



**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Larbi Tébessi - Tébessa**  
**Faculté des Sciences et de la Technologie**  
**Département de Génie Mécanique**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

Option : **Génie des Matériaux**

**Thème :**

**Modélisation et Optimisation du  
Transfert de l'Azote et du Carbone en  
Système Fe-N-C : Application à la  
Nitrocarburation du Fer Pur**

Réalisé par :

**MAHMOUDI Houdaifa**

Encadré par :

**Dr. TORCHANE Lazhar**

**Devant le jury**

<b>Dr . HANNACHI M<sup>ed</sup> Tahar</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université Larbi Tébessi - Tébessa</b>	<b>Président</b>
<b>Dr .TORCHANE Lazhar</b>	<b>M.C.A</b>	<b>Université Larbi Tébessi - Tébessa</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr . LAOUADI Bouzid</b>	<b>M.C.B</b>	<b>Université Larbi Tébessi - Tébessa</b>	<b>Examineur</b>

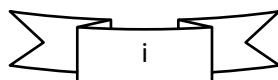
Année universitaire : **2020/2021**

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail, A mes parents

A mes frères

A mes collègues de ma promotion



## Remerciements

Gloire à « ALLAH » le tout puissant et le miséricordieux, qui a exaucé mes rêves et m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Mes remerciements les plus sincères accompagnés de mon profond respect vont à mon encadreur Dr Torchane Lazhar.

Pour m'avoir dirigé et encouragé tout au long de ce travail. Je le remercie pour sa disponibilité, son aide précieuse, son écoute ses conseils avisés et pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

J'adresse mes vifs remerciements également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette recherche en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs critiques.

Enfin, un grand merci à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

## LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	page
<b>CHAPITRE II</b>		
<b>II.1-</b>	Représentation schématique du bilan matière à l'interface $\varepsilon/\alpha$ et dans les couches nitrocarburées.	<b>36</b>
<b>CHAPITRE III</b>		
<b>III.1-</b>	Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration superficielle en interstitiels azote et carbone.	<b>40</b>
<b>III.2-</b>	Calculs prévisionnels de l'épaisseur de la couche de carbonitruure de fer $\varepsilon$ en fonction de la concentration superficielle en azote et carbone et de la durée de traitement ( $T=570$ °C).	<b>41</b>
<b>III.3-</b>	Résultats de simulation : mise en évidence de l'influence de la concentration superficielle en interstitiels (azote + carbone) sur l'évolution de l'épaisseur de la couche $\varepsilon$ , du flux et de la masse totale.	<b>42</b>
<b>III.4-</b>	calcul du bilan matière dans les couches $\varepsilon$ et $\alpha$	<b>48</b>
<b>III.5-</b>	Bilans matière à l'interface $\varepsilon/\alpha$ et dans les couches nitrocarburées.	<b>49</b>
<b>CHAPITRE IV</b>		
<b>IV.1-</b>	Calculs prévisionnels de l'épaisseur de la couche $\varepsilon$ en fonction du temps de traitement et de la concentration superficielle en azote et carbone.	<b>51</b>
<b>IV.2-</b>	Comparaison entre valeurs théoriques ( <b>Th</b> ) et expérimentales ( <b>Ex</b> ) de l'épaisseur de la couche de combinaison $\varepsilon$ et de la concentration superficielle en interstitiels azote et carbone en fonction du temps de traitement.	<b>57</b>
<b>IV.3-</b>	Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de diffusion de l'azote.	<b>61</b>
<b>ANNEXE 1</b>		
<b>A1.1-</b>	Fonction erreur	<b>74</b>

## LISTE DES FIGURES

Figures	Titre	page
<b>CHAPITRE I</b>		
I.1-	Diagramme de phases du système Fe-N.	06
I.2-	diagrammes binaires des systèmes (a) Fe Fe <sub>3</sub> C et (b) Fe N. Thermo- Calc .Traits pleins base de données SSOL4, pointillés TCFE7. Les résultats pour les deux bases de données se superposent dans le diagramme Fe Fe <sub>3</sub> C.	10
I.3-	Schéma de principe d'une réaction de transfert de matière gaz/solide. La courbe bleue représente l'activité de l'élément considéré (carbone ou azote) en fonction de la distance dans la phase gazeuse (a).	12
I.4-	Couche nitrocarburée : structure martensitique et austénite résiduelle.	15
<b>CHAPITRE II</b>		
II.1-	Diagramme ternaire Fer-Azote-Carbone [T= 575°C].	18
II.2-	Coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-N-C à la température de 570 °C.	20
II.3-	Relation entre le diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C, et les profils de concentration en azote et carbone simulant le résultat d'une expérience de concentration du fer pur a la température.	23
II.4-	Représentation schématique des profils de concentration en azote et en carbone dans les couches $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> (C,N) et $\alpha$ -Fe <b>conditions initiales et aux limites</b> <b>a</b> -Profils de concentration en carbone, <b>b</b> -Profils de concentration en azote, <b>c</b> -Profils de concentration en interstitiels (azote +carbone).	24
<b>CHAPITRE III</b>		
III.1-	Variation de la constante cinétique $b_{\epsilon\alpha}$ en fonction de la concentration superficielle $C_s^{(N+C)}(t)$ .	38
III.2-	Méthode de résolution graphique de l'équation de convection du flux de diffusion de l'azote à l'interface $\epsilon/\alpha$ .	40
III.3-	Evolution théorique de l'épaisseur de la couche $\epsilon$ en fonction de la racine carrée du temps de diffusion.	43

<b>III.4-</b>	Evolution théorique de l'épaisseur de la couche de diffusion $\alpha$ en fonction de la racine carrée du temps de diffusion.	<b>43</b>
<b>III.5-</b>	Influence de la durée de traitement sur l'évolution des profils de concentration en azote et carbone :(a) couche de combinaison monophasée, (b) couche de diffusion de l'azote dans le fer $\alpha$ .	<b>44</b>
<b>III.6-</b>	Influence de la concentration superficielle en azote sur l'épaisseur des couches de combinaison $\varepsilon$ et de diffusion $\alpha$ .	<b>45</b>
<b>III.7-</b>	Influence du temps de diffusion sur l'évolution du flux total d'azote et de carbone transfère sur l'échantillon depuis l'interface initiale ( $x = 0$ ) jusqu'a ( $x = \infty$ ).	<b>46</b>
<b>III.8-</b>	Evolution théorique de la vitesse d'avancée de l'interface $\varepsilon/\alpha$ en fonction du temps de diffusion.	<b>46</b>
<b>III.9-</b>	Calcul prévisionnel des courbes de prise de masse théorique ; 1-Concentration constante = 9. et 2-concentration variable 9 a 7.	<b>47</b>
<b>III.10-</b>	Bilan matière en azote et en carbone dans les couches nitrocarbures.	<b>48</b>

#### CHAPITRE IV

<b>IV.1-</b>	Nitrocarburation du fer pur a concentration constante ( $T=270^{\circ}\text{C}$ ). (1) courbe théorique de variation de masse ( $C_s^{\text{N+C}} = 9\%$ en poids), (a,b et c ) courbe expérimentales de variation de masse de l'échantillon.	<b>52</b>
<b>IV.2-</b>	Nitrocarburation du fer pur a concentration constante ( $T=270^{\circ}\text{C}$ ). (1 et 2) courbe théorique de variation de masse ( $C_s^{\text{N+C}} = 9$ à 7% en poids), (d,e et f ) courbe expérimentales de variation de masse de l'échantillon.	<b>53</b>
<b>IV.3-</b>	Micrographies optiques mettant en évidence l'évolution de l'épaisseur relative de la couche de combinaison $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ en fonction de la durée de traitement. (échantillons en fer pur nitrocarbures a $570^{\circ}\text{C}$ , $C_s^{\text{N+C}} = 9\%$ en poids ).	<b>54</b>
<b>IV.4-</b>	Micrographies optiques mettant en évidence l'évolution de l'épaisseur relative de la couche de combinaison $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ en fonction de la durée de traitement et la concentration superficielle en interstitielle azote + carbone . (Échantillons en fer pur nitrocarbures à $570^{\circ}\text{C}$ , $C_s^{\text{N+C}}$ varie de 9 à 7 % en poids).	<b>55</b>

<b>IV.5-</b>	Diagramme de diffraction de rayons X relatif à un échantillon en fer pur nitrocarburé 4 heures à 843K puis trempé à l'eau : Configuration $\epsilon$ (dense).	<b>56</b>
<b>IV.6-</b>	Exemple de concentration en azote et en carbone réalisés par microsonde électronique sur un échantillon en fer pur nitrocarburé 30 heures à 843K et trempé à l'eau.	<b>56</b>
<b>IV.7-</b>	Évolution de l'épaisseur de la couche de carbonitruure $\epsilon$ en fonction de la racine carrée du temps de diffusion (concentration superficielle en azote et en carbone constante et égale à 9 % en poids).	<b>58</b>
<b>IV.8-</b>	Micrographies optiques relatives aux aciers XC38 (a) , XC65 (b) et XC100 (c) carbonitrures 4 heures a 570 °C ( $C_s^{N+C} = 9$ en poids ).	<b>59</b>
<b>IV.9-</b>	Micrographies optiques relatives aux aciers 38MV5 (d) , Z38CDV5 (f) et Z30C13 carbonitrures 4 heures a 570 °C ( $C_s^{N+C} = 9$ en poids ).	<b>60</b>

## ANNEXE 2

<b>A2.1-</b>	Schéma de l'ensemble du dispositif expérimental.	<b>67</b>
<b>A2.2-</b>	Représentation schématique d'une diffraction des rayons.	<b>68</b>
<b>A2.3-</b>	Représentation schématique d'un Microscopie optique.	<b>69</b>
<b>A2.4-</b>	Représentation schématique d'une microsonde électronique.	<b>70</b>
<b>A2.5-</b>	Représentation schématique d'une ATG ; le circuit de refroidissement a été omis.	<b>72</b>

## RESUME

Après étude des mécanismes de formation des couches et de transfert de matière à l'interface gaz-solide, nous avons mis au point un modèle mathématique permettant de prévoir la vitesse de transfert de l'azote dans la phase solide, la vitesse de croissance des couches de carbonitrides de fer en système Fe-N-C et les profils de concentration en azote et en carbone.

Pour valider ce modèle et mettre en évidence ses possibilités, nous l'avons confronté à des expériences de thermogravimétrie, à des analyses et observation métallurgiques (rayons x, microscope optique et microsonde électronique de casting).

L'ensemble des résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux calculés par le modèle.

### ملخص

بعد دراسة آليات تكوين الطبقة ونقل المادة في السطح البيني الغازي الصلب ، قمنا بتطوير نموذج رياضي يجعل من الممكن التنبؤ بمعدل انتقال النيتروجين في المرحلة الصلبة ، ومعدل نمو طبقات كربونات الحديد في نظام Fe-N-C وملامح تركيز النيتروجين والكربون.

للتحقق من صحة هذا النموذج وتبسيط الضوء على إمكانياته ، واجهناه بتجارب قياس الجاذبية الحرارية والتحليلات المعدنية والمراقبة (الأشعة السينية ، المجهر الضوئي و المسبار الدقيق الإلكتروني).

تتوافق جميع النتائج التجريبية مع النتائج المحسوبة بواسطة النموذج

## ABSTRACT

After studying the mechanisms of layer formation and transfer matter at the gas-solid interface, we have developed a mathematical model making it possible to predict the rate of transfer of nitrogen in the solid phase, the rate of growth of layers of iron carbonitrides in Fe-N-C system and nitrogen and carbon concentration profiles.

To validate this model and highlight its possibilities, we confronted it with thermogravimetry experiments, metallurgical analyzes and observation ( x-rays, optical microscope and electronic casting microprobe).

All the experimental results are in good agreement with those calculated by the model.



## MOTS CLES

- Traitement de surface
- Nitrocarburation de fer pur
- Diffusion de l'azote et de carbone
- Couche de diffusion
- Cinétique de croissance
- Transfert de matière
- Modèle mathématique
- Coefficient de diffusion
- Système Fe-N-C
- Couche de combinaison

## الكلمات المفتاحية

- نقل المواد
- نموذج رياضي
- معامل الانتشار
- نظام Fe-N-C
- طبقة مركبة
- المعالجة السطحي
- نيتروكربنة الحديد النقي
- انتشار النروجين و الكربون
- طبقة الانتشار
- حركية النمو

## KEY WORDS

- Surface treatment
- Pure iron nitrocarburation
- Nitrogen and carbon diffusion
- Diffusion layer
- Growth kinetics
- Material transfer
- Mathematical model
- Diffusion coefficient
- Fe-N-C system
- Combination layer

Dédicace .....	i
Remerciement .....	ii
Listes des tableaux et des figures .....	iii
Résumé .....	vii
Table des matières.....	ix
Introduction générale.....	01

## Chapitre I : Etat de l'art sur la Nitrocarburation

<b>I.1.</b> Introduction .....	<b>03</b>
<b>I.2.</b> La nitrocarburation .....	<b>03</b>
<b>I.2.1.</b> Processus .....	<b>04</b>
<b>I.3.</b> La nitruration en phase gazeuse.....	<b>05</b>
<b>I.4.</b> Comparaison entre cémentation et nitrocarburation .....	<b>06</b>
<b>I.5.</b> Diffusion dans le système Fe- C- N.....	<b>07</b>
<b>I.6.</b> Systèmes modèles : Fe-C, Fe-N et Fe-C-N.....	<b>09</b>
<b>I.7.</b> Principe de la réaction de transfert gaz/solide.....	<b>11</b>
<b>I.8.</b> Aciers de nitrocarburation .....	<b>13</b>
<b>I.9.</b> Traitements thermiques des pièces nitrocarburées.....	<b>14</b>
<b>I.10.</b> Structure et dureté des pièces nitrocarburées .....	<b>14</b>
<b>I.11.</b> Avantages.....	<b>16</b>
<b>I.12.</b> Applications .....	<b>16</b>
<b>I.13.</b> Conclusion.....	<b>17</b>

## Chapitre II : Modélisation du Transfert de l'Azote et du Carbone en Système Fe-N-C

<b>II.1.</b> Introduction .....	<b>18</b>
<b>II.2.</b> Présentation du modèle en système ternaire Fe-N-C.....	<b>19</b>
<b>II.3.</b> Modèle mathématique en système ternaire biphasé .....	<b>21</b>
<b>III.3.1.</b> Expressions du profil concentration en azote et en carbone .....	<b>21</b>
<b>III.3.2.</b> Chemin de diffusion appliqué à la nitrocarburation .....	<b>23</b>
<b>III.3.3.</b> Equation du flux conservation de l'azote et du carbone à l'interface $\epsilon/\alpha$ ....	<b>29</b>
<b>II.4.</b> Bilan matière aux interfaces et dans les couches nitrocarburées.....	<b>33</b>
<b>II.4.1.</b> Expression du flux et de la masse totale d'azote transféré dans le matériau. ....	<b>33</b>
<b>II.4.1.1.</b> Flux et masse totale d'azote.....	<b>33</b>
<b>II.4.1.2.</b> Equation de conservation de masse a l'interface $\epsilon/\alpha$ .....	<b>34</b>
<b>II.4.1.3.</b> Masse total d'azote et de carbone contenues dans chaque couche.....	<b>35</b>
<b>II.5.</b> Conclusion.....	<b>37</b>

## Chapitre III : Simulation du Transfert de l'Azote et du Carbone en Système Fe -N-C

<b>III.1.</b>	Résultats des simulations .....	<b>38</b>
<b>III.1.1.</b>	La cinétique $b_{\varepsilon\alpha}$ .....	<b>40</b>
<b>III.1.2.</b>	Mesure de l'épaisseur de la couche de combinaison.....	<b>41</b>
<b>III.1.3.</b>	Prise de masse de l'échantillon .....	<b>42</b>
<b>III.1.4.</b>	Cinétique de croissance des couche $\varepsilon$ et $\alpha$ .....	<b>43</b>
<b>III.1.5.</b>	Gradients de concentration en azote et en carbone dans les couches $\varepsilon$ et $\alpha$ ..	<b>44</b>
<b>III.1.5.1.</b>	Variation des profils de diffusion en fonction du temps.....	<b>44</b>
<b>III.1.5.2.</b>	Influence de la concentration superficielle en azote et en carbone sur l'épaisseur des couches.....	<b>45</b>
<b>III.1.6.</b>	Flux totale d'azote en fonction du temps de diffusion.....	<b>46</b>
<b>III.1.7.</b>	Vitesse de déplacement de l'interface $\varepsilon/\alpha$ .....	<b>47</b>
<b>III.1.8.</b>	Variation de la masse .....	<b>48</b>
<b>III.2.</b>	Vérification des lois du modèle .....	<b>47</b>
<b>III.2.1.</b>	Calcul du bilan matière .....	<b>48</b>
<b>III.2.2.</b>	Résultats de simulation et de calcul .....	<b>48</b>
<b>III.3.</b>	Conclusion.....	<b>49</b>

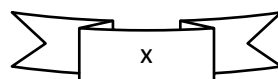
## Chapitre IV : Validation du Modèle Mathématique : Confrontation Modèle-Expériences

<b>IV.1.</b>	méthodologie générale .....	<b>50</b>
<b>IV.2.</b>	Procédure expérimental.....	<b>51</b>
<b>IV.3.</b>	Résultats expérimentaux .....	<b>51</b>
<b>IV.3. 1.</b>	Essais thermogravimétrique .....	<b>51</b>
<b>IV.3. 2.</b>	Observation par microscopie optique.....	<b>54</b>
<b>IV.3. 3.</b>	Examen radiocristallographie .....	<b>56</b>
<b>IV.3. 4.</b>	Analyse par microsonde électronique de casting .....	<b>56</b>
<b>IV.3. 4.</b>	Comparaison des résultats et validation du modèle.....	<b>57</b>
<b>IV.4.</b>	Influence des éléments d'alliage sur la couche carbonitrurée .....	<b>58</b>
<b>IV.5.</b>	Conclusion.....	<b>62</b>

Conclusion générale.....	<b>63</b>
--------------------------	-----------

### Annexe

<b>01</b>	Fonction d'erreur.....	<b>65</b>
<b>02</b>	Méthodes expérimentales de caractérisation.....	<b>67</b>
Référence .....	<b>74</b>	



# *Introduction Générale*

## Introduction générale

Actuellement les traitements thermochimiques des surfaces métalliques ont une importance industrielle considérable. Ces traitements ont pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques des pièces à leur forme définitive, par l'augmentation de la dureté superficielle et par une distribution appropriée des contraintes. Les pièces traitées acquièrent des propriétés désirées mais a priori contradictoire : une bonne la résistance à l'usure et permettant l'utilisation de matériaux plus économique [1].

La nitrocarburation est une variante du processus de nitruration. Il s'agit d'un processus de diffusion thermochimique où des atomes d'azote et de carbone sont diffusés dans la surface de la pièce en acier, formant une couche de combinaison en surface, et une couche de diffusion. La nitrocarburation est un processus réalisé principalement afin d'obtenir une résistance à l'usure de la couche superficielle et améliorer la résistance à la fatigue de la couche diffusion.

L'enrichissement superficiel en azote et en carbone éventuel dans le cas de nitrocarburation, par diffusion dans le domaine ferritique (450 à 580°C selon les procédés), permet d'obtenir une dureté superficielle élevée (450 à 1000 HV selon le matériau traité) associé à un gradient décroissant sur une profondeur donnée, ainsi qu'une couche de combinaison superficielle constituée de nitrocarbure de fer  $\epsilon$ .

Les profondeurs de diffusion réalisables sont comprises entre 0,05 et 1,5 mm. Les plus courantes sont comprises entre 0,1 et 0,8 mm. (le temps de traitement augmente fortement avec la profondeur visée, et la vitesse de nitruration est de l'ordre de 0,03 à 0,01 mm/h). Les épaisseurs des couches de combinaison obtenues le plus couramment lors de la nitrocarburation à des températures comprises entre 550 et 580°C sont comprises entre 5 et 30  $\mu\text{m}$  selon les procédés et la température choisie.

L'objectif de notre travail consiste à mettre au point un modèle mathématique à partir de la résolution de l'équation de Fick moyennant certaines conditions initiales et aux limites dans le but de :

1. Maîtriser la cinétique de formation et de croissance des couches de combinaison monophasée  $\epsilon$  à la surface du fer pur et de diffusion  $\alpha$ .

2. De prévoir la variation de la prise de masse, des profils de diffusion de l'azote et de l'épaisseur des couches de combinaison  $\varepsilon$  et de diffusion  $\alpha$ .

La démarche que nous avons adoptée pour répondre aux objectifs fixés se résume comme suit :

Dans le premier chapitre nous présentons une description sommaire du procédé de nitrocarburation et nous essayons de développer une analyse des mécanismes fondamentaux mis en jeu les avantages et les applications de procédé de nitrocarburation étudié.

Dans le deuxième chapitre nous présentons d'abord le modèle mathématique de croissance de couche sur la base de la résolution des équations de la diffusion dans le système ternaire Fe-N-C en milieu semi-infini.

Le troisième chapitre, nous justifions ensuite notre démarche, en présentant quelques résultats de simulation obtenus à partir des équations du modèle (notamment les calculs prévisionnels de la prise de masse de l'échantillon, du flux ...et de l'épaisseur des couches de combinaison  $\varepsilon$  et de diffusion  $\alpha$ .

Le quatrième chapitre sera consacré à la confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux, nous montrons qu'au moyen du modèle cinétique proposé, il est possible de contrôler, dès le début de traitement, la cinétique de formation et de la couche de carbonitride de fer  $\varepsilon$ , et de la couche de diffusion  $\alpha$ .

Nous présenterons à la fin de ce chapitre quelques résultats supplémentaires mettant une évidence des écarts entre la modèle et les expériences dans le cas des aciers au carbone et alliés.

*Chapitre 1 : Etat de l'art de la  
Nitrocarburation*

## I.1. Introduction

Les traitements thermiques superficiels sont des techniques de traitement thermique d'un matériau visant à conférer à certaines pièces mécaniques des caractéristiques mécaniques différentes à cœur ou en surface. En effet, dans de nombreux cas, les pièces mécaniques sont soumises à des sollicitations de type :

- Usure,
- Frottement,
- Fatigue,
- Corrosion.

Ces phénomènes sollicitent les couches externes qui nécessitent parfois des traitements, dont il existe plusieurs types.

Les traitements superficiels sont classés en deux grandes familles : le durcissement par trempe après chauffage superficiel et les traitements thermochimiques.

Les principaux traitements sont :

- Nitruration ;
- Cémentation ;
- Carbonitruration et la Nitrocarburation : résistance à l'usure ;
- Chromisation : caractéristique mécanique, usure, lutte contre la corrosion.

## I.2. La nitrocarburation

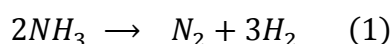
Est un traitement thermochimique de surface dans lequel l'azote, provenant de la dissociation de l'ammoniac, agit conjointement au carbone au cours des trois phases qui caractérisent le traitement de cémentation : fixation superficielle par réaction chimique de l'élément cémentant, diffusion vers l'intérieur et durcissement superficiel de l'échantillon par trempe martensitique. Les atmosphères de traitement sont constituées d'un mélange de gaz endothermique et d'ammoniac [1].

Portevin fut le premier à avoir une vue d'ensemble de ces phénomènes vers 1910 [2]. Aux Etats-Unis dans les années vingt, Bramley en fit une étude systématique [3]. A partir de 1950 Pomey publia plusieurs articles [4-5] dans les quels une synthèse exhaustive

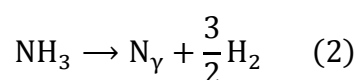


des connaissances relatives à la cémentation et à la nitrocarburation est effectuée. Plus récemment Slycker réalisa des études théoriques et expérimentales sur les réactions qui se produisent durant les traitements de nitrocarburation et définit un potentiel azote analogue au potentiel carbone [6,7].

L'ammoniac  $NH_3$  introduit dans le four avec l'atmosphère carburante se dissocie sous l'effet thermique selon la réaction nette suivante :



La dissociation de l'ammoniac se produit selon une réaction homogène dans la phase gazeuse, et selon des réactions hétérogènes sur les parois du four (réaction parasite) et sur la surface de la charge (réaction utile). La constante d'équilibre de la réaction homogène dans la phase gazeuse (réaction 1) augmente rapidement avec la température. Au dessus de  $800^\circ C$  la quantité d'ammoniac non dissocié ou résiduel à l'équilibre est inférieure à 1%. La nitruration est due à l'apport d'ammoniac non dissocié par le courant gazeux. Elle se fait hors équilibre pendant toute la durée du traitement suivant la réaction globale suivante qui se produit sur la surface de la charge :



### I.2.1. Processus

La nitrocarburation s'effectue à des températures faibles et implique la diffusion d'azote et de carbone dans la surface de l'acier au carbone afin d'obtenir une couche nitrocrburée un peu plus dure et un noyau doux, avec une couche de combinaison très mince en surface.

La couche de combinaison est résistante à la corrosion et à l'usure, sans être fragilisée, contrairement à son équivalent dans le processus de nitruration. Étant donné qu'elle fournit une partie essentielle des propriétés requises par le processus, elle ne doit pas être éliminée par rectification ultérieure.

En dessous de la couche de combinaison, la couche nitrurée améliore de façon significative la résistance à la fatigue du composant [9].

### I.3. La nitruration en phase gazeuse

La méthode de nitruration en phase gazeuse utilise de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) comme gaz nitrurant. Ce gaz est craqué sur la pièce de manière à libérer de l'azote atomique, espèce réactive, transportée vers la surface du matériau ferreux. La réaction physico-chimique qui a lieu à la surface du matériau ferreux  $\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N} + \frac{3}{2}\text{H}_2$ , produit de l'azote atomique qui est adsorbé à la surface puis diffuse dans le matériau. Les produits de la réaction ( $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ ) doivent être éliminés, ce qui montre l'importance du choix du débit des gaz. la réaction physico-chimique (décomposition catalytique) à l'interface gaz-solide puis la diffusion des atomes d'azote dans le matériau, accompagnée de la précipitation de nitrures, issus de la combinaison des éléments en solution solide nitrurigènes (ayant une affinité avec l'azote).

Le traitement de nitruration en phase gazeuse est caractérisé par trois paramètres : le potentiel de nitruration  $\text{Kn}$  (définie ci-après) , la température et la durée de traitement. La vitesse de décomposition de l'ammoniac en phase gazeuse est suffisamment lente pour qu'un régime permanent (correspondant à un mélange gazeux de composition constante) puisse être établi dans le réacteur, en adaptant le débit de  $\text{NH}_3$  à sa vitesse de décomposition. Le mélange gazeux en régime permanent est caractérisé par le potentiel de nitruration  $\text{Kn}$  défini comme le rapport entre la pression partielle d'ammoniac et la pression de dihydrogène ramenée à la puissance  $3/2$  :  $\text{Kn} = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}^{3/2}}$  . La valeur du  $\text{Kn}$

détermine le pseudo-équilibre entre le mélange gazeux et les différentes phases du diagramme Fer-Azote[8].

La fraction massique en azote à la surface du matériau résulte de l'état stationnaire entre la phase gazeuse et le solide. Le transfert en azote à l'interface gaz/solide dépend de deux paramètres liés à l'aspect thermodynamique ( $\text{Kn}$ ) et à l'aspect hydrodynamique du réacteur, caractérisé par le débit total des gaz ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  et  $\text{NH}_3$ ), la géométrie des pièces à nitrurer et l'efficacité du brassage de la phase gazeuse. La nitruration d'aciers industriels

induit deux phénomènes directement liés à la présence de carbone et du traitement thermique préalable à la nitruration, qui conduisent à la précipitation de carbures : la décarburation en surface, liée à la présence d'hydrogène atomique et la rétrodiffusion du carbone à cœur. Cette diffusion du carbone provient de la transformation des carbures en nitrures, libérant ainsi le carbone. Pour des faibles valeurs de  $K_n$  (typiquement inférieures à 1), il semble que la décarburation par l'atmosphère soit prépondérante. Le réseau de carbures/carbonitrures est moins présent, mais la cinétique de nitruration est faible et l'hétérogénéité des couches peut poser un problème industriel. En revanche, pour les valeurs élevées de  $K_n$ , la rétrodiffusion du carbone est prépondérante, ce qui provoque en sous-couche un réseau de carbures. La couche est homogène et la cinétique importante. Les réseaux de carbures et de nitrures s'interpénètrent[8].

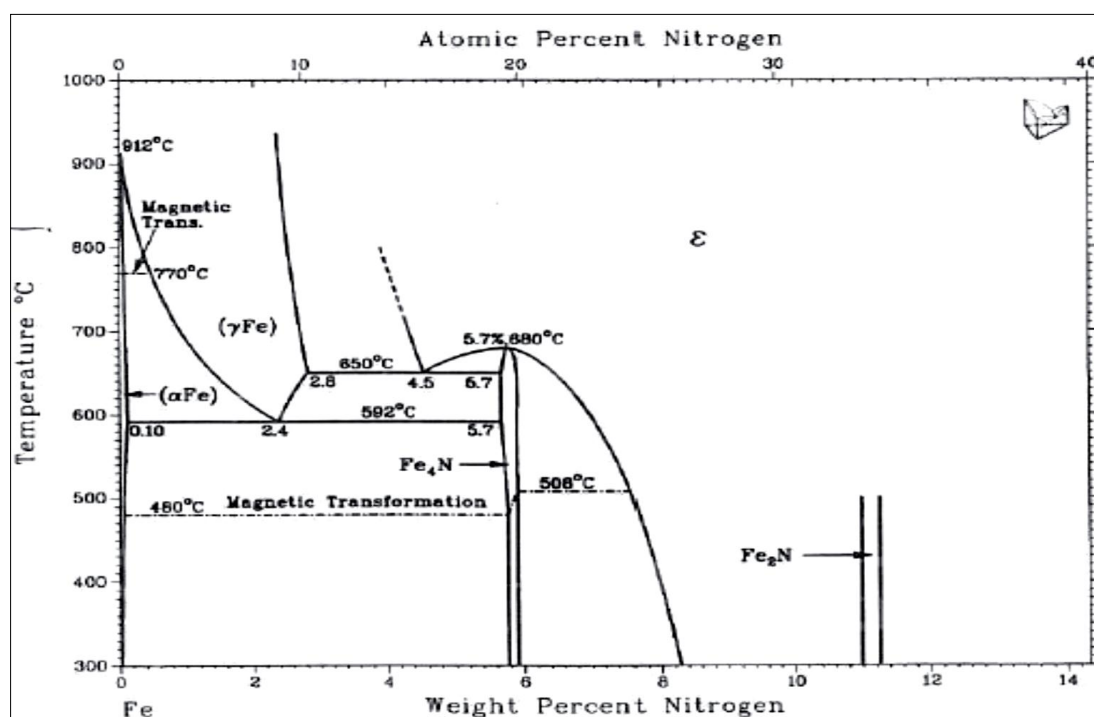


Figure 1.1 : Diagramme de phases du système Fe-N[9].

#### I.4. Comparaison entre cémentation et nitrocarburation

Le choix entre les deux procédés est souvent dicté par des considérations d'ordre économique (par exemple nécessité de reprise en usinages liés aux risques de déformation). Bien qu'il existe peu de données sur les performances comparatives à

nuances d'acier et sollicitation équivalente (cette comparaison étant par ailleurs difficile, compte tenu de l'influence de l'ensemble des paramètres structuraux) la nitrocarburation tend à présenter plus d'avantage de point de vue de la résistance à la fatigue et de la résistance à l'usure adhésive (présence d'azote, dureté superficielle optimale sous réserve de contrôle des caractéristiques structurales). Cette spécificité conduira par exemple à privilégier l'emploi de nitrocarburation pour les contacts peu ou moyennement chargés, soumis à fatigue superficielle avec glissement [10].

### I.5. Diffusion dans le système Fe- C- N

Selon Yahia [1], plusieurs sources arment que le comportement de l'interaction entre le carbone et l'azote en solution interstitielle dans des matrices de fer implique une réduction mutuelle de leur solubilité en l'absence d'autres éléments. En adoptant une approche géométrique du réseau cristallin [1,12], soit CFC soit CC, le résultat semble intuitif : les rayons atomiques de ces deux atomes sont relativement grands comparés aux interstices de ces structures l'augmentation de la concentration en l'un des deux atomes implique une réduction du nombre d'interstices disponibles pour l'autre. L'auteur [1] montre à partir de résultats expérimentaux et de simulations que la diffusion du carbone n'est pas améliorée de manière significative par la présence de l'azote. D'autre part, l'influence du carbone sur la diffusion de l'azote est tout à fait remarquable : les répulsions entre les paires (C,N) ne sont pas négligeables pour le déplacement de l'azote. Cela implique le besoin de prendre en compte des effets d'interaction thermodynamique entre les espèces diffusant dans la simulation des profils d'enrichissement, ce qui est l'objet de cette section[12].

Dans le cas des aciers faiblement alliés, les profils de diffusion peuvent être approximés en imposant des dépendances aux coefficients  $D$  avec la composition en éléments interstitiels [11] et dans le cas plus général des éléments constituant la matrice [13, 14]. Cette approche [11], basée sur un modèle d'exclusion géométrique, offre une méthode simple pour réaliser le museau point de traitements de nitrocarburation d'aciers faiblement alliés. Lorsque dans ce cas la dépendance avec la composition est introduite à

l'intérieur de la dérivée partielle du terme de droite de l'Équation (I.1) des non linéarités sont introduites dans le système qui maintenant adopte la forme de l'Équation(I.2) pour un milieu semi infini [15].

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}(-J_i) = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}\right) \quad (\text{I.1})$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial D_i}{\partial x} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{I.2})$$

Dans le cas de la nitrocarburation, la solution du problème doit être établie simultanément pour le carbone et l'azote. Les Équations (I.3) et (I.4) fournissent les coefficients de diffusion donnés en ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ ) du carbone et de l'azote, respectivement, dans l'austénite pour le système Fe- C- N. Ces coefficients sont des données d'entrée du modèle développé par Slycke et Ericsson [11].

$$D_C^Y = 4.84 * 10^{-5} \exp\left(-\frac{155000}{RT}\right) E_{CN} \frac{(1-5X_N)}{1-5(X_C+X_N)} \quad (\text{I.3})$$

$$D_N^Y = 9.10 * 10^{-5} \exp\left(-\frac{168600}{RT}\right) E_{CN} \frac{(1-5X_C)}{1-5(X_C+X_N)} \quad (\text{I.4})$$

$$E_{CN}(X_C, X_N) = \exp\left(\frac{570000-320T}{RT}(X_C + 0,72X_N)\right) \quad (\text{I.5})$$

Il faut noter que ces équations font intervenir les fractions molaires en carbone  $X_C$  et en azote  $X_N$  au lieu de leurs fractions massiques, plus communément utilisées par les métallurgistes. Cela est lié à la physique du problème selon l'approche géométrique et les détails de leur dérivation sont fournis par Slycke et Ericsson [11]. Le chapitre II présente le schéma numérique adopté pour l'intégration de l'ensemble des équations requises pour la modélisation de la diffusion couplée du carbone et de l'azote dans le système Fe-C-N[12].

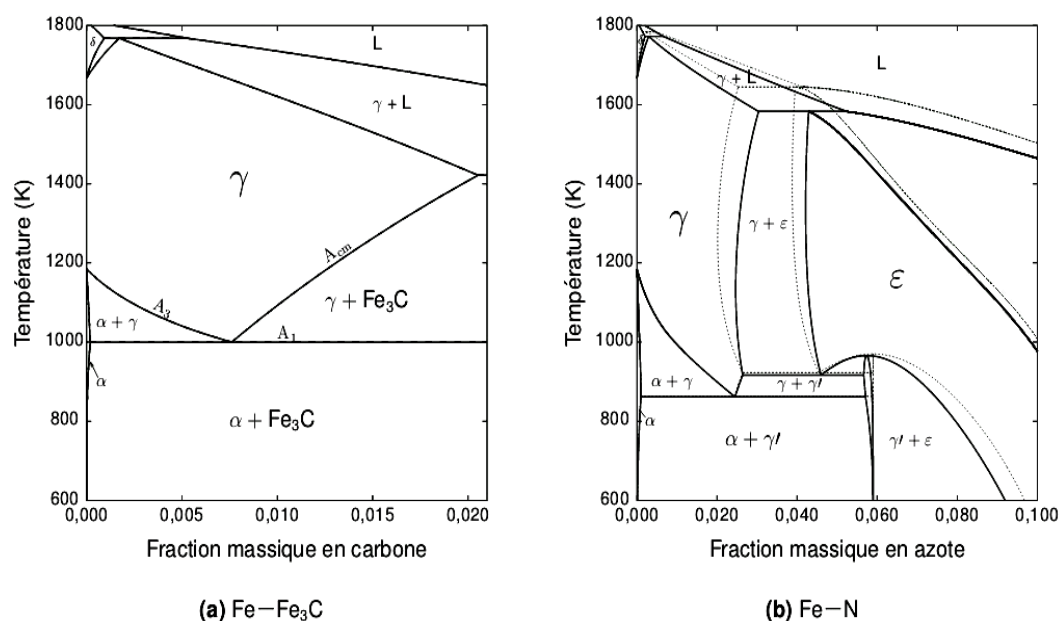
## I.6. Systèmes modèles : Fe-C, Fe-N et Fe-C-N

La description des alliages à base de fer commence avec celles des systèmes connus les plus simples : les diagrammes d'équilibre Fe-C, Fe-N et Fe-C-N. En fait, pour des raisons cinétiques, l'équilibre Fe-C n'est normalement pas atteint et le système représentatif pour les aciers est en fait celui du diagramme binaire métastable Fe-Fe<sub>3</sub>C dans lequel le carbone se trouve soit en solution solide avec le fer de limite de solubilité très faible à basse température, soit sous forme de cémentite. Ce diagramme (Figure I.2.a) présente les domaines monophasés de la ferrite de structure cubique centrée (CC) connue comme phase stable à basse température, de l'austénite cubique face centrée (CFC) stable à des températures intermédiaires, de la cémentite Fe<sub>3</sub>C et de la phase qui est aussi «CC» comme la phase mais se situe près de la température de fusion et dont l'importance technologique est limitée. La simulation de ce diagramme a été réalisée avec les bases de données TCFE7 et SSOL4 conduisant à des résultats assez similaires en termes de domaines de phase représentés graphiquement sur la Figure I.1.a.

Pour la cémentation, les frontières entre les domaines  $\alpha + \gamma(A_3)$  et  $\gamma + Fe_3C(A_{cm})$  avec le domaine monophasé de l'austénite sont d'une importance cruciale : la première frontière détermine la température minimale pour conduire le traitement

- une ligne équivalente peut être calculée pour les systèmes faiblement alliés
- tandis que la seconde fixe la fraction massique en carbone pour atteindre la saturation de l'austénite et est donc liée au contrôle des atmosphères d'enrichissement.

C'est l'activité du carbone sur cette limite  $A_{cm}$  qu'on a calculée, pour laquelle on observe (Figure I.1.a) une limite de solubilité dans l'austénite de l'ordre de  $\omega_{s,c} \cong 0.013$  dans la plage de température typique de la nitrocarburation. Cette saturation de l'austénite conduit à la formation de carbures du type Fe<sub>3</sub>C. Si l'on considère encore ce diagramme pour prédire le comportement lors d'un revenu réalisé à 573K après une trempe, c'est encore Fe<sub>3</sub>C qui est le carbure d'équilibre [16].



**Figure. I.2 :** diagrammes binaires des systèmes (a) Fe-Fe<sub>3</sub>C et (b) Fe-N. Thermo-Calc. Traits pleins base de données SSOL4, pointillés TCFE7. Les résultats pour les deux bases de données se superposent dans le diagramme Fe-Fe<sub>3</sub>C [16].

Dans le cas du système Fe-N les phases  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\gamma'$  constituent les domaines monophasés avec l'azote comme élément en solution interstitiel aux quels il faut ajouter  $\gamma'$ , phase intermétallique Fe<sub>4</sub>N<sub>(1-x)</sub> non-stœchiométrique de structure «CFC» et intermétallique Fe<sub>2</sub>N<sub>(1-x)</sub> non-stœchiométrique de structure hexagonale compacte « HC » (La Figure I.2.b) présente les phases en équilibre de 600K à 1800K. On observe dans ce cas des résultats distincts selon la base de données utilisée, notamment une réduction du domaine monophasé pour la base de données TCFE7, pour laquelle le nitrure Fe<sub>4</sub>N est aussi considéré comme étant stœchiométrique. Dans la plage de températures employées pour la nitrocarburation, l'allure de ce diagramme est semblable à celle observée dans le système Fe-Fe<sub>3</sub>C. Comme pour le système Fe-Fe<sub>3</sub>C, deux lignes dans le diagramme sont particulièrement importantes pour les traitements en phase austénitique : la limite  $\alpha + \gamma/\gamma$  détermine la température minimale pour le procédé tandis que la frontière  $\gamma/\gamma + \epsilon$  donne

la saturation en azote, qui est située au-delà de la saturation en carbone dans ce cas (une fraction massique de l'ordre de 0,025 en azote). Pour le système ternaire Fe-C-N, les mêmes configurations que celles trouvées dans les binaires sont possibles, aux quelles il faut ajouter la présence des domaines biphasés  $Fe_3C+\epsilon$  et  $\alpha+\epsilon$ . En faisant un parallèle avec la discussion conduite sur l'étape de revenu dans le système Fe-Fe<sub>3</sub>C, on s'attend à une précipitation de  $Fe_4N_{(1-x)}$  à 573K pour le système Fe-N. Bien que cette phase soit observée expérimentalement, la formation de nitrures intermédiaires de type  $Fe_{16}N_2$ . Ces nitrures se forment lors du vieillissement à température ambiante et se décomposent en  $Fe_4N_{(1-x)}$  lors du revenu des alliages Fe-N [16].

À partir de cette compilation de résultats, et pour simuler les systèmes Fe-C et Fe-N dans les conditions qui nous intéressent pour les traitements thermochimiques, il faut retenir les phases suivantes dans les calculs d'équilibre :

- $\alpha$ , allotropie « CC » du fer stable à la température ambiante
- $\gamma$ , structure « CFC » présente à partir de 1000K,
- $Fe_3C$ , la cémentite, carbure de fer,
- les nitrures de types  $Fe_4N_{(1-x)}$  et  $Fe_2N_{(1-x)}$  [16].

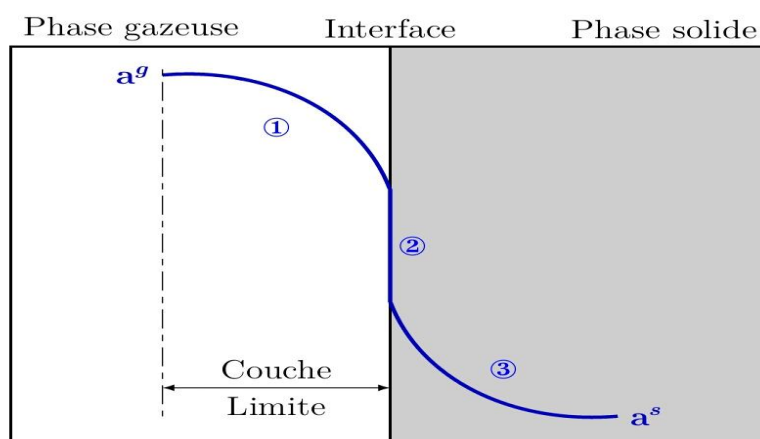
### I.7. Principe de la réaction de transfert gaz/solide

L'enrichissement des éprouvettes par traitement thermochimique en phase gazeuse s'appuie sur un transfert de matière de la phase gazeuse (atmosphère de traitement) vers la phase solide (éprouvette). Ce transfert est effectué par l'intermédiaire d'une réaction hétérogène gaz/solide pouvant être décrite en trois étapes distinctes présentées à la figure I.3. Chacune des trois étapes pouvant être limitant du point de vue de la cinétique d'enrichissement globale, il est important de connaître les facteurs régissant les phénomènes mis en jeu [17].

La première étape est caractérisée par le transport en phase gazeuse de la molécule active vers la surface de l'échantillon. Ce transfert s'effectue à travers la couche limite de



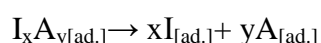
diffusion résultant du gradient de vitesse des molécules (vitesse nulle à la surface de la phase solide). Le gradient de vitesse implique un gradient d'activité décroissante de l'espèce active entre l'atmosphère et la surface. La cinétique de transport dépend du comportement hydrodynamique du four de traitement, caractérisé par le débit total circulant dans l'enceinte ainsi [18].



**Figure. I.3 :** Schéma de principe d'une réaction de transfert de matière gaz/solide. La courbe bleue représente l'activité de l'élément considéré (carbone ou azote) en fonction de la distance dans la phase gazeuse (a)[18].

Que par le brassage gazeux. Ce dernier conditionne l'épaisseur de la couche limite et par conséquent la concentration en espèce active à la surface des pièces traitées.

La réaction physico-chimique de craquage de l'espèce active constitue la deuxième étape du transfert de matière. La décomposition des molécules adsorbées en surface des pièces est le processus physique permettant l'apport des éléments atomiques C et N en solution solide selon une réaction de type :



Où I représente l'élément interstitiel à transférer en phase solide. La cinétique de cette étape dépend d'abord des paramètres thermodynamiques et cinétiques de la réaction considérée tel que la constante de réaction, elle-même directement liée à la pression

partielle de l'espèce  $I_xA_y$  dans la phase gazeuse. Il apparaît également que la cinétique de réaction dépend des cinétiques des processus de désorption des éléments à la surface qui peuvent se réaliser selon deux mécanismes :

- Diffusion dans la phase solide (enrichissement).
- Recombinaison des éléments : soit entre plusieurs atomes adsorbés (par exemple  $2N_{[ad.]} \rightarrow N_{2[g.]}$ ), soit par réaction avec la phase gazeuse (par exemple  $O_{[ad.]} + H_{2[g.]} \rightarrow H_2O_{[g.]}$ ).

Enfin, la troisième étape est associée à la diffusion des atomes adsorbés à la surface vers le réseau cristallin de la phase solide. La vitesse de diffusion, décrite par les lois de Fick, dépend principalement de la température et de la composition chimique de la pièce enrichie [19, 20].

Il est important de préciser que la température est un facteur influant sur la cinétique globale du transfert de matière. De plus, la température de traitement conditionne la structure dans laquelle sont insérés les atomes interstitiels. La composition des couches enrichies est donc déterminée par les limites de solubilité précipitation à la température considérée [18].

### I.8. Aciers de nitrocarburation

La plus part des aciers de cémentation peuvent être nitrocarbures ainsi que des aciers à plus haute teneur en carbone, par exemple à titre indicatif :

- Aciers au carbone XC10 jusqu'à XC48.
- Aciers au manganèse, compris les aciers de décollage jusqu'au 35 MF6.
- Aciers au chrome 45C2-38C4.
- Aciers au manganèse – chrome 16MC5 à 27MC5.
- Aciers au chrome – molybdène jusqu'à 35 CD4.
- Aciers au nickel – chrome jusqu'au 30NC 11.
- Aciers au nickel – chrome – molybdène 20 NCD2 au 16NCD13.
- Aciers au chrome – molybdène – vanadium Z8CDV5 [21].

De nombreux aciers alliés avec une gamme de carbone de 0,30 à 0,50% peut être

nitrocarburées à des profondeurs jusqu'à 0,3 mm [22]. Si les traitements de nitrocarburation sont réalisables sur les aciers à outils contenant jusqu'à 2% de carbone [23] avec un certain avantage sur la résistance à l'usure, il n'est pas possible d'éviter la formation de l'austénite résiduelle sur les surfaces des pièces

### **I.9. Traitements thermiques des pièces nitrocarburées**

Le traitement des pièces nitrocarburées peut être réalisé de différentes façons :

- ❖ Trempe directe à l'huile, éventuellement suivie d'un revenu de détente à 160-180 °C.
- ❖ Trempe étagée : huile chaud/air. Ce traitement réduit les déformations et augmente la ténacité des pièces.
- ❖ Trempe étagée en bain de sels, comme indiqué pour la cémentation cependant :
  - ❖ N est fortement gamma gène et on peut utiliser des températures d'austénitisation plus basse.
  - ❖ N augmente la trempabilité ce qui permet de refroidir à des vitesses plus faibles, les déformations seront moins importantes.
  - ❖ N abaisse fortement Ms conduisant ainsi à des teneurs d'austénite résiduelle plus élevées.

En conséquence la présence d'azote accentue la différence de comportement entre le cœur et la couche cémentée qui est équivalente à celle d'un acier plus fortement allié [21,24].

### **I.10. Structure et dureté des pièces nitrocarburées**

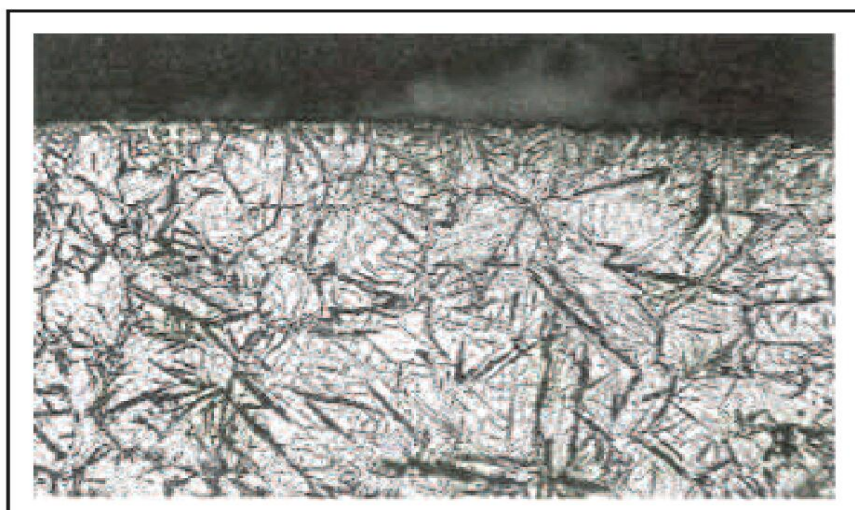
Dans les conditions de saturation optimales, la structure d'une couche nitrocarburée doit se composer de martensite, d'une certaine quantité de nitrocarbures fins uniformément répartis et de 25 à 30% d'austénite résiduelle. L'examen micrographique d'un acier nitrocarburé révèle en général l'existence de trois couches de structure différentes :

- ✓ Une couche superficielle enrichie à la fois en azote et en carbone donnant après trempe une martensite de dureté élevée.
- ✓ Une couche intermédiaire principalement enrichie en azote.
- ✓ Le reste du métal, pratiquement non modifié.

La profondeur respective des différentes couches dépend surtout de la température du traitement de nitrocarburation. La dureté des surfaces nitrocarburees dépassant celle des surfaces cémentées et peuvent atteindre (après trempe et revenu) des duretés de 850 à 900HV pour des épaisseurs inférieures à 0.6 mm. La pénétration du carbone est à peu près la même que celle obtenue dans la cémentation gazeuse. Lorsque les temps de maintien sont très longs, des niveaux élevés d'austénite résiduelle et des porosités peuvent se produire [25].

La teneur élevée en austénite résiduelle assure un bon rodage par exemple, dans le cas des pignons d'automobile non rectifiés ce qui définit l'absence de bruit en service. La résistance maximale s'obtient seulement dans le cas d'une teneur optimale pour l'acier donné en carbone et azote à la surface de couche nitrocarburee [26], la Figure I.4 représente la structure d'une couche nitrocarburee [27].

Les teneurs suffisantes en chrome et molybdène conjuguées à celles de l'azote forment des nitrocarbures susceptibles de générer un mécanisme de durcissement important induisant un niveau très élevé des contraintes résiduelles de compression en surface [27]. D'après C. Kanchanomai [28], les contraintes résiduelles améliorent la résistance à la fatigue des aciers nitrocarbures. D'après Desolas [29], une grande quantité d'austénite résiduelle formée après carbonituration peut avoir un effet favorable sur la résistance à la fatigue des composants[30],



**Figure I.4** : Couche nitrocarburrée : structure martensitique et austénite résiduelle [31].

### **I.11. Avantages**

La nitrocarburation est principalement appliquée pour obtenir une couche cémentée dure et résistante à l'usure. La diffusion de carbone et d'azote augmente la trempabilité du carbone ordinaire et des aciers faiblement alliés et crée une couche cémentée plus dure que la cémentation. Le processus de nitrocarburation est particulièrement adapté pour la production de série de petits composants. La déformation est réduite en raison de la faible température nécessaire pour la nitrocarburation par rapport à la cémentation. La vitesse de trempe douce réduit le risque de tapure de trempe[32].

### **I.12. Applications**

Les avantages du processus incluent la capacité de durcir les matériaux qui ne sont pas prétraités, la température relativement basse du processus qui minimise la déformation et le coût relativement économique par rapport à la cémentation

La nitrocarburation peut être appliquée aux mêmes matériaux que dans la nitruration, ainsi qu'à des matériaux non alliés, où une résistance à l'usure efficace et une résistance à la fatigue améliorée sont nécessaires à un faible coût. Elle est largement utilisée pour les emboutissages comme alternative au chromage dur.

La nitrocarburation austénitique est généralement appliquée avec succès aux composants fabriqués en grande série et à ceux de plus petites dimensions, où une grande résistance à l'usure est exigée et où les exigences de profondeur de couche cémentée sont comprises entre 0,1 et 0,75 mm max. Les applications concernées sont :

- engrenages et arbres
- pistons
- rouleaux et roulements
- leviers

des systèmes à actionnement hydraulique, pneumatique et mécanique.

Améliore principalement la résistance à l'usure et la résistance à la fatigue des aciers au carbone.

Un vaste éventail d'aciers peuvent être nitrocarburés, des aciers au carbone ordinaire aux aciers doux (avec une teneur en aluminium réduite), en passant par les aciers faiblement alliés avec un maximum de 0,25 % de carbone, les aciers de décolletage et les aciers frittés[32].

### **I.13. Conclusion**

Pour maîtriser le procédé de nitrocarburation il est nécessaire de connaître :

- les mécanismes de formation et les modes d'écoulement des espèces chimiques (N, C) actives dans la phase gazeuse.
- les mécanismes de formation de phase (carbures, nitrures) et le transfert de matière à l'interface gaz / solide.
- les mécanismes de diffusion dans l'état solide qui contrôlent le durcissement superficiel.

*Chapitre 2 : Modélisation du  
Transfert de l'Azote et du  
Carbone en Système Fe\_N\_C*

## II.1. Introduction

Le traitement de nitruration ou nitrocarburation apporte selon les procédés retenus et les matériaux traités une dureté superficielle élevée, une modification chimique de l'interface par croissance d'une couche de combinaison (Fe, C, N) et une mise en précontrainte de compression de la surface. De ces caractéristiques résultent certaines propriétés remarquables telles que l'augmentation de la résistance à la fatigue, une amélioration de la résistance au grippage grâce aux propriétés de la couche de combinaison, une augmentation de la résistance à l'abrasion (liée à l'augmentation de la dureté), une amélioration de la tenue à la corrosion chimique (après le traitement post-oxydation) et une augmentation de la tenue du matériau à chaud.

Comme la nitruration s'opère sur des aciers, la connaissance du diagramme ternaire fer-azote-carbone est nécessaire pour déterminer les phases formées à l'équilibre. A titre d'exemple, la figure II.1 représente la coupe à 575°C du diagramme ternaire fer-azote-carbone. A cette température, on peut constater que la solubilité de l'azote dans la cémentite est négligeable alors que le carbone a une solubilité maximale inférieure à 0,2% en masse dans le nitrure [8].

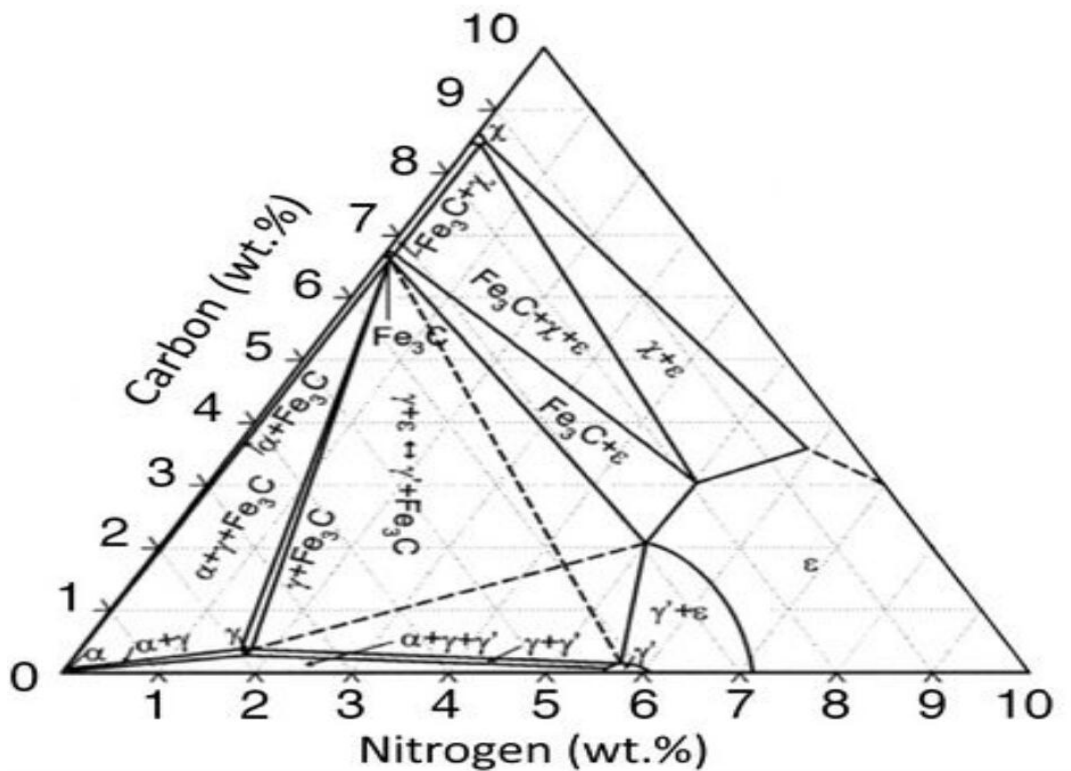


Figure II.1 : Diagramme ternaire Fer-Azote-Carbone [T= 575°C][8].



Dans les aciers de construction, on ajoute des éléments d'alliage pour améliorer certaines propriétés, en particulier l'aptitude à la trempe, c'est à dire à former de la martensite. Suivant les conditions de traitement, les éléments d'addition participent plus ou moins au processus de formation des nitrures, des carbures ou encore des carbonitrures.

Lors de la nitruration, il y a création d'une zone superficielle durcie composée généralement d'une couche de combinaison suivie d'une zone de diffusion. La présence et l'étendue de ces zones gouvernent de manière très importante les propriétés finales des pièces [8].

## II.2. Présentation du modèle en système ternaire Fe-N-C

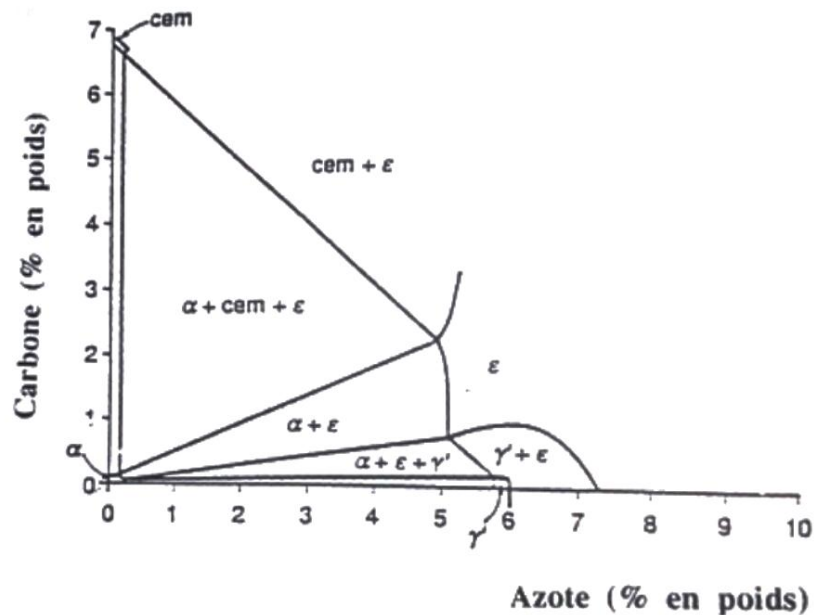
La nitrocarburation des aciers fait intervenir la diffusion en système ternaire fer-azote-carbone. L'œuvre de NAUMANN et LANGENHEID [33] de PRESNOSIL [34-35] de RECHAVAN [36] de WELLS et BELL [37] etc... bien que dans l'ensemble les données publiées soient plutôt satisfaisantes la forme générale du diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C n'a pas été bien établie ainsi qu'en témoignent les coupes isothermes du diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C établie par RECHAVAN [36] et récemment par AGREN et al [38] (figure II.1 et II.2).

Les différentes structures obtenues à partir de ce diagramme (Fe-C-N) s'interprètent aisément sur la base du concept du chemin de diffusion [9].

Le couple de diffusion que nous décrivons dans le cas de la nitrocarburation du fer tient compte des hypothèses suivantes :

- 1- L'absence à l'examen métallographique et radiocristallographique de la couche d'austénite prévue par l'équilibre thermodynamique ( $T=570^{\circ}\text{C}$ ) nous permet de négliger dans une première approche le domaine d'existence de cette phase et de considérer la couche de la combinaison comme une couche monophasée  $\epsilon$ ,
- 2- Par souci de simplification dans les calculs de diffusion nous négligeons tout effet d'interaction entre le carbone et l'azote et nous nous plaçons dans les conditions les plus simples :

- la diffusion du carbone dans la phase  $\alpha$ -Fe et négligeable,
- la concentration en carbone dans la couche  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C) est constante depuis l'interface initiale ( $x=0$ ) jusqu'à l'interface  $\varepsilon/\alpha$  d'abscisse ( $x=\lambda_{\varepsilon\alpha}$ ) (figure II.3),
- les concentrations en azote et en carbone sont additives (la concentration totale en interstitiel (azote + carbone), est égale à la somme des concentrations en azote et en carbone) [9].



**Figure II.2** : Coupe isotherme du diagramme ternaire Fe-N-C à la température de 570 °C [9].

### II.3. Modèle mathématique en système ternaire biphasé

Lorsque la diffusion se produit dans un système comprenant deux phases  $\varepsilon$  et  $\alpha$  la solution de l'équation de Fick (II.1) [9].

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (\text{II.1})$$

Dans un milieu semi-infini, peut être exprimée par les quatre expressions suivantes du profil de concentration en azote et en carbone :

$$C_{\varepsilon}^N(x,t) = A_{\varepsilon} + B_{\varepsilon} \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N \cdot t}} \right) \quad (0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\alpha}) \quad (\text{II.2})$$

$$C_{\varepsilon}^C(x,t) = A'_{\varepsilon} \quad (0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\alpha}) \quad (\text{II.3})$$

$$C_{\alpha}^N(x,t) = A_{\alpha} + B_{\alpha} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}^N \cdot t}} \right) \quad (\lambda_{\varepsilon\alpha} \leq x \leq \infty) \quad (\text{II.4})$$

$$C_{\alpha}^C(x,t) = A'_{\alpha} \quad (\lambda_{\varepsilon\alpha} \leq x \leq \infty) \quad (\text{II.5})$$

#### II.3.1. Expressions du profil concentration en azote et en carbone

Les constantes des expressions (II.2-II.5) sont déterminées au moyen des conditions initiales et aux limites suivantes (figures II.3-II.4).

##### Conditions initiales

Les conditions initiales s'écrivent,  $C_0^N$  et  $C_0^C$  sont les concentrations initiales en azote et en carbone dans le matériau :

$$(t = 0 \text{ et } x > 0) \Rightarrow C_{\alpha}^N(x,0) = C_0^N \text{ et } C_{\alpha}^C(x,0) = C_0^C$$

Dans le cas du fer pur :  $C_0^N = 0$  et  $C_0^C = 0$

### Conditions aux limites

En considérant que l'équilibre gaz-solide est établi de sorte que les concentrations superficielles en interstitiels azote  $C_S^N$  et carbone  $C_S^C$  restent constantes, lors les conditions aux limites au niveau de l'interface initiale d'abscisse ( $x = 0$ ) s'écrivent :

$$(t > 0 \text{ et } x = 0) \Rightarrow C_\varepsilon^N(0, t) = C_S^N \text{ et } C_\varepsilon^C(0, t) = C_S^C$$

Comme les concentrations sont additives, quelle que soit la profondeur  $x$  et le temps  $t$ , il s'ensuit alors (figure II.4):

$$C_S^{(C+N)} = C_S^N + C_S^C \Rightarrow C_S^N = C_S^{(C+N)} - C_S^C$$

Etant donné que la concentration en carbone est nulle dans la phase  $\alpha$ -Fe et constante dans la phase  $\varepsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N), alors les conditions aux limites de part et d'autre de l'interface  $\varepsilon/\alpha$  sont (figure II.3) :

$$(t > 0 \text{ et } x = \lambda_{\varepsilon\alpha}) \Rightarrow C_\varepsilon^N(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_{\varepsilon\alpha}^N \text{ et } C_\varepsilon^C(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_{\varepsilon\alpha}^C$$

$$(t > 0 \text{ et } x = \lambda_{\varepsilon\alpha}) \Rightarrow C_\alpha^N(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_{\alpha\varepsilon}^N \text{ et } C_\alpha^C(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_{\alpha\varepsilon}^C = 0$$

Par conséquent :

$$C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} = C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C \Rightarrow C_{\varepsilon\alpha}^N = C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^C$$

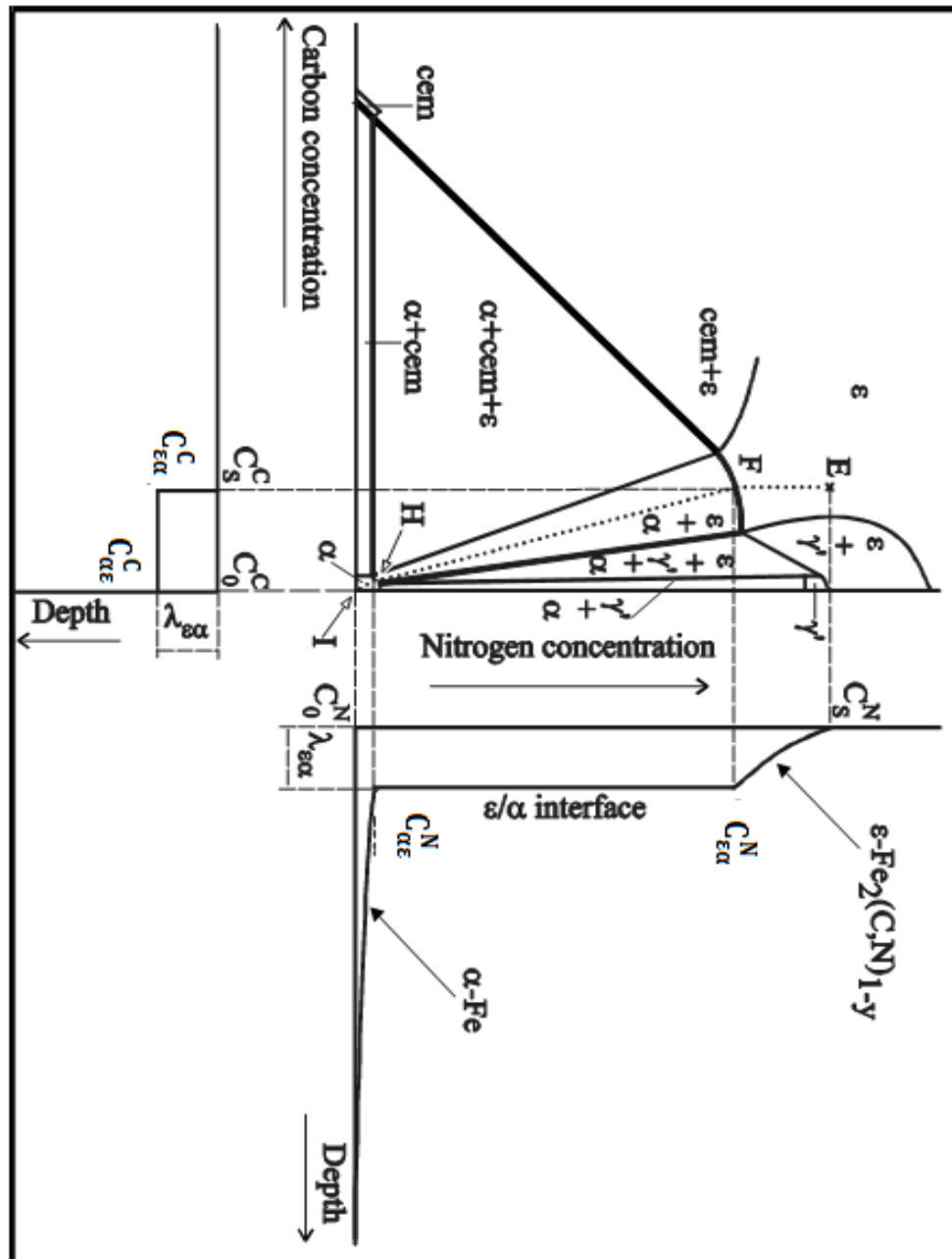
$$C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} = C_{\alpha\varepsilon}^N$$

$C_{\varepsilon\alpha}^N$ ,  $C_{\alpha\varepsilon}^N$ ,  $C_{\varepsilon\alpha}^C$  et  $C_{\alpha\varepsilon}^C$  sont respectivement les concentrations d'équilibre en carbone et en azote au niveau de l'interface  $\varepsilon/\alpha$  (figure II.3).

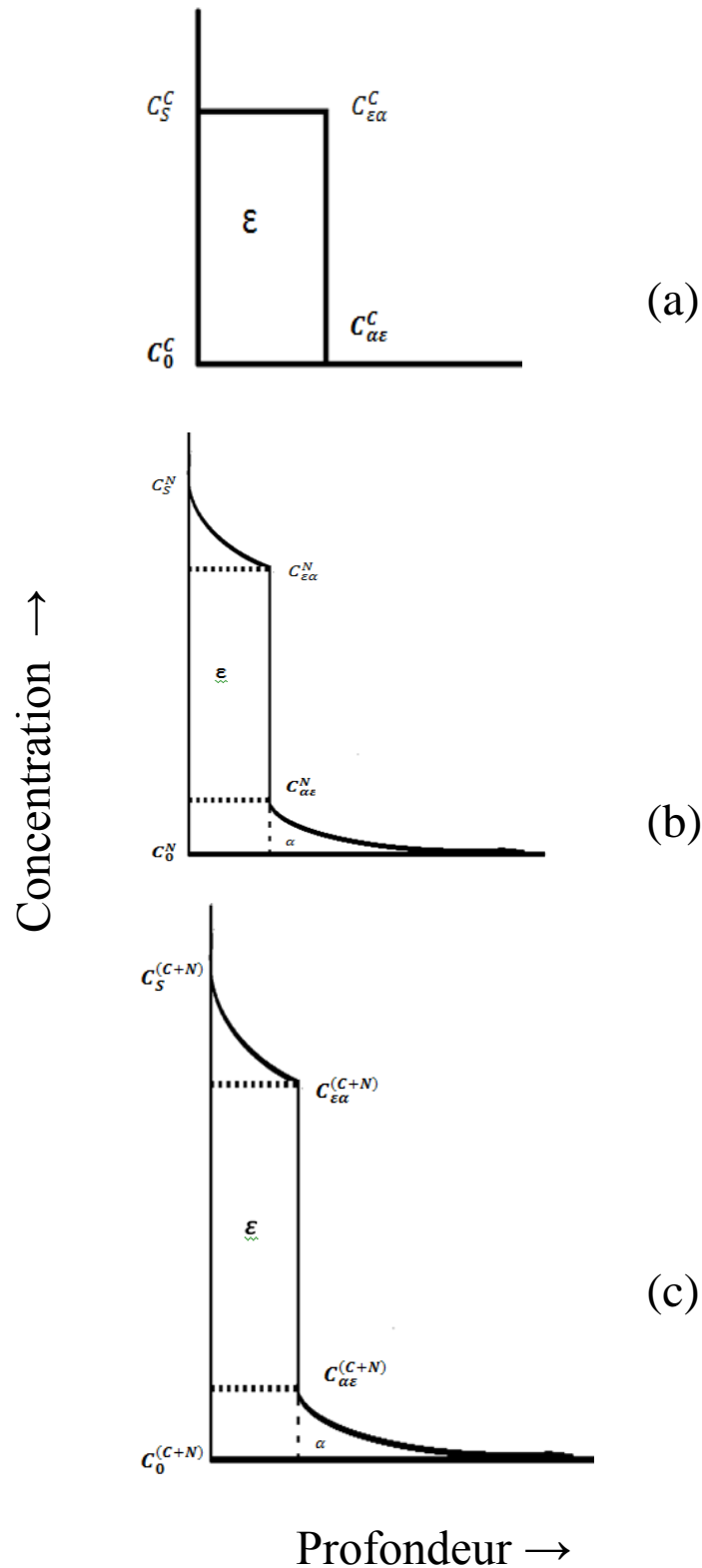
Lorsque l'épaisseur de la couche nitrocarburée est infiniment petite par rapport à l'épaisseur totale de la pièce, les conditions aux limites s'écrivent :

$$(t > 0 \text{ et } x = \infty) \Rightarrow C_\alpha^N(\infty, t) = C_0^N = 0 \text{ et } C_\alpha^C(\infty, t) = C_0^C = 0$$

## II.3.2. Chemin de diffusion appliqué à la nitrocarburation



**Figure II.3 :** Relation entre le diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C, et les profils de concentration en azote et carbone simulés le résultat d'une expérience de concentration du fer pur à la température [9].



**Figure II.4** : Représentation schématique des profils de concentration en azote et en carbone dans les couches  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(C,N) et  $\alpha$ -Fe **conditions initiales et aux limites**

**a**-Profils de concentration en carbone, **b**-Profils de concentration en azote, **c**-Profile de concentration en interstitiels (azote +carbone) [9].

Les profils de concentration en azote et en carbone, dans couches  $\varepsilon$  et  $\alpha$  s'expriment alors sous la forme suivante (figure II.3 et II.4) :

**a) Pour la couche de combinaison  $\varepsilon$**

$$(t > 0 \text{ et } x = 0) \Rightarrow C_{\varepsilon}^N(0, t) = C_S^N \text{ et } C_{\varepsilon}^C(0, t) = C_S^C$$

$$C_{\varepsilon}^N(0, t) = A_{\varepsilon} + B_{\varepsilon} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{0}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N \cdot t}}\right) \quad \text{si} \quad \operatorname{erf}(0) = 0 \quad (\text{II.6})$$

$$C_{\varepsilon}^N(0, t) = A_{\varepsilon} = C_S^N \quad (\text{II.7})$$

$$C_{\varepsilon}^C(0, t) = A'_{\varepsilon} = C_S^C \quad (\text{II.8})$$

$$(t > 0 \text{ et } x = \lambda_{\varepsilon\alpha}) \Rightarrow C_{\varepsilon}^N(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_{\varepsilon\alpha}^N \text{ et } C_{\varepsilon}^C(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_{\varepsilon\alpha}^C$$

$$C_{\varepsilon}^N(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = A_{\varepsilon} + B_{\varepsilon} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{\lambda_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N \cdot t}}\right) \quad \text{si} \quad \lambda_{\varepsilon\alpha} = b_{\varepsilon\alpha}\sqrt{t} \quad (\text{II.9})$$

Donc

$$C_{\varepsilon}^N(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_S^N + B_{\varepsilon} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}\sqrt{t}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N \cdot t}}\right) \quad (\text{II.10})$$

$$C_{\varepsilon\alpha}^N = C_S^N + B_{\varepsilon} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right) \Rightarrow B_{\varepsilon} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right) = (C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N) \quad (\text{II.11})$$

$$B_{\varepsilon} = \frac{(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \quad (\text{II.12})$$

$$C_{\varepsilon}^N(x, t) = C_S^N + \frac{(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N} \cdot t}\right) \quad (\text{II.13})$$

$$C_{\varepsilon}^N(x, t) = C_S^N + (C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N} \cdot t}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \quad (0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\alpha}) \quad (\text{II.14})$$

$$C_{\varepsilon}^C(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = A'_{\varepsilon} = C_{\varepsilon\alpha}^C \quad (\text{II.15})$$

Donc

$$C_{\varepsilon}^C(x, t) = C_S^C = C_{\varepsilon\alpha}^C \quad (0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\alpha}) \quad (\text{II.16})$$

### b) Pour la couche de diffusion $\alpha$

$$\operatorname{erf}(U) + \operatorname{erfc}(U) = 1 \Rightarrow \operatorname{erfc}(U) = 1 - \operatorname{erf}(U) \quad (\text{II.17})$$

$$C_{\alpha}^N(x, t) = A_{\alpha} + B_{\alpha} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}^N} \cdot t}\right) \right] \quad (\lambda_{\varepsilon\alpha} \leq x \leq \infty) \quad (\text{II.18})$$

$$C_{\alpha}^C(x, t) = A'_{\alpha} \quad (\lambda_{\varepsilon\alpha} \leq x \leq \infty) \quad (\text{II.19})$$

$$(t > 0 \text{ et } x = \infty) \Rightarrow C_{\alpha}^N(\infty, t) = C_0^N = 0 \text{ et } C_{\alpha}^C(\infty, t) = C_0^C = 0$$

$$C_{\alpha}^N(\infty, t) = A_{\alpha} + B_{\alpha} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\infty}{2\sqrt{D_{\alpha}^N} \cdot t}\right) \right] \text{ si } \operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad (\text{II.20})$$

$$C_{\alpha}^N(\infty, t) = A_{\alpha} + B_{\alpha}[1 - 1] \Rightarrow C_{\alpha}^N(\infty, t) = A_{\alpha} = C_0^N = 0 \quad (\text{II.21})$$



$$(t > 0 \text{ et } x = \lambda_{\varepsilon\alpha}) \Rightarrow C_{\alpha}^N(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_{\alpha\varepsilon}^N \text{ et } C_{\alpha}^C(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = C_{\alpha\varepsilon}^C = 0$$

$$C_{\alpha}^N(\lambda_{\varepsilon\alpha}, t) = A_{\alpha} + B_{\alpha} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{\lambda_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N \cdot t}} \right) \right] \quad (\text{II.22})$$

$$C_{\alpha\varepsilon}^N = A_{\alpha} + B_{\alpha} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right) \right] \Rightarrow C_{\alpha\varepsilon}^N - A_{\alpha} = B_{\alpha} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right) \right] \quad (\text{II.23})$$

$$A_{\alpha} = 0 \text{ Donc } C_{\alpha\varepsilon}^N = B_{\alpha} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right) \right] \quad (\text{II.24})$$

$$B_{\alpha} = \frac{C_{\alpha\varepsilon}^N}{\left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right) \right]} \quad (\text{II.25})$$

$$C_{\alpha}^N(x, t) = 0 + \frac{C_{\alpha\varepsilon}^N}{\left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right) \right]} \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}^N \cdot t}} \right) \right] \quad (\text{II.26})$$

$$C_{\alpha}^N(x, t) = C_{\alpha\varepsilon}^N \frac{\left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}^N \cdot t}} \right) \right]}{\left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right) \right]} \quad (\lambda_{\varepsilon\alpha} \leq x \leq \infty) \quad (\text{II.27})$$

$$C_{\alpha}^C(x, t) = C_0^C = C_{\alpha\varepsilon}^C = 0 \quad (\lambda_{\varepsilon\alpha} \leq x \leq \infty) \quad (\text{II.28})$$

Le profil total en interstitiels (azote + carbone) dans les deux couches  $\varepsilon$  et  $\alpha$  s'obtient en additionnant les équations ((II.14,II.16) et (II.27,II.28)) :

**Conditions aux limites**

$$(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N) = \left[ (C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^C) - (C_S^{(C+N)} - C_S^C) \right] \quad (\text{II.29})$$

$$(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N) = \left[ C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^C - C_S^{(C+N)} + C_S^C \right] \quad (\text{II.30})$$

$$C_{\varepsilon\alpha}^C = C_S^C \quad (\text{II.31})$$

$$(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N) = \left( C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} - C_S^{(C+N)} \right) \quad (\text{II.32})$$

$$(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N) = - \left( C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} \right) \quad (\text{II.33})$$

$$C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} = C_{\alpha\varepsilon}^N \quad (\text{II.34})$$

**La couche de combinaison  $\varepsilon$** 

$$C_{\varepsilon}^{(C+N)}(x, t) = C_{\varepsilon}^N(x, t) + C_{\varepsilon}^C(x, t) \quad (\text{II.35})$$

$$C_{\varepsilon}^{(C+N)}(x, t) = (C_S^N + C_S^C) + (C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \quad (0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\alpha}) \quad (\text{II.36})$$

$$C_{\varepsilon}^{(C+N)}(x, t) = C_S^{(C+N)} - \left( C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} \right) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \quad (0 \leq x \leq \lambda_{\varepsilon\alpha}) \quad (\text{II.37})$$

**La couche de diffusion  $\alpha$** 

$$C_{\alpha}^{(C+N)}(x, t) = C_{\alpha}^N(x, t) + C_{\alpha}^C(x, t) \quad (\text{II.38})$$

$$C_{\alpha}^{(C+N)}(x, t) = C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \frac{\left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}^N t}}\right) \right]}{\left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}}\right) \right]} \quad (\lambda_{\varepsilon\alpha} \leq x \leq \infty) \quad (\text{II.39})$$

### II.3.3. Equation du flux conservation de l'azote et du carbone à l'interface $\varepsilon/\alpha$

En considérant que l'interface  $\varepsilon/\alpha$  d'abscisse  $x = \lambda_{\varepsilon\alpha}$  se déplace, au cours de la diffusion, en fonction de la racine carrée du temps de diffusion  $t$  :

$$\lambda_{\varepsilon\alpha} = b_{\varepsilon\alpha} \cdot \sqrt{t}$$

Ou'  $b_{\varepsilon\alpha}$  désigne une constante.

Et en admettant que les concentrations en azote et en carbone, de part et d'autre de l'interface  $\varepsilon/\alpha$ , sont constantes et égales aux valeurs d'équilibre du diagramme ternaire Fe-N-C, alors la vitesse de déplacement de l'interface  $\varepsilon/\alpha$  sera donnée par l'expression suivante :

$$[(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] \frac{d\lambda_{\varepsilon\alpha}}{dt} = \left[ (J_{\varepsilon,\alpha}^N(t) + J_{\varepsilon,\alpha}^C(t)) - J_{\alpha,\varepsilon}^N(t) \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.40})$$

Ou  $J_{\varepsilon,\alpha}^N(t)$  et  $J_{\varepsilon,\alpha}^C(t)$  sont respectivement les flux d'atomes d'azote et de carbone provenant de la phase  $\varepsilon$  et  $J_{\alpha,\varepsilon}^N(t)$  est le flux d'atomes d'azote provenant de la phase  $\alpha$ .

En exprimant les flux d'après la loi de fick, l'équation (II.40) devient :

$$[(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] \frac{d\lambda_{\varepsilon\alpha}}{dt} = \left[ \left( -D_{\varepsilon}^N \frac{\partial C_{\varepsilon}^N(x,t)}{\partial x} \right) - \left( -D_{\alpha}^N \frac{\partial C_{\alpha}^N(x,t)}{\partial x} \right) \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.41})$$

L'équation (II.41) ainsi obtenue montre qu'une concentration en carbone maintenue constante, depuis l'interface initiale d'abscisse ( $x = 0$ ) jusqu'à l'interface  $\varepsilon/\alpha$  d'abscisse  $\lambda_{\varepsilon\alpha}$  se traduit par un gradient de concentration en carbone dans la couche  $\varepsilon$  nul et une vitesse  $V_{\varepsilon/\alpha}$  de déplacement de l'interface  $\varepsilon/\alpha$  qui ne dépend, par conséquent, que de la différence des flux de diffusion des atomes d'azote provenant respectivement de la phase  $\varepsilon$  et de phase  $\alpha$ .

la dérivation de l'équation (II.41)

en effet d'après l'équation (II.16).

$$C_{\varepsilon}^C(x,t) = C_S^C = C_{\varepsilon\alpha}^C = \text{constante} \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial C_{\varepsilon}^C(x,t)}{\partial x} = 0$$

$$J_{\varepsilon,\alpha}^N(t) = -D_{\varepsilon}^N \frac{\partial C_{\varepsilon}^N(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.42})$$

$$J_{\varepsilon,\alpha}^N(t) = \left[ -D_{\varepsilon}^N \frac{\partial \left( C_S^N + (C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \right)}{\partial x} \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.43})$$

$$J_{\varepsilon,\alpha}^N(t) = \left[ -D_{\varepsilon}^N \left( \frac{(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \frac{\partial \left( \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)\right)}{\partial x} \right) \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.44})$$

$$J_{\varepsilon,\alpha}^N(t) = \left[ -D_{\varepsilon}^N \left( \frac{(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \frac{\exp\left(\frac{-x^2}{4D_{\varepsilon}^N t}\right)}{\sqrt{\pi D_{\varepsilon}^N t}} \right) \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.45})$$

$$J_{\varepsilon,\alpha}^N(t) = - \left( \frac{(C_{\varepsilon\alpha}^N - C_S^N)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \frac{\exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\varepsilon}^N}\right) \sqrt{D_{\varepsilon}^N}}{\sqrt{\pi t}} \right) \quad (\text{II.46})$$

$$J_{\varepsilon,\alpha}^N(t) = (C_S^N - C_{\varepsilon\alpha}^N) \frac{\exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\varepsilon}^N}\right) \sqrt{D_{\varepsilon}^N}}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right) \sqrt{\pi t}} \quad (\text{II.47})$$

$$J_{\alpha,\varepsilon}^N(t) = -D_{\alpha}^N \frac{\partial c_{\alpha}^N(x,t)}{\partial x} \quad (\text{II.48})$$

$$J_{\alpha,\varepsilon}^N(t) = \left[ -D_{\alpha}^N \frac{\partial \left( \frac{c_{\alpha\varepsilon}^N \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}^N t}} \right) \right]}{1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right)} \right)}{\partial x} \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.49})$$

$$J_{\alpha,\varepsilon}^N(t) = \left[ -D_{\alpha}^N \left( \frac{\partial \left( \frac{c_{\alpha\varepsilon}^N}{1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right)} \right)}{\partial x} - \left( \frac{c_{\alpha\varepsilon}^N}{1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right)} \right) \frac{\partial \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\alpha}^N t}} \right) \right)}{\partial x} \right) \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.50})$$

$$J_{\alpha,\varepsilon}^N(t) = \left[ D_{\alpha}^N \left( \frac{c_{\alpha\varepsilon}^N \frac{\exp\left(\frac{-x^2}{4D_{\alpha}^N t}\right)}{\sqrt{\pi D_{\alpha}^N t}}}{1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right)} \right) \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.51})$$

$$J_{\alpha,\varepsilon}^N(t) = \left( \frac{c_{\alpha\varepsilon}^N \frac{\exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\alpha}^N}\right) \sqrt{D_{\alpha}^N}}{1 - \operatorname{erf} \left( \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}} \right)} \sqrt{\pi t}}{\sqrt{\pi t}} \right) \quad (\text{II.52})$$

$$J_{\alpha,\varepsilon}^N(t) = C_{\alpha\varepsilon}^N \frac{\exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\alpha}^N}\right)}{\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}}\right)\right]} \sqrt{\frac{D_{\alpha}^N}{\pi t}} \quad (\text{II.53})$$

$$[(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] \frac{d\lambda_{\varepsilon\alpha}}{dt} = [(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] \frac{b_{\varepsilon\alpha}\sqrt{t}}{dt} \quad (\text{II.54})$$

$$[(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] \frac{d\lambda_{\varepsilon\alpha}}{dt} = [(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{t}} \quad (\text{II.55})$$

On remplace les équations (II.47, II.53 et II.55) une l'équation (II.41) il donner

$$[(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{t}} = \left[ \left( (C_S^N - C_{\varepsilon\alpha}^N) \frac{\exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\varepsilon}^N}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}^N}{\pi t}} \right) - \left( C_{\alpha\varepsilon}^N \frac{\exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\alpha}^N}\right)}{\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}}\right)\right]} \sqrt{\frac{D_{\alpha}^N}{\pi t}} \right) \right] \quad (\text{II.56})$$

Donc

$$(C_S^N - C_{\varepsilon\alpha}^N) \frac{\sqrt{D_{\varepsilon}^N} \exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\varepsilon}^N}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] b_{\varepsilon\alpha} + C_{\alpha\varepsilon}^N \frac{\sqrt{D_{\alpha}^N} \exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\alpha}^N}\right)}{\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}}\right)\right]} \quad (\text{II.57})$$

En posant

$$y_1 = (C_S^N - C_{\varepsilon\alpha}^N) \frac{\sqrt{D_{\varepsilon}^N} \exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\varepsilon}^N}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} \quad (\text{II.58})$$

et

$$y_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} [(C_{\varepsilon\alpha}^N + C_{\varepsilon\alpha}^C) - C_{\alpha\varepsilon}^N] b_{\varepsilon\alpha} + C_{\alpha\varepsilon}^N \frac{\sqrt{D_{\alpha}^N} \exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\alpha}^N}\right)}{\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}}\right)\right]} \quad (\text{II.59})$$

Et en exprimant  $C_S^N$  et  $C_{\varepsilon\alpha}^N$  Par leur expression (voir conditions aux limites), on détermine graphiquement la constante cinétique  $b_{\varepsilon\alpha}$  de l'équation (II.57). Pour une

valeur de la concentration superficielle en interstitiels (azote + carbone) choisi,  $b_{\varepsilon\alpha}$  Correspond à l'intersection des deux courbe  $y_1$  et  $y_2$ .

#### II.4. Bilan matière aux interfaces et dans les couches nitrocarburées

Nous présentons les équations du modèle permettant de calculer respectivement : le bilan matière (flux et masse) au niveau d'interface  $\varepsilon/\alpha$  et la quantité d'azote dans chaque couche formée (de combinaison et de diffusion).

##### II.4.1. Expression du flux et de la masse totale d'azote transféré dans le matériau

###### II.4.1.1. Flux et masse totale d'azote

Analogiquement au cas précédent, les expressions permettant de prévoirai théoriquement l'évolution du flux  $J_{tot}(t)$  et de la prise de masse  $M_{tot}(t)$  de l'échantillon en fonction du temps de traitement

Le flux totale d'azote et de carbone qui a traversé la surface  $S_L$  du matériau ou bout de temps  $t$  et que alimente à la fois la phase  $\varepsilon$  et la phase  $\alpha$  est déduit directement de l'équation (II.37) ou pointe  $x = 0$ .

$$J_{tot}(t) = J_{\alpha.\varepsilon}^{(N+C)}(t) = \left[ -D_{\varepsilon}^N \frac{C_{\varepsilon}^{(C+N)}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (\text{II.60})$$

$$J_{tot}(t) = J_{\alpha.\varepsilon}^{(N+C)}(t) = \left[ -D_{\varepsilon}^N \frac{\partial \left( C_S^{(C+N)} - (C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)}) \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)} \right)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (\text{II.61})$$

$$J_{tot}(t) = J_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) = \left[ -D_{\varepsilon}^N \left( \frac{-(C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)})}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)} \frac{\partial \left( \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)\right)}{\partial x} \right) \right]_{x=0} \quad (\text{II.62})$$

$$J_{tot}(t) = J_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) = \left[ -D_{\varepsilon}^N \left( \frac{-(C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)}) \exp\left(\frac{-x^2}{4D_{\varepsilon}^N t}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right) \sqrt{\pi D_{\varepsilon}^N t}} \right) \right]_{x=0} \quad (\text{II.63})$$

$$J_{tot}(t) = J_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) = \frac{(C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)}) \exp\left(\frac{0^2}{4D_{\varepsilon}^N t}\right) \sqrt{D_{\varepsilon}^N}}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right) \sqrt{\pi t}} \quad (\text{II.64})$$

$$J_{tot}(t) = J_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) = \frac{(C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)}) \sqrt{D_{\varepsilon}^N}}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right) \sqrt{\pi t}} \quad (\text{II.65})$$

La masse totale d'azote et de carbone qui a traversé la surface  $S_L$  du matériau à l'instant  $t$  du traitement est :

$$M_{tot}(t) = M_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) = S_L \int_0^t \left( J_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) \right)_{x=0} \cdot dt = \frac{2S_L (C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)})}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)} \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}^N t}{\pi}} \quad (\text{II.66})$$

#### II.4.1.2. Equation de conservation de masse à l'interface $\varepsilon/\alpha$

➤ La masse totale de l'azote et carbone provenant de la phase  $\varepsilon$ .

$$M_{\varepsilon,\alpha}^{(N+C)}(t) = S_L \int_0^t \left( J_{\varepsilon,\alpha}^{(N+C)}(t) \right)_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \cdot dt = \frac{2S_L (C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)}) \exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\varepsilon}^N t}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N t}}\right)} \sqrt{\frac{D_{\varepsilon}^N t}{\pi}} \quad (\text{II.67})$$



➤ La masse totale de l'azote et carbone provenant de la phase  $\alpha$ .

$$M_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) = S_L \int_0^t \left( J_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) \right)_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} . dt = \frac{2S_L C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\alpha}^N}\right) \sqrt{\frac{D_{\alpha}^N \cdot t}{\pi}}}{\left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}}\right) \right]} \quad (\text{II.68})$$

➤ L'interface  $\varepsilon/\alpha$

$$\left( C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} - C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \right) 2S_L b_{\varepsilon\alpha} \cdot \sqrt{t} = \left[ M_{\varepsilon,\alpha}^{(N+C)}(t) - M_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) \right]_{x=\lambda_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{II.69})$$

### II.4.1.3. Masse totale d'azote et de carbones contenus dans chaque couche

a) Couche de combinaison  $\varepsilon$

$$M_{\varepsilon}^{(C+N)}(t) = M_{tot}(t) - M_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) + \left( S_L \cdot C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \cdot b_{\varepsilon\alpha} \cdot \sqrt{t} \right) \quad (\text{II.70})$$

$$M_{\varepsilon}^{(C+N)}(t) = \frac{2S_L}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{\sqrt{D_{\varepsilon}^N} (C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)})}{\operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\varepsilon}^N}}\right)} - \frac{C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\alpha}^N}\right) \sqrt{D_{\alpha}^N}}{\left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}}\right) \right]} + \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \cdot b_{\varepsilon\alpha} \cdot \right) \right] \sqrt{t} \quad (\text{II.71})$$

b) Couche de diffusion  $\alpha$

$$M_{\alpha}^{(C+N)}(t) = M_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) - \left( S_L \cdot C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \cdot b_{\varepsilon\alpha} \cdot \sqrt{t} \right) \quad (\text{II.72})$$

$$M_{\alpha}^{(C+N)}(t) = \frac{2S_L}{\sqrt{\pi}} \left[ \frac{C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \exp\left(\frac{-b_{\varepsilon\alpha}^2}{4D_{\alpha}^N}\right) \sqrt{D_{\alpha}^N}}{\left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{D_{\alpha}^N}}\right) \right]} - \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \cdot b_{\varepsilon\alpha} \cdot \right) \right] \sqrt{t} \quad (\text{II.73})$$

**Tableau II.1** : Représentation schématique du bilan matière à l'interface  $\varepsilon/\alpha$  et dans les couches nitrocarburées.

	$M_{tot}^{(t)}$		$M_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)}(t)$
	$M_{\varepsilon}^{(N+C)}(t)$		$M_{\varepsilon\alpha}^{(N+C)}(t) - M_{\alpha\varepsilon}^{(N+C)}(t)$
	$M_{\alpha\varepsilon}^{(N+C)}(t)$		$M_{\alpha\varepsilon}^{(C)}(t)$

## II.5. Conclusion

Le modèle mathématique que nous avons présenté dans ce chapitre permet de prévoir la vitesse de transfert de l'azote et carbone dans le solide, la vitesse de croissance de couche de carbonitride de fer pur et les profils de concentration en azote et en carbone.

Le modèle est établi en milieu semi-infini en concentration que le coefficient de diffusion de l'azote est indépendant du gradient de concentration d'azote, que dans la phase  $\epsilon$  la concentration en carbone est constante et qu'il n'y a pas de gradient en carbone dans la couche  $\epsilon$ . nous avons considéré d'autre part, que les concentrations d'azote aux interfaces  $\epsilon/\alpha$  sont constantes et égales aux valeurs d'équilibre de diagramme ternaire Fe-N-C à la température considérée, et que la concentration superficielle en azote  $C_S^N$  à la surface de matériau ne varie pas au cours du traitement .

*Chapitre 3 : Simulation du  
Transfert de L'Azote et du  
Carbone en Système de Fe\_N\_C*

Après avoir présentée dans le chapitre II les lois de base de le modèle mathématique, nous allons présenter dans ce chapitre quelques résultats de simulation obtenus à partir des équations du modèle.

Ces résultats de simulation seront confrontés aux résultats expérimentaux que nous présenterons dans le chapitre IV.

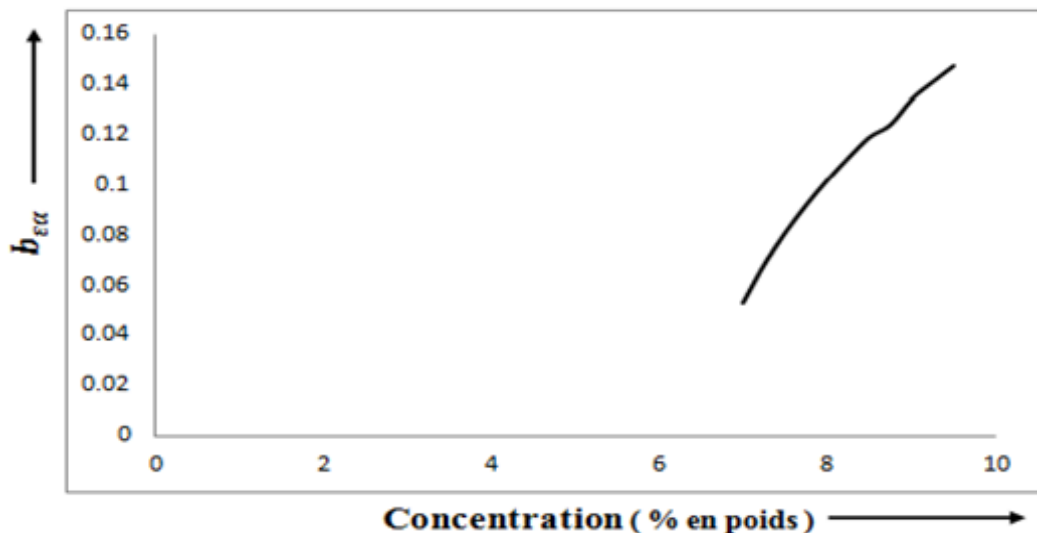
## II.1. Résultats des simulations

Le modèle mathématique tel qu'il est établi permet d'atteindre les objectifs suivants :

1. Détermination graphique, à partir de l'équation (II.51) la constante cinétique  $b_{\varepsilon\alpha}$  (système Fe-N-C). Le tableau (III.1) indique la variation de constante cinétique en fonction de la concentration superficielle en interstitiels azote et carbone et la figure (III.2) présente un exemple de résolution graphique des équations de raccordement de l'interface  $\varepsilon/\alpha$ .
2. Prédiction à la cour du temps, pour une valeur de la concentration superficielle choisie et pour une température fixée, la loi d'évolution :

- a) Calcul de la constante cinétique  $b_{\varepsilon\alpha}$  en fonction de la concentration superficielle  $C_S^{(N+C)}(t)$  :  $b_{\varepsilon\alpha} = 0.0366C_S^{(N+C)}(t) - 0.1945$

Cette relation a été déterminée en traçant, à partir du tableau III.1 la dépendance :  $b_{\varepsilon\alpha} = f(C_S^{(N+C)}(t))$  (figure III.1).



**Figure III.1:** Variation de la constante cinétique  $b_{\varepsilon\alpha}$  en fonction de la concentration superficielle  $C_S^{(N+C)}(t)$

- b) Epaisseur de la couche  $\varepsilon$  et la vitesse de déplacement de l'interface  $\varepsilon/\alpha$  en fonction de la durée de traitement :

$$\lambda_{\varepsilon\alpha} = b_{\varepsilon\alpha} \cdot \sqrt{t} = \left( 0.0366 C_S^{(N+C)}(t) - 0.1945 \right) \cdot \sqrt{t}$$

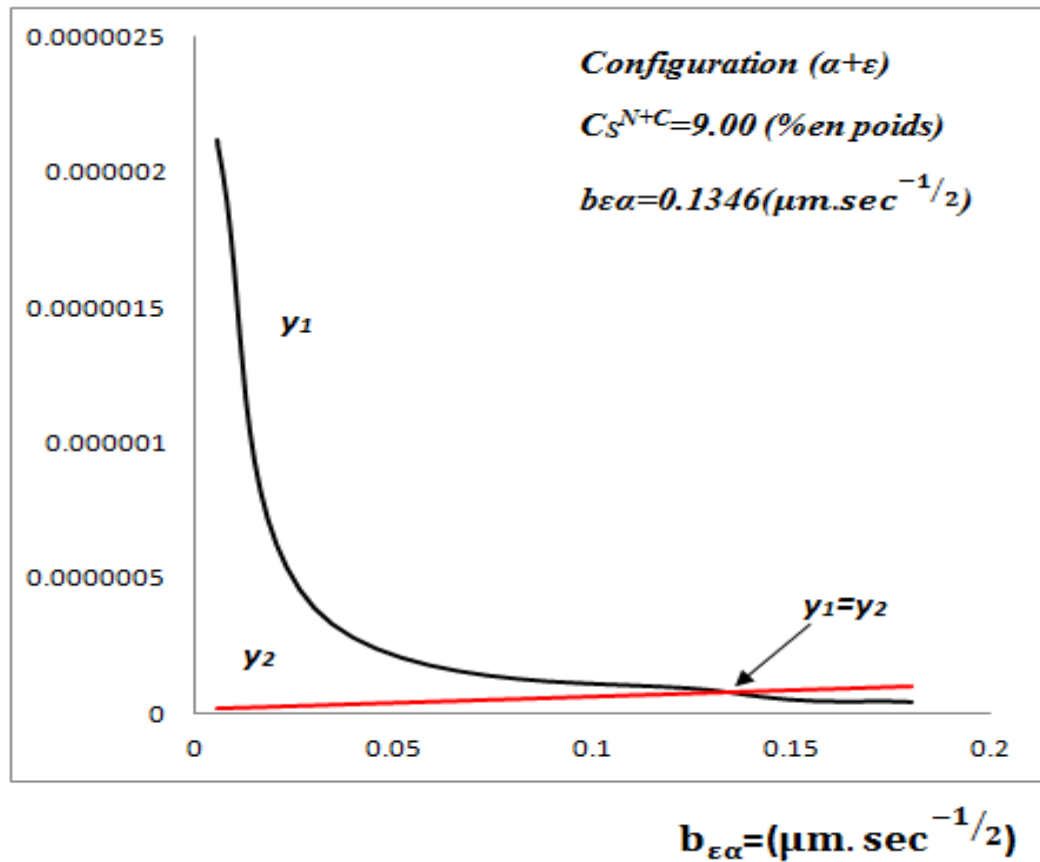
$$V_{\varepsilon\alpha} = \frac{d\lambda_{\varepsilon\alpha}}{dt} = \frac{b_{\varepsilon\alpha}}{2\sqrt{t}}$$

- c) De la courbe de prise de la masse de l'échantillon en fonction de temps  $m=f(t)$ ,  
 d) Des gradients de concentration en azote et en carbone dans les couches formées,  
 e) Du flux total de transfert de l'azote et de carbone a la surface de l'échantillon (figure III.7).

Les résultats des différentes simulations montrent (tableaux III.1 et III.2) que la proportion relative de phase  $\varepsilon$  dépend fortement de la concentration superficielle en azote choisie

Le modèle permet également de prévoir la loi d'évolution de la prise de la masse de l'échantillon, le gradient de concentration en azote et enfin l'épaisseur de la couche  $\varepsilon$ , dans le cas où la concentration superficielle en interstitiels (azote + carbone) est variable au cours du temps (cas de la variante auxiliaire). C'est ce que démontrent les données du tableau (III.3) où l'on peut vérifier par exemple que l'épaisseur de la couche de combinaison  $\varepsilon$ , après une durée de traitement de 4 heures à la température de 570 °C, passe de la valeur 16.15 ( $\mu m$ ) ( $C_S^{(C+N)}$  constant égale à 9% en poids) à la valeur 10.94 ( $\mu m$ ) ( $C_S^{(C+N)}$  variable de 9 à 7 % en poids).

### III.1.1. La constante cinétique $b_{\varepsilon\alpha}$



**Figure III.2 :** Méthode de résolution graphique de l'équation de convection du flux de diffusion de l'azote à l'interface  $\varepsilon/\alpha$ .

**Tableau III.1 :** Variation de la constante cinétique en fonction de la concentration superficielle en interstitiels azote et carbone.

Système ternaire biphasé ( $\alpha+\varepsilon$ )	Concentration superficielle en interstitiels (azote + carbone)					
	$C_S^{(C+N)}$ (% en poids)					
Concentration superficielle	7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	9.50
Constant cinétique $b_{\varepsilon\alpha}$ ( $\mu\text{m}\cdot\text{sec}^{-1/2}$ )	0.0533	0.0812	0.1023	0.1197	0.1346	0.1477

### III.1.2. Mesure de l'épaisseur de la couche de combinaison $\varepsilon$

**Tableau III.2:** Calculs prévisionnels de l'épaisseur de la couche de carbonitruure de fer  $\varepsilon$  en fonction de la concentration superficielle en azote et carbone et de la durée de traitement ( $T=570$  °C).

Epaisseur de la couche ( $\mu\text{m}$ )	Tempe de traitement (min)	Concentration superficielle en interstitiels (azote + carbone)					
		$C_S^{(C+N)}$ (%en poids)					
		7.00	7.50	8.00	8.50	9.00	9.50
Couche $\varepsilon$ $\lambda_{\varepsilon\alpha}$	30	02.261	03.447	04.342	05.078	05.710	06.266
	60	03.198	04.876	06.141	07.182	08.075	08.861
	120	04.522	06.895	08.685	10.156	11.420	12.532
	180	05.539	08.445	10.637	12.439	13.986	15.349
	240	06.396	09.752	12.282	14.364	16.150	17.723
	600	10.113	15.419	19.240	22.711	25.536	28.023

#### Application numériques

- Température de traitement:  $T = (570 + 273)$  (K)
- Surface de l'échantillon :  $S_L = 2860$  (mm<sup>2</sup>)
- Coefficient de diffusion de l'azote a 570 °C

$$T = 570 \text{ } ^\circ\text{C}, D_{\alpha}^N = 6,600 \cdot 10^{-7} \cdot \exp\left(\frac{-77900}{RT}\right) \Rightarrow D_{\alpha}^N = 9,907 \cdot 10^{-12} (\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$$

$$D_{\varepsilon}^N = 2,100 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-93517}{RT}\right) \Rightarrow D_{\varepsilon}^N = 3,400 \cdot 10^{-14} (\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$$

- Concentration d'équilibre des phases  $\varepsilon$  et  $\alpha$  du diagramme ternaire Fe-N-C a  $T=570$  °C.

#### Interface $\varepsilon/\alpha$

$$C_{\varepsilon\alpha}^N = 5,5 \text{ et } C_{\varepsilon\alpha}^C = 1,0 \Rightarrow C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} = 6,5 \quad (\% \text{en poids}).$$

$$C_{\alpha\varepsilon}^N = 0,08 \text{ et } C_{\alpha\varepsilon}^C = 0,0 \Rightarrow C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} = 0,08 \quad (\% \text{en poids}).$$

#### Configuration ( $\varepsilon + \alpha$ )

$$C_S^N = 8 \text{ et } C_S^C = 1 \Rightarrow C_S^{(C+N)} = 9 \quad (\% \text{en poids}).$$



$$C_J^I = \rho_{Fe} \frac{\%I}{100}$$

$\rho_{Fe}$  est la masse volumique du fer : 7,86 (g.cm<sup>-3</sup>)

I : représente l'azote ou le carbone.

### III.1.3. Prise de masse de l'échantillon

**Tableau III.3** : Résultats de simulation : mise en évidence de l'influence de la concentration superficielle en interstitiels (azote + carbone) sur l'évolution de l'épaisseur de la couche  $\epsilon$ , du flux et de la masse totale.

Durée de traitement	Epaisseur de la couche $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N,C})\lambda_{\epsilon\alpha}$ ( $\mu\text{m}$ )		Flux total, $J_{\alpha,\epsilon}^{(N+C)}(t)$ ( $\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}\text{sec}^{-1}$ ) $10^{-6}$		Masse total, $M_{\alpha,\epsilon}^{(N+C)}(t)$ ( $\text{mg}$ )	
	$C_S^{(C+N)} = 9$	$C_S^{(C+N)}(9\text{à}7)$	$C_S^{(C+N)} = 9$	$C_S^{(C+N)}(9\text{à}7)$	$C_S^{(C+N)} = 9$	$C_S^{(C+N)}(9\text{à}7)$
6 sec	0.32		21.17		0.72	
12 sec	0.46		15.00		1.02	
30 sec	0.73		9.47		1.62	
1	1.04		6.70		2.29	
5	2.33		2.99		5.13	
10	3.29		2.12		7.26	
15	4.03		1.73		8.90	
30	5.71		1.22		12.58	
60	08.07	07.74	0.86	0.67	17.80	17.13
90	09.89	08.74	0.71	0.34	21.80	19.79
120	11.42	09.07	0.61	0.30	25.17	21.43
150	12.76	09.61	0.54	0.27	28.14	22.88
180	13.98	10.09	0.49	0.24	30.83	24.19
210	15.10	10.53	0.46	0.22	33.30	25.39
240	16.15	10.94	0.43	0.21	35.60	26.51
600	25.53	14.66	0.27	0.13	56.29	36.58

### III.1.4. Cinétique de croissance des couche $\varepsilon$ et $\alpha$

Les résultats de simulation indiquent une croissance parabolique des couches de combinaison  $\varepsilon$  et de diffusion  $\alpha$ .

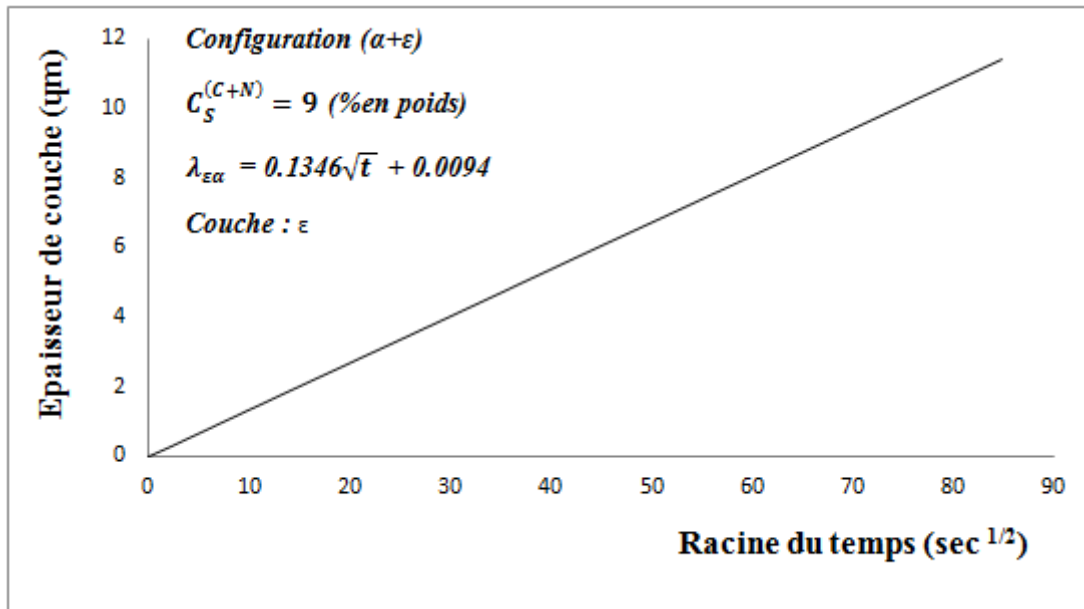


Figure III.3 : Evolution théorique de l'épaisseur de la couche  $\varepsilon$  en fonction de la racine carrée du temps de diffusion.

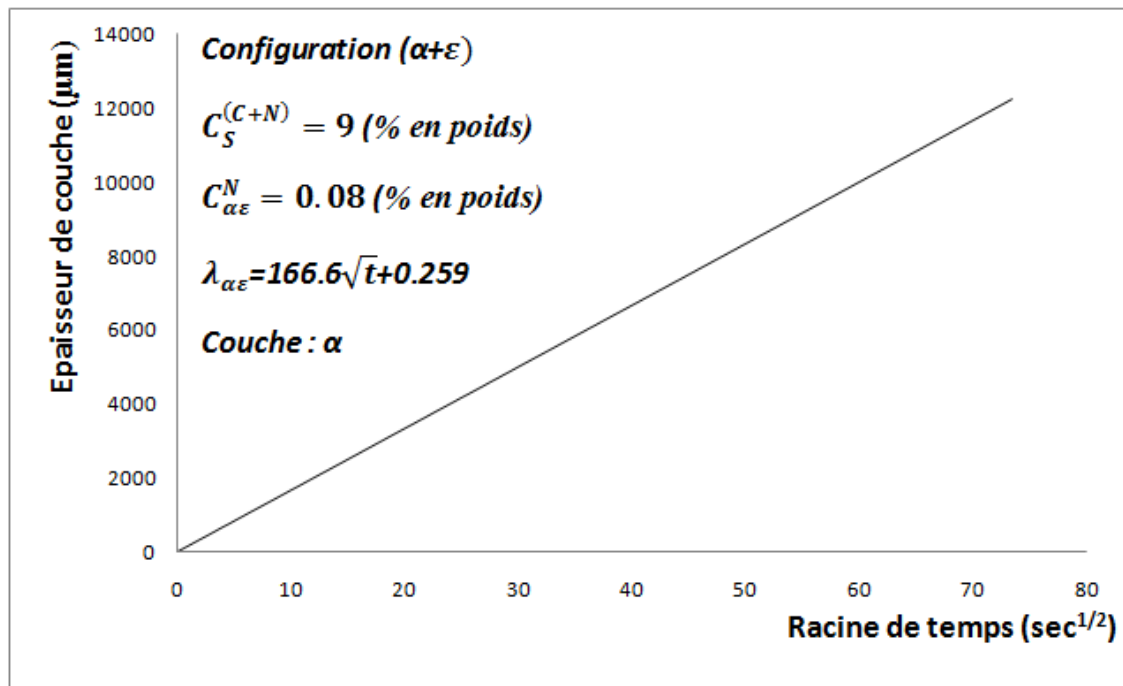


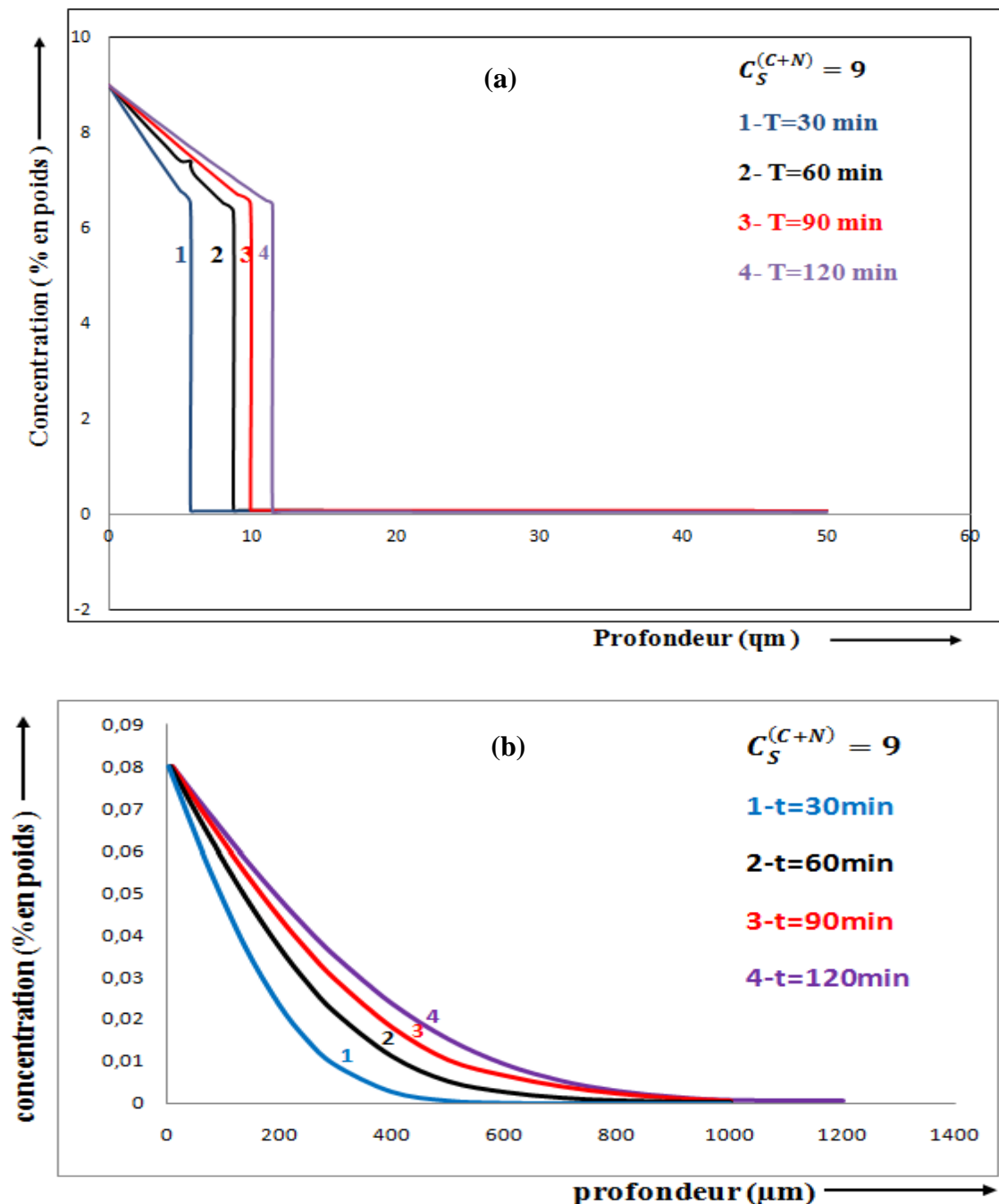
Figure III.4 : Evolution théorique de l'épaisseur de la couche de diffusion  $\alpha$  en fonction de la racine carrée du temps de diffusion.

### III.1.5. Gradients de concentration en azote et en carbone dans les couches $\varepsilon$ et $\alpha$

#### III.1.5.1. Variation des profils de diffusion en fonction du temps

Les résultats des simulations en (erf) indiquent une variation des profils de diffusion de l'azote dans les couches  $\varepsilon$  et  $\alpha$ .

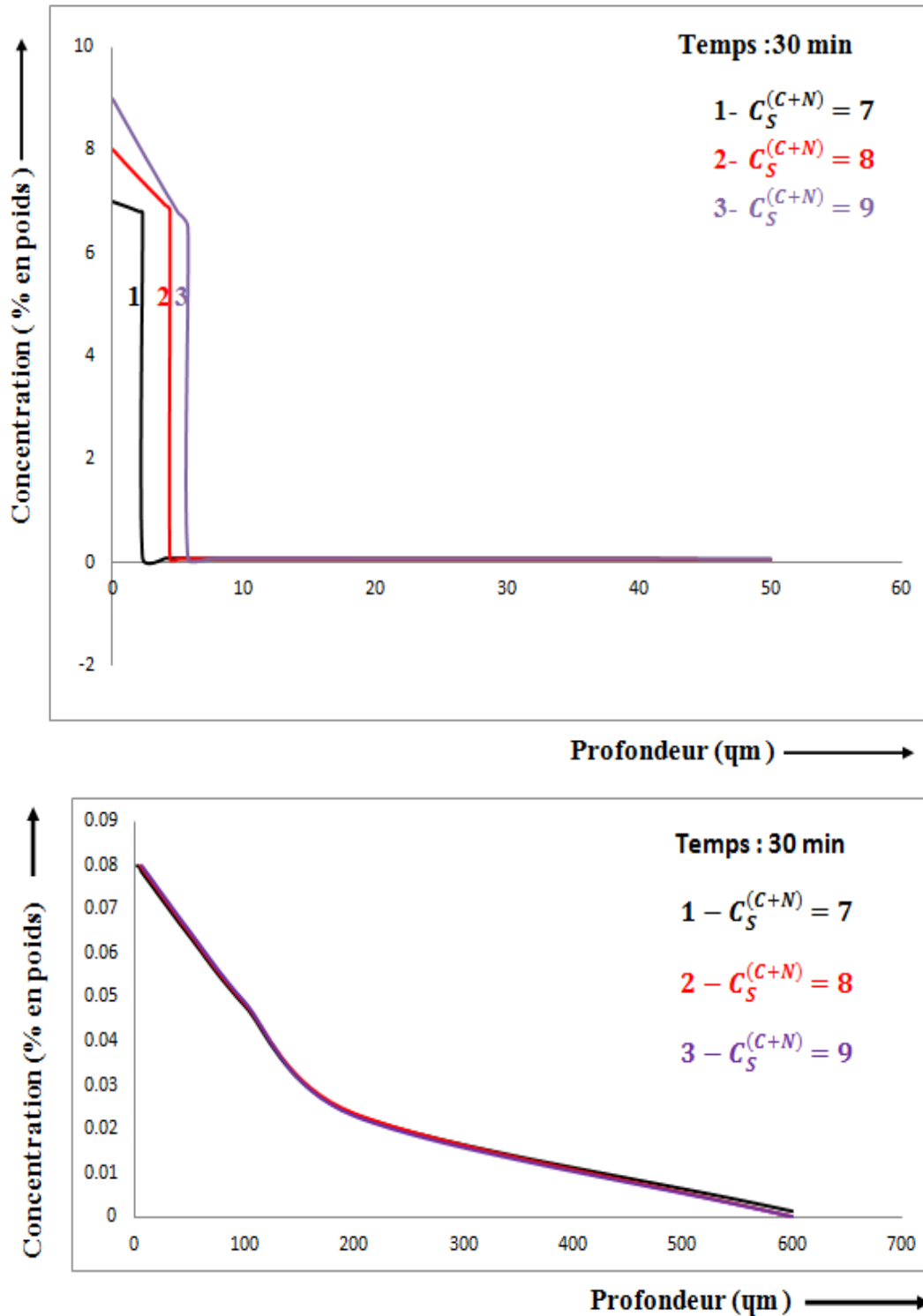
L'épaisseur de la couche  $\varepsilon$  et la profondeur de diffusion augmentent en fonction de l'augmentation du temps.



**Figure III.5 :** Influence de la durée de traitement sur l'évolution des profils de concentration en azote et carbone : (a) couche de combinaison monophasée, (b) couche de diffusion de l'azote dans le fer  $\alpha$ .

### III.1.5.1. Influence de la concentration superficielle en azote et en carbone sur l'épaisseur des couches

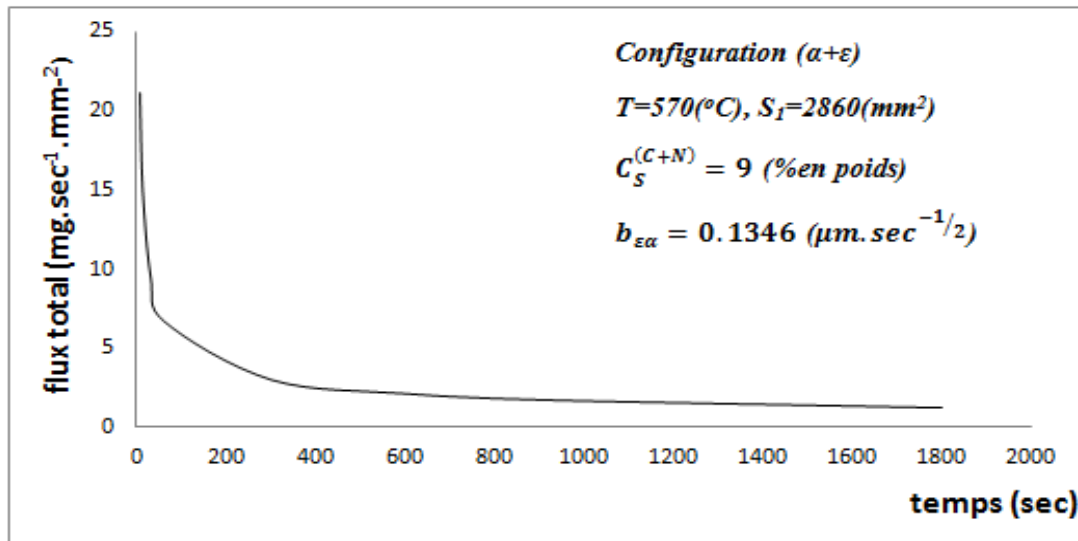
L'épaisseur de la couche de combinaison et de diffusion croit proportionnellement en fonction de l'augmentation de la concentration en interstitiels N et C.



**Figure III.6 :** Influence de la concentration superficielle en azote sur l'épaisseur des couches de combinaison  $\epsilon$  et de diffusion  $\alpha$ .

### III.1.6. Flux totale d'azote en fonction du temps de diffusion

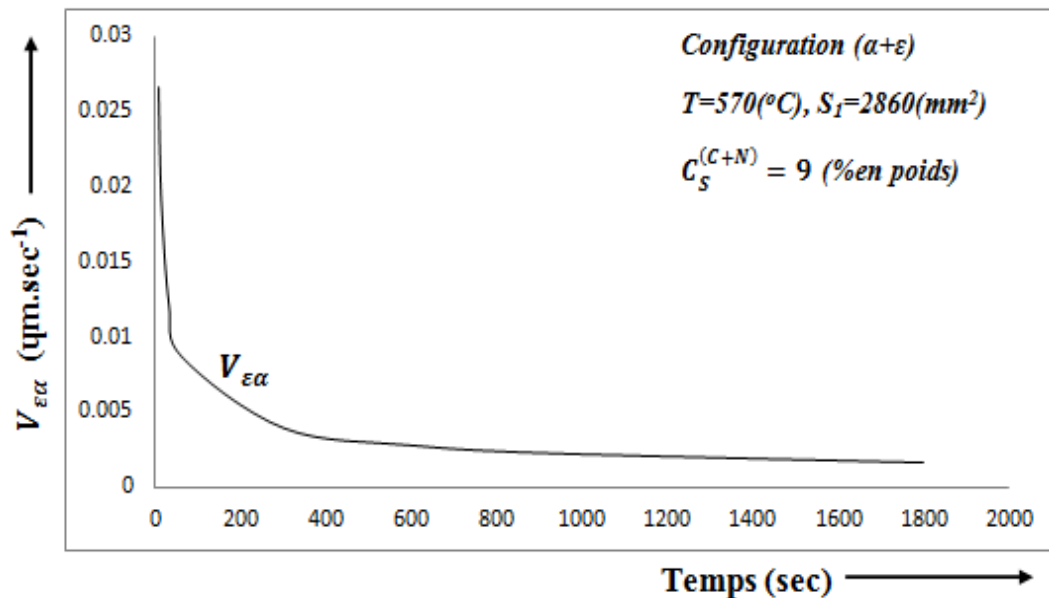
Le flux de diffusion est inversement proportionnelle au temps de diffusion.



**Figure III.7 :** Influence du temps de diffusion sur l'évolution du flux total d'azote et de carbone transfère sur l'échantillon depuis l'interface initiale ( $x = 0$ ) jusqu'à ( $x = \infty$ ).

### III.1.7. Vitesse de déplacement de l'interface $\epsilon/\alpha$

La vitesse d'avancée de l'interface  $\epsilon/\alpha$  diminue au fer et à mesure de l'augmentation du temps de diffusion.

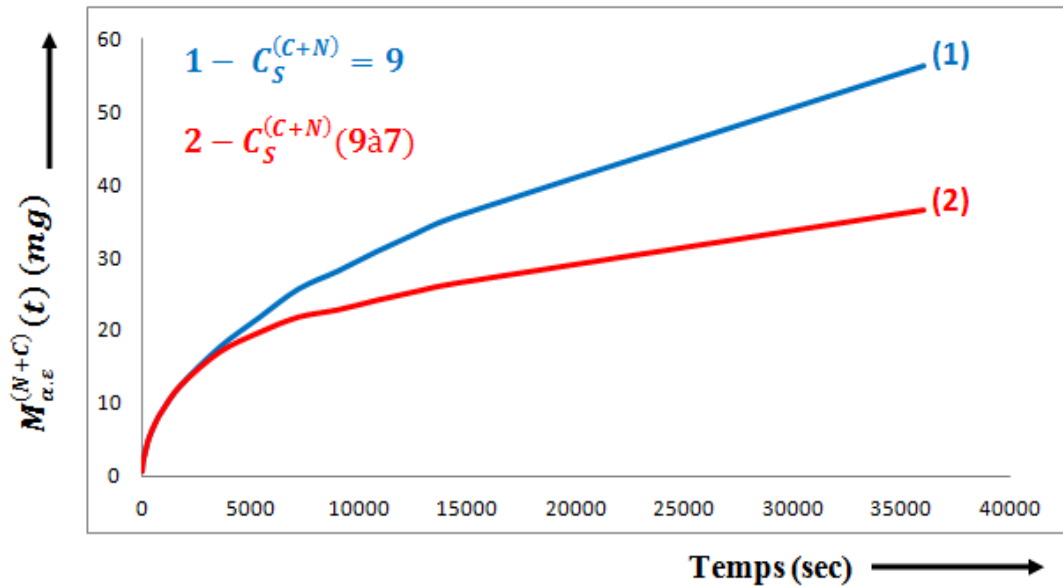


**Figure III.8 :** Evolution théorique de la vitesse d'avancée de l'interface  $\epsilon/\alpha$  en fonction du temps de diffusion.

### III.1.8. Variation de la masse

La prise de masse de l'échantillon nitrocarbureé peut être calculée à concentration constante (courbe 1) ou concentration variable (courbe 2).

On note une croissance parabolique de la variation de la masse en fonction de temps.



**Figure III.9 :** Calcul prévisionnel des courbes de prise de masse théorique ;  
1-Concentration constante = 9. et 2-concentration variable 9 à 7.

### III.2. Vérification des lois du modèle

Le modèle que nous avons utilisé pour tester les équations du modèle établi précédemment dans le chapitre II consiste à calculer, au moyen de la représentation schématique des profils de concentration en azote et en carbone, les aires délimitées d'une part, par les courbes  $C(x,t)$  et d'autre part, par les axes de coordonnées (concentration – profondeur).

En considérant, dans une première approche que la loi d'évolution des profils de concentration en azote et en carbone dans les couches formées ( $\varepsilon$  et  $\alpha$ ) est linéaire de sorte que la fonction  $\text{erf}(Z)$  soit de la forme  $:(Ax + B)$  (A et B étant des constantes) ; alors les relations permettant le calcul du bilan matière à l'interface  $\varepsilon/\alpha$  et dans les couches nitrocarbureées sont les suivantes :

### III.2.1. Calcul du bilan matière

$$M_{tot}(t) = A + B + C + D$$

$$M_{\varepsilon}^{(C+N)}(t) = A + B + C$$

$$M_{\alpha}^{(C+N)}(t) = D$$

$$M_{\varepsilon.\alpha}^{(N+C)}(t) = B + C + D$$

$$M_{\alpha.\varepsilon}^{(N+C)}(t) = C + D$$

$$M_{\varepsilon.\alpha}^{(N+C)}(t) - M_{\alpha.\varepsilon}^{(N+C)}(t) = B$$

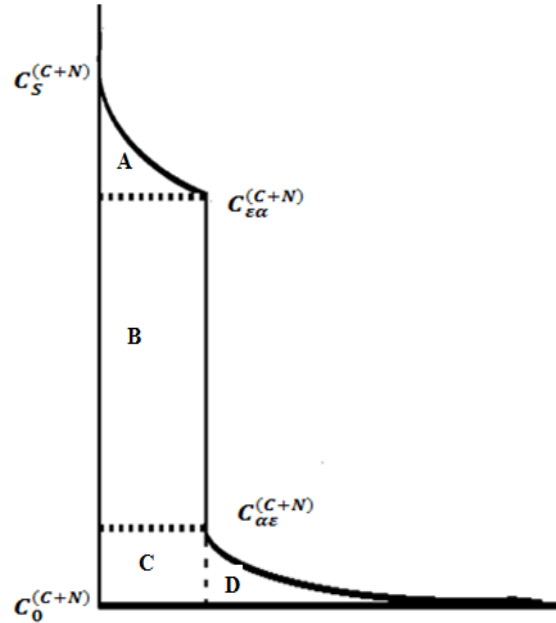


Figure III.10 : Bilan matière en azote et en carbone dans les couches nitrocarburées.

### III.2.2. Résultats de simulation et de calcul

Les résultats des simulations obtenus à partir des équations du modèle sont en parfait accord avec ceux calculés à partir des relation (1-4).(tableau III.5).

Tableau III.4 : calcul du bilan matière dans les couches  $\varepsilon$  et  $\alpha$

Symbole	Résultants (mg)
$A = \left( C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} \right) \frac{S_L \cdot b_{\varepsilon\alpha} \cdot \sqrt{t}}{2}$ (1)	$A = 4.53$
$B = \left( C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)} - C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \right) (S_L \cdot b_{\varepsilon\alpha} \cdot \sqrt{t})$ (2)	$B = 23.31$
$C = C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \cdot b_{\varepsilon\alpha} \cdot \sqrt{t} \cdot S_L$ (3)	$C = 0.29$
$D = \frac{2S_L}{\sqrt{\pi}} \left[ B_1 - \left( \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot C_{\alpha\varepsilon}^{(C+N)} \cdot b_{\varepsilon\alpha} \cdot \right) \right] \sqrt{t}$ (4)	$D = 7.55$

**Tableau III.5.** : Bilans matière à l'interface  $\varepsilon/\alpha$  et dans les couches nitrocarburées

Désignations	Résultats obtenus à partir du modèle		Résultats obtenus à partir des équations (1-4)	
	symbole	Résultats (mg)	symbole	Résultats (mg)
Masse total d'azote et carbone contenue dans les couches $\varepsilon$ et $\alpha$	$M_{tot}(t)$	35.60	A+B+C+D	36.69
Masse d'azote et carbone provenant de la phase $\varepsilon$	$M_{\varepsilon}^{(C+N)}(t)$	31.16	B+C+D	31.16
Masse total d'azote et carbone contenue dans la couche $\varepsilon$	$M_{\varepsilon,\alpha}^{(N+C)}(t)$	27.51	A+B+C	28.13
Masse d'azote et carbone diffuse à travers l'interface $\varepsilon/\alpha$	$M_{\varepsilon,\alpha}^{(N+C)} - M_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}$	23.51	B	23.31
Masse d'azote et carbone provenant de la phase $\alpha$	$M_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t)$	7.85	C+D	7.85
Masse total d'azote et carbone contenue dans la couche $\alpha$ -Fe	$M_{\alpha}^{(N+C)}(t)=$	7.84	D	7.55

### II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présente les principaux résultats de simulation à partir des équations du modèle.

Il s'agit principalement du calcul de :

- 1) De la constante cinétique  $b_{\varepsilon\alpha}$ ,
- 2) Du bilan matière à l'interface  $\varepsilon/\alpha$ ,
- 3) La vitesse d'avancée de l'interface  $\varepsilon/\alpha$ ,
- 4) De la variation du flux de diffusion de l'azote en fonction du temps,
- 5) La prise de masse de l'échantillon à concentration constante et variable,
- 6) Des profils de concentration en azote et carbone en fonction du temps et de la concentration,
- 7) De l'épaisseur des couches de combinaison  $\varepsilon$  et de diffusion  $\alpha$ ,
- 8) De la cinétique de diffusion de l'azote : croissance parabolique des couches  $\varepsilon$  et  $\alpha$ ,
- 9) Hiérarchisation des paramètres,



*Chapitre 4 : Validation du  
Modèle Mathématique :  
Confrontation  
Modèle-expériences*

### IV.1. Méthodologie adoptée

La méthodologie que nous avons adoptée pour répondre aux objectifs fixés est la suivante :

#### a). Prévion du modèle

Le modèle mathématique décrit précédemment permet de prévoir :

- La loi d'évolution de la prise de masse de l'échantillon en fonction de la durée de traitement pour une température fixée :  $m=f(t)$ ,
- La nature des couches formée  $\alpha$  et  $(\alpha+\varepsilon)$ ,
- L'évolution de leurs épaisseurs en fonction du temps,
- Les gradients de concentration dans les couches formées.

#### b). Expérimentation

A l'aide de la loi  $m=f(t)$  : (II.66)

$$M_{tot}(t) = M_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) = S_L \int_0^t \left( J_{\alpha,\varepsilon}^{(N+C)}(t) \right)_{x=0} . dt = \frac{2S_L (C_S^{(C+N)} - C_{\varepsilon\alpha}^{(C+N)})}{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon\alpha}{2\sqrt{D_\varepsilon^N}}\right)} \sqrt{\frac{D_\varepsilon^N \cdot t}{\pi}}$$

On calcule la courbe de prise de masse théorique pour une valeur de la concentration superficielle en azote et en carbone (constante 9% ou variable de 9 à 7%). Cette courbe théorique sera pilotée au cours d'une expérience de thermogravimétrie en ajustant à chaque instant les débits de gaz introduits dans le réacteur de la thermbalance de sorte que la courbe expérimentale soit confondue avec celle calculée par le modèle.

#### c). Caractérisation métallurgique

Après trempe à l'eau l'échantillon nitrocarburé su bit :

- Un examen radiocristallographique pour déterminer la nature des couches formées.
- Une observation par microscopie optique pour identifier les phases et pour mesurer l'épaisseur de la couche de combinaison monophasée  $\varepsilon$ .
- Un analyse par microsonde électronique de castaing pour déterminer la concentration superficielle en azote et en carbone ainsi les profils de diffusion (azote-carbone).

## IV.2. Procédure expérimentale

Les traitements de nitrocarburation sont réalisés à la température de 843K au four de la thermobalance à la pression atmosphérique sur des échantillons en fer pur (13x13x48.5 mm). On conduit le traitement en ajustant les débits de gaz ( $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$ ) à l'entrée du réacteur pour suivre la prise de masse théorique calculée à partir de l'équation du modèle II.66 avec une concentration en azote et carbone constante (égale à 9% en poids) et/ou variable (de 9% à 7% ) au cours du temps.

Après trempe à l'eau et caractérisation des échantillons par rayons X, microscopie optique et microsonde électronique de castaing (voir annexe 2), les mesures expérimentales seront comparées aux prévisions du modèle le tableau IV.1.

**Tableau IV.1 :** Calculs prévisionnels de l'épaisseur de la couche  $\epsilon$  en fonction du temps de traitement et de la concentration superficielle en azote et carbone.

Temps (minutes)	<b>30</b>	<b>30 - 90</b>	<b>240</b>	<b>600</b>
Concentration (N,C) <b>Variable (% poids)</b>	<b>9</b>	<b>9 - 7</b>	<b>7</b>	<b>7</b>
Epaisseur $\epsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	<b>5.6</b>	<b>5.6 - 8.5</b>	<b>11</b>	<b>14.7</b>
Concentration (N,C) <b>constante (% poids)</b>	<b>9</b>			
Epaisseur $\epsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	<b>5.6</b>	<b>5.6 - 9.7</b>	<b>15.8</b>	<b>25</b>

## IV.3. Résultats expérimentaux

Le modèle de croissance des couches est validé à la suite de plusieurs expériences de nitrocarburation réalisés à la température de 843K à différents temps compris entre 30 et 600 minutes et pour des concentrations superficielles en interstitiels azote et carbone variant de 7 à 9% en poids.

### IV.3.1. Essais thermogravimétrique

Les figures VI.1 et VI.2 correspondent présentent les courbes de thermogravimétrique expérimentales correspondent à la croissance de la couche  $\epsilon$ .

Ces courbes (bleu) sont obtenues aux moyens d'un ajustement au cour du temps, des débits de gaz ( $\text{NH}_3\text{-C}_3\text{H}_8\text{-Ar}$ ) pour suivre les prises de masses théoriques (rouge) calculées avec l'équation du modèle II.66 avec des concentration (N et C) constante (figure IV.1) et variables (figure IV.1).

## a) Concentration constante

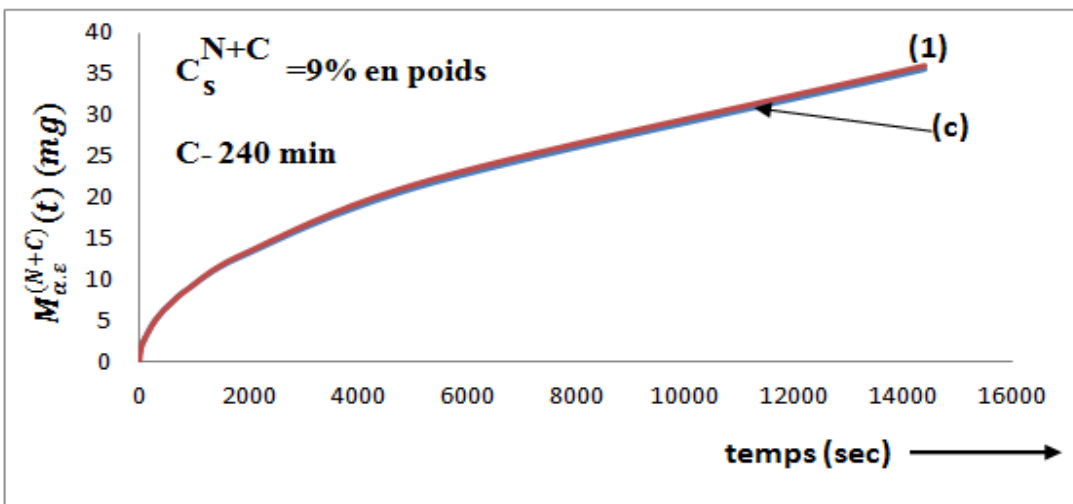
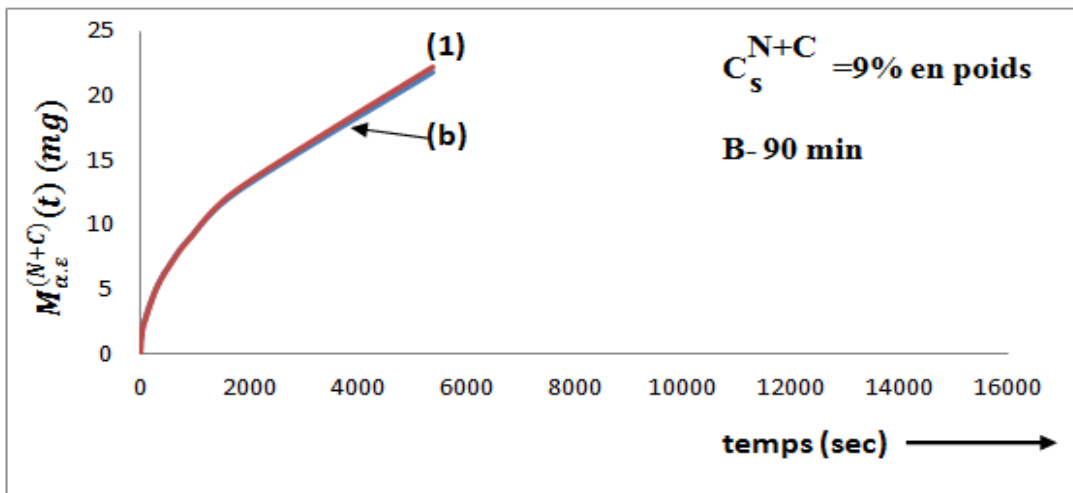
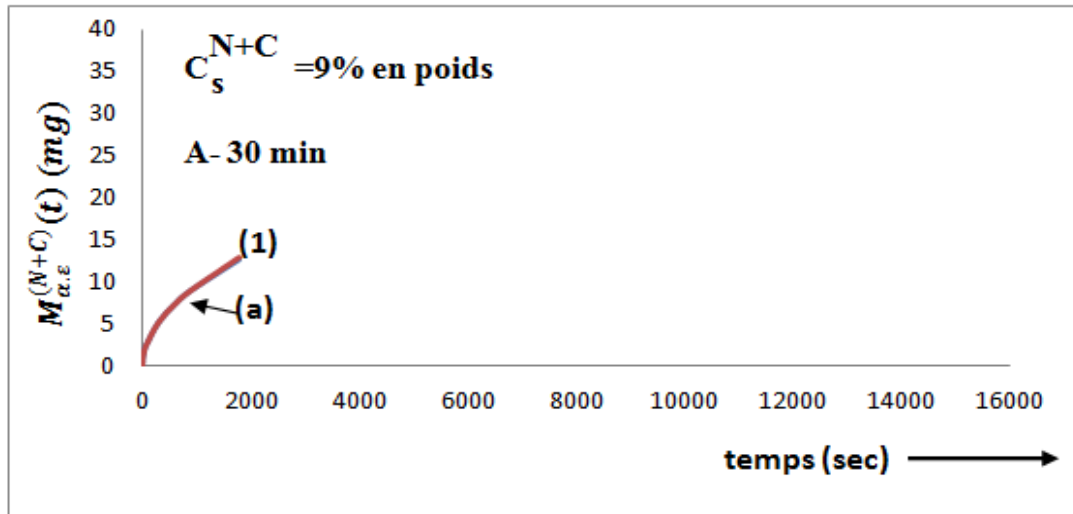
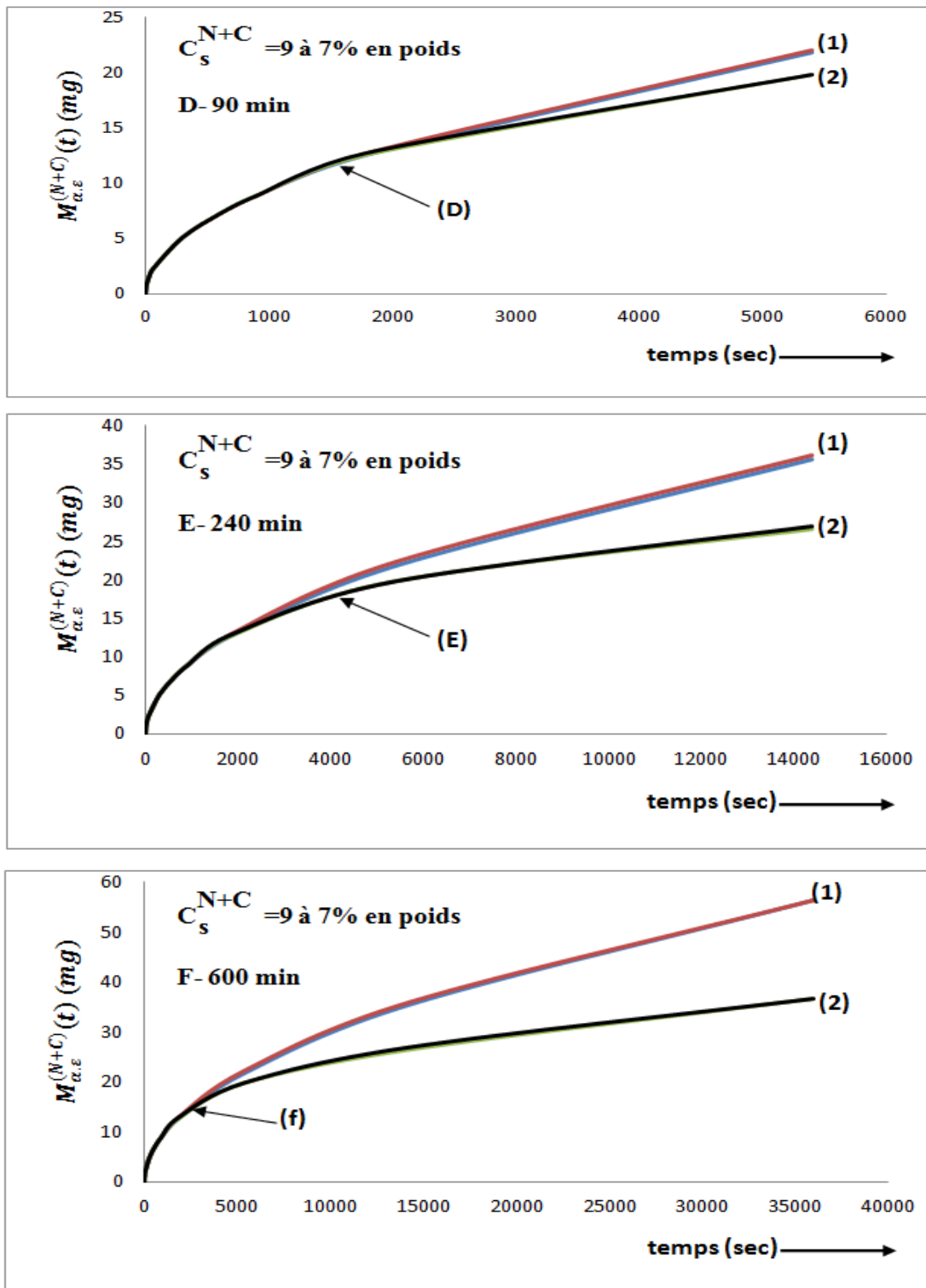


Figure IV.1 : Nitrocarburation du fer pur a concentration constante ( $T=270^\circ\text{C}$ ).

(1) courbe théorique de variation de masse ( $C_s^{N+C} = 9\%$  en poids),

(a,b et c) courbe expérimentales de variation de masse de l'échantillon [9].

## b) Concentration variable



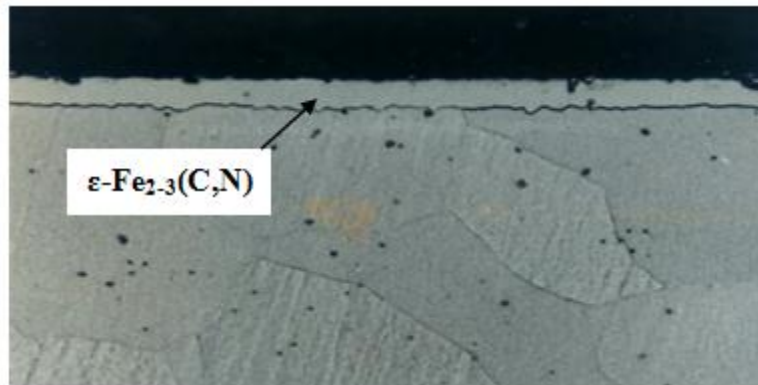
**Figure IV.2 :** Nitrocarburation du fer pur a concentration constante ( $T=270^\circ\text{C}$ ).

(1 et 2) courbe théorique de variation de masse ( $C_s^{N+C} = 9 \text{ à } 7\% \text{ en poids}$ ),  
 (d,e et f) courbe expérimentales de variation de masse de l'échantillon [9].

### IV.3.2. Observation par microscopie optique

Les figures IV.3 et IV.4 présentent les micrographies optiques relatives aux différents essais réalisés. Ces micrographies optiques sont obtenues après attaque au nital à 4%.

Elles mettent bien en évidence la présence d'une couche de combinaison monphasée  $\epsilon$  dont l'épaisseur croît proportionnellement avec l'augmentation du temps de diffusion.

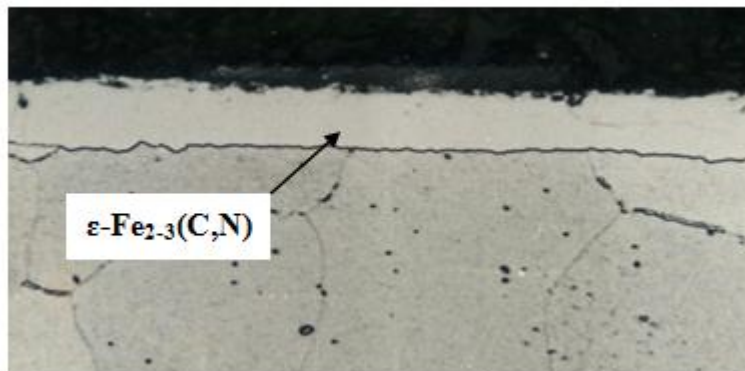


$$C_s^{N+C} = 9 \% \text{ en poids}$$

$$t = 30 \text{ min}$$

$$\lambda_{\epsilon\alpha} = 5.40 (\mu m)$$

10  $\mu m$

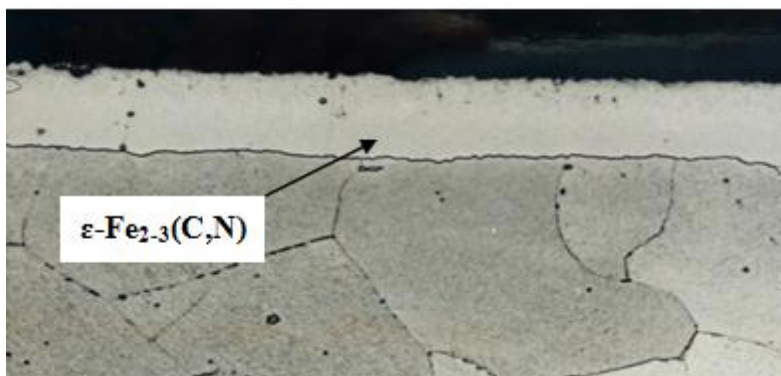


$$C_s^{N+C} = 9 \% \text{ en poids}$$

$$t = 90 \text{ min}$$

$$\lambda_{\epsilon\alpha} = 9.65 (\mu m)$$

10  $\mu m$



$$C_s^{N+C} = 9 \% \text{ en poids}$$

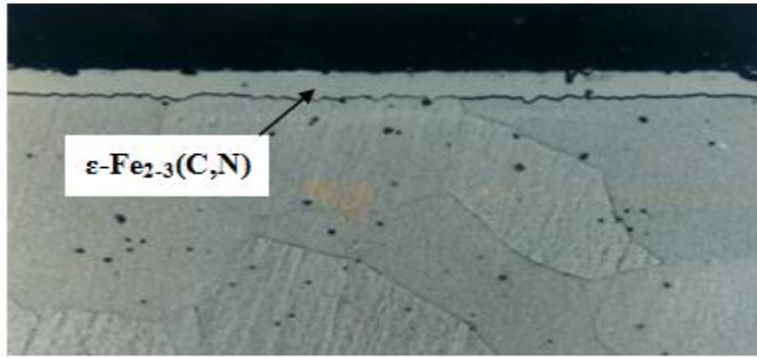
$$t = 240 \text{ min}$$

$$\lambda_{\epsilon\alpha} = 15.72 (\mu m)$$

10  $\mu m$

**Figure IV.3 :** Micrographies optiques mettant en évidence l'évolution de l'épaisseur relative de la couche de combinaison  $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}(\text{C},\text{N})$  en fonction de la durée de traitement.

(échantillons en fer pur nitrocarbures à  $570^\circ\text{C}$ ,  $C_s^{N+C} = 9 \% \text{ en poids}$ ) [9].

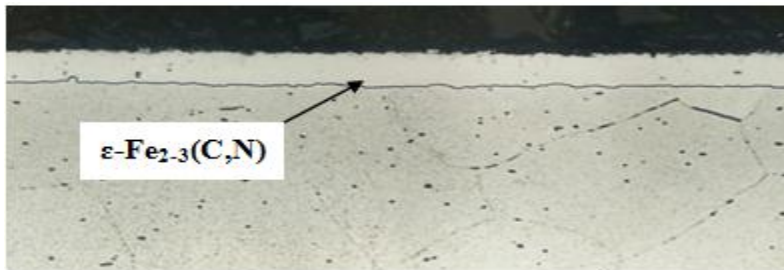


$$C_s^{N+C} = 9 \text{ \% en poids}$$

$$t = 30 \text{ min}$$

$$\lambda_{\varepsilon\alpha} = 5.40 \text{ } (\mu\text{m})$$

$$\boxed{10 \mu\text{m}}$$

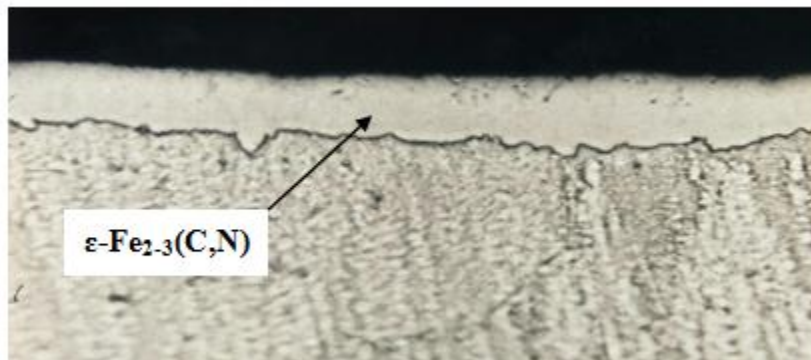


$$C_s^{N+C} = 7 \text{ \% en poids}$$

$$t = 90 \text{ min}$$

$$\lambda_{\varepsilon\alpha} = 8.61 \text{ } (\mu\text{m})$$

$$\boxed{10 \mu\text{m}}$$

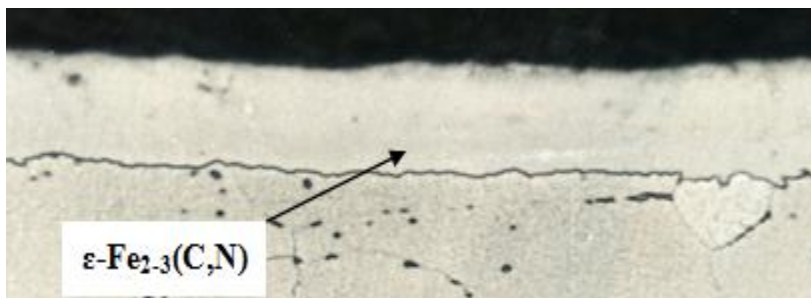


$$C_s^{N+C} = 7 \text{ \% en poids}$$

$$t = 240 \text{ min}$$

$$\lambda_{\varepsilon\alpha} = 10.92 \text{ } (\mu\text{m})$$

$$\boxed{10 \mu\text{m}}$$



$$C_s^{N+C} = 7 \text{ \% en poids}$$

$$t = 600 \text{ min}$$

$$\lambda_{\varepsilon\alpha} = 14.74 \text{ } (\mu\text{m})$$

$$\boxed{10 \mu\text{m}}$$

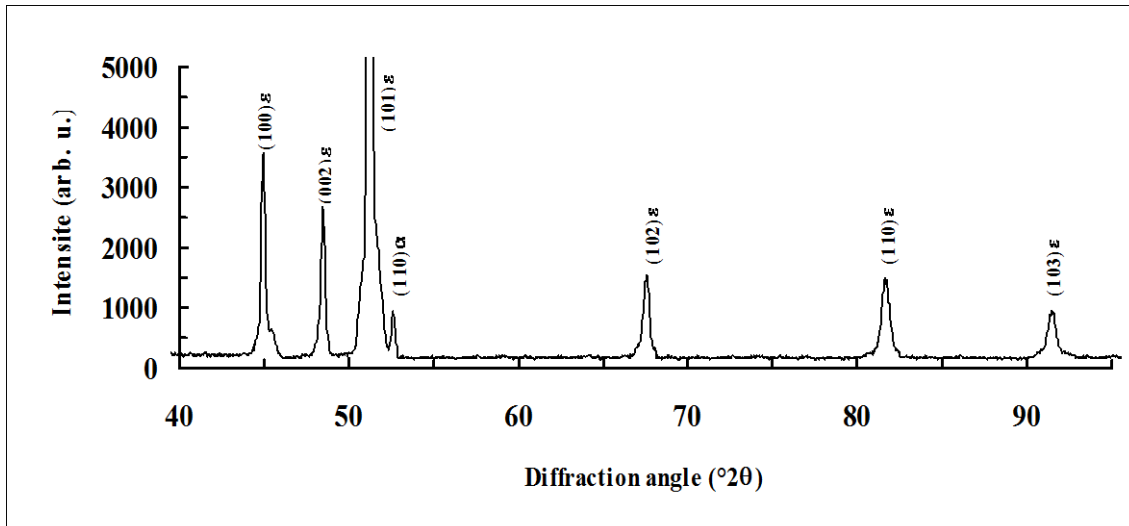
**Figure IV.4 :** Micrographies optiques mettant en évidence l'évolution de l'épaisseur relative de la couche de combinaison  $\varepsilon\text{-Fe}_{2.3}(\text{C},\text{N})$  en fonction de la durée de traitement et la concentration superficielle en interstitielle azote + carbone .

(Échantillons en fer pur nitrocarbures à  $570 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $C_s^{N+C}$  varie de 9 à 7 % en poids)[9].

### IV.3.3. Examen radiocristallographie

Le spectre de diffraction de la figure IV.5 illustre à titre d'exemple la configuration de couche obtenue à la surface du fer pur après traitement de nitrocarburation de 4 heures à la température de 570°C.

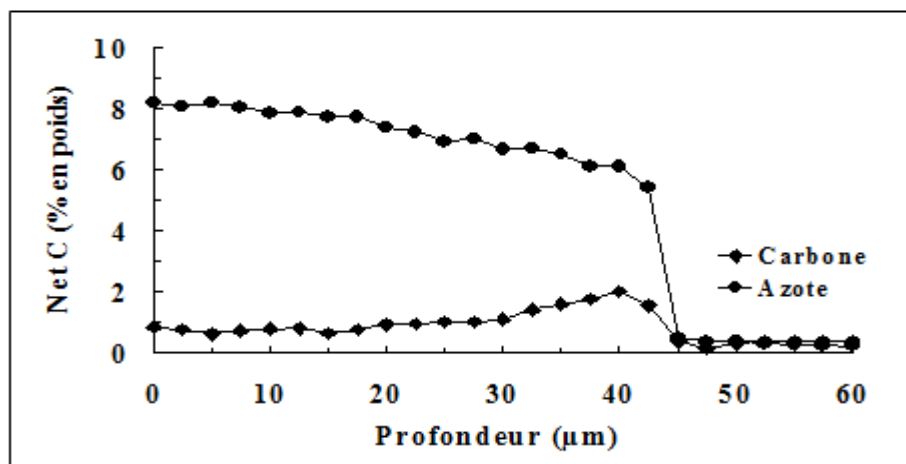
Après indexation, les pièces s'identifient aux phases  $\epsilon$  et  $\alpha$ .



**Figure IV.5 :** Diagramme de diffraction de rayons X relatif à un échantillon en fer pur nitrocarbure 4 heures à 843K puis trempé à l'eau : Configuration  $\epsilon$  (dense)[9].

### IV.3.4. Analyse par microsonde électronique de casting

L'analyse qualitative des profils de concentration en azote et en carbone réalisés par microsonde montre que (figure IV.6) :



**Figure IV.6 :** Exemple de concentration en azote et en carbone réalisés par microsonde électronique sur un échantillon en fer pur nitrocarbure 30 heures à 843K et trempé à l'eau [9].

-Le nitrocarbure  $\epsilon$  formé à la surface contient 8.1% d'azote et environ 1.15% de carbone.



-La concentration en carbone dans la couche  $\varepsilon$  n'est pas constante : l'interaction répulsive entre le carbone et l'azote qui a lieu pendant le traitement de nitrocarburation, provoque un transfert de carbone en fond de couche  $\varepsilon$  et entraîne une augmentation de la concentration en carbone en avant du front de diffusion de l'azote.

#### IV.3.5. Comparaison des résultats et validation du modèle

Les mesures de l'épaisseur de la couche de nitrocarburee  $\varepsilon$  et les analyses quantitatives de la concentration superficielle en azote et en carbone (**tableau III.2**) permettent d'affirmer, que les différents essais sont réalisés à concentration superficielle constante et/ou variable au cours du temps  $t$ , que les mesures expérimentales obtenues sont en bon accord avec celles calculées à partir des équations du modèle.

**Tableau IV.2 :** Comparaison entre valeurs théoriques (**Th**) et expérimentales (**Ex**) de l'épaisseur de la couche de combinaison  $\varepsilon$  et de la concentration superficielle en interstitiels azote et carbone en fonction du temps de traitement [9].

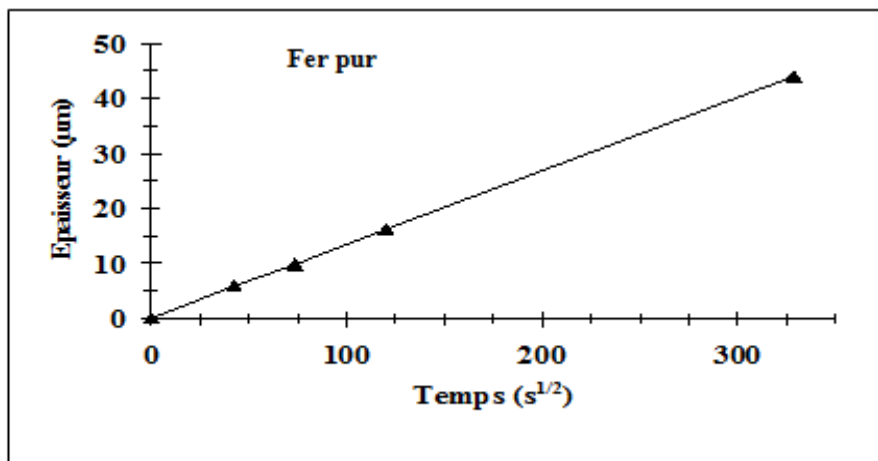
Temps de traitement (minutes)	Concentration superficielle moyenne en interstitiels azote et carbone (% en poids)				Epaisseur moyenne de la couche $\varepsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	
	$C_s^C$ (Ex)	$C_s^N$ (Ex)	$C_s^{N+C}$ (EX)	$C_s^{N+C}$ (th)	$\lambda_{\varepsilon\alpha}$ (Ex)	$\lambda_{\varepsilon\alpha}$ (Th)
<b>1- <math>C_s^{N+C}</math> constant (courbe 1)</b>						
<b>30</b>	0.98	8.15	9.13	<b>9.00</b>	5.40	<b>5.71</b>
<b>90</b>	1.15	8.10	9.25	<b>9.00</b>	9.65	<b>9.89</b>
<b>240</b>	1.30	8.05	9.18	<b>9.00</b>	15.72	<b>16.15</b>
<b>2- <math>C_s^{N+C}</math> variable (courbe 2)</b>						
<b>30</b>	0.98	8.15	9.13	<b>9.00</b>	5.40	<b>5.71</b>
<b>90</b>	1.06	6.14	7.20	<b>7.00</b>	8.61	<b>8.84</b>
<b>240</b>	1.14	6.10	7.24	<b>7.00</b>	10.92	<b>10.94</b>
<b>600</b>	1.20	5.98	7.18	<b>7.00</b>	14.74	<b>14.66</b>

Dans le cas de la première variante, le nitrocarbure  $\varepsilon$  formé à la surface contient en moyenne 8.1% d'azote et 1.14% de carbone. L'épaisseur relative de la couche  $\varepsilon$ ,

après une durée de traitement de 240 minutes, est environ égale à 16 microns (figure IV.8).

A concentration superficielle variable ( $C_s^{N+C} = 9$  à 7 % en poids), le carbonitrure  $\varepsilon$  contient au-delà de 90 minutes 6.1% en poids d'azote et environ 1.14% de carbone (Tableau IV.2). A concentration variable et après 600 minutes de traitement, l'épaisseur relative de la couche  $\varepsilon$  est égale à 14.5 microns ( valeur très proche de celle obtenue au bout de 240 minutes avec concentration superficielle constante de 9% )

L'allure générale de la courbe donnant la variation de l'épaisseur de la couche de carbonitrure  $\varepsilon$  en fonction de la racine carrée du temps de diffusion montre (figure IV.7), que l'ensemble des points expérimentaux s'alignent sur une droite passant par l'origine des coordonnées. On peut conclure de ces expériences, que la cinétique de croissance de la couche de carbonitrure  $\varepsilon$  est parabolique.



**Figure IV.7 :** Évolution de l'épaisseur de la couche de carbonitrure  $\varepsilon$  en fonction de la racine carrée du temps de diffusion (concentration superficielle en azote et en carbone constante et égale à 9 % en poids)[9].

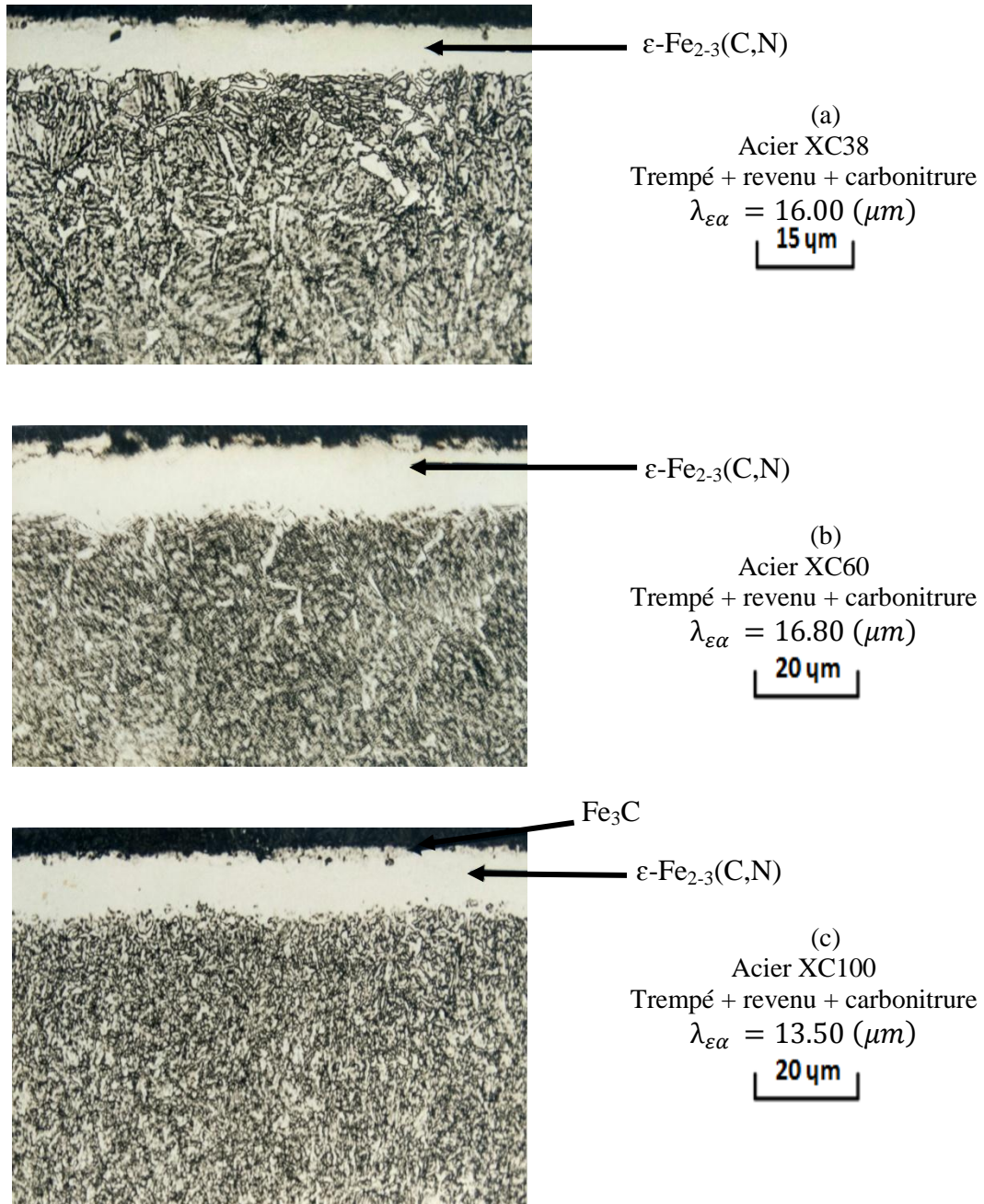
Les résultats obtenus mettent bien en évidence la parfaite correspondance entre les mesures expérimentales et les mesures théoriques obtenues par simulation à partir des équations du modèle.

#### IV.4. Influence des éléments d'alliage sur la couche nitrocarburée

Dans le but de mettre en évidence l'influence des éléments d'alliage sur la cinétique de diffusion nous avons choisi de réaliser quelques expériences de nitrocarburation à la température de 570 °C avec une concentration (N et C) constante et égale à 9 % en poids et sur des échantillons :

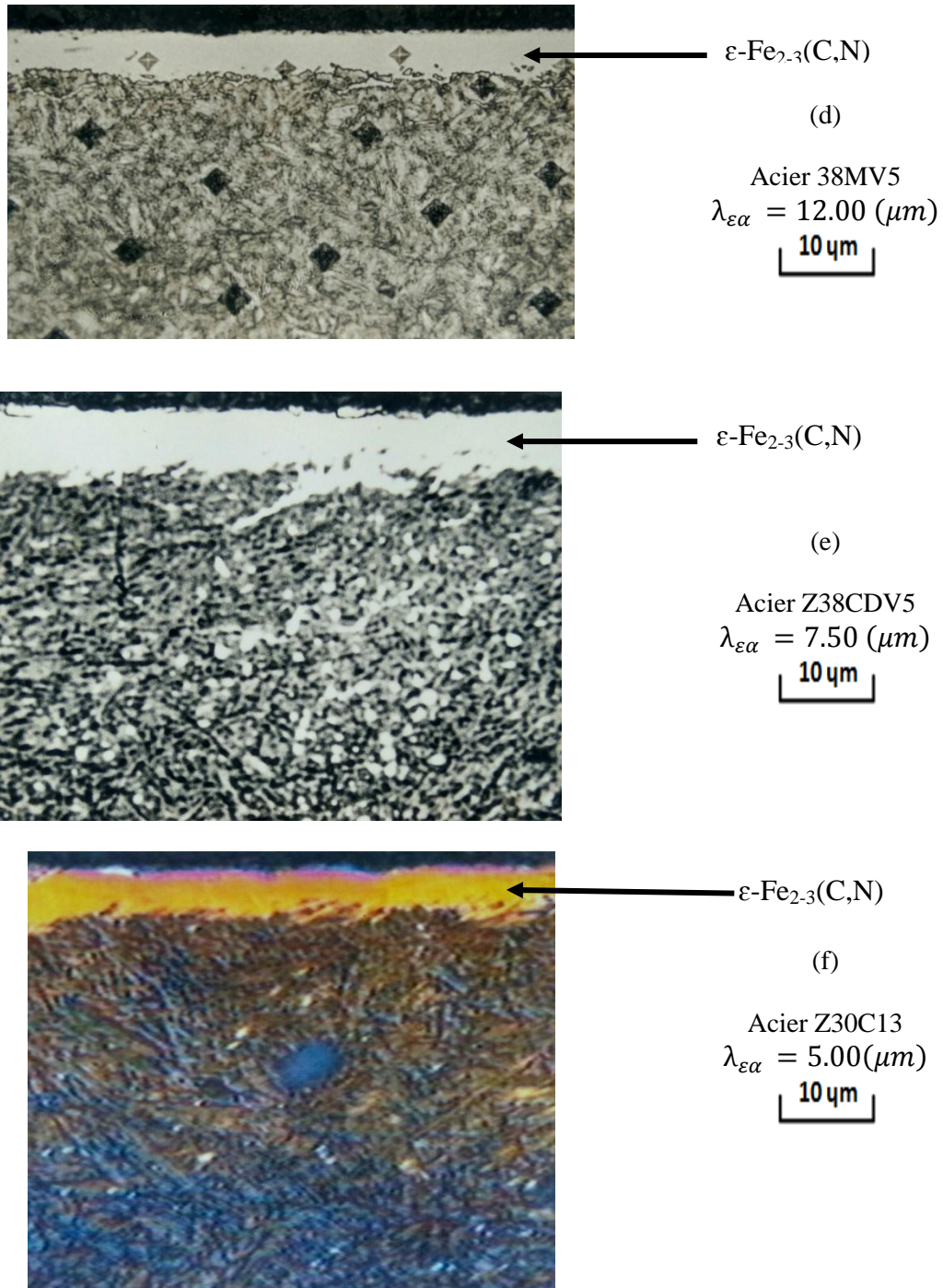
- XC38 – XC65 – XC100
- 38MV5 – Z38CDV5 – Z30C13

Les micrographies optiques des figures IV.8 et IV.9 illustrent les configurations des couches obtenues.



**Figure IV.8 :** Micrographies optiques relatives aux aciers XC38 (a) , XC65 (b) et

XC100 (c) carbonitrures 4 heures a 570 °C ( $C_s^{N+C} = 9$  en poids ) [9].



**Figure IV.9 :** Micrographies optiques relatives aux aciers 38MV5 (d) , Z38CDV5 (f) et Z30C13 carbonitrures 4 heures a 570 °C ( $C_s^{\text{N+C}} = 9$  en poids ) [9].



Les résultats des différentes observations obtenues par microscopie optique et par microsonde électronique de casting montrent (tableau IV.3) que les mesures expérimentales relatives aux aciers alliés s'écartent d'autant plus de celles déterminées pour le fer pur et les aciers aux carbones

**Tableau IV.3 :** Influence des éléments d'alliage sur la cinétique de diffusion de l'azote [9].

Matériau Utilisé	Temps (min)	Concentration superficielle moyenne en Interstitiels azote + carbone (% en poids)				Epaisseur moyenne De la couche $\epsilon$ ( $\mu\text{m}$ )	
		$C_s^C$ (Ex)	$C_s^N$ (Ex)	$C_s^{N+C}$ (EX)	$C_s^{N+C}$ (th)	$\lambda_{\epsilon\alpha}$ (Ex)	$\lambda_{\epsilon\alpha}$ (Th)
Fer pur	240	1.02	8.10	9.12	<b>9.00</b>	15.70	<b>16.15</b>
XC38	240	1.20	8.05	9.25	//	16.00	-
XC65	240	0.98	8.70	9.68	//	16.80	-
XC100	240	1.45	7.90	9.35	//	13.50	-
38MV5	240	1.23	7.50	8.78	//	12.00	-
Z38CDV5	240	1.37	8.10	9.47	//	07.50	-
Z30C13	240	1.45	8.25	9.70	//	05.00	-

L'épaisseur moyenne de la couche  $\epsilon$ , par comparaison au fer pur, est :

- Plus faible d'un facteur allant de 2 à 3 dans le cas des aciers Z38CDV5 et Z30C13.
- Pratiquement identique à une erreur expérimentales près dans le cas des aciers XC38 et XC65.
- Légèrement inférieure dans le cas des aciers XC100 et 38MV5.

Nous concluons cette partie en constatant que la nitruration en phase gazeuse permet, quelle que soit la nuance d'acier au carbone ou allié, de développer une couche de combinaison monophasée  $\epsilon$ . La formation d'une telle couche est conditionnée essentiellement par la température de traitement et la composition du mélange gazeux. La teneur en azote et en carbone de l'atmosphère nitrocarburee dépend des facteurs suivants :

- De la teneur initiale en carbone de l'acier.
- De la teneur en éléments d'alliage.
- De l'état structural de l'acier.

#### IV.5. Conclusion

Les résultats expérimentaux présents dans ce chapitre conduisent aux conclusions suivantes :

- quelle que soit la durée de traitement, la concentration superficielle en carbone est pratiquement constante et égale en moyenne à 1.14%,
- la teneur superficielle en azote déterminée par microsonde est très voisine de celle choisie pendant le traitement,
- la mesure expérimentale de l'épaisseur de la couche de combinaison  $\varepsilon$  est comparable à celle prédite par le modèle,
- pour les essais réalisés à concentration constante (9% en poids d'azote), le carbonitride  $\varepsilon$  formé à la surface contient 8.1% d'azote et 1.14% de carbone. L'épaisseur moyenne de la couche  $\varepsilon$ , après une durée de traitement de 4 heures, est égale à 15.70 microns,
- pour les essais réalisés à concentration variable (9 à 7%), le nitrocarbure  $\varepsilon$  contient, au delà de 1.5 heures, 6.1% d'azote et environ 1.1% de carbone. L'épaisseur moyenne de la couche de combinaison monophasée  $\varepsilon$ , après 10 heures de traitement, est voisine de 14.70 microns (valeur comparable à celle obtenue au bout de 4 heures avec une concentration superficielle constante de 9%).

L'influence des éléments d'alliage C, Mn, V et Cr est mise en évidence et de concentration en azote et carbone, Des écarts d'épaisseur de couche de combinaison  $\varepsilon$  sont observés.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

La condition de fonctionnement de plus en plus sévère imposé aux pièces mécanique nécessitent très fréquemment la réalisation de traitement de surface visant à améliorer l'usure, le frottement et la corrosion.

Dans le cas des aciers, il s'agit très souvent de traitements thermochimiques tels que la nitruration et la nitrocarburation, qui sont des solutions employées depuis longtemps mais qui de nos jour connaissent un développement important,

Compte tenu de l'intérêt industriel, nous nous sommes intéressés aux configurations des couches ( $\alpha$ -Fe et  $\epsilon$ ) dans le système ternaire Fe-N-C.

Le modèle est établi en milieu semi-infini en considérant que le coefficient de diffusion de l'azote est indépendant du gradient de concentration d'azote, que dans la phase  $\epsilon$  la concentration en carbone est constante et qu'il n'y pas de gradient en carbone dans la couche  $\epsilon$ . Nous avons considéré d'autre part que les concentrations d'azote à l'interface  $\epsilon/\alpha$  est constante et égale à la valeur d'équilibre du diagramme Fe-N-C à la température de traitement considérée, et que la concentration superficielle en azote à la surface du matériau ne varie pas au cours de traitement.

Dan ces condition nous avons montré qu'il est possible de résoudre les équations de la diffusion à partir des conditions aux limites et d'accéder à des expressions permettant de prévoir la loi d'évolution au cours du temps : de la prise de masse de l'échantillon, du flux de transfert d'azote à la surface, de l'épaisseur relative de couche  $\epsilon$  et de la couche totale ( $\alpha+\epsilon$ ), de la vitesse d'avancée d'interface  $\epsilon/\alpha$  et enfin des gradients de concentration en azote dans les couches formées

Toute les grandeurs citées peuvent être également prévues par le modèle dans le cas ou concentration superficielle en interstitiels (azote + carbone) est variable au cours de temps



Pour valider le modèle et montrer ses possibilités, nous l'avons confronté à des expériences de thermogravimétrie, à des analyses et à des observations métallurgiques.

La bonne corrélation entre le modèle et les expériences est validée systématiquement par la mesure micrographique de l'épaisseur des couches  $\varepsilon$  et la détermination précise de la concentration superficielle en interstitiels azote et carbone par microsonde électronique de Castaing.

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'il est possible au moyen de la régulation dynamique des débits de gaz à l'entrée du four de nitruration de maîtriser la composition de l'atmosphère gazeuse et de réaliser les différentes configurations de couches prévues par le diagramme d'équilibre ternaire Fe-N-C.

# *Annexe*

## Fonction d'erreur

La fonction  $erfc(z)$  (fonction erreur complémentaire) est définie par :

$$erfc(Z) = 1 - erf(Z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-U^2) du \quad (A1.1)$$

Cette fonction prend la valeur 1 pour  $x=0$  et la valeur 0 pour  $x$  très grand.

$$erf(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-U^2) du \quad (A1.2)$$

$$erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-U^2) du \quad (A1.3)$$

$$\text{On pose : } U = \frac{x}{2\sqrt{D.t}} \Rightarrow U^2 = \frac{x^2}{4Dt}$$

$$du = \frac{dx}{2\sqrt{D.t}}$$

$$\frac{\partial\left(erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right)\right)}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial\left(\int_0^x \exp(-U^2) du\right)}{\partial x} \quad (A1.4)$$

$$\frac{\partial\left(erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right)\right)}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\partial\left(\int_0^x \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \frac{dx}{2\sqrt{D.t}}\right)}{\partial x} \quad (A1.5)$$

$$\frac{\partial\left(erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right)\right)}{\partial x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)}{2\sqrt{D.t}} \quad (A1.6)$$

$$\frac{\partial\left(erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right)\right)}{\partial x} = \frac{\exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right)}{\sqrt{\pi} \cdot D.t} \quad (A1.7)$$

$$erfc(z) = \frac{1 - \exp\left[-\sqrt{\pi} \cdot Z + \left(2 - \frac{\pi}{2}\right) Z^2 + \sqrt{\pi} \left(1 - \frac{\pi}{3}\right) Z^3\right]}{\sqrt{\pi} \cdot Z \cdot \exp(Z^2)} \quad (A1.8)$$

La différence entre cette fonction et la fonction  $erfc(z)$  donné par le tableau reste toujours comprise entre 0 et  $4 \cdot 10^{-4}$  quelle que  $Z$  soit la valeur de  $Z$  variant entre 0 et l'infini.

Tableau A1.1 : Fonction erreur.

$y$	$erf(y)$	$y$	$erf(y)$	$y$	$erf(y)$
0.000	0.000	0.500	0.520	0.960	0.825
0.050	0.0564	0.510	0.529	0.970	0.830
0.060	0.0676	0.520	0.538	0.980	0.834
0.070	0.0789	0.530	0.546	0.990	0.839
0.080	0.0901	0.540	0.555	1.000	0.843
0.090	0.101	0.550	0.563	1.010	0.847
0.100	0.112	0.560	0.572	1.020	0.851
0.110	0.124	0.570	0.580	1.030	0.855
0.120	0.135	0.580	0.588	1.040	0.859
0.130	0.146	0.590	0.596	1.050	0.862
0.140	0.157	0.600	0.604	1.060	0.866
0.150	0.168	0.610	0.612	1.070	0.870
0.160	0.179	0.620	0.619	1.080	0.873
0.170	0.190	0.630	0.627	1.090	0.877
0.180	0.201	0.640	0.635	1.100	0.880
0.190	0.212	0.650	0.642	1.110	0.884
0.200	0.223	0.660	0.649	1.120	0.887
0.210	0.234	0.670	0.657	1.130	0.890
0.220	0.244	0.680	0.664	1.140	0.893
0.230	0.255	0.690	0.671	1.150	0.896
0.240	0.266	0.700	0.678	1.160	0.899
0.250	0.276	0.710	0.685	1.170	0.902
0.260	0.287	0.720	0.691	1.180	0.905
0.270	0.297	0.730	0.698	1.190	0.908
0.280	0.308	0.740	0.705	1.200	0.910
0.290	0.318	0.750	0.711	1.210	0.913
0.300	0.329	0.760	0.718	1.220	0.916
0.310	0.339	0.770	0.724	1.230	0.918
0.320	0.349	0.780	0.730	1.240	0.921
0.330	0.359	0.790	0.736	1.250	0.923
0.340	0.369	0.800	0.742	1.260	0.925
0.350	0.379	0.810	0.748	1.270	0.928
0.360	0.389	0.820	0.754	1.280	0.930
0.370	0.399	0.830	0.760	1.290	0.932
0.380	0.409	0.840	0.765	1.300	0.934
0.390	0.419	0.850	0.771	1.310	0.936
0.400	0.428	0.860	0.776	1.320	0.938
0.410	0.438	0.870	0.781	1.330	0.940
0.420	0.447	0.880	0.787	1.340	0.942
0.430	0.457	0.890	0.792	1.350	0.944
0.440	0.466	0.900	0.797	1.360	0.946
0.450	0.475	0.910	0.802	1.400	0.952
0.460	0.485	0.920	0.807	1.500	0.966
0.470	0.494	0.930	0.812	2.000	0.995
0.480	0.503	0.940	0.816	$\infty$	1.000
0.490	0.512	0.950	0.821		

## Méthodes expérimentales de caractérisation

Nous présentons brièvement, dans cette annexe, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons nitrocarburés.

### A2. 1. Essais thermogravimétrique

Nous avons utilisé un dispositif expérimental de thermogravimétrie instrumentée développé au laboratoire qui permet :

- ✓ de piloter en temps réel la masse de carbone et d'azote transférée dans le solide en agissant respectivement sur les débits de propane et d'ammoniac,
- ✓ d'analyser en continu les espèces chimiques présentes dans l'atmosphère à la sortie du réacteur,
- ✓ d'interrompre le traitement, à un moment quelconque, par la trempe de l'échantillon à l'huile ou à l'eau.

**La figure A2.1 :** Schématise l'ensemble du dispositif expérimental qui comprend :

1. un réacteur tubulaire. En alumine .ou .en .alliage .réfractaire ayant une zone isotherme d'une dizaine de centimètres en son milieu. Son diamètre est de 38 mm et sa hauteur est de 800 mm. Il est chauffé par des résistances électriques. Le réacteur est doté d'un système de trempe.
2. une thermobalance de type Ugine-Eyraud. Au fléau de la balance sont suspendus, d'un côté un aimant plongé dans le champ d'une bobine, de l'autre un fil en platine reliant l'échantillon. Le fléau a la particularité de rester pratiquement horizontal. L'échantillon placé à l'intérieur du réacteur ne subit donc pas de changement de température. Les variations de masse sont compensées par un courant variable délivré intermédiaire d'une cellule photoélectrique. L'intensité transformée en tension, par l'intermédiaire d'une résistance, fournit l'évolution de la prise de poids. La courbe de prise de masse est visualisée alors en temps réel sur l'écran d'un micro-ordinateur. La précision de la balance est de 0,5 mg.
3. un ensemble de débitmètres massiques, pour un réglage précis des débits et de la composition du mélange gazeux introduit dans le réacteur.

4. un système de chromatographie en phase gazeuse de marque GC 6000 Vega série 2 de Carlo Erba composé: d'un chromatographe à cathétomètre pour l'analyse de l'hydrogène, de l'ammoniac et de l'oxygène. d'un chromatographe à détecteur à ionisation de flamme pour l'analyse des hydrocarbures.
5. d'un ensemble informatique qui permet l'acquisition des mesures suivantes la température, la masse de l'échantillon, la composition de l'atmosphère à l'entrée et à la sortie du réacteur et le débit des courants gazeux. Il permet de connaître, en temps réel, le flux de matière transféré dans le solide.

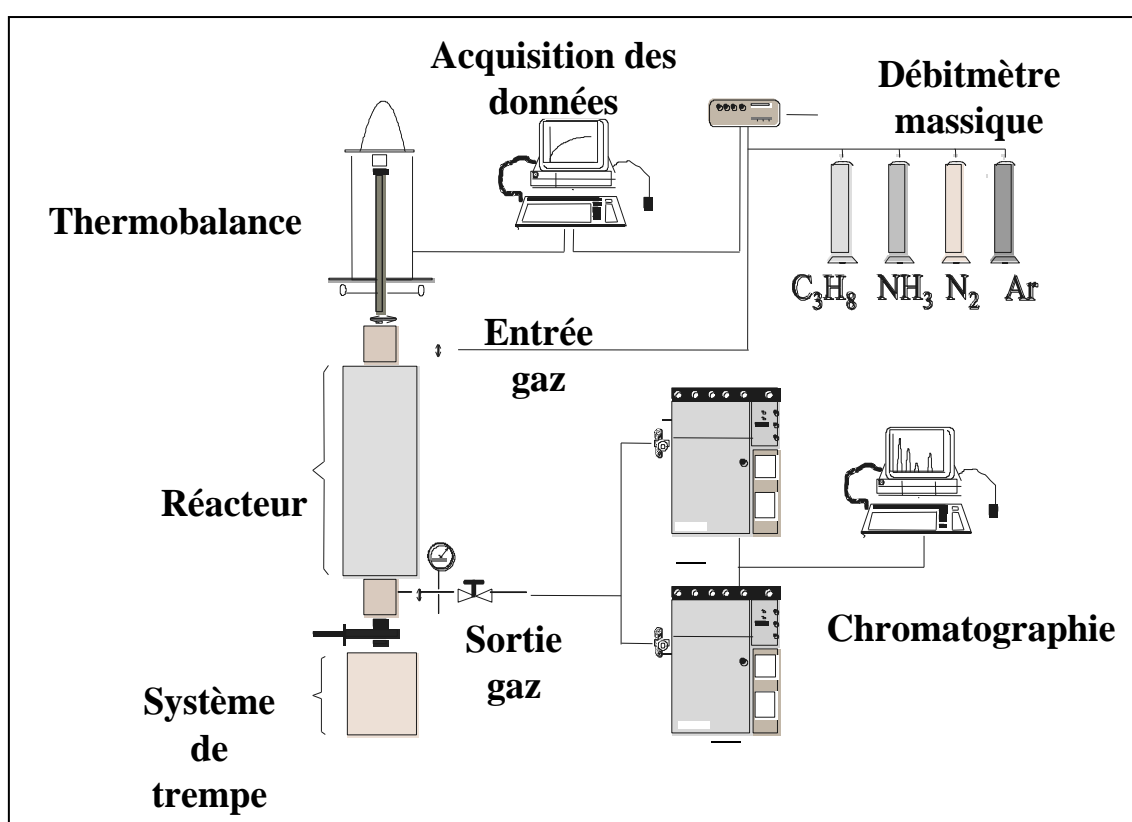


Figure A2.1 : Schéma de l'ensemble du dispositif expérimental [9].

## A2. 2. Préparation des échantillons

Nous avons apporté un soin particulier pour l'obtention d'un bon état de surface exempt de rayures et une parfaite propreté des échantillons. Les échantillons ont subi un polissage sous eau, au papier abrasif à granulométrie décroissante jusqu'à 1200, suivi d'un polissage sur disques diamantés: 6, 3 et 1  $\mu m$ . A chaque étape, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'alcool éthylique puis séchés à l'air comprimé en

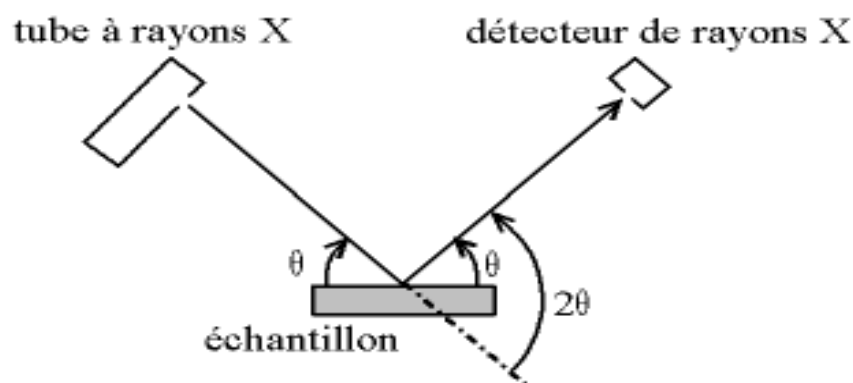
vue d'observations métallographiques (optique), et d'analyse par diffraction des rayons x [39].

### A2. 3. Analyse par diffraction des rayons x

La diffraction des rayons x permet d'identifier les phases présentes dans les échantillons. Un diffractomètre  $\theta/2\theta$  a été utilisé.

Un détecteur linéaire est utilisé pour obtenir les diagrammes de diffraction. La longueur d'onda choisie est celle du cobalt :  $\lambda=0178897$ .

Les pics de diffraction relatifs au phases  $\epsilon$  et  $\alpha$  à partir des fiches ASTM.



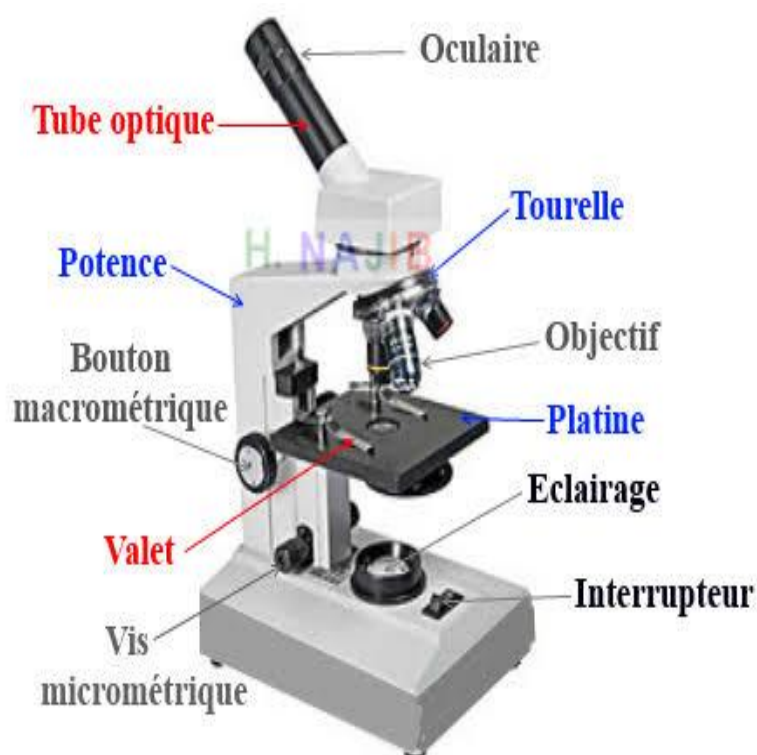
**Figure A2.2 :** Représentation schématique d'un diffraction des rayons [39].

### A2. 4. Microscope optique

Le microscope optique ou microscope photonique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise sa puissance optique) et de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution) afin qu'il soit observable par l'œil humain. Il est utilisé , en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage.

Il ne faut pas le confondre avec la loupe binoculaire qui n'exige pas des échantillons plats de faible épaisseur, ou réfléchissants, et permet d'observer des pièces naturelles sans préparation en grossissant l'image d'un facteur peu élevé, mais en gardant une vision stéréoscopique propice à l'examen macroscopique révélateur de grains, de criques, de fissures, etc.

Actuellement, les microscopes optiques les plus puissants possèdent un grossissement de  $\times 2500$ .

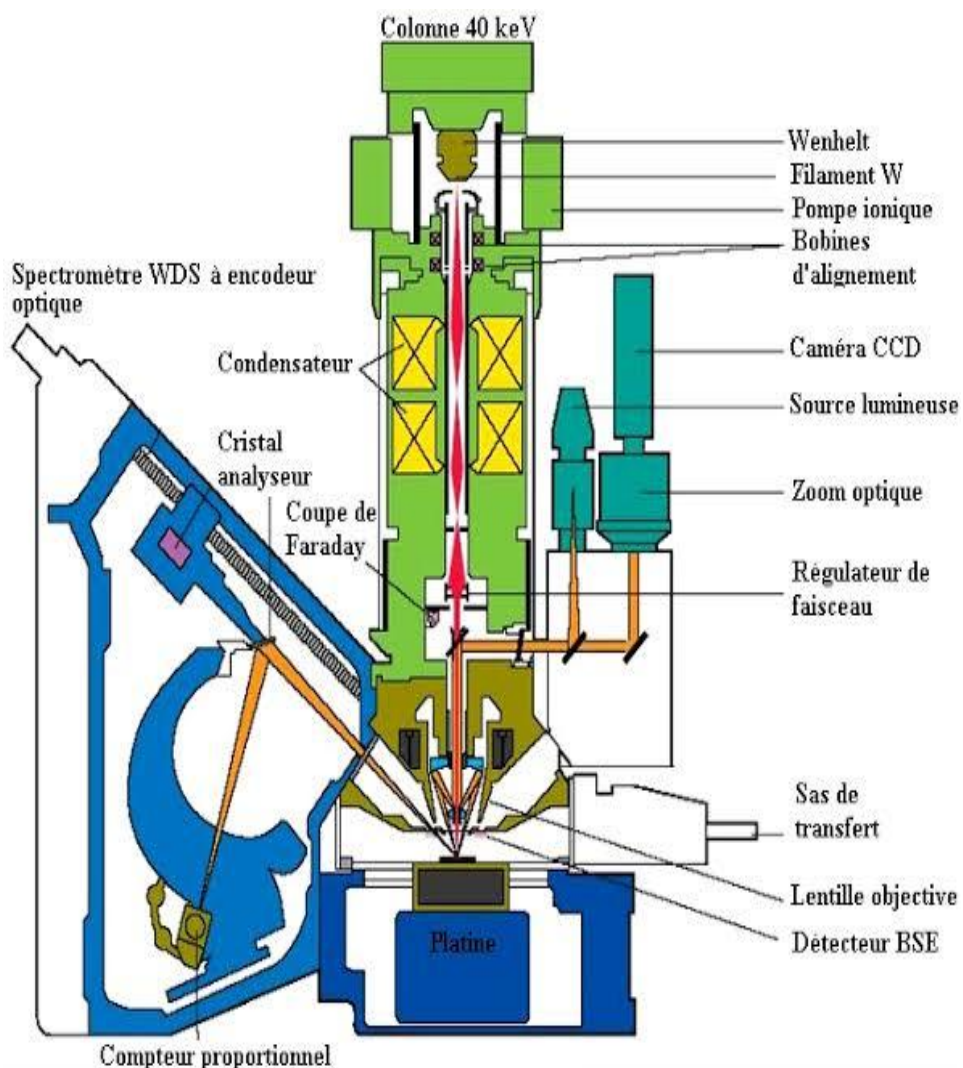


**Figure A2.3 :** Représentation schématique d'un Microscopie optique [39].

### A2.5. Mesure quantitative du carbone et de l'azote par microsonde électronique

Pour l'évaluation quantitative des teneurs en carbone et en azote dans la couche de diffusion nous avons utilisé la microsonde électronique de Castaing. Le microanalyseur est de marque CAMEBAX. L'angle d'émergence des rayons X analysés est de  $40^\circ$ . Le volume analysé est de quelques micromètres cube. L'analyseur est doté de trois spectromètres de type dispersif en longueur d'onde, linéaire et à focalisation constante. Les spectromètres utilisent des monochromateurs à cristal courbé : l'ODPB pour le carbone et le PC1 pour l'azote. Les tensions d'accélération sont de 5 kV pour l'analyse du carbone et de l'azote et de 20 kV pour les éléments métalliques. L'intensité du courant électronique est d'environ 100 nA. Nous utilisons la technique du comptage point par point qui permet une analyse locale précise. La précision des mesures est estimée à  $\pm 0,05\%$  en poids [1].





**Figure A2.4 :** Représentation schématique d'un microsonde électronique [1].

### A2.5.1. Préparation des échantillons

Pour une analyse rigoureuse, la surface doit être parfaitement plane, polie et exempte de toute pollution, surtout en carbone. La préparation joue un rôle primordial dans la précision des mesures. La méthode utilisée est la suivante :

- On réalise une coupe perpendiculaire à la surface de la pièce qui permet d'avoir accès aux différents éléments en carbone et en azote en sous couche et à cœur.
- UN polissage sous eau au papier abrasif à granulométrie décroissante de 80 à 1200.
- UN polissage sur disque diamanté de 6 $\mu$ m et 3  $\mu$ m
- Après avoir enlevé l'enrobage, on procède au polissage final sur disque diamanté

de 1  $\mu\text{m}$ .

- nettoyage à l'alcool sous ultrasons puis rinçage à l'eau distillée. Le séchage est effectué à l'air sec et chaud.

#### **A2.5.2. Contrôle de la décontamination**

Le problème de la décontamination lors de l'analyse des éléments légers a été traité par plusieurs auteurs. En plus des précautions prises lors de la préparation des échantillons, deux dispositifs "anticontamination" sont utilisés pour limiter la pollution due au craquage de l'huile de la pompe à diffusion, sous l'impact du faisceau d'électrons. Cette contamination, croissante au cours du temps, est fatale à la précision des mesures. Les deux dispositifs de décontamination sont les suivants :

- un piège froid à azote liquide, situé au-dessus de la pompe à diffusion qui élimine les traces d'huile.

- une microfuite qui projette du gaz juste au point d'impact du faisceau et nettoie la surface par une réaction essentiellement mécanique.

L'utilisation simultanée des deux dispositifs diminue fortement la pollution de l'échantillon au cours de la mesure [1].

#### **A2.5.3. Choix des témoins**

Pour l'analyse du carbone, on utilise soit un témoin diamant (100 % carbone), soit plusieurs échantillons de même nuance que la pièce à analyser et de teneur en carbone variable (construction d'une droite d'étalonnage).

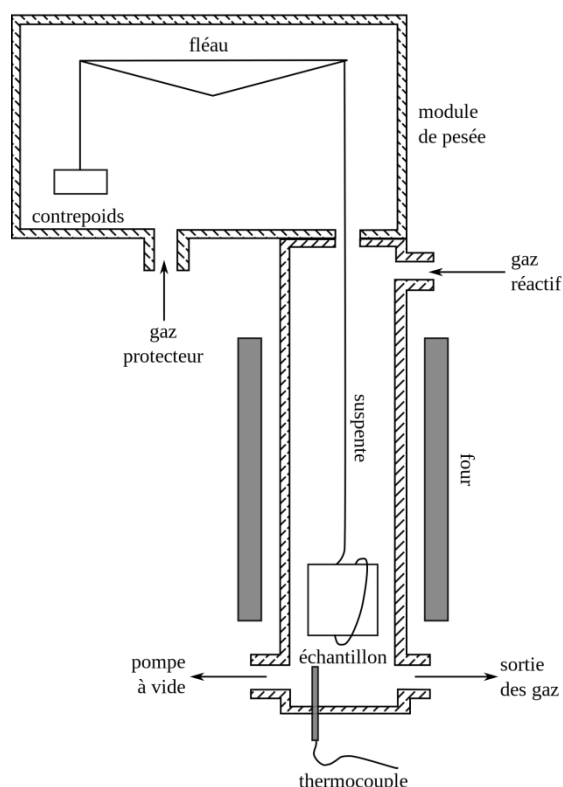
L'utilisation de diamant comme témoin permet de gagner du temps mais s'effectue au détriment de la précision des mesures, ainsi nous l'avons abandonné. Par contre l'utilisation de témoins en aciers de nuance XC (XC10, XC18, XC38, XC60 et XC 100), de teneurs en carbone connues, nécessite plus de temps mais la précision des résultats est supérieure. Elle ne nécessite de surcroît ni la mesure du bruit de fond ni la détermination de la variation de la longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  du carbone due à l'influence de la liaison chimique car les liaisons du carbone sont identiques dans l'échantillon et dans les témoins. Pour l'analyse de l'azote, nous utilisons le nitrure de fer  $\text{Fe}_4\text{N}$  comme témoin. La variation de la longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  de l'azote dans

$\text{Fe}_4\text{N}$  et dans la matrice est nul. L'intensité du bruit de fond est mesurée de part et d'autre du pic pour le témoin  $\text{Fe}_4\text{N}$  et au coeur de l'échantillon (teneur nul en azote).

### A2.6. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, temps et température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.



**Figure A2.5 :** Représentation schématique d'une ATG ; le circuit de refroidissement a été omis [39].

Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module

de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données.

La microbalance est sous atmosphère inerte (par exemple diazote ou argon) ; ce gaz. L'appareil dispose d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, afin de limiter les parties chaudes.

Selon les modèles, l'appareil peut être plus ou moins automatisé (commandes de la pompe à vide et ouverture et fermeture des gaz manuelles, ou bien commandes automatisées avec électrovannes).

Pour accrocher l'échantillon, on utilise typiquement une des solutions suivantes :

On l'entoure d'un fil de platine ; on le perce d'un trou, et on l'accroche à un fil de platine (technique de l'« hameçon ») ; on le place dans une nacelle, de fil de platine tressé (facilite le flux de gaz) ou d'alumine (plus inerte à haute température), la nacelle étant accrochée à la suspente [39].

# *Références Bibliographiques*

## Références

- [1] Mohamed-Salah YAHIA : Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermo-chimiques de surface des aciers en phase austénitique. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995.
- [2] A. Portevin, Rev. Metallurgie 7 (1910).
- [3] A. Bramley, F. W. Haywood, Carnegie School Mem. 17, 1928.
- [4] J. Pomey, Revue de métallurgie, XL VII, no 9, 1950.
- [5] J. Pomey, Mémoire Scientifique Rev. Mét., LX, n° 3, 1963.
- [6] J. Slycke, Linköping Studies in Science and Technology. Dissertation n° 37, Linköping University.
- [7] J. Slycke, T. Ericsson, J. Heat Treating, volume 2, Number 1 – 3.
- [8] Carolin Ginter, influence des éléments d'alliages sur les mécanismes de nano-précipitation et sur les mécanismes de durcissement d'alliages modèles (Fe-Cr et Fe-Cr-C) et d'aciers industriels nitrurés, these, 2006.
- [9] Torchane Lazhar, mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges  $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$ ,  $\text{NH}_3\text{-Ar}$ - et  $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$ . These, Université de Annaba, 1994.
- [10] M. L. Fares, M. Z. Touhami, M. Belaid and H. Bruyas: Surf. Interface Anal., 2009, 41, 179–186.
- [11] J. SLYCKE et T. ERICSSON : A study of reactions occurring during the carbonitriding process part ii. Journal of Heat Treatment, 2:97–112, 1981.
- [12] Walter Dal'maz Silva, mise au point de la carbonitruration gazeuse des alliages 16NiCrMo13 et 23MnCrMo5 : modélisation et procédés, thèse doctorat, école doctorale énergie mécanique matériaux, 2017.
- [13] Annika BORGSTAM, Anders ENGSTRÖM, Lars HÖGLUND et John ÅGREN : Dictra, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. Journal of Phase Equilibria, 21(3):269–280, 2000.

- [14] Seok-Jae LEE, David K. MATLOCK et Chester J. Van TYNE : Carbon diffusivity in multi-component austenite. *Scripta Materialia*, 64:805–808, 2011.
- [15] Helmut MEHRER : *Diffusion in Solids : Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, volume 155 de Springer Series in Solid-State Sciences. Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [16] Walter Dal'mez SILVA , mise au point de la carbonituration gazeuse des alliages 165NiCrMo13 et 23MnCrMo5 : modélisation et procédés, thèse, Université de Lorraine, 2017.
- [17] J. Dulcy et M. Gantois : *Théorie des traitements thermo-chimiques - Cémentation. Carburation. Techniques de l'Ingénieur*, M1222, 2007.
- [18] Simon D. Cateau , effets du carbone et de l'azote sur les cinétiques de décomposition de l'austénite dans un acier faiblement allié étude expérimentale et modélisation, université de Lorraine, 2017.
- [19] L. Salonen et M. Sulonen : Influence des Eléments d'Alliage sur les Teneurs en Azote et Carbone des Couches Carbonitrurées d'Aciers Alliés. *Traitement Thermique*, 73:41–45, 1973.
- [20] O.K. Rowan et R. Sisson Jr. : Effect of Alloy Composition on Carburizing Performance of Steel. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 30:235–241, 2009.
- [21] A. Constant, G. Henry et J.C. Charbonnier , *Principes de base des traitements thermiques, thermomécaniques, et thermo-chimiques des aciers*; Edition 1992.
- [22] R. Davies and C.G. Smith: A practical study of the carbonitriding process, *Mat. Prog.* 1978, 114(4), 40-53 I.
- [23] M. Hutchings: *Friction and Wear of Engineering Materials Tribology*, 1998, London. Publication E. Arnold, p. 158.
- [24] J. BANALIS, G. MEADER, *Précis de métallurgie-Elaboration, structure, propriétés, normalisée* ; Edition Nathan 1997.
- [25] ASM Handbook, Vol.4, Heat Treating: ASM International, Materials Park, Ohio,

- 1991.
- [26] M.J.SCHMUCK; Propriétés comparées des surfaces des pièces cémentées et carbonitrurées, aciers spéciaux N°33.1976.
- [27] Y.UEDA, N.KANAYAMA, K. ICHII, T.OISHI, Surface and Coatings Technology; 193, 2005, p50.
- [28] S. Sienz, S. Mändl and B. Rauschenbach: Surf. Coat. Technol., 2002, 156, 185 .
- [29] C.Kanchanomai, W.OLimtrakarn, 'effect of residual stress on fatigue failure of carbonitrided low-carbon steel', Materials Engineering and Performance, volume 17(6), JMEPEG 52008° 17/879-887.
- [30] Y. Desalos, Revue traitement thermique, 1998, N° 315, 35-40.
- [31] AthmaniMoussa, Amélioration des propriétés de surface d'un acier a outils de travail àcaud par des traitements thermiques et thermochimiques (cémentation), mémoire Magister, Annaba 2011.
- [32] <https://www.bodycote.com/fr/services/traitement-thermique/cementation-suivie-dune-trempe/carbonituration/>.
- [33] F.K.Naumann and G.Langensheid, Arch. Eisenhüttenwes., Vol.36,(1965), p 677-682.
- [34] B.Prenosil, Harterei Tech. Mitt., Vol.20,(1),1965,p.41-49.
- [35] B.Prenosil, nitrocementace stuatl, Verlag der tech.,Litteratur Prag,1 964.
- [36] V.Raghavan, The Indian Institute of Technologie, Delhi, 1987.
- [37] A.Wells and T.Bell,Heat treat .met., Vol.2, 1983, p.39-44.
- [38] Slyke, L.Sporoge and J.Agren, nitrocrburizing and the ternary Fe-N-C phase diagram, Scandinavian journal of Metallurgy, Vol.17,(1988), p.122-126.
- [39] XiaochuanXiong, élaboration et genèse des microstructures dans les aciers fer-azote, thèse, école des mines de nancy, 2008.