,28648 (0,11 % N)	0,10% à 590°C 0,003% à 200°C
γ	c.f.c	0,361 (1,42 %N) 0,365 (2,76 % N)	- -
γ' (Fe ₄ N)	c.f.c	0,37988+ 42,92.10 ⁻⁴ . (%N- 5,9)	max. 5,75% à T<590°C min. 5,3% à T=500°C
ε (Fe ₂₋₃ N)	h.c	a=0,442; c=0,437 a=0,441; c=0,448	7,25% 10,75%

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

1.3.2 Diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C:

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

La figure 1.4 représente une portion d'une coupe isotherme (zone riche en fer) à 580°C du diagramme ternaire Fe-N-C dont quelques constatations peuvent être faites sur cette coupe.

La solubilité de l'azote est quasiment nulle dans la cémentite Fe_3C . Le carbone est de même très peu soluble dans le nitrure γ' , sa solubilité maximale restant inférieure à 0,20 % en poids.

Le nitrure ε possède un très large domaine d'existence. A la température de 580°C, la limite de solubilité du carbone est de 3,70 % en poids, celui-ci venant occuper, dans la structure, les sites octaédriques laissés vacants par l'azote. On a alors une phase carbonitride ε de formule chimique $\text{Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$.

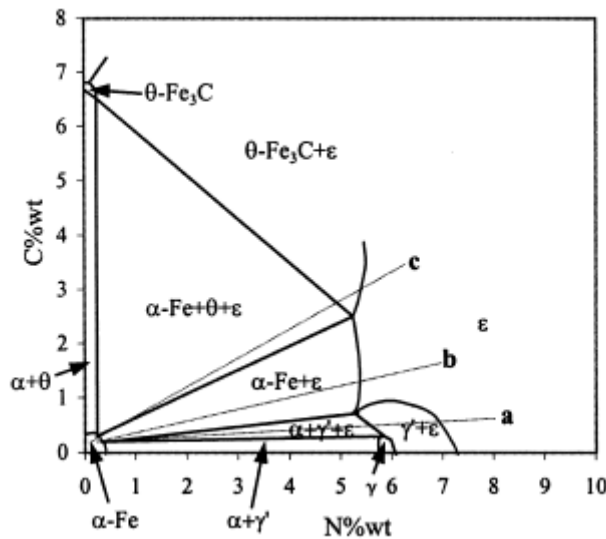


Fig. 1.4 Coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-N-C à $T=580^\circ\text{C}$ d'après T. Bell [6].

1.4 Phénomène de diffusion à l'état solide:

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

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

1.4.1 Diffusion dans les aciers:

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

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

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

Arbitrairement choisie entre celle du cœur et celle de la couche superficielle [7], ceci n'est qu'une approximation, il faudrait en fait déterminer la fraction massique d'azote en fonction de la profondeur pour connaître l'étendue de la zone affectée par la nitruration. Mais l'analyse des profils d'azote est difficile à réaliser, c'est pour cela dans la pratique on utilise des essais de microdureté.

1.4.2 Mécanisme de la diffusion de l'azote :

D'après H. De Leiris [8], lors de la nitruration gazeuse, le gaz ammoniac se dissocie pour donner de l'hydrogène et de l'azote atomique (figure 1.5) selon la réaction chimique (1.1) donnée précédemment.

L'azote possède un rayon atomique plus faible que celui du carbone (tableau 1.4) et c'est un élément d'insertion qui diffuse plus aisément dans la matrice ferritique. Il peut alors se combiner avec les atomes de fer pour former les nitrures, par exemple Fe_4N . La présence de Fe_4N entraîne un durcissement structural. Mais, dans la pratique, pour les aciers courants, celui-ci s'accompagne en général d'une grande fragilité.

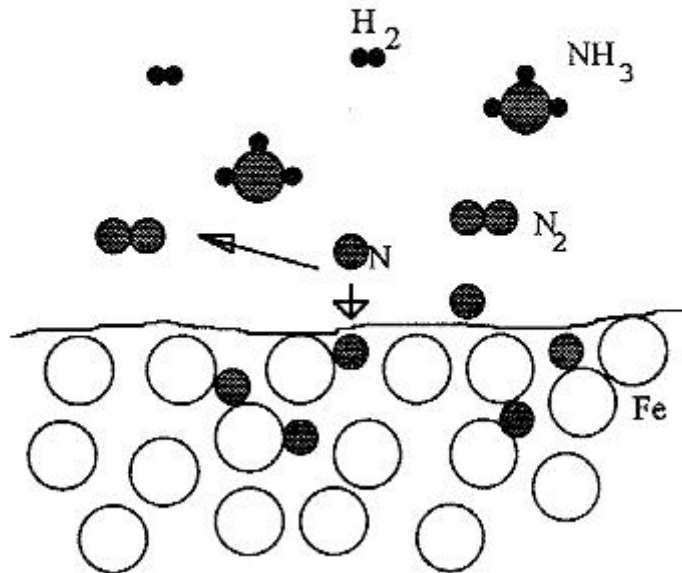
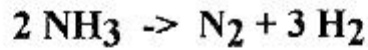


Fig. 1.5 Réaction de décomposition du gaz ammoniac à la surface du matériau.

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

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

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

- Deuxièmement, par modification du gradient de concentration lié à la fixation sélective de l'azote. Le gradient de concentration entre l'atmosphère et la pièce va donc tendre à s'estomper, entraînant par la même un ralentissement de la diffusion. On emploie parfois à ce propos le terme de barrière de diffusion.

Élément	Rayon atomique (nm)	r/r_{Fe}
$\alpha - Fe$	0,128	1
C	0,077	0,60
N	0,072	0,57

Tableau 1.4 Rayons atomiques de l'azote et du carbone par rapport au fer.

1.5 Propriétés de la couche nitrurée:

La couche nitrurée est la réunion de deux couches ($\epsilon+\gamma'$) et la couche de diffusion (Fig.1.6). Son épaisseur est inférieure à celle obtenue en cémentation pour des temps de traitement équivalents, on peut aller jusqu'à des profondeurs de 1 mm suivant le traitement et la nuance utilisée. On parle alors de nitruration « profonde » par opposition à la nitruration « standard » ou classique qui s'applique pour l'obtention des profondeurs de l'ordre de 0,5 mm.

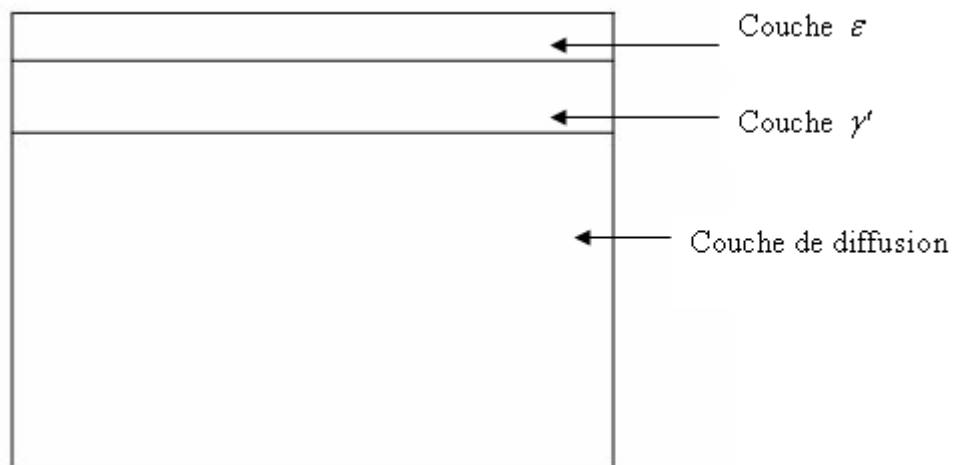


Fig. 1.6 Schéma synoptique d'une couche nitrurée.

On caractérise la couche nitrurée par deux éléments:

- La dureté maximale.
- La profondeur durcie.

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

1.5.1 La couche de combinaison:

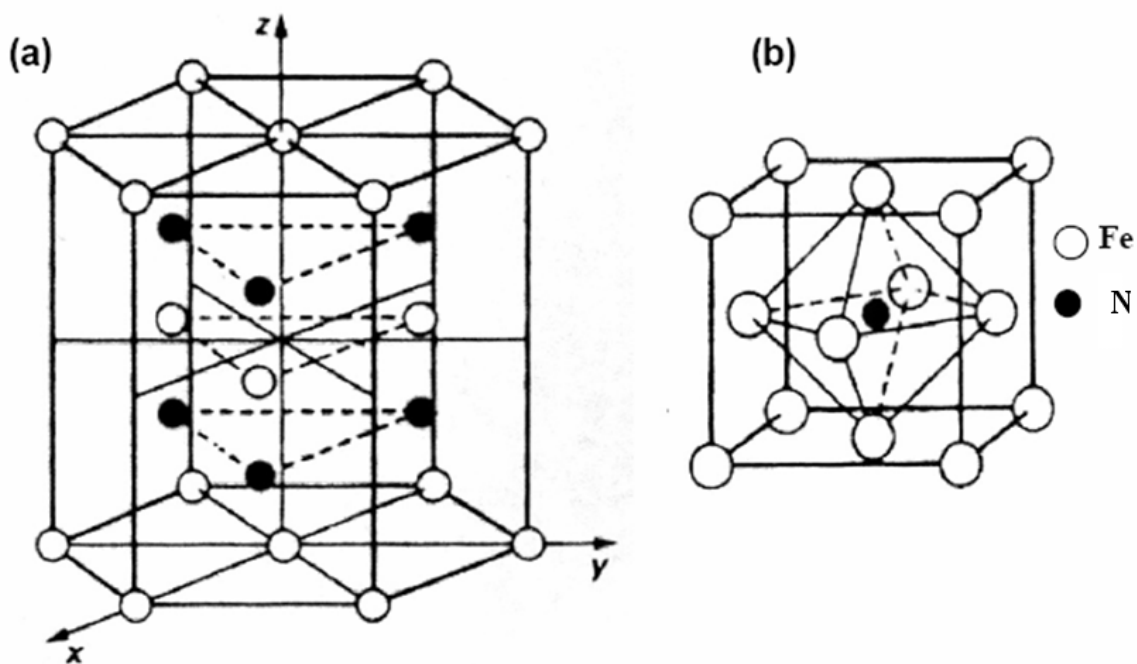


Fig. 1.7 Structures cristallographiques, (a) ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$, (b) γ' - Fe_4N .

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

- Nitride de fer ϵ de structure hexagonale compacte (H.C.), la teneur de l'azote en insertion varie de 8 à 11% en poids (figure 1.7 (a)).
- Nitride de fer γ' de structure cubique à faces centrées (C.F.C.), l'azote est en insertion dans le site octaédrique au centre de la maille élémentaire. La teneur moyenne de l'azote dans ce nitride est de 6 % en poids (figure 1.7 (b)).

1.5.2 La couche de diffusion:

Suivant les conditions de traitement (temps et température) et la nature de l'alliage, la couche de diffusion peut varier de quelques dizaines de micromètres à un millimètre. Elle est constituée d'une solution solide d'insertion d'azote dans le fer et de nitrures ou de carbonitrures d'éléments d'alliage.

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

En l'absence d'éléments d'alliage, la proportion d'azote en solution solide d'insertion est faible. Au contraire si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des fins précipités de nitrures d'éléments alliés dans la zone de diffusion, qui peuvent conduire à un enrichissement en azote plus important. La cinétique de formation de la couche de diffusion dépend de l'affinité du constituant métallique pour l'azote, de la facilité de germination et croissance du précipité, des capacités diffusionnelles et de l'apport de l'azote. Ainsi, Lightfoot et al. [9] ont défini trois types d'interaction entre les éléments d'alliage et l'azote (figure 1.8).

Les interactions fortes

Elles conduisent à l'obtention d'une couche de diffusion de dureté uniforme qui progresse vers le cœur de l'échantillon. C'est le cas des alliages binaires Fe-Cr à 5%, Fe-V et Fe-Ti. Il suffit, dans ces deux derniers cas, d'une faible teneur en éléments d'alliage pour provoquer une précipitation de TiN et VN.

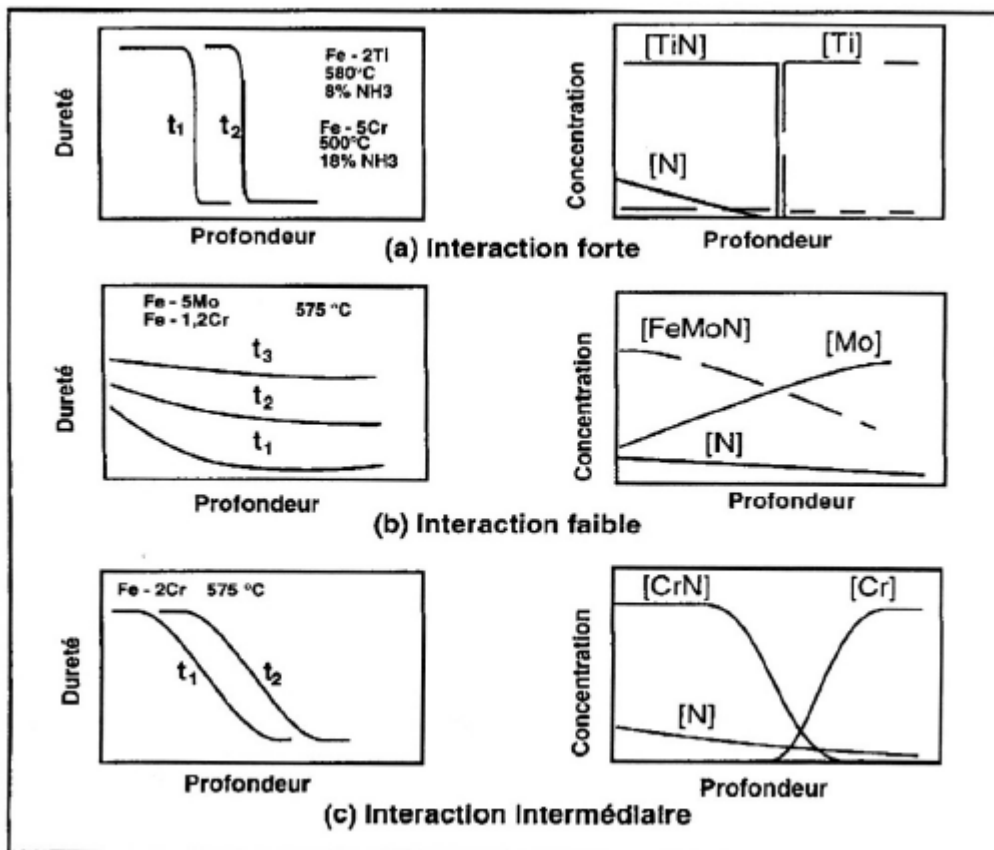


Fig. 1.8 Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté d'après Lighfoot et al. [9].

Les interactions faibles

Quand les interactions entre l'azote et l'espèce alliée sont faibles (cas de N et Mo), il faut une forte sursaturation de l'azote et ou une forte teneur en éléments d'alliage pour faire apparaître les premiers germes de nitrures. Le profil de concentration est très étalé.

Les interactions moyennes

Certains alliages peuvent présenter une situation intermédiaire entre les situations décrites précédemment. Dans ce cas, le durcissement est alors conditionné par la teneur en éléments d'alliage. C'est notamment le cas des alliages binaires Fe-Cr, qui présentent une réponse à la nitruration caractéristique d'une interaction moyenne pour des teneurs en chrome comprises entre 1 et 3 %Cr en poids.

La microdureté, qui caractérise rapidement le traitement de nitruration, étant fortement dépendante de la microstructure de la couche nitrurée et surtout de la nature des précipités formés et de l'interaction azote-éléments d'addition. Les éléments d'addition présents dans l'acier ainsi que les paramètres du traitement : (temps, température et taux de dissociation ou potentiel nitrurant) vont donc avoir une influence sur les profils de microdureté obtenus après nitruration (figure 1.9).

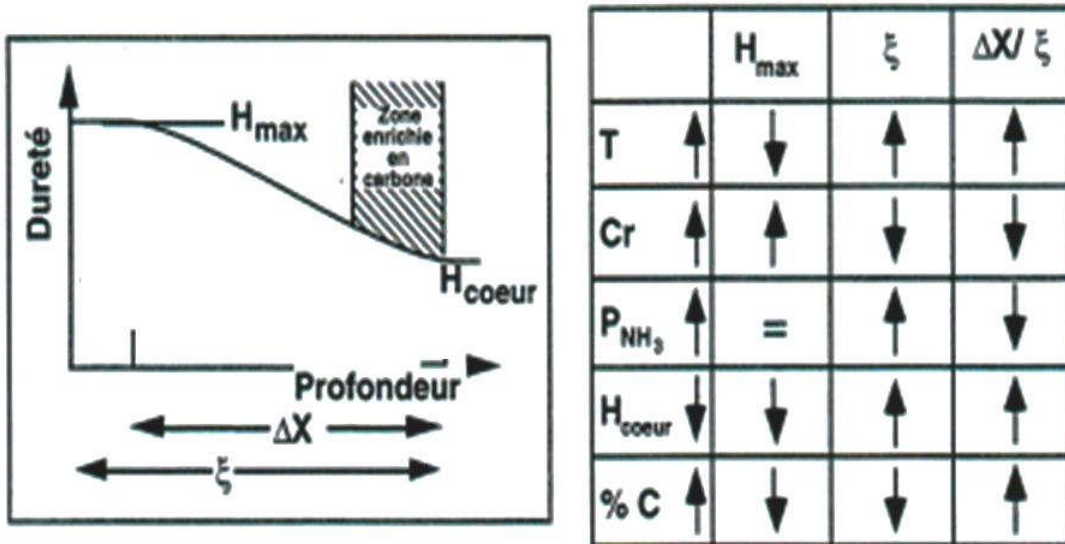


Fig. 1.9 Influence des paramètres de traitement sur les caractéristiques des couches nitrurées d'après Lighfoot et al. [9].

1.6 Phénomène de précipitation:

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

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

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

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \quad (1.9)$$

ΔH est la chaleur de formation du précipité et ΔS représente son entropie de formation. Cette dernière grandeur thermodynamique ne varie pas beaucoup avec la température et à une valeur à peu près identique pour les phases étudiées. L'enthalpie de formation peut être, dans ce cas, un élément de comparaison. Le tableau 1.5 donne des enthalpies de formation, la structure cristallographique et les paramètres cristallins des différents précipités rencontrés.

Les nitrures de structure cubiques à faces centrées précipitent sous forme de particules cohérentes avec la matrice [10,11], alors que les nitrures de structure hexagonale germent et croissent sur les défauts tels que les joints de grains, les lacunes, etc ...

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

Le durcissement est essentiellement provoqué par la précipitation des nitrures de type

cubique à faces centrées et dépend de la fraction volumique d'éléments d'alliage dans la matrice.

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

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

Tableau 1.5 Données thermodynamiques et cristallographiques relatives à certains nitrures d'après Barrallier [4] et Cisneros [12].

1.7 Contraintes résiduelles de nitruration:

L'effet durcissant du traitement de nitruration est complété par l'apparition des contraintes résiduelles généralement de compression. La diffusion de l'azote dans la ferrite provoque un changement de son volume massique et la formation des nitrures ou carbonitrures métalliques (cas des aciers alliés) ayant des volumes massiques différents de celui de la ferrite. L'établissement d'un champ résiduel de contraintes se fait dans toute la couche de diffusion puisque la concentration en azote varie progressivement de la surface vers le cœur de la pièce.

La figure 1.10 montre l'évolution des contraintes résiduelles en fonction de la profondeur sur deux aciers (24CrMo13 et C42), d'après la norme Européenne (**Euronorm**). Ces contraintes sont de nature compressive en proche surface.

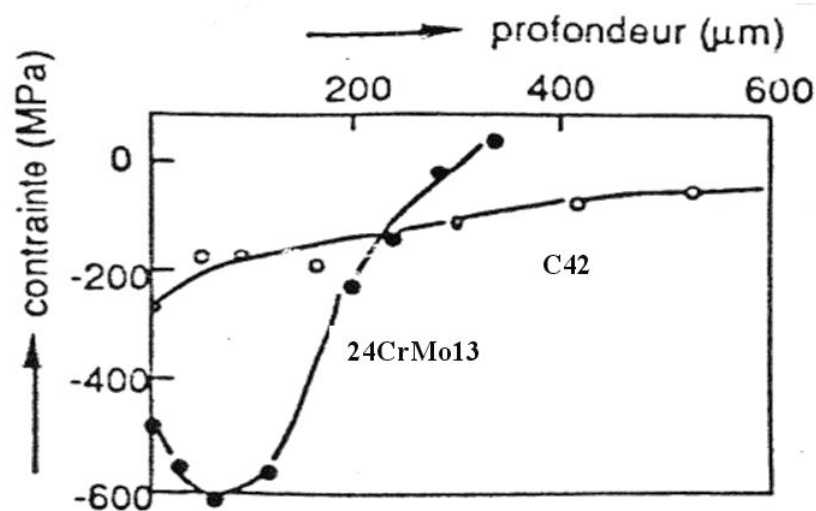


Fig. 1.10 Evolution des contraintes résiduelles de nitruration en fonction de la profondeur d'après Delhez et al. [13].

Deuxième Chapitre

MODELE ET CINETIQUE DE DIFFUSION DE L'AZOTE

2.1 Introduction :

Les propriétés mécaniques et tribologiques des couches superficielles peuvent être améliorées par l'application d'un traitement thermochimique qui est la nitruration gazeuse.

Elle permet de modifier la chimie de la surface des alliages ferreux (aciers) et le fer en formant des phases nitrures qui apportent de nouvelles caractéristiques.

L'amélioration des propriétés de surface du matériau traité, est sensiblement conditionnée par les configurations microstructurales obtenues. Il faut chercher un bon compromis entre une ductilité à cœur du matériau et des propriétés en surface (grande dureté, faible coefficient de frottement et une bonne résistance à la corrosion).

Le contrôle de ces configurations microstructurales passe par une mise au point de modèles physiques décrivant la cinétique de croissance des couches nitrurées. Un bon ajustement des paramètres de nitruration permet donc de contrôler le type de microstructure recherchée en nitruration. Quelques récents modèles de diffusion appliqués au fer nitruré [14, 15,16] ont été présentés dans la littérature dans le but d'étudier la cinétique de diffusion de l'azote au cours de la nitruration.

L'approche du phénomène de diffusion présentée, dans ce chapitre, est basée sur les deux lois de Fick [17]. Ainsi un programme informatique a été mis au point en vue d'étudier la cinétique de diffusion de l'azote à travers la couche nitrurée en fonction des trois paramètres : (temps, température et concentration en surface de l'azote). Ce dernier paramètre est directement contrôlé par le potentiel nitrurant.

2.2 Formation des nitrures de fer :

Suivant le diagramme d'équilibre métastable Fe-N [1], seulement les nitrures ϵ et γ' peuvent se former aux températures usuelles de nitruration. La surface nitrurée peut être subdivisée en deux couches, une couche de combinaison contenant les nitrures ϵ et γ' suivie d'une couche de diffusion où l'azote se trouve dissout pour constituer la nitroferrite (solution solide du fer α sursaturée en azote).

La zone de diffusion est responsable de l'amélioration de la tenue à la fatigue alors que la couche de combinaison possède des propriétés anti-usure et anti-corrosion [18].

La formation de la couche de combinaison se produit après un certain temps d'incubation dû à l'effet compétitif de la dissociation de l'ammoniac et l'élimination de l'azote à partir de la surface [19]. La formation des phases nitrures se produit de manière séquentielle.

Il y a d'abord sursaturation de la ferrite par de l'azote. Quand la solubilité de l'azote est atteinte dans la ferrite, il y a apparition de la phase γ' . Aussitôt que la solubilité de l'azote est dépassée dans la phase γ' , il y a formation de la phase ϵ qui présente un domaine de composition très vaste.

Par la suite, la croissance des couches de combinaison et de diffusion se poursuit de manière continue par la diffusion de l'azote à travers la couche nitrurée. La couche de combinaison est souvent poreuse et la formation des pores est attribuée à la recombinaison de l'azote atomique sous forme moléculaire en proche surface. A la température de nitruration et pour des durées de nitruration plus prolongées, il y a coalescence des pores individuels qui conduit à la création de canaux qui communiquent entre l'atmosphère nitrurante et la couche de combinaison.

2.3 Présentation du modèle de diffusion appliqué au fer pur:

Le système étudié dans notre cas, est le système binaire Fe-N. Le substrat est en fer pur dans lequel diffuse de l'azote à l'état atomique à pression et température constantes.

A partir de la surface à nitrurer, il se forme une succession de couches de moins en moins riches en azote atomique (ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N et Fe- α) dont les épaisseurs sont fonction du temps du traitement. La diffusion ne pouvant se produire qu'en domaine monophasé pour une température et une pression fixées. En régime transitoire, la deuxième loi de Fick, s'écrit donc :

$$\frac{\partial C_N^i}{\partial t} = D_N^i \frac{\partial^2 C_N^i(x, t)}{\partial x^2} \quad (2.1)$$

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

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

Suivant la valeur du potentiel nitrurant choisi, on peut distinguer trois configurations microstructurales qui sont : (une solution solide du fer sursaturée en azote qu'on appelle nitroferrite, et une couche de combinaison monophasée γ' ou biphasée ($\varepsilon + \gamma'$) en croissance sur un substrat en fer pur).

a) Diffusion de l'azote dans le fer α (cas de la non formation des nitrures de fer)

Quand la teneur en azote est inférieure ou égale à sa limite de solubilité maximale dans le fer α (figure 2.1), il y a absence de nitrures de fer. Le profil de concentration en azote peut être décrit par la deuxième loi de Fick donnée par l'équation (2.2)

$$C_N^\alpha(x, t) = C_N^{S/\alpha} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_N^\alpha \cdot t}}\right) \quad (2.2)$$

Avec

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_N^\alpha \cdot t}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_{\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D_N^\alpha \cdot t}}}^{\infty} e^{-u^2} du$$

où $C_N^{S/\alpha}$ est la solubilité de l'azote dans le fer α qui dépend de la température et du potentiel nitrurant.

La variable « t » est le temps de nitruration et « erfc » étant la fonction erreur complémentaire. D_N^α représente le coefficient de diffusion de l'azote dans le fer α et il ne dépend que de la température suivant une loi de type Arrhenius donnée par :

$$D_N^\alpha = 6,6710^{-7} \exp\left(-\frac{77900}{8,32 \cdot T}\right) \text{ m}^2/\text{s}$$

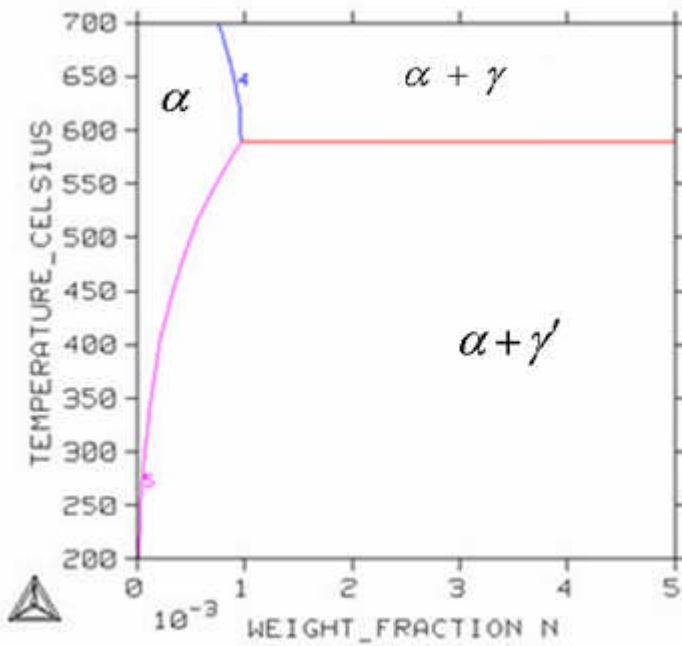


Fig.2.1 Portion du diagramme d'équilibre Fe-N (coté riche en fer) calculé par le logiciel Thermocalc Version P γ [20].

A partir de l'équation (2.2), on peut estimer l'épaisseur de la zone de diffusion de la phase α correspondant à une concentration nulle d'azote :

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^\alpha \cdot t}}\right) = 0 \Rightarrow \frac{x}{2\sqrt{D_N^\alpha \cdot t}} = 2,87 \quad (2.3)$$

La constante cinétique de la phase α est donc égale à : $b_\alpha = 5,74 \cdot \sqrt{D_N^\alpha}$

Il est à remarquer que cette constante ne dépend que de la température.

b) Cas de la formation du nitrure γ' sur la surface du fer pur.

La formation de la phase γ' est possible quand la solubilité de l'azote dans le fer α est dépassée pour une température inférieure à la température du palier eutectoïde 592°C du diagramme d'équilibre Fe-N (figure 1.1).

La figure 2.2 donne une représentation schématique du profil de concentration de l'azote dans le cas de la croissance de la monocouche γ' sur un substrat en fer pur.

Les concentrations d'équilibre à l'interface ($\gamma' / \text{Fe} - \alpha$) qui sont à déterminer à une température donnée, soit à partir de la lecture sur le diagramme binaire Fe-N de l'intersection de l'horizontale de la température avec les lignes de solubilité des phases considérées, ou bien par calcul thermodynamique à partir de la théorie des isothermes d'absorption qui sera détaillée par la suite.

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

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

$C_N^{\gamma'}(0,t) = C_N^{S/\gamma'}$, avec $C_N^{S/\gamma'}$: concentration superficielle de l'azote en surface.

A l'interface (γ' / α) et pour $x=\lambda_{\gamma'\alpha}$: $C_N^{\gamma'}(\lambda_{\gamma'\alpha}, t) = C_N^{\gamma'/\alpha}$, $C_N^{\alpha}(\lambda_{\gamma'\alpha}, t) = C_N^{\alpha/\gamma'}$

Pour $x \rightarrow \infty$: $C_N^{\alpha}(x, t) = 0$.

Dans le cas d'un mécanisme gouverné par la diffusion, la croissance de la couche γ' est de nature parabolique, on peut alors écrire:

$$\lambda_{\gamma'\alpha} = b_{\gamma'\alpha} \sqrt{t} \quad (2.4)$$

où $b_{\gamma'\alpha}$ est la constante cinétique relative à l'interface (γ' / α) et $\lambda_{\gamma'\alpha}$ étant l'épaisseur de la couche γ' .

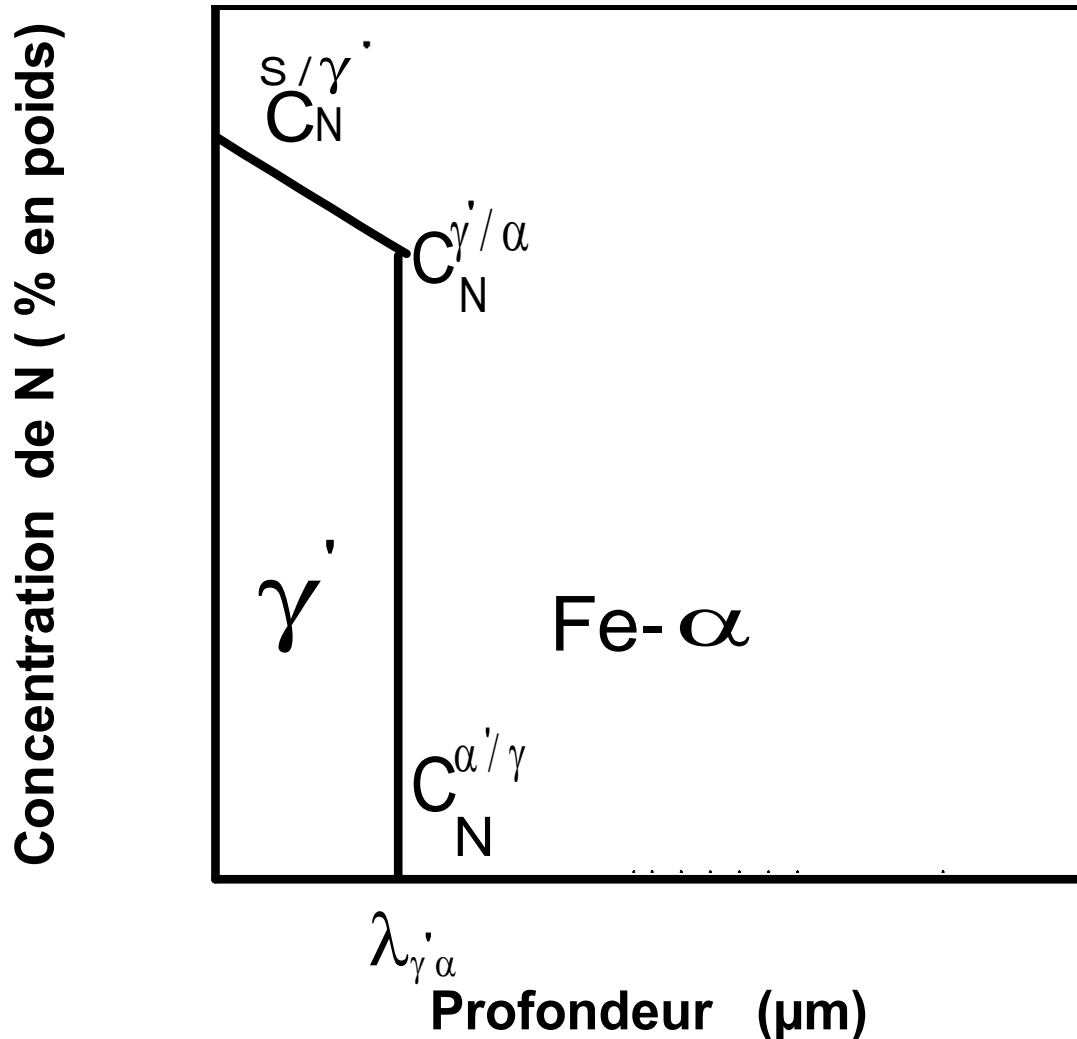


Fig. 2.2 Représentation schématique du profil de diffusion de l'azote dans le cas de la configuration microstructurale (γ' + Fe- α) du fer pur nitruré.

Avec ces conditions aux limites, les profils de concentration d'azote dans les phases γ' et α s'expriment comme suit [21] :

$$C_N^{\gamma'}(x, t) = C_N^{S/\gamma'} + (C_N^{\gamma'/\alpha} - C_N^{S/\gamma'}) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'\alpha}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}t}}\right)} \quad 0 \leq x \leq \lambda_{\gamma\alpha} \quad (2.5)$$

$$C_N^{\alpha}(x, t) = C_N^{\alpha/\gamma'} \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\alpha}t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{b_{\gamma'\alpha}}{2\sqrt{D_N^{\alpha}t}}\right)} \quad \lambda_{\gamma'\alpha} \leq x \leq \infty. \quad (2.6)$$

De plus, la quantité d'azote qui diffuse à travers l'interface des phases (γ'/α), durant un temps infinitésimal, dt , est égale à la différence des flux massiques de diffusion arrivant et quittant cette interface :

Interface γ'/α :

$$W_{\gamma'\alpha} \cdot \frac{d\lambda_{\gamma'\alpha}}{dt} = \left((-D_N^{\gamma'} \cdot \frac{\partial C_N^{\gamma'}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\gamma'\alpha}} - (-D_N^{\alpha} \cdot \frac{\partial C_N^{\alpha}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\gamma'\alpha}} \right) \quad (2.7)$$

Avec $W_{\gamma'\alpha} = (C_N^{S/\gamma'} + C_N^{\gamma'/\alpha})/2 - C_N^{\alpha/\gamma'}$

L'équation différentielle non linéaire représentée par (2.7) doit être résolue numériquement en vue d'évaluer la constante cinétique $b_{\gamma'\alpha}$.

c) Cas de la formation des nitrures γ' et ε sur un substrat en fer pur.

Si la concentration d'azote dépasse la limite de solubilité maximale de l'azote dans la phase γ' , il y a formation du nitrure ε . Pour étudier la cinétique de croissance des deux couches ε et γ' , il suffit de résoudre les équations de Fick en tenant compte des conditions initiales et limites suivantes :

Conditions initiales: à $t=0$: pour $x > 0$, $C_N^{\alpha}(x,t) = 0$.

Conditions aux limites (aux interfaces) : à la surface extérieure (pour $x=0$), $C_N^{\varepsilon}(x,t) = C_N^{S/\varepsilon}$; avec $C_N^{S/\varepsilon}$: concentration superficielle de l'azote.

A l'interface (ε/γ') et pour $x=\lambda_{\varepsilon\gamma'}$: $C_N^{\varepsilon}(\lambda_{\varepsilon\gamma'},t) = C_N^{\varepsilon/\gamma'}$, $C_N^{\gamma'}(\lambda_{\varepsilon\gamma'},t) = C_N^{\gamma'/\varepsilon}$

A l'interface (γ'/α) et pour $x=\lambda_{\gamma'\alpha}$: $C_N^{\gamma'}(\lambda_{\gamma'\alpha},t) = C_N^{\gamma'/\alpha}$, $C_N^{\alpha}(\lambda_{\gamma'\alpha},t) = C_N^{\alpha/\gamma'}$

Pour $x \rightarrow \infty$: $C_N^{\alpha}(x,t) = 0$.

La figure 2.3 décrit une représentation schématique du profil de concentration d'azote pour une configuration d'une couche de combinaison de nature biphasée ($\varepsilon+\gamma'$). La concentration en surface de l'azote est fixée par le choix d'un potentiel nitrurant bien ajusté. Les concentrations d'équilibre aux deux interfaces (ε/γ') et (γ'/α) : $C_N^{\varepsilon/\gamma'}$, $C_N^{\gamma'/\varepsilon}$, $C_N^{\gamma'/\alpha}$, $C_N^{\alpha/\gamma'}$ et $C_N^{S/\varepsilon}$ sont à déterminer aussi par l'application de la théorie des isothermes d'absorption.

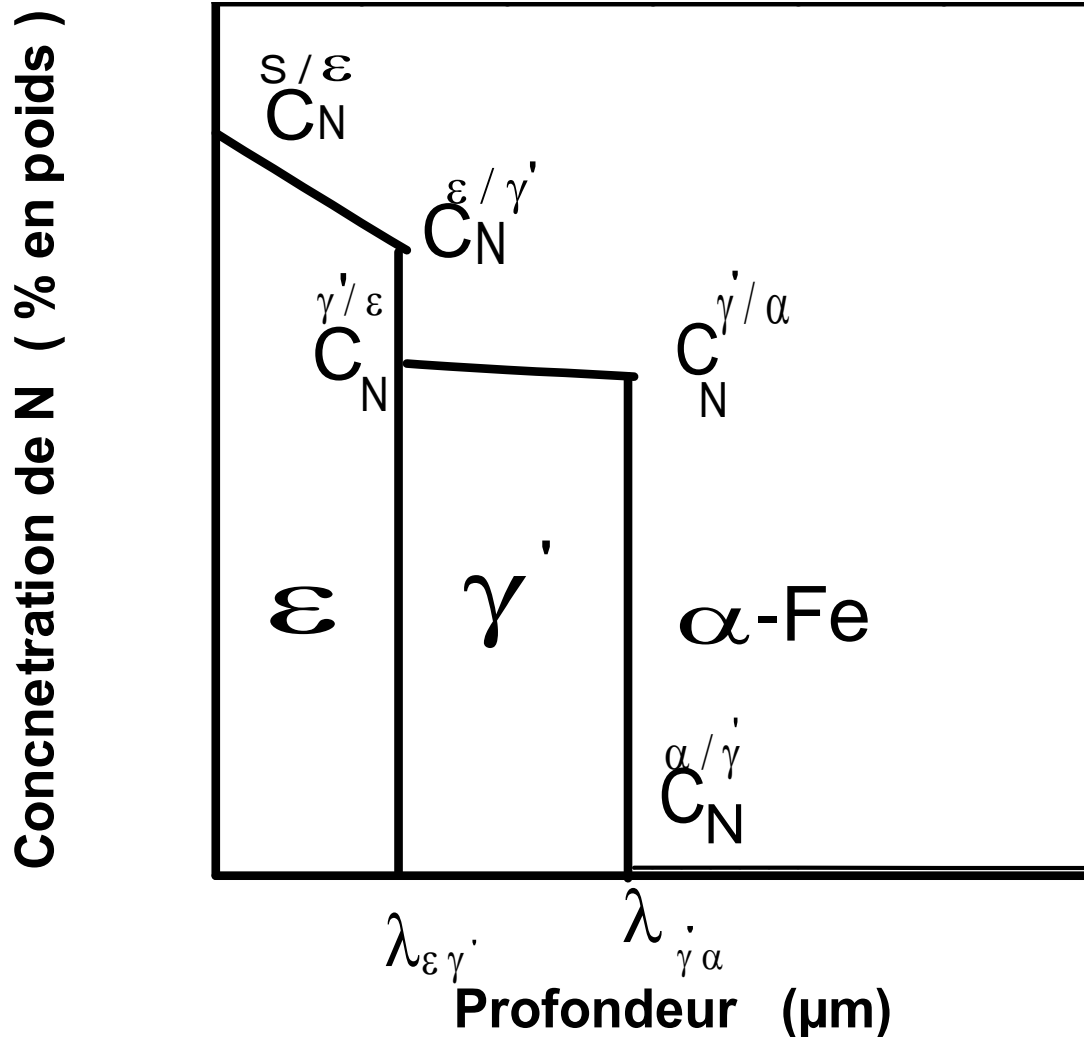


Fig. 2.3 Représentation schématique du profil de diffusion de l'azote dans le cas de la configuration microstructurale ($\epsilon+\gamma'+\alpha$) du fer pur nitruré.

La croissance de la couche de combinaison qui est biphasée obéit à une loi de type parabolique :

$$\lambda_{\epsilon\gamma'} = b_{\epsilon\gamma'} \sqrt{t}, \lambda_{\gamma'\alpha} = b_{\gamma'\alpha} \sqrt{t} \quad (2.8)$$

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

En tenant compte des ces conditions aux limites, les profils de concentration d'azote dans les phases (ϵ , γ' et α) peuvent être déduits comme suit [22]:

$$C_N^\varepsilon(x,t) = C_N^{S/\varepsilon} + (C_N^{\varepsilon/\gamma'} - C_N^{S/\varepsilon}) \cdot \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^\varepsilon t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^\varepsilon}}\right)} \quad 0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\gamma'} \quad (2.9)$$

$$C_N^{\gamma'}(x,t) = (C_N^{\gamma'/\varepsilon} - C_N^{\gamma'/\alpha}) \cdot \frac{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^{\gamma'} t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'\alpha}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right)\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\gamma'}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\gamma'\alpha}}{2\sqrt{D_N^{\gamma'}}}\right)} + C_N^{\gamma'/\alpha} \quad \lambda_{\varepsilon\gamma'} \leq x \leq \lambda_{\gamma'\alpha} \quad (2.10)$$

$$C_N^\alpha(x,t) = C_N^{\alpha/\gamma'} \cdot \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_N^\alpha t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(\frac{b_{\gamma'\alpha}}{2\sqrt{D_N^\alpha}}\right)} \quad \lambda_{\gamma'\alpha} \leq x \leq \infty. \quad (2.11)$$

La quantité d'azote atomique qui diffuse à travers les interfaces des phases (ε/γ') et (γ'/α), respectivement, durant l'élément de temps dt , est égale à la différence des flux massiques de diffusion arrivant et quittant les deux interfaces considérées :

Interface ε/γ' :

$$W_{\varepsilon} \cdot \frac{d\lambda_{\varepsilon\gamma'}}{dt} = \left((-D_N^\varepsilon \cdot \frac{\partial C_N^\varepsilon(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\varepsilon\gamma'}} - (-D_N^{\gamma'} \cdot \frac{\partial C_N^{\gamma'}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\varepsilon\gamma'}} \right) \quad (2.12)$$

$$W_{\gamma'} = (C_N^{S/\varepsilon} + C_N^{\varepsilon/\gamma'})/2 - C_N^{\gamma'/\varepsilon}$$

Interface γ'/α :

$$W_{\gamma'} \cdot \frac{d\lambda_{\gamma'\alpha}}{dt} + W_{\varepsilon\gamma'} \cdot \frac{d\lambda_{\varepsilon\gamma'}}{dt} = \left((-D_N^{\gamma'} \cdot \frac{\partial C_N^{\gamma'}(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\gamma'\alpha}} - (-D_N^\alpha \cdot \frac{\partial C_N^\alpha(x,t)}{\partial x})_{x=\lambda_{\gamma'\alpha}} \right) \quad (2.13)$$

$$W_{\gamma'} = (C_N^{\gamma'/\varepsilon} + C_N^{\gamma'/\alpha})/2 - C_N^{\alpha/\gamma'} \quad \text{et} \quad W_{\varepsilon\gamma'} = (C_N^{\gamma'/\varepsilon} - C_N^{\gamma'/\alpha})/2$$

Le système différentiel non linéaire représenté par les équations (2.12) et (2.13) doit être résolu numériquement en vue d'évaluer les deux inconnues $b_{\varepsilon\gamma'}$ et $b_{\gamma'\alpha}$.

2.4 Théorie des isothermes d'absorption de l'azote :

Cette théorie décrit bien la thermodynamique du système binaire Fe-N car elle donne des résultats en conformité avec les prévisions du diagramme expérimental Fe-N. Par exemple, les phases ε et γ' présentent des domaines de composition non nuls contrairement aux travaux de Frisk [23] ou Kunze [24] où elles sont considérées comme des phases stœchiométriques ayant des compositions fixes.

Le tableau 2.1 fournit les expressions analytiques, issues de la théorie des isothermes d'absorption d'azote, pour le calcul des compositions des frontières entre les différentes phases qui sont : $(\alpha/\alpha+\gamma')$, $(\alpha+\gamma'/\gamma')$, $(\gamma'/\varepsilon+\gamma')$ et $(\varepsilon+\gamma'/\varepsilon)$.

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

Tableau 2.1 Données utiles pour le calcul de la composition aux frontières de phases.

Dans ces équations, la variation de la composition des frontières de phases s'exprime en terme d'occupation de la fraction en site d'azote, $y_N^{(\phi)}$ ($\phi=\alpha,\gamma',\varepsilon$), dans son propre sous-réseau, en fonction de la température. $[N]$ est la fraction atomique de l'azote. $c_N^{(\phi)}$ représente la concentration d'azote donnée en mol/m³, $K_{N,o}^{(\phi)}$ étant le potentiel de référence de la phase ϕ exprimé en Pa^{-1/2} (1 Pa^{-1/2}=318,3 atm^{-1/2}), (n) est le nombre de sites d'azote par site de fer, N_{av} est le nombre d'Avogadro=6,022.10²³ atomes/mole.

Le tableau 2.2 donne les expressions mathématiques nécessaires au calcul du potentiel nitrurant de référence, $K_{N,o}^{(\phi)}$ ($\phi=\alpha,\gamma',\varepsilon$) exprimé en Pa^{-1/2}.

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

Tableau 2.2 Données nécessaires au calcul du potentiel nitrurant de référence.

Le tableau 2.3 regroupe les expressions du potentiel de nitruration aux frontières des phases, $K_{N,\kappa/\omega}$ ($\kappa,\omega= \alpha,\gamma', \varepsilon$) en fonction de l'intervalle de température.

κ/ω	T(K)	$\ln K_{N,\kappa/\omega}, \text{ en Pa}^{-1/2}$
$\alpha\text{-Fe}/\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$	573-863	$\frac{4555}{T} - 12,88$
$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}/\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-z}$	623-900	$-9,63 + \sqrt{\frac{60536}{T} - 56,85}$ ou $-\left(\frac{2150}{T}\right)^2 + \frac{18708}{T} - 21,46$

Tableau 2.3 Données utiles pour la construction du diagramme de Lehrer.

Les données du tableau 2.3 permettent de tracer le diagramme de Lehrer, suivant une échelle semi-logarithmique, qui fixe le choix du potentiel nitrurant à utiliser en vue de favoriser l'apparition ou non d'une phase nitrure au détriment d'une autre. Les données utilisées sont tirées de la référence [25]. Le tableau 2.4 englobe les équations décrivant les isothermes d'absorption des phases du système binaire Fe-N en fonction de la fraction en site d'azote, $y_N^{(\phi)}$ ($\phi=\alpha,\gamma',\varepsilon$), en relation avec le potentiel nitrurant K_N . Les données utilisées dans ce tableau sont tirées des références [26, 27,28].

Phase ϕ	$y_N^{(\phi)} \left\{ = \frac{[N]}{1-[N]} = N_{Av} \frac{V^{(\phi)}}{n} c_N^{(\phi)} \right\}$
$\alpha/ \alpha+\gamma'$	$\frac{K_N}{K_{N,o}^{(\alpha)}}$
$\alpha+\gamma'/\gamma'$	$\frac{1}{4} - \frac{1}{4} \exp\left(2,98 - \frac{7,56 \cdot 10^3}{T}\right) \cdot \left\{ \frac{K_{N,o}^{(\gamma')}}{K_N} - \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\gamma')}} \right\}$
$\gamma' / \varepsilon+\gamma'$	$\frac{1}{2} - 65,9 \cdot 10^{-3} \exp\left(-257 \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\varepsilon)}}\right) \left\{ -953 \cdot 10^{-3} \exp\left[-269 \frac{K_N}{K_{N,o}^{(\varepsilon)}}\right] \right\}$

Tableau 2.4 Expressions des isothermes d'absorption en fonction de la fraction en site de l'azote.

Le tableau 2.5 regroupe les expressions du coefficient effectif de diffusion de l'azote $< D_N^{(\phi)} >$ dans la phase ($\phi=\alpha,\gamma',\varepsilon$) ainsi que le coefficient intrinsèque de diffusion $D_N^{(\phi)*}$.

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

$$\ln(K^{(\gamma')}) = -\frac{7758}{T} + 2,978 \quad (2.14)$$

Phase ϕ	$\langle D_N^{(\phi)} \rangle$	$f^{(\phi)}$	$\ln D_N^{(\phi)*}$ ($D_N^{(\phi)*}$ cm ² /s)
α	$D_N^{(\alpha)*}$	–	$\left(-\frac{77900}{R \cdot T} - 5,0102 \right)$
γ'	$\frac{1}{(y_{N,s/\gamma'} - y_{N,\gamma'/\alpha})} \cdot f^{(\gamma')} \cdot D_N^{(\gamma')*}$	$\ln \frac{K_N}{K_{N,\alpha/\gamma'}} +$ $K^{(\gamma')} \left[\frac{K_N - K_{N,\alpha/\gamma'}}{K_{N,o}^{(\gamma')}} + \right.$ $\left. K_{N,o}^{(\gamma')} \left(\frac{1}{K_N} - \frac{1}{K_{N,\alpha/\gamma'}} \right) \right]$	$\frac{-89,9 \cdot 10^3}{R \cdot T} - 21,7$
ε	$\frac{1}{(y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)} - y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})} \cdot f^{(\varepsilon)} \cdot D_N^{(\varepsilon)*}$	$-6,18 \cdot ((y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)})^2 - (y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})^2)$ $+ 31,7 \cdot ((y_{N,s/\varepsilon}^{(\varepsilon)})^3$ $- (y_{N,\varepsilon/\gamma'}^{(\varepsilon)})^3)$	$\frac{-119 \cdot 10^3}{R \cdot T} - 16,4$

Tableau 2.5 Données numériques pour le calcul des coefficients de diffusion de l'azote dans chaque phase.

La température T est donnée en Kelvin, R est la constante universelle des gaz parfaits égale à 8,3145 J/ K.mole. Les données contenues dans ce tableau sont prises des références [26,27,28].

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

2.5 Résultats de la simulation et discussions :

La figure 2.4 traduit l'évolution de la constante cinétique de la phase α en dépendance de l'inverse de la température pour un potentiel nitrurant qui permet d'éviter la formation des nitrures de fer. Cette dépendance peut être exprimée par l'équation (2.15) obtenue par la méthode des moindres carrés. On voit bien que cette variation suit une loi de type Arrhenius. L'épaisseur de la couche α croît avec l'augmentation de la température du fait de l'activation du phénomène de diffusion de l'azote.

$$b_{\alpha} = \exp\left(-\frac{4681,49}{T} + 8,45273\right) \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0,5} \quad (2.15)$$

T étant la température exprimée en Kelvin

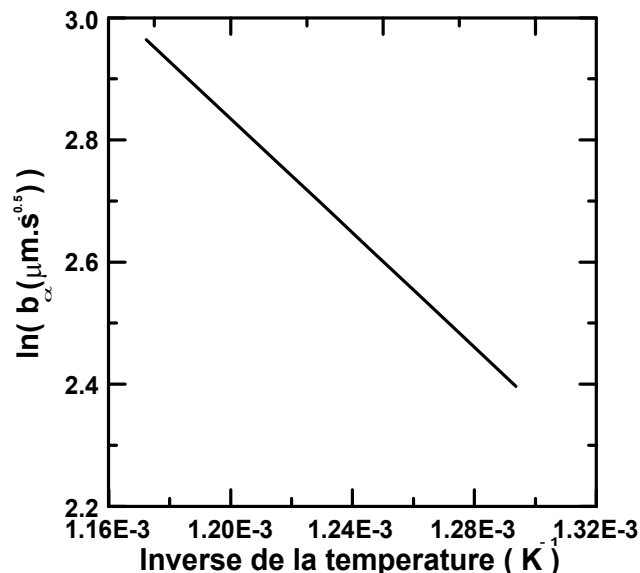


Fig.2.4 Variation de la constante cinétique de la phase α en fonction de l'inverse de la température.

La figure 2.5 donne une courbe de pénétration de l'azote en profondeur pour un temps de 1 h. La concentration en surface de l'azote qui est de 0,038 % (correspondant à $K_N=0,20 \text{ atm}^{-0.5}$) à 500°C permet de donner naissance qu'à la phase α . La vitesse de diffusion de l'azote depuis la surface vers le cœur du substrat dépend explicitement du temps et du coefficient de diffusion.

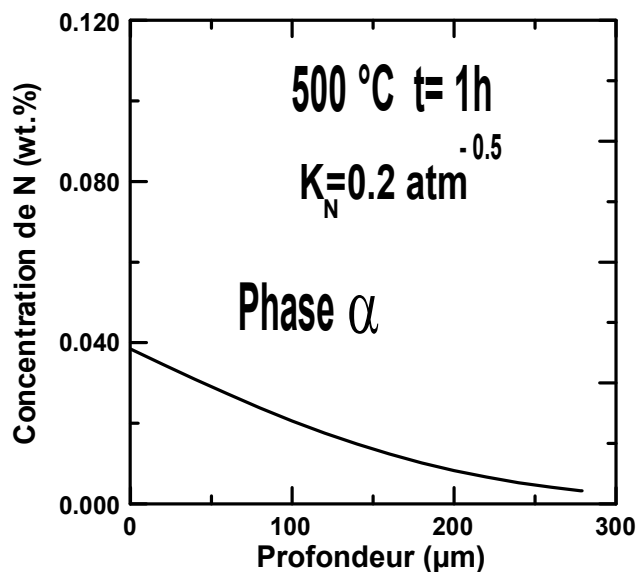


Fig.2.5 Profils de concentration d'azote dans la phase α en fonction de la distance de diffusion à la température de 500°C.

La figure 2.6 regroupe les courbes de concentrations de l'azote en fonction de la profondeur pour des temps croissants allant de 2 à 10 h. La concentration en surface de l'azote est de 0,068 % à la température de 540°C ne permet pas la formation des nitrures de fer. Il est à constater qu'une durée de 10 h donne lieu à une pénétration de l'azote plus importante en profondeur.

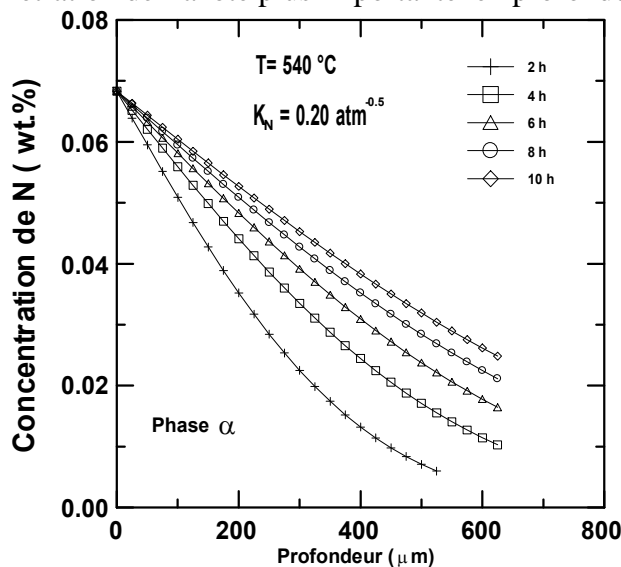


Fig.2.6 Profils de concentration d'azote dans la phase α en fonction de la distance de diffusion à la température de 540°C.

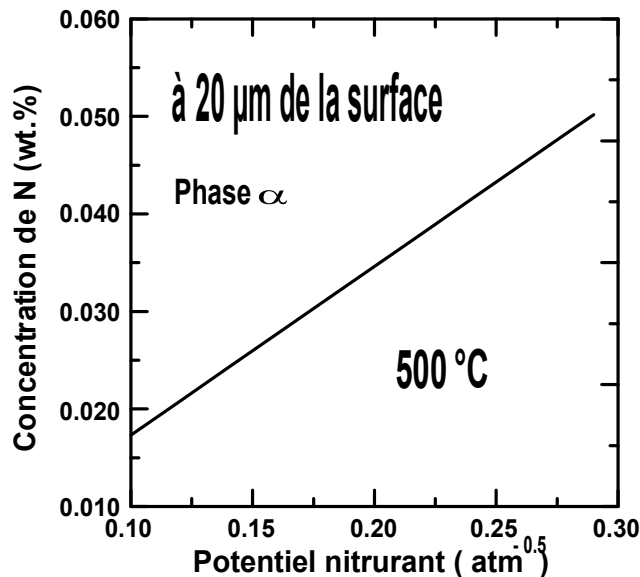


Fig.2.7 Evolution de la concentration de l'azote en fonction du potentiel nitruant à 20 μm de la surface pour une température de 500°C.

La figure 2.7 représente une corrélation de type linéaire entre la concentration d'azote à une profondeur de 20 μm de la surface et le potentiel nitruant correspondant. La solubilité de l'azote est d'autant plus importante avec l'augmentation du potentiel nitruant.

La résolution de l'équation (2.7), du transport de l'azote atomique à l'interface de la surface du substrat du fer pur, a été obtenue à l'aide de la méthode de Newton-Raphson.

La détermination de la constante de diffusion relative à l'interface (γ'/α) dépend directement des paramètres de nituration gazeuse (T , t et K_N) et elle requiert un couplage entre les données thermodynamique et cinétique. Le choix du potentiel nitruant est déterminant pour favoriser une configuration microstructurale au détriment d'une autre au moyen du diagramme expérimental de Lehrer actualisé par Maldzinski [5].

La figure 2.8 donne le domaine de stabilité des phases α , γ' et ε en dépendance de la température et du potentiel nitruant. Ce diagramme de stabilité des phases a été calculé au moyen de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote. Par exemple, si on veut obtenir à 843K (570°C) une couche nitruée formée uniquement de la phase γ' , la valeur du potentiel correspondante doit être comprise entre deux limites 0,18 et 1 $\text{atm}^{-0.5}$.

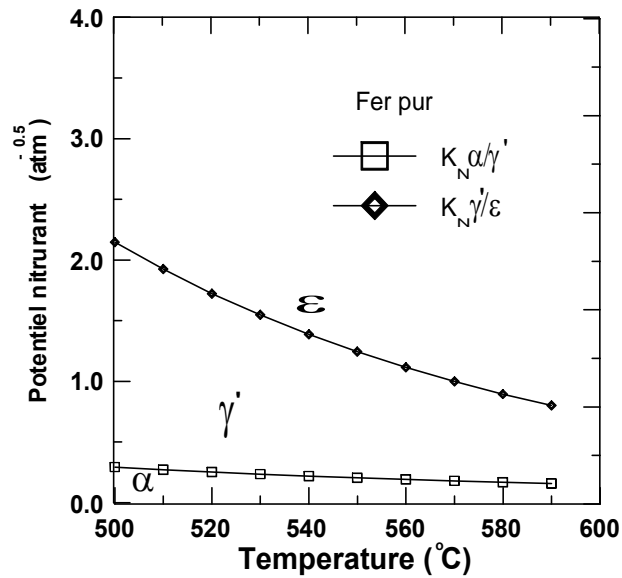


Fig.2.8 Diagramme de stabilité des phases calculé au moyen de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote.

La figure 2.9 décrit l'évolution du coefficient de diffusion de l'azote dans la phase γ' en fonction du potentiel nitrurant à 823K. La mobilité de l'azote dans cette dernière phase étant activée en faisant augmenter le potentiel nitrurant.

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

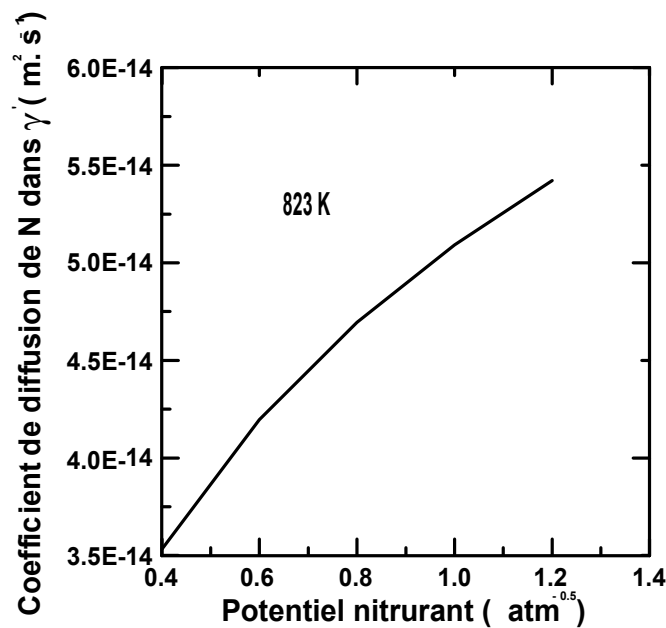


Fig.2.9 Variation du coefficient de diffusion de l'azote dans la phase γ' en fonction du potentiel nitrurant à 823K.

La figure 2.10 permet de suivre la variation de la constante cinétique au niveau de l'interface (γ'/α) en dépendance du potentiel nitrurant pour une température de 823 K. La cinétique de croissance de la couche γ' croît avec le potentiel nitrurant.

Au début, la matrice étant saturée par l'élément azote. Lorsque la solubilité maximale de cet élément est atteinte dans la ferrite, il y apparition de la couche formée par le nitrure γ' .

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

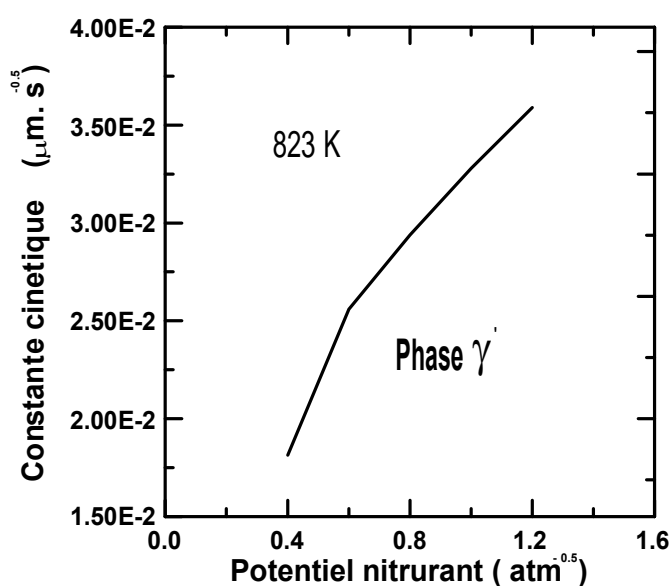


Fig.2.10 Evolution de la constante cinétique en dépendance du potentiel nitrurant.

La figure 2.11 représente l'évolution de la constante cinétique en fonction de la température pour un potentiel nitrurant de 0,8 atm^{-0.5}. Cette variation peut être décrite par la relation (2.16) en utilisant la méthode des moindres carrés avec un coefficient de corrélation égal à 0,996. Il est à remarquer que la valeur du potentiel imposée est comprise dans le domaine d'existence de la phase γ' .

$$b_{\gamma\alpha} = 0.0002368.T - 0.166204 \text{ (}\mu\text{m.s}^{-0.5}\text{)} \quad (2.16)$$

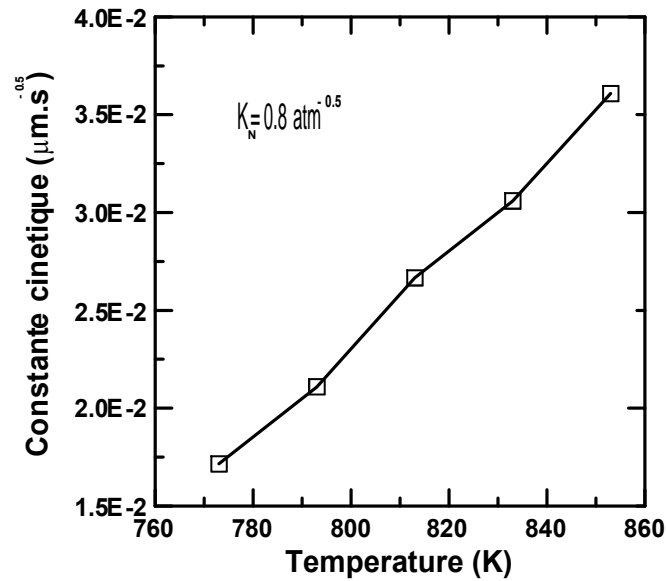


Fig.2.11 Evolution de la constante cinétique en fonction de la température pour un potentiel de $0,8 \text{ atm}^{-0.5}$.

La figure 2.12 donne la variation de l'épaisseur de la couche γ' en dépendance de la racine carrée du temps pour un potentiel nitrurant égal à $0,8 \text{ atm}^{-0.5}$ et pour $T= 823 \text{ K}$. D'après la courbe obtenue, le régime de croissance de la couche γ' est de nature parabolique. Le temps permet d'augmenter la cinétique de croissance de celle-ci.

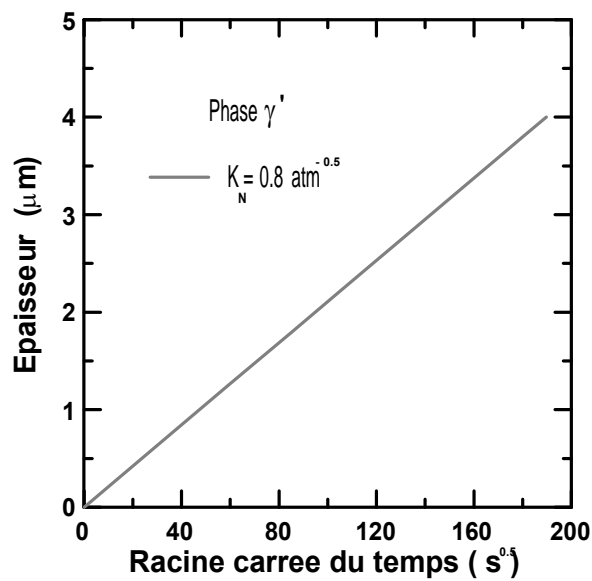


Fig.2.12 Evolution de l'épaisseur de la couche γ' en fonction de la racine carrée du temps.

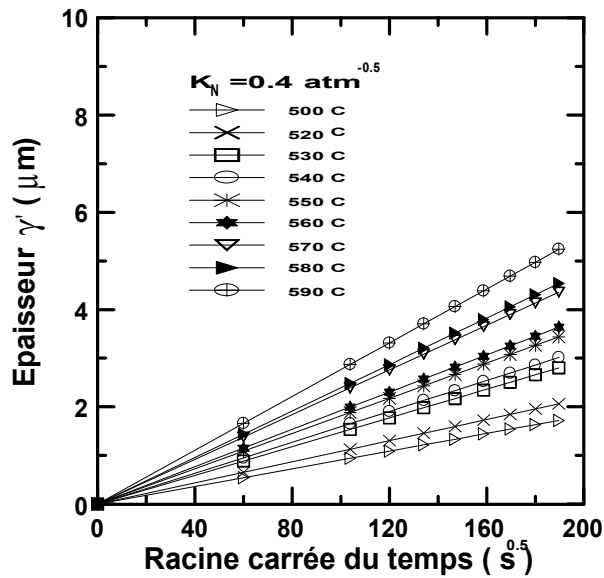


Fig.2.13 Variation de l'épaisseur de la couche γ' en fonction de la racine carrée du temps pour des températures variables avec $K_N = 0,4 \text{ atm}^{-0,5}$.

La figure 2.13 regroupe les courbes donnant la variation des épaisseurs de la couche γ' en fonction de la racine carrée du temps, et ce pour les différentes températures et à un potentiel nitrurant égal à $K_N = 0,4 \text{ atm}^{-0,5}$.

A un potentiel nitrurant fixe, la couche γ' croit sous l'effet de l'augmentation de la température qui a une influence notable sur le mécanisme de sa croissance.

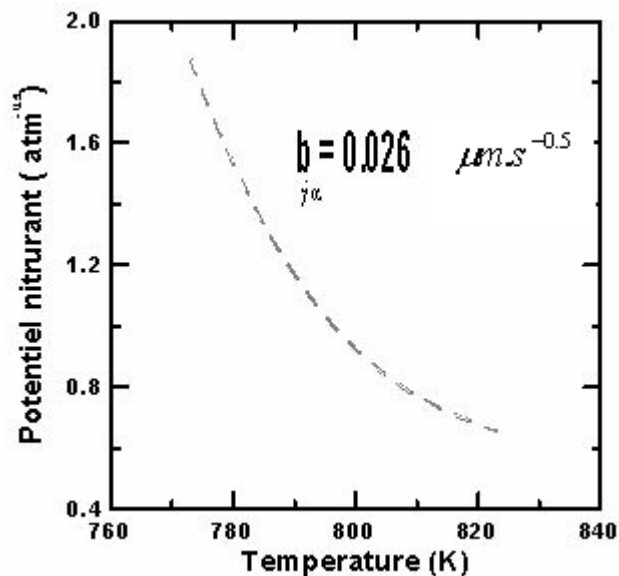


Fig. 2.14 Evolution du potentiel nitrurant en fonction de la température pour une valeur de la constante cinétique égale à $0,026 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0,5}$

La figure 2.14 rassemble une combinaison de valeurs du couple (température-potentiel nitrurant) pour l'obtention d'une même épaisseur de 5 μm de la phase γ' , et ce pour un temps de 10 h. Cette dépendance montre que nous pouvons choisir une température de traitement plus élevée pour une consommation moindre du gaz ammoniac. Ce qui constitue une économie et une optimisation des paramètres de nitruration.

La figure 2.15 donne les variations des épaisseurs des phases ε , γ' et de la couche de combinaison ($\varepsilon + \gamma'$) en fonction de la racine carrée du temps et ce pour une valeur du potentiel $K_N = 2,5 \text{ atm}^{-0,5}$. On remarque que le régime de croissance de cette couche est de nature parabolique avec une cinétique de croissance de la couche γ' inférieure à celle de la couche ε . Résultat attribué à la saturation de la couche ε par de l'azote actif en surface.

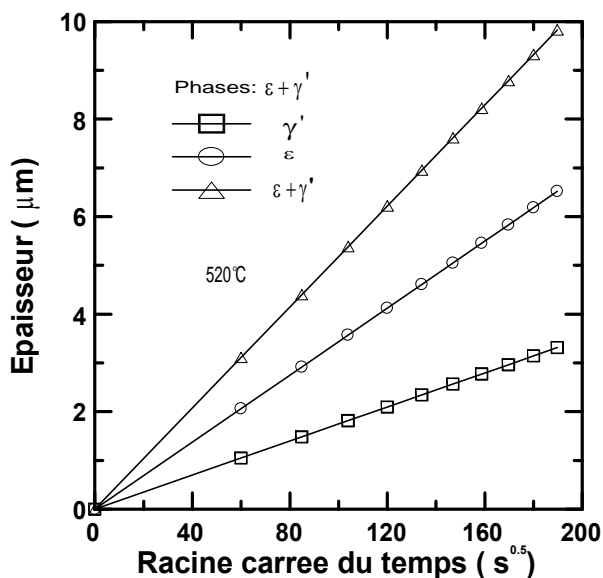


Fig.2.15 Evolution des épaisseurs des couches en fonction de la racine carrée du temps.

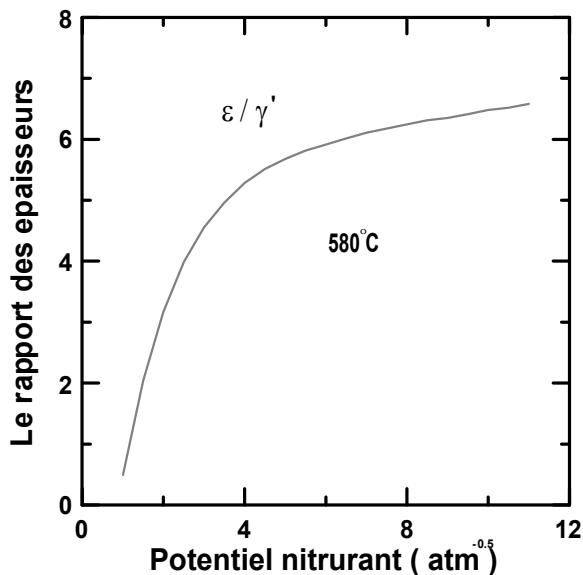


Fig.2.16 Variation du rapport des épaisseurs des couches ε et γ' en dépendance du potentiel nitrurant à 580°C.

La Figure 2.16 décrit la variation du rapport des épaisseurs des phases ε et γ' en dépendance du potentiel nitrurant imposé par le traitement à une température de 580°C. L'augmentation du potentiel nitrurant favorise la croissance de la phase ε par rapport à la phase γ' .

Il est également possible d'ajuster la valeur du potentiel pour avoir une épaisseur de la couche γ' supérieure à celle de la couche ε .

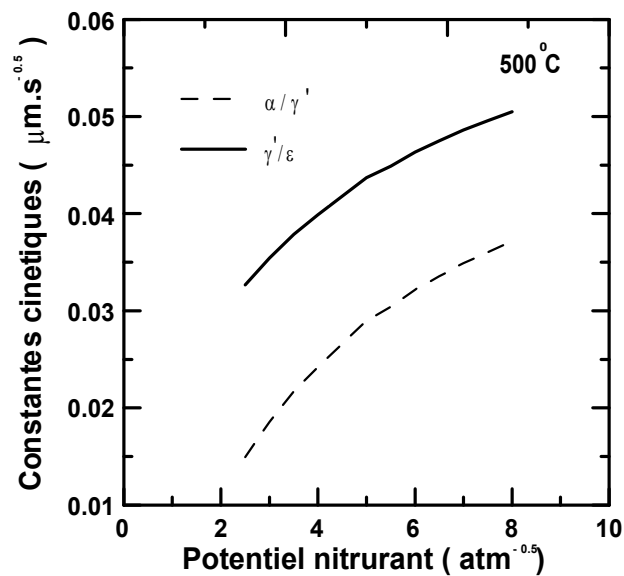


Fig.2. 17 Variation des constantes cinétiques en fonction du potentiel nitrurant à 500°C.

La figure 2.17 donne l'évolution de la constante cinétique relative à chaque interface des phases en fonction du potentiel nitrurant à $T=500^{\circ}\text{C}$. La vitesse de croissance de la couche ε est accrue en augmentant le pouvoir nitrurant. La cinétique de croissance au niveau de l'interface (α/γ') se trouve ainsi réduite par rapport à celle de l'interface (ε/γ').

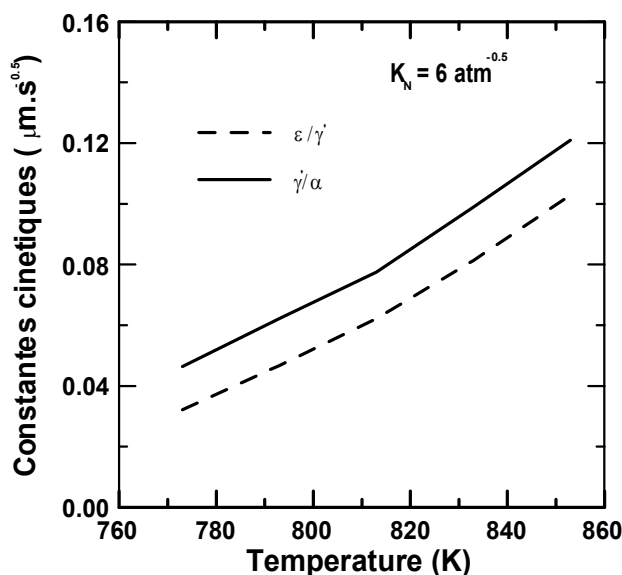


Fig.2.18 Evolution des constantes cinétiques en fonction de la température pour $K_N = 6 \text{ atm}^{-0.5}$.

La figure 2.18 permet de suivre l'évolution de la constante cinétique relative à chaque interface des phases en fonction de la température pour $K_N = 6 \text{ atm}^{-0.5}$. Dans ce cas, la cinétique de croissance de la couche de combinaison ($\varepsilon + \gamma'$) croît plus vite que celle de phase ε pour des valeurs en température plus grandes.

La figure 2.19 représente des couples de données en terme de températures et de potentiels nitrurants pour l'obtention d'une couche biphasée ($\varepsilon + \gamma'$) ayant une même épaisseur de $9,58 \mu\text{m}$ correspondant à un temps de 10 h. Cette dépendance permet de faire un choix optimal. Une température de traitement plus élevée donne lieu à une consommation moindre du gaz ammoniac.

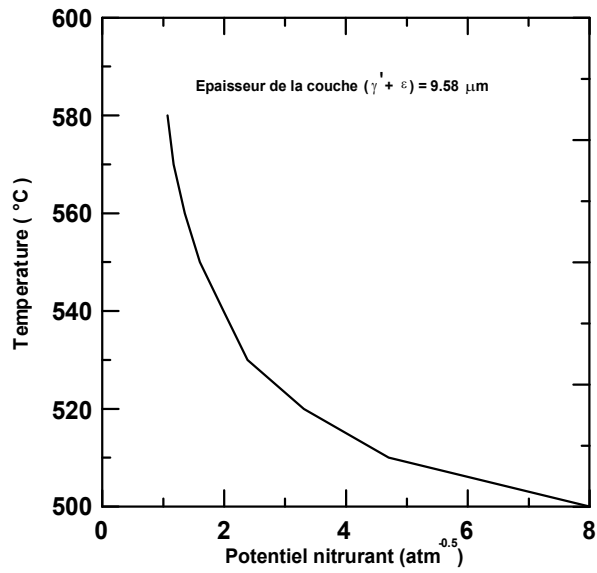


Fig. 2.19 Evolution du potentiel nitruant en fonction de la température pour une valeur de la constante cinétique égale à $0,050 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-0.5}$

Troisième Chapitre

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA NITRURATION

3. Etude expérimentale :

3.1 Matériaux étudiés:

Les matériaux étudiés sont le fer Armco et l'acier au carbone de type XC38. Ils ont été choisis pour le traitement de nitruration par voie gazeuse.

Leurs compositions chimiques ont été analysées par spectrométrie à décharge lumineuse et elles sont regroupées dans le tableau 3.1.

Matériau (% en masse)	C	Si	Cr	Mn	Mo	Ni	P	S
Fe Armco	0.003	0.003	0.001	0.01	0.02	0.01	0.014	0.003
XC38	0.38	0.27	0.25	0.66	0.02	0.02	0.02	0.01

Tableau 3.1 : Composition chimique des matériaux utilisés.

3.2 Traitements thermiques avant nitruration :

Avant nitruration, les deux matériaux ont subi des traitements thermiques dans la masse afin de garantir une bonne plasticité du cœur de la matrice. Le fer Armco a été recuit à 900°C pendant 1 h, suivi d'un refroidissement très lent dans le four.

Tandis que l'acier au carbone de nuance XC38, un traitement d'austénitisation a été effectué à 850°C durant 1h, suivi d'une trempe à l'eau et un revenu à une température de 600°C pendant 1.5 h.

3.3 Description du four de nitruration gazeuse:

Le four de traitement utilisé, pour la nitruration gazeuse, est un four de laboratoire (voir Figure 3.1) conçu à (l'Université Technique de Koszalin, Pologne). Il 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.

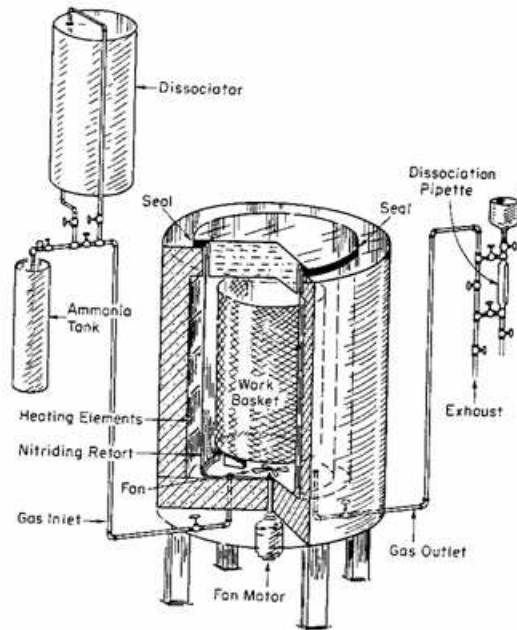


Fig.3.1 Four de laboratoire pour la nitruration gazeuse

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

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

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

3.4 Préparation des échantillons à traiter:

Après dégraissage au trichloréthylène, les échantillons à nitrurer ont subi un pré-polissage en utilisant du papier émeri 240 à 1000. Les surfaces des échantillons sont ensuite nettoyées par de l'alcool éthylique et séchées.

3.5 Paramètres du traitement de nitruration:

Les paramètres retenus pour la nitruration gazeuse de quelques échantillons du fer Armco et de l'acier XC38 le tableau 3.2:

Matériau	T (°C)	t (h)	K_N (atm ^{-1/2})
Fer Armco	520	2	0,25- 0,8 – 2 -3,5
XC38	520	2	0,25 - 0,8 – 2 - 3,5

Tableau 3.2 Paramètres de nitruration des matériaux nitrurés.

3.6 Techniques expérimentales :

3.6.1 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 la température ambiante permet une observation de la section droite de la microstructure de la couche nitrurée et celle de la matrice

3.6.2 Microscopie électronique à balayage:

Le microscope électronique à balayage (M.E.B), utilisé est de type JOEL 5600LV, en vue d'obtenir des images modulées par électrons secondaires (contraste topographique) ou par électrons rétrodiffusés (contraste de numéro atomique). La distance de travail échantillon-détecteur choisie est de 8 mm et la tension d'accélération de 35-40 kV.

Le courant de sonde a été réduit au minimum (10^{-10} - 10^{-11} A) afin d'avoir une plus grande résolution. Les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les observations métallographiques.

3.6.3 Essai de microdureté:

Il est systématiquement utilisé pour caractériser rapidement le traitement de nitruration. Les mesures de microdureté sont effectuées à l'aide d'un microduromètre Vickers de type LEITZ-DURIMET sous une charge de 20 g. Les filiations de microdureté sont obtenues sur le long d'une direction normale à la surface et sur une section droite de l'échantillon. Vickers supérieure à celle du cœur. L'intervalle entre deux points de mesure est d'au moins 20 µm selon la norme NFA 04-204 [7]; ils sont de plus décalés latéralement en vue d'éviter des erreurs dues aux perturbations locales autour de l'empreinte.

3.6.4 Analyse des phases par Diffraction des Rayons X (DRX):

a) Principe:

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 les données du fichier « Powder Diffraction Data » (P.D.F) de « International Centre for Diffraction Data [29] » par voie manuelle ou automatique (voir Annexe 2).

b) Analyse de phases :

Le tableau 3.3 donne les deux phases cristallines présentes dans la couche nitrurée. Les limites de détection de la méthode ne permettent pas d'identifier la nature des différents précipités présents dans la couche de diffusion. Leur fraction volumique doit, très certainement, être inférieure à 5% et leur dimension, très petite, ne facilite pas leur détection. Seule la couche de combinaison peut être correctement analysée.

Phase	Numéro de la fiche PDF
Fe ₄ N	6-627
Fe- α	85-1410

Tableau 3.3 Nature des différentes phases rencontrées lors des analyses par Diffraction des Rayons X.

c) Limitation:

Le seuil de détection d'une phase dans un mélange en utilisant la diffractométrie X est de l'ordre de 3 à 5% en volume.

Caractérisation des couches nitrurées :

3.7.1 Observations en Microscopie optique (M.O.) :

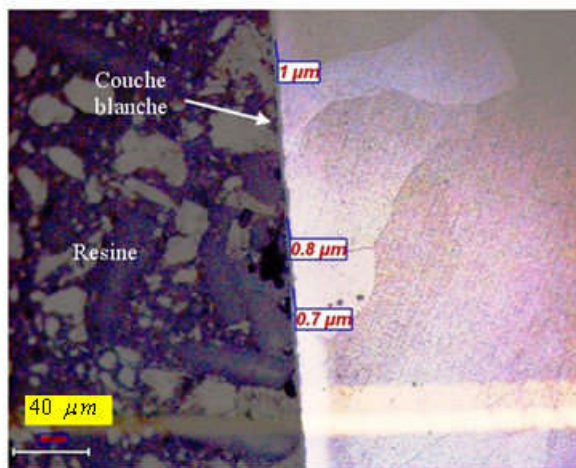


Fig. 3.2 Micrographie optique d'une section droite de l'échantillon du fer Armco, attaque au nital 3%, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 0,8 \text{ atm}^{-0,5}$.

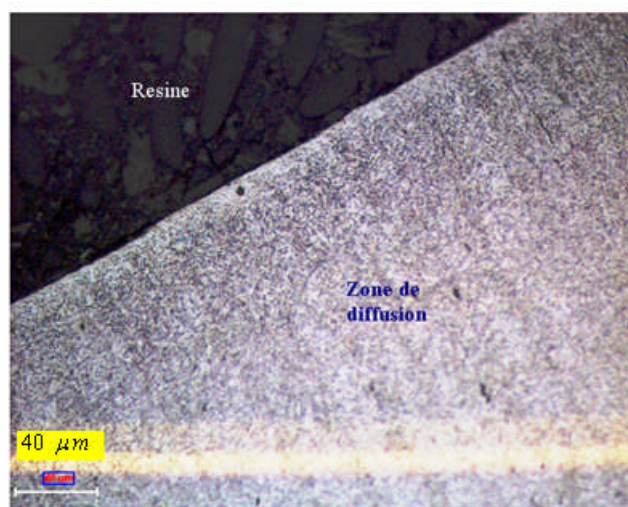


Fig. 3.3 Micrographie optique d'une section droite de l'échantillon de l'acier XC38, attaque au nital 3%, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 0,8 \text{ atm}^{-0,5}$.

La figure 3.2 donne une micrographie optique d'une section droite de l'échantillon du fer Armco, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 0,8 \text{ atm}^{-0,5}$. L'épaisseur de la couche de combinaison qui est blanchâtre sur la photo est estimée proche de $0,80 \mu\text{m}$. L'aspect blanchâtre est du à l'attaque au nital 3% : (3 ml d'acide nitrique + 97 ml d'alcool éthylique).

La figure 3.3 montre une micrographie optique d'une section droite de l'échantillon XC38, nitruré à 520°C pendant 2h avec $0,8 \text{ atm}^{-0,5}$. On remarque qu'il y a absence de la couche blanche.

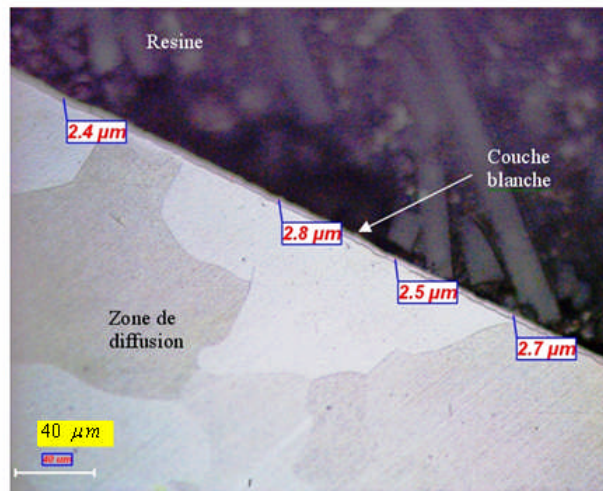


Fig. 3.4 Micrographie optique d'une section droite de l'échantillon en fer Armco, attaque au nital 3%, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 3,5 \text{ atm}^{-0,5}$.

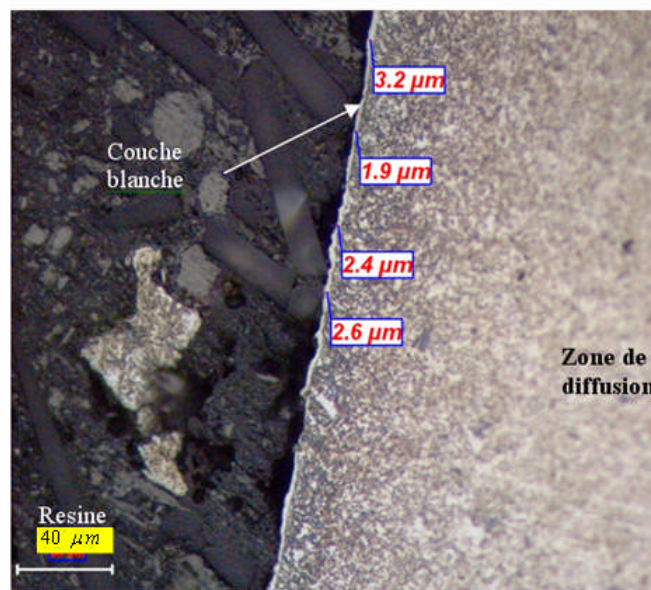


Fig. 3.5 Micrographie optique d'une section droite de l'échantillon de l'acier XC38, attaque au nital 3%, nitruré à 520° C pendant 2h avec $K_N = 3,5 \text{ atm}^{-0,5}$.

La figure. 3.4 représente une micrographie optique d'une section droite de l'échantillon du fer Armco, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 3,5 \text{ atm}^{-0,5}$. L'épaisseur de la couche blanche est proche de $2,70 \mu\text{m}$, tandis que pour l'acier XC38 nitrurée dans les mêmes conditions, elle est environ de $2,5 \mu\text{m}$ (Fig.3.5).

Observations en Microscopie Electronique a Balayage (M.E.B) :

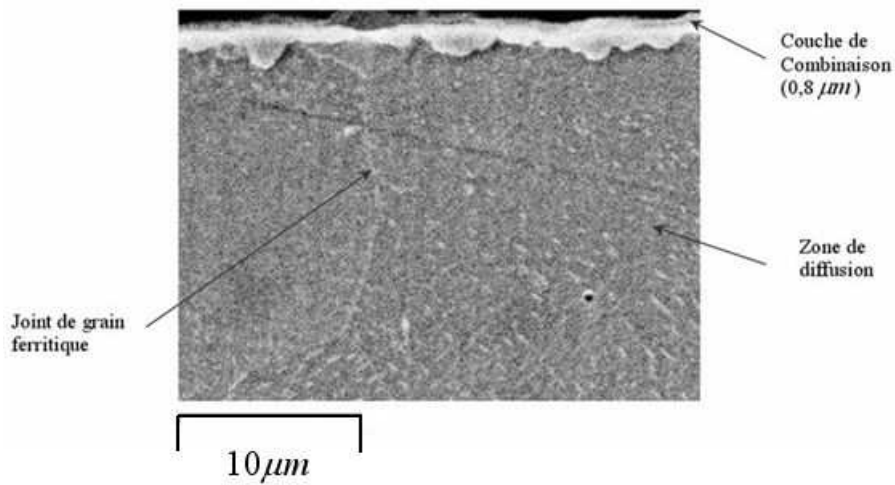


Fig. 3.6 photo M.E.B. d'une section droite de l'échantillon en fer Armco, attaque au nital 3%, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 0,8 \text{ atm}^{-0,5}$.

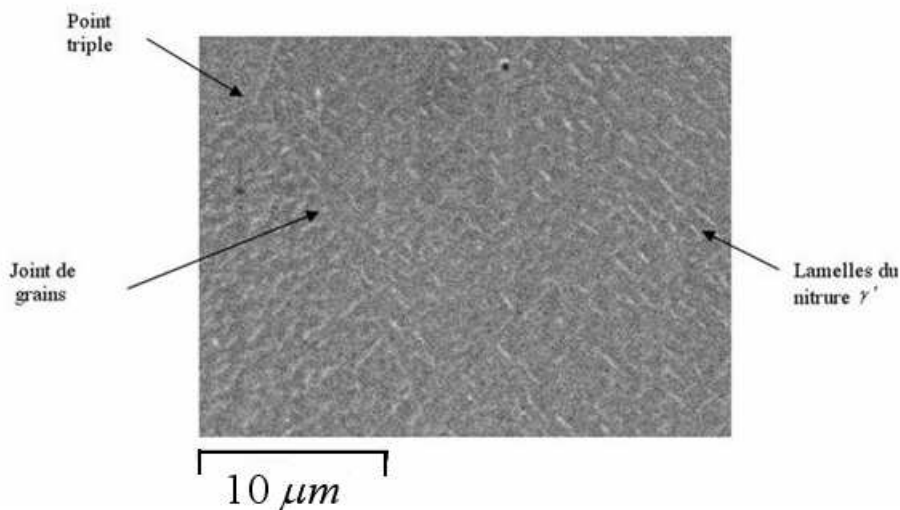


Fig. 3.7 Photo M.E.B. montrant la zone de diffusion siège d'une croissance orientée des lamelles du nitrure γ' par rapport à la matrice ferritique. Attaque au nital 3%.

La figure 3.6 obtenue par M.E.B., à partir d'une section droite de l'échantillon du fer Armco (nitruré à 520°C durant 2h avec $K_N = 0,8 \text{ atm}^{-0,5}$), met en évidence l'existence d'une couche de combinaison d'une épaisseur inférieure à de 1 μm. Cette dernière n'étant pas régulière de point de vue épaisseur et elle s'est développée au dessus de la zone de diffusion avec présence de lamelles très fines du nitrure de fer $\gamma' - Fe_4N$. La figure 3.6 montre une forme d'épitaxie (orientation privilégiée dans

une certaine direction cristallographique) a été observée entre ces lamelles par rapport à la matrice [10].

La figure 3.7 montre une section droite de l'échantillon de l'acier XC38 (nitruré à 520°C durant 2 h avec $K_N = 0,8 \text{ atm}^{-0,5}$), obtenue par M.E.B. Elle est caractérisée par l'absence d'une couche de combinaison contrairement au fer Armco traité dans les mêmes conditions.

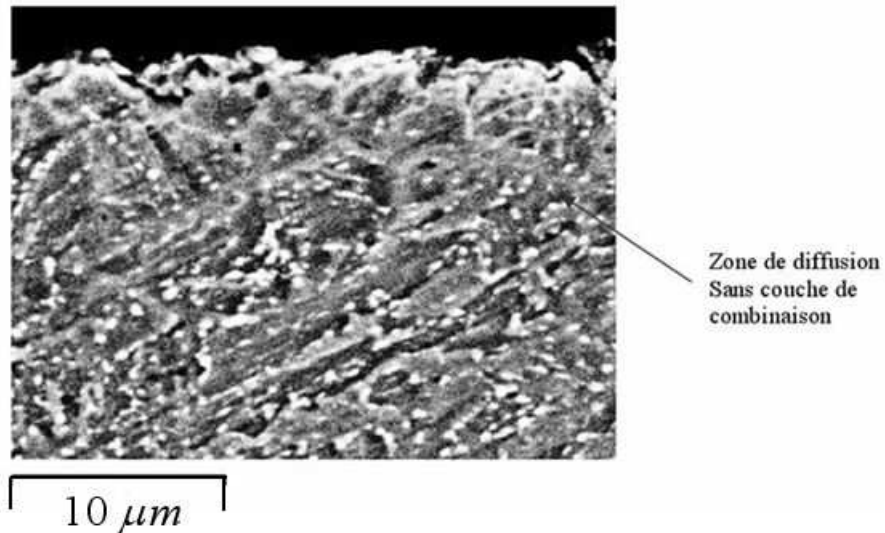


Fig. 3.8 photo M.E.B. d'une section droite de l'échantillon en acier XC38, attaque au nital 3%, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 0,8 \text{ atm}^{-0,5}$.

La figure 3.9 représente une coupe d'une section droite de l'échantillon nitruré en fer Armco, nitrure à 520°C pendant 2 h à un potentiel $K_N = 2 \text{ atm}^{-0,5}$, obtenue par M.E.B.

Pour ce potentiel nitrurant, une couche de combinaison de l'ordre de 2 μm est visible au dessus de la zone de diffusion, ou il y a précipitation de lamelles très fines de la phase γ' à l'intérieur du grain ferritique.

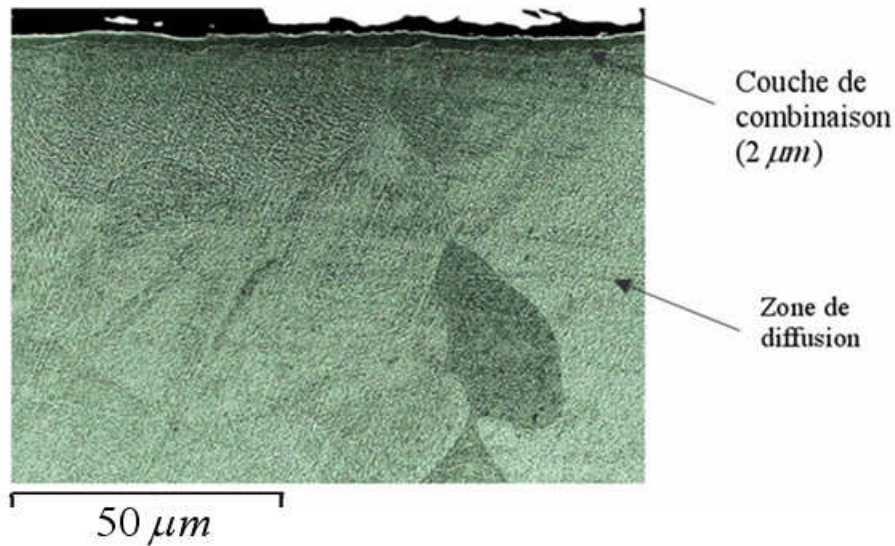


Fig. 3.9 photo M.E.B. d'une section droite de l'échantillon en fer Armco, attaque au nital 3%, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 2 \text{ atm}^{-0.5}$.

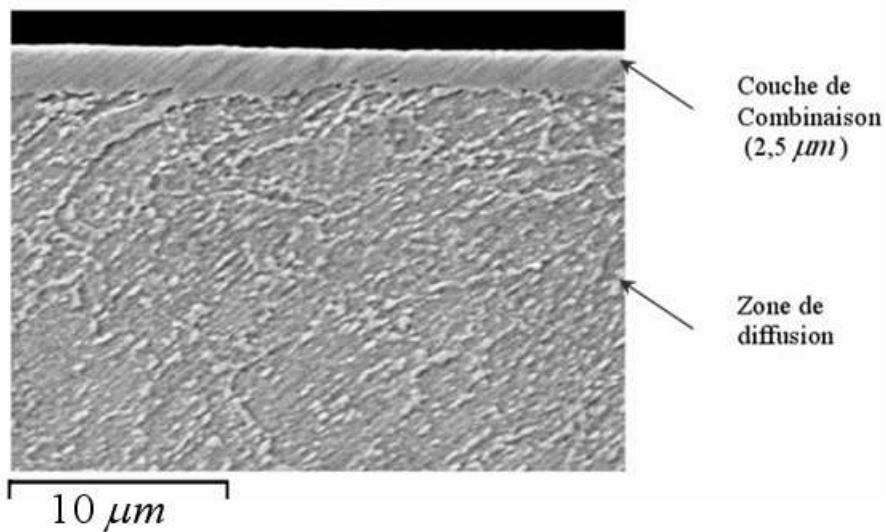


Fig. 3.10 photo M.E.B. d'une section droite de l'échantillon du XC38, attaque au nital 3%, nitruré à 520°C pendant 2h avec $K_N = 2 \text{ atm}^{-0.5}$.

La Fig.3.10 montre une coupe d'une section droite de l'échantillon en acier XC38, nitruré à 520°C pendant 2 h à un potentiel $K_N = 2 \text{ atm}^{-0.5}$, obtenue par M.E.B.

Pour ce même potentiel, une couche de combinaison de l'ordre de 2,5 μm est visible au dessus de la zone de diffusion. On peut remarquer la présence de précipités de cémentite au niveau de la zone de diffusion, avec l'absence de joints de grains.

Analyse des phases par DRX :

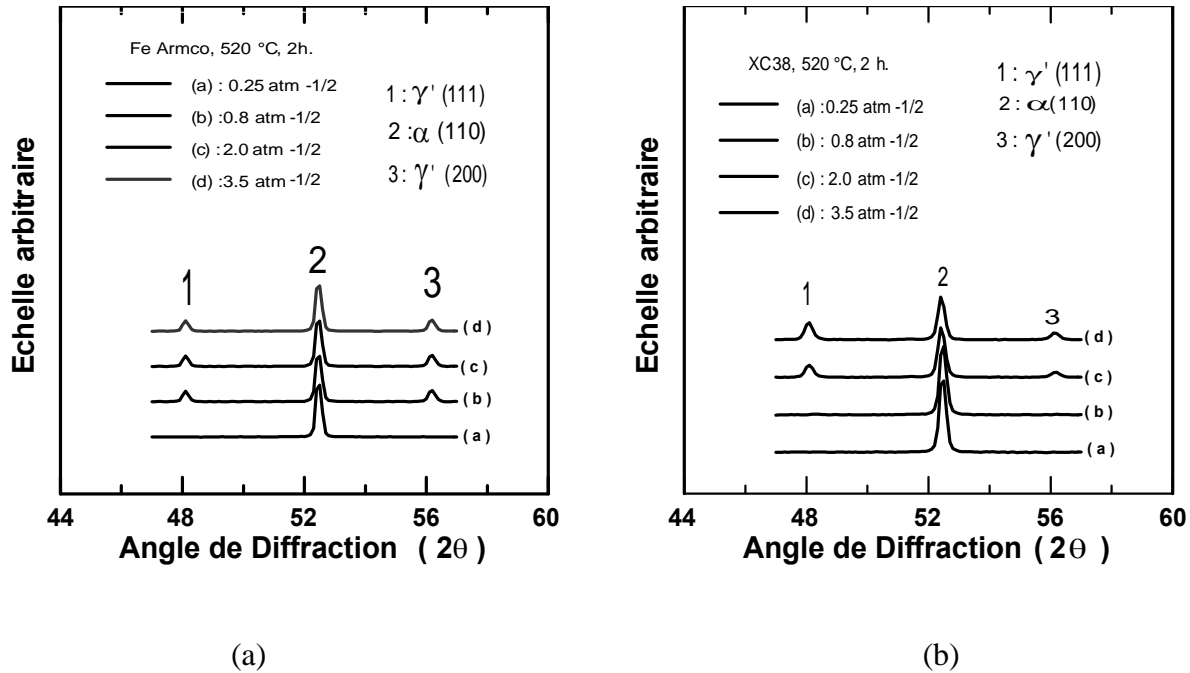


Fig.3.11 Spectres de Diffraction obtenus à différents potentiels nitruants : (a) Fe Armco et (b) XC38.

La figure. 3.11 regroupe les spectres de diffraction des phases présentes en surface du fer Armco et de l'acier XC38 pour différents potentiels nitruants.

La radiation utilisée est celle de la raie K_{α} du Cobalt (0,178897 nm). La phase γ' diffracte suivant deux plans cristallographiques (111) et (200) avec présence d'un pic plus intense pour la ferrite correspondant au plan (110).

Pour le fer Armco, sous un potentiel nitruant de $0,25 \text{ atm}^{-1/2}$, le nitrure γ' n'apparaît pas encore. Selon le Diagramme actualisé de Lehrer [30] donnant la variation du potentiel nitruant en fonction de l'inverse de la température, cette phase ne se forme pas à cette valeur.

Pour l'acier XC38, le seuil d'apparition de cette phase est déplacé vers les plus grands potentiels. En effet la phase nitrure γ' prend naissance pour un potentiel nitruant supérieur à $0,8 \text{ atm}^{-1/2}$. Ce fait peut être expliqué par la présence du carbone qui déplace la frontière des phases (α/γ') vers des potentiels nitruants plus grands.

3.9 Effet du potentiel nitrurant sur la croissance du nitrure de fer γ' :

Le Tableau 3.4 permet de voir l'évolution de l'épaisseur de la couche de combinaison constituée uniquement du nitrure de fer γ' – Fe₄N pour des potentiels croissants.

Les mesures des épaisseurs ont été effectuées par microscopie optique et les valeurs prises sont une moyenne de six essais de mesure.

K_N (atm ^{-1/2})	0,25	0,8	2	3,5
Matériau	Epaisseur en (μm) et nature des phases			
Fe Armco	0 (α)	0,80 (γ')	2,07 (γ')	2,70 (γ')
XC38	0 (α)	0 (α)	2,48 (γ')	2,52 (γ')

Tableau 3.4 Evolution des épaisseurs de la couche de combinaison en fonction du potentiel nitrurant à 520°C pour 2 h.

Le tableau 3.4 récapitule les valeurs des épaisseurs des couches de combinaison formées sur les surfaces du fer Armco et de l'acier XC38, nitrurées à 520°C pendant 02 h sous des potentiels nitrurants variables.

3.10 Détermination du coefficient de diffusion de l'azote dans le nitrure de fer γ' :

En vue d'estimer le coefficient de diffusion de l'azote dans le nitrure de fer γ' , il faut reconsidérer les équations de Fick (Voir chapitre 2), c'est à dire, le problème inverse. Pour ce faire, on a élaboré un programme informatique qui requiert comme paramètres d'entrée : la température, le temps, le potentiel nitrurant et l'épaisseur de la couche γ' .

Par rapport au fer pur, il est à mentionner que la phase γ' apparaît pour un potentiel nitrurant compris entre deux limites : (0,253 et 1,726 atm^{-0,5}) à la température de 520°C. Sur le plan expérimental, cette même phase se forme après cette limite supérieure (1,726 atm^{-0,5}) dans le cas du fer Armco et l'acier XC38.

K_N (atm ^{-0,5})	0,8	2	3,5
Matériau	$D_N^{\gamma'} (m^2 / s)$		
Fer pur (référence)	3,454E-14	4,774E-14	5,576E-14
Fer Armco	1,196E-14	3,213E-14	4,403E-14
XC38	-----	3,057E-14	3,968E-14

Tableau 3.5 Valeurs estimées des coefficients de diffusion de l'azote (exprimées en m²/s) dans le nitrure γ' pour différents potentiels nitrurants.

Le tableau 3.5 regroupe les valeurs des coefficients de diffusion de l'azote dans le nitrure γ' calculées à des potentiels variables : (0,8 - 2 et 3,5 atm^{-0,5}) et ce, pour un temps de 2 h et une température égale à 520°C. Dans le cas de l'acier XC38 et d'après la figure 3.12.

Il est à remarquer que le coefficient de diffusion de l'azote dans la phase γ' est plus petit par rapport à celui du fer Armco, et qui est à son tour, plus petit que celui dans le fer pur pris comme référence. Le carbone présent dans l'acier XC38 tend à réduire la mobilité de l'azote dans le nitrure de fer γ' lors de sa diffusion. Tandis que le fer Armco contient des impuretés qui affectent son coefficient de diffusion dans γ' , relativement à l'état de référence qui est le fer pur.

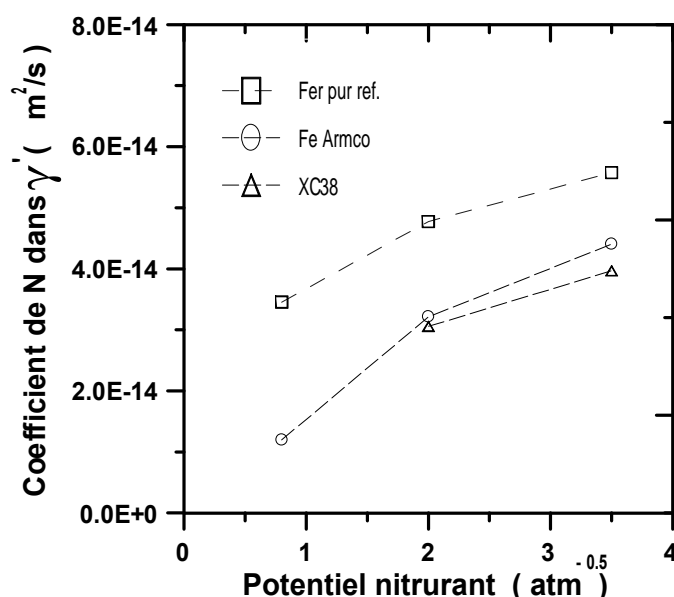


Fig. 3.12 Variation du coefficient de diffusion de l'azote dans le nitrure γ' en fonction du potentiel nitrurant.

3.11 Profils de microdureté :

Les figures 3.13(a), 3.13(b), 3.13(c), 3.13(d) donnent les profils de microdureté obtenus sur l'acier au carbone XC38 et sur le Fer Armco, traités à 520°C pendant 2 h sous des potentiels nitrurants croissants : (0,25- 0,8 - 2 et 3,5 atm^{-0,5}).

Dans tous les cas de figures, la zone de combinaison n'étant pas caractérisée, du fait qu'elle soit d'épaisseur très faible (inférieure à 2,7 μm, dans notre cas), ou bien qu'elle n'existe pas. Il est à mentionner que le diamètre de l'empreinte de l'indenteur est largement supérieur à l'épaisseur de la couche de combinaison.

Toutes les courbes présentent une dispersion des valeurs de microdureté sur une distance de 400 μm. Il s'agit donc d'un profil de microdureté propre à la zone de diffusion.

De plus, on constate que le gradient de dureté est plus important pour l'acier XC38 correspondant à un potentiel nitrurant égal à 3,5 atm^{-1/2} (voir figure 3.13 (d)). Résultat attribué à la présence d'une grande quantité d'azote liée au potentiel imposé. Ce qui contribue au durcissement de la zone de diffusion de l'acier XC38 à l'inverse de celle du fer Armco.

Il ne faut pas oublier, également, le rôle durcissant du carbone dans le cas de l'acier XC38 en référence au fer Armco.

Le temps de traitement pris n'étant que de 2 h, il est jugé insuffisant pour avoir des profils de microdureté plus significatifs, c'est pourquoi il faut utiliser des temps de traitements plus longs (supérieurs à 30 h, par exemple).

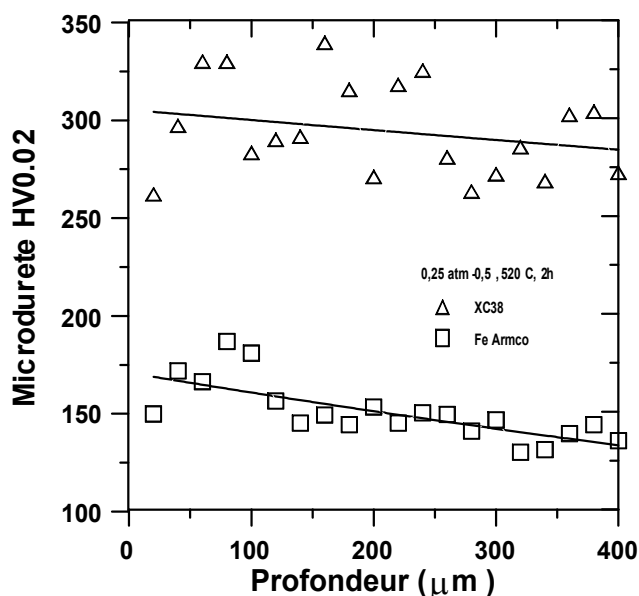


Fig. 3.13 (a) Profils de microdureté obtenus pour $K_N=0,25 \text{ atm}^{-0,5}$.

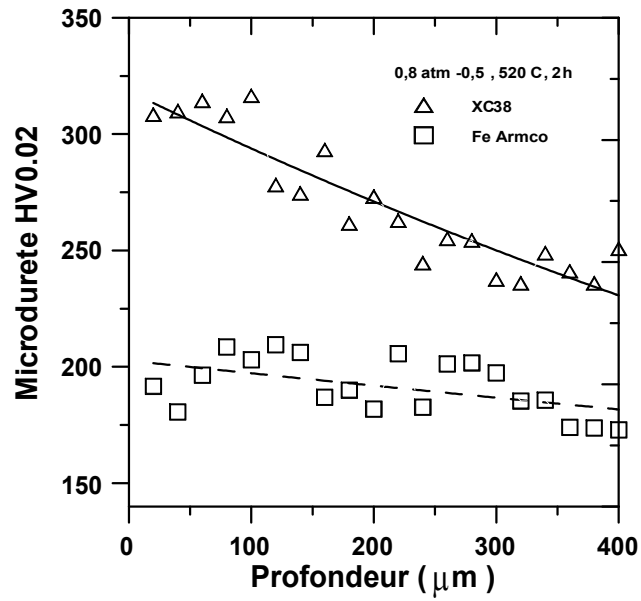


Fig. 3.13 (b) Profils de microdureté obtenus pour $K_N=0,8 \text{ atm}^{-0,5}$.

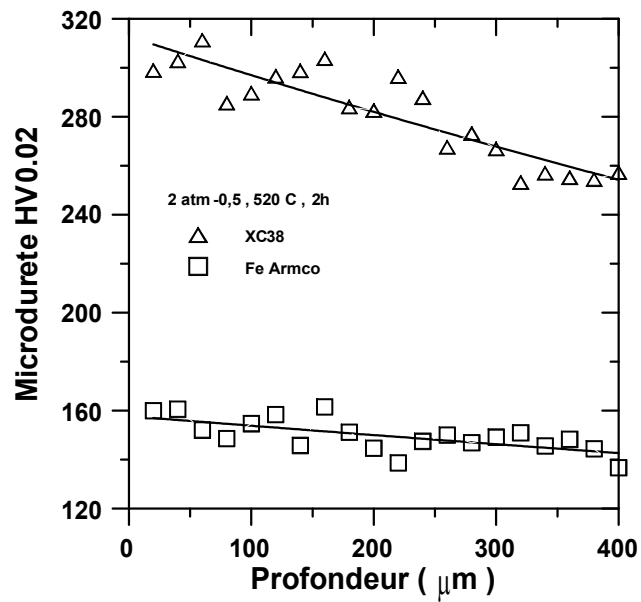


Fig. 3.13 (c) Profils de microdureté obtenus pour $K_N=2,0 \text{ atm}^{-0,5}$.

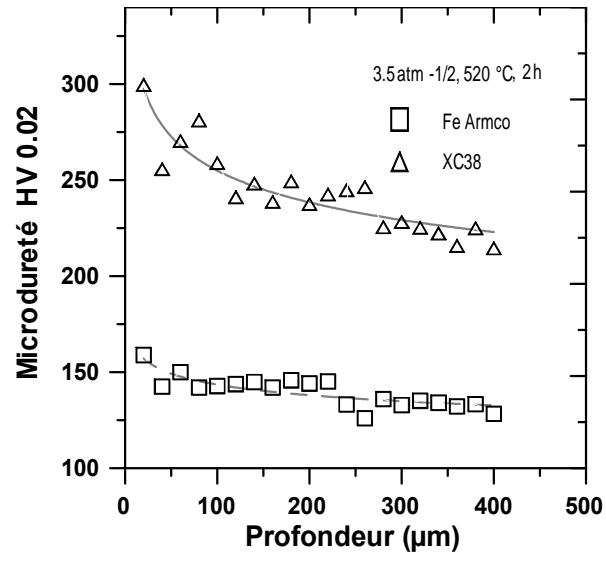


Fig. 3.13 (d) Profils de microdureté obtenus pour $K_N=3,5 \text{ atm}^{-0,5}$.

CONCLUSION GENERALE

Une étude expérimentale sur la nitruration gazeuse de l'acier au carbone XC38 et du fer Armco a été effectuée. En parallèle, une simulation de la cinétique de diffusion de l'azote au moyen d'un modèle de diffusion a été mise au point sur la base de la résolution des équations de Fick.

Sur le plan expérimental, on a dégagé les points suivants :

- * La diffraction des Rayons X (DRX) a mis en évidence la formation de la phase nitrure γ' à partir d'un potentiel de $0,8 \text{ atm}^{-0,5}$ pour le fer Armco, et un potentiel de $2 \text{ atm}^{-0,5}$ pour l'acier XC38.
- * La phase γ' n'apparaît pas pour un potentiel de $0,25 \text{ atm}^{-0,5}$ dans le cas du fer Armco. Pour l'acier XC38, elle ne se forme pas encore pour un potentiel de $0,8 \text{ atm}^{-0,5}$.
Ce qui montre l'effet de la composition du substrat sur la cinétique de formation de la phase en question.
- * L'épaisseur de la couche de combinaison est maximale pour un potentiel de $3,5 \text{ atm}^{-0,5}$ et égale à $2,7 \mu\text{m}$ pour le cas du fer Armco, et elle n'est que d'environ $2,5 \mu\text{m}$ pour l'acier XC38, traités à 520°C pendant 2h.
- * Le nitrure γ' présente une orientation privilégiée par rapport à la matrice, observation confirmée par M.E.B.
- * Les profils de microdureté ont été déterminés qu'au niveau de la zone de diffusion, vu que les épaisseurs des couches de combinaisons sont faibles ou nulles. Un durcissement maximal a été enregistré pour un potentiel nitrurant de $3,5 \text{ atm}^{-0,5}$ dans le cas de l'acier XC38.

Sur le plan simulation, l'exploitation du modèle de diffusion utilisant les données de la théorie des isothermes d'absorption de l'azote a permis de :

- * voir l'influence du potentiel nitrurant sur la cinétique de croissance des couches nitrurées, en considérant trois cas : $\alpha - Fe(N)$, $(\alpha + \gamma')$ et $(\alpha + \gamma' + \varepsilon)$.
- * situer l'effet de la température sur l'évolution des épaisseurs des couches nitrurées au cours du temps.
- * établir un abaque couplant le potentiel nitrurant à la température en vue d'optimiser les épaisseurs des couches de combinaison pour une éventuelle application industrielle.
- * estimer les coefficients effectifs de diffusion de l'azote dans le nitrure de fer γ' en fonction du potentiel nitrurant dans le cas de l'acier XC38 et le fer Armco en se servant des épaisseurs des couches de combinaison évaluées à partir des micrographies optiques.
- * montrer que le coefficient de diffusion de l'azote dans γ' (cas de l'acier XC38) est plus faible que celui dans le fer Armco. Ce fait est attribué à l'effet du carbone dans cet acier.

Pour conclure, le potentiel nitrurant est un paramètre de grande importance dans l'étude expérimentale de la nitruration gazeuse. Il permet de choisir la configuration microstructurale à rechercher. L'apparition ou non d'une phase nitrure est également conditionnée par le choix de la composition chimique du substrat à traiter.

Références bibliographiques

- [1] H. A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger. Bull. Alloy Phase Diagrams, Vol.8, (1997), p. 355.
- [2] J. Barralis, J. Maeder et L. Castex, Communication privée, (1989).
- [3] D. Ghiglione, C. Leroux et C. Tournier, Nitrurations, Nitrocarburations et Dérivées M 1227, Technique de l'Ingénieur, Edition (1996).
- [4] L. Barrallier, Genèse des contraintes résiduelles de nitruration. Modélisation et expérimentation, Thèse de Doctorat, E.N.S.A.M, (1992).
- [5] L. Maldzinski, Z. Przylecki and J. Kunze, Steel Res., Vol.57, (1986), pp.645-649.
- [6] T. Bell, Y. Sun, A. Suhadi, Vacuum, Vol. 59, (2000), pp. 14-23.
- [7] Norme NF 04-204, Détermination de l'épaisseur totale ou conventionnelle des couches minces durcies superficielles, Décembre, (1985).
- [8] H. D. Leiris, Métaux et alliages, tome II : fers, aciers et fontes, Collection de L'E.N.S.T.A, Paris 6^{ème} : Masson et Cie, (1971).
- [9] B. J. Lightfoot, D. H. Jack, Proc., Heat Treatment' 73, Met. Soc. London, (1975), pp.59-66.
- [10] K. H. Jack, Scan. Journal Metal., (1972), pp.159-202.
- [11] M. Pope, P. Grieveson, K.H. Jack, Scan. Jour. Metall., Vol.2, (1973), pp.29-34.
- [12] M.A. Cisneros Guerrero, K. H. Jack, Etude des mécanismes d'interaction entre Mn, Al et N dans les alliages ferreux. Définition et mise au point d'une nouvelle classe d'aciers particulièrement aptes au durcissement superficiel par nitruration, Thèse de Docteur Ingénieur, I.N.P.L, N° 167, (1983).
- [13] R. Delhez, Th.H. De Keijser, E.J. Mittemeijer, Surf. Eng., Vol.3, N°4, (1987), pp.331-342.
- [14] S. A.Gerasimov, V.I.Tret'yakov, Fan Bay, Metal Science and Heat treatment, (2006).Vol.4, N 9-10, pp. 421-423.
- [15] J. Oseguera, F. Castillo,A. Gomez, A. Fraguera, Thin Solid Films, Vol. 515, (2006), pp.1197-1202.
- [16] J. L. Bernal, A. Fraguera, J. Oseguera, F. Castillo, Surf. And Coatings Technol., Vol. 200, (2006), pp.1458-1463.
- [17] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1956.
- [18] W. K. Liliental, L. Maldzinski, C. D. Morawski and G.J. Timowski, Technical Paper, Nitrex Metal Inc., (2000),pp.1-10.
- [19] P. B. Friehling, Ph.D. , Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, (2000).

- [20] B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson, The THERMO-CALC databank system, *Calphad* Vol. 9, (1985), pp. 153–190.
- [21] M. Keddad, M.E. Djeghlal, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 242, (2004), pp. 369-374.
- [22] M. Keddad, M.E. Djeghlal, *Mater. Sci. And Eng. A*, Vol.378, (2004), pp. 475-478.
- [23] K. Frisk, *Calphad*, Vol.15, N°1, (1991), pp.76-107.
- [24] J. Kunze, *Steel Res.*, Vol.57, (1986), pp. 361-367.
- [25] M. A. Somers, B. J. Kooi, L. Maldzinski, E. J. Mittemeijer, A.A. Van Der Horst, A.M. Van Der Kraan, and N. M. Van Der Pers, *Acta Mater.*, Vol.45,N° 5, (1997), pp.2013-2052.
- [26] B.J. Kooi, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 27A, (1996), pp.1063-1071.
- [27] B. J. Kooi, M. A. J. Somers, E. J. Mittemeijer, *Metall. And Mater. Trans.A* , Vol. 27A, (1996), pp.1055-1061.
- [28] M. A. Somers, B. J. Kooi, L. Maldzinski, E. J. Mittemeijer, A.A. Van Der Horst, A.M. Van Der Kraan, and N. M. Van Der Pers, *Acta Mater.*, Vol.45,N° 5, (1997), pp.2013-2052.
- [29] JCPD-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, Version 202, 1999.
- [30] L. Maldzinski, W. Liliental, G. Tymowski, J. Tacikowski, *Surf. Eng.* 15 N°5 (1999) 377-384.