



**HAL**  
open science

# Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique

Mohamed Salah Yahia

► **To cite this version:**

Mohamed Salah Yahia. Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995. Français. NNT : 1995INPL122N . tel-01751233

**HAL Id: tel-01751233**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751233v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

95 INPLAREN

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE DES MINES DE NANCY  
LABORATOIRE DE SCIENCE ET GENIE DES SURFACES  
(U.R.A. C.N.R.S. 1402)

\*\*\*\*\*

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'AZOTE DANS LES  
TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES DE SURFACE DES ACIERS EN PHASE  
AUSTENITIQUE

\*\*\*\*\*

[M] 1995 YAHIA, M-S

THESE

présentée devant l'institut national polytechnique de lorraine  
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR I.N.P.L.

(Science et Génie des Matériaux)

par

Mohamed - Salah YAHIA

Soutenue publiquement le 25 Octobre 1995 devant la commission d'examen.

Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

\*\*\*\*\*

JURY

Monsieur le Professeur

M. GANTOIS

Président

Monsieur le Professeur  
Monsieur

J. FOCT  
Y. DESALOS

Rapporteur  
"

Monsieur le Professeur

G. METAUER  
J. DULCY

Examineur  
"



A la mémoire de mon père

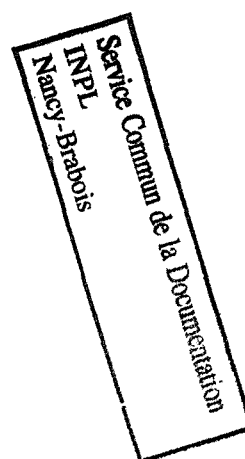
A ma mère

A ma femme et mes enfants

A mes frères et soeurs

A toute ma famille

A ma belle famille



## AVANT - PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire de Science et Génie des Surfaces (U.R.A C.N.R.S. 1402) de l'école des Mines de Nancy dirigé par Monsieur le Professeur **Michel GANTOIS**. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour le soutien et la compétence qu'il m'a apportés en dirigeant ce travail. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Que Messieurs **J. FOCT**, Professeur à l'Université de Lille et **Y. DESALOS**, Directeur de recherche à Renault Billancourt, trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour avoir accepté d'être les Rapporteurs de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur **G. METAUER**, Professeur à l'Institut National Polytechniques de Lorraine, pour l'intérêt qu'il porte à cette étude et pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **J. DULCY**, Ingénieur de Recherche C.N.R.S. pour l'aide constante qu'il m'a apportée pendant la réalisation de ce travail. J'ai particulièrement apprécié son esprit très pratique et sa grande expérience dont j'ai amplement bénéficié. Je le remercie profondément pour sa contribution à la rédaction de ce mémoire.

Je suis également reconnaissant à Monsieur P. Bilger pour son aide qu'il m'a apportée durant la réalisation des différents essais, à Monsieur J. Poirson qui, avec amabilité et disponibilité, m'a initié à l'utilisation du microscope électronique et à Monsieur J.P. Haeussler qui, avec gentillesse, m'a appris à utiliser la microsonde.

Mes sincères reconnaissance s'adressent à mes collègues chercheurs et techniciens : B. Boreux, Tran Huuloi, A. Aouni, L. Torchane, F. Perry, D. Geneve, M. Rida, A. Billard, L. Chagroune, S. Barrat, C. Cherraf..., ainsi qu'à tous les enseignants, chercheurs et techniciens sans oublier mes amis de Nancy : K. Boulkroune, A. Benmansour, C. Badèche, ..., dont la gentillesse et l'entraide ont contribué à rendre agréable mon séjour à Nancy.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame M.C. Lehmann pour sa gentillesse, pour le soutien administratif et l'aide amicale et multiple qu'elle m'a apportés. Je

tiens à exprimer aussi m'a reconnaissance à Mademoiselle S. Colinet et Madame M. Wyrwas pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Mes vifs remerciements vont également au personnel du CROUS Nancy "Service Accueil Etrangers", en particulier Madame Milan, pour sa disponibilité et son soutien.

Mes sincères reconnaissance s'adressent à mes collègues de l'Entreprise Nationale de Sidérurgie EN SIDER à Annaba, Algérie.

Enfin que toute ma famille et particulièrement mon épouse Rafia, mes enfants : Rekeia, Chouaib et Ismael trouvent ici le témoignage de ma profonde affection et mes sincères remerciement pour leur patience, leur dévouement et leur amour.

---

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....   | 9  |
| <b>CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>  |    |
| <b>I.1 APPLICATION DE LA THERMOGRAVIMETRIE INSTRUMENTEE AUX<br/>TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES DE SURFACE : CEMENTATION ET<br/>CARBONITRURATION ACCELEREE</b> ..... | 12 |
| <b>I.1.1 Rappels sur la cémentation et la carbonituration par les atmosphères<br/>        conventionnelles</b> .....   | 12 |
| I.1.1.1 Cémentation gazeuse.....   | 12 |
| I.1.1.2 Carbonituration gazeuse.....   | 13 |
| <b>I.1.2 Cémentation et carbonituration accélérée</b> .....  | 14 |
| I.1.2.1 Principe.....  | 15 |
| I.1.2.2 Description de l'installation.....   | 16 |
| I.1.2.3 Mise en oeuvre des essais.....   | 18 |
| <b>I.2 TECHNIQUES D'INVESTIGATION</b> .....  | 21 |
| I.2.1 Alliages étudiés.....  | 21 |
| I.2.2 Analyse radiocristallographique .....  | 21 |
| I.2.3 Examen au microscope optique.....  | 21 |
| I.2.4 Mesure de dureté.....  | 22 |
| I.2.5 Examen au microscope électronique à balayage .....   | 22 |
| I.2.6 Observation au microscope électronique par transmission .....  | 22 |
| I.2.7 Mesure quantitative du carbone et de l'azote par microsonde<br>électronique .....  | 22 |
| 1) Préparation des échantillons .....  | 23 |
| 2) Contrôle de la décontamination .....  | 23 |
| 3) Choix des témoins.....  | 23 |

---

---

## CHAPITRE II : INTERACTION DE L'AZOTE ET DU CARBONE DANS L'AUSTENITE

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCTION .....   | 25 |
| II.1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....  | 26 |
| II. 1.1 Données thermodynamiques .....   | 26 |
| II.1.2 Aspect diffusionnel.....  | 28 |
| II.2 ÉTUDE THÉORIQUE.....  | 30 |
| II.2.1 Approche Thermodynamique.....   | 30 |
| II.2.1.1 Modèle Idéal.....   | 31 |
| II.2.1.2 Modèle d'exclusion géométrique .....  | 33 |
| II.2.1.3 Modèle de solution régulière.....   | 34 |
| II.2.2 Aspect diffusionnel.....  | 36 |
| II.2.2.1 Première Approche .....   | 36 |
| II.2.2.2 Deuxième Approche .....   | 37 |
| II.3 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE .....   | 39 |
| II.3.1 Influence des paramètres "concentration" et "gradient<br>de concentration" en carbone sur le processus diffusionnel .....       | 39 |
| II.3.1.1 Influence du paramètre "concentration" .....  | 40 |
| II.3.1.2 Influence du paramètre " gradient de concentration".....  | 42 |
| II.3.2 Influence de la forme du profil carbone sur la cinétique de nitruration.....  | 48 |
| II.3.3 Influence de l'azote sur la diffusion du carbone.....   | 52 |
| II.3.4 Influence du carbone sur la diffusion de l'azote.....   | 57 |
| II.3.5 Simulation numérique de la diffusion du carbone et de l'azote<br>dans le ternaire Fe-C-N et dans les binaires Fe-C et Fe-N..... | 60 |
| II.6 CONCLUSION .....  | 61 |



---

**CHAPITRE III : ASPECTS METALLURGIQUES**

|  |     |
|--|-----|
| INTRODUCTION .....   | 63  |
| III.1 PRECIPITATION DANS LES COUCHES CARBONITRUREES .....  | 63  |
| III.1.1 Carbonituration de l'acier de nuance 27CD4.....  | 64  |
| III.1.1.1 Observation métallographique.....  | 64  |
| III.1.1.2 Teneur critique en azote nécessaire pour<br>la précipitation de CrN dans l'acier 27CD4 à 870°C.....                        | 72  |
| III.1.2 Carbonituration de l'acier de nuance 27MC5 .....   | 72  |
| III.2 INFLUENCE DES PRECIPITES SUR LA DURETE DES COUCHES<br>CARBONITRUREES .....   | 79  |
| III.3 PHENOMENES DE POROSITE DANS LES COUCHES<br>CARBONITRUREES .....  | 78  |
| III.3.1 Introduction.....  | 79  |
| III.3.2 Etude thermogravimétrique de la porosité .....   | 84  |
| III.3.2.1 Traitements de nitruration du fer pur réalisés avec différentes<br>concentrations superficielles constantes en azote ..... | 88  |
| III.3.2.2 Traitements de nitruration à débits ammoniac constants .....   | 88  |
| III.3.2.3 Effet de la teneur initiale en carbone sur la porosité.....  | 92  |
| III.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AZOTE SUR LA DURETE DES<br>COUCHES CARBONITRUREES .....                                       | 95  |
| III.5 CONCLUSION.....  | 100 |

---

**CHAPITRE IV : AUSTENITE RESIDUELLE**

|  |            |
|--|------------|
| INTRODUCTION .....   | 101        |
| IV.1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE .....  | 102        |
| IV.2 ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION<br>MARTENSITIQUE : DÉTERMINATION DU POINT $M_s$ .....                                  | 104        |
| IV.3 TECHNIQUES DE DOSAGE DE L'AUSTENITE RESIDUELLE.....   | 106        |
| IV.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....  | 107        |
| IV.4.1 Influence des éléments interstitiels sur le volume de l'austénite retenue .....   | 107        |
| IV.4.1.1 Influence du carbone sur le volume de l'austénite résiduelle.....   | 107        |
| IV.4.1.2 Influence de l'azote sur le volume de l'austénite résiduelle .....  | 110        |
| IV.4.2 Comparaison entre l'influence du carbone et de l'azote<br>sur le volume de l'austénite résiduelle.....                          | 113        |
| IV.4.2.1 Austénite résiduelle dans le système ternaire Fe-C-N .....  | 113        |
| IV.4.2.2 Relation d'équivalence entre l'influence du carbone et l'influence de<br>l'azote sur le volume de l'austénite résiduelle..... | 115        |
| IV.4.3 Comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques .....   | 119        |
| IV.5 CONCLUSION.....   | 23         |
| <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>  | <b>125</b> |
| <b>ANNEXE I-1 .....</b>  | <b>128</b> |
| <b>ANNEXE II-1 .....</b>   | <b>129</b> |
| <b>ANNEXE IV-1.....</b>  | <b>130</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>   | <b>136</b> |
| <b>LEGENDES DES FIGURES ET TABLEAUX.....</b>   | <b>142</b> |

---

## INTRODUCTION

Selon les données archéologiques, bien que le fer à l'état natif contenu dans les météorites soit connu à partir de 3000 ans avant Jésus-Christ, "l'âge de fer" n'a réellement commencé qu'avec la découverte des traitements thermiques et thermochimiques. Le produit obtenu par la fusion du minerai de fer était trop doux et plus difficile à obtenir pour supplanter le bronze et ainsi donner naissance à la civilisation du fer et de l'acier. C'est autour de 1400 avant Jésus-Christ que les Chalybes, un peuple du sud du Caucase sujet des rois Hittites, découvrent progressivement les techniques de cémentation, de trempe et de revenu [1]. La masse de métal spongieux obtenue par la fusion du minerai est chauffée puis forgée pour éliminer les morceaux de scorie. L'opération est répétée plusieurs fois. Par le contact avec du charbon de bois lors du chauffage, les couches superficielles de la pièce s'enrichissent en carbone (cémentation). Après le refroidissement final dans l'eau (trempe) on s'est aperçu que non seulement la pièce (arme ou outil) est débarrassée des scories, mais qu'elle est beaucoup plus dure. Plus tard, probablement par accident, ils ont découvert qu'un chauffage modéré adoucit la dureté et permet une meilleure finition de la pièce travaillée (revenu). Donc à la différence du cuivre où c'est la composition des alliages (bronzes) qui détermine leurs propriétés mécaniques, pour le fer ce sont les traitements thermiques et thermochimiques qui deviennent prédominants. Les Chalybes gardèrent le monopole pendant 200 ans. A partir de 1200 avant Jésus-Christ, les techniques des traitements thermiques se répandirent dans le monde méditerranéen et le Moyen-Orient.

Ces techniques se développèrent très peu et restèrent longtemps voilées de mystère et difficilement reproductibles. Le développement de façon approfondie et rationnelle, de la connaissance des phénomènes métallurgiques à l'état solide, ne commença qu'à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle.

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 ductilité à coeur alliée à une grande dureté superficielle améliorant ainsi la ténacité et la résistance à l'usure et permettant l'utilisation de matériaux plus économiques.

La cémentation (dans le sens général) est la diffusion d'un ou plusieurs éléments d'apport dans les couches superficielles de l'acier dans le domaine austénitique suivi d'une trempe

martensitique. On obtient une répartition spatiale des structures et des contraintes résiduelles. On passe progressivement d'une structure martensitique avec des contraintes de compression en surface à une structure bainitique et/ou ferritique avec des contraintes de traction à coeur.

Les éléments d'apport doivent satisfaire certaines conditions physiques et métallurgiques : ils doivent avoir une vitesse de diffusion relativement élevée dans le solide pour permettre des temps de traitement relativement courts, ainsi qu'une solubilité suffisante dans le réseau de l'austénite pour pouvoir en modifier les propriétés. Les éléments de substitution ont des vitesses de diffusion trop faibles, et parmi les éléments d'insertion seuls le *carbone* et l'*azote* ont une solubilité conséquente.

Le carbone resta longtemps le seul élément d'apport utilisé dans les traitements de cémentation. A partir des années 1930 on lui associa l'azote dans des traitements appelés "carbonituration" dans **l'espoir d'apporter une amélioration au procédé de cémentation lui même et aux propriétés mécaniques des pièces traitées.**

Les études antérieures sur le rôle de l'azote sont ambiguës. On lui attribue certains avantages tels qu'une activation de la *diffusion du carbone*, une augmentation de la *trempeabilité* et une amélioration de certaines *propriétés mécaniques* des pièces traitées. On lui attribue également certains inconvénients comme la *porosité* et l'appauvrissement des couches carbonitrurées en éléments d'alliage par leur *précipitation* sous forme de *carbonitrures*. L'influence de l'azote dans les traitements de carbonituration reste très controversée.

*En conséquence, l'objectif général de ce travail consiste à étudier le rôle de l'azote dans les traitements thermochimiques à haute température des aciers non alliés et faiblement alliés.*

Les atmosphères à base de gaz endothermique et d'ammoniac - que nous appellerons atmosphères conventionnelles - utilisées dans les traitements de carbonituration, sont inadéquates pour déterminer avec précision le rôle de l'azote car :

- l'enrichissement en carbone et en azote sont réalisés simultanément,
- les atmosphères contiennent de l'oxygène sous forme d'oxydes de carbone ou sous forme de vapeur d'eau qui est responsable du phénomène d'oxydation interne ou tout au moins d'une couche d'oxygène adsorbé agissant comme une résistance de transfert.

Récemment, au sein de notre laboratoire, un nouveau procédé de traitement, appelé "carbonituration accélérée", a été mis au point par J. Dulcy et M. Gantois [2]. Dans ce procédé les inconvénients inhérents aux atmosphères conventionnelles, que nous avons cités dans le paragraphe précédent, sont éliminés. Ce procédé est donc particulièrement bien adapté pour l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements de carbonituration.

Pour cela nous l'utilisons dans le cadre de ce travail pour étudier le rôle de l'azote lors de la carbonituration des aciers en phase austénitique et son influence sur la microstructure des pièces traitées.

La description de ce nouveau procédé de carbonituration, avec un rappel sur les traitements utilisant les atmosphères conventionnelles, est présentée dans le **premier chapitre** ainsi qu'une description des différentes techniques d'investigation utilisées. Nous procédons ensuite dans le **deuxième chapitre** à une étude thermodynamique du système fer-carbone-azote afin d'analyser l'interaction du carbone et de l'azote dans le domaine austénitique. Cette étude permet de déterminer l'influence mutuelle du carbone et de l'azote sur l'activité thermodynamique et sur la diffusion dans l'austénite de ces deux éléments interstitiels. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les prédictions théoriques sont confrontées aux résultats expérimentaux, par l'analyse des courbes thermogravimétriques obtenues lors des traitements thermochimiques de cémentation, de nitruration et de carbonituration et par l'analyse des profils de diffusion expérimentaux du carbone et de l'azote. Dans le **troisième chapitre**, nous étudions l'influence de l'azote sur la microstructure et sur la dureté des couches carbonitrurées. Nous examinons les phénomènes de précipitation liés à la présence de l'azote dans les aciers faiblement alliés au chrome, au manganèse et au molybdène ainsi que le phénomène de la porosité. Nous continuons l'analyse de la microstructure dans le **dernier chapitre** par l'étude de l'austénite retenue dans les couches carbonitrurées et trempées. Nous présentons une étude théorique de la transformation martensitique dans le système ternaire fer-carbone-azote. Le volume de l'austénite résiduelle, calculé en fonction de la teneur en carbone et en azote, est comparé avec les mesures expérimentales déterminées par la méthode de diffraction des rayons-X.



# CHAPITRE I

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### I. 1 APPLICATION DE LA THERMOGRAVIMETRIE INSTRUMENTEE AUX TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES DE SURFACE : CEMENTATION ET CARBONITRURATION ACCELEREE

"La cémentation accélérée" est un nouveau procédé de traitement thermochimique de surface original développé au sein du Laboratoire des Sciences et Génie des Surfaces de l'Ecole des Mines de Nancy par J. Dulcy et M. Gantois, et présenté aux journées A.T.T.T.-91 à Toulouse [2]. L'addition d'ammoniac (apport de l'élément nitrurant), dans le milieu cimentant, permet l'exploitation de ce procédé pour réaliser un traitement thermochimique appelé "carbonituration accélérée".

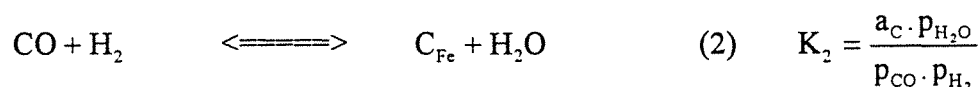
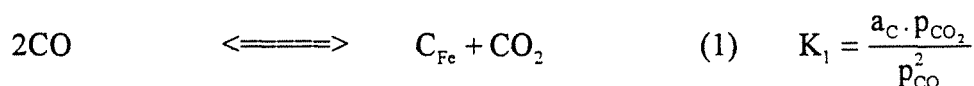
Avant de décrire ce procédé de carbonituration, nous rappelons les principes de base sur la cémentation et la carbonituration que nous appellerons "conventionnelles".

#### I.1.1 Rappels sur la cémentation et la carbonituration par les atmosphères conventionnelles

##### I.1.1.1 Cémentation gazeuse

Dans les atmosphères de cémentation conventionnelles à base de gaz endothermique ou d'instillation de liquide organique, les mélanges gazeux sont constitués approximativement de 20 à 33 % de CO, 40 à 65 % de H<sub>2</sub>, 0 à 40 % de N<sub>2</sub> et moins de 1% de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.

Le carbone est libéré à la surface du métal selon les réactions globales suivantes:



Où C<sub>Fe</sub> est le carbone dissous dans l'austénite et a<sub>C</sub> son activité thermodynamique. A l'équilibre, les pressions partielles des différentes espèces présentes dans l'atmosphère sont reliées à l'activité a<sub>C</sub> et donc à la teneur en carbone de l'acier par l'intermédiaire des constantes K<sub>n</sub> qui sont fonction uniquement de la température.

Les mécanismes élémentaires de ces réactions ont été systématiquement étudiés par Grabke [3 - 6], Madsac[7] et Fruehan [8]. Ils mettent en jeu des phénomènes d'adsorption, de dissociation et de désorption [9].

La réaction de cémentation par l'oxyde de carbone seul est très lente et peu efficace à cause de l'occupation des sites réactionnels par de l'oxygène adsorbé. En revanche, en présence d'hydrogène, la cinétique de la réaction de cémentation augmente très rapidement [10 - 12]. C'est ainsi que les atmosphères endothermiques conduisent à des cinétiques cent fois plus rapides que le CO pur. La réaction qui contribue le plus au processus de transfert du carbone est la réaction (2).

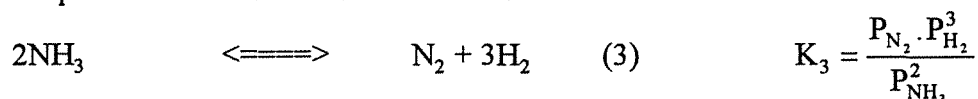
Les atmosphères conventionnelles sont caractérisées par une grandeur fondamentale appelée potentiel carbone. Il est défini comme étant la teneur en carbone dissous dans l'acier qui est en équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse, pour une température donnée. La mesure des pressions partielles  $p_{CO}$ ,  $p_{H_2}$  et  $p_{CO_2}$  et la connaissance des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  permet de calculer l'activité  $a_C$ , d'où le potentiel carbone (voir **Annexe I-1**). La mesure du potentiel carbone a été traitée en détail par Dulcy et Gantois [13].

### I.1.1.2 Carbonituration gazeuse

La carbonituration 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.

Portevin fut le premier à avoir une vue d'ensemble de ces phénomènes vers 1910 [14]. Aux Etats-Unis dans les années vingt, Bramley en fit une étude systématique [15]. A partir de 1950 Pomey publia plusieurs articles [16 - 19] dans lesquels une synthèse exhaustive des connaissances relatives à la cémentation et à la carbonituration est effectuée. Plus récemment Slycke réalisa des études théoriques et expérimentales sur les réactions qui se produisent durant les traitements de carbonituration et définit un potentiel azote analogue au potentiel carbone [20, 21].

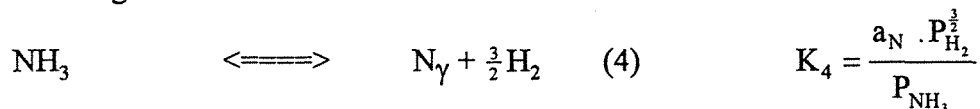
L'ammoniac  $NH_3$  introduit dans le four avec l'atmosphère carburante se dissocie sous l'effet thermique selon la réaction nette suivante :





$$\text{avec :} \quad \log_{10} K_3 = 12,392 - \frac{5886}{T} \quad [20]$$

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 3) augmente rapidement avec la température. Au dessus de 800°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 :

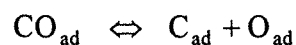


$$\log_{10} K_4 = 60196 - \frac{2943}{T} \quad [20]$$

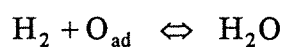
Où  $N_\gamma$  est l'azote dissous dans l'austénite et  $a_N$  son activité thermodynamique.

### I.1.2 Cémentation et carbonituration accélérée

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la réaction de cémentation par le seul monoxyde de carbone est très lente et peu efficace. Il existe une résistance au transfert du carbone entre l'atmosphère gazeuse et la surface des pièces : celle - ci est essentiellement due à l'adsorption d'atomes d'oxygène à la surface du métal provenant de la décomposition de la molécule de CO adsorbée à la surface :



La couche d'atomes d'oxygène adsorbés limite la cinétique chimique à l'interface en occultant une fraction des sites réactionnels disponibles pour la réaction de cémentation. Différents auteurs [10 - 12] ont montré l'effet accélérateur de l'hydrogène sur la cémentation par le CO. Cet accroissement est dû à la désorption de l'oxygène par l'hydrogène selon la réaction suivante :



Cependant, cette résistance de transfert n'est pas supprimée complètement d'où l'intérêt de remplacer l'atmosphère conventionnelle par un nouveau type d'atmosphère exempte d'oxygène.

### I.1.2.1 Principe

La cémentation accélérée est basée sur le craquage direct, à la surface des pièces, des espèces chimiques provenant de la pyrolyse du propane. Cette dernière donne lieu à des réactions de dissociation successives avec libération du carbone. Il n'y a plus de résistance au transfert de carbone entre l'atmosphère et la pièce.

Le propane se dissocie très rapidement sous l'effet thermique. Les principaux produits issus de sa pyrolyse sont par ordre d'élution sur le chromatographe équipé d'un détecteur à ionisation de flamme :

- le méthane  $\text{CH}_4$
- l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$
- l'éthylène  $\text{C}_2\text{H}_4$
- l'éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$

La teneur résiduelle en propane est très faible. On peut considérer que sa dissociation est quasi totale pour des températures supérieures à  $870^\circ\text{C}$ .

Le transfert du carbone dans l'acier est contrôlé par la condition imposée à l'interface : flux constant ou concentration constante. Ces conditions sont obtenues en pilotant de façon adéquate le débit de propane introduit dans le réacteur. Dans le premier cas (flux constant), les cycles utilisés sont séquencés. Ils sont constitués par une succession de périodes d'enrichissement à flux constant (débit propane constant) et de périodes de diffusion à flux nul en surface (débit propane nul). Dans le deuxième cas (concentration constante), les cycles sont composés d'une première phase d'enrichissement à carbone superficiel constant (débit propane variable) suivi d'une phase de diffusion à flux nul (débit propane nul). Un cycle à carbone superficiel constant correspond en fait à l'optimisation d'un cycle séquencé : le nombre de cycles tend vers l'infini. La vitesse de transfert du carbone y est maximale. La cinétique de traitement n'est limitée que par la diffusion dans la phase solide; nous sommes en régime purement diffusionnel. Pour réaliser cette condition nous développons dès les premiers instants du traitement à la surface de la pièce un film mince de cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  de quelques micromètres. L'injection du propane dilué dans un gaz vecteur d'azote permet de réaliser cette synthèse dans un temps très court, inférieur à une minute, ce qui assure une concentration superficielle constante - concentration à saturation du carbone dans l'austénite à la température du traitement - dès le début du traitement. Ce film mince de cémentite se dissout presque instantanément lorsque l'apport de carbone par la phase gazeuse est interrompu.

Pour réaliser des traitements de carbonituration nous ajoutons au gaz vecteur l'ammoniac qui apportera l'azote. Le transfert de l'azote est contrôlé également par la condition à l'interface : flux constant (débit ammoniac constant) ou concentration constante (débit

ammoniac variable). Cependant pour ce dernier cas, à la différence du carbone, la concentration à saturation en azote de l'austénite en équilibre avec le composé défini (le nitrure de fer  $\epsilon$  Fe<sub>2,3</sub>N) est d'environ 2,11% N à 870°C, alors que la teneur en azote superficielle visée est inférieure à 0,6%. Le composé défini ne peut être utilisé à la réalisation de cette condition. Le contrôle d'une concentration superficielle constante en azote est beaucoup plus difficile à réaliser comparativement au cas du carbone.

Les phases d'enrichissement en carbone et en azote sont successives. L'introduction de l'un des éléments se fait pendant tout ou une partie du cycle de diffusion de l'autre. Cette façon de procéder permet d'étudier de manière séparée, grâce à la thermobalance, au cours d'un même essai, le transfert du carbone et de l'azote, en vue de préciser le rôle de l'azote sur le traitement de cémentation et d'étudier l'interaction de ces deux éléments interstitiels dans l'austénite.

### I.1.2.2 Description de l'installation

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 I-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 à la bobine par

l'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 catharomètre 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.

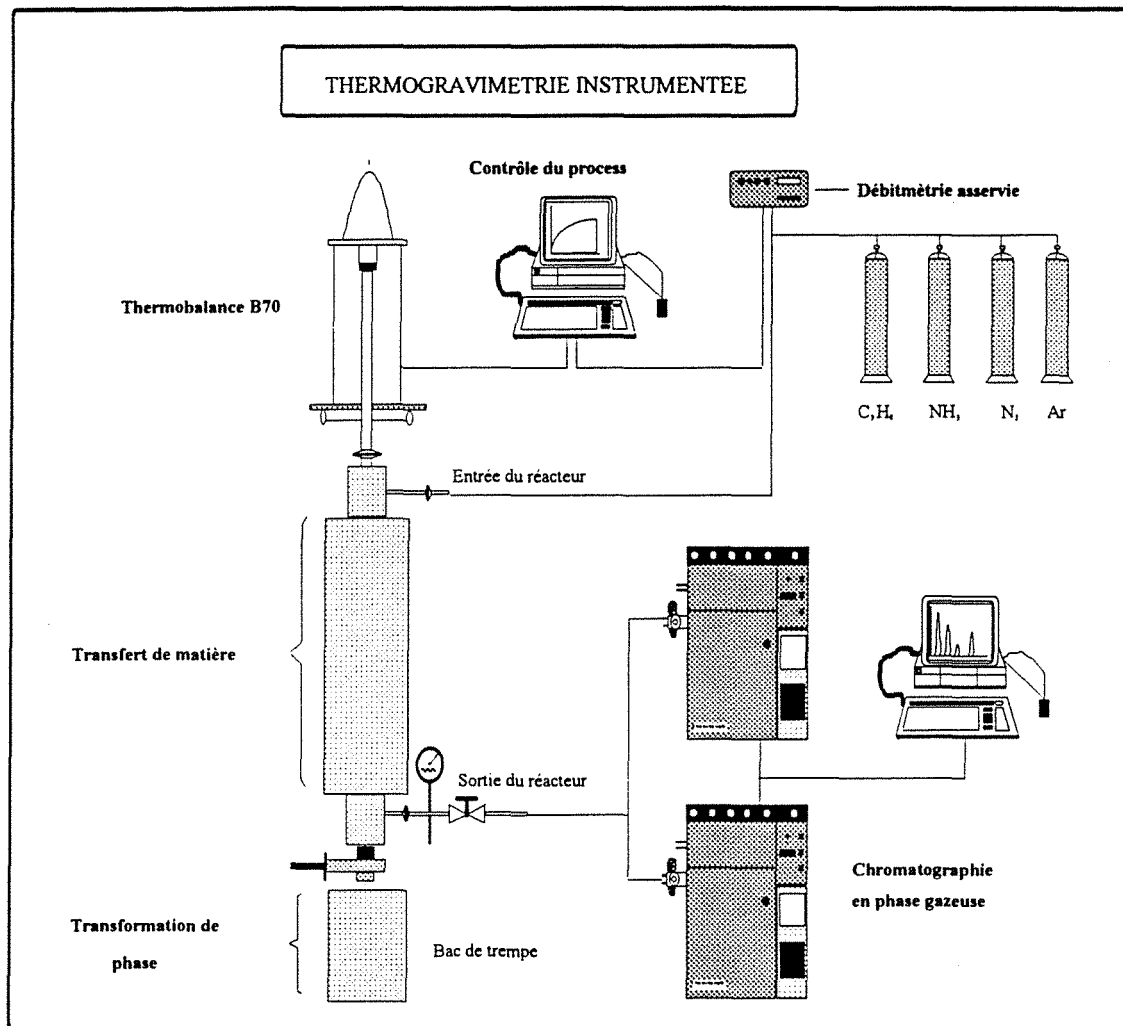


Figure I-1 : Schéma de l'ensemble du dispositif expérimental.

### I.1.2.3 Mise en oeuvre des essais

Un traitement de carbonituration est constitué d'une phase d'enrichissement en carbone suivi d'une phase de diffusion durant laquelle l'enrichissement en azote est effectué. Nous pouvons également commencer le traitement par la phase de nitruration. Cependant dans ce dernier cas, il y a une réaction de dénitruration intense dès que nous arrêtons le débit d'ammoniac. Nous avons décidé de commencer les traitements par la phase de carburation. Pendant la phase de diffusion du carbone (débit propane nul) nous réalisons l'enrichissement en azote qui est suivi immédiatement de la trempage de l'échantillon.

Pour établir les gradients de concentration visés en carbone et en azote, nous procédons de la manière suivante : lorsque la température est atteinte, nous fixons le débit du gaz porteur puis nous introduisons le propane dans le réacteur et nous amorçons le programme

d'acquisition de la prise de masse de l'échantillon en fonction du temps. Le débit du propane est ajusté continuellement afin de superposer la courbe de prise de masse en carbone expérimentale et la courbe de prise de masse théorique calculée par le modèle de diffusion (résolution de la deuxième loi de Fick par la méthode des différences finies [2]). Lorsque le temps imparti à la phase d'enrichissement en carbone est écoulé, nous arrêtons l'injection de propane puis nous introduisons l'ammoniac pendant toute ou une partie de la phase de diffusion du carbone.

Les traitements réalisés peuvent être groupés en cinq cycles types. Ils sont schématisés sur la **figure I-2**:

- traitement de cémentation uniquement (**figure I-2-a**) : cémentation à teneur en carbone superficielle constante (débit propane variable), suivi d'une phase de diffusion à débit propane nul (flux nul).
- traitement de nitruration à débit d'ammoniac constant (**figure I-2-b**).
- traitement de carbonitruration de type longue (**figure I-2-e**) : enrichissement en azote immédiatement après la phase d'enrichissement en carbone et durant toute la période de diffusion de celui-ci.
- traitement de carbonitruration de type intermédiaire (**figure I-2-d**) : l'enrichissement en azote n'est réalisé que durant une partie de la phase de diffusion du carbone.
- traitement de carbonitruration de type flash (**figure I-2-c**) : ce traitement diffère du précédent par un temps d'enrichissement en azote plus court et par un débit d'ammoniac constant et plus élevé.

Le traitement est achevé par la trempe de l'échantillon immédiatement après la phase d'enrichissement en azote pour éviter la dénitruration. Le liquide de trempe est soit de l'huile chauffée à 60°C, pour les nuances faiblement alliées, soit de l'eau à la température ambiante, pour les nuances non alliées. Une partie des gaz sortant du réacteur est dirigée sur les 2 chromatographes pour y être analysée.

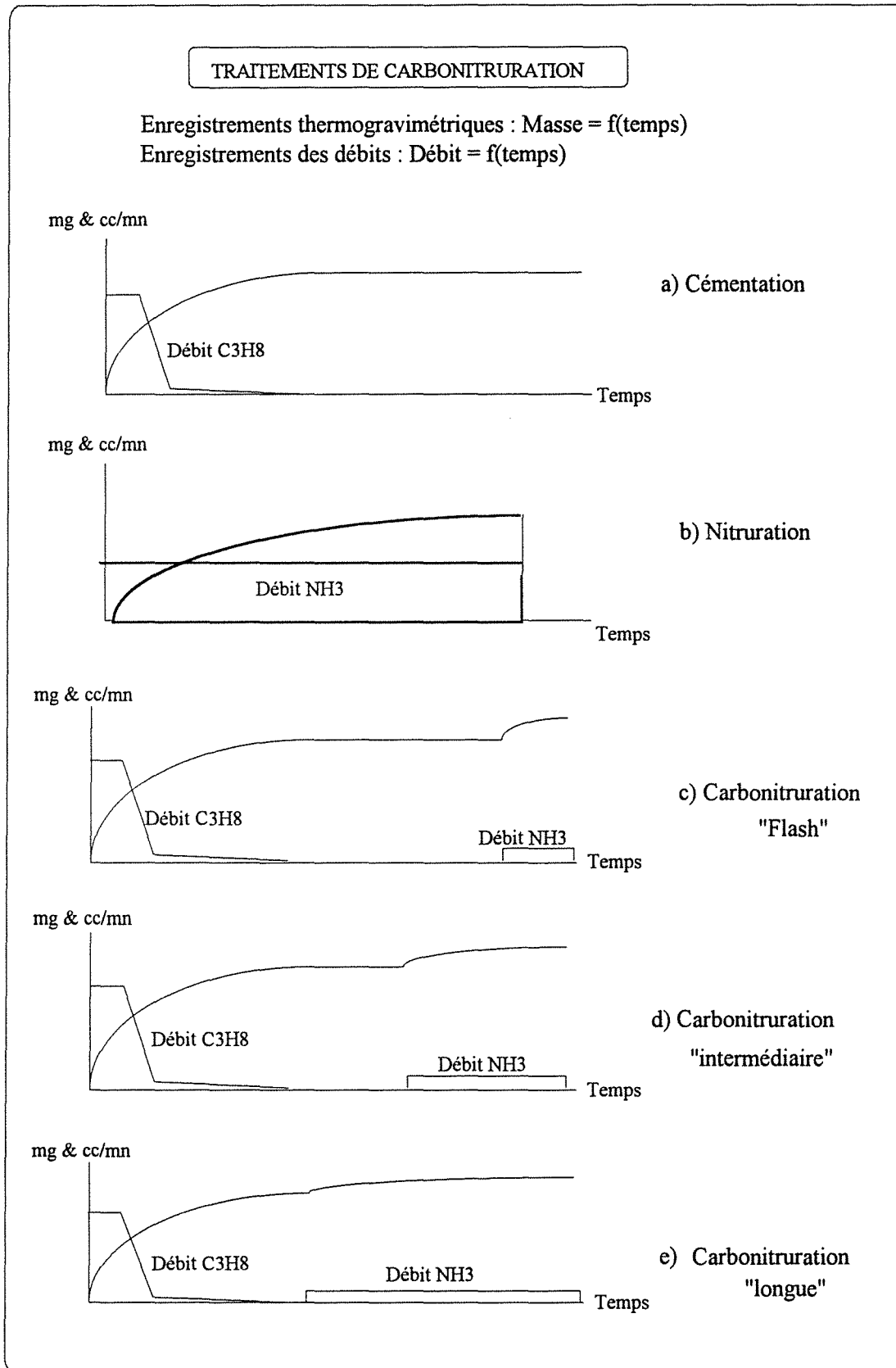


Figure I-2 : Les différents cycles de traitement.

## I.2 TECHNIQUES D'INVESTIGATION

### I.2.1 Alliages étudiés

Les différentes nuances d'acier utilisées durant notre étude sont choisies en relation avec leurs applications industrielles pour les nuances de type 27CD4 ou 27MC5 (norme française) - acier utilisé notamment pour les pièces d'engrenage dans l'industrie automobile - afin d'étudier l'action de l'azote sur la microstructure et les phénomènes de précipitation. Pour étudier l'interaction de l'azote et du carbone dans l'austénite ainsi que l'influence de l'azote sur le taux d'austénite résiduelle, nous avons utilisé des aciers de nuance XC.

Nous avons utilisé des éprouvettes parallélépidiques de section carrée de 1 cm<sup>2</sup> et de 3cm de hauteur et des lames de 250 micromètres d'épaisseur.

### I.2.2 Analyse radiocristallographique

Les études par diffraction des rayons X sont faites sur un diffractomètre utilisant la méthode de Bragg-Brentano. Le rayonnement X issu d'une anticathode de cobalt a une longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha,Co} = 1,7902 \text{ \AA}$ . Le rayonnement  $K\alpha$  est isolé grâce à un monochromateur à lame de quartz courbe.

### I.2.3 Examen au microscope optique

Après le traitement de carbonituration, les éprouvettes sont tronçonnées sous eau perpendiculairement à la surface et enrobées dans une résine polymère. Le polissage mécanique exécuté sur papier à granulométrie décroissante de 80 à 1200 est suivi d'un polissage sur disques diamantés de 6  $\mu$ , 3  $\mu$  et 1  $\mu$ .

Les différentes structures sont mises en évidence par attaque chimique contrôlée :

- au nital à 4% (4 ml d'acide nitrique dans 96 ml d'alcool éthylique) ou,
- au réactif Villéla (1g d'acide picrique et 5 ml d'acide chlorhydrique dans 100 ml d'alcool éthylique).
- au picral (4g d'acide picrique dans 100 ml d'alcool éthylique).



### **I.2.4 Mesure de dureté**

Nous avons effectué des filiations de microdureté sous une charge de 300 g sur des coupes transversales d'échantillons non attaqués préparés de la même façon que pour l'examen métallographique. La distance entre 2 empreintes est d'au moins 50 micromètres pour éviter les effets dus aux déformations locales.

### **I.2.5 Examen au microscope électronique à balayage**

Nous utilisons le microscope électronique à balayage pour l'observation des faces de grains individuels afin d'examiner la microstructure due à l'excès d'azote dans la couche carbonitrurée : phénomène de porosité. L'échantillon est préparé de la façon suivante : on y pratique transversalement à l'aide de la microtrancheuse une entaille profonde de 9 mm, puis après l'avoir plongé dans de l'azote liquide on le rompt (rupture fragile). L'examen du faciès de rupture nous permet d'observer les pores qui se sont formés aux joints des grains.

### **I.2.6 Observation au microscope électronique par transmission**

Les observations ont été faites sur lames minces aux microscopes électroniques Jeol CX 2000 et Philips CM12 sous une tension d'accélération des électrons respectivement de 200 kV et 120 kV. Au CM12 est associé un système de spectrométrie à sélection d'énergie (EDAX) qui permet l'analyse qualitative et l'identification des éléments présents dans un précipité. Les lames sont prélevées à différents niveaux de profondeur sous la surface. Elles sont amincies par polissage mécanique. La grande dureté et les distorsions dues aux contraintes introduites par la trempe rendent l'amincissement mécanique très délicat. Cependant avec des précautions adéquates, nous pouvons atteindre des épaisseurs de 40 à 30 micromètres. L'amincissement mécanique est suivi de l'amincissement électrolytique au jet, de pastilles de 3 mm de diamètre. La tension appliquée est de 40 V. L'électrolyte est composée de 95 % d'éthermonobutylique de l'éthylène glycol et de 5 % d'acide perchlorique.

### **I.2.7 Mesure quantitative du carbone et de l'azote par microsonde électronique**

Pour l'évaluation quantitative des teneurs en carbone et en azote dans les couches de diffusion et pour une identification qualitative des précipités, nous utilisons la méthode d'analyse par microsonde électronique de Castaing. Le microanalyseur est de marque CAMEBAX. L'angle d'émergence des rayons X analysés est de 40°. 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) 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 teneurs en carbone et en azote en sous couche et à coeur.
- un polissage sous eau au papier abrasif à granulométrie décroissante de 80 à 1200.
- un polissage sur disque diamanté de 6  $\mu\text{m}$  et 3  $\mu\text{m}$ .
- 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.

### 2) Contrôle de la décontamination

Le problème de la décontamination lors de l'analyse des éléments légers a été traité par plusieurs auteurs [26 - 29]. En plus des précautions prises lors de la préparation des échantillons, deux dispositifs "anticoncontamination" 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.

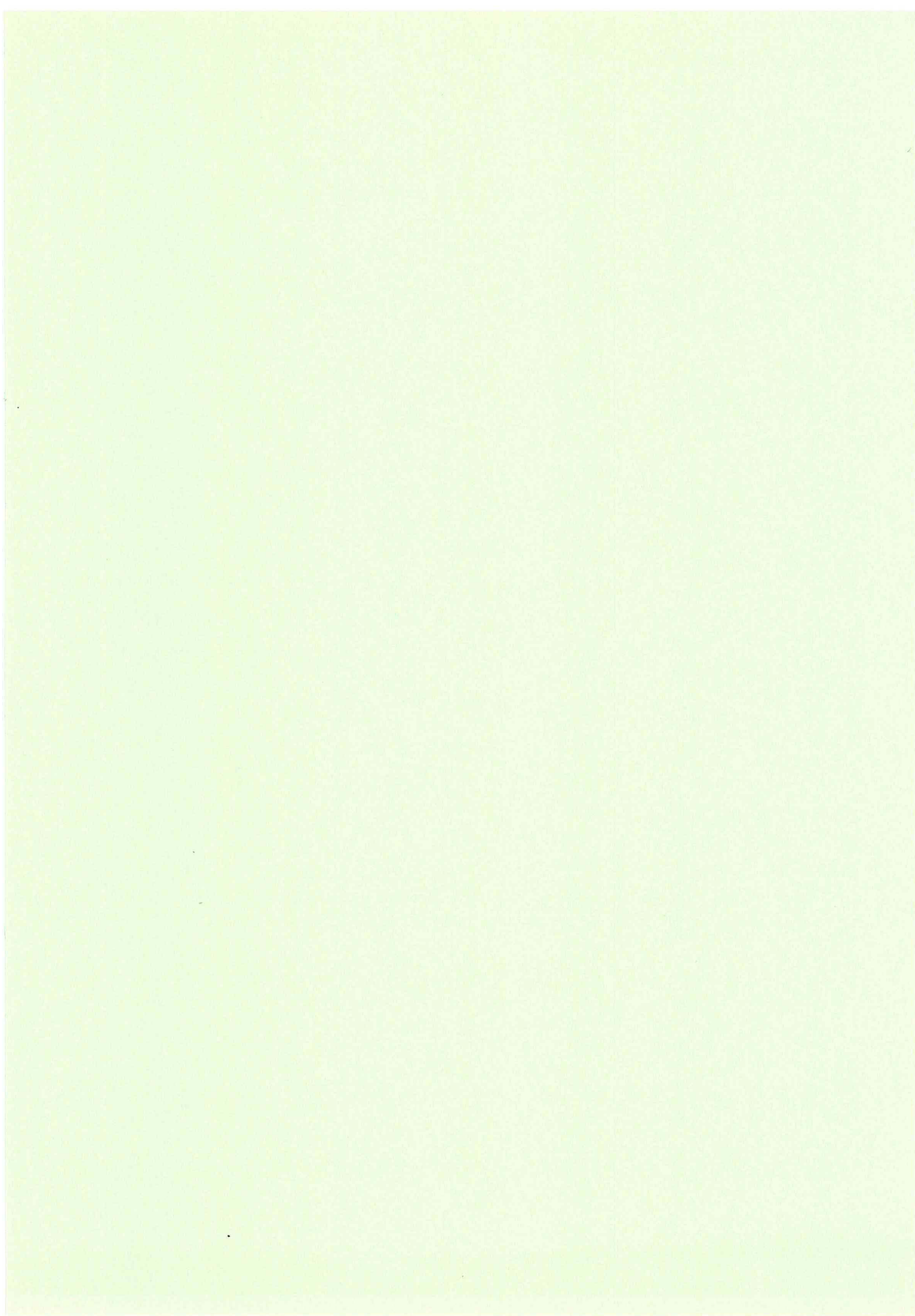
L'utilisation simultanée des deux dispositifs diminue fortement la pollution de l'échantillon au cours de la mesure.

### 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 XC100), 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  $K\alpha_1$  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  $Fe_4N$  comme témoin. La variation de la longueur d'onde de la raie  $K\alpha_1$  de l'azote dans  $Fe_4N$  et dans la matrice est nul. L'intensité du bruit de fond est mesurée de part et d'autre du pic pour le témoin  $Fe_4N$  et au coeur de l'échantillon (teneur nul en azote).



## CHAPITRE II

### INTERACTION DE L'AZOTE ET DU CARBONE DANS L'AUSTENITE

#### INTRODUCTION

Dans le réseau de l'austénite, les atomes de carbone et d'azote sont en compétition pour l'occupation de sites interstitiels identiques. A cause de leur similitude, (ils sont voisins dans le tableau périodique et leur diamètres atomiques sont très proches comme le montre les données du **Tableau II-1**), cette compétition résulte en une forte interaction entre eux. Elle se manifeste par deux aspects. Un aspect d'équilibre ou thermodynamique (solubilité et activité thermodynamique) et un aspect diffusionnel.

| Propriété   | Phase   | Carbone   | Azote   | Azote relatif au carbone     | Référence                |
|---|---|---|---|------------------------------|--------------------------|
| structure électronique  |   | 1S <sup>2</sup> 2S <sup>2</sup> 2P <sup>2</sup> | 1S <sup>2</sup> 2S <sup>2</sup> 2P <sup>3</sup> |                              |                          |
| rayon atomique  | 2S<br>2P<br>liaison simple*<br>austénite<br>carbure cubique<br>nitrure(TiN) | 0,67 Å<br>0,56 Å<br>0,77 Å<br>0,68 Å<br>0,76 Å  | 0,66 Å<br>0,53 Å<br>0,70 Å<br>0,73 Å<br>0,70 Å  | 0,98<br>0,95<br>0,91<br>1,07 | [1]<br>,,<br>,,<br>[2,3] |
| $\delta \ln a$ (paramètre de $\gamma$ )<br>$\delta x$ (% atome) | austénite   | 0,0020  | 0,0021  | 1,05                         | [4]                      |
| $\delta \ln \rho$ (résistivité élect.)<br>$\delta x$ (% atome)  | austénite   | 1,1 $\mu\Omega\text{cm}$                        | 2,2 $\mu\Omega\text{cm}$                        | 2                            | [4]                      |
| électro-négativité  |   | 2,5   | 3   |                              | [2]                      |

**Tableau II-1 : Données comparatives relatives au carbone et à l'azote**

---

\* En liaison simple l'atome de carbone est plus grand que l'atome d'azote. Cependant quand ils sont dissous interstitiellement les deux atomes se comportent comme s'ils avaient la même taille comme le montre la dilatation de la maille de l'austénite  $\left( \frac{\delta \ln a(\text{paramètre de } \gamma)}{\delta x(\% \text{ atome})} \right)$ . En effet lors d'une expérience de diffusion dans l'austénite réalisée dans un champ électrique [75], les atomes de carbone se déplacent vers la cathode

Avec les atmosphères de carbonituration conventionnelle, l'analyse de cette interaction est rendue difficile par la complexité des réactions chimiques dans la phase gazeuse et par la simultanéité de l'enrichissement en carbone et en azote. Les réactions physico-chimiques à l'interface gaz/solide contrôlent le transfert de matière. Pour étudier l'interaction carbone-azote dans l'état solide, il faut donc que la vitesse des réactions chimiques à l'interface gaz/solide ne soit pas l'étape limitante.

La carbonituration "accélérée" est bien adaptée pour découpler les phénomènes dans la phase gazeuse et dans le solide, car d'une part les conditions d'interface peuvent être contrôlées de façon précise et d'autre part l'enrichissement en carbone et en azote peuvent être réalisés séparément (comme cela est décrit dans le premier chapitre).

La première partie de ce chapitre est une synthèse bibliographique des résultats expérimentaux extrait de la littérature. Elle sera suivie d'une étude théorique, basée sur des modèles de thermodynamique statistique des solutions solides d'insertion, permettant de préciser quantitativement cette interaction. La deuxième partie du chapitre présentera les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

## II. 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### II. 1.1 Données thermodynamiques

Les premières mesures de la solubilité de l'azote dans le fer ont été réalisées dans la phase liquide à cause de son intérêt lors de l'élaboration de l'acier. Pehlke et al.[5] réalisèrent des essais et une synthèse bibliographique, sur l'effet des éléments d'alliage sur la solubilité de l'azote dans le fer liquide. Le carbone a l'effet inhibiteur le plus marqué de tous les éléments d'alliage étudiés. Il abaisse fortement la solubilité de l'azote.

Dans l'austénite, la même tendance est observée. Les travaux de Mori et al.[6], Milinskaya et al.[7] et Schenk et al.[8] montrent que le carbone abaisse également la solubilité de l'azote dans l'austénite. Son effet est plus marqué dans la phase solide que dans la phase liquide.

---

*tandis que les atomes d'azote se déplacent vers l'anode. A partir de ces résultats il est considéré que les atomes de carbone ont une charge positive, c'est à dire qu'ils ont perdu des électrons et que les atomes d'azote ont une charge négative, c'est à dire qu'ils ont gagné des électrons. Donc dans le réseau du fer les atomes de carbone se comportent comme s'ils avaient un rayon plus petit que dans les conditions neutres et les atomes d'azote se comportent comme si leur rayon était plus grand.*

Mori et al.[6] ont établi une expression empirique qui permet de calculer la solubilité de l'azote dans l'austénite en fonction de la température et de la teneur en carbone :

$$\log\left(\frac{\%N}{\sqrt{P_{N_2}}}\right) = \frac{652}{T} - 2,093 - \left(\frac{395}{T} - 0,183\right) \cdot \%C$$

La solubilité maximum de l'azote gazeux dans l'austénite sous une pression de 1 atmosphère n'est que de 0,045 % en poids à 649°C car la variation de l'entropie est très grande et de signe négatif [9] ce qui constitue une barrière à sa dissolution. Des solutions concentrées peuvent être obtenues soit en utilisant des pressions en azote très élevées (de l'ordre de  $10^4$  à  $10^6$  atm.[9]) soit en invoquant l'équilibre métastable entre l'ammoniac et le fer (nituration et carbonituration gazeuse) ou en utilisant des espèces activées (nituration et carbonituration ionique). Plusieurs auteurs ont étudié l'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite à des teneurs en azote jusqu'au-delà de 1 % en poids. Nous citons Chatterjee et al.[10], Salonnen et al.[11], Scheil et al.[12], Naumann et al.[13] et Champin et al.[14], qui ont utilisé l'ammoniac comme agent nitrurant et Collignon [15] pour des traitements de carbonituration ionique. Tous ces travaux montrent que le carbone et l'azote abaissent mutuellement leur solubilité dans l'austénite.

Les coefficients d'interaction de Wagner mesurent l'interaction entre deux éléments dissous dans une solution. Ce formalisme fournit une représentation analytique commode des propriétés des solutions diluées comme c'est le cas dans les solutions solides d'insertion du carbone et de l'azote dans le fer. C'est une mesure de la variation du coefficient d'activité, de l'un des éléments, en fonction de la teneur de l'autre à dilution infini. Si le signe du coefficient est positif l'interaction est répulsive. Les deux éléments augmentent mutuellement leur activité thermodynamique. Ils ont tendance à se repousser et inhibent mutuellement leur solubilité. En revanche si le signe est négatif, il y a une baisse mutuelle de l'activité thermodynamique : La présence de l'un augmente la solubilité de l'autre.

**Remarque :** Nous rappelons la définition du coefficient d'interaction de Wagner entre deux éléments  $i$  et  $j$  dissous dans une solution [16] :

$$\epsilon_i^j = \epsilon_j^i = \frac{d \ln \gamma_i}{dx_j} \text{ quand } x_j \text{ et } x_i \text{ tendent vers zéro.}$$

où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'élément  $i$ ,  $x_i$  et  $x_j$  sont les fractions atomiques des éléments  $i$  et  $j$

Les Tableaux II-2 et II-3 résument les valeurs extraites de la littérature, des coefficients d'interaction du carbone et de l'azote respectivement dans le fer liquide et dans l'austénite. Les

coefficients d'auto-interaction  $\varepsilon_C^C$  et  $\varepsilon_N^N$  et le coefficient d'interaction  $\varepsilon_C^N$  sont de même grandeur et de signe positif.

|                   | pehlke<br>et al [5] | Schenk<br>et al [17] | Maekawa<br>et al [18] | Saito<br>[19] | Kootz<br>[20] | Eklund<br>cité [5] | Satir<br>et al [21] | Lupis<br>[22] | Kunze<br>[23]                           |
|-------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------|---------------|--------------------|---------------------|---------------|---|
| $\varepsilon_N^C$ | 13,2                | 7                    | 7,5                   | 7,5           | 7,5           | 8,1                | 6,6                 | 5,86          | $\frac{9476}{T} - 0,174$<br>4,9(1600°C) |
| $\varepsilon_C^C$ |                     |                      |                       |               |               |                    |                     | 6,9           |   |
| $\varepsilon_N^N$ |                     |                      |                       |               |               |                    | 8,24                |               |   |

**Tableau II-2 :** Coefficients d'interaction du carbone et de l'azote dans le fer liquide à 1600°C

|                   | Brigham<br>et al [24] | Heckler<br>et al [25] | Smith<br>[26] | Brown<br>et al [27] | Schenk<br>et al [8] | Mori<br>et al [6]                       | Kunze<br>[23]                          |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|---------------------|---------------------|---|--|
| $\varepsilon_N^C$ |                       |                       |               |                     |                     | $\frac{19521}{T} - 8,26$<br>7,1(1000°C) | $\frac{3875}{T} + 1,39$<br>4,4(1000°C) |
| $\varepsilon_C^C$ | 6,9                   | 7,5                   | 7,8           | 8,9                 |                     |   | $\frac{8340}{T}$                       |
| $\varepsilon_N^N$ |                       |                       |               |                     | 8,0                 |   |  |

**Tableau II-3 :** Coefficients d'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite à 1000°C

### II.1.2 Aspect diffusif

Le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite est une fonction croissante de sa concentration. Wells et al [28] furent les premiers à déterminer expérimentalement la variation du coefficient de diffusion du carbone avec la concentration. L'expression empirique suivante extraite de leurs résultats est considérée comme étant la plus précise :

$$D_C^{\gamma} = (0,07 + 0,06\%C) \cdot \exp\left(-\frac{32000 \text{ cal./mol.}}{RT}\right) \quad \text{cm}^2 / \text{s} \quad [29]$$

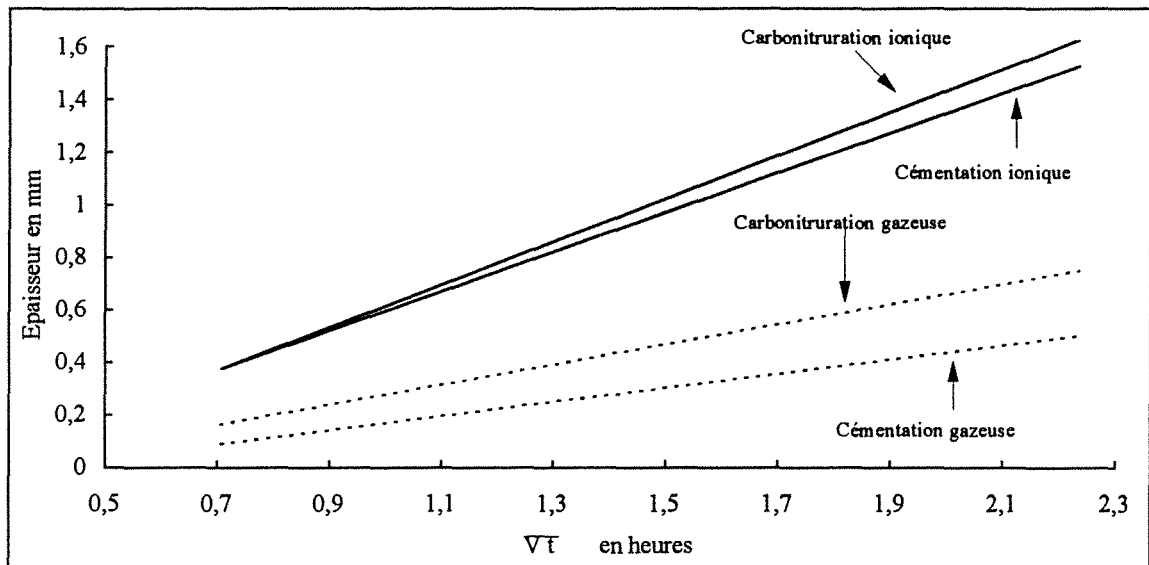
Lors des traitements de carbonituration avec des atmosphères conventionnelles, les expérimentateurs ont observé que l'addition de l'ammoniac à l'atmosphère de cémentation augmente la profondeur de pénétration du carbone. L'explication de ce résultat fut l'hypothèse que l'azote augmente la vitesse de diffusion du carbone dans l'austénite.



Pomey [30] analysa les résultats des essais de carbonituration de Bramley [31] et arrive à la conclusion que l'azote augmente la prise de masse en carbone et accélère sa diffusion dans l'austénite. Il affirme que l'action de l'azote sur la diffusivité du carbone est supérieure à l'action de ce dernier sur lui même. Les coefficients de diffusion obtenus par Pomey sont calculés à partir de la résolution de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick avec l'hypothèse que le coefficient de diffusion du carbone est indépendant de la concentration (ce qui n'est pas le cas) et que la teneur superficielle finale en carbone en équilibre avec l'atmosphère est atteinte instantanément dès le début du traitement.

Champin et al.[14] ont étudié les analogies et les différences entre la cémentation et la carbonituration conventionnelles. Ils conclurent que l'azote accélère la diffusion du carbone dans l'austénite. A partir des mesures de profils de diffusion du carbone, ils calculent que son coefficient de diffusion est multiplié par un facteur deux à 870°C en présence de l'azote. Dans ce cas, aussi nous pouvons formuler les mêmes critiques qu'à l'encontre des conclusions de Pomey. En effet Champin et al. utilisent pour leur calcul du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite la méthode de Matano. Celle-ci suppose que la teneur superficielle finale en carbone est constante et qu'elle est atteinte dès le début du traitement. Or ce n'est pas le cas, car la teneur superficielle finale en carbone de l'éprouvette, sur laquelle ont été effectuées les mesures du profil carbone, est seulement de 0,8% après 3 heures de traitement tandis que celle du clinquant (teneur d'équilibre) traité dans les mêmes conditions est de 0,96 %. La teneur superficielle en carbone de l'éprouvette massive n'est pas constante. Elle tend vers la teneur d'équilibre : la méthode de Matano n'est donc pas valable dans ce cas.

Collignon [15] effectua une étude comparative des vitesses de croissance des couches cémentées et carbonitrurées réalisées par voie ionique et en atmosphère conventionnelle (**figure II-1**). Dans les traitements par des atmosphères conventionnelles, la cémentation est environ 1,5 à 2,5 fois plus lente que la carbonituration tandis que dans les traitements par voie ionique la différence entre la cémentation et la carbonituration s'estompe fortement ce qui met en cause les interprétations proposées par les auteurs précédents.



**Figure II-1 :** Comparaison des cinétiques de croissance des couches cémentées et carbonitrurées en traitement conventionnel et en traitement ionique [15].

Un des objectifs de notre travail est d'apporter une réponse définitive à ces désaccords.

## II.2 ETUDE THEORIQUE

### II.2.1 Approche Thermodynamique

L'utilisation de la thermodynamique statistique s'est avérée d'une grande utilité pour l'étude des solutions métalliques. Elle permet de comprendre, de décrire et de prédire plusieurs des propriétés thermodynamiques des solutions grâce au développement de modèles simples. Les premières solutions étudiées sont les solutions de substitution où les sites du réseau peuvent être occupés par chacun des atomes A, B, C ... du système. Quand les atomes diffèrent d'une façon importante par leur taille, il est peu probable qu'ils occupent le même type de sites du réseau de la solution. Par exemple, lorsque le carbone ou l'azote sont dissous dans le fer, ils ne remplacent pas les atomes de fer sur les sites du réseau, mais occupent des "trous" dans la structure. Ils forment avec le fer une solution solide d'insertion. Dans le cas de l'austénite, le carbone et l'azote occupent les sites octaédriques [32] de la structure cubique à faces centrées. Les sites octaédriques forment alors un sous réseau. Plusieurs modèles de solution métallique sont disponibles dans la littérature. Nous appliquons certains de ces modèles au système ternaire Fe-C-N. Nous commençons par le modèle le plus simple - le modèle idéal - puis nous utilisons des modèles plus compliqués afin de caractériser l'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite.

### II.2.1.1 Modèle Idéal

Le modèle le plus simple est le modèle de solution solide d'insertion idéale. Dans ce modèle il n'y a pas d'interaction énergétique entre les différentes espèces lors de la formation de la solution; c'est à dire que l'enthalpie  $H^{\text{mélange}}$ , l'énergie interne  $U^{\text{mélange}}$  et le volume  $V^{\text{mélange}}$  de mélange sont nuls. Cependant l'entropie du système change : entropie de configuration idéale de mélange.

*Application du modèle idéal au système  $Fe_\gamma$ -C-N*

Dans le modèle idéal les activités chimiques du carbone et de l'azote sont :

$$a_C = \frac{x_C}{1 - 2(x_C + x_N)} \quad \text{et} \quad a_N = \frac{x_N}{1 - 2(x_C + x_N)}$$

Où  $x_C$  et  $x_N$  sont les fractions atomiques du carbone et de l'azote.

Par définition  $a_i = \gamma_i x_i$ , où  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité. Les coefficients d'activité du carbone et de l'azote dans l'austénite sont donc :

$$\gamma_C = \frac{1}{1 - 2(x_C + x_N)} \quad \text{et} \quad \gamma_N = \frac{1}{1 - 2(x_C + x_N)}$$

Les coefficients d'interaction sont obtenus à partir de leur définition :

$$\varepsilon_i^j = \left( \frac{d \ln \gamma_i}{dx_j} \right)_{x_j, x_i \rightarrow 0} \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon_C^C = \varepsilon_N^N = \varepsilon_N^C = \varepsilon_C^N = 2$$

Ces coefficients sont trop faibles en comparaison avec les valeurs expérimentales qui sont comprises entre 7 et 8 (cf. **Tableau II-3**). **Le modèle idéal est donc insuffisant pour représenter les données expérimentales. Des modèles plus complexes sont nécessaires.**

L'un des premiers modèles présentés est le modèle quasichimique développé par Larcher, Fowler et Guggenheim [33, 34, 35]. Hilderbrand introduisit en 1950 le modèle de solution dite régulière. Ces deux modèles prennent en compte les énergies d'interaction entre les paires d'atomes plus proches voisins  $\Delta\omega_{i-j}$  mais ils diffèrent par leur évaluation de l'entropie de configuration. Ce sont des modèles énergétiques. Parce que l'interaction entre deux atomes interstitiels voisins est répulsive il y a eu développement du modèle de "blocage" ou "modèle d'exclusion géométrique" par Scheil [36], Speiser et al.[2] et Kaufman et al.[37]. Dans ce modèle

chaque atome interstitiel, occupant un site dont le volume est inférieur au sien, crée un champ de déformation qui bloque un certain nombre de sites plus proches voisins les rendant ainsi moins favorables à être occupés par d'autres atomes. C'est un modèle mécanique.

Ces modèles sont largement appliqués au système fer-carbone [38-54]. Les applications au système fer-azote sont moins nombreuses [9, 55-57].

Les énergies d'interaction carbone-carbone et azote-azote dans l'austénite, extraites de la littérature, sont présentées au **tableau II-4**. Ces valeurs sont obtenues à partir de mesures thermodynamiques sauf celles de la dernière colonne qui sont déduites d'analyses effectuées par spectrométrie Mössbauer. Ces énergies sont positives ce qui confirme la nature répulsive de ces interactions.

|                                   | Siller et al [39] | Parris et al. [49] | McLellan et al. [58] | McLellan [45] | McLellan et al. [44] | Schifflet et al. [50] | McLellan et al. [51] | Nishizawa [59] | Oda et al. [60] | Oda et al. [60] |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------|----------------------|---------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $\Delta\omega_{C-C}$<br>Kcal./mol | 1,05              | 1,95               | 1,91                 | 1,97          |                      | 1,925                 | 1,9                  | 1,6            |                 | < 1,7           |
| $\Delta\omega_{N-N}$<br>Kcal./mol |                   |                    |                      |               | 0,95                 |                       |                      |                | 0,81            | 2,1             |

**Tableau II - 4 :** Energies d'interaction carbone-carbone et azote-azote dans l'austénite .

Les valeurs des énergies d'interaction relatives au carbone obtenues par différents auteurs sont en bon accord. Par contre, concernant l'azote, il existe une grande différence entre les valeurs obtenues par des mesures thermodynamiques et celles obtenues par spectrométrie Mössbauer. Oda et al.[60], se basant sur les résultats expérimentaux qui montrent que les corrélations entre le paramètre cristallin de l'austénite et les concentrations en carbone et en azote sont similaires, indiquent que la valeur de l'énergie d'interaction azote-azote obtenue par spectrométrie Mössbauer est plus réaliste car elle est plus proche de celle du carbone.

Ces modèles de solutions solides interstitielles binaires peuvent être étendus à des systèmes d'ordre supérieur.

Les modèles d'exclusion géométrique et de solution régulière appliqués au système ternaire Fe-C-N en phase austénitique respectivement par Milinskaya et al.[7], Kurabe [61] et Slycke et al.[62] (exclusion géométrique) et par Jarl [63] et Hong Du et al.[64] (solution régulière) donnent les expressions suivantes pour l'activité du carbone et de l'azote dans l'austénite :

### II.2.1.2 Modèle d'exclusion géométrique

A la différence du modèle idéal où la distribution des atomes interstitiels sur les sites octaédriques du réseau métallique est aléatoire, dans le modèle d'exclusion géométrique un atome interstitiel bloque un certain nombre de sites octaédriques adjacents les rendant moins favorables à être occupés par d'autres atomes. Dans ce modèle l'activité du carbone ou de l'azote dans l'austénite est donnée par :

$$\ln a_i = \ln \gamma_i^\circ + \ln \left[ \frac{x_i}{1 - (z'+1)(x_C + x_N)} \right]$$

Où :

$\gamma_i^\circ \equiv$  coefficient d'activité de l'élément  $i$  à dilution infini (C'est une fonction uniquement de la température). Il représente l'interaction du soluté (carbone ou azote) et du solvant (fer).

$x_i \equiv$  fraction atomique de l'élément  $i$  (C ou N).

$z' \equiv$  nombre de sites octaédriques bloqués par un atome interstitiel  $y$  compris le site de l'atome lui même.

Les coefficients d'activité sont donc :  $\gamma_i = \frac{1}{1 - (z'+1)(x_C + x_N)} \cdot \gamma_i^\circ$

Kauffman et al.[37] supposent que  $z'$  est indépendant de la température, tandis que Darken et al.[65] permettent au nombre de sites exclus de varier avec la température. Les coefficients d'interaction sont déterminés à partir de leur définition :

$$\varepsilon_i^j = \left( \frac{d \ln \gamma_i}{dx_j} \right) \quad \Leftrightarrow \quad \varepsilon_i^j = z' + 1$$

$x_j, x_i \rightarrow 0$

Ellis et al.[38] et Bodsworth et al.[56] ont trouvé que les données expérimentales sont mieux représentées respectivement dans les binaires Fe-C et Fe-N par  $z' = 4$  c'est à dire que :

$$\boxed{\varepsilon_C^C = \varepsilon_N^N = 5}$$

Ces valeurs, bien qu'elles soient plus proches des valeurs expérimentales (voir **Tableau II-3**) que celles obtenues avec le modèle idéal, sont cependant trop faibles .

Milinskaya et al [7] et Kurabé [61] trouvent également que dans le système ternaire Fe-C-N le meilleur accord avec les données expérimentales est obtenu avec  $z' = 4$  et donc :

$$\boxed{\varepsilon_C^C = \varepsilon_N^N = \varepsilon_C^N = \varepsilon_N^C = 5}$$

En conséquence, selon le modèle d'exclusion géométrique, un atome de carbone ou un atome d'azote dissous dans l'austénite "ne voit pas" de différence entre un autre atome azote et un autre atome de carbone : les deux atomes sont interchangeables.

### II.2.1.3 Modèle de solution régulière

L'énergie libre de Gibbs d'une solution régulière d'un système ternaire peut être décrite par l'équation suivante :

$$G_{\text{molaire}} = x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0 + x_3 G_3^0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) + \Omega_{12} x_1 x_2 + \Omega_{13} x_1 x_3 + \Omega_{23} x_2 x_3$$

Où  $G_1^0$ ,  $G_2^0$  et  $G_3^0$  sont les énergies libres des composants purs 1, 2 et 3, les  $x_i$  sont les fractions atomiques des composants de la solution et  $\Omega_{ij}$  est un paramètre qui caractérise l'interaction des atomes  $i$  et  $j$  dans la solution. Hillert et al.[57] proposèrent un modèle de solution régulière où les différents éléments de la solution sont arrangés sur deux sous-réseaux différents. Dans ce modèle, appliqué au système Fe-C-N par Jarl [63] et par Hong Du [64], les atomes de fer forment le premier sous-réseau et les sites octaédriques (occupés par les atomes de carbone ou d'azote ou vides) forment le deuxième sous-réseau. Le potentiel chimique de l'interstitiel  $i$  ( $i = C$  ou  $N$ ) déterminé par le modèle est donné par l'expression suivante :

$$\mu_i = RT \ln a_i = \Delta^{\circ} G_i^{\text{st} \rightarrow \gamma} + RT \ln \left( \frac{y_i}{1 - y_i - y_j} \right) + K_1^i y_i + K_2^{ij} y_j$$

La concentration de l'élément  $i$  est représentée par la coordonnée  $y_i = \frac{x_i}{1 - (x_i + x_j)}$ . Les termes

$K_1^i$  et  $K_2^{ij}$  représentent les paramètres d'interaction énergétique.

Les coefficients d'interaction sont calculés à partir de leur définition :

$$\varepsilon_C^C = \frac{K_1^C}{RT} + 2; \quad \varepsilon_N^N = \frac{K_1^N}{RT} + 2; \quad \varepsilon_C^N = \varepsilon_N^C = \frac{K_2^{CN}}{RT} + 2$$

Nous utilisons les données expérimentales compilées par Jarl [49].

$$K_1^C = 42158 + 23,11 T \quad (\text{j/mol}), \quad K_2^{CN} = 32229 + 11,555 T \quad (\text{j/mol})$$

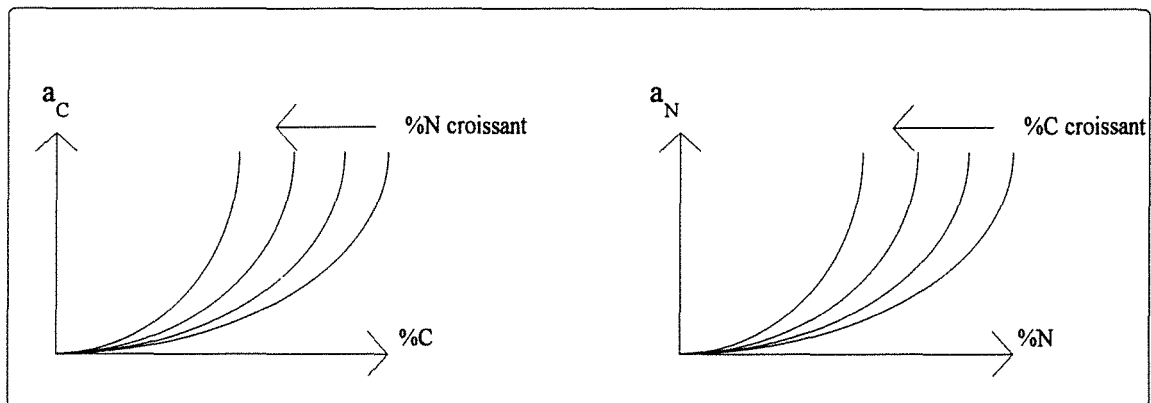
$$K_1^C = 52300 \text{ (j/mol)} \quad \text{et} \quad K_2^{CN} = K_2^{NC}$$

$$\text{à } T = 1000 \text{ }^\circ\text{C} = 1273 \text{ K}; \quad \varepsilon_C^C = 8,76; \quad \varepsilon_N^N = 6,9; \quad \varepsilon_N^C = \varepsilon_C^N = 6,4$$

Les valeurs obtenues par le modèle de solution régulière sont plus proches des valeurs expérimentales. Des valeurs voisines sont également obtenues par Foo et al. [47] avec le modèle de l'atome central. Sur la **figure II-2** nous avons représenté schématiquement l'allure de l'activité du carbone dans l'austénite en fonction de la teneur en azote et l'allure de l'activité de l'azote en fonction de la teneur en carbone.

|                   | solution idéale | modèle géométrique | solution régulière | valeurs expérimentales |
|-------------------|-----------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| $\varepsilon_C^C$ | 2               | 5                  | 8,76               | 6,9 - 8,9              |
| $\varepsilon_N^N$ | 2               | 5                  | 6,9                | 8                      |
| $\varepsilon_C^N$ | 2               | 5                  | 6,4                | 4,4 - 7                |

**Tableau II-5 :** Coefficients d'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite à 1000°C selon les différents modèles.



**Figure II-2 :** Allures des activités du carbone et de l'azote dans l'austénite Fe-C-N

*RECAPITULATIF*

Tous les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature ainsi que les résultats obtenus à partir des modèles thermodynamiques indiquent que le coefficient d'interaction entre le carbone et l'azote  $\epsilon_C^N$  dans l'austénite est **positif**. L'interaction entre le carbone et l'azote dans l'austénite est donc de nature **répulsive**. Le carbone accroît l'activité de l'azote et diminue ainsi sa solubilité. De même l'activité du carbone augmente en présence de l'azote et sa solubilité dans l'austénite est réduite ( **Figure II-2**). Les coefficients d'interaction dans le système ternaire Fe-C-N sont classés dans l'ordre suivant :

$$\boxed{\left( \epsilon_C^N \approx \epsilon_N^N \right) < \epsilon_C^C}$$

**Le coefficient d'auto-interaction du carbone est supérieur au coefficient d'interaction entre le carbone et l'azote qui est lui même sensiblement égal au coefficient d'auto-interaction de l'azote.** Cette relation sera utilisée pour déterminer l'influence de la présence de l'un des interstitiels sur la diffusion de l'autre dans l'austénite.

**II.2.2 Aspect diffusionnel**

Il existe deux méthodes d'approche théoriques fondamentales pour étudier la dépendance des coefficients de diffusion sur la concentration.

**II.2.2.1 Première Approche**

La première méthode a été développée par Darken [66]. A partir d'une expérience relative à la redistribution du carbone dans un couple de diffusion Fe-C et Fe-Si-C, Darken déduit que le moteur de la diffusion est le gradient du potentiel chimique. La description des phénomènes de diffusion dans l'état solide, à l'aide de la notion du potentiel chimique, est donc plus générale que celle faite à partir de la première loi de Fick qui stipule que le flux de matière  $J$  est proportionnel au gradient de la concentration. Cette méthode se base sur une approche thermodynamique ou phénoménologique de la diffusion [67, 68]. Elle donne l'expression suivante pour le coefficient de diffusion dans le cas de la diffusion interstitielle :

$$D = BRT \left( 1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \right)$$



où  $R$  est la constante des gaz,  $B$  la mobilité des atomes diffusants,  $\gamma$  le coefficient d'activité et  $c$  la concentration exprimée en unités appropriées. En partant de cette approche, Asimow [69] détermine l'expression suivante pour la diffusion d'un interstitiel dans l'austénite :

$$D = A \left( -\frac{\Delta G^\circ}{RT} + K \cdot c \right) \left( 1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln c} \right)$$

$A$  est une constante,  $\Delta G^\circ$  est l'énergie libre d'activation de la diffusion à dilution infinie, et  $K = \frac{16\pi}{3} \cdot \varepsilon \cdot \left( \frac{r_o}{a_o} \right)^3 \cdot \frac{E \cdot \Delta V}{RT}$ ,  $E$  est le module de Young de l'austénite,  $(\varepsilon + 1)r_o$  est le rayon de l'atome interstitiel,  $r_o$  est le rayon du site octaédrique,  $a_o$  est le paramètre du réseau et  $\Delta V$  est le volume d'activation de la diffusion. Les paramètres qui entrent dans l'expression du coefficient de diffusion ( $A$ ,  $\Delta G^\circ$  et  $K$ ) relativement au carbone et à l'azote dans Fe-C-N ont été optimisés par Slycke [70] (**annexe II -1**).

Cette expression du coefficient de diffusion est composée de deux termes. Le premier terme prend en compte l'effet stérique dû à la distorsion du réseau causée par l'insertion d'atomes dans des interstices (sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées de l'austénite) de rayon inférieur. Or les rayons du carbone et de l'azote dissous dans l'austénite sont sensiblement égaux. Les distorsions du réseau de l'austénite causés par les atomes de carbone et de l'azote sont similaires. Leurs contributions au facteur stérique sont donc identiques. Le deuxième terme prend en compte l'effet thermodynamique par l'intermédiaire du coefficient d'activité. Cependant les interactions de type C-C sont supérieures à celles de type C-N ( $\varepsilon_C^C > \varepsilon_C^N$ ). Le remplacement d'un atome de carbone par un atome d'azote dans l'austénite, c'est à dire la substitution de  $\varepsilon_C^C$  par  $\varepsilon_C^N$  dans l'expression du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite n'augmente pas la valeur de ce coefficient. Par conséquent, l'accroissement du coefficient de diffusion du carbone serait plus grand par l'addition de carbone que par l'addition d'azote c'est à dire :

$$\boxed{\frac{\delta D_C^r}{\delta x_C} > \frac{\delta D_C^r}{\delta x_N}}$$

### II.2.2.2 Deuxième Approche

La deuxième approche a été développée par Fisher et al.[71] en utilisant la théorie des "vitesses absolues de réaction" (Absolute reaction rate). Ils considèrent que les atomes interstitiels sont dans deux états énergétiques distincts. Un état stable correspondant à l'atome situé dans un site octaédrique et un état excité correspondant à l'atome situé à mi-chemin entre

deux sites octaédriques voisins ou en position de "col ". Fisher et al. émettent l'hypothèse qu'à tout instant le nombre d'atomes interstitiels à l'état excité et à l'état stable est déterminé par une constante d'équilibre qui est une fonction de la température. Cette méthode a été utilisée pour établir une relation entre le coefficient de diffusion du carbone et sa concentration dans l'austénite par McLellan et al.[49, 58, 72] et Liu et al.[73]. Le coefficient de diffusion déterminé par cette méthode est une fonction croissante des coefficients d'interaction  $\varepsilon_i^j$ . Nous avons montré dans le paragraphe précédent que  $\varepsilon_C^C$  est supérieur  $\varepsilon_C^N$  et par conséquent **l'action de l'azote sur la diffusion du carbone est inférieure à l'action du carbone sur lui même**. Par contre les données expérimentales relatives au coefficient d'auto-interaction de l'azote,  $\varepsilon_N^N$ , sont peu nombreuses pour permettre une comparaison avec le coefficient d'interaction entre le carbone et l'azote,  $\varepsilon_N^C$ , et déterminer ainsi l'action du carbone sur la diffusivité de l'azote par rapport à l'action de l'azote sur lui même.

## II.3 ETUDE EXPERIMENTALE

La synthèse bibliographique et l'étude théorique ont permis les conclusions suivantes :

- Les interactions entre le carbone et l'azote dans l'austénite sont répulsives.
- Les valeurs des coefficients d'interaction sont telles que :  $(\varepsilon_N^N \approx \varepsilon_C^N) < \varepsilon_C^C$ .

Dans l'étude expérimentale de l'interaction entre le carbone et l'azote dans l'austénite que nous présentons, nous vérifions qualitativement ces conclusions et analysons les conséquences de cette interaction à partir des courbes thermogravimétriques obtenues lors des traitements de cémentation, de nitruration et de carbonitruration de différentes nuances d'acier et à partir des profils de diffusion en carbone et en azote mesurés à la microsonde. Nous mettrons en évidence la notion de l'activité thermodynamique et son action sur la profondeur de diffusion du carbone et de l'azote dans l'austénite en déterminant :

- l'influence des paramètres "**concentration**" et "**gradient de concentration**" en carbone sur le processus diffusional,
- l'influence de la forme du profil carbone établi sur la cinétique de la nitruration,
- l'influence de l'azote sur la diffusion du carbone,
- l'influence du carbone sur la diffusion de l'azote dans l'austénite.

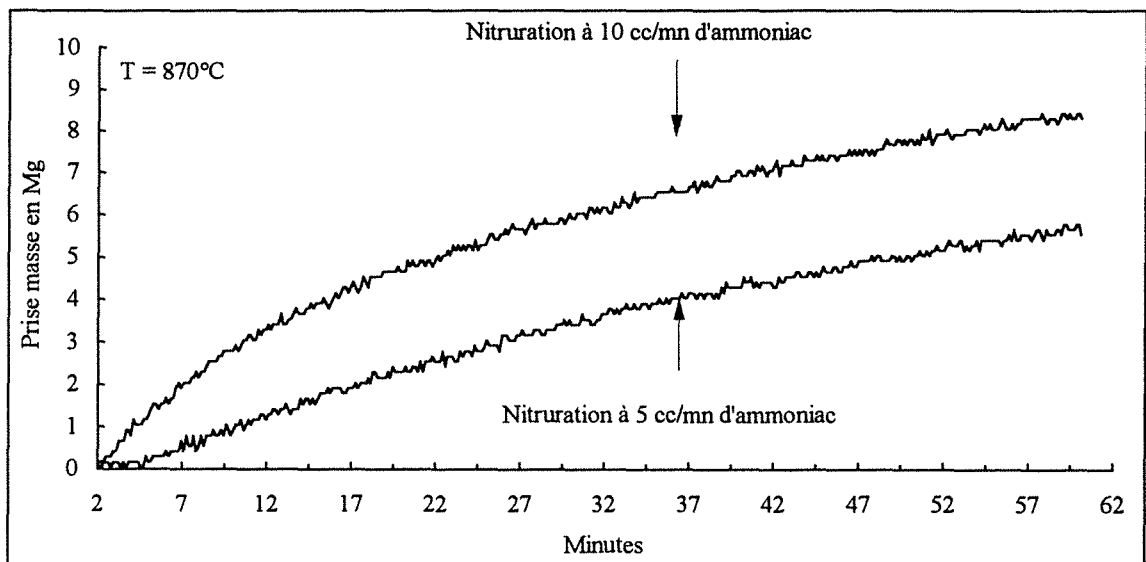
Nous cloturons ce paragraphe par une simulation numérique, dont l'objectif est de montrer comment les profils de diffusion en azote et en carbone, calculés dans le ternaire  $Fe_\gamma$ -C-N, sont modifiés par rapport à ceux calculés dans les systèmes binaires  $Fe_\gamma$ -C et  $Fe_\gamma$ -N.

### II.3.1 Influence des paramètres "**concentration**" et "**gradient de concentration**" en carbone sur le processus diffusional

Afin de déterminer l'influence des paramètres "**concentration**" et "**gradient de concentration**" en carbone sur le processus diffusional, nous réalisons des essais de **nitruration**, avec différents débits d'ammoniac, sur un acier dont la teneur en carbone est **homogène** et élevée (acier XC65) et des essais de **carbonitruration** sur un acier de nuance XC10 avec le cycle suivant : cémentation suivie de nitruration et donc présence d'un **gradient en carbone**.

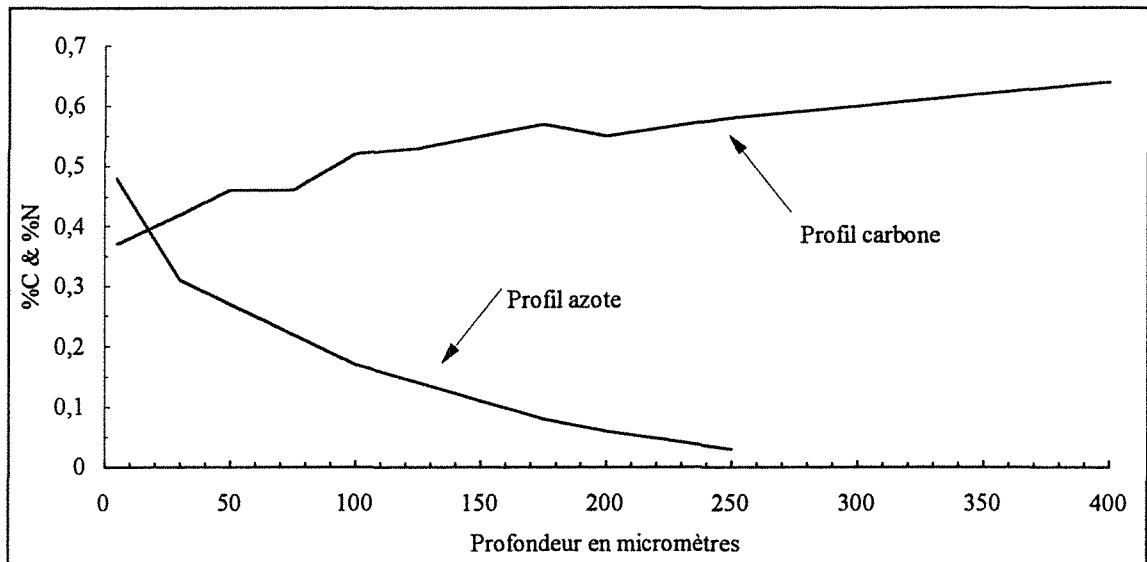
### II.3.1.1 Influence du paramètre "concentration" : nitruration de l'acier de nuance XC65

Nous avons réalisé deux traitements de nitruration à 870°C sur un acier de nuance XC65 (de teneur nominale en carbone de 0,65 % en poids) en utilisant des débits d'ammoniac constants de 10 et 5 cc/mn dilués dans un gaz support de 500 cc/mn de débit (azote hydrogéné contenant 6% d'hydrogène en volume). La durée du traitement est de 60 minutes. Les courbes thermogravimétriques, obtenues au cours de ces traitements, sont tracées sur la **figure II-3**.

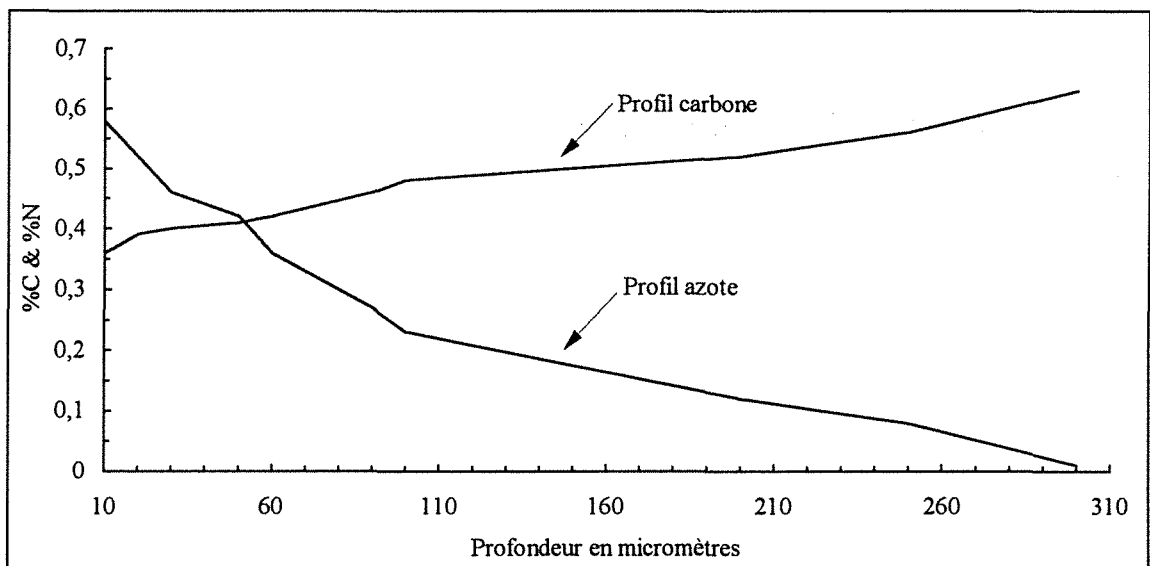


**Figure II-3** : Courbes thermogravimétriques relatives aux traitements de nitruration de l'acier XC 65

Les profils expérimentaux de diffusion en azote et en carbone sont tracés sur les **figures II-4** et **II-5** respectivement pour les débits en ammoniac de 5 et 10 cc/mn.



**Figure II-4** : Profils de diffusion en azote et en carbone de l'acier XC65 nitruré pendant 60 minutes avec un débit d'ammoniac de 5 cc/mn



**Figure II-5** : Profils de diffusion en azote et en carbone de l'acier XC65 nitruré pendant 60 minutes avec un débit d'ammoniac de 10 cc/mn

L'examen des profils de concentration en carbone montre qu'il y a eu décarburation superficielle au cours de ces traitements de nitruration. La décarburation est plus importante pour l'essai réalisé avec un débit en ammoniac de 10 cc/mn que pour celui réalisé avec un débit de 5 cc/mn. La décarburation s'étend sur une distance égale à la profondeur de pénétration de l'azote.

L'absorption et la diffusion de l'azote au cours du traitement de nitruration accroît l'activité du carbone dans les couches superficielles de l'acier. Il y a donc formation d'un gradient de l'activité thermodynamique en carbone bien que son profil initial de concentration soit homogène. Ce gradient s'étend sur toute la profondeur de pénétration de l'azote. Il est parallèle au profil de la concentration de ce dernier. Le carbone peut diffuser soit vers l'intérieur de la pièce (diffusion inhibée par le profil plat du carbone et par sa valeur élevée), soit vers la surface pour s'échapper en s'associant, à l'interface solide-gaz, avec un élément décarburant très actif. En premier nous avons pensé que l'hydrogène contenu dans le gaz vecteur était l'agent décarburant. Cependant pour des essais de cémentation à la même température, suivi de longues périodes de diffusion à débit propane nul dans un gaz vecteur similaire contenant 6 % d'hydrogène, nous n'avons pas constaté de phénomène de décarburation. L'hydrogène moléculaire à cette concentration n'est donc pas responsable de la décarburation. L'agent décarburant est l'hydrogène **atomique** adsorbé provenant de la dissociation directement sur la surface de l'éprouvette, durant le traitement de nitruration, de la molécule d'ammoniac qui se décompose selon la réaction suivante :

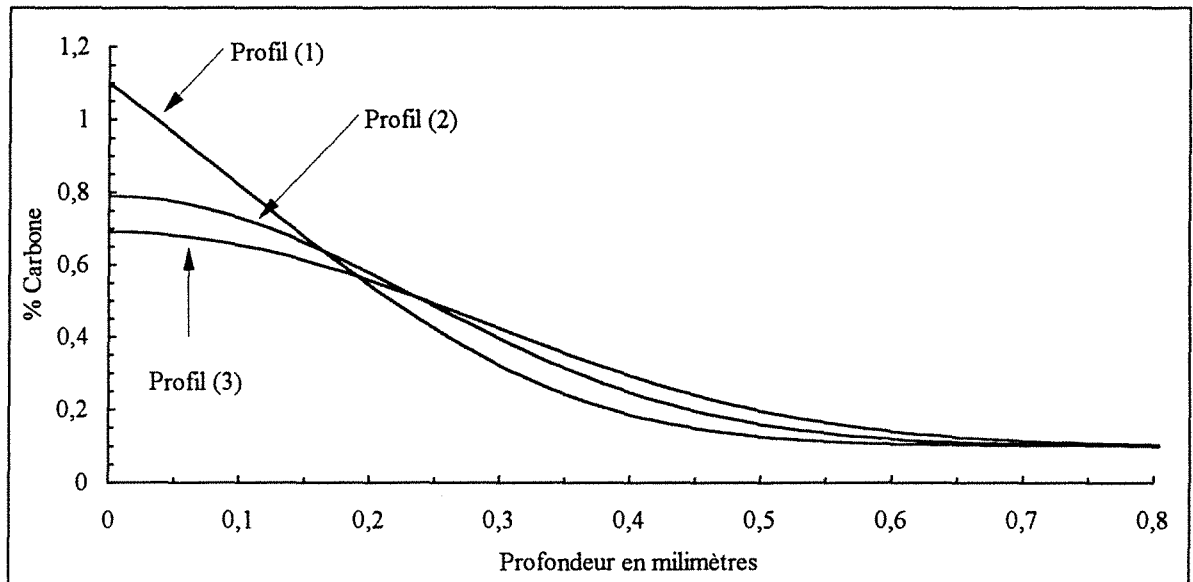


Bien que la quantité d'hydrogène atomique ainsi libéré soit faible, sa réactivité très élevée explique son pouvoir très décarburant. Le carbone est libéré soit sous forme d'un hydrocarbure  $\text{C}_x\text{H}_y$  ou de cyanure CHN [70].

### II.3.1.2 Influence du paramètre " gradient de concentration " : carbonituration de l'acier

XC10

Pour déterminer l'influence d'un gradient de concentration en carbone sur le phénomène de décarburation pendant l'enrichissement en azote, trois essais de carbonituration (cémentation suivi de nitruration) sur un acier de nuance XC10 (teneur nominale en carbone 0,10 % en poids) ont été réalisés. L'enrichissement en ammoniac (transfert de l'azote) se fait à différents moments pendant la phase de diffusion du carbone et par conséquent le profil du carbone, au début de l'enrichissement en azote, présente différentes allures. Les traitements sont réalisés à 870 °C avec un débit de gaz porteur de 500 cc/mn. L'allure des profils théoriques de concentration en carbone à l'instant de l'introduction de l'ammoniac pour les différents essais réalisés sont présentés sur la **figure II-6**. Ces profils sont calculés par la résolution numérique de la deuxième loi de Fick en utilisant le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite déterminé par Wells et al. [29]. La résolution est accomplie par la méthode des différences finies [74].



**Figure II-6 :** Comparaison des profils de diffusion en carbone calculés au début de la phase de nitruration.

Les cycles des essais sont :

*1 - Carbonituration de type longue (essai 1) :*

- enrichissement en carbone pendant 60 minutes à teneur superficielle constante (concentration superficielle en carbone  $C_s = 1,1$ ; limite de solubilité du carbone dans l'austénite à la température de traitement), suivi d'un enrichissement en azote pendant 50 minutes avec un débit d'ammoniac constant de 5 cc/mn. (courbe thermogravimétrique **figures II-7a**).

Pour cet essai le gradient de concentration en carbone au début de l'enrichissement en azote est élevé (courbe (1) de la **figure II-6**)

*2 - Essai de carbonituration de type intermédiaire (essai 2) :*

- enrichissement en carbone avec  $C_s = 1,1$  pendant 60 minutes,
- phase de diffusion du carbone de 20 minutes,
- enrichissement en azote pendant 30 minutes avec un débit d'ammoniac constant de 5 cc/mn.

(courbe thermogravimétrique **figures II-8a**)

### 3 - Essai de carbonitruration de type "flash" (essai 3) :

Le but de cet essai est d'obtenir une teneur superficielle en azote très élevée avec un gradient très fort sur les premières dizaines de micromètres sous la surface (courbe thermogravimétrique **figures II-9a**).

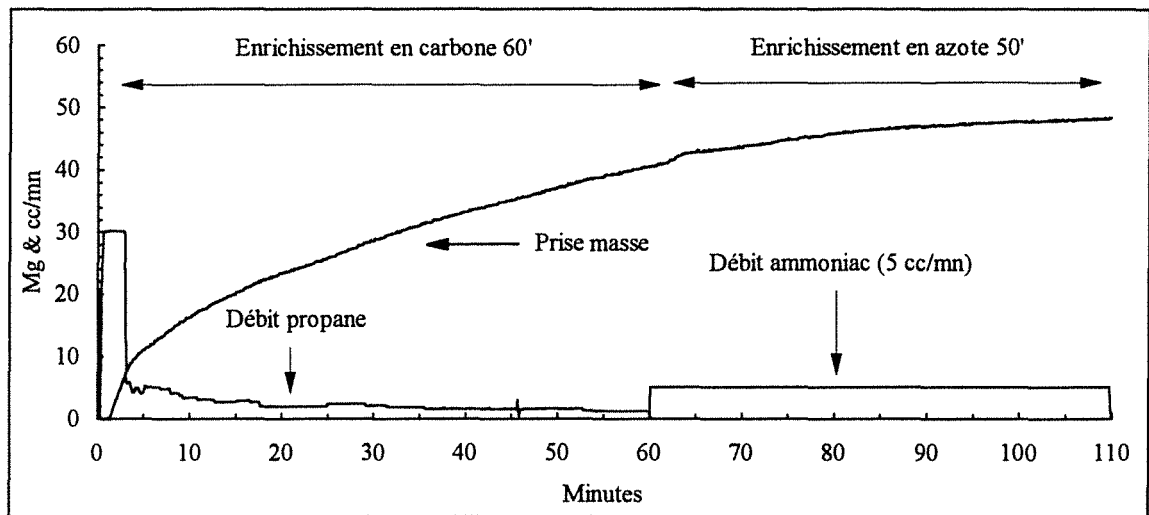
- enrichissement en carbone avec  $C_s = 1,1$  pendant 60 minutes,
- phase de diffusion du carbone de 40 minutes,
- enrichissement en azote pendant 10 minutes avec un débit d'ammoniac constant de 20 cc/mn.

Pour ces deux derniers essais (essais 2 et 3), et à la différence de l'essai 1, grâce à la diffusion du carbone après l'enrichissement en carbone et avant le début de l'enrichissement en azote, les profils de concentration en carbone sont 'plats', au moment de l'introduction de l'ammoniac, sur une profondeur de deux cents micromètres sous la surface (courbes (2) et (3) de la **figure II-6**).

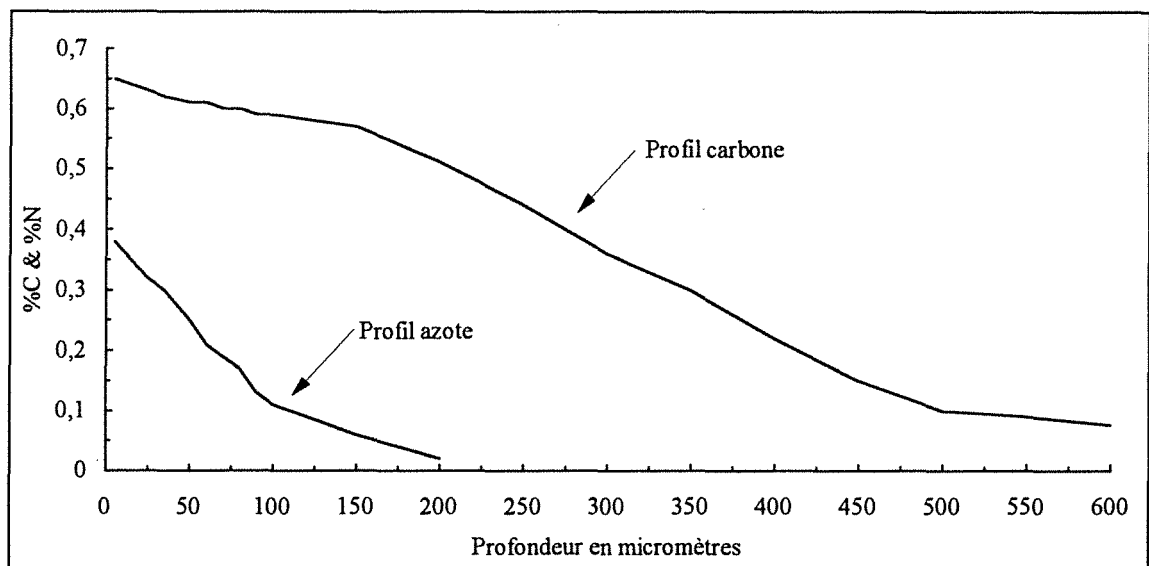
Tous ces essais sont interrompus par trempe immédiatement après la phase de nitruration.

Les profils de diffusion expérimentaux en carbone et en azote correspondants sont tracés respectivement sur les **figures II-7b**, **II-8b** et **II-9b**.

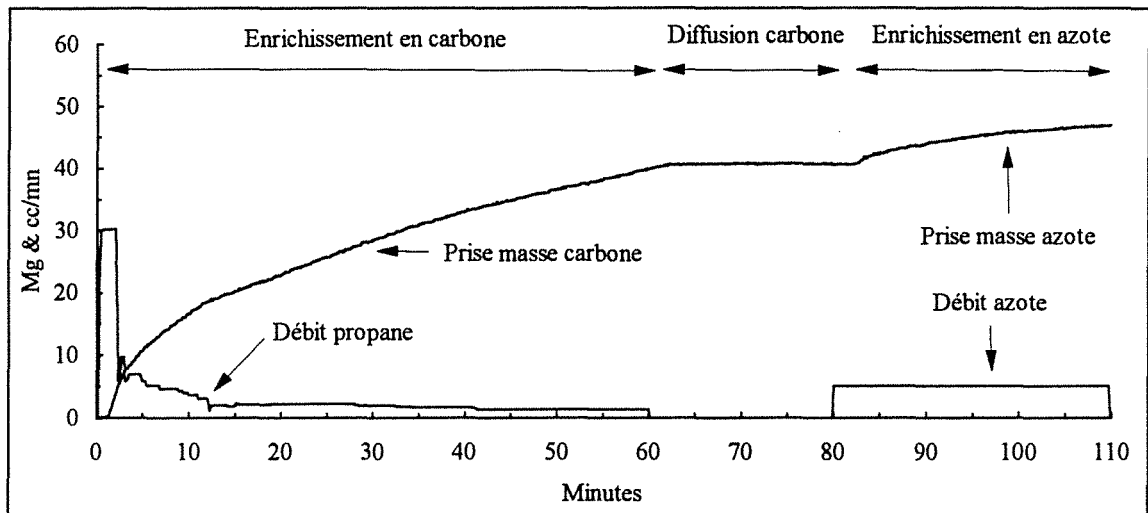




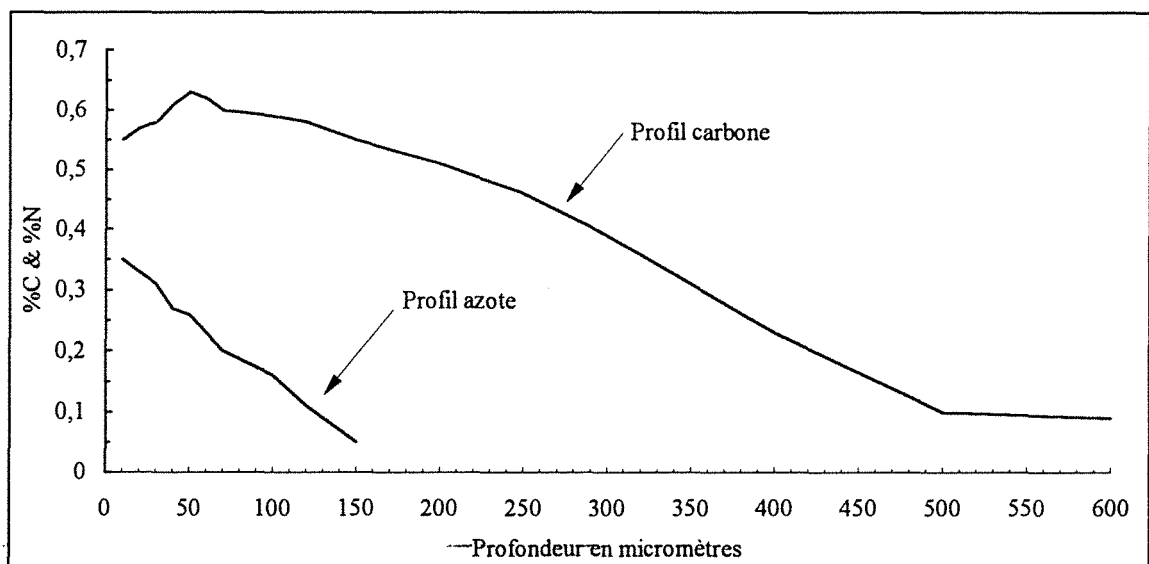
**Figure II-7a :** Traitement de carbonituration de type longue sur acier XC10 (essai 1)



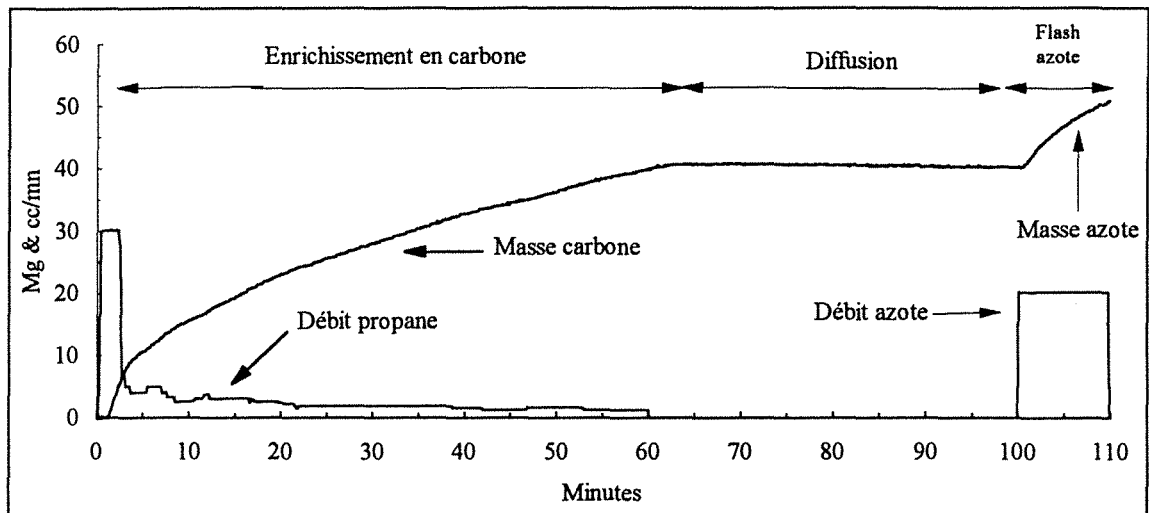
**Figures II-7b :** Profils de diffusion en carbone et en azote correspondant à l'essai de carbonituration de type longue (essai 1)



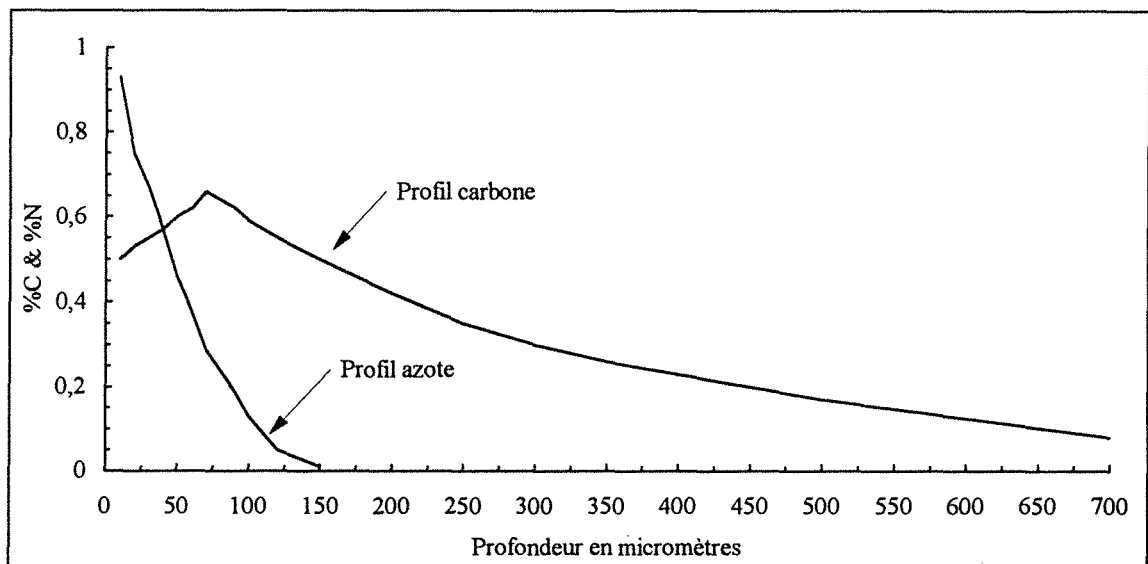
**Figures II-8a :** Traitement de carbonituration de type intermédiaire sur un acier XC10 (essai 2)



**Figures II-8b :** Profils de diffusion en carbone et en azote correspondant à l'essai de carbonituration de type intermédiaire (essai 2)



**Figures II-9a :** Traitement de carbonituration de type "Flash" sur un acier XC10 (essai 3)



**Figures II-9b :** Profils de diffusion en carbone et en azote correspondant à l'essai de carbonituration de type "Flash" (essai 3)

Le profil de diffusion en carbone ne présente pas de décarburation pour l'essai de type long (**figure II-7b**). Par contre il y a eu décarburation superficielle lors de l'essai de carbonituration de type intermédiaire (**figure II-8b**) et de type flash (**figure II-9b**). La décarburation est plus sévère pour ce dernier traitement (carbonituration flash). La présence de l'azote augmente l'activité thermodynamique du carbone dans l'austénite dans les trois cas. Cependant dans l'essai de carbonituration de type long (essai 1), l'allure très abrupte du profil de concentration en carbone au début de l'enrichissement en azote accroît le gradient de l'activité du carbone. Ce fort gradient de l'activité favorise la diffusion du carbone vers l'intérieur de la pièce. Son profil de diffusion ne présente donc pas de décarburation superficielle. Par contre les profils de concentration en carbone en sous couche pour les essais 2 et 3 (carbonituration intermédiaire et carbonituration flash) au début de l'enrichissement en azote sont similaires au profil de concentration en carbone de l'acier XC65, c'est-à-dire qu'ils sont élevés et plats. Le même mécanisme de décarburation que pour l'acier XC65 agit dans ces deux cas également.

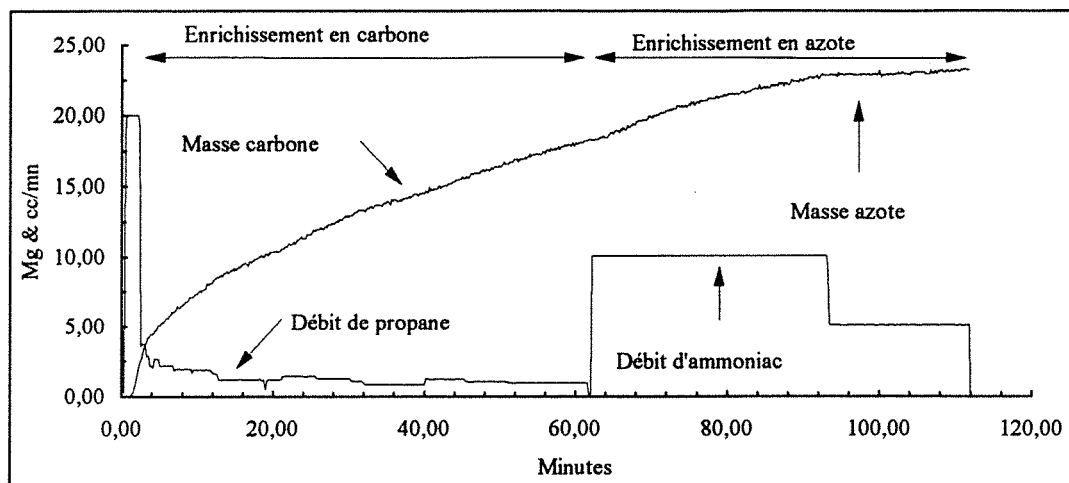
En comparant les temps d'enrichissement en azote pour les essais 1 et 2 (enrichissements réalisés avec un même débit d'ammoniac), nous constatons, malgré un temps d'enrichissement plus court pour l'essai 2, il y a eu décarburation pour cet essai et pas de décarburation pour l'essai 1. Nous remarquons également que dans le traitement de type 'flash' la décarburation est la plus sévère bien que l'enrichissement en azote n'est réalisé que sur une période de dix minutes. Le phénomène de décarburation est donc étroitement dépendant de l'allure du profil de concentration en carbone au début de l'enrichissement en azote et du débit d'ammoniac introduit dans le réacteur.

### II.3.2 Influence de la forme du profil carbone sur la cinétique de nitruration

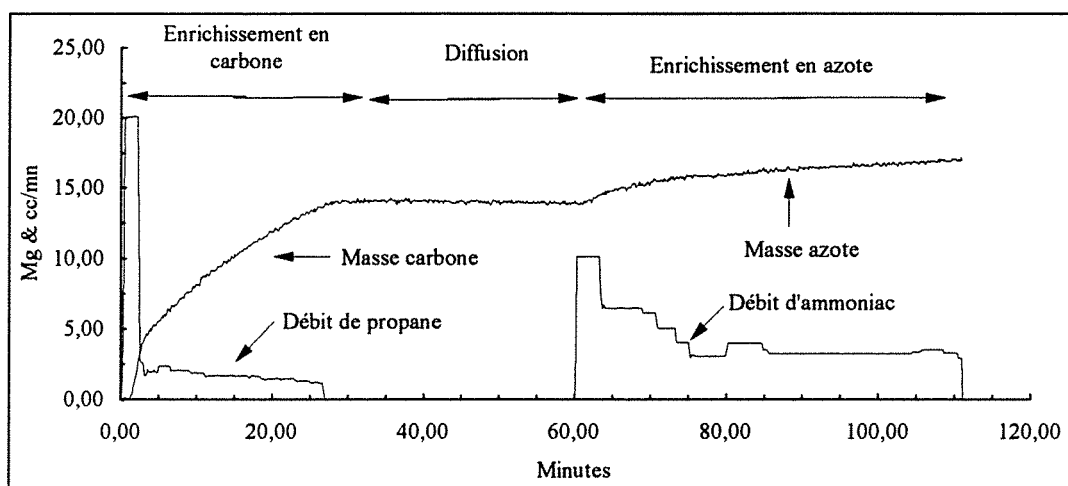
Nous déterminons à partir d'un exemple (aciers faiblement alliés) comment la présence du carbone du point de vue "**concentration**" et "**gradient de concentration**", c'est à dire l'allure du profil de concentration en carbone, modifie le processus de transfert de l'azote au cours de l'enrichissement en ammoniac.

Dans cet exemple, nous réalisons trois essais de carbonituration :

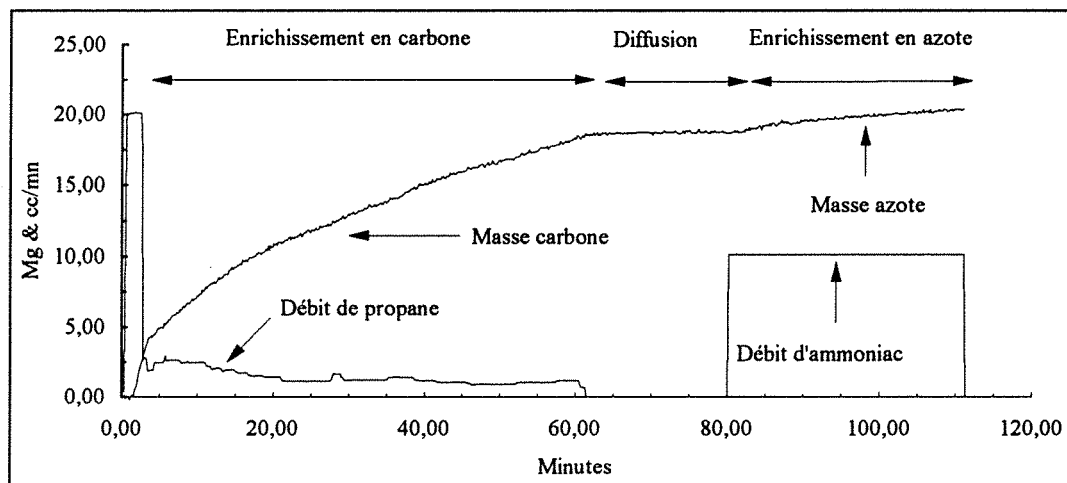
- le premier essai est un traitement de type carbonituration "longue" d'un acier de nuance 27CD4 (courbe thermogravimétrique **figure II-10a**),
- le second essai est un traitement de type carbonituration "intermédiaire" d'un acier 27CD4 (courbe thermogravimétrique **figure II-10b**),
- le troisième essai est un traitement de type carbonituration "intermédiaire" d'un acier 27MC5 (courbe thermogravimétrique **figure II-10c**).



**Figure II-10a** : Traitement de carbonituration de type "longue" d'un acier 27CD4 à 870°C (essai 1)



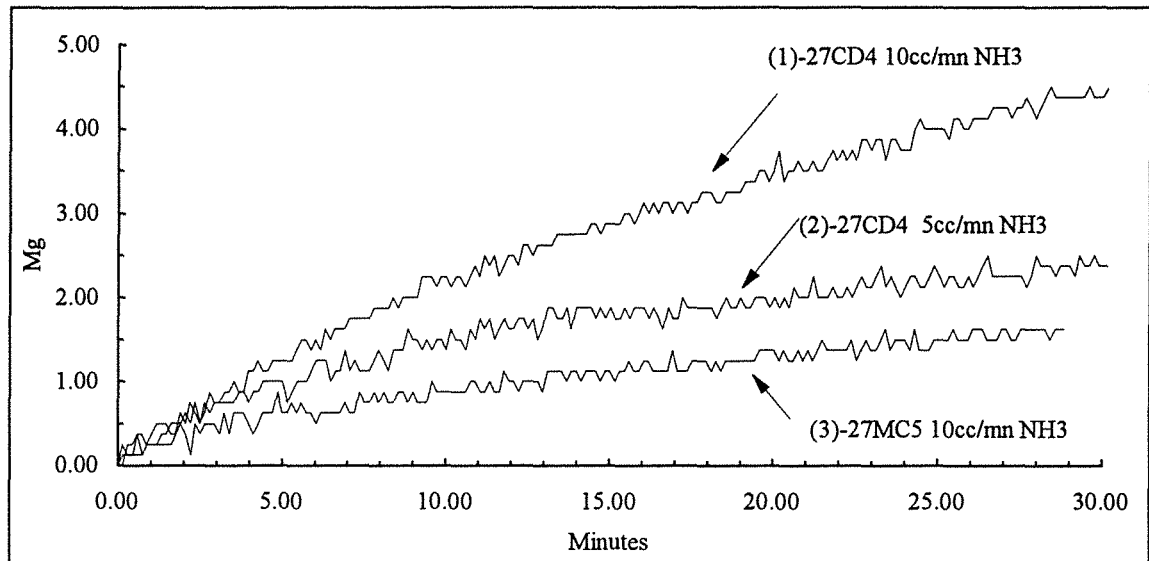
**Figure II-10b** : Traitement de carbonituration de type "intermédiaire" sur un acier 27CD4 à 870°C (essai 2).



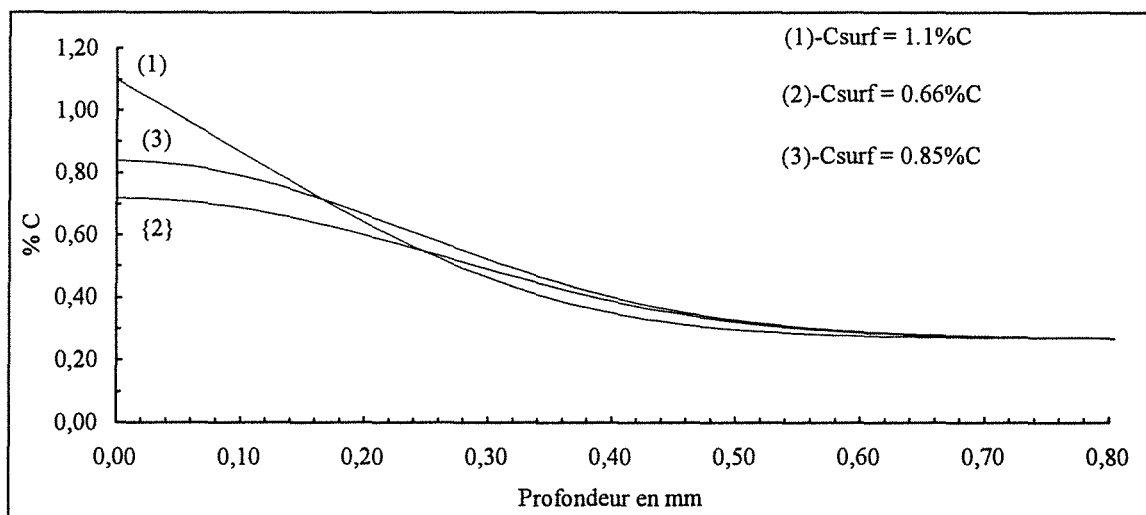
**Figure II-10c** : Traitement de carbonituration de type "intermédiaire" sur un acier 27MC5 à 870°C (essai 3).

La comparaison des phases de nitruration après cémentation (**figure II-11**) montre que la prise de masse en azote est par ordre décroissant : essai 1, essai 2 et essai 3.

Ceci s'explique par l'allure des profils carbone calculés au début de la période de nitruration (**figure II-12**) :



**Figure II-11** : Comparaison des phases de nitruration après cémentation des aciers 27CD4 et 27MC5



**Figure II-12** : Comparaison des profils de diffusion en carbone calculés au début de la phase de nitruration sur 27CD4 et 27MC5

- pour l'essai 1, il existe un gradient de concentration en carbone dans les couches superficielles de l'acier (courbe 1, **figure II-12**). Le gradient de concentration en carbone

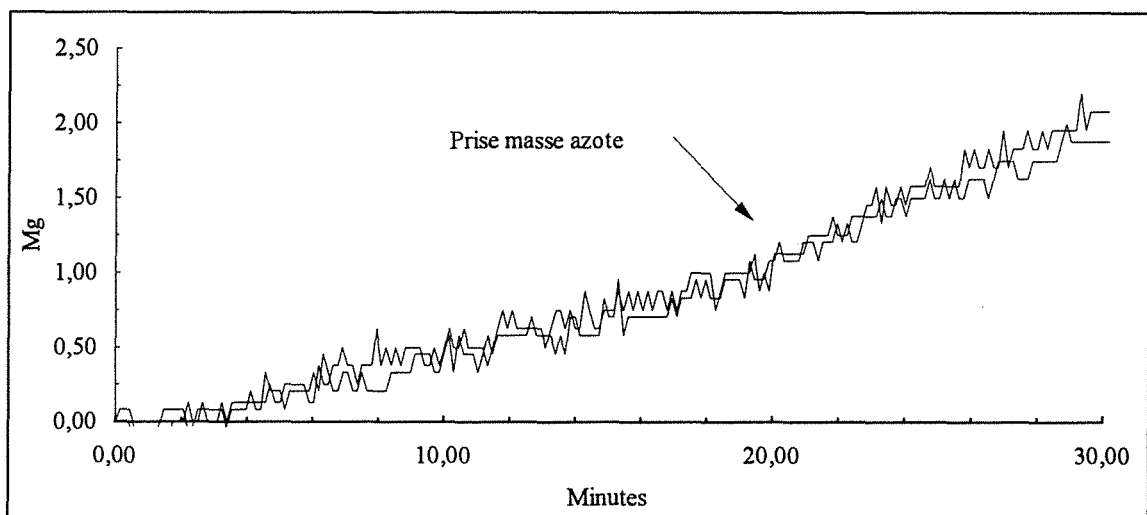
favorise sa diffusion. La prise de masse en azote est donc plus importante. Pour les essais 2 et 3 (respectivement courbes 2 et 3), le profil de concentration en carbone étant "plat", le même accroissement de l'activité de l'azote est plus faible.

- pour l'essai 2, la teneur en carbone superficielle (0,70 %) étant plus faible que la teneur en carbone de l'essai 3 (0,85%) (cependant les deux profils de concentration en carbone ont la même allure : teneur en carbone constante sur les 200 premiers micromètres), la prise de masse en azote de l'essai 2 est supérieure à celle de l'essai 3 alors que le débit d'ammoniac est plus important pour l'essai 3 que pour l'essai 2. Le carbone qui augmente l'activité thermodynamique de l'azote dans l'austénite défavorise donc sa dissolution. Plus la teneur en carbone de l'austénite est élevée moins d'azote peut être dissous.

*Remarque :*

Pour les deux essais de carbonituration de type intermédiaire sur les aciers 27CD4 et 27MC5 nous n'avons pas, à la différence de la nuance XC10, constaté de phénomène de décarburation. Le manganèse et le chrome, éléments carburigènes, abaissent l'activité du carbone et s'opposent à l'action de l'azote. Les courbes thermogravimétriques relatives aux phases de nitruration représentent donc les prises de masse réelle en azote.

Les essais 1 et 3 sont réalisés sur des aciers de nuances différentes, respectivement 27CD4 et 27MC5. Pour lever toute ambiguïté liée aux éléments d'alliages, nous avons réalisé le même traitement de nitruration sur les nuances 27CD4 et 27MC5 (courbes thermogravimétriques **figure II-13**). Nous constatons que pour ces deux aciers l'enrichissement en azote est identique.



**Figure II-13 :** Comparaison des cinétiques de nitruration d'un acier de nuance 27CD4 et d'un acier de nuance 27MC5

### II.3.3 Influence de l'azote sur la diffusion du carbone

Pour déterminer si l'azote favorise de façon significative la diffusion du carbone dans l'austénite, nous réalisons des essais de cémentation (enrichissement en carbone à débit propane variable suivi de périodes de diffusion à débit propane nul) et des essais de carbonituration (l'enrichissement en azote est réalisé durant la diffusion du carbone) accomplis dans les mêmes conditions opératoires de temps et de température. Le but de ces essais est de déterminer s'il existe une différence entre les profondeurs de pénétration du carbone obtenues durant les essais de cémentation et les essais de carbonituration. Nous rappelons que ces essais sont réalisés à 870°C.

- *Essais de cémentation :*

essai 1a

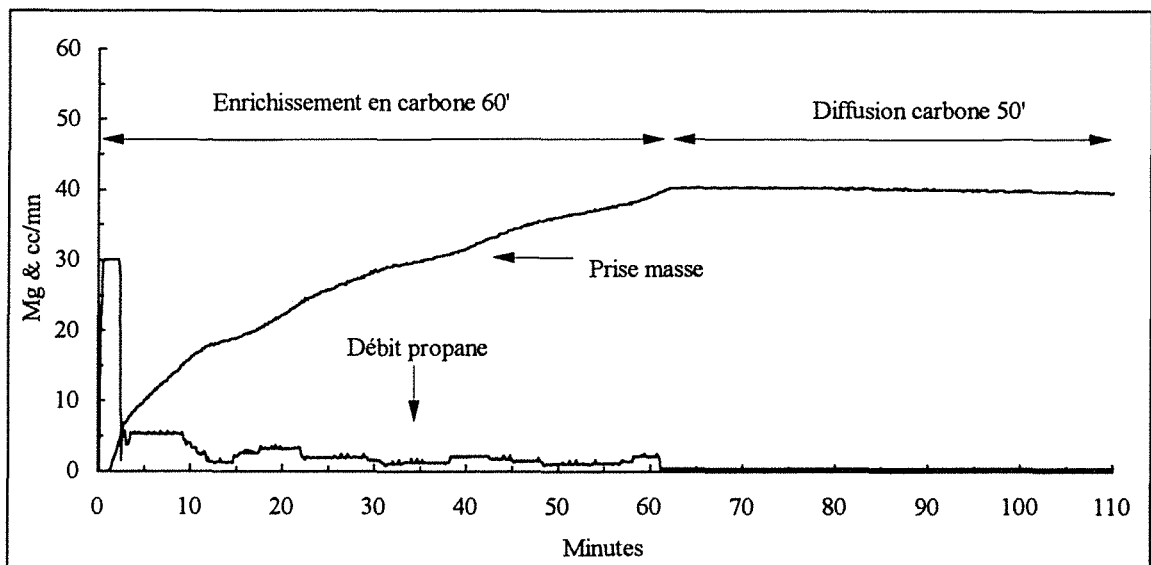
- enrichissement en carbone pendant 60 minutes à teneur superficielle en carbone constante ( $C_s = 1,1$ ), suivi d'une période de diffusion de 50 minutes.

La durée totale du traitement est de 110 minutes (**figure II-14**).

essai 2a

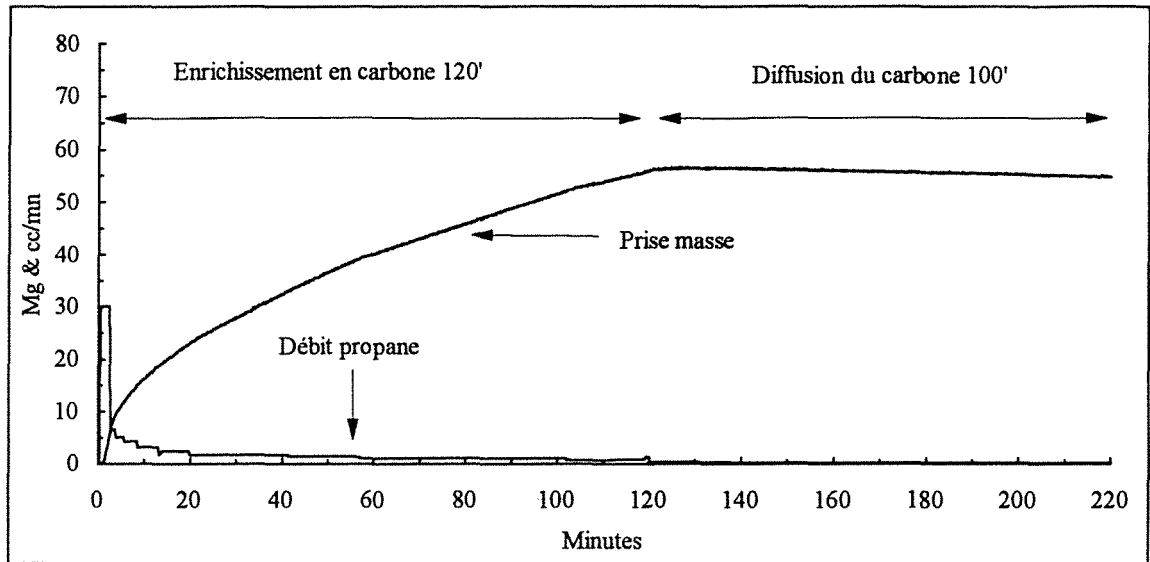
- enrichissement en carbone pendant 120 minutes avec  $C_s = 1,1$  (teneur superficielle en carbone constante), suivi d'une période de diffusion de 100 minutes. La durée totale du traitement est de 220 minutes (**figure II-15**).

Les profils de diffusion expérimentaux en carbone obtenus lors de ces traitements de cémentation sont tracés sur la **figure II-16**.

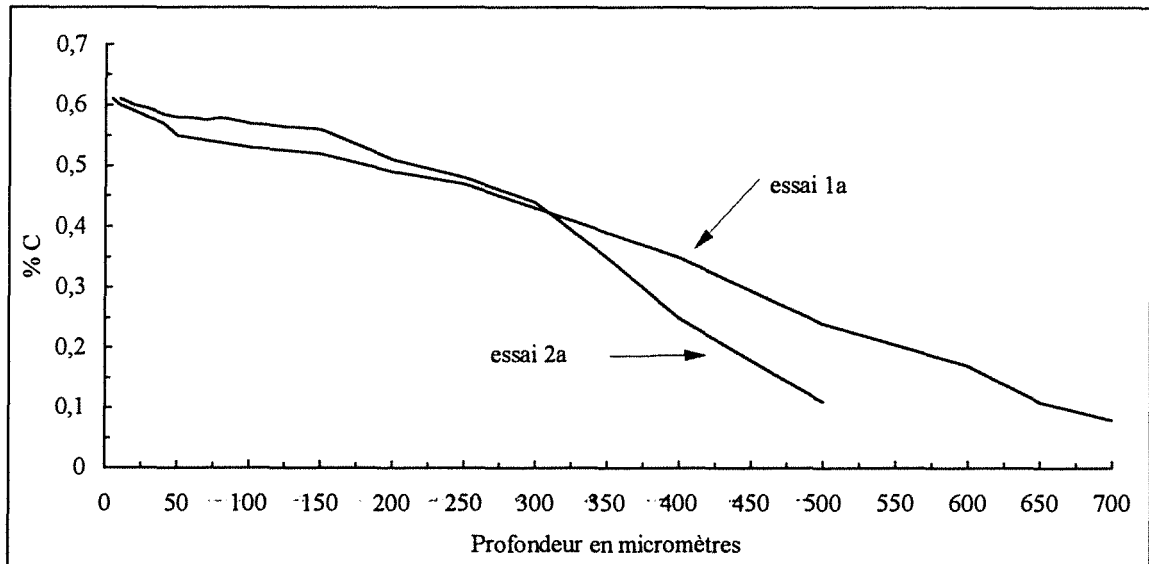


**Figure II-14** : Traitement de cémentation de 110 minutes d'un acier de nuance XC 10 à 870°C (essai 1a).





**Figure II-15 :** Traitement de cémentation de 220 minutes d'un acier de nuance XC 10 à 870°C (essai 2a).



**Figure II-16 :** Profils de diffusion expérimentaux du carbone relatifs aux traitements de cémentation sur acier XC10.

Les traitements de carbonituration correspondants, où l'enrichissement en azote est réalisé pendant la phase de diffusion du carbone, sont :

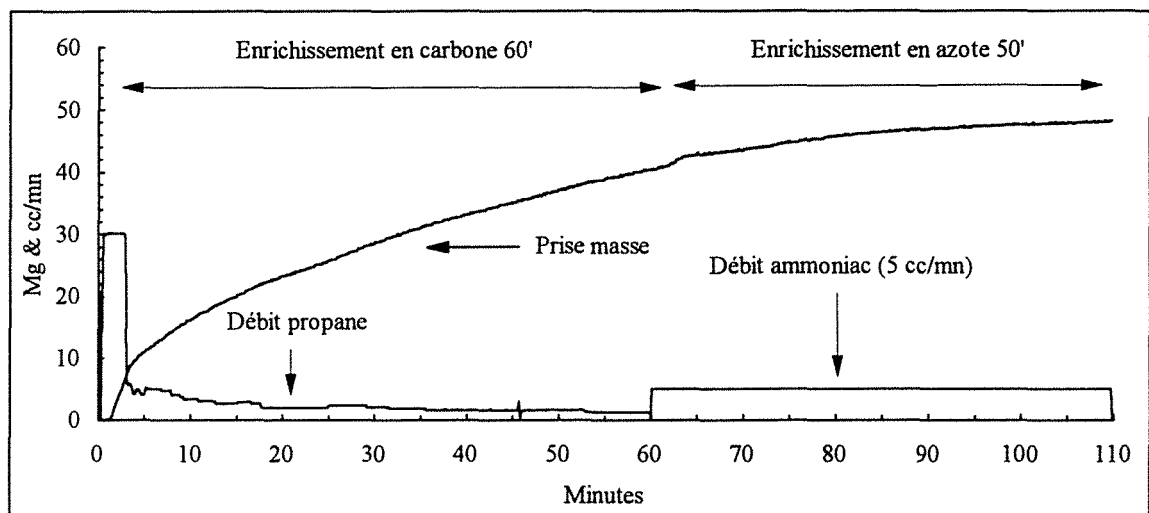
essai 1b

- enrichissement en carbone pendant 60 minutes avec  $C_s = 1,1$ , suivi d'un enrichissement en azote de 50 minutes à débit ammoniac constant de 5 cc/mn.

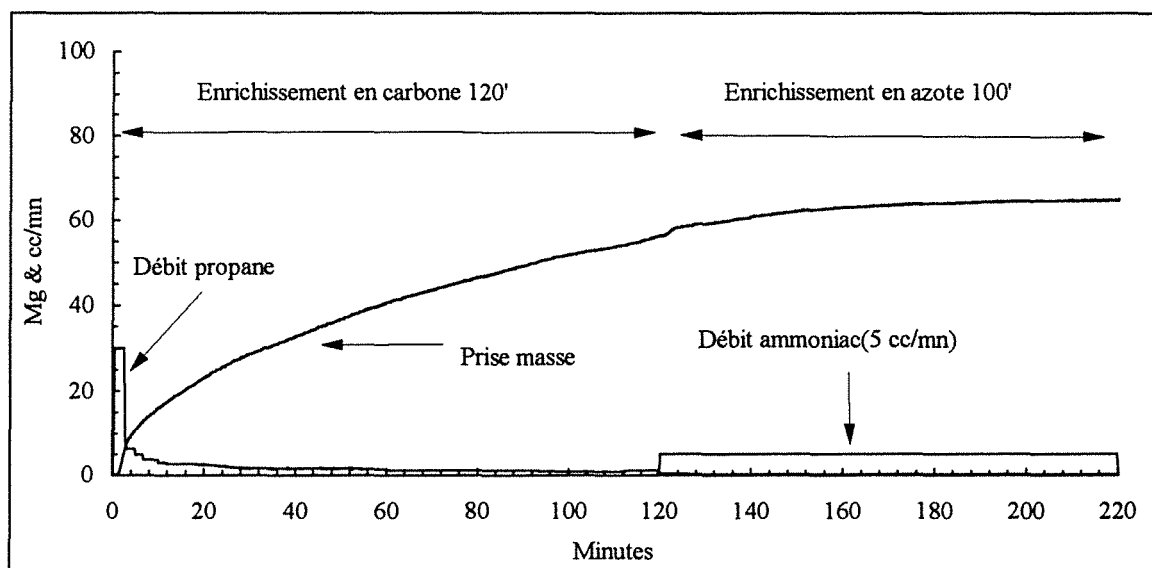
essai 2b

- enrichissement en carbone pendant 120 minutes avec  $C_s = 1,1$ , suivi d'un enrichissement en azote de 100 minutes à débit ammoniac constant de 5 cc/mn.

Les courbes thermogravimétriques relatives à ces deux traitements sont tracées respectivement sur les **figures II-17a** et **II-18a**.

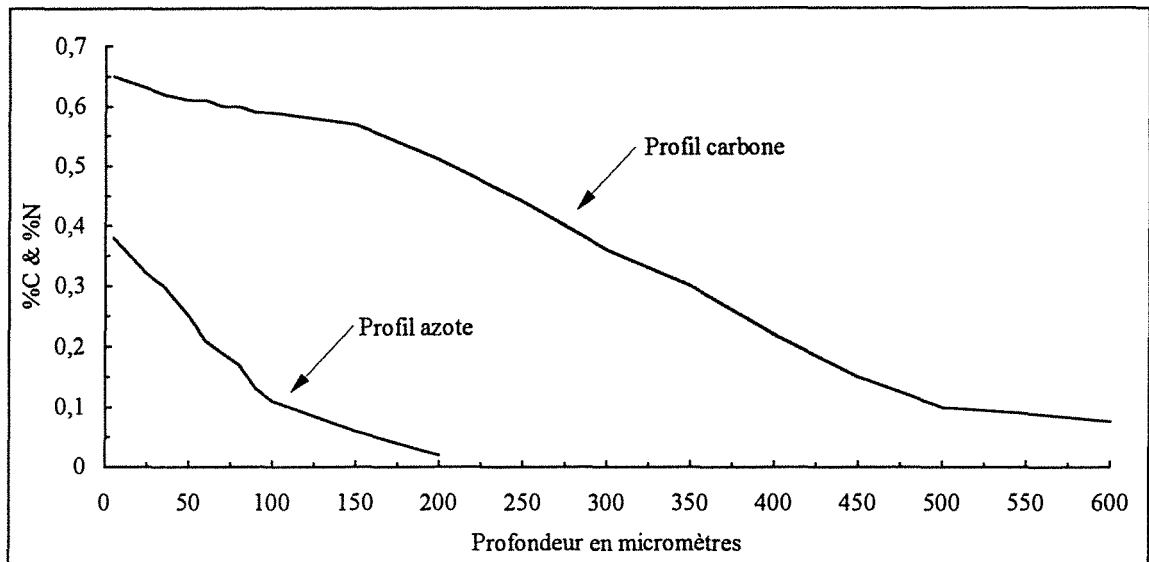


**Figure II-17a** : Traitement de carbonituration de 110 minutes d'un acier de nuance XC 10 à 870°C (essai 1b).

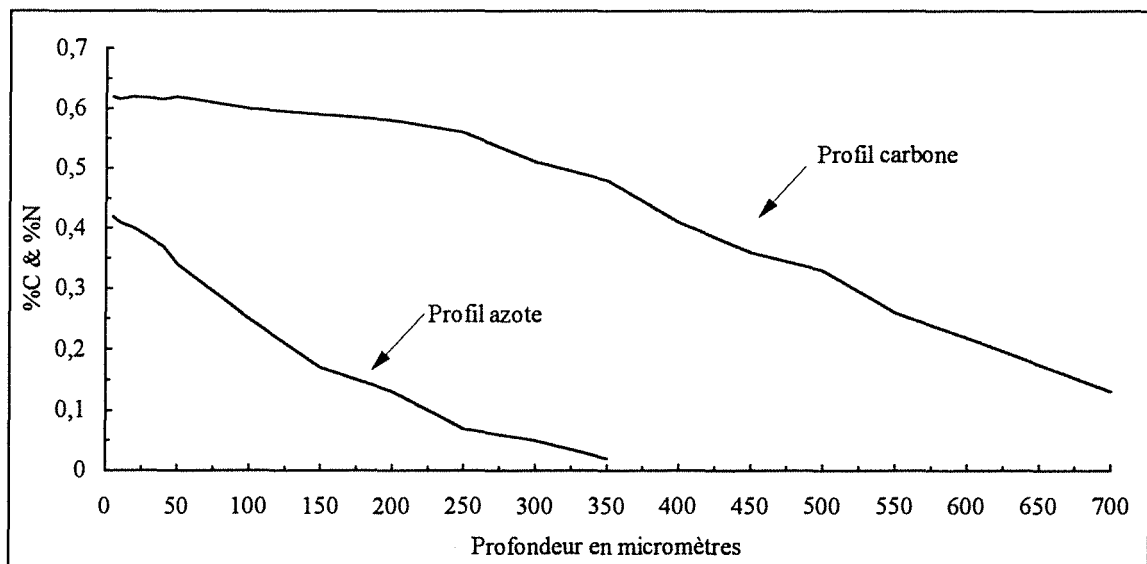


**Figure II-18a** : Traitement de carbonituration de 220 minutes d'un acier de nuance XC 10 à 870°C (essai 2b).

Les profils de diffusion expérimentaux en carbone et en azote relative à ces deux essais sont tracés sur les **figures II-17b** et **II-18b**.

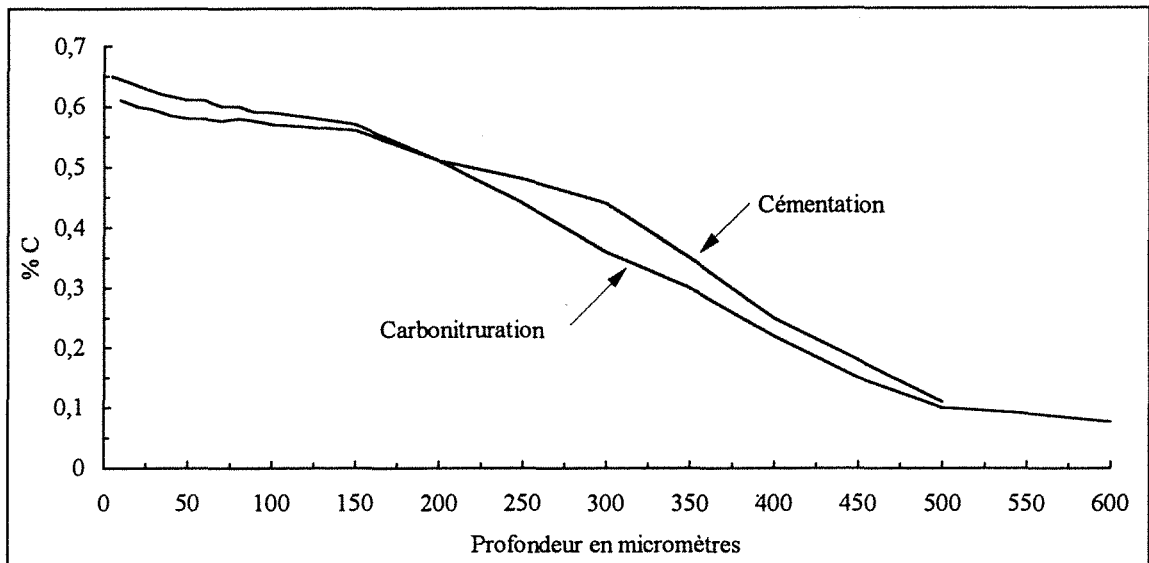


**Figure II-17b** : Profils expérimentaux de diffusion en carbone et en azote d'un acier XC10 après un traitement de carbonituration de type longue de 110 minutes( essais 1b).

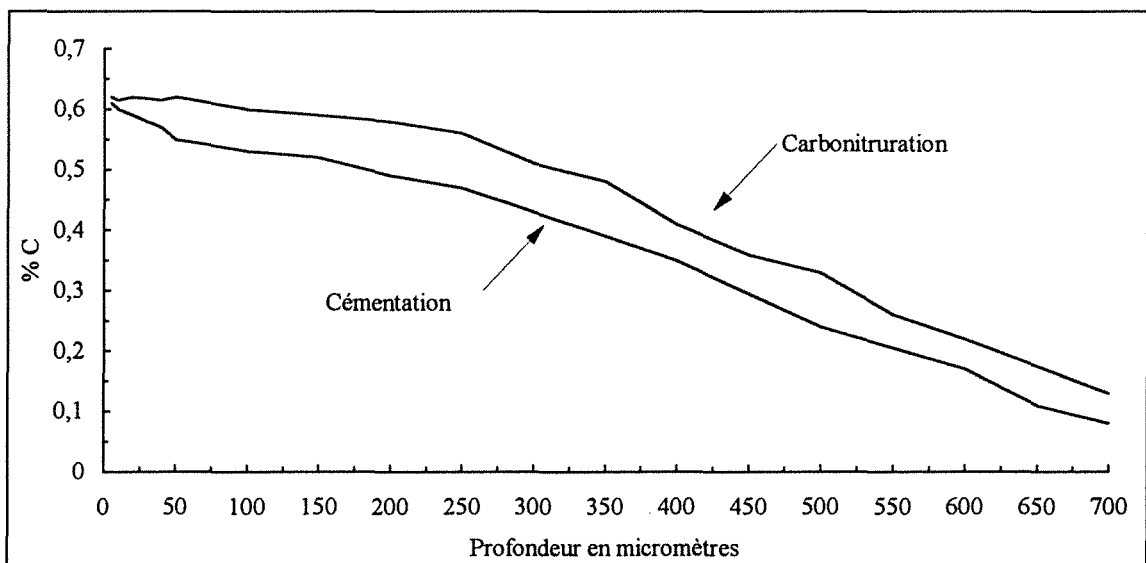


**Figure II-18b** : Profils expérimentaux de diffusion en carbone et en azote d'un acier XC10 après un traitement de carbonituration de type longue de 220 minutes( essais 2b).

La superposition des profils de diffusion expérimentaux en carbone obtenus durant les traitements de **cémentation** et de **carbonituration** correspondants sont présentées sur les **figures II-19** et **II-20**.



**Figures II-19:** Comparaison des profils expérimentaux de diffusion en carbone obtenus lors des traitements de cémentation et de carbonituration de 110 minutes (essais 1a et 1b).



**Figures II-20 :** Comparaison des profils expérimentaux de diffusion en carbone obtenus lors des traitements de cémentation et de carbonituration de 220 minutes (essais 2a et 2b).

Les profondeurs de pénétration du carbone sont pratiquement égales pour les deux essais de cémentation et carbonituration (essais courts de 110 minutes **figure II-19**). Par contre, il y a une très légère amélioration dans la pénétration du carbone pour le traitement de carbonituration de 220 minutes comparativement au traitement de cémentation correspondant (**figure II-20**). Les teneurs superficielles en azote obtenues lors des deux traitements de carbonituration sont similaires (0,4%). La différence réside dans le temps de traitement qui est deux fois plus long pour l'essai 2b. Cette faible amélioration de la diffusion du carbone est due à aux atomes d'azote. C'est à dire, même si l'influence de l'azote sur le coefficient de diffusion du carbone est inférieur à l'action du carbone sur lui même, la présence des atomes d'azote agit sur la diffusion du carbone car  $\frac{\delta D_C^{\gamma}}{\delta \gamma_N}$  est positif. Cependant pour que cette action soit perceptible il faut augmenter le temps de traitement et surtout accroître la concentration en azote.

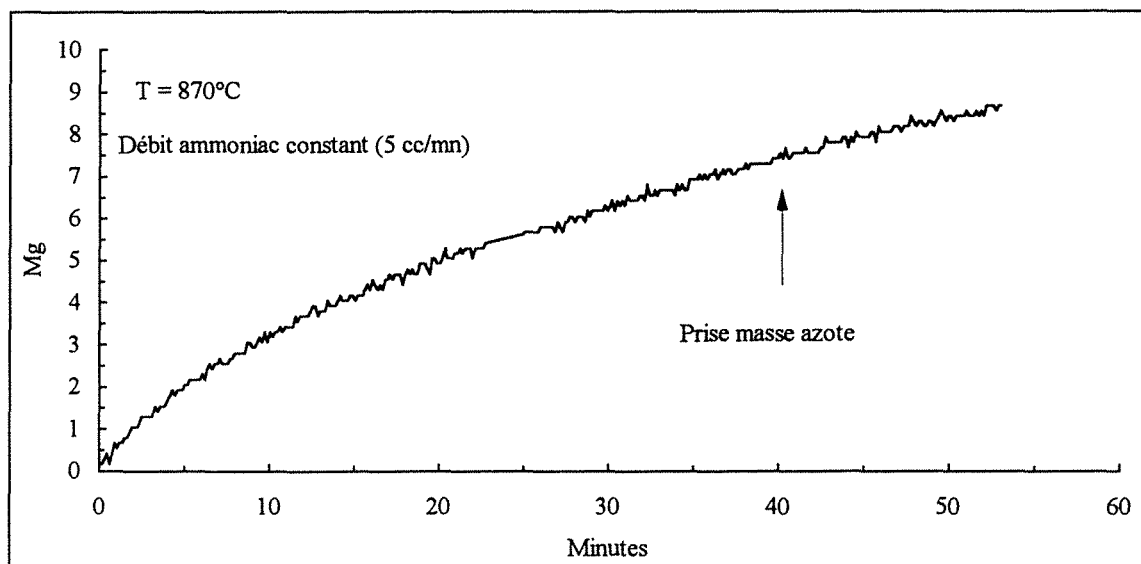
**Dans les traitements thermo-chimiques de carbonituration**, où la teneur superficielle en azote visée est faible, souvent inférieure à 0,5 %, **la présence de l'azote n'influe pas de façon sensible sur la diffusion du carbone.**

### II.3.4 Influence du carbone sur la diffusion de l'azote

Afin de préciser l'action du carbone sur la diffusion de l'azote dans l'austénite nous comparons les profils de diffusion en azote obtenus lors des traitements de nitruration et de carbonituration (nitruration précédée par une phase de cémentation), réalisés dans les mêmes conditions opératoires de température et de débit d'ammoniac, sur un acier de nuance XC10. Les traitements sont réalisés à 870°C avec un débit de gaz vecteur (azote hydrogénée) de 500cc/mn :

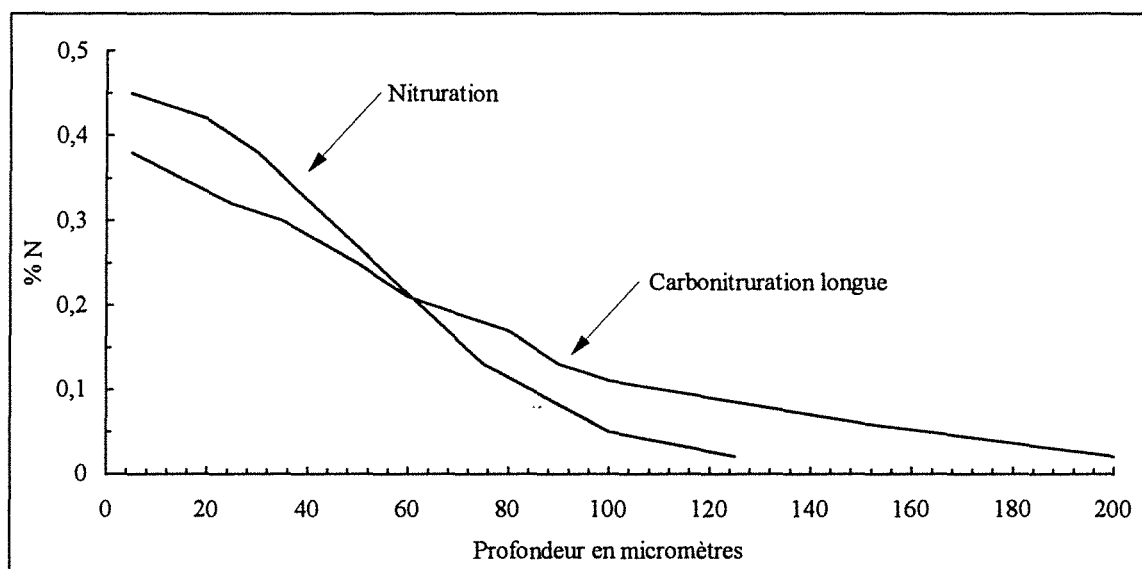
- traitement de nitruration avec un débit d'ammoniac de 5 cc/mn pendant 50 minutes.  
(courbe thermogravimétrique **figure II-21**)
- traitement de carbonituration de type longue : enrichissement en azote pendant 50 minutes avec un débit d'ammoniac de 5cc/mn immédiatement après la phase de cémentation (courbe thermogravimétrique **figure II-7a**). Les profils de diffusion expérimentaux en carbone et en azote sont tracés sur la **figure II-7b**.
- traitement de carbonituration de type intermédiaire : enrichissement en azote pendant 30 minutes après une phase d'enrichissement en carbone de 60 minutes et 20 minutes de diffusion en utilisant un débit ammoniac également de 5 cc/mn (courbe

thermogravimétrique **figure II-8a**). Les profils de diffusion expérimentaux en carbone et en azote sont présentés sur la **figure II-8b**.

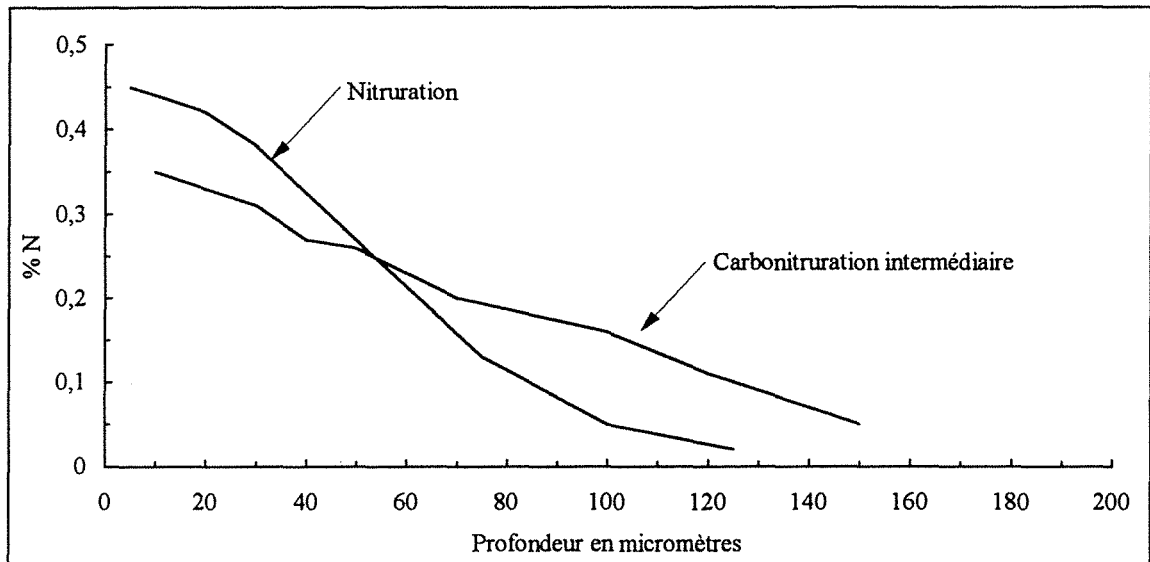


**Figure II-21** : Nitruration à 870°C d'un acier de nuance XC 10 à débit ammoniac constant (5 cc/mn).

Les comparaisons entre les profils de diffusion expérimentaux en azote obtenus lors du traitement de nitruration et les traitement de carbonituration sont présentées sur les **figures II-22** et **II-23**.



**Figure II-22** : Comparaison des profils de diffusion expérimentaux en azote obtenus après un traitement de nitruration et un traitement de carbonituration de type longue d'un acier XC10



**Figure II-23** : Comparaison des profils de diffusion expérimentaux en azote obtenus après un traitement de nituration et un traitement de carbonituration de type intermédiaire d'un acier XC10.

La profondeur de pénétration de l'azote est nettement plus importante pour les essais de carbonituration que pour le traitement de nituration seule. Même pour le traitement de carbonituration intermédiaire (**figure II-23**), où l'enrichissement en azote est réalisé pendant un temps plus court que pour la nituration (30 minutes au lieu de 50 minutes), la profondeur de diffusion de l'azote est supérieure. Ce résultat est en accord avec les prédictions déduites à partir des comparaisons faites entre les coefficients d'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite. Le coefficient d'auto-interaction de l'azote  $\varepsilon_N^N$  est sensiblement égal au coefficient d'interaction entre l'azote et le carbone  $\varepsilon_C^N$ . La diffusion de l'azote est alors favorisée par la présence d'une teneur en interstitiels (carbone + azote) élevée.

Le carbone a donc une influence très nette sur le comportement de l'azote dans l'austénite. Il améliore d'une façon très significative sa diffusion : résultats corroborés par des simulations numériques présentées dans le paragraphe suivant.

### II.3.5 Simulation numérique de la diffusion du carbone et de l'azote dans le ternaire Fe-C-N et dans les binaires Fe-C et Fe-N

Nous rappelons l'expression du coefficient de diffusion d'un atome interstitiel  $i$ , obtenue par Azimow [68] :

$$D_i^\gamma = A_i \left( -\frac{\Delta G_i^\circ}{RT} + K_i \cdot c_i \right) \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right)$$

Les paramètres qui entrent dans l'expression du coefficient de diffusion ( $A$ ,  $\Delta G^\circ$  et  $K$ ) relativement au carbone et à l'azote dans  $Fe_\gamma$ -C-N ont été optimisés par Slycke [70] (**annexe ii - 1**). Les coefficients d'activités du carbone et de l'azote dans l'austénite sont calculés par le modèle d'exclusion géométrique. En introduisant ces coefficients de diffusion du carbone et de l'azote ainsi calculés dans la deuxième loi de Fick, nous obtenons deux équations analytiques qui représentent la diffusion du carbone et de l'azote, dans le système ternaire  $Fe_\gamma$ -C-N. Ces équations ne sont pas indépendantes, mais couplées par l'intermédiaire des coefficients de diffusion, qui eux-mêmes dépendent des concentrations, en carbone et en azote. La résolution numérique de ces équations couplées permet de calculer l'évolution au cours du temps, des profils de diffusion en carbone et en azote. La méthode numérique utilisée est la méthode dite "implicite". L'outil de calcul a été développé par Dulcy [74]. La **Figure II-24** présente deux simulations, dont l'objectif est de montrer, comment les profils de diffusion, calculés dans le ternaire Fe-C-N, sont modifiés par rapport à ceux calculés dans les systèmes binaires Fe-C et Fe-N.

- Simulation 1 :

Cette simulation représente un traitement réalisé pendant 120 minutes, au cours duquel nous imposons des concentrations superficielles en azote et en carbone constantes, respectivement de 0,4 % et 1,1 %.

- Simulation 2 :

Dans cette simulation (identique à la simulation décrite ci-dessus), l'enrichissement en azote est fait avec une concentration constante ( $N_s = 0,8\%$ ).

Afin de faciliter la lecture nous rappelons la légende utilisée dans la **Figure II-24** :

Cb : Courbe en carbone dans le système binaire Fe-C

C1t : Simulation1, Courbe en carbone dans le système ternaire Fe-C-N

C2t : Simulation2, Courbe en carbone dans le ternaire Fe-C-N

N1b : Simulation1, Courbe en azote dans le système binaire Fe-N

N1t : Simulation1, Courbe en azote dans le système ternaire Fe-C-N



N2b : Simulation2, Courbe en azote dans le système binaire Fe-N

N2t : Simulation2, Courbe en azote dans le système ternaire Fe-C-N

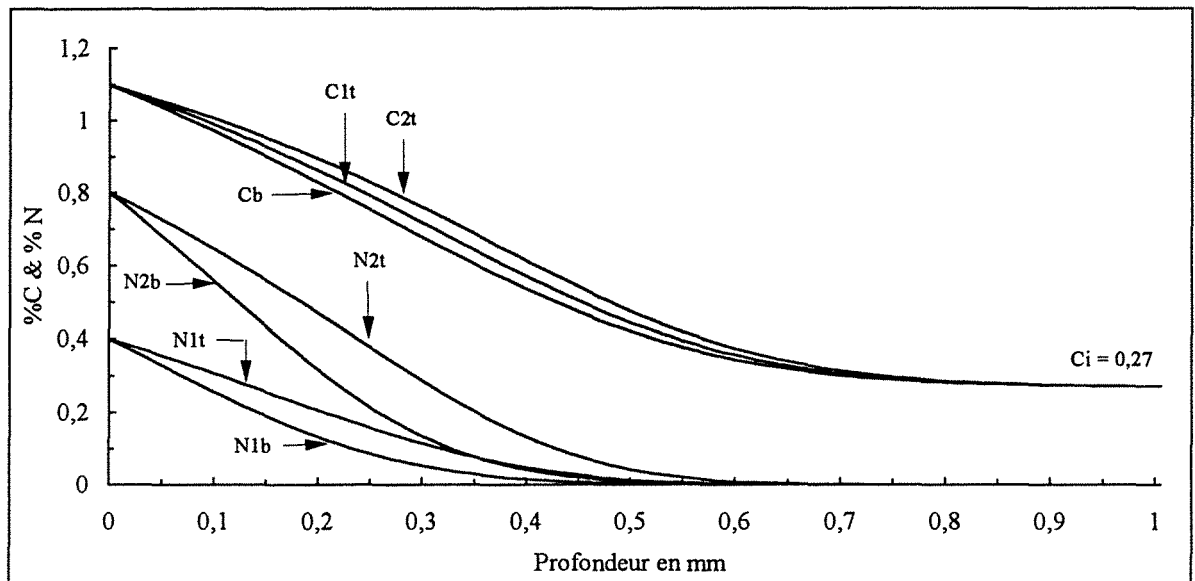


Figure II-24 : Simulation des profils azote et carbone à 870° C

La comparaison des courbes Cb:C1t et Cb:C2t montre que la diffusion du carbone n'est favorisée que d'une manière très faible par la présence de l'azote. Par contre l'influence du carbone sur la diffusion de l'azote est nettement plus marquée. Ces simulations corroborent les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

## II. 6 Conclusion

A partir d'une étude thermodynamique basée sur les modèles de solutions solides d'insertion et de données bibliographiques, nous avons décrit la nature de l'interaction des atomes de carbone et de l'azote dans le système ternaire Fe-C-N en phase austénitique à l'aide des coefficients de Wagner. Les valeurs des coefficients d'interaction sont telles que :

$$\left( \varepsilon_C^N \approx \varepsilon_N^C \right) < \varepsilon_C^C$$

Cette relation implique une augmentation de l'activité thermodynamique de chacun des atomes interstitiels par l'autre atome et une activation de sa diffusion. Ces prédictions théoriques sont confirmées par nos résultats expérimentaux basés sur l'étude

thermogravimétrique des traitements de cémentation, de nitruration et de carbonituration et par les mesures des profils de diffusion en carbone et en azote.

L'augmentation mutuelle de l'activité thermodynamique se manifeste par un phénomène de décarburation superficielle durant l'enrichissement en azote lorsque le profil en carbone établi est 'plat' c'est-à-dire s'il ne présente pas de gradient de concentration. Le phénomène de décarburation est bien dû à l'augmentation de l'activité du carbone par l'azote car au cours d'essais de nitruration sur des nuances d'acier alliées contenant du chrome - élément qui abaisse l'activité du carbone dans le fer - nous n'avons pas observé de phénomène de décarburation, quel que soit le débit d'ammoniac utilisé. Le chrome a tendance à atténuer l'augmentation de l'activité du carbone provoquée par l'azote. L'agent décarburant est l'hydrogène atomique, adsorbé sur la pièce, provenant de la dissociation de l'ammoniac.

L'augmentation du coefficient de diffusion du carbone par l'azote est très faible. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où le coefficient d'interaction  $\varepsilon_C^N$  entre l'azote et le carbone dans l'austénite est nettement inférieur au coefficient d'auto-interaction du carbone  $\varepsilon_C^C$ . Par conséquent l'influence de l'azote sur la diffusion du carbone est inférieure à l'influence du carbone sur lui même. Pour que l'action de l'azote sur la diffusion du carbone soit perceptible il faut augmenter le temps de traitement et surtout accroître la concentration en azote. Cela est confirmé par les résultats obtenus en carbonituration ionique (**figure II-1**) et par la simulation numérique.

Dans les traitements de carbonituration conventionnelle, la plus grande profondeur de pénétration du carbone constatée, comparativement aux traitements de cémentation, est due à l'élimination de l'oxygène adsorbé à l'interface gaz-solide par l'hydrogène provenant de la décomposition de l'ammoniac. La résistance de transfert du carbone à l'interface gaz-solide est ainsi réduite.

Dans les traitements thermochimiques de carbonituration, où les teneurs superficielles en azote visées sont faibles, souvent inférieures à 0,5 %, la présence de l'azote n'influe donc pas de façon sensible sur la diffusion du carbone.

Le coefficient d'auto-interaction de l'azote  $\varepsilon_N^N$  est sensiblement égal au coefficient d'interaction entre l'azote et le carbone  $\varepsilon_C^N$ . La diffusion de l'azote est alors favorisée par la présence d'une teneur en interstitiels (carbone + azote) élevée.



## CHAPITRE III

### ASPECTS METALLURGIQUES

#### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons examiner quelques aspects métallurgiques et mécaniques relatifs à l'addition de l'azote lors des traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique :

- phénomènes de précipitation dans les aciers faiblement alliés au chrome, au manganèse et au molybdène et l'influence de cette précipitation sur la dureté des couches carbonitrurées,
- influence de l'azote sur la dureté des couches carbonitrurées,
- phénomène de formation de pores ou porosité.

#### III.1 PRECIPITATION DANS LES COUCHES CARBONITRUREES

Les aciers de construction faiblement alliés au chrome, au manganèse et au molybdène - normes françaises 27CD4, 27MC5, ou 19MC5 - sont très utilisés dans l'industrie automobile notamment pour la fabrication de pignons de boîtes de vitesse. Après usinage, les pièces subissent un traitement de carbonituration suivi de trempe à l'huile. Ce traitement leur confère une dureté superficielle élevée de l'ordre de 820 à 850 Vickers (HV). Cependant, il a été reporté dans la littérature que certaines pièces présentent une chute de dureté dans l'extrême surface, sur une profondeur allant jusqu'à 100 micromètres, avant de retrouver son niveau normal. Certains auteurs ont examiné ce problème qu'ils ont appelé anomalie de trempe [1]. Ils expliquent ce phénomène par la précipitation de carbonitrides de type cémentite  $M_3(C,N)$  qui appauvrirait la matrice en éléments d'alliage et réduirait sa trempabilité. Cependant cette chute de dureté peut également être due à deux autres causes : soit à une teneur en interstitiels trop importante en surface qui conduirait, après trempe, à une fraction élevée d'austénite résiduelle

---

de faible dureté, soit à l'oxydation des éléments d'alliage avident d'oxygène comme le chrome (phénomène d'oxydation interne). Dans le procédé de carbonituration que nous mettons en oeuvre, d'une part la séparation des phases d'enrichissement en carbone et en azote permet un contrôle précis des profils de diffusion et d'autre part, l'absence d'oxygène dans l'atmosphère de traitement permet d'éviter le phénomène d'oxydation interne. **Nos expériences permettent donc d'étudier le problème de précipitation dans les aciers de construction sans interférence des autres phénomènes.**

### III.1.1 Carbonituration de l'acier de nuance 27 CD4

#### III.1.1.1 Observation métallographique

L'examen au microscope optique des couches carbonitrurées à 870°C (cémentation suivie de nitruration) et trempées à l'huile (80°C), d'acier de nuance 27CD4 révèle l'existence de fins précipités en chapelets, de forme polyédrique dont la taille peut atteindre un demi-micromètre de diamètre, localisés aux anciens joints de grains de l'austénite ( **figure III-1**).

Nous observons également ces précipités dans les couches qui ont subi uniquement un traitement de nitruration ( **figure III-2**). Par contre, les précipités sont absents des couches qui sont simplement cémentées ( **figure III-3**). L'existence de ces précipités est donc liée à la présence de l'azote. La localisation de ces précipités, sur les anciens joints de grains de l'austénite, indique que ces précipités se sont formés pendant l'enrichissement en azote en phase austénitique et non pas durant le refroidissement. En images d'électrons retrodiffusés, obtenues à la microsonde de Castaing et présentées sur les **figures III-4** et **III-5**, les précipités apparaissent en gris aux anciens joints de grain de l'austénite. Le balayage linéaire met en évidence une différence entre les intensités des rayons X émis par les précipités et ceux émis par la matrice pour les éléments chrome et azote. Par contre il n'y a pas de différence entre les intensités des rayons X émis par la matrice et par les précipités pour les éléments carbone et molybdène. Ces précipités sont donc probablement des nitrures non des carbonitrures.

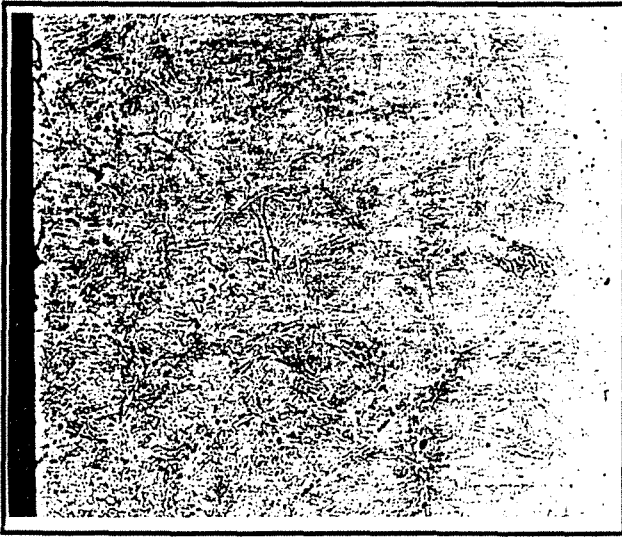


Figure III-1 : Micrographie optique d'une couche d'acier 27CD4 carbonitrurée à 870° et trempée à l'huile. Chapelet de précipités noirs aux anciens joints de grain de l'austénite.(X500)

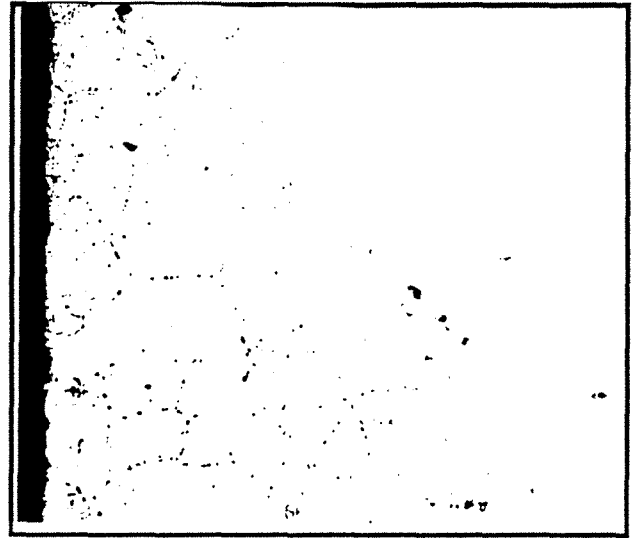


Figure III-2 : Micrographie optique d'une couche d'acier 27CD4 nitrurée à 870° et trempée à l'huile. Présence également de précipités noirs aux anciens joints de grain de l'austénite.(X500)

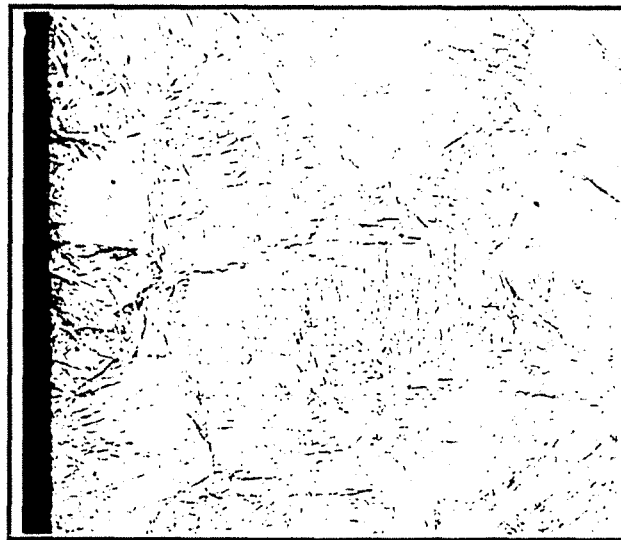
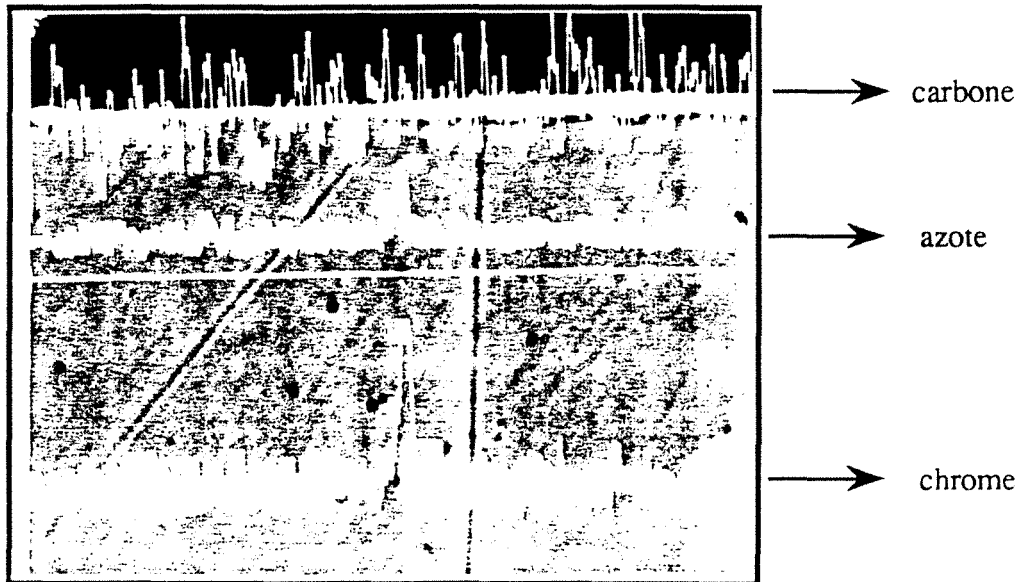
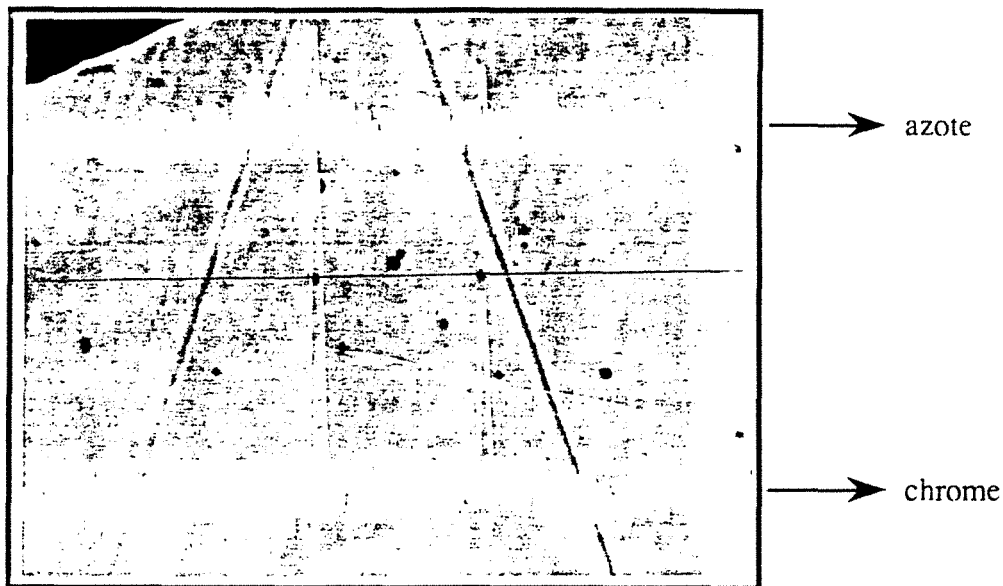


Figure III-3 : Micrographie optique d'une couche d'acier 27CD4 cémentée à 870° et trempée à l'huile. Absence de toute précipitation.(X500)



**Figure III-4 :** Image en électrons retrodiffusés d'une couche d'acier 27CD4 carbonitrurée. Les précipités apparaissent en gris. Le balayage linéaire montre que ces précipités sont constitués de chrome et d'azote. Il n'y a pas de différence entre les précipités et la matrice pour le carbone



**Figure III-5 :** Image en électrons retrodiffusés d'une couche d'acier 27CD4 nitrurée. Les précipités apparaissent en gris. Le balayage linéaire montre que ces précipités sont constitués de chrome et d'azote.

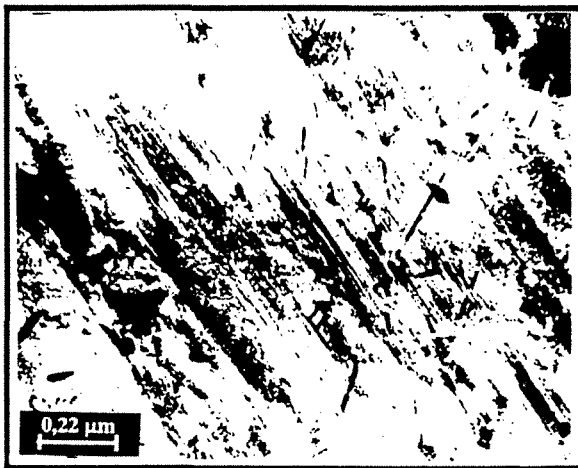
L'observation au microscope électronique à transmission de lames minces prélevées dans les couches carbonitrurées, a mis en évidence l'existence de trois types de précipités (**figure III-6**). En plus, des précipités de forme polyédrique (localisés sur les anciens joints de grain de l'austénite) déjà observés au microscope optique et à la microsonde, nous observons :

- des précipités en forme de bâtonnet finement dispersés et dont la longueur peut atteindre 0,1 micromètre.
- des précipités en forme de losange, également finement dispersés, dont la grande diagonale peut atteindre 0,2 micromètre de longueur.

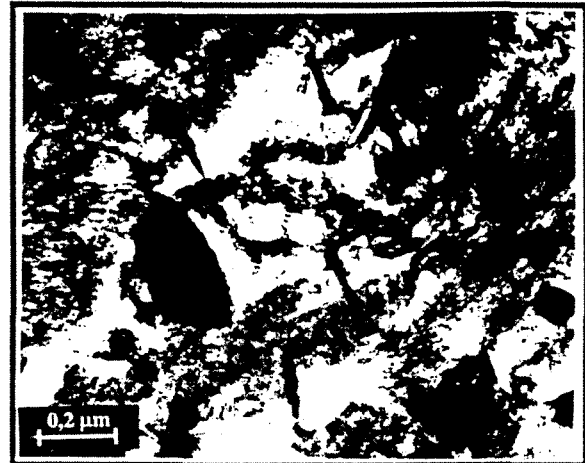
Une première analyse qualitative réalisée par spectrométrie à sélection d'énergie indique que les précipités de forme polyédrique et les précipités en forme de bâtonnet sont constitués de chrome et d'azote. Par contre, les précipités en forme de losange sont constitués de chrome, de fer et de carbone. La microdiffraction des électrons révèle que les précipités de forme polyédrique (**figure III-7**) et les précipités en forme de bâtonnet (**figure III-8**) sont des nitrures de chrome CrN de structure cubique à faces centrées et de paramètre cristallin  $a = 0,414 \text{ nm}$ . En effet le premier cliché correspond à la coupe  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\text{CrN}}$  (**figure III-7-c**) et le deuxième cliché correspond à la coupe  $[011]_{\text{CrN}}$  (**figure III-8-c**). Imai [2], Mortimer et al. [3] et Jack et al. [4] ont montré que pour des teneurs en chrome de l'acier inférieures à 14% en poids, le seul nitrure qui précipite est le CrN et non le Cr<sub>2</sub>N et ce quelle que soit la température ou la teneur en azote. Par ailleurs Gyulikhandanov et al. [5] ont détecté, lors de traitement de carbonituration à 870°C, d'un acier de nuance similaire au 27CD4, deux types de précipités qu'ils ont identifié pour être des nitrures.

Les précipités en forme de losange (**figure III-9**) sont des carbures de type cémentite M<sub>3</sub>C. En effet le cliché de microdiffraction (**figure III-9-c**) correspond à la coupe  $[\bar{2}\bar{1}\bar{1}]_{\text{M}_3\text{C}}$ .

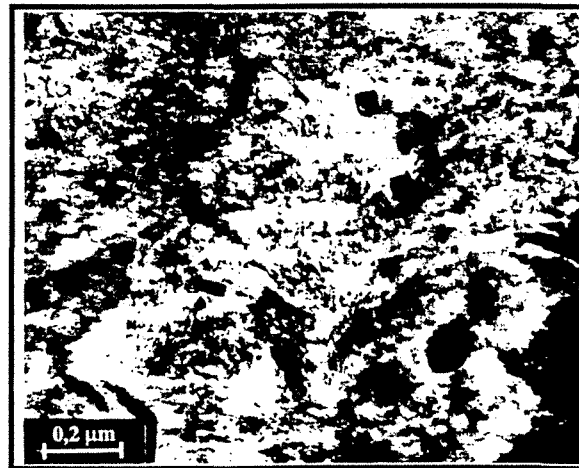




(a)



(b)



(c)

**Figure III-6** : micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission montrant les différents types de précipité obtenus dans une couche d'acier 27CD4 carbonitrurée à 870°:

- a - : précipités en forme de bâtonnet (CrN) et précipités en forme de losange ( $M_3C$ )
- b - : précipités en forme de bâtonnet et précipités de forme polyhédrique (CrN)
- c - : précipités de forme polyhédrique

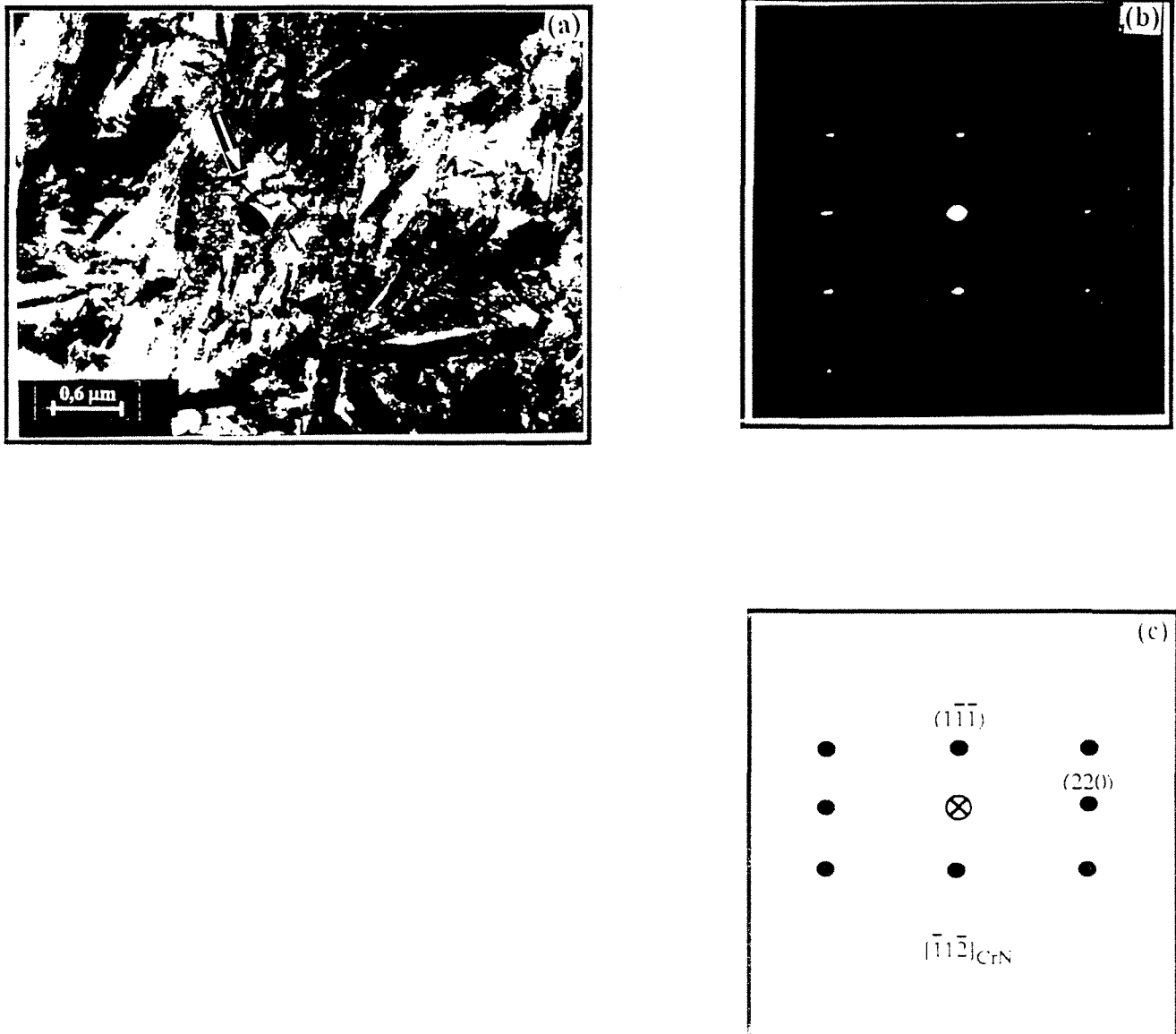


Figure III - 7 : (a) - Micrographie en fond clair obtenue sur une couche d'acier 27CD4 carbonitrurée à 870°C et trempée à l'huile.

(b) - Cliché de microdiffraction d'électrons réalisé sur un précipité en forme de bâtonnet indiqué par le flèche sur la micrographie (a).

(c) - interprétation du diagramme de diffraction. CrN

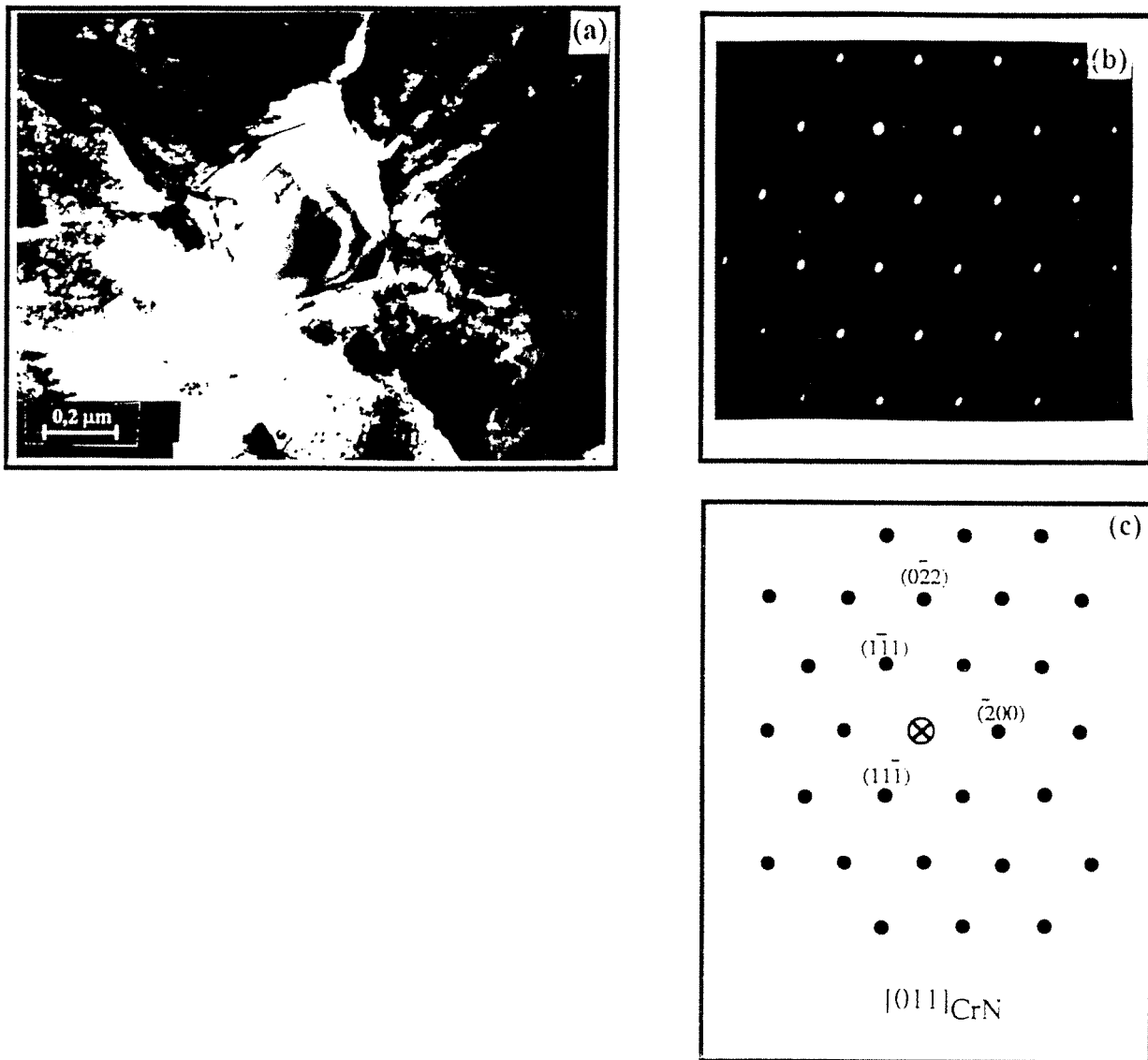


Figure III - 8 : (a) -Micrographie en fond clair obtenue sur une couche d'acier 27CD4 carbonitrurée à 870°C et trempée à l'huile.

(b) - Cliché de microdiffraction d'électrons réalisé sur un précipité de forme polyédrique indiqué par la flèche sur la micrographie en (a)

(c) - Interpretation du diagramme de diffraction.  $[011]_{CrN}$

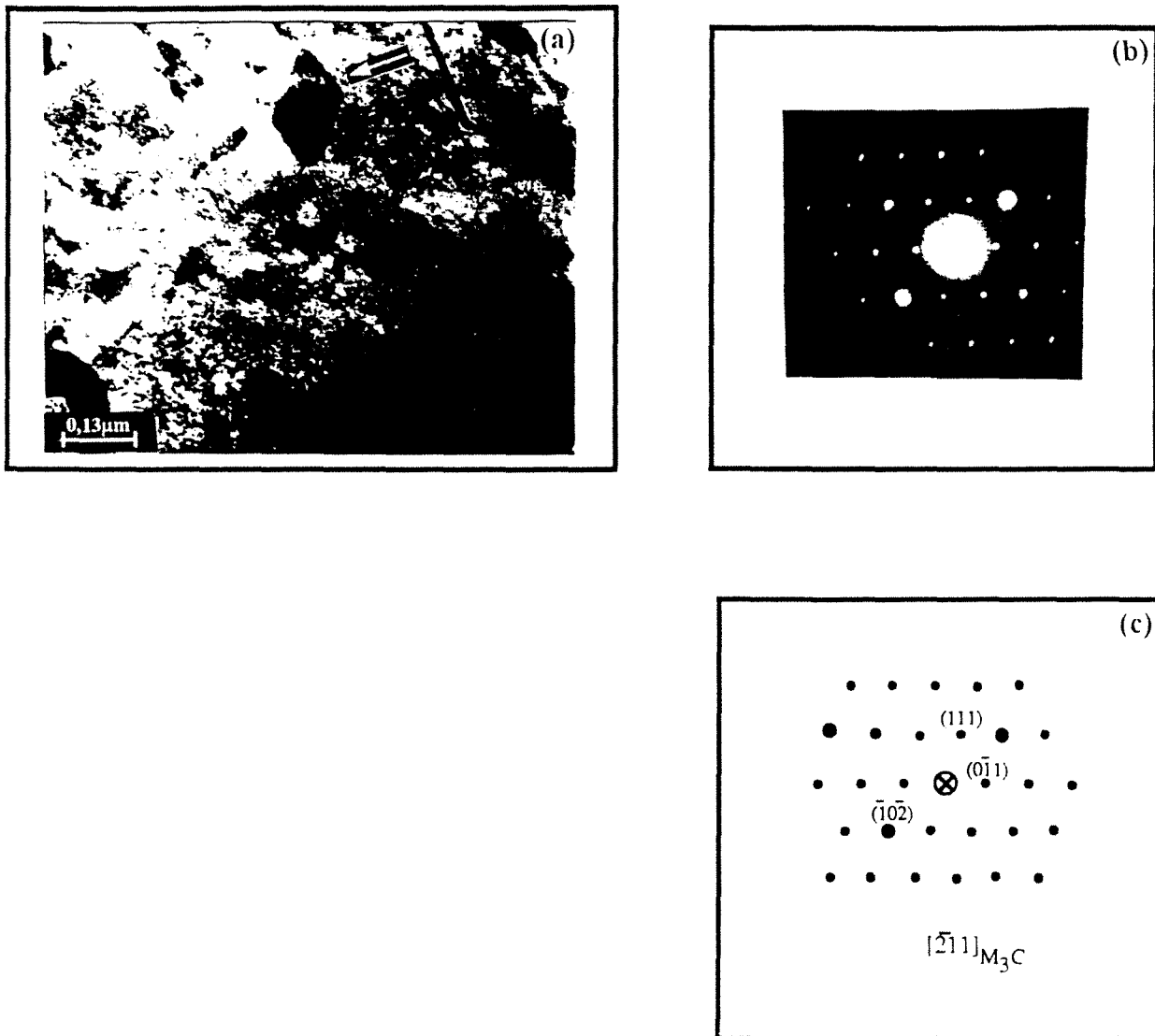


Figure III - 9 : (a) - Micrographie en fond clair obtenue sur une couche d'acier 27CD4 carbonitrurée à 870°C et trempée à l'huile.

(b) - Cliché de microdiffraction d'électrons réalisé sur un précipité en forme de losange indiqué par la flèche sur la micrographie (a).

(c) - Interprétation du diagramme de diffraction.  $[211]_{M_3C}$

---

### III.1.1.2 Teneur critique en azote nécessaire pour la précipitation de CrN dans l'acier 27CD4 à 870°C.

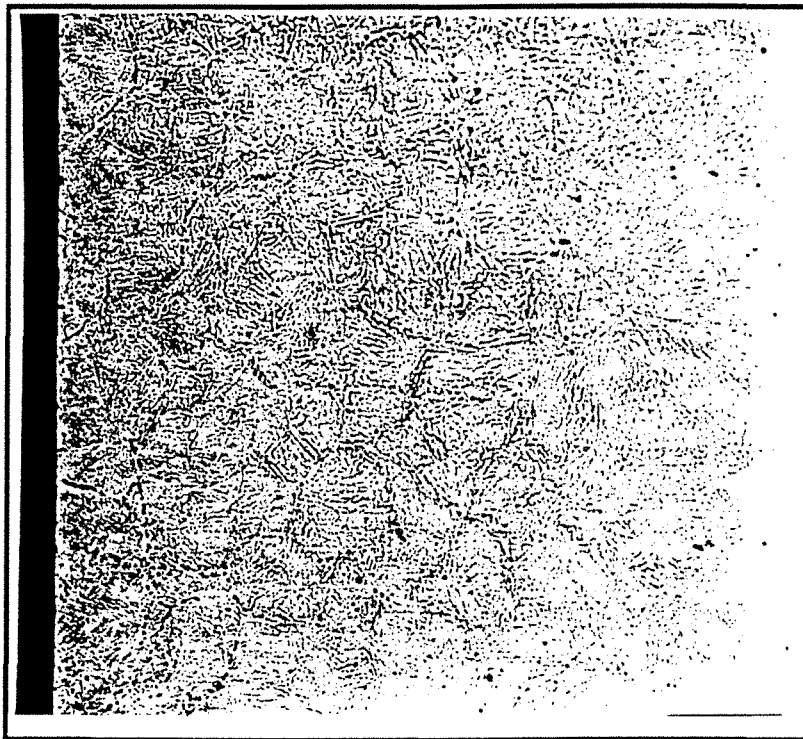
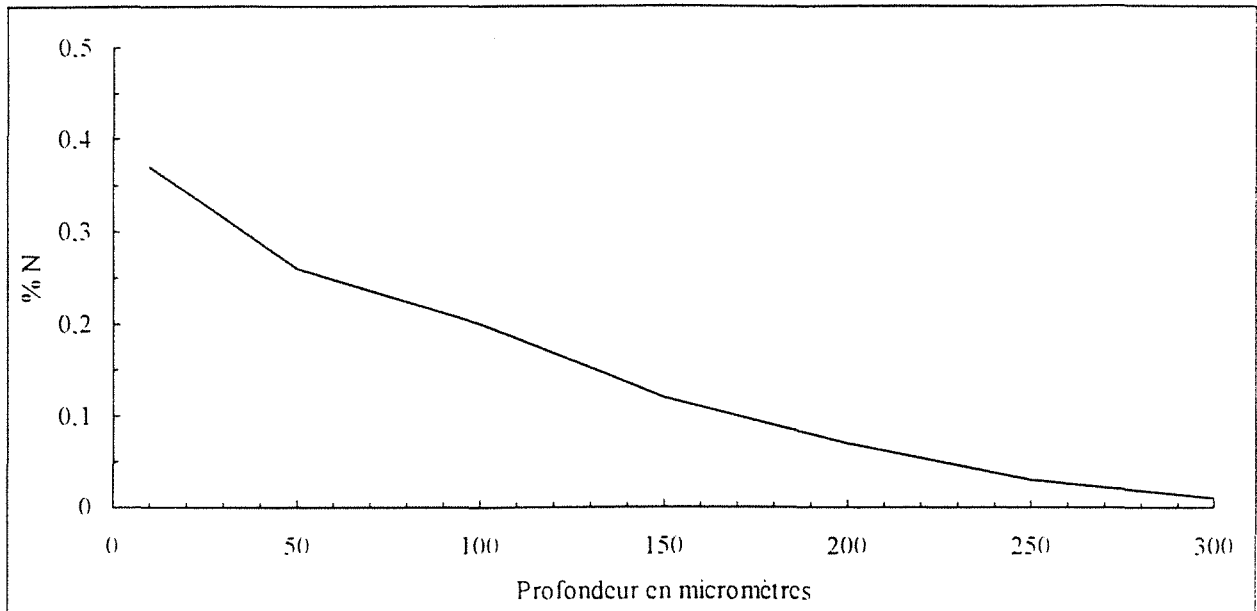
La comparaison des profils de diffusion en azote et des profondeurs de précipitation déterminées, par observation microscopique et par microsonde électronique (figures III-10, III-11), a permis l'évaluation de la teneur minimum en azote nécessaire à la précipitation de nitrure de chrome CrN. Lors des traitements de nitruration ou de carbonitruration à 870°C, d'acier ayant une teneur en chrome de 1,2 % cette teneur en azote est d'environ 0,2 % en poids, indépendamment de la teneur en carbone.

Ces résultats expérimentaux sont en accord avec les digrammes de phase calculés par Frisk et al. [6] et par Hertzman et al. [7] (figure III-12).

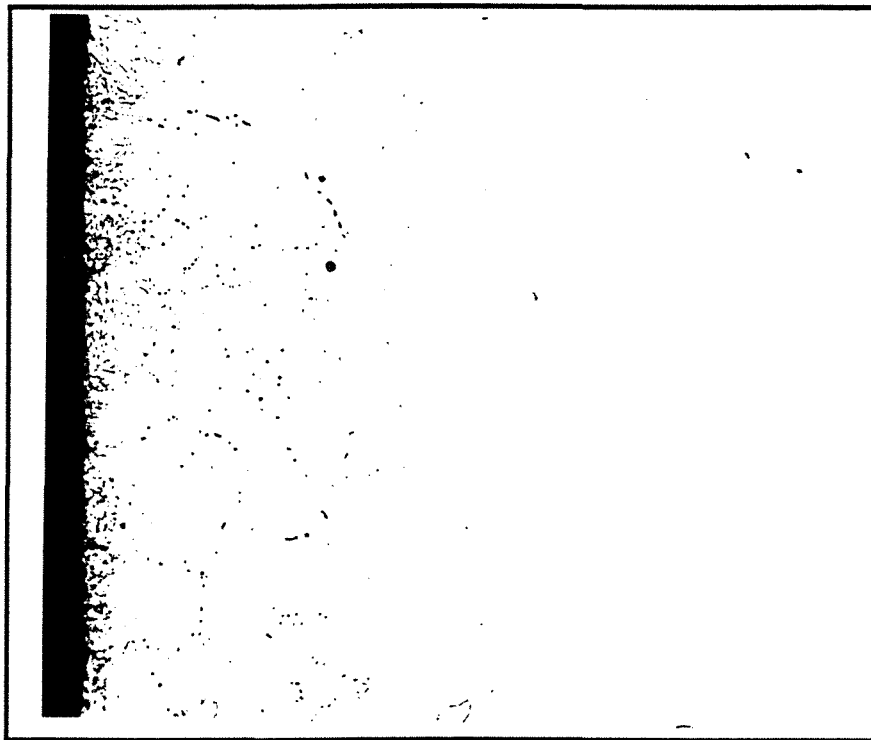
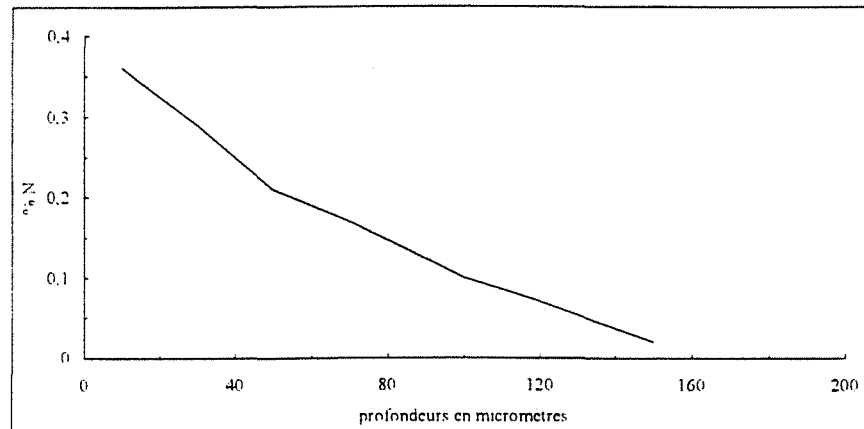
### III.1.2 Carbonitruration de l'acier de nuance 27MC5

Pour des teneurs en carbone inférieures à 0,65 % en poids, les couches carbonitrurées d'acier de nuance 27MC5 ont une structure martensitique dépourvue de toute précipitation. Lorsque la teneur en carbone est supérieure à 0,65%, indépendamment de la teneur en azote, l'examen au microscope optique révèle l'existence de précipités aux anciens joints de grain de l'austénite proches de la surface (figure III-13). La densité de ces précipités est très faible. Nous avons également observé ces précipités dans des couches uniquement cémentées. Ils sont absents dans les couches nitrurées. L'existence de ces précipités est donc indépendante de la présence de l'azote. Le balayage linéaire à la microsonde de Castaing montre que ces précipités contiennent du chrome, du manganèse et du carbone. Nous n'avons pas décelé d'azote. Ces résultats sont confirmés par les spectres de sélection d'énergie (figure III-14). La microdiffraction électronique (figure III-15) indique que ces précipités sont des carbures de type cémentite  $M_3C$ .

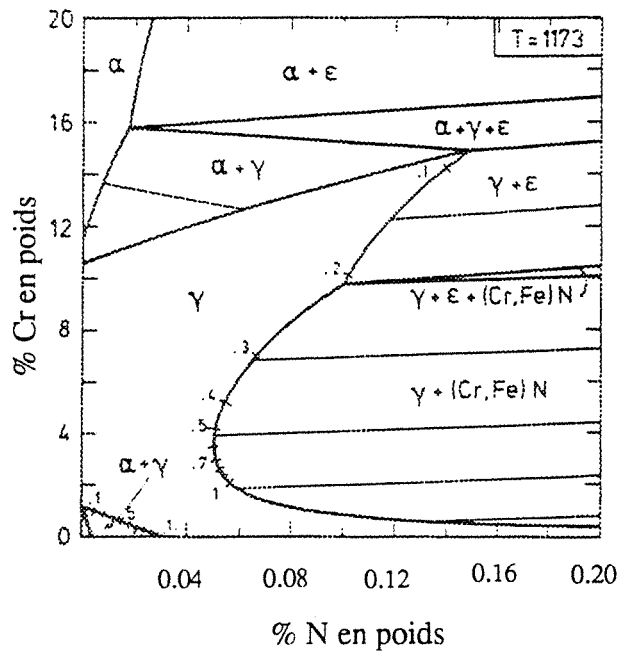
**Remarque :** Les aciers de nuances 27MC5 et 27CD4 ont des teneurs sensiblement égales en chrome (environ 1,2 %), cependant à la différence de la nuance 27CD4, nous n'avons pas observé de précipité de nitrure de chrome dans les aciers 27MC5 nitrurés ou carbonitrurés, même pour une teneur en azote pouvant atteindre 0,9 % en poids. La différence entre ces deux nuances réside dans leur teneur en manganèse qui est de 1,50 % pour la nuance 27MC5 et de 0,8 % pour la nuance 27CD4. Ce résultat paraît normal, car il est bien connu que le manganèse favorise la formation de carbures de type cémentite alliée.



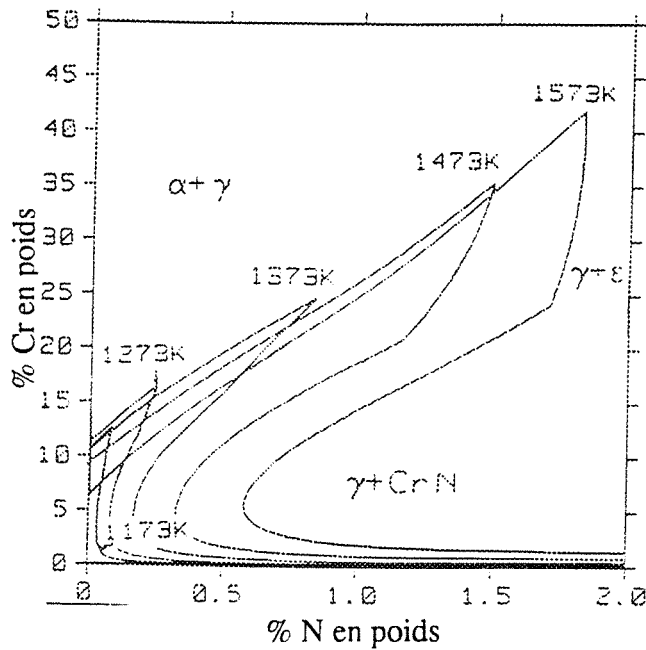
**Figure III-10** : Profil de concentration en azote d'une couche d'acier 27CD4 carbonitrurée à 870°C et micrographie optique correspondante (X500) à la même échelle.



**Figure III-1** : Profil de concentration en azote d'une couche d'acier 27CD4 nitrurée à 870° et micrographie optique correspondante (X500) à la même échelle.



(a)



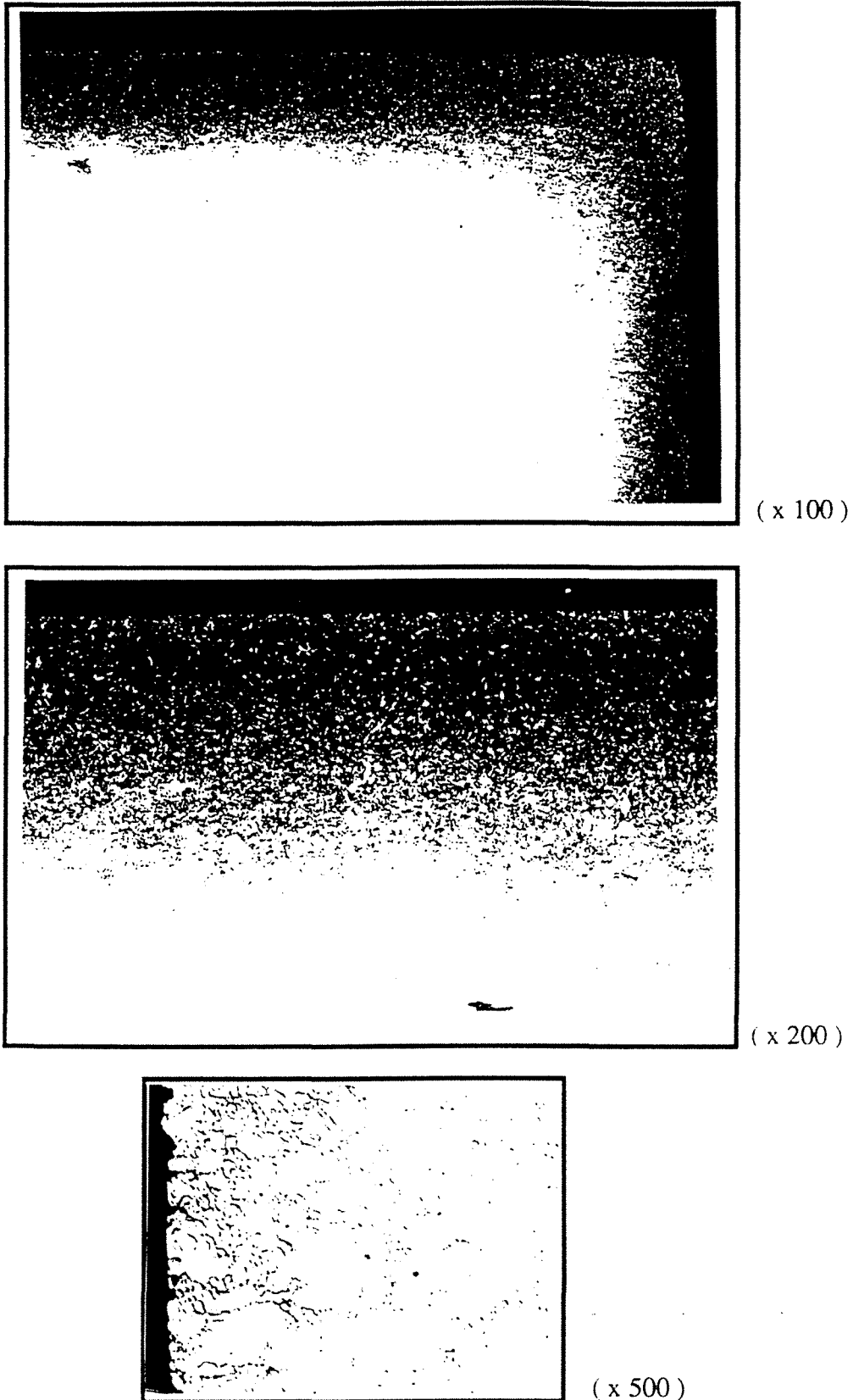
(b)

**Figure III-12 :** Coupes isothermes du diagramme de phase du système Fe-Cr-N :

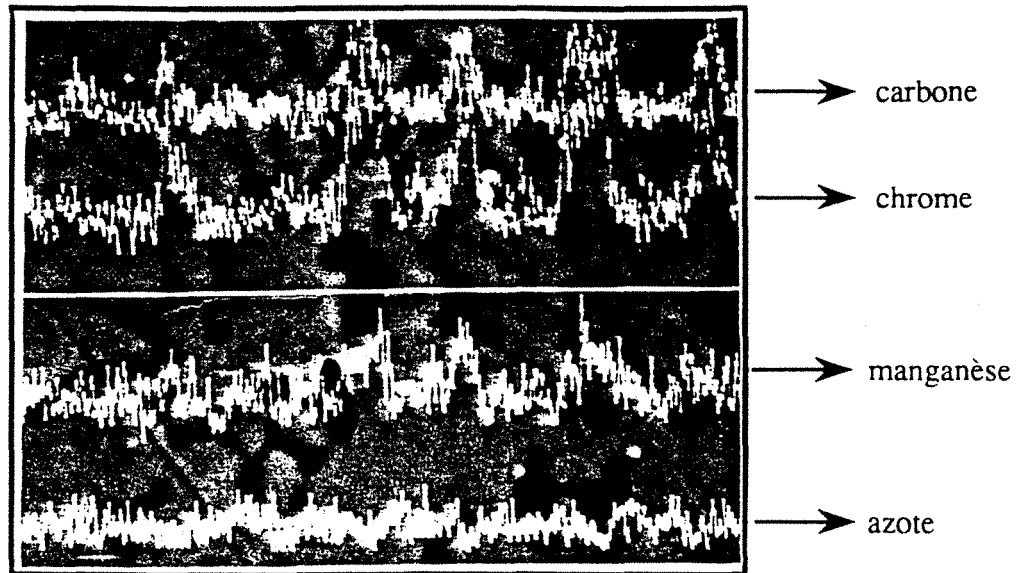
a - à  $900^\circ$  selon [6]

b - extension du domaine biphasé  $\gamma + \text{CrN}$  à différentes températures selon [7]

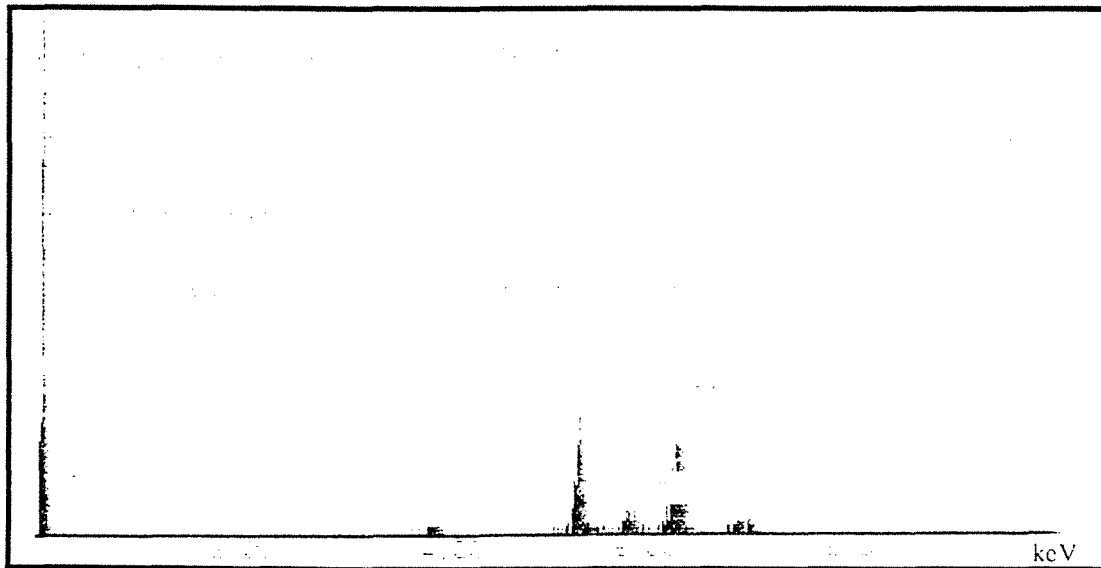




**Figure III-13** : Micrographies optiques d'une couche carbonitrurée d'acier 27MC5. Les précipités apparaissent en blanc (attaque nital). Leur densité est très faible.



(a)



(b)

Figure III-14 : a) Image en électrons retrodiffusés obtenue sur une couche d'acier 27MC5 **carbonitruré** à 870°C et trempée à l'huile. Les précipités apparaissent en noir. Le balayage linéaire montre que ces précipités contiennent du carbone, du chrome et du manganèse.

b) Spectre obtenu par sélection d'énergie sur un précipité.

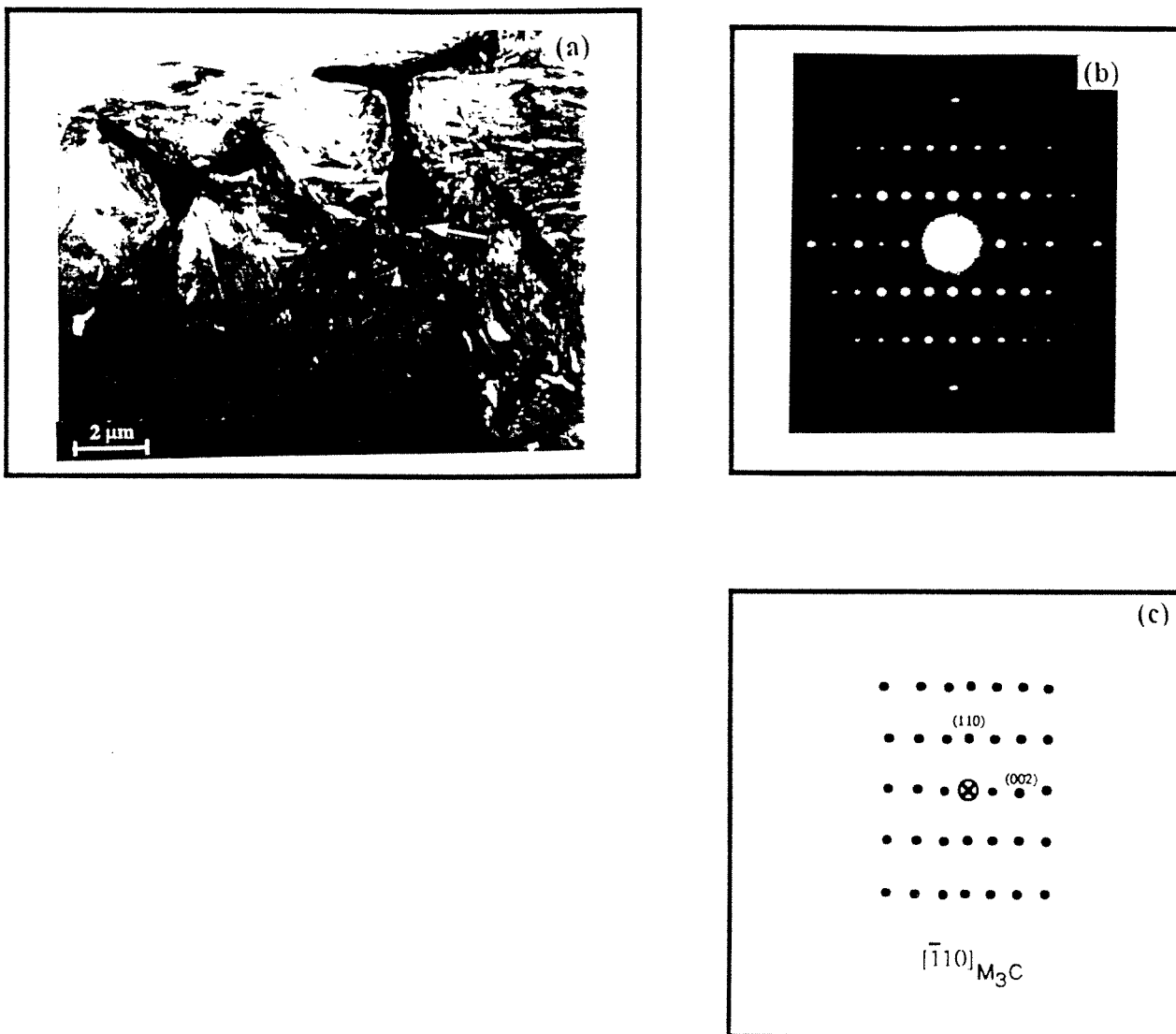


Figure III - 15 : (a) - Micrographie en fond clair obtenue sur une couche d'acier 27MC5 carbonitrurée à 870°C et trempée à l'huile.

(b) - Cliché de microdiffraction d'électrons réalisé sur le précipité indiqué par la flèche.

(c) - Interprétation du diagramme de diffraction.  $[\bar{1}10]_{M_3C}$

---

## III.2 INFLUENCE DES PRECIPITES SUR LA DURETE DES COUCHES CARBONITRUREES

Nous traçons sur la **figure III-16** la filiation de microdureté réalisée sur une couche carbonitrurée d'un acier de nuance 27CD4 ainsi que les profils de diffusion en carbone et en azote correspondants.

L'allure du profil de dureté de la couche carbonitrurée est 'normale'. Il n'y a pas de chute de la dureté sur l'extrême surface. Le profil de dureté ne présente donc pas d'anomalie bien qu'il y ait présence de précipités de nitrure de chrome (CrN) aux anciens joints de grains de l'austénite, sur une profondeur d'environ 100 micromètres. La précipitation n'est pas assez dense pour appauvrir suffisamment la matrice en élément d'alliage. En effet, l'examen du profil de concentration en chrome mesuré (**figure III-17**) montre qu'il existe effectivement un appauvrissement en chrome sous la surface de la couche carbonitrurée mais que celui-ci est négligeable. La matrice reste assez riche en éléments d'alliage pour tremper correctement.

Dans les couches carbonitrurées de la nuance 27MC5, les carbures de type cémentite précipités sont très dispersés et limités à une profondeur inférieure à 30 micromètres sous la surface. Ils n'ont aucune influence sur la microdureté.

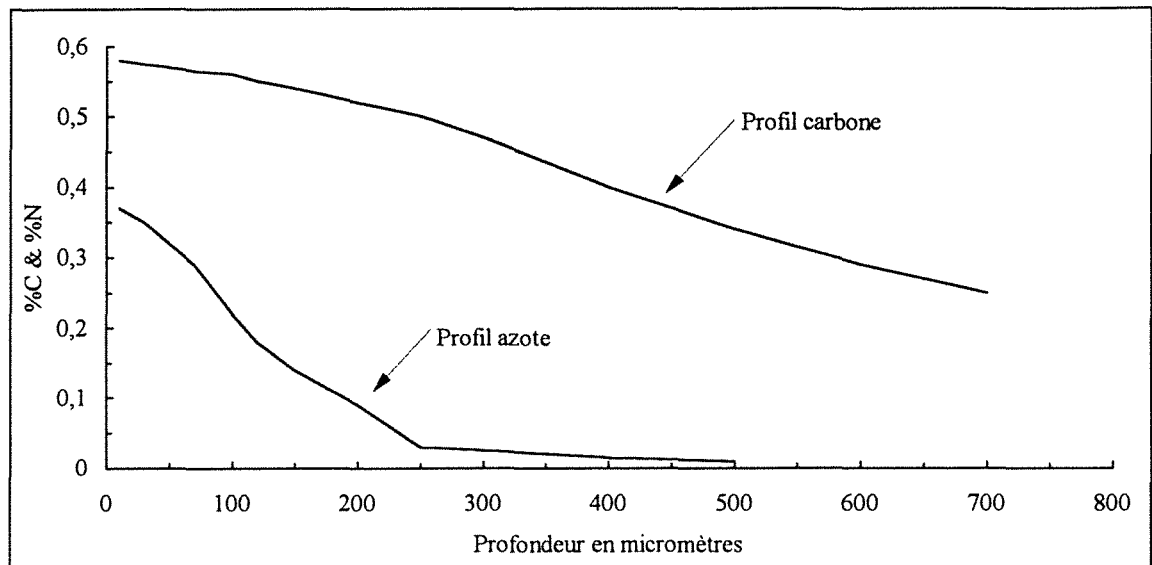
## III.3 PHENOMENE DE POROSITE DANS LES COUCHES CARBONITRUREES

### III.3.1 Introduction

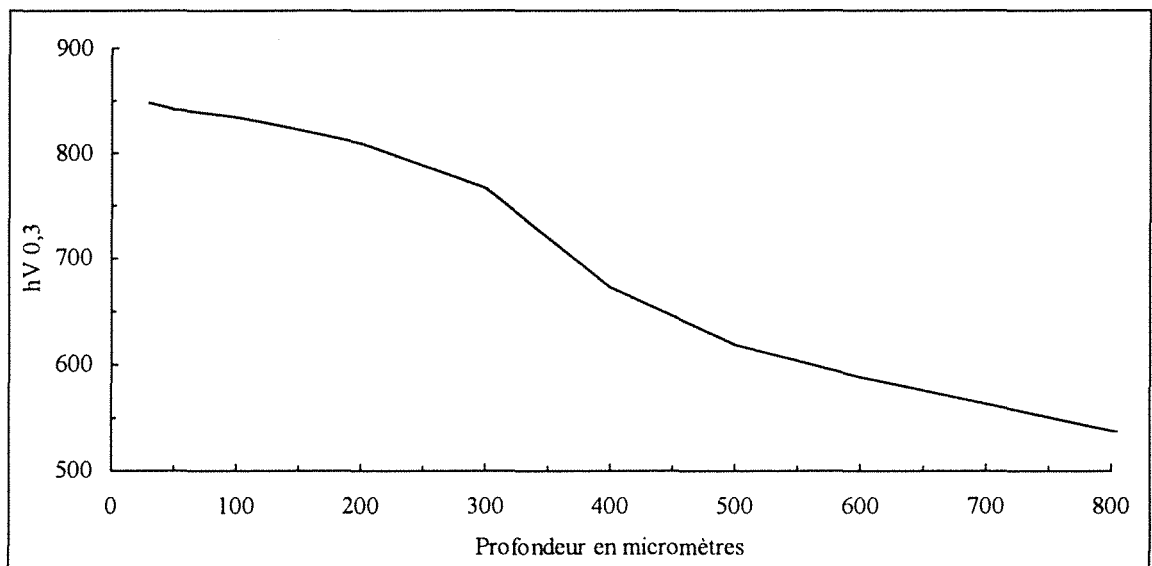
La présence de porosités dans les couches carbonitrurées représente depuis longtemps un problème car elles détériorent sévèrement les propriétés mécaniques des pièces, surtout leur résistance à la fatigue et leur dureté.

Au microscope optique, l'observation de réseaux sombres le long des anciens joints de grains de l'austénite (**figure III-18**) laisse penser à une "sorte de précipitation" qui se produit durant le traitement de carbonituration. Plusieurs théories ont été avancées pour expliquer ce phénomène. L'hypothèse avancée, par Prenosil en 1964 [8] selon laquelle ces réseaux noirs apparents au microscope optique sont des pores formés par la précipitation de l'azote moléculaire, a été confirmée depuis lors par plusieurs auteurs [9-12].

La cause de cette précipitation est l'état métastable de l'azote dans l'austénite. En effet la solubilité de l'azote gazeux dans l'austénite est très faible. Elle est seulement de 0.028 % en poids à 870°C [13]. La pression de l'azote gazeux qui conduirait à des teneurs en azote telles qu'elles sont obtenues dans les traitements de carbonituration par l'ammoniac serait de plusieurs centaines d'atmosphères.



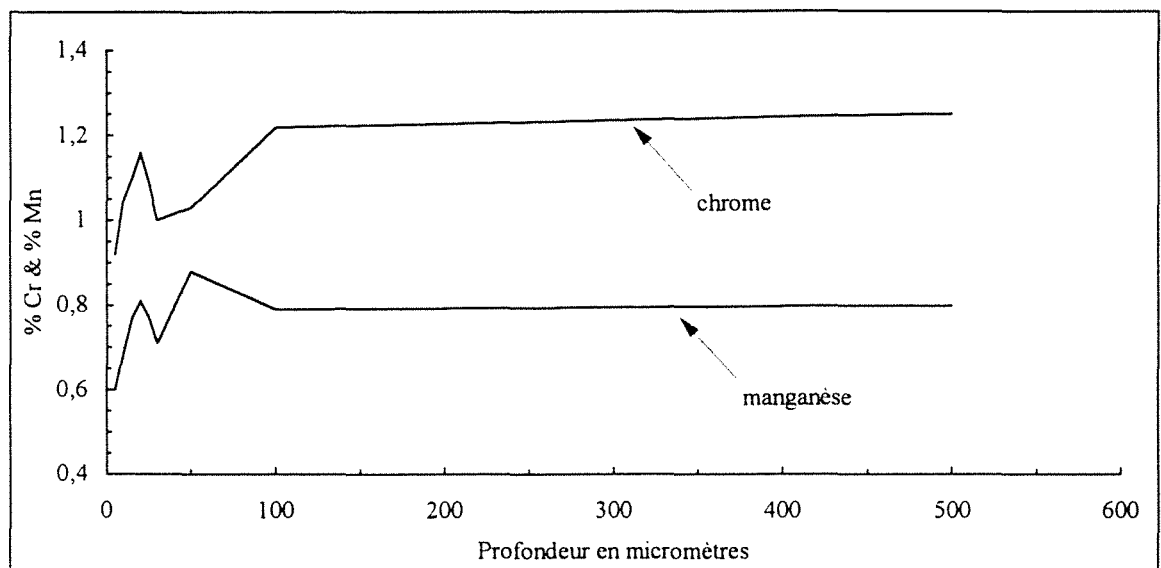
(a)



(b)

**Figure III-16 :** a) Profil de diffusion en carbone et en azote d'une couche d'acier **27CD4 carbonitrurée**.

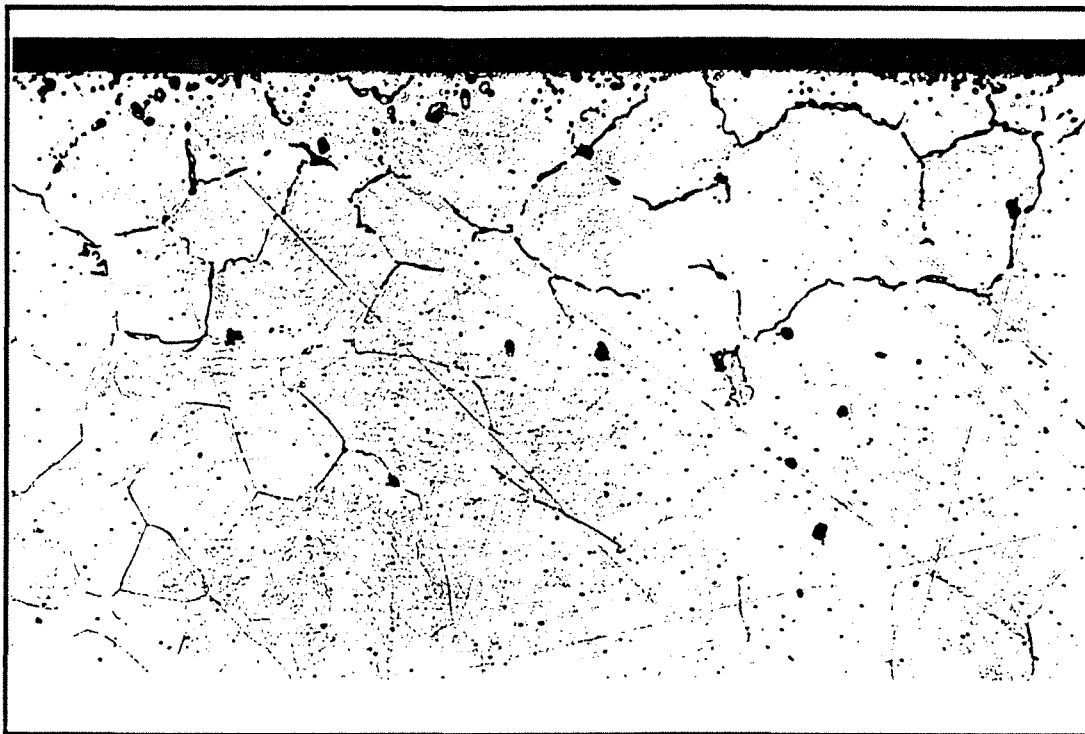
b) Profil de microdureté correspondant.



**Figure III-17** : Profil de concentration du **chrome** et du **Manganèse** dans une couche **carbonitrurée (acier 27CD4)**



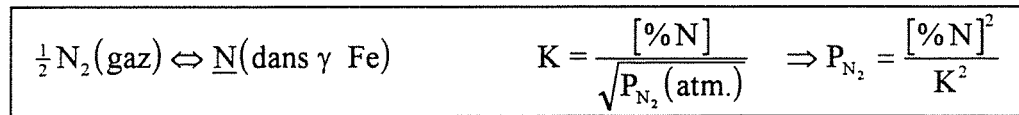
( x 66 )



( x 500 )

**Figure III-18** : micrographies optiques d'une couche d'acier XC10 carbonitrurée révélant, le réseau noir de pores le long des anciens joints de grains de l'austénite.

La réaction globale de nitruration par l'azote moléculaire est [14] :



où K est la constante d'équilibre. :

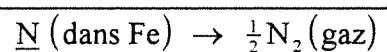
$$\text{Log}_{10}(K) = \frac{450}{T} - 1,955$$

Les pressions calculées de l'azote moléculaire en équilibre avec l'austénite en fonction de sa teneur en azote à  $T = 870 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $K = 0,02746$ ) sont données dans le **tableau III - 1**.

| %N  | $P_{\text{N}_2}(\text{atm.})$ | %N  | $P_{\text{N}_2}(\text{atm.})$ |
|-----|-------------------------------|-----|-------------------------------|
| 0,1 | 13,26                         | 0,8 | 849                           |
| 0,2 | 53,04                         | 0,9 | 1074                          |
| 0,3 | 119                           | 1,0 | 1326                          |
| 0,4 | 212                           | 1,1 | 1604                          |
| 0,5 | 331                           | 2   | 5304                          |
| 0,6 | 477                           | 2,1 | 5848                          |
| 0,7 | 649                           |     |                               |

**Tableau III - 1** : Pression de l'azote moléculaire en équilibre avec l'austénite en fonction de sa teneur en azote en % poids à  $870^\circ$  [14].

L'équivalent de cette pression élevée est maintenue à la surface de la pièce durant le traitement de nitruration grâce à l'équilibre métastable austénite  $\leftrightarrow$  ammoniac. Lorsque le débit d'ammoniac est interrompu pendant le traitement, il en résulte une réaction de dénitruration intense selon la réaction globale suivante :





Cette réaction de dénitruration peut également se produire sur la surface d'un défaut du réseau tel qu'un joint de grain à l'intérieur de la pièce sans contact avec l'atmosphère de traitement. Il y a alors précipitation de l'azote moléculaire. Ces molécules d'azote, d'abord piégées dans les défauts du réseau et les joints de grains de l'austénite pourront se rassembler au cours du temps pour former des porosités (**figures III-19 et III-20**). Dans ce cas - en l'absence de l'ammoniac - l'équilibre thermodynamique entre d'une part l'azote gazeux contenu dans les pores et d'autre part l'austénite à haute teneur en azote peut être atteint. Cet équilibre induit une forte pression gazeuse dans les pores. A 870°C une concentration en azote de 0,5 % en poids correspond à une pression d'azote gazeux de 330 atmosphères dans les pores (voir **tableau III-1**). La coalescence de ces pores conduit éventuellement avec le temps à la formation de canaux qui aboutissent à la surface de la pièce et produisent l'éclatement des grains comme nous le constatons sur les micrographies de la **figure III-21**.

Le phénomène de porosité dans les couches nitrurées et carbonitrurées a été étudié dans le cadre de la théorie de germination et de croissance par plusieurs auteurs [15]. Les paramètres qui régissent le phénomène sont :

- la température (phénomène thermiquement activé).
- la durée du traitement.
- l'activité thermodynamique de l'azote dans l'austénite.

Expérimentalement, il est possible au moyen de la thermogravimétrie de déterminer l'effet de l'activité thermodynamique de l'azote sur le phénomène de la formation de porosités et sur la cinétique de cette formation. Pour une température donnée, les paramètres qui entrent en jeu sont la concentration superficielle en azote, la teneur initiale en carbone de l'austénite et la durée du traitement.

### III.3.2 Etude thermogravimétrique de la porosité

Dans ce paragraphe, nous analysons le phénomène de porosité à partir de l'observation des courbes thermogravimétriques et de la variations du débit d'ammoniac durant les traitements de nitruration et de carbonitruration. Pour illustrer ce point, nous avons réalisé trois séries d'essais de nitruration et de carbonitruration à 870°C.



**Figure III - 19** : fractographies obtenues au microscope électronique à balayage dans une couche d'acier XC10 carbonitrurée révélant les pores formés sur les joints des grains.



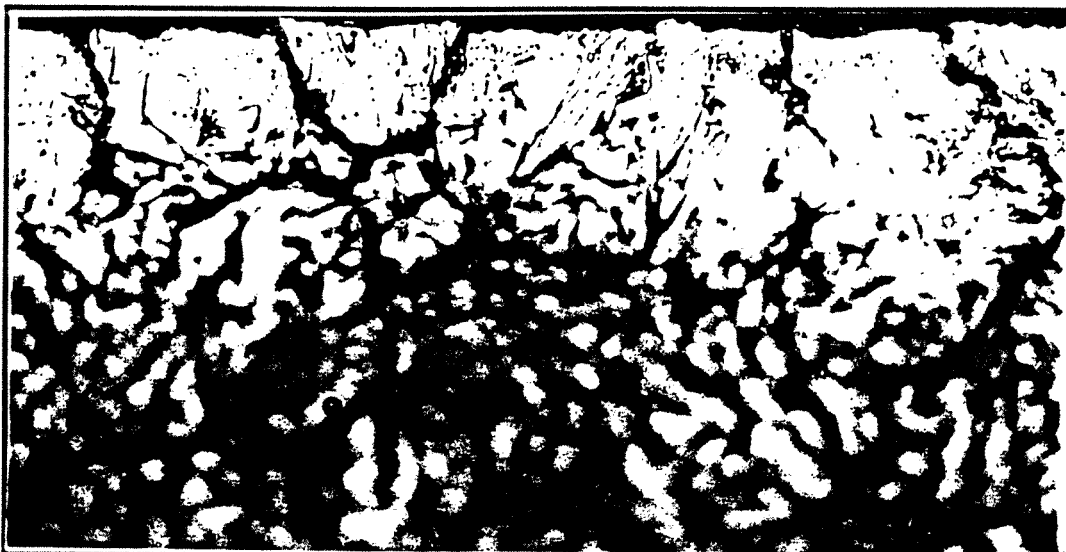
Figure III - 20 : fractographies obtenues au microscope électronique à balayage dans une couche d'acier XC10 carbonitrurée révélant les pores formés sur les joints des grains.



( x 200 )



( x 500 )



( x 1320 )

Figures III-21 : micrographies optiques montrant la coaléscence des pores et leur ouverture sur la surface de l'échantillon

### III.3.2.1 Traitements de nitruration du fer pur réalisés avec différentes concentrations superficielles constantes en azote

Nous traçons sur la **figure III-22-a** l'évolution expérimentale des prises de masse en azote et sur la **figure III-22-b** les variations expérimentales des débits d'ammoniac correspondants en fonction de la durée du traitement.

Nous constatons que :

- Pour une teneur superficielle en azote de 0,6 % en poids, le débit d'ammoniac décroît très rapidement après 5 à 6 minutes de traitement pour devenir très faible et constant jusqu'à la fin du traitement.

- Par contre pour les teneurs superficielles en azote plus élevées, le débit d'ammoniac, après une décroissance très rapide au début du traitement, croît d'une manière quasi exponentielle avec le temps. L'amorce de la croissance rapide du débit d'ammoniac se décale vers les temps les plus courts au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur superficielle en azote  $N_s$ .

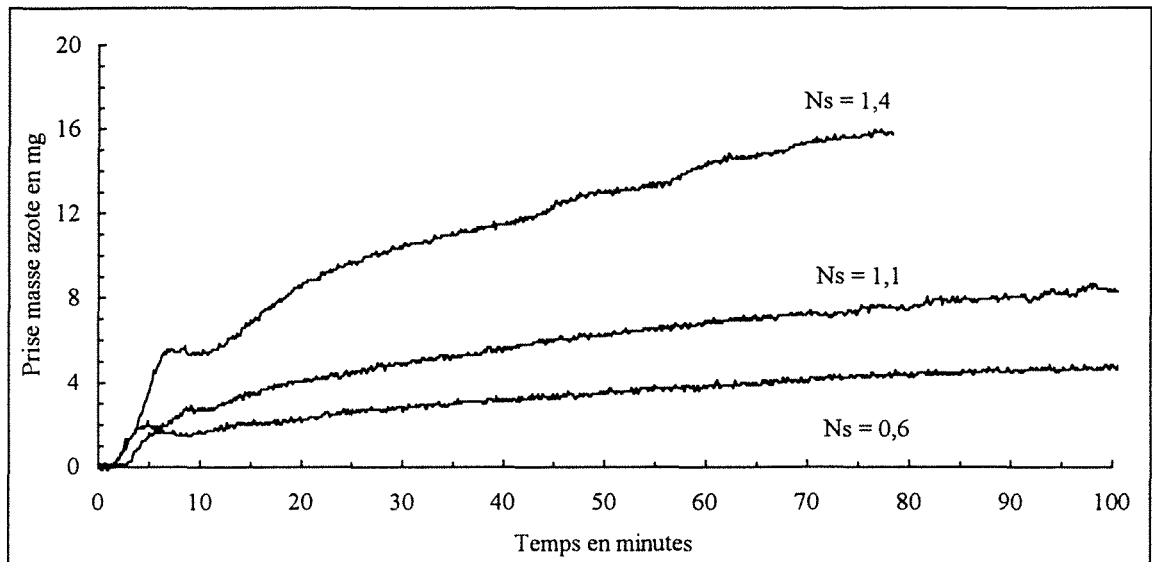
\* Dans un régime purement diffusionnel le flux de l'azote transféré à l'échantillon, à teneur en azote superficielle constante, est inversement proportionnel à la racine carré du temps. Le débit d'ammoniac nécessaire au maintien de ce flux diminue donc continuellement avec le temps.

\* Pour une teneur en azote superficielle supérieure à 0,6%, l'augmentation anormale du débit de l'ammoniac correspond à l'ouverture de canaux à la surface de l'échantillon (**figure III-23**) après la formation et la coalescence des pores. L'azote moléculaire s'échappe de l'échantillon par ces canaux, d'où la nécessité d'augmenter le débit d'ammoniac afin d'accroître le flux de l'azote transféré à la pièce pour compenser la perte de masse.

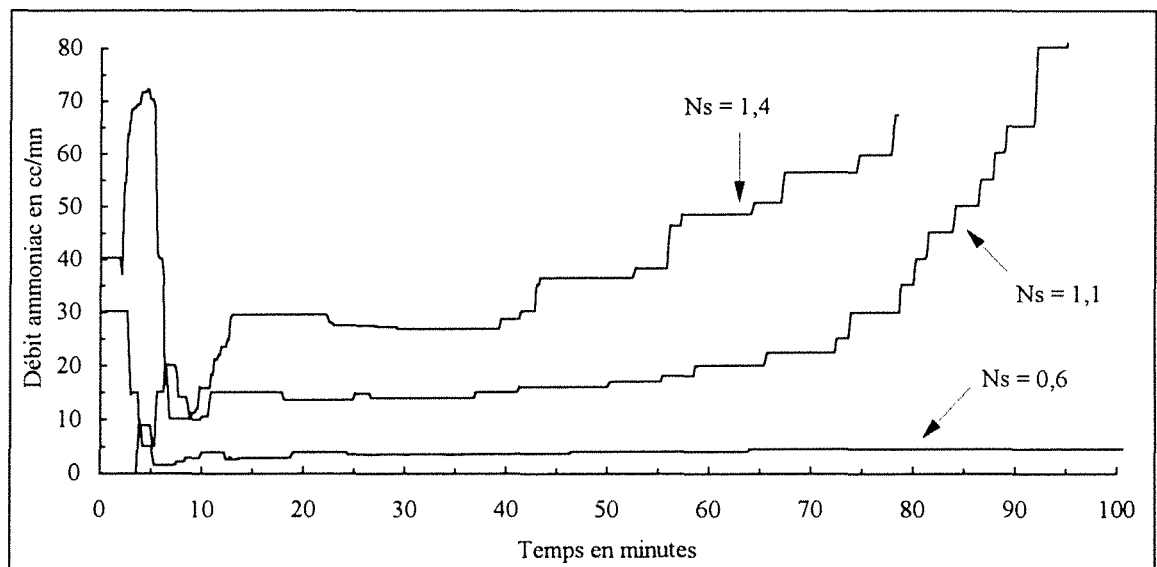
### III.3.2.2 Traitements de nitruration à débits ammoniac constants

Sur la **figure III-24** nous présentons l'évolution expérimentale de la prise de masse au cours du temps de trois traitements de nitruration réalisés avec des débits d'ammoniac constants de 5, 10 et 20  $\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ . Le débit du gaz vecteur est de 500  $\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ .

\* Pour un faible débit d'ammoniac (5  $\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ ), le flux d'azote transféré à la pièce est constant. La courbe de prise de masse est linéaire durant tout le temps du traitement (**figure III-24 courbe a**). La teneur superficielle en azote n'est pas constante mais évolue au cours du temps.



(a)



(b)

**Figure III-22** : a - évolution expérimentale de la prise de masse de l'échantillon en fonction de la durée du traitement et de la concentration superficielle en azote lors de la nitruration du fer pur.

b - courbes expérimentales de la variation du débit d'ammoniac à l'entrée du réacteur en fonction du temps



( x 1000 )

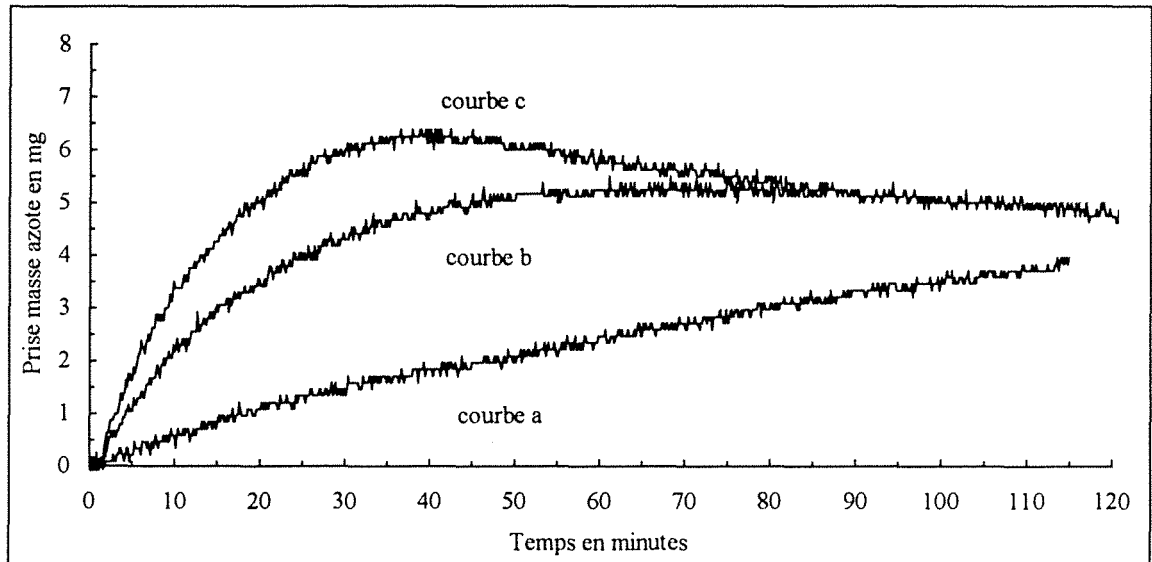


( x 1000 )



( x 1320 )

Figure III-23 : micrographies optiques d'une couche d'acier XC10 carbonitrurée.



**Figure III - 24** : Courbes expérimentales de prise de masse en fonction du temps et du débit d'ammoniac durant les traitements de nitruration à débits ammoniac constants (acier XC10) :

a - débit  $\text{NH}_3 = 5 \text{ cm}^3/\text{mn}$

b - débit  $\text{NH}_3 = 10 \text{ cm}^3/\text{mn}$

c - débit  $\text{NH}_3 = 20 \text{ cm}^3/\text{mn}$



\* Pour des débits d'ammoniac intermédiaires ( $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ ), la courbe de prise de masse au début du traitement est linéaire (**figure III-24, courbe b**); le flux d'azote transféré à l'échantillon est constant et élevé puis diminue progressivement : le régime devient diffusionnel. Survient ensuite une perte de masse qui correspond à l'ouverture des pores sur la surface de l'échantillon (**figure III-25**).

\* Pour les forts débits d'ammoniac ( $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ ) la partie linéaire de la courbe de prise de masse est plus courte (**figure III-24, courbe c**). La perte de masse est plus importante et apparaît pour des temps plus courts.

### III.3.2.3 Effet de la teneur initiale en carbone sur la porosité

Les courbes de prise de masse en azote et les débits d'ammoniac correspondants obtenus durant un traitement de nitruration et durant la phase d'enrichissement en azote d'un traitement de carbonitruration (cémentation suivie de nitruration), sont tracées sur la **figure III-26**. Dans les deux cas, la teneur en azote superficielle visée est de 0,6 % en poids.

Pour le traitement de nitruration (XC10) le débit d'ammoniac nécessaire à la réalisation de cette condition reste faible et constant en fin de traitement; tandis que pour le traitement de carbonitruration (présence d'un gradient initial en carbone), le débit d'ammoniac croît de manière exponentielle après un début de traitement similaire au traitement de nitruration.

\* La présence du carbone augmente l'activité de l'azote (voir chapitre II). Cette accroissement de l'activité est équivalente à une teneur plus élevée en azote, ce qui favorise la formation de porosité et la perte de masse.

### *RECAPUTILATIF*

Le phénomène de porosité apparaît dans les couches nitrurées lorsque la teneur superficielle en azote visée est supérieure à 0,6 %. Plus la teneur en azote superficielle visée est élevée plus le phénomène de porosité apparaît tôt au cours du traitement. La présence du carbone, en augmentant l'activité de l'azote dans l'austénite, abaisse ce seuil et favorise donc la formation de porosité.

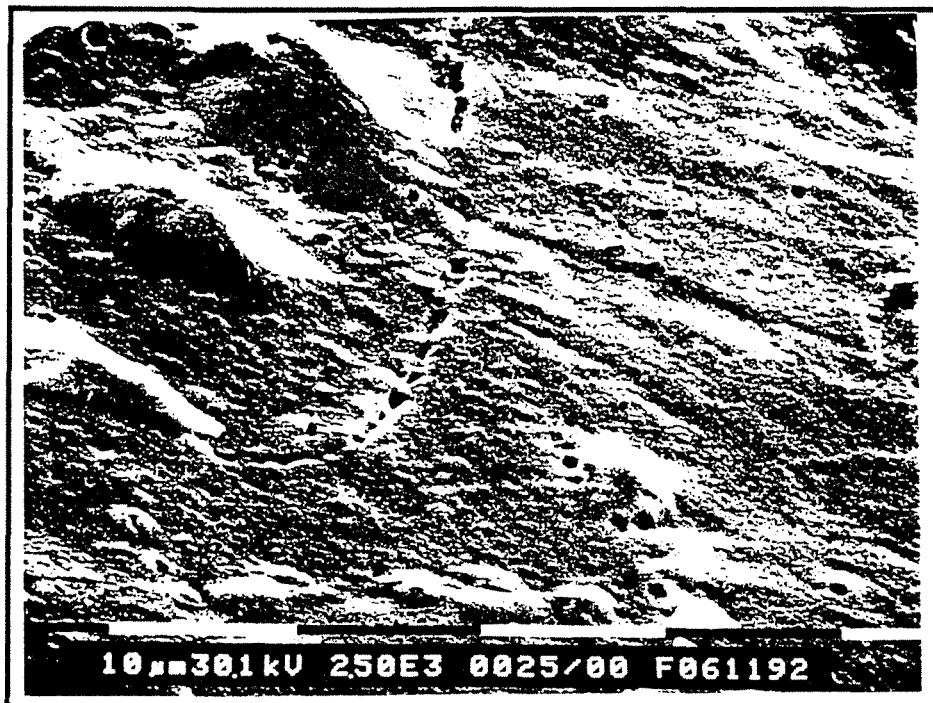
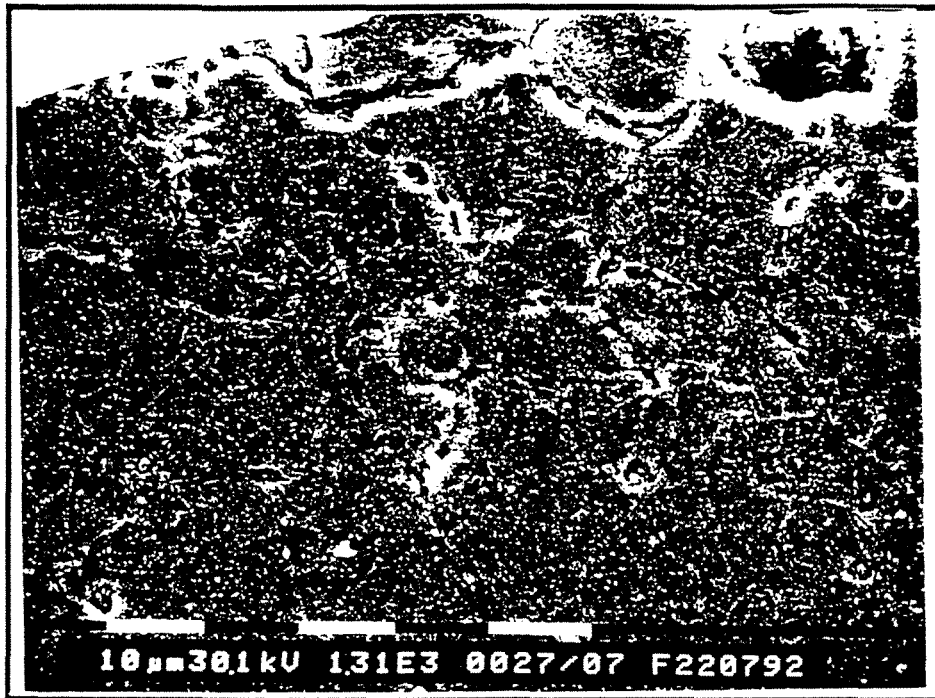
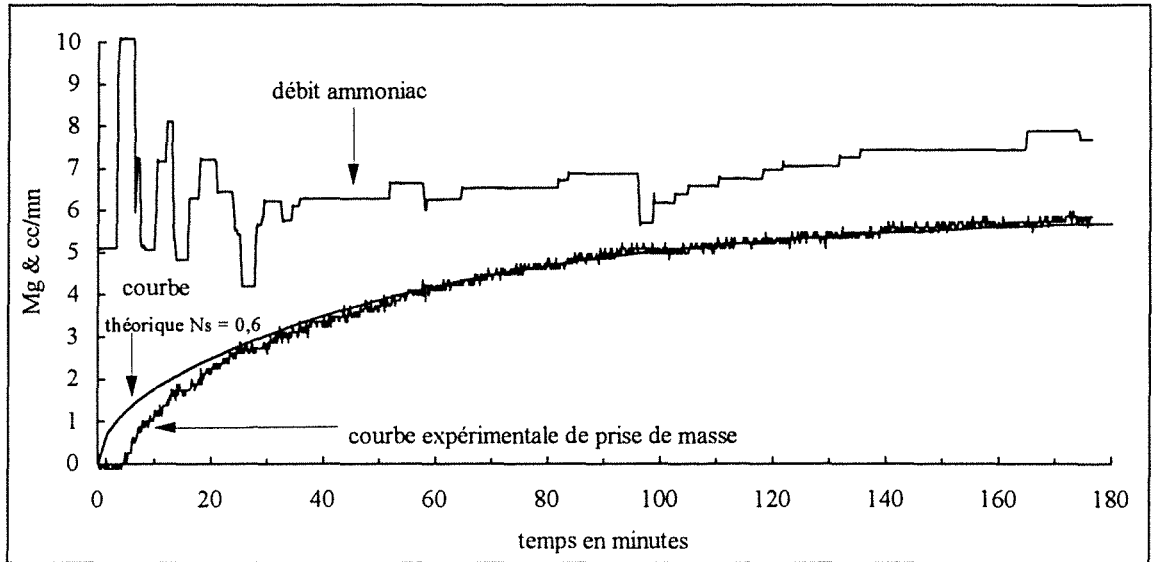
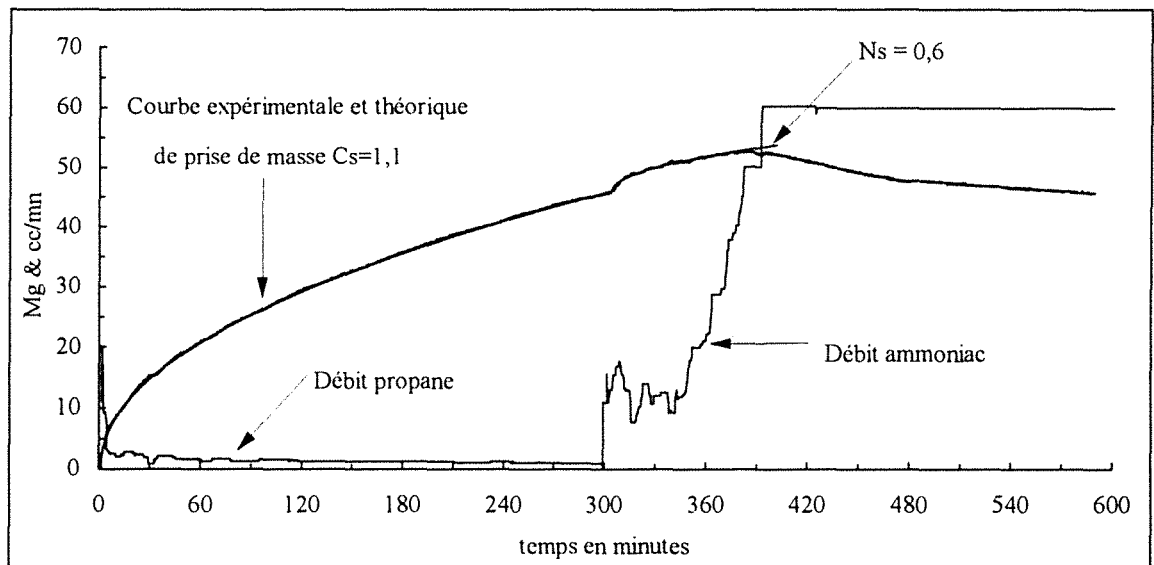


Figure III - 25 : micrographies obtenues au microscope électronique à balayage sur fer pur nitruré. Ouverture des pores sur la surface de l'échantillon.



(a)



(b)

**Figure III-26** : évolution expérimentale et théorique de la prise de masse d'un acier XC10 et variation du débit de l'ammoniac en fonction du temps lors d'un traitement de :

a - Nitruration

b - Carbonituration

### III.4 INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AZOTE SUR LA DURETE DES COUCHES CARBONITRUREES

Dans la structure martensitique, les éléments interstitiels (carbone et azote) en solution sont situés au milieu de la plus grande arête de la maille quadratique à corps centré. Cette distorsion de la maille crée des contraintes qui sont en grande partie responsable de la dureté de la martensite. Le lien entre la présence du carbone et la dureté de la martensite est attesté d'une part par le fait que la martensite des alliages autres que l'acier n'est pas nécessairement dure et d'autre part par la relation de proportionnalité entre la teneur en carbone et la dureté de la martensite.

La martensite du système fer-azote est similaire à la martensite du système fer-carbone mais elle a été beaucoup moins étudiée que cette dernière. L'influence de l'azote sur la dureté de la martensite n'a pas été examinée auparavant car dans les traitements thermo-chimiques de l'acier à haute température en phase austénitique, l'azote est toujours associé au carbone et n'est jamais présent seul.

Dans ce paragraphe, à partir de quelques exemples, nous présentons une étude comparative concernant l'influence de l'azote sur la dureté des couches carbonitrurées relativement à celle du carbone.

Nous présentons sur la **figure III-27** les profils de concentration en carbone (courbe C1) et en azote (courbe C2) obtenus respectivement lors d'un traitement de cémentation et un traitement de nitruration à 870°C suivis d'une trempe à l'eau, ainsi que les filiations de microdureté correspondantes (courbes D1 et D2 respectivement). Les teneurs superficielles en carbone et en azote ont la même valeur.

\* Les courbes C1 (concentration en carbone) et D1 (dureté) relatives au traitement de cémentation sont parallèles. La relation entre la dureté de la couche cémentée et sa teneur en carbone est linéaire. Pour une teneur en carbone superficielle de 0,6 % en poids ( $\gamma_R = 3,4$  % mesurée) correspond une dureté superficielle d'environ 800 Vickers.

\* Les courbes C2 (concentration en azote) et D2 (dureté) de la couche nitrurée ne sont pas parallèles. Il n'y a pas de relation de linéarité entre la teneur en azote et la dureté comme c'est le cas pour le carbone. Pour une teneur superficielle en azote de 0,6 % en poids ( $\gamma_R < 2$  % mesurée) la dureté superficielle de la couche nitrurée est inférieure à 700 Vickers. Le pouvoir durcissant de l'azote présent seul est d'environ 80 % celui du carbone.

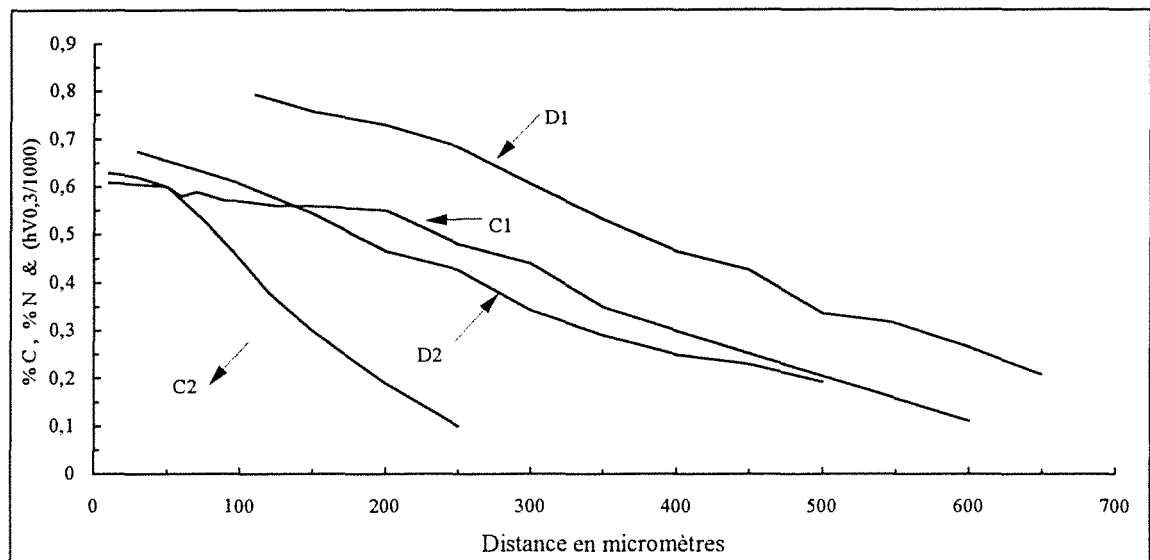


Figure III-27

Courbe **C1** : Profil de diffusion en carbone d'une couche d'acier **XC10** cémentée à 870°C et trempée à l'eau ( $\gamma_R = 3,4\%$ ).

Courbe **D1** : Profil de microdureté correspondant (HV0,1/1000)

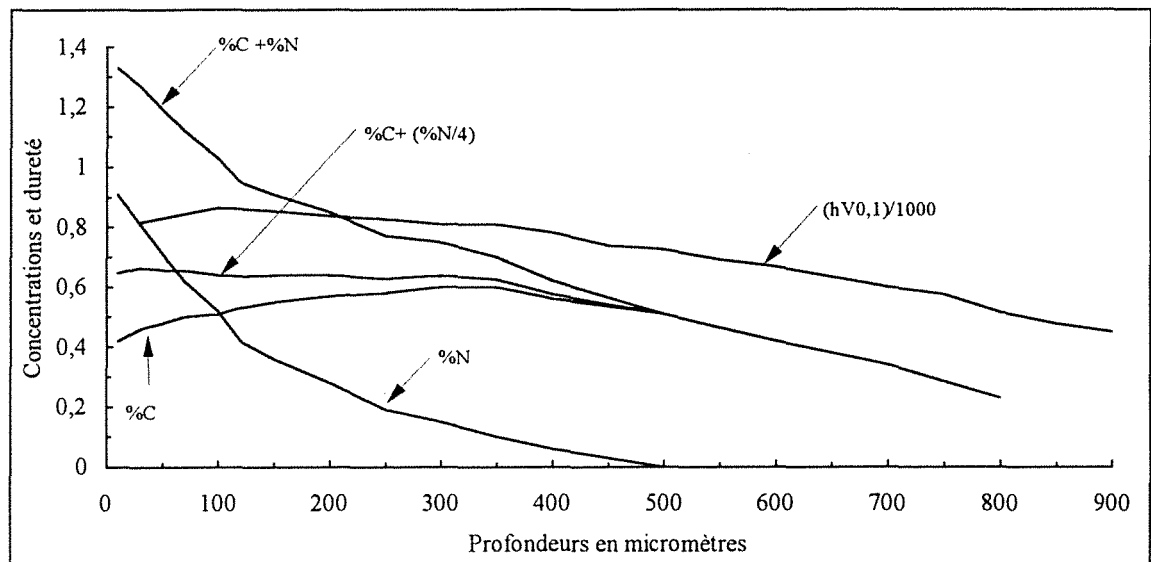
Courbe **C2** : Profil de diffusion en azote d'une couche d'acier **XC10** nitrurée à 870°C et trempée à l'eau ( $\gamma_R < 2\%$ ).

Courbe **D2** : Profil de microdureté correspondant (HV0,1/1000)

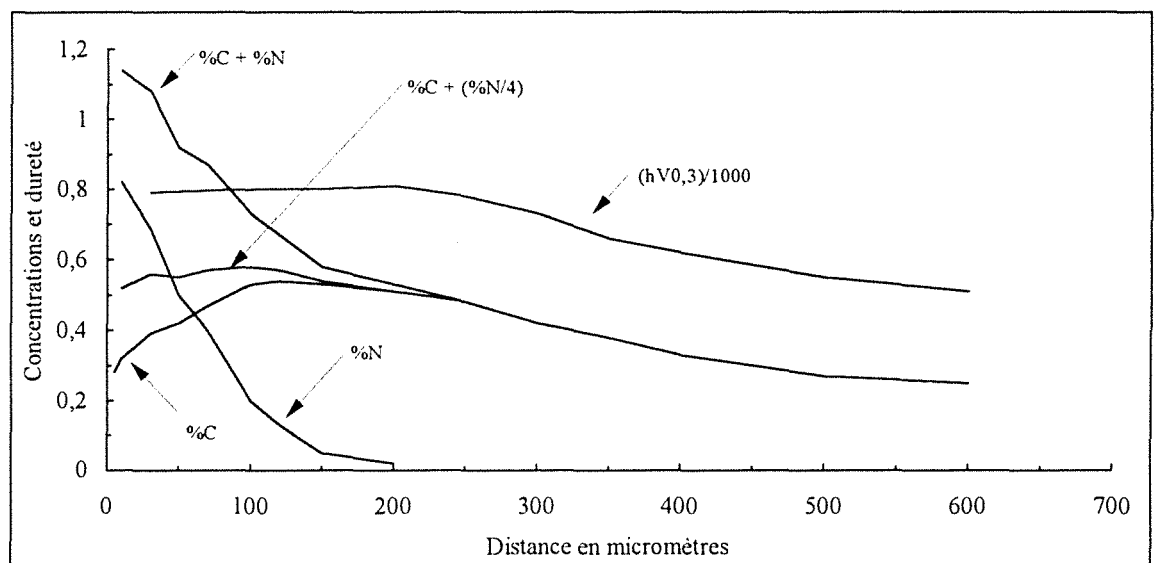
Sur les **figures III-28-a et b**, nous présentons les profils de concentration en carbone et en azote ainsi que les filiations de microdureté relatives à deux traitements de carbonituration réalisés sur un acier de nuance XC10 (**figure III-28-a**) et sur un acier de nuance 27MC5 (**figure III-28-b**). Dans les deux cas, la teneur superficielle en carbone est faible (respectivement 0,4 et 0,3 %). Loin de la surface (concentration en azote nulle), les courbes de concentration en carbone et les courbes de microdureté sont parallèles. La relation de linéarité entre la teneur en carbone et la dureté est vérifiée. Par contre, proche de la surface, où la concentration en azote est élevée, la courbe de concentration totale en éléments interstitiels (carbone plus azote) et la courbe de dureté ne sont plus parallèles. Cependant en faisant la somme de la concentration en carbone et le quart de la concentration en azote, nous obtenons une courbe de concentration, qui dans les deux cas (acier XC10 et acier MC5) est parallèle à la courbe de microdureté. Globalement, donc en présence de carbone en faible concentration le pouvoir durcissant de l'azote est de 25 % celui du carbone.

Au fur et à mesure que la teneur en carbone dans la couche carbonitrurée augmente, l'action de l'azote sur la dureté devient de plus en plus faible jusqu'à devenir imperceptible lorsque la teneur en carbone atteint 0,7 à 0,8 % en poids. Sur les **figures III-29-a et b** nous avons tracé respectivement les profils de diffusion du carbone et de l'azote relatifs à trois traitements de carbonituration d'acier de nuance MC5 réalisé à 870°C suivi d'une trempe à l'huile (80°C) et les filiations de microdureté correspondantes. Bien que pour ces trois essais, les profils de diffusion en azote soient différents (mais des profils de diffusion en carbone similaires) les filiations de microdureté sont sensiblement identiques.

La dureté de la martensite est principalement due à la distorsion du réseau cubique centré par l'insertion d'atomes interstitiels c'est à dire qu'elle est due à un effet stérique. Les données bibliographiques indiquent que l'atome de carbone est légèrement plus gros que l'atome de l'azote et que son pouvoir durcissant est supérieur comme nous l'avons constaté. Par conséquent dans les couches carbonitrurées la distorsion du réseau causée par le carbone masque de plus en plus celle causée par l'azote lorsque la concentration du premier augmente.



(a)

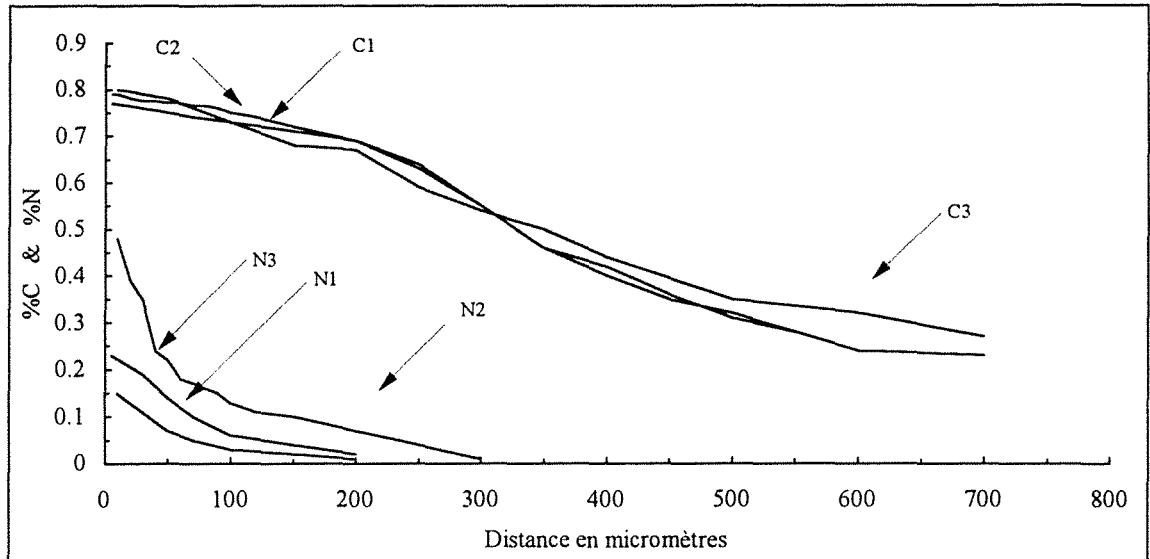


(b)

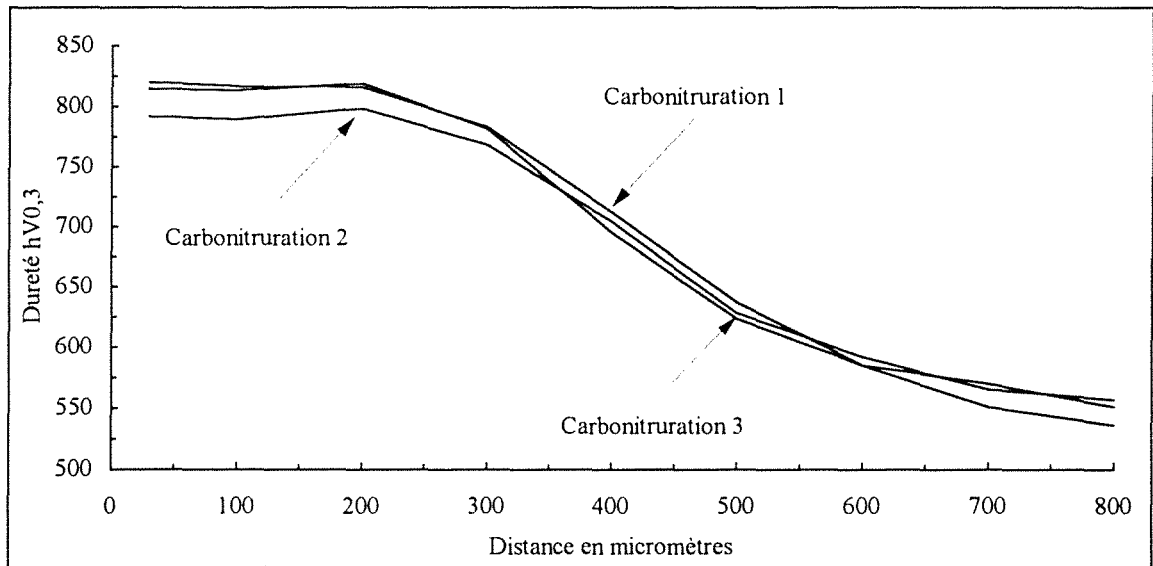
Figure III-28

a) - Profils de diffusion en carbone et en azote et de dureté d'une couche d'acier **XC10 carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'eau ( $\gamma_R$  surface 20%).

b) - Profils de diffusion en carbone et en azote et de dureté d'une couche d'acier **27MC5 carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile ( $\theta = 80^\circ\text{C}$ ) ( $\gamma^R$  surface 15%).



(a)



(b)

Figure III-29

a) : Profil diffusion en carbone et en azote relatifs à 3 traitements de carbonituration d'acier 27MC5 trempés à l'huile (80°).

b) : Filiations de microdureté correspondantes.



---

### III.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons examiné quelques aspects métallurgiques relatifs au rôle de l'azote dans les traitements thermo-chimiques des aciers en phase austénitique.

L'addition de l'azote dans le traitement des aciers de construction faiblement alliés au chrome, au manganèse et au molybdène provoque la précipitation de nitrure de chrome de type CrN dans la nuance 27CD4 lorsque la teneur en azote est supérieur à environ 0,2 % en poids. Les précipités de nitrure de chrome CrN se présentent sous deux morphologies distinctes :

- Précipités de forme sphérique ou polyédrique situés sur les anciens joints de grains de l'austénite. Ces précipités se sont formés pendant l'enrichissement en azote en phase austénitique.
- Précipités très fins, en forme de bâtonnet, dispersés dans les aiguilles de martensite. De part leur taille et leur dispersion à l'intérieur des aiguilles de martensite, ces précipités se sont probablement formés durant la trempe.

Nous avons également observé des carbures très fins de type cémentite lors de la carbonituration de la nuance 27CD4.

La cémentation ou la carbonituration d'aciers de nuance 27MC5 provoque la précipitation de carbures de type cémentite de très faible densité aux anciens joints de grains de l'austénite lorsque la teneur en carbone est supérieur à environ 0,65 %.

La densité de ces précipités étant cependant très faible, ils n'ont aucune influence sur la dureté des couches carbonitrurées. Nous n'avons pas décelé d'anomalie de trempe rapportée dans la littérature.

De même, pour une concentration en carbone comprise entre 0,7 et 0,8 % et une concentration en azote inférieure à 0,5 %, l'influence de l'azote sur la dureté des couches carbonitrurées est entièrement masquée par l'action du carbone et ce quelle que soit la nuance de l'acier utilisé.

La thermogravimétrie est particulièrement bien adaptée pour l'étude du phénomène de porosité dû à la précipitation de l'azote moléculaire lors des traitements thermo-chimiques. Pour une teneur en azote inférieure à 0,5 %, nous n'avons pas observé de porosité et ce quel que soit le temps de traitement. Au delà de cette teneur et en fonction du temps de traitement et de la concentration en carbone il y a risque de formation de pores.



## CHAPITRE IV

### AUSTENITE RESIDUELLE

#### INTRODUCTION

Les traitements thermo-chimiques des pièces sont utilisés pour conférer à leurs surfaces un maximum de dureté et accroître leur résistance à l'usure et à la fatigue, tout en laissant subsister à coeur, une structure suffisamment peu fragile pour résister aux chocs mécaniques subis par la pièce pendant son travail. Grâce à l'enrichissement en carbone et en azote, qui confèrent une meilleure trempabilité, les couches superficielles se transforment plus ou moins complètement en martensite. La dureté de la couche cémentée ou carbonitrurée croît avec la teneur des éléments interstitiels. Cependant à partir d'une certaine teneur, la dureté atteint un palier puis commence à diminuer. La diminution de la dureté est due à l'apparition de l'austénite qui ne s'est pas transformée lors de la trempe. Sa dureté est faible (200 Vickers environ). Elle est appelée austénite retenue ou austénite résiduelle. Souvent, elle est désignée dans la littérature par  $\gamma_R$ . En plus de son influence sur la dureté, l'austénite résiduelle agit également sur les autres propriétés mécaniques telles que la résistance à la fatigue et la limite élastique. Cependant cette action est très controversée. En effet, jusqu'à présent aucune conclusion n'est fermement établie. Ainsi selon Castelman et al.[1] l'austénite résiduelle a un effet néfaste sur la limite élastique et en moindre mesure sur la résistance à la rupture. Richman et al.[2] citent plusieurs auteurs et affirment que la résistance à la fatigue (fatigue par roulement et fatigue par flexion) est améliorée par la présence d'austénite résiduelle. Convert et al.[3] confirment l'effet favorable de  $\gamma_R$  sur la fatigue superficielle (roulement et glissement) mais ils indiquent qu'elle fait chuter la limite de fatigue en flexion-torsion et qu'elle détériore la résistance à l'abrasion. Ils concluent qu'on peut tolérer une teneur en  $\gamma_R$  de l'ordre de 15 à 30%. Szpunar et al. [4] indiquent que malgré les recherches effectuées sur le sujet, le problème de l'influence de  $\gamma_R$  sur la résistance à la fatigue reste toujours posé. Plus récemment Parrish [5] réalisa une synthèse bibliographique sur le sujet et détermina que l'austénite réduit la tendance à la fissuration des engrenages cémentés et trempés. Il indique que  $\gamma_R$  améliore la résistance à la fatigue par contact. Il affirme qu'une teneur de 15 à 20 % de  $\gamma_R$  dans les couches cémentées ou carbonitrurées est souhaitable à condition que la dureté superficielle reste supérieure à 57 Rockwell C. Le Strat et al.[6] concluent que la limite d'endurance en fatigue d'un acier de nuance 27MC5 carbonitruré est supérieure à la limite du même acier cémenté. Cependant les teneurs superficielles en éléments interstitiels sont différentes pour les deux traitements. On ne peut donc pas savoir si l'amélioration de la limite d'endurance en fatigue flexion est due aux atomes d'azote ou à une teneur plus élevée en atomes interstitiels. Par ailleurs Courtain [7] trouve que l'amélioration de la résistance à la fatigue est probablement due à la différence entre

les nuances d'aciers traités (la nuance 27MC5 carbonitrurée donne des durées de vie 3 fois supérieures aux durées de vie constatées sur la nuance 27CD4 carbonitrurée) qu'aux traitements thermochimiques eux même. Un autre problème que pose  $\gamma_R$  est son instabilité et sa transformation sous contrainte.

#### IV. I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

En raison de son influence très importante sur les propriétés mécaniques des couches cémentées ou carbonitrurées plusieurs expérimentateurs ont cherché des expressions qui permettent de lier la teneur en austénite résiduelle à des données facilement accessibles telles que la teneur en éléments d'alliage de l'acier. Koistinen et al.[8] lient le volume de  $\gamma_R$  à la température du début de la transformation martensitique  $M_s$  (martensite start) et à la température de trempe  $T_q$  par l'expression empirique suivante qui est très usitée:

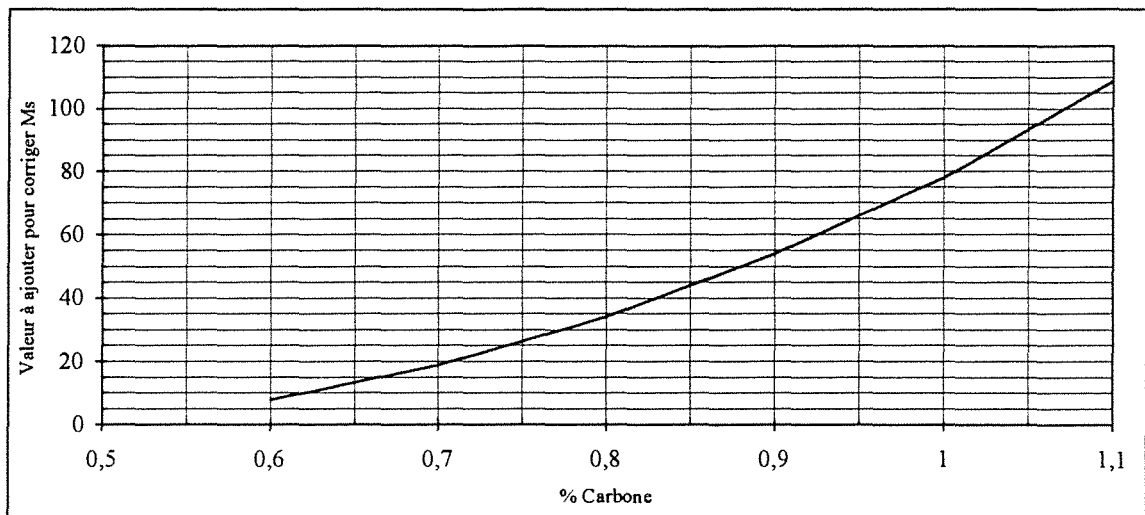
$$\% \gamma_R = 100 \exp \left[ -1,10 \times 10^{-2} (M_s - T_q) \right]$$

avec  $M_s > T_q > -80^\circ$  où les températures  $M_s$  et  $T_q$  sont exprimées en degré Celsius ou Kelvin.

La température du début de la transformation martensitique  $M_s$  dépend fortement de la composition de la phase mère, c'est-à-dire de l'austénite. Plusieurs expressions qui relient la température  $M_s$  à la composition de l'austénite ont été déterminées expérimentalement. Steven et al.[11], à partir d'une synthèse complète des travaux précédents [9,10] et à partir de leurs propres essais, déterminent la relation empirique suivante qui lie le point  $M_s$  à la teneur en carbone et en éléments d'alliage de l'acier :

$$M_s (^\circ\text{C}) = 561 - 474\%C - 33\%Mn - 17\%Cr - 17\%Ni - 21\%Mo$$

Cette expression est valable pour les aciers faiblement alliés dont la teneur en carbone est inférieure à 0,55% en poids. Quand la teneur en carbone est supérieure à 0,55 %, la relation n'est plus linéaire et il convient d'y apporter une correction comme l'ont indiqué Haynes [12] puis Parrish [13]. Sur la **figure IV-1** nous traçons le facteur de correction de Haynes et Parrish.



**Figure IV-1:** Facteur de correction de Haynes et Parrish [11].

Parmi les expressions les plus usitées, nous citons également la relation d'Andrews [14], valable pour les aciers faiblement alliés dont la teneur en carbone est inférieure à 0,55 % :

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 539 - 423\%C - 30,4\%Mn - 17,7\%Ni - 12,1\%Cr - 7,5\%Mo$$

Nous constatons dans ces expressions que l'influence du carbone sur la baisse de la température  $M_s$  est très importante. Le carbone en solution joue donc un rôle de stabilisateur de l'austénite car plus la température  $M_s$  est basse et plus il est difficile, lors de la trempe, de la transformer complètement en martensite.

L'azote comme le carbone est un élément fortement stabilisateur de l'austénite. Cependant, contrairement au carbone, les études concernant l'influence de l'azote sur le point  $M_s$  et donc sur le volume de l'austénite résiduelle sont peu nombreuses, bien que la martensite dans les alliages fer-azote trempés fût identifiée par Fry en 1923. Bose et al.[15] furent les premiers à étudier la martensite du système Fe-N dans des échantillons massifs. Ils donnent pour un acier ayant une teneur en azote de 2,5% un point  $M_s$  de 35°C. Bell et al.[16,17] ont, par une étude systématique de la martensite du système fer-azote, déterminé la variation du point  $M_s$  avec la concentration en azote. Ils trouvent que pour une teneur en azote inférieure à 0,7 % la structure est complètement martensitique et que au delà de 2,5 % en poids la structure est complètement austénitique lorsque la trempe est réalisée à température ambiante. Les seules mesures directes de  $\gamma_R$  dans les couches carbonitrurées (à notre connaissance) ont été réalisées sur un acier de nuance 27CD4 par Lesage [18]. Ce dernier, par l'utilisation de la relation de Koistinen, modifie l'expression de  $M_s$  donnée par Stevens et Haynes en ajoutant l'effet de l'azote.

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 610 - 474\%C - 330\%N + CP$$

## IV. 2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION MARTENSITIQUE : DETERMINATION DU POINT $M_S$ .

La variation de l'énergie libre associée à la transformation martensitique dans les aciers peut être écrite :

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow m} = \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G^* + \Delta G^{\alpha^* \rightarrow m}$$

Où

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$  est la variation de l'énergie libre accompagnant la transformation de l'austénite en ferrite sursaturée ayant la même concentration que l'austénite.

$\Delta G^*$  est la diminution de l'énergie libre lors de la mise en ordre des atomes interstitiels (carbone et azote).

$\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m}$  est la variation de l'enthalpie libre non chimique qui se compose de :

- l'énergie interfaciale entre la martensite et la matrice.
- l'énergie de déformation plastique accompagnant la transformation.
- l'énergie de déformation élastique.
- l'énergie de vibration élastique.

$\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m} = -(\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G^*)$  au point  $M_S$  est souvent appelée dans la littérature la force motrice de la transformation martensitique.

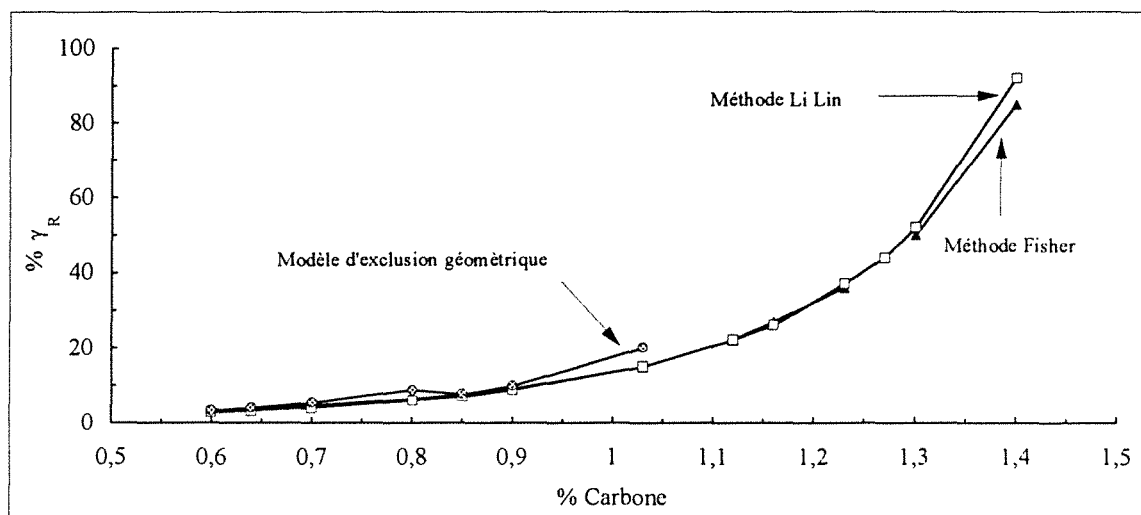
La transformation martensitique étant une transformation de premier ordre, à la température  $M_S$  il y a équilibre thermodynamique entre la martensite et l'austénite et par conséquent leurs énergies libres sont égales. La température  $M_S$  doit donc satisfaire l'équation suivante :

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow m} = \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G^* + \Delta G^{\alpha^* \rightarrow m} = (1 - x_i) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + RT x_i \ln \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\gamma} + \Delta G^* + \Delta G^{\alpha^* \rightarrow m} = 0 \quad (1)$$

Où

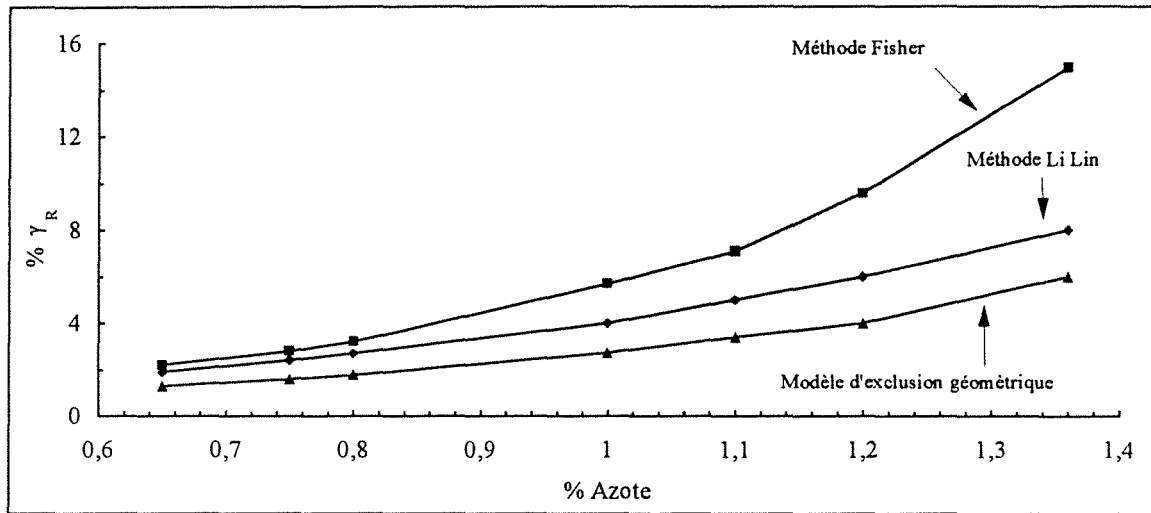
- $x_i$  fraction atomique du carbone et ou de l'azote,
- $G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  variation de l'énergie libre accompagnant la transformation de l'austénite en ferrite du fer pur,
- $\gamma_i^\phi$  coefficient d'activité de l'élément  $i$  dans la phase  $\phi$ .

Pour déterminer la température  $M_s$ , il faut donc évaluer chaque terme de l'équation (1) puis la résoudre. L'inconnue est la température du début de la transformation martensitique  $M_s$  et les paramètres de l'équation sont les fractions atomiques  $x_i$  du carbone et de l'azote. Les différents modèles thermodynamique et méthodes que nous utilisons pour évaluer chacun de ces termes sont présentés dans l'**annexe IV-1**. Les températures  $M_s$  (transformées en %  $\gamma_R$  par la formule de Koistinen) obtenues, par les différents méthodes et modèles thermodynamiques en fonction des teneurs en carbone et en azote, sont présentées respectivement sur les **figures IV-2 et IV-3**.



**Figure IV-2** : Variation du taux de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en carbone d'un alliage fer-carbone, trempé à la température ambiante, selon les différentes méthodes de calcul présentées en annexe IV-1.

Nous constatons que les méthodes de Li Lin et de Fisher sont en très bon accord entre elles, par contre le modèle d'exclusion géométrique dévie très rapidement au-delà de 1% de carbone.



**Figure IV-3** : Variation du taux de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en azote d'un alliage fer-azote, trempé à la température ambiante, selon les différentes méthodes de calcul présentées en annexe IV-1.

Contrairement au carbone, il y a une différence sensible entre les valeurs de  $\gamma_R$ , en fonction de la teneur en azote, obtenues par les trois méthodes de calcul. Ultérieurement, nous comparerons ces résultats théoriques avec les valeurs expérimentales que nous avons mesurées.

### IV. 3 TECHNIQUES DE DOSAGE de $\gamma_R$

Parmi les techniques disponibles les plus utilisées, pour mesurer le gradient du volume de  $\gamma_R$  dans les couches cémentées, figurent la diffraction des rayons X et la métallographie quantitative. Chacune de ces deux méthodes a ses avantages et ses inconvénients. La méthode métallographique est très rapide mais sa précision est très limitée [19]. La méthode par diffraction des rayons X nécessite des préparations et des mesures multiples d'un même échantillon à des profondeurs différentes pour obtenir le gradient de  $\gamma_R$ . En plus, si l'échantillon présente une texture cristallographique particulière, les résultats peuvent être faussés et des mesures adéquates sont nécessaires pour y remédier [20-25]. Malgré ces problèmes, nous avons choisi cette deuxième méthode car sa précision est excellente et qu'elle permet de mesurer l'austénite même quand celle-ci est distribuée d'une manière non détectable par métallographie. La méthode de dosage des phases par diffraction des rayons X a été décrite dans plusieurs articles [26-30].



---

## IV.4 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous rappelons que tous les essais de nitruration et de carbonituration, pour l'établissement des profils de diffusion en carbone et en azote visés, sont réalisés sur un acier de nuance XC10 à la température de 870°C. Les essais de cémentation sont réalisés aux températures correspondant à la limite de solubilité dans l'austénite du carbone superficiel visé. Les éprouvettes sont trempées à l'eau à la température ambiante. L'erreur sur les mesures de  $\gamma_R$  est estimée à 5 %.

### IV.4.1 Influence des éléments interstitiels sur le volume de l'austénite retenue

#### IV.4.1.1 Influence du carbone sur le volume de $\gamma_R$

L'austénite résiduelle  $\gamma_R$  dans les aciers cémentés et trempés a été très étudiée. L'action du carbone sur le volume de  $\gamma_R$  est bien établie. Elle a été déterminée soit par des méthodes directes de mesure de  $\gamma_R$  (métallographie, diffraction des rayons X...), soit indirectement par la mesure de la température  $M_S$  et l'utilisation de la relation de Koistinen. L'objectif de l'étude de l'action du carbone sur  $\gamma_R$  est double :

- étudier l'action de teneurs élevées en carbone (supérieures à 1,4 % en poids) qui ont été peu ou pas du tout étudiées auparavant.
- utiliser la comparaison de nos résultats avec la littérature comme un moyen de vérification de la méthode de mesure que nous utilisons.

Les mesures de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone de l'austénite (obtenues au laboratoire) sont présentées dans le **tableau IV-1**. Dans la dernière colonne, nous portons la température du début de la transformation martensitique  $M_S$  calculée avec la formule de Koistinen. Sur la **figure IV-4**, nous traçons les valeurs de  $\gamma_R$  du **tableau IV-1**.

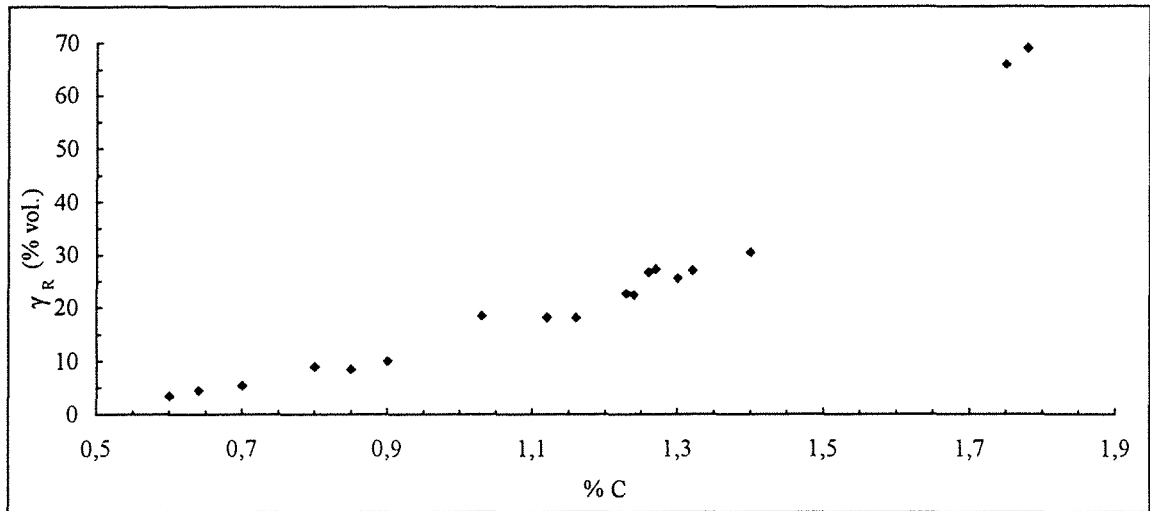
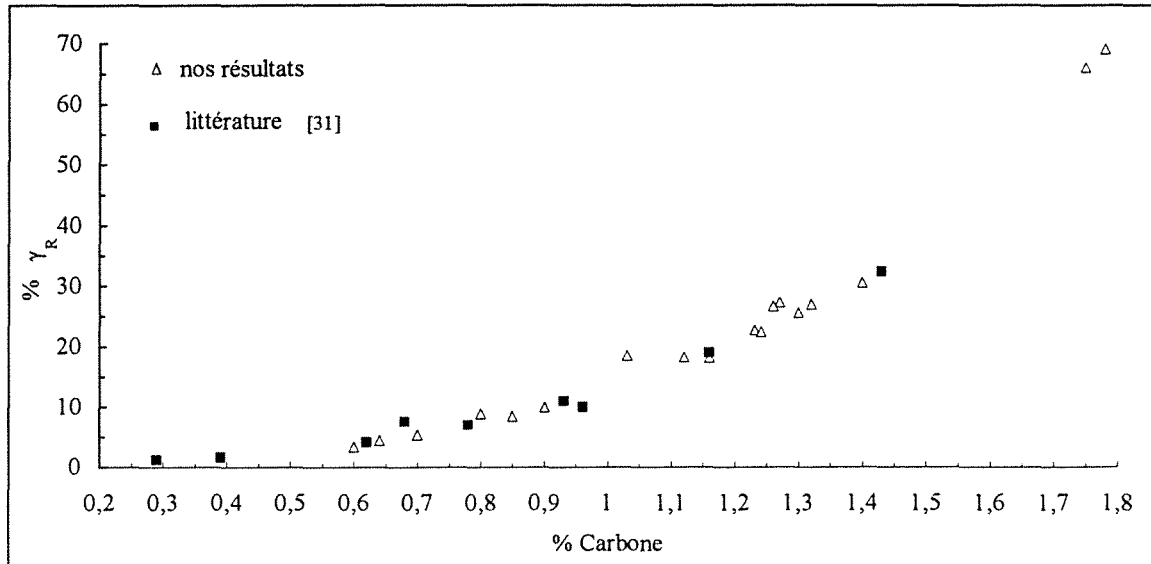


Figure IV-4 : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en carbone

| %C(poids) exp. | % $\gamma_R$ (vol.) exp. | $M_S$ (°C) calculé |
|----------------|--------------------------|--------------------|
| 0,6            | 3,5                      | 327                |
| 0,64           | 4,5                      | 302                |
| 0,70           | 5,4                      | 285                |
| 0,80           | 9                        | 240                |
| 0,85           | 8,5                      | 244                |
| 0,90           | 10                       | 229                |
| 1,03           | 19                       | 173                |
| 1,12           | 18                       | 175                |
| 1,16           | 18                       | 175                |
| 1,23           | 23                       | 155                |
| 1,24           | 22                       | 156                |
| 1,27           | 27                       | 138                |
| 1,26           | 27                       | 140                |
| 1,30           | 26                       | 144                |
| 1,32           | 27                       | 139                |
| 1,40           | 31                       | 128                |
| 1,75           | 66                       | 57                 |
| 1,78           | 69                       | 53                 |

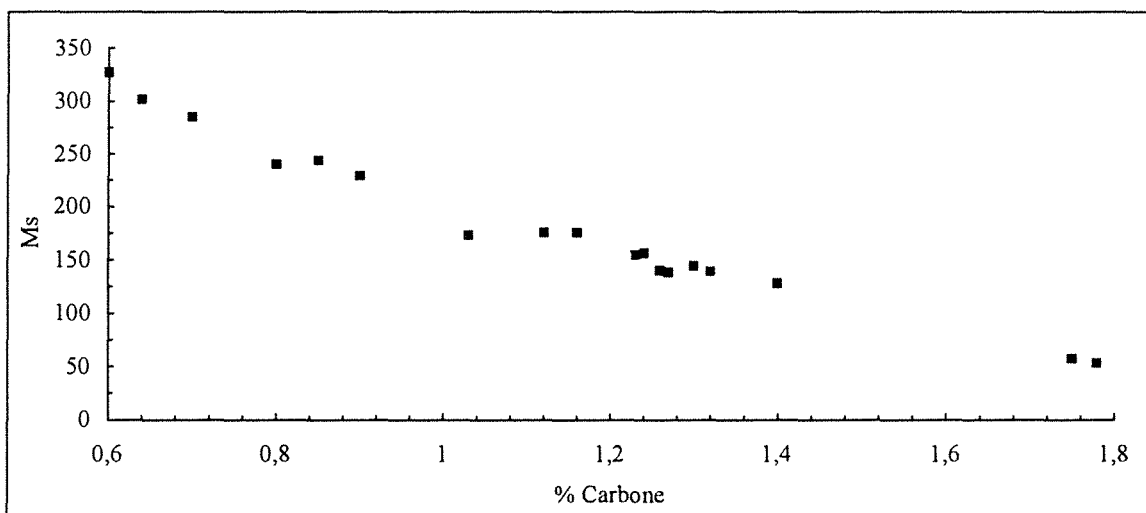
Tableau IV- 1 : Valeurs expérimentales de l'austénite résiduelle en fonction de la concentration en carbone de l'austénite mère.

Nous comparons sur la **figure IV-5** nos résultats et ceux tirés de la littérature.



**Figure IV-5 :** Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en carbone.  
Comparaison de nos résultats avec la littérature.

En examinant la **figure IV-5**, nous constatons que les valeurs que nous avons obtenues sont en parfait accord avec la littérature [31]. Ce résultat confirme d'une part la validité de la méthode de mesure que nous utilisons et d'autre part, d'une façon indirecte, il corrobore la bonne qualité de la précision des mesures de concentration effectuées à la microsonde. Sur la **figure IV-6** nous avons tracé la température  $M_S$  en fonction de la teneur en carbone déduite de nos mesures de  $\gamma_R$  :



**Figure IV-6 :** Variation de la température  $M_S$   
avec la concentration en carbone

Pour la partie linéaire de la courbe ( $0,6 < \%C < 1$ ) nous obtenons la relation suivante entre le point  $M_s$  et la teneur en carbone :

$$M_s (^{\circ}C) = 520 - 333\%C$$

La relation est valable pour des teneurs en carbone comprises entre 0,6 et 1 %. Cette formule est très pratique car elle permet d'évaluer directement le volume de l'austénite résiduelle pour les teneurs en carbone visées habituellement dans les traitements de cémentation, sans utiliser le terme de correction de Parrish de la **figure IV-1**.

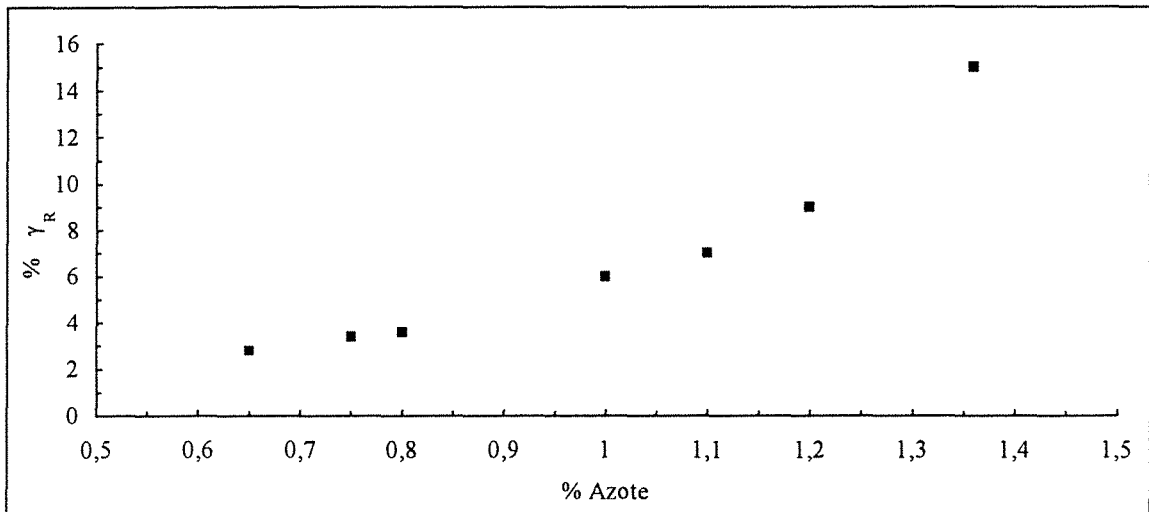
#### IV.4.1.2 Influence de l'azote sur le volume de l'austénite résiduelle

Contrairement au carbone, l'action de l'azote sur le volume de l'austénite retenue a été peu étudiée. Les mesures directes du volume de  $\gamma_R$  dans le système Fe-N sont peu nombreuses. Les seules mesures disponibles dans la littérature sont relatives à la température  $M_s$ . Dans le **tableau IV-2** nous présentons le volume de  $\gamma_R$  (en %) que nous avons mesuré en fonction de la teneur en azote. Nous portons également dans la dernière colonne le point  $M_s$  calculé par la formule de Koistinen :

| % N exp. | $\gamma_R$ (% vol.) exp. | $M_s$ calculé |
|----------|--------------------------|---------------|
| 0,65     | 3                        | 345           |
| 0,75     | 3,4                      | 327           |
| 0,80     | 3,6                      | 322           |
| 1,0      | 6                        | 276           |
| 1,1      | 7                        | 262           |
| 1,2      | 9                        | 239           |
| 1,36     | 15                       | 192           |

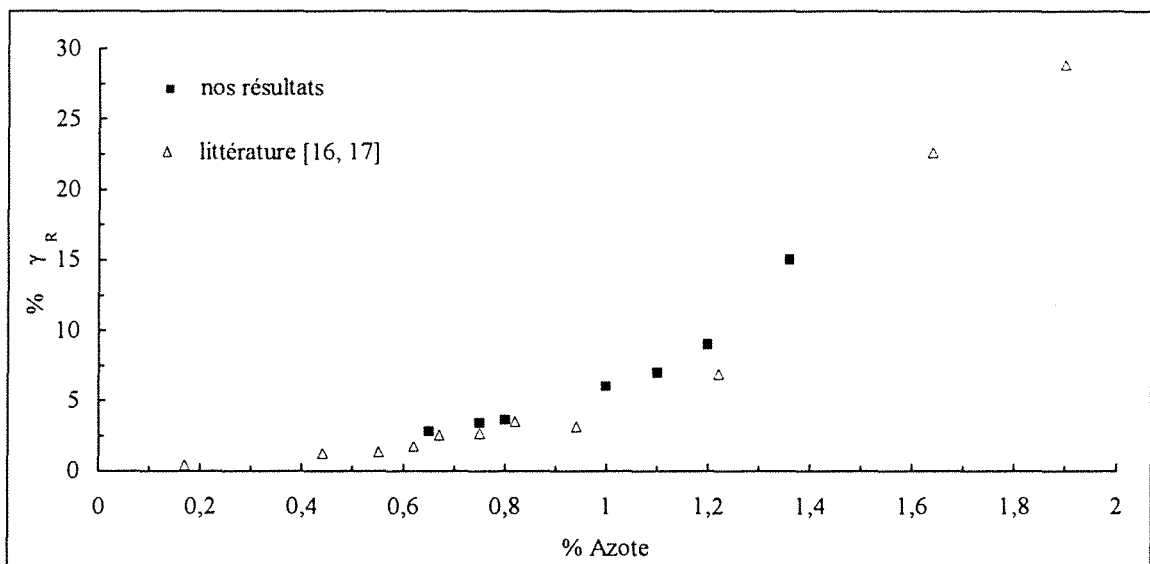
**Tableau IV-2** : Valeurs expérimentales de l'austénite résiduelle en fonction de la concentration en azote de l'austénite mère.

Sur la **figure IV-7**, nous traçons les valeurs de  $\gamma_R$  du **tableau IV-2**



**Figure IV-7** : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en azote

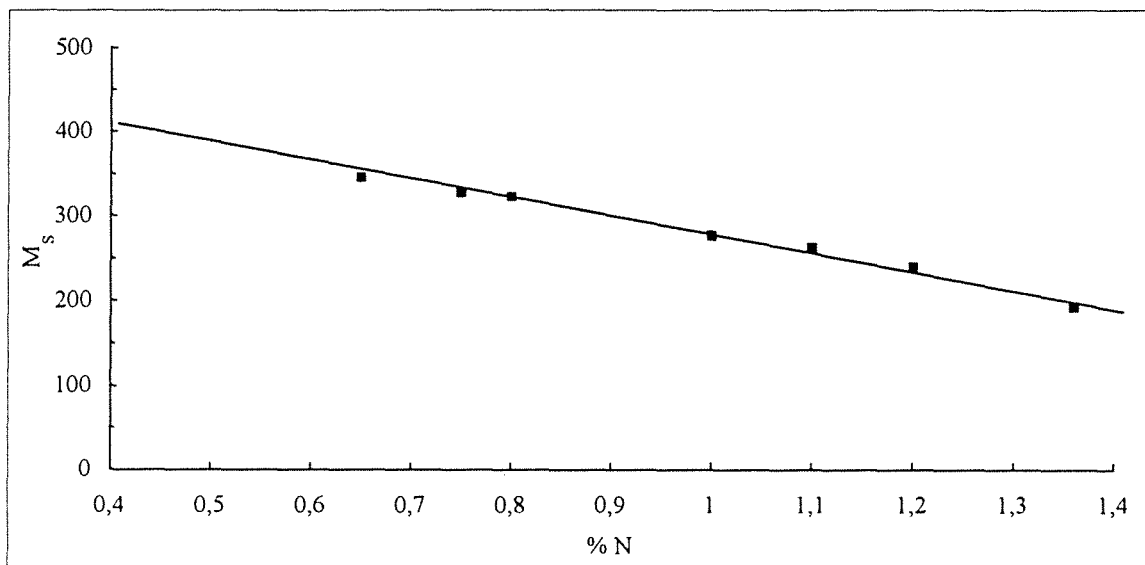
Sur la **figure IV-8** nous comparons nos mesures de l'austénite résiduelle avec les résultats trouvés dans la littérature.



**Figure IV-8** : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en azote. Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.

L'examen de la **figure IV-8**, montre que les valeurs que nous avons obtenues sont en parfait accord avec la littérature, bien que les valeurs tirées de la littérature [16, 17] ne soient pas des mesures directes de l'austénite résiduelle. Cette dernière est obtenue à partir des mesures de la température  $M_S$  par l'application de la formule de Koistinen. Cette concordance entre des mesures directes de l'austénite résiduelle et des valeurs obtenues indirectement par l'expression de Koistinen à partir des mesures du point  $M_S$  nous permet d'affirmer que cette formule est applicable également à l'azote car à l'origine elle a été déterminée uniquement pour le carbone.

Nous traçons sur la **figure IV-9** la température  $M_S$  que nous avons calculé par la formule de Koistinen à partir des mesures de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en azote



**Figure IV-9** : Variation du point  $M_S$  avec la concentration en azote.

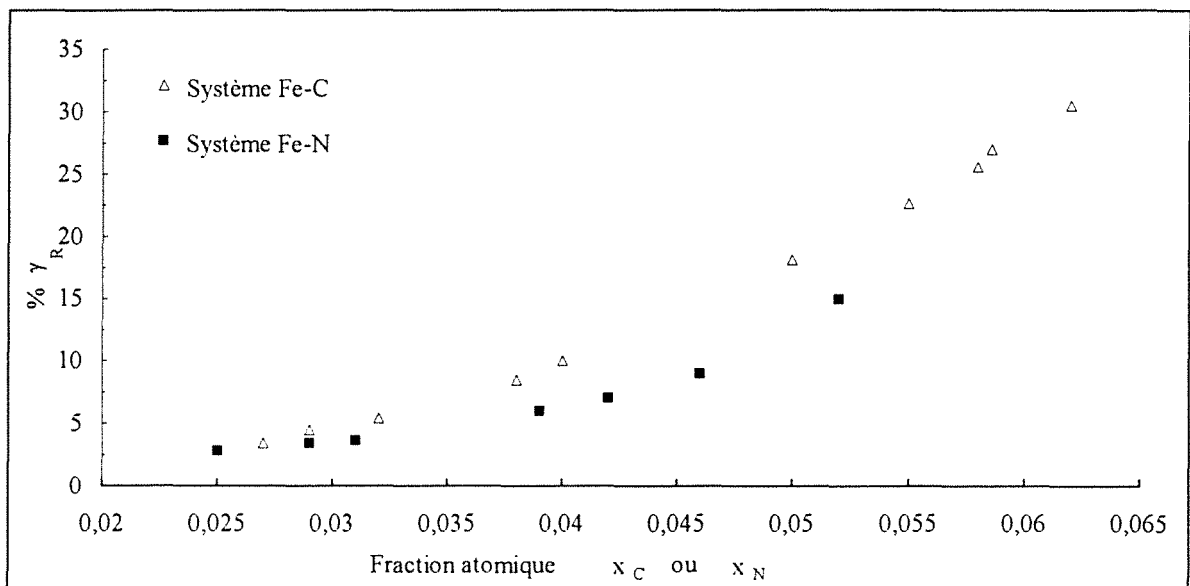
La relation entre la teneur en azote de l'acier et la température  $M_S$  est linéaire pour les teneurs en azote étudiées. Les points sont représentés par l'équation suivante :

$$M_S (\text{°C}) = 520 - 233\%N$$

Cette expression est valable pour des teneurs en azote comprises entre 0,6 et 1,4 %.

#### IV.4.2 Comparaison entre l'influence du carbone et de l'azote sur le volume de $\gamma_R$

L'analyse des **tableaux IV-1** et **IV-2** montre que pour des concentrations en azote et en carbone égales, lorsqu'elles sont exprimées en pourcentage poids, l'effet du carbone sur le volume de l'austénite non transformée est très supérieur à l'action de l'azote. Cependant, si nous libellons les teneurs en fraction atomique, alors pour un même nombre d'atomes d'interstitiels, le volume de  $\gamma_R$  est pratiquement identique pour des valeurs de  $x_i$  inférieures ou égales à 0,04 (qui correspond en poids à 0,9 % de carbone et à 1,05 % d'azote) comme le montre la **figure IV-10**.



**Figure IV-10** : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction des fractions atomiques du carbone et de l'azote.

##### IV.4.2.1 Austénite résiduelle dans le système ternaire Fe-C-N

Afin de déterminer si les effets du carbone et de l'azote, sur le volume de l'austénite non transformée au cours de la trempe, sont indépendants et additifs, nous avons mesuré  $\gamma_R$  dans des couches carbonitrurées. Les mesures obtenues sont portées dans le **tableau IV-3**. Dans la dernière colonne, nous avons porté les valeurs obtenues par l'utilisation de l'expression déterminée par Lesage [18].

En examinant les résultats présentés dans le **tableau IV-3**, nous constatons que le carbone a un effet prépondérant comparativement à l'effet de l'azote sur le volume de  $\gamma_R$  lorsque la teneur en azote est inférieure à 1 %. Par exemple, lorsque nous comparons la rangée 6 avec la rangée 7, la rangée 9 avec la rangée 10 ou les trois rangées 14, 15 et 16 du tableau, nous remarquons que c'est la teneur en carbone qui détermine le volume de  $\gamma_R$ . Ainsi quand la

teneur en carbone est constante, une variation de la teneur en azote dans une fourchette allant jusqu'à 0,3 % n'a qu'une influence minimale sur le volume de  $\gamma_R$ . Nous avons déjà observé le même effet prépondérant du carbone devant l'azote sur la dureté des couches carbonitrurées. Aussi si l'action de l'azote (lorsqu'il est présent seul dans l'austénite) sur la baisse du point  $M_S$  est d'environ 0,7 celle du carbone, dans les couches carbonitrurées son influence est presque entièrement masquée par le carbone. La comparaison des résultats expérimentaux avec ceux calculés par la formule de Lesage[18] indique que cette formule surestime l'influence de l'azote lorsque la teneur en carbone est élevée. L'effet de la teneur en azote sur le volume de  $\gamma_R$  dépend de la teneur en carbone.

| rangée | % C  | % N  | % $\gamma_R$ (vol.) exp. | % $\gamma_R$ (formule Lesage) |
|--------|------|------|--------------------------|-------------------------------|
| 1      | 0,22 | 0,32 | 5                        | 1,5                           |
| 2      | 0,26 | 0,44 | 7                        | 2,9                           |
| 3      | 0,27 | 0,51 | 9                        | 3,7                           |
| 4      | 0,29 | 0,59 | 9                        | 5,8                           |
| 5      | 0,50 | 0,22 | 14                       | 4,6                           |
| 6      | 0,51 | 0,34 | 17                       | 7,5                           |
| 7      | 0,49 | 0,69 | 18                       | 24                            |
| 8      | 0,46 | 0,77 | 18                       | 27                            |
| 9      | 0,51 | 0,60 | 19                       | 19                            |
| 10     | 0,51 | 0,47 | 19                       | 12                            |
| 11     | 0,39 | 1,00 | 20                       | 44                            |
| 12     | 0,47 | 0,64 | 21                       | 18                            |
| 13     | 0,43 | 0,88 | 21                       | 34                            |
| 14     | 0,30 | 1,47 | 21                       | 100                           |
| 15     | 0,42 | 0,91 | 22                       | 37                            |
| 16     | 0,37 | 1,16 | 22                       | 70                            |
| 17     | 0,40 | 1,07 | 22                       | 60                            |
| 18     | 0,44 | 0,9  | 22                       | 39                            |
| 19     | 0,46 | 0,80 | 24                       | 30                            |
| 20     | 0,48 | 0,75 | 25                       | 28                            |
| 21     | 0,25 | 1,68 | 29                       | 100                           |
| 22     | 0,20 | 2,00 | 47                       | 100                           |

**Tableau IV-3 :** Valeurs expérimentales de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone et en azote dans le système ternaire Fe-C-N.



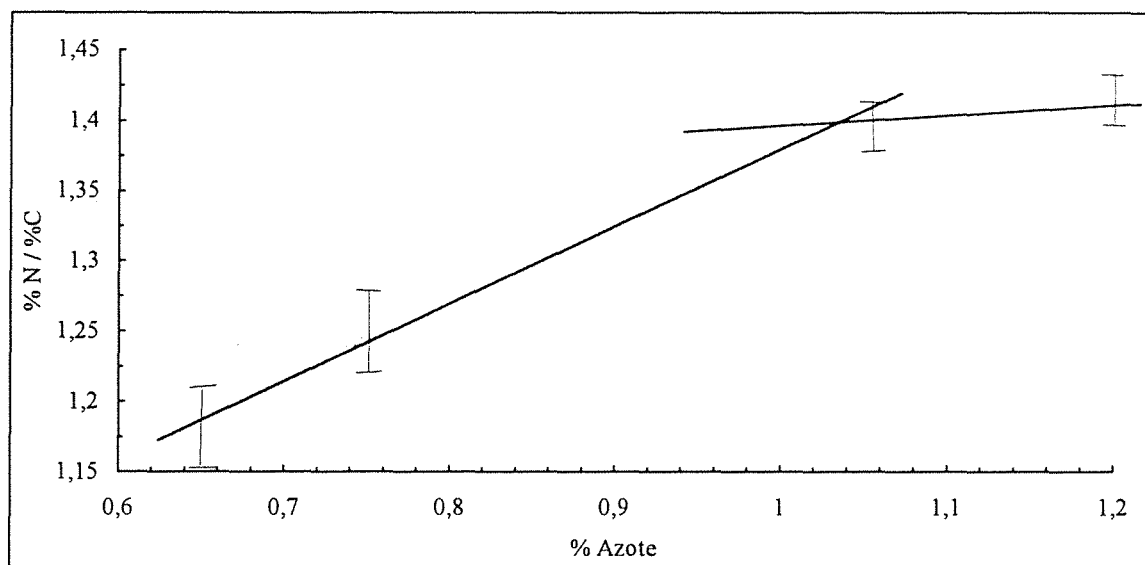
#### IV.4.2.2 Relation d'équivalence entre l'influence du carbone et l'influence de l'azote sur le volume de $\gamma_R$

Dans ce paragraphe, nous cherchons une relation d'équivalence entre l'effet du carbone et de l'azote sur le volume de  $\gamma_R$ . Nous portons dans le **tableau IV-4**, les teneurs en carbone et en azote (dans les binaires respectifs) qui donnent le même volume de  $\gamma_R$ , c'est à dire des teneurs en interstitiels "isoausténite". Dans la dernière colonne, nous calculons le rapport  $\left(\frac{\%N}{\%C}\right)$ .

| % N  | % C  | $\gamma_R$ | $\left(\frac{\%N}{\%C}\right)$ |
|------|------|------------|--------------------------------|
| 1,2  | 0,85 | 9          | 1,41                           |
| 1,05 | 0,75 | 6,6        | 1,40                           |
| 0,75 | 0,6  | 3,6        | 1,25                           |
| 0,65 | 0,55 | 2,8        | 1,18                           |

**Tableau IV-4** : Teneurs en carbone et en azote produisant le même volume de  $\gamma_R$

Nous traçons sur la **figure IV-11**, la quantité  $\left(\frac{\%N}{\%C}\right)$  en fonction de la teneur azote.



**Figure IV-11** : relation entre le rapport  $\left(\frac{\%N}{\%C}\right)$  et la teneur en azote.

La relation entre le rapport  $\left(\frac{\%N}{\%C}\right)$  et la teneur en azote, tracée sur la **figure IV-11**, est représentée par deux droites. A partir des équations des deux droites, nous déterminons une corrélation qui permet de calculer la concentration en carbone ou le "carbone équivalent azote" qui donne un même volume de  $\gamma_R$  produite par une teneur en azote donnée :

$$C_{\text{équi}} = \frac{\%N}{0,55\%N + 0,82} \quad (\text{II-2})$$

Cette expression est valable pour des teneurs en azote comprises entre 0,33 et 1%. Pour des teneurs supérieures à 1 % il faut utiliser l'expression suivante :

$$C_{\text{équi}} = \frac{\%N}{0,067\%N + 1,33} \quad (\text{II-3})$$

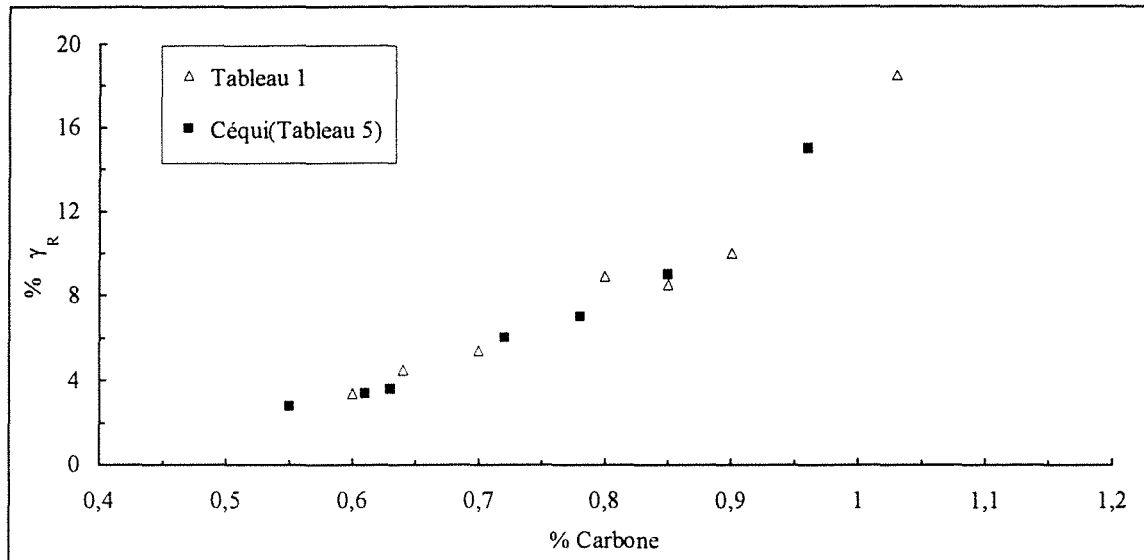
Nous appliquons les **formules (II-2) et (II-3)** aux concentrations en azote du **tableau IV-2**. Les résultats du calcul sont présentés dans le **tableau IV-5**.

| % N  | $C_{\text{équi}}$ | $\gamma_R$ (% vol.) |
|------|-------------------|---------------------|
| 0,65 | 0,55              | 2,8                 |
| 0,75 | 0,61              | 3,4                 |
| 0,80 | 0,63              | 3,6                 |
| 1,0  | 0,72              | 6                   |
| 1,1  | 0,78              | 7                   |
| 1,2  | 0,85              | 9                   |
| 1,36 | 0,96              | 15                  |

**Tableau IV-5** : 'Carbone équivalent azote' ou  $C_{\text{équi}}$ , calculé par les formules (II-2) et (II-3).

Dans le **tableau IV-5**, d'après le calcul basé sur les relations (II-2) et (II-3), une teneur en azote, par exemple de 0,65%, produirait, dans les mêmes conditions de traitement, le même volume d'austénite résiduelle qu'une concentration en carbone de 0,55%. Une teneur en azote de 0,65 % est équivalente à 0,55 % de carbone concernant le volume de l'austénite résiduelle.

Nous traçons sur la **figure IV-12**, pour comparaison, les valeurs du **tableau VI-1** et du **tableau IV-5**.



**Figure IV-12** : Comparaison entre l'influence du carbone dans le binaire Fe-C et l'influence 'du carbone équivalent azote' dans le binaire Fe-N sur le volume de  $\gamma_R$

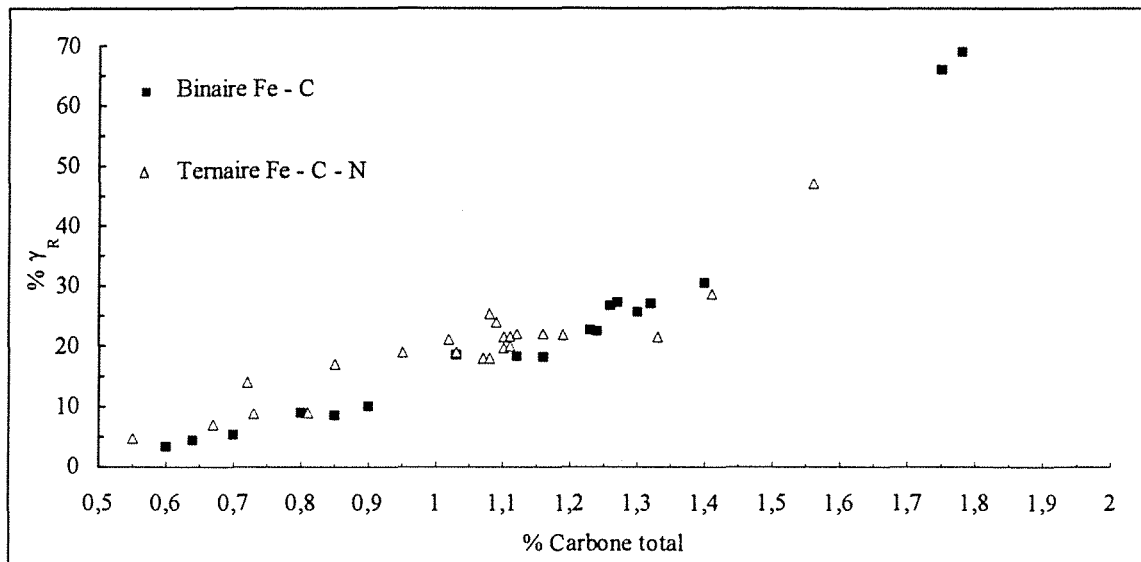
L'examen de la **figure IV-12** montre qu'il y a une bonne correspondance entre le %C et le  $\%C_{\text{équi}}$ . Les expressions (II-2) et (II-3) sont donc de bonnes approximations pour mesurer l'équivalence entre l'effet du carbone et l'effet de l'azote sur le volume de l'austénite retenue.

Nous appliquons également les relations (II-2) et (II-3) au système ternaire Fe-C-N, en transformant les concentrations en azote du **Tableau IV-3** en  $C_{\text{équi}}$ . Les résultats du calcul sont présentés dans le **tableau IV-6**.

Nous traçons dans sur **figure IV-13** les données du **tableau IV-6** du système Fe-C-N et ceux du **tableau IV-1** relatif au système binaire Fe-C.

| % C  | % N  | $C_{\text{équi}}$ | $C_t = C + C_{\text{équi}}$ | % $\gamma_R$ exp. |
|------|------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| 0,22 | 0,32 | 0,32              | 0,55                        | 5                 |
| 0,26 | 0,44 | 0,41              | 0,67                        | 7                 |
| 0,27 | 0,51 | 0,46              | 0,73                        | 9                 |
| 0,29 | 0,59 | 0,52              | 0,81                        | 9                 |
| 0,50 | 0,22 | 0,22              | 0,72                        | 14                |
| 0,51 | 0,34 | 0,34              | 0,85                        | 17                |
| 0,49 | 0,69 | 0,58              | 1,07                        | 18                |
| 0,46 | 0,77 | 0,62              | 1,08                        | 18                |
| 0,51 | 0,60 | 0,52              | 1,03                        | 19                |
| 0,51 | 0,47 | 0,44              | 0,95                        | 19                |
| 0,39 | 1,00 | 0,72              | 1,10                        | 20                |
| 0,80 | 0,31 | 0,31              | 1,11                        | 20                |
| 0,47 | 0,64 | 0,54              | 1,02                        | 21                |
| 0,43 | 0,88 | 0,67              | 1,10                        | 21                |
| 0,30 | 1,47 | 1,03              | 1,33                        | 21                |
| 0,42 | 0,91 | 0,69              | 1,11                        | 22                |
| 0,37 | 1,16 | 0,82              | 1,19                        | 22                |
| 0,40 | 1,07 | 0,76              | 1,16                        | 22                |
| 0,44 | 0,9  | 0,68              | 1,12                        | 22                |
| 0,46 | 0,80 | 0,63              | 1,09                        | 24                |
| 0,48 | 0,75 | 0,60              | 1,08                        | 25                |
| 0,25 | 1,68 | 1,16              | 1,41                        | 29                |
| 0,20 | 2,00 | 1,36              | 1,56                        | 47                |

**Tableau IV-6 :** 'Carbone équivalent azote'  
ou  $C_{\text{équi}}$  calculé par les formules (II-2) et (II-3)  
dans le système ternaire Fe-C-N.



**Figure IV-13** : Comparaison entre l'influence du carbone dans le **binaire Fe-C** et l'influence 'du carbone équivalent azote' dans le **ternaire Fe-C-N** sur le volume de  $\gamma_R$

**Remarque** : En abscisse nous portons la teneur en carbone pour le binaire Fe-C et le carbone total  $C_t = C + C_{\text{équi}}$  pour le ternaire Fe-C-N.

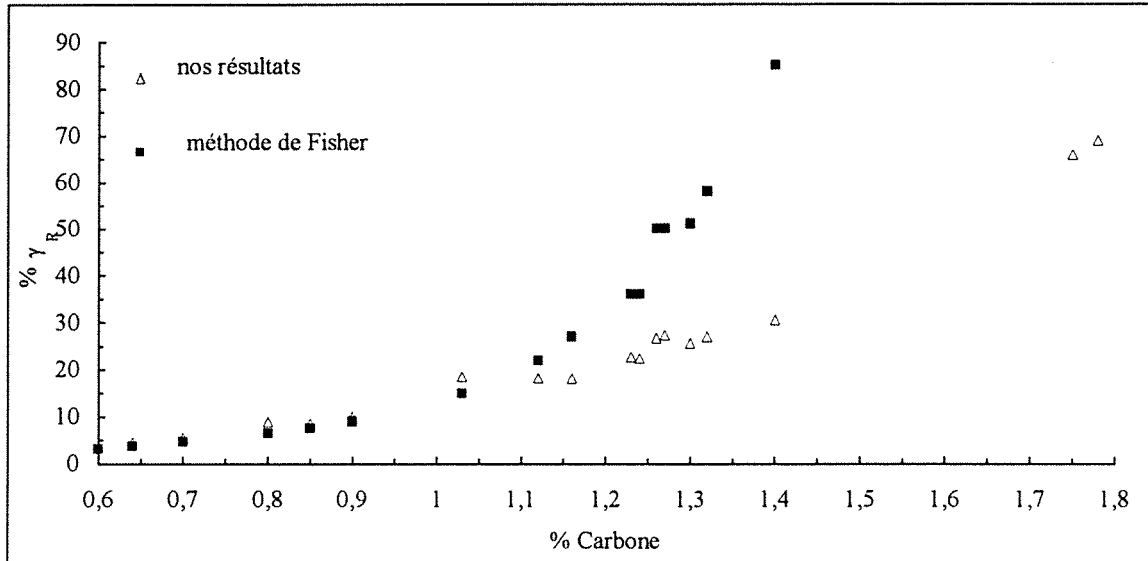
L'analyse de la **figure IV-13** montre que dans le ternaire Fe-C-N, le volume de  $\gamma_R$  est surestimé pour les concentrations en azote inférieures à 1%. Les formules (II-2) et (II-3) sont déterminées dans le binaire Fe-N. Dans le ternaire Fe-C-N l'influence du carbone est prépondérante et masque presque entièrement l'influence de l'azote. De même, lorsque nous utilisons les coefficients, qui entrent dans l'expression de  $M_S$ , que nous avons établis indépendamment pour les binaires Fe-C et Fe-N, dans une formule unique pour les couches carbonitrurées, les valeurs de  $\gamma_R$  obtenues sont inférieures aux valeurs expérimentales. Il est clair qu'un facteur de couplage, dans la formule du point  $M_S$ , entre les deux éléments interstitiels est nécessaire.

#### IV.4.3 Comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques

Nous comparons, dans les figures suivantes, les valeurs de  $\gamma_R$  (en fonction du carbone et de l'azote) que nous avons obtenues expérimentalement avec les valeurs calculées par les différents modèles (voir **annexe IV-1** pour les valeurs numériques utilisées dans les modèles).

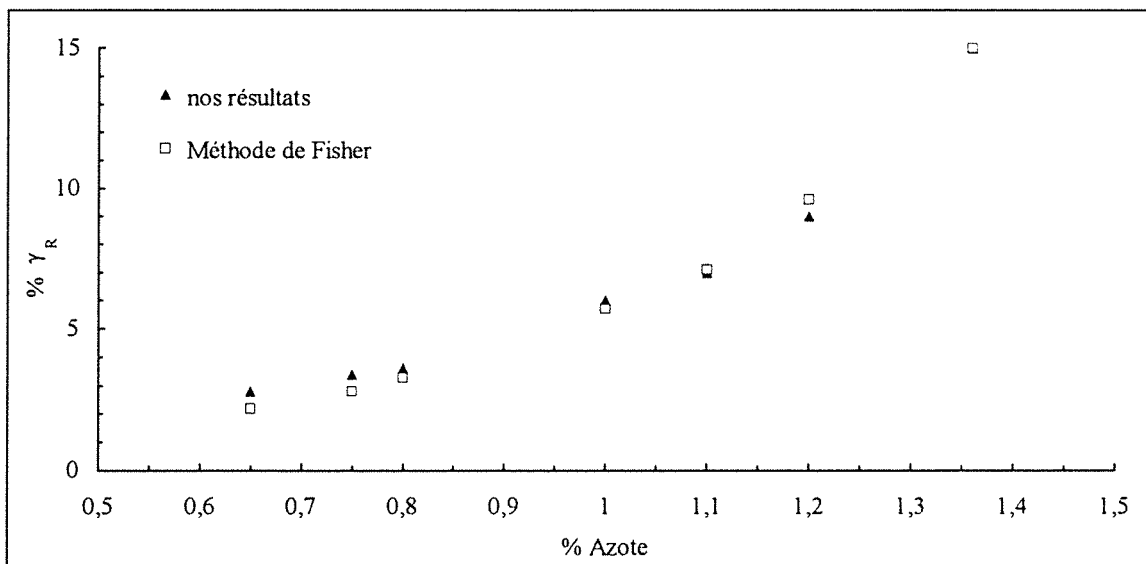
a) *Modèle utilisant la méthode de Fisher*

Nous comparons les valeurs de l'austénite résiduelle que nous avons mesurées avec les valeurs calculées par la méthode de Fisher dans le binaire **fer-carbone** (figure IV-14) et dans le binaire **fer-azote** (figure IV-15).

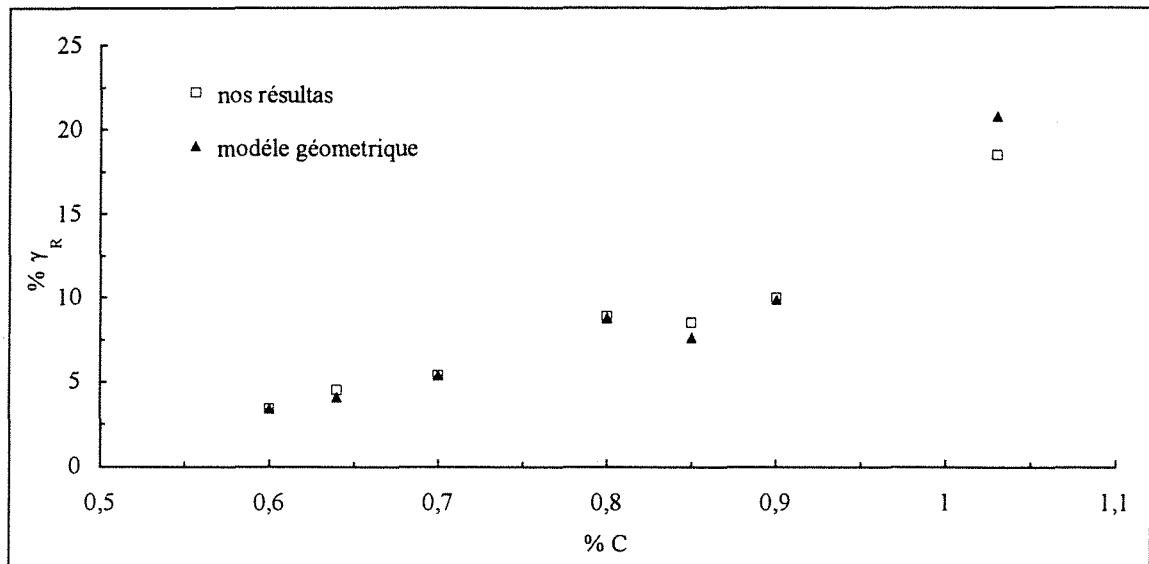


**Figure IV-14** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone dans le binaire Fe-C. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (méthode de Fisher).

Les résultats théoriques sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux jusqu'à une teneur en carbone de 1,1 %. Pour l'azote la comparaison est satisfaisante sur tout l'intervalle des concentrations étudiées expérimentalement (figure IV-15).

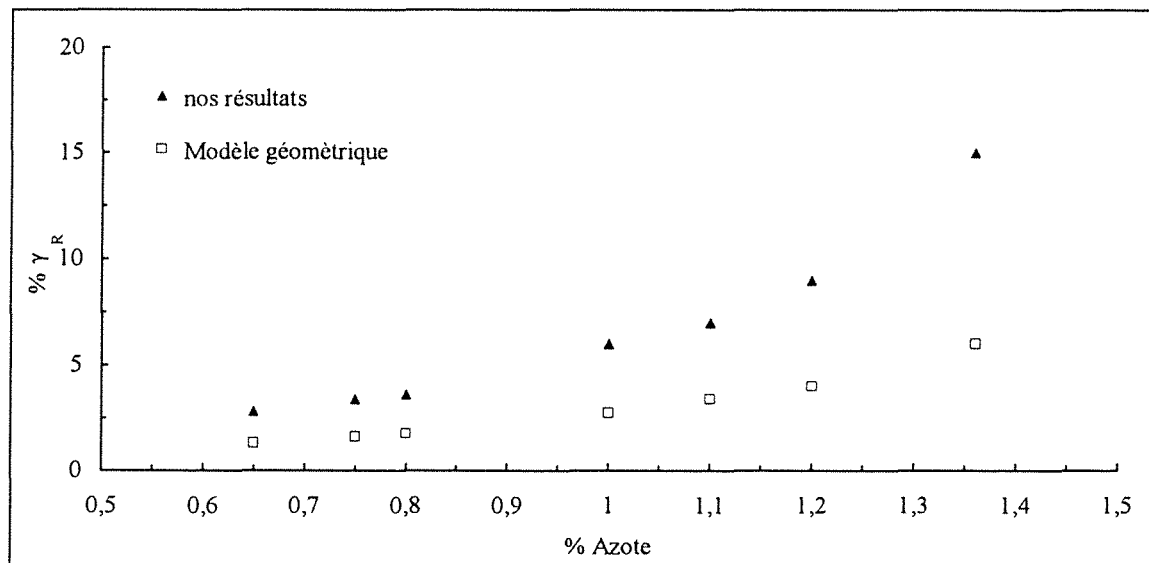


**Figure IV-15** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en azote dans le binaire Fe-N. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (méthode de Fisher).

b) *Modèle d'exclusion géométrique*

**Figure IV-16** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone dans le binaire Fe-C. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (modèle géométrique).

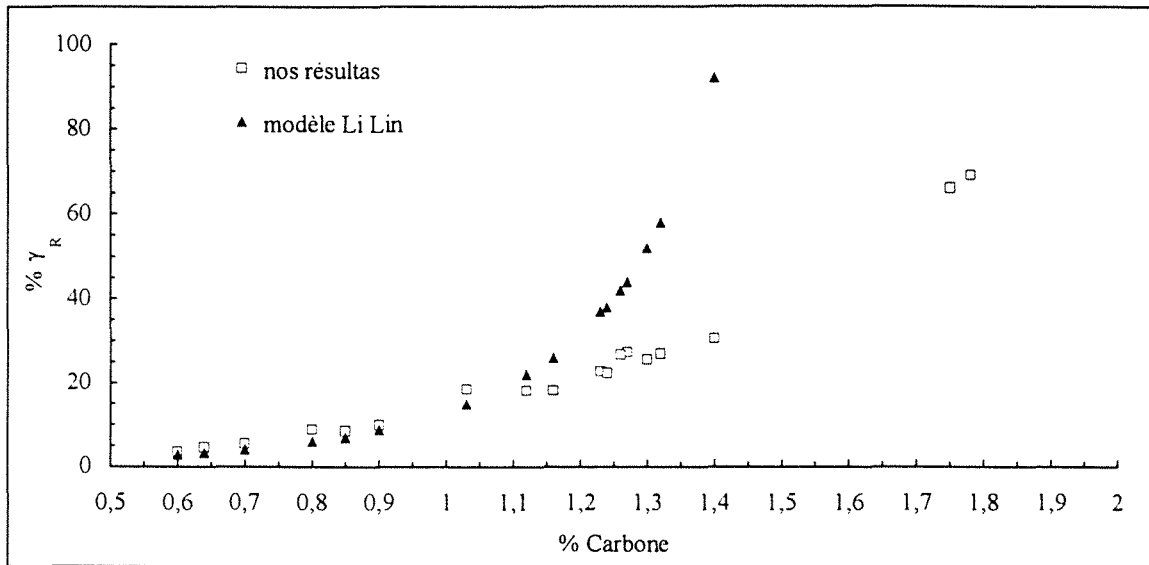
Comme pour le modèle précédent, l'accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées théoriquement, est excellent jusqu'à une teneur en carbone de 1,1 % (**figure IV-16**). Par contre la comparaison est moins bonne pour le système fer-azote (**figure IV-17**). Pour ce dernier, les résultats théoriques sont nettement en dessous des valeurs expérimentales.



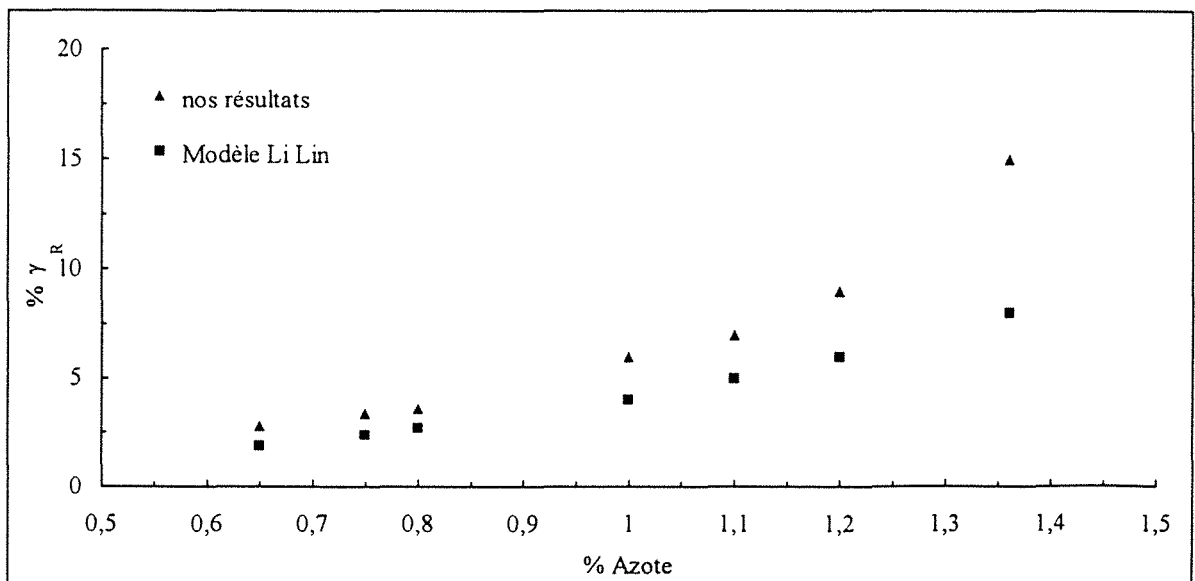
**Figure IV-17** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en azote dans Fe-N. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (modèle géométrique).

c) *Modèle de Li Lin*

De même pour ce modèle, dans le système fer-carbone, la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de l'austénite résiduelle, est satisfaisante jusqu'à 1,2 % C, (**figure IV-18**). Tandis que dans le système fer-azote (**figure IV-19**) les valeurs théoriques sont légèrement inférieures aux valeurs expérimentales.



**Figure IV-18** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone dans le binaire Fe-C. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (modèle de Li Lin).



**Figure IV-19** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en azote dans le binaire Fe-N. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (modèle de Li Lin).



La bonne corrélation, entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées de l'austénite résiduelle, dans le système fer-carbone jusqu'à une teneur en carbone d'environ 1,1 %, s'explique par le fait que contrairement au système fer-azote le système fer-carbone a été très étudié d'où une très grande disponibilité de données expérimentales (telle que les chaleurs de dissolution etc..) qui sont utilisées pour affiner les différents modèles (voir annexe IV-1). Cependant au-delà de cette concentration critique, ces modèles thermodynamiques ne sont plus valables car ils font l'hypothèse que les solutions solides d'insertion sont diluées. C'est aussi à partir de cette concentration que la relation entre l'austénite résiduelle mesurée et la teneur en carbone devient non linéaire.

#### IV.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude de l'influence de la teneur en carbone et en azote sur le volume de l'austénite résiduelle dans les systèmes binaires Fe-C et Fe-N et dans le système ternaire Fe-C-N.

Dans le système Fe-C, nous avons obtenu des mesures de l'austénite résiduelle pour des concentrations en carbone élevées (supérieur à 1,4 %). Ces concentrations n'ont pas été étudiées auparavant. Nous avons également déterminé une relation entre le point  $M_S$  et la concentration en carbone pour des teneurs en carbone comprise entre 0,5 et 1 % (valeurs visées dans les traitements de cémentation). Cette formule, à la différence de celle d'Andrews, **ne nécessite pas l'utilisation du facteur de correction de Parrish.**

$$M_S (^{\circ}C) = 520 - 333\%C$$

Dans le système Fe-N, nous avons réalisé des **mesures directes du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la concentration en azote.** En effet les valeurs trouvées dans la littérature concernant le système Fe-N sont des mesures du point  $M_S$ . Nous avons appliqué la formule de Koistinen aux valeurs de  $\gamma_R$  que nous avons obtenues pour déterminer la variation du point  $M_S$  en fonction de la concentration en azote. La comparaison des ces valeurs du point  $M_S$  avec celles trouvées dans la littérature permet de valider l'application de la formule de Koistinen au système Fe-N, cette formule ayant été originellement établie pour le système Fe-C. Nous avons ainsi établi l'expression suivante qui relie le point  $M_S$  à la teneur en azote pour des teneurs en azote comprises entre 0,6 et 1,4 % en poids :

$$M_S (^{\circ}C) = 520 - 233\%N$$

La comparaison des systèmes binaires Fe-C et Fe-N montre que l'influence de l'azote sur la variation du point  $M_S$ , lorsqu'il est présent seul, est d'environ 0,70 celle du carbone.

---

Cependant en présence de ce dernier (système Fe-C-N) l'effet de l'azote est de plus en plus masqué lorsque la concentration en carbone est augmentée. Nous avons également établi une corrélation qui permet de calculer la concentration en carbone ou le "carbone équivalent azote" qui donne un même volume de  $\gamma_R$  produite par une teneur en azote donnée.



## CONCLUSION GENERALE

Le rôle de l'azote et son influence dans les traitements thermochimiques des aciers en association avec le carbone en phase austénitique est très controversé. L'action de l'azote se situe sur deux plans :

- Sur le plan du traitement de carbonituration lui même, où on a souvent attribué à l'azote un rôle d'accélérateur de la diffusion du carbone.
- Sur le plan de la microstructure des pièces traitées et donc sur leurs propriétés mécaniques.

Sur le plan du traitement lui même, nous avons utilisé un nouveau procédé de traitement de carbonituration pour éliminer certaines de ces ambiguïtés.

Dans ce nouveau procédé de carbonituration, les phases d'enrichissement en carbone et en azote sont réalisées successivement, il est alors possible de séparer les phénomènes physico-chimiques à l'interface gaz/solide (phénomènes qui sont la cause de la controverse au sujet de l'accélération de la diffusion du carbone par l'azote) et les phénomènes de diffusion dans le solide lui même.

Grâce à cette séparation, nous avons pu étudier l'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite sans interférence des phénomènes d'interface. Les études bibliographique et théorique montrent que cette interaction est de nature répulsive. Nous avons précisé l'interaction par les coefficients de Wagner et établi la relation suivante entre ces coefficients d'interaction :

$$\left( \varepsilon_C^N \approx \varepsilon_N^N \right) < \varepsilon_C^C$$

Cette relation indique que le carbone et l'azote augmentent mutuellement leur activité thermodynamique dans l'austénite. Cependant l'action de l'azote sur l'activité du carbone est inférieure à l'action du carbone sur lui même. Par conséquent, l'influence de l'azote sur la diffusion du carbone ne peut être au mieux qu'égale à l'action du carbone sur lui même. Par contre l'action du carbone sur l'activité de l'azote est sensiblement égale à l'action de l'azote sur lui même.

Nous avons vérifié expérimentalement ces prédictions théoriques grâce à l'analyse des courbes thermogravimétriques et des profils de diffusion expérimentaux du carbone et de l'azote, obtenus après des traitements de cémentation, de nitruration et de carbonituration :

- 
- la nature répulsive de l'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite et la notion d'activité thermodynamique sont bien mises en évidence par l'influence du profil en carbone sur le phénomène de décarburation et sur la cinétique de nitruration,
  - l'azote a une influence négligeable sur la diffusion du carbone,
  - le carbone accélère la diffusion de l'azote.

Sur le plan de la microstructure et des propriétés mécaniques, nous avons étudié le phénomène de précipitation et l'influence des précipités sur la dureté dans les couches carbonitrurées des aciers de construction faiblement alliés au chrome, au manganèse et au molybdène. Nous avons également analysé l'influence de la teneur en azote sur la dureté ainsi que le problème de porosité. Finalement, nous avons déterminé l'action de l'azote sur le volume de l'austénite retenue après la trempe martensitique :

- Dans les couches carbonitrurées ou nitrurées à 870°C d'un acier de nuance 27CD4, nous avons observé trois types de précipités. Des précipités de forme polyédrique localisés aux anciens joints de l'austénite observables au microscope optique et des précipités en forme de bâtonnets à l'intérieur des aiguilles de martensite observables uniquement au microscope électronique à transmission. Ces précipités ont été identifiés, comme étant des nitrure de chrome CrN. La teneur minimale en azote nécessaire à la formation de ces précipités à 870°C dans l'acier de nuance 27CD4 (teneur en chrome d'environ 1,2 %) est de 0,2% en poids. Le troisième type de précipités correspond à des carbures de type cémentite.
- Nous n'avons pas détecté de précipités de nitrure de chrome lors de la carbonituration ou la nitruration de l'acier de nuance 27MC5. Par contre, nous avons observé des précipités de type cémentite alliée, localisés aux anciens joints de grain l'austénite lorsque la teneur en carbone est supérieure à 0,65%.
- La densité des précipités est trop faible pour avoir une influence perceptible sur la dureté des couches carbonitrurées de l'acier 27CD4. Nous n'avons pas observé "d'anomalie de trempe" décrite dans la littérature.
- Lorsqu'il est présent seul, l'influence de la concentration en azote, sur la dureté des couches nitrurées en phase austénitique puis trempée, est d'environ 80 % celle du carbone sur la dureté des couches cémentées. Cependant dans les couches carbonitrurées, lorsque la teneur en carbone augmente, l'influence de l'azote sur la dureté diminue pour être complètement masquée par l'influence du carbone quand la concentration de ce dernier atteint au moins 0,75 %.

---

- Nous avons examiné également le problème de la porosité créée par la précipitation de l'azote moléculaire. Pour des teneurs en azote inférieures à 0,5 % , nous n'avons pas observé de porosité et ce quel que soit le temps de traitement. Au delà de cette teneur et en fonction du temps de traitement et de la teneur en carbone, il y a risque de formation de porosité.

- Nous avons effectué des mesures du volume d'austénite résiduelle dans le système Fe-C pour des teneurs en carbone élevées (supérieures à 1,4 %). Nous avons également déterminé une relation entre la température de début de transformation martensitique  $M_S$  et la concentration en carbone, pour des teneurs en carbone comprise entre 0,5 et 1 % (valeurs visées dans les traitements de cémentation). Cette formule, à la différence de celle d'Andrews, ne nécessite pas l'utilisation du facteur de correction de Parrish.

- Dans le système binaire Fe-N, nous avons réalisé des mesures directes du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la concentration en azote. Nous avons appliqué la formule de Koistinen aux valeurs de  $\gamma_R$  que nous avons obtenues, pour déterminer la variation du point  $M_S$  en fonction de la concentration en azote. La comparaison des ces valeurs avec celles trouvées dans la littérature permet de valider l'application de la formule de Koistinen au système binaire Fe-N, cette formule ayant été originellement établie pour le système binaire Fe-C. Nous avons ainsi établi une expression qui relie le point  $M_S$  à la teneur en azote pour des teneurs en azote comprises entre 0,6 et 1,4 % en poids.

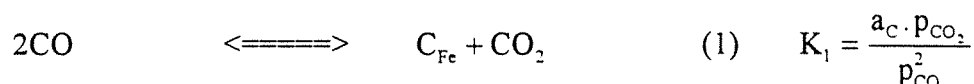
- La comparaison des systèmes binaires Fe-C et Fe-N montre que l'influence de l'azote sur la variation du point  $M_S$ , lorsqu'il est présent seul, est d'environ 0,70 celle du carbone. Cependant en présence de ce dernier (système ternaire Fe-C-N) son effet est de plus en plus masqué lorsque la concentration en carbone augmente. Nous avons également établi une corrélation qui permet de calculer la concentration en carbone ou le "carbone équivalent azote" qui, pour une concentration en azote fixée, conduit au même volume d'austénite résiduelle.



## ANNEXE I-1

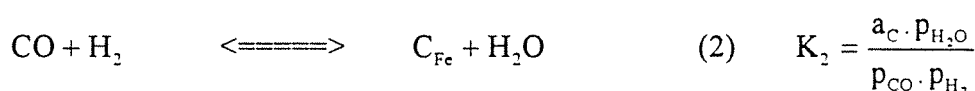
## Constantes d'équilibre des réactions de cémentation

Les réactions globales de cémentation sont :



$$-\log_{10} K_1 = 3,2673 - \frac{8820,690}{T} - 0,001208714 \cdot T + 0,153734 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,295483 \cdot \log_{10} T$$

et



Avec

$$K_2 = K_1 \cdot K_w$$

où  $K_w$  est le constante d'équilibre de la réaction gaz à l'eau suivante :



$$\log_{10} K_w = 36,72508 - \frac{3994,704}{T} + 4,462408 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,671814 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 12,220277 \cdot \log_{10} T$$

L'activité  $a_{\text{C}}$  du carbone dans l'acier en fonction de sa concentration en carbone et des autres éléments d'alliage est donnée par l'expression empirique suivante :

$$a_{\text{C}} = q \cdot 1,07 \cdot \exp\left(\frac{4798,6}{T}\right) \cdot \frac{\%C}{100 - 19,6 \cdot \%C}$$

Où

$$q = 1 + \%Si \cdot (0,15 + 0,033 \cdot \%Si) + \%Mn \cdot 0,0365 - \%Cr \cdot (0,13 - 0,0055 \cdot \%Cr) \\ + \%Ni \cdot (0,03 + 0,00365 \cdot \%Ni) - \%Mo \cdot (0,025 - 0,01 \cdot \%Mo) - \%Al \cdot (0,03 + 0,02 \cdot \%Al) \\ - \%Cu \cdot (0,016 + 0,0014 \cdot \%Cu) - \%V \cdot (0,22 - 0,01 \cdot \%V)$$

Référence : Collin Heat Treatment' 73 pp.121-124



## ANNEXE II-1

**Optimisation des paramètres des expressions des coefficient de diffusion du carbone et de l'azote dans l'austénite**

Slycke [1], détermina à partir des données expérimentales disponibles, les valeurs de  $A_i$ ,  $\Delta G_i^\circ$  et  $K_i$  pour les binaires Fe-C et Fe-N de l'expression du coefficient de diffusion d'un atome interstitiel dans l'austénite déterminée par Azimow [2]. Il extrapola ses résultats au ternaire Fe-C-N. A partir d'une discussion qualitative et de l'hypothèse que le rayon de l'atome d'azote est inférieur à celui du carbone il calcul l'effet de la distorsion mécanique liée à l'atome d'azote et propose les expression suivantes pour les coefficients de diffusion du carbone et de l'azote dans le ternaire Fe-C-N en phase austénitique :

$$D_C^{\gamma} = 4,84 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{155000}{RT}\right) \cdot \exp\left[\frac{570000 - 320T}{RT}(x_C + 0,72x_N)\right] \cdot \frac{1 - 5x_N}{1 - 5(x_C + x_N)} \text{ m}^2 / \text{s}$$

et

$$D_N^{\gamma} = 9,1 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{168000}{RT}\right) \cdot \exp\left[\frac{570000 - 320T}{RT}(x_C + 0,72x_N)\right] \cdot \frac{1 - 5x_C}{1 - 5(x_C + x_N)} \text{ m}^2 / \text{s}$$

[1] - J. Slycke, Thèse, Carbonitriding : an investigation from the process point of view, Linköping, 1979

[2] - R. A. Asimow, Trans. AIME, vol. 230, avril 19644

## ANNEXE IV-1

## Evaluation de l'énergie libre de la transformation martensitique

Nous rappelons l'expression de l'énergie libre de la transformation martensitique :

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow m} = \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G^* + \Delta G^{\alpha \rightarrow m} = (1 - x_i) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + RT x_i \ln \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\gamma} + \Delta G^* + \Delta G^{\alpha \rightarrow m}$$

Evaluation de  $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 

Le 1<sup>er</sup> terme  $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  est très grand devant les autres termes. Plusieurs auteurs ont donc essayé de le déterminer avec précision. Kaufman et al. [1] ont proposé l'expression suivante :

$$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} = -1202 + 2,63 \cdot 10^{-3} T^2 - 1,54 \cdot 10^{-6} T^3 \text{ cal./mol.}$$

qui est relativement précise dans un large intervalle de température (200-1000°K). Owen et al. [2] suggèrent l'expression suivante, qui serait plus précise que la précédente, cependant l'intervalle de température de sa validité est plus étroit (800-1100°K) :

$$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} = -1474 + 3,4 \cdot 10^{-3} T^2 - 2,0 \cdot 10^{-6} T^3 \text{ cal./mol.}$$

Hsu et al. [7] citent plusieurs relations données par différents auteurs. Ces expressions sont en bon accord entre elles à haute température (800-1000°K), mais elles ne sont valides que pour des intervalles de température limités. Seul l'expression de Kaufman est valable sur tout le domaine de température se rattachant à la transformation martensitique.

Evaluation de  $RT \ln \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\gamma}$ 

Deux méthodes générales sont disponibles pour évaluer  $RT \ln \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\gamma}$ . La première méthode, proposée originellement par Fisher [3], utilise les valeurs expérimentales des chaleurs de solution  $\Delta H_i$ , associées aux données des solubilités des interstitiels dans le fer  $\gamma$  et  $\alpha$ . La

2<sup>eme</sup> méthode utilise les modèles thermodynamiques de solutions solides d'insertion : modèle d'exclusion géométrique, modèle de solution régulière, modèle de l'atome central ect..

*1<sup>ere</sup> méthode (Méthode de Fisher)*

Fisher[3] calcula pour le carbone :

$$RT \ln \frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} = 10500 - 3,425.T \text{ cal./mol.}$$

Utilisant la 1<sup>ere</sup> méthode Bell et al.[4] calculent pour le carbone et l'azote :

$$RT \ln \frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} = 10915 - 3,72.T \text{ cal./mol.}$$

$$RT \ln \frac{\gamma_N^\alpha}{\gamma_N^\gamma} = 9820 - 3,76.T \text{ cal./mol.}$$

Exploitant les données de Lobo et al. [5], Bhadeshia [6] calcul pour le carbone :

$$RT \ln \frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} = 18348 - 10,46.T - (40407 - 28,77.T)x_C \text{ cal./mol.}$$

Egalement pour le carbone, Hsu et al. [7] donnent :

$$RT \ln \frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} = 9320 - 2,71.T \text{ cal./mol.}$$

Lin [8] calcul pour l'azote :

$$RT \ln \frac{\gamma_N^\alpha}{\gamma_N^\gamma} = -2100 + 8,608.T \text{ cal./mol.}$$

*2<sup>eme</sup> Méthode :*

La dépendance de  $(\mu_i^\alpha - \mu_i^\gamma)$ , c'est à dire  $RT \ln \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\gamma}$ , sur la température et sur la

concentration du soluté i peut être aussi obtenu à partir des données expérimentales des activités et d'un modèle thermodynamique de l'austénite  $\gamma$  et la ferrite  $\alpha$ .

*Modèle d'Exclusion Géométrique*

Nous avons vu dans le chapitre 2 l'application de ce modèle à l'austénite fer- carbone-azote :

$$RT \ln a_C^\gamma = RT \ln \left[ \frac{x_C}{1 - 5(x_C + x_N)} \right] + 9570 - 2,92.T \text{ cal./mol.}$$

relatif au graphite

et

$$RT \ln a_N^\gamma = RT \ln \left[ \frac{x_N}{1 - 5(x_C + x_N)} \right] - 3610 + 16,72.T \text{ cal./mol.}$$

relatif à N<sub>2</sub> moléculaire P = 1 atm

Bell et al. [4] appliquent le modèle d'exclusion géométrique à la ferrite :

$$RT \ln a_C^\alpha = RT \ln \left[ \frac{x_C}{3 - 7(x_C + x_N)} \right] + 25100 - 8,66.T \text{ cal./mol.}$$

relatif au graphite

et

$$RT \ln a_N^\alpha = RT \ln \left[ \frac{x_N}{3 - 7(x_C + x_N)} \right] + 4260 + 17,12.T \text{ cal./mol.}$$

relatif à N<sub>2</sub> moléculaire P = 1atm

d'où,

$$RT \ln \left( \frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} \right) = RT \ln \left[ \frac{1 - 5(x_C + x_N)}{3 - 7(x_C + x_N)} \right] + 15530 - 5,74.T \text{ cal./mol.}$$

et

$$RT \ln \left( \frac{\gamma_N^\alpha}{\gamma_N^\gamma} \right) = RT \ln \left[ \frac{1 - 5(x_C + x_N)}{3 - 7(x_C + x_N)} \right] + 7870 + 0,40.T \text{ cal./mol.}$$

### *Modèle de solution régulière*

Dans ce modèle proposé par Hillert et Staffansson [9] où différents éléments sont arrangé dans 2 types de sous réseau, le potentiel chimique de mélange de l'interstitiel i (C ou N) s'écrit :

$$\mu_i^{\text{mélange}} = RT \ln a_i = \Delta G_i^{\text{st} \rightarrow \phi} + RT \ln \left[ \frac{y_i}{1 - (y_i + y_j)} \right] + y_i \frac{2}{c} L_{iV}^{\text{Fe}} + y_j \frac{1}{c} (L_{ij}^{\text{Fe}} - L_{CV}^{\text{Fe}} - L_{NV}^{\text{Fe}})$$

avec

$$y_N = \frac{a}{c} \frac{x_N}{1 - (x_C + x_N)} ; \quad y_C = \frac{a}{c} \frac{x_C}{1 - (x_C + x_N)} \text{ et les L sont les paramètre d'interactions.}$$

Ferrite:

$$a = 1 \quad \text{et} \quad c = 3$$

$$\Delta G_C^{\text{st} \rightarrow \alpha} = {}^\circ G_C^\alpha - {}^\circ G_C^{\text{graphite}} = 106299 - 47,71.T \text{ joule / mol.} \quad [10]$$

et

$$\Delta G_N^{st \rightarrow \alpha} = {}^\circ G_N^\alpha - {}^\circ G_N^{\frac{1}{2}N_2} = 21409 + 139,302 \cdot T - 10,828 T \ln T \quad \text{joule / mol.} \quad [11]$$

qui après linéarisation donne :

$$\Delta G_N^{st \rightarrow \alpha} = {}^\circ G_N^\alpha - {}^\circ G_N^{\frac{1}{2}N_2} = 21824 + 86,129 \cdot T - 0,037 T^2 + 0,15 \cdot 10^{-4} T^3 \quad \text{joules / mol.}$$

Parceque la solubilité du carbone et de l'azote dans la ferrite est très faible, les paramètre d'interaction L sont négligés :

$$L_{NV}^{\alpha Fe} = 0 ; L_{CV}^{\alpha Fe} = 0 ; L_{CN}^{\alpha Fe} = 0$$

Austénite :

$$a = c = 1$$

$$\Delta G_C^{st \rightarrow \gamma} = {}^\circ G_C^\gamma - {}^\circ G_C^{\text{graphite}} = 44026 - 17,62 \cdot T \quad \text{joule / mol.} \quad [10]$$

et

$$\Delta G_N^{st \rightarrow \gamma} = {}^\circ G_N^\gamma - {}^\circ G_N^{\frac{1}{2}N_2} = -55529 + 317,436 \cdot T - 30,347 T \ln T \quad \text{joule / mol.} \quad [11] \quad \text{qui après linéarisation donne :}$$

$$\Delta G_N^{st \rightarrow \gamma} = {}^\circ G_N^\gamma - {}^\circ G_N^{\frac{1}{2}N_2} = -54362 + 168,23 \cdot T - 0,1 T^2 + 0,4 \cdot 10^{-4} T^3 \quad \text{joules / mol.}$$

$$L_{NV}^{\gamma Fe} = -26150 \text{ joules / mole} \quad [12]$$

$$L_{CV}^{\gamma Fe} = -21070 - 11,59 \cdot T \text{ joules / moles} \quad [12]$$

$$L_{CN}^{\gamma Fe} = -15000 \text{ joules / mole} \quad [12]$$

$$RT \ln a_i^\alpha - RT \ln a_i^\gamma = RT \ln \left( \frac{a_i^\alpha}{a_i^\gamma} \right) = RT \ln \left( \frac{x_i^\alpha \cdot \gamma_i^\alpha}{x_i^\gamma \cdot \gamma_i^\gamma} \right) = RT \ln \left( \frac{\gamma_i^\alpha}{\gamma_i^\gamma} \right)$$

$$RT \ln \left( \frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} \right) = \left\{ R \ln \left[ \frac{3-4(x_C+x_N)}{1-2(x_C+x_N)} \right] + \frac{11,59}{1-x_C-x_N} (2x_C-x_N) - 28,52 \right\} \cdot T + \frac{42140 \cdot x_C}{1-x_C-x_N} - \frac{32220 \cdot x_N}{1-x_C-x_N} + 60158$$

$$RT \ln \left( \frac{\gamma_N^\alpha}{\gamma_N^\gamma} \right) = -2,5 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 + 6,3 \cdot 10^{-2} T^2 + \left\{ R \ln \left[ \frac{3-4(x_C+x_N)}{1-2(x_C+x_N)} \right] - \frac{11,59 \cdot x_C}{1-x_C-x_N} - 82,10 \right\} \cdot T + \frac{52300 \cdot x_N}{1-x_C-x_N} - \frac{32220 \cdot x_C}{1-x_C-x_N} + 76186$$

**Evaluation de  $\Delta G^*$**

Le terme  $\Delta G^*$  prend en compte la diminution de l'enthalpie libre qui accompagne la mise en ordre spontanée des atomes de carbone et d'azote lors de la formation de la martensite de structure quadratique ou tétragonale. Selon Zener [13] la mise en ordre des atomes de carbone s'effectue à une température inférieure à  $T_c$  :

$$T_c = 2,80 \cdot 10^4 \cdot x_i \quad (2)$$

Bell et al. [14] en démontrant que le champ de déformation dû à l'atome d'azote dans la ferrite est identique à celui créé par l'atome de carbone estime que l'équation (2) est valable aussi pour l'azote. Fisher [20] en se basant sur une équation énoncée originellement par Zener [13], donne l'expression suivante pour la diminution de l'énergie libre lors de la mise en ordre des atomes interstitiels :

$$\Delta G^* = 2,39 \cdot 10^{-8} \cdot V_0 \cdot \Delta g^* \quad \text{cal/mol}$$

$V_0$  est le volume correspondant à une mole de site du réseau.

$\Delta g^*$  est la diminution de l'énergie libre par unité de volume

$\Delta G^*$  est une fonction de la température, de la concentration en soluté et de la déformation associée au transfert d'un atome de carbone ou d'azote d'un site  $\langle 001 \rangle$  vers un site qui lui est perpendiculaire. Selon [14], pour les teneurs en interstitiel rencontrées dans la pratique des traitements thermiques,  $\Delta G^*$  peut être négligée.

### *Evaluation de $\Delta G^{\alpha \rightarrow m}$*

La transformation martensitique se traduit par l'apparition de plaquettes de martensite en divers sites préférentiels et par leur développement au détriment de la phase mère. C'est un phénomène de germination et de croissance. La croissance des plaquettes de martensite s'effectue très rapidement. Bunshah et al. [15] ont estimé que la vitesse de propagation de l'interface entre martensite et austénite approche celle des ondes élastiques dans le solide (de l'ordre de  $15 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ). On peut considérer donc que l'énergie d'activation du processus de croissance est nulle et que le processus est contrôlé essentiellement par la germination. Cette énergie, appelée dans la littérature force motrice de la transformation martensitique est composée des termes de l'énergie non chimique suivants :

- énergie interfaciale entre la matrice et la martensite,
- énergie de la déformation plastique,
- énergie de déformation élastique,
- énergie de vibrations élastiques pendant la transformation.

Les premières recherches concernant les alliages Fe-C [16] indiquent que la force motrice  $\Delta G^{\alpha \rightarrow m}$  au point  $M_s$  est essentiellement indépendante de la température  $M_s$  (et donc

indépendante de la teneur en carbone) et qu'elle est de l'ordre de 300 cal./mol. Cependant Imai et al [17] par l'utilisation de la thermodynamique statistique ont démontré que  $\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m}$  est identique pour les alliages Fe-C et Fe-N et qu'elle augmente monotoniquement avec la teneur en carbone et en azote. Bell et al [4] ont confirmé ce résultat, mais Bhadeshia [6] utilisant plusieurs méthodes thermodynamiques différentes détermina que  $\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m}$  varie entre 215 et 335 cal./mol. et que cette variation n'est pas monotone.

Partant du fait que  $\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m}$  est presque proportionnellement au module élastique de l'austénite mère [18], Hsu et al [7] utilisent une approche semi-théorique approximative pour déterminer cette force motrice :

$$\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m} = 2,1\sigma + 900 \quad \text{joules/mol.}$$

$$\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m} = 0,5\sigma + 217 \quad \text{cal./mol.}$$

où  $\sigma$  est la limite élastique de l'austénite à la température  $M_s$ . Le terme " $2,1\sigma$ " joules/mol. ( $0,5\sigma$  cal./mol.) représente l'énergie de cisaillement et 900 joules/mol. (217 cal./mol.) est l'énergie emmagasinée. Sachant que la limite élastique de l'austénite pur est de 130 MN/m<sup>2</sup> à 800°K et que l'augmentation de cette limite est de 20 MN/m<sup>2</sup> par abaissement de 100°K de la température, de 28 MN/m<sup>2</sup> par addition de 1 % atome de carbone et 90 MN/m<sup>2</sup> par addition de 1 % atome d'azote Hsu en déduit :

$$\sigma = 130 + 2800x_C + 9040 x_N + 0,2 (800 - T) \quad \text{MN/m}^2$$

d'où

$$\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m} = 1509 + 5880x_C + 18984 x_N + 0,42.T \quad \text{joules/mol.}$$

$$\Delta G^{\alpha^* \rightarrow m} = 362 + 1400 x_C + 4520 x_N + 0,1.T \quad \text{cal./mol.}$$

En remplaçant chaque terme de l'équation (1) par sa valeur, on obtient une équation paramétrique (dont les paramètres sont  $x_C$  et  $x_N$ ) du 3<sup>eme</sup> degré en T et dont la résolution donne la température  $M_s$  en fonction de la teneur en carbone et en azote.





## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## INTRODUCTION et CHAPITRE I

- [1] - "A History of Technologie", volume I - Oxford 1956
- [2] - J. Dulcy, M. Gantois : "La Cémentation Accélérée", Journées A.T.T.T. - 91, Internationaux de France du Traitement Thermique, Toulouse, 26 - 28 Juin 1991
- [3]- H.J. Grabke, "High Temperature Gas Metal Reactions in Mixed Environments", J.A. Janson and Z. A. Foroulis Eds, AIME 1973
- [4] - H. J. Grabke, Arch. Eisenhüttenwer, 1975, vol. 46
- [5] - S. R. Shatynski and H. J. Grabke, Arch. Eisenhüttenwer, 1978, vol.49
- [6] - M. Madsac et H. Hiron, Scripta metall., 1982, vol. 16
- [7] - H. J. Grabke, Metall. Transactions, Oct. 1970, vol. 1
- [8] - R. J. Fruehan, Metall. Transactions, 1973 , vol. 4
- [9] - J. H. Kaspersma et R. H. Shay, Metall. Transactions, March 1981, vol. 12 B, n°1
- [10] - F. Neuman, U. Wyss, Harterei tech. Mitt., 25 Avril 1970
- [11] - R. Collin, S. Gunnarson, D. Thullin, JISI october 1972
- [12] - M. Chateau, Traitement Thermique 61 - 1971
- [13]- J. Dulcy et M. Gantois, Traitement Thermique - 203 - 86
- [14] - A. Portevin, Rev. Metallurgie 7 (1910)
- [15] - A. Bramley, F. W. Haywood, Carnegie School Mem. 17, 1928
- [16] - J. Pomey, Revue de métallurgie, XLVII, n° 9, 1950
- [17] - J. Pomey, Revue de Métallurgie, XLVII, n° 10, 1950
- [18] - J. Pomey et al., Revue de Métallurgie, XLVIII, n° 9, 1951
- [19] - J. Pomey, Mémoire Scientifique Rev. Mét., LX, n° 3, 1963
- [20] - J. Slycke, Linköping Studies in Science and Technology. Dissertation n° 37 , Linköping University
- [21] - J. Slycke, T. Ericsson, J. Heat Treating, volume 2, Number 1 - 3
- [22] - H. W. Western, Metal Progress, October 1972
- [23] - Y. Pourprix, J. Naudot, Traitement Thermique - 197 - 85
- [24] - C. H. Luiten, F. Linque, F. Bless, Heat Treat. Metal 179
- [25] - J. Dulcy, M. Gantois, F. Vanequer, "mise au point d'un procédé de carbonituration accéléré intégrable dans un atelier mécanique", Contrat R. N. V. Renault, 1989
- [26] - J. Ruste, M. Gantois, J. Phys. D, Applied Physics 8, 1975
- [27] - F. Coppola, F. Maurice, J. Ruste, 8<sup>th</sup> International Conference on X Ray Optics and Microanalysis, Août 1977
- [28] - J. Ruste, P. Billard, J. Microsc. Spectrosc. electron., vol. 11, 1986
- [29] - M. Lamothe, F. Convert, Traitement Thermique - 211 - 87

## CHAPITRE II

- [1] - Z. Nishiyama, Martensitic Transformation, Academic Press, New-York, 1978
- [2] - R. Speiser et J. Spretnak, Trans. Am. Soc. Met., vol.47, 1955
- [3] - H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, London Butterworth
- [4] - J. C. Swartz et L. J. Cuddy, J. Phys. Chem. Solids, vol. 32, 1971
- [5] - R. D. Pehlke et J. F. Elliot, Transaction AIME, vol. 218, december 1960
- [6] - T. Mori, E. Ichise, Y. Niwa, M. Kuga, J. Jap. Inst. Met., vol., 31, 1967
- [7] - I. N. Milinskaya et I. A. Tomilin, Russian journal of physical chemistry, 43(9), 1969
- [8] - H. Schenck, M. G. Froberg et F. Reiders, Stahl eisen, 83(2), 1963
- [9] - D. Atkinson et C. Bodworth, J.I.S.I., Juin 1970
- [10] - R. Chatterjee-Fischer, O. Schrabler, Revue de métallurgie, Avril 1971
- [11] - L. Salonen et M. Sulonen, Traitement Thermique, -73 - 73
- [12] - E. Scheil, W. Mays et J. Muller, Arch. Eisenhüttenweis, 33(6), 1962
- [13] - F. K. Naumann et G. Lagenscheid, Arch. Eisenhüttenwes, 83(2), 1963
- [14] - B. Champin, L. Seraphin et R. tricot, journées de printemps du GAMI à l'ECAM de Lyon, 12 et 13 juin 1975
- [15] - P. Collignon, Thèse Université de NANCY I, 1978
- [16] - C. Wagner, Thermodynamics of alloys, Addison - Wesley Press, inc., Cambridge 42, Mass., 1952
- [17] - H. Schenck, M. G. Froberg et H. Graf, Arch. Eisenhüttenweis, vol. 30, 1959
- [18] - S. Maekawa et Y. Nakagawa, Tetsu to Hagane, J. Iron and Steel Institute Japan, vol. 45, 1959
- [19] - T. Saito, Scientific Reports Research Inst., Tohoku Univ. ser. A, vol. 1950
- [20] - T. Kootz, Arch. Eisenhüttenweis, vol. 15, 1941
- [21] - A. H. Satir - Kolarz et H. K. Feichtinger, Z. Metallkde, Bd. 82, H. 9, 1991
- [22] - C. H. Lupis, Chemical Thermodynamics of Materials, North-Holland, New-York, 1983
- [23] - J. Kunze, "Nitrogen and carbon in steel - Thermodynamics" Akademie - Verlag Berlin 1990
- [24] - R. J. Brigham et J. S. Kirkaldy, Trans. AIME, vol. 227, 1963
- [25] - A. J. Kechler et P. G. Wichell, Trans. AIME, vol. 227, 1963
- [26] - R. P. Smith, Trans. AIME, vol. 233, 1965
- [27] - L. G. Brown et J. Kirkaldy, Trans. AIME, vol. 227, 1963
- [28] - C. Wells et R. F. Mehl, Trans. AIME, vol. 140, 1940
- [29] - C. Wells, W. Batz et R.F.Mehl, Trans. AIME, vol. 188, 1950
- [30] - J. Pomey, Metaux Corrosion - Industries, n° 306, fevrier 1951
- [31] - A. Bramley et A. J. Jenkins, Carnegie School mem. 1926
- [32] - N. J. Petch, J.I.S.I., vol.145, 1942

- 
- [33] - J. R. Larcher, Proc. Cambridge Phil. Soc., vol. 33 1937
- [34] - J. R. Larcher, Proc. Roy. Soc. London ser. A, vol. 161, 1937
- [35] - R. H. Fowler et E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge Uni. Press, New-York, 1939
- [36] - E. Schiel, Arch. Eisenhüttenweis, vol. 22, 1951
- [37] - L. Kaufman, S. V. Radcliff et . Cohen, " Decomposition of Austenite by Diffusional Process (edited by V. F. Zackary et H. I. Aaronson) Interscience New-York, 1962
- [38] - T. Ellis, I. M. Davidson, J.I.S.I, Juillet 1963
- [39] - M. Hoch, Trans. AIME, vol.230, 1964
- [40] - R. B. McLellan, T. L. Garrard, S. J. Horowitz, J. A. Sprague, Trans. AIME, vol.239, 1967
- [41] - R. R. Zupp et D. A. Stevenson, Trans. AIME, vol.224, 1968
- [42] - S. Ban-ya, J. F. Elliott et J. Chipman, Trans. AIME, vol.245, 1969
- [43] - R. H. Siller et R. B. McLellan, Metal. Trans., vol. 1, Avril 1970
- [44] - R. B. McLellan et K. Alex, Scripta Metallurgica, vol. 4, 1970
- [45] - R. B. McLellan et W. W. Dunn, Scripta Metallurgica, vol. 4, 1970
- [46] - S. Ban-ya, J. F. Elliott et J. Chipman, Metal. Trans., vol. 1, Mai 1970
- [47] - E. H. Foo et C. H. Lupis, Trans. Iron and Steel Institute of Japan II, 404, 1971
- [48] - J. A. Lobo et G. H. Geiger Metal. Trans. A, vol. 7A, Sept. 1976
- [49] - D. C. Parris et R. B. McLellan, Acta metallurgica, vol. 24, 1976
- [50] - G. J. Shiflet, Metal. Trans., vol. 9A, Juillet 1978
- [51] - Mou Yiwen et T. Y. Hsu, Acta Metallurgica, vol. 34, n°2, 1986
- [52] - R. B. McLellan et C. Ko, Acta Metallurgica, vol. 35, n°8, 1987
- [53] - Mou Yiwen et H. I. Aaronson, Acta Metallurgica, vol. 37, n°3, 1989
- [54] - V. Rosato, Acta Metallurgica, vol. 37, n°10, 1989
- [55] - R. B. McLellan, Trans. AIME, vol. 230, oct. 1984
- [56] - Bodsworth et al, Trans. AIME, vol. 242, juin 1968
- [57] - M. Hillert et M. Jarl, Metall. Trans. A, vol. 6A, mars 1975
- [58] - R. B. McLellan et C. Ko, Acta Metallurgica, vol. 36, n°3, 1988
- [59] - T. Nishizawa, Bult. Jap. Instit. Met. vol. 12, 193
- [60] - K. Oda, H. Fujimora et H. Ino, J. Phys. conden. matter, vol. 6, 1994
- [61] - H. Kurabe, Trans. Iron and Steel Inst. of Japan, vol. 14, 1974
- [62] - J. Slycke et T. Ericsson, J. Heat Treating, vol. 2, n°2, décembre 1981
- [63] - M. Jarl, Scand. Journ. Metallurgy, vol.7, 1978
- [64] - Hong Du et M. Hillert, Z. Metallkde, Bd. 82, H.4, 1991
- [65] - L. S. Darken et R. P. Smith, J. amer. chem. soc. vol.68, 1946
- [66] - L. S. Darken, Trans. AIME, vol. 175, 1948
- [67] - P. G. Shewmon, Diffusion in solids, p. 117 - 125, Mc Graw Hill, New-York 1963

- [68] - Y. Adda et J. Philibert, La diffusion dans les solides, p. 48, Presses Universitaires de France, 1966
- [69] - R. A. Asimow, Trans. AIME, vol. 230, avril 1964
- [70] - J. Slycke, Thèse, Carbonitriding an investigation fro the process point of view, Linköping, 1979
- [71] - J. C. Fisher, J. H. Holloman et D. Turnbull, Trans. TMS - AIME, vol. 175, 1948
- [72] - R. H. Siller et R. B. McLellan, Trans. AIME, vol. 245, Avril 1969
- [73] - W. J. Liu, J. K. Brimacombe et E. B. Humbolt, Acta Metall. mater., vol. 39, n° 10, 1991
- [74] - J. Dulcy, Rapport interne
- [75] - W. Seith, Diffusion in metals, Spring Verlag Berlin, 1939

### CHAPITRE III

- [1] - B. Mignot, thèse, Nancy I, 1972.
- [2] - Y. Imai, The 1298<sup>th</sup> report of the research institute for iron, steel and other metals, 1967.
- [3] - B. Mortimer, P. Grievsson et K. H. Jack, Scandinavian Journal of Metallurgy, 1, (1972)
- [4] - K. H. Jack, Heat Treatment 73
- [5] - E. L. Gyulikhandanov et V. I. Shapochkin, Metal Science and Heat Treatment, vol. 36, n° 3 - 4, 1994
- [6] - K. Frisk et M. Hillert, HNS, Lille France, 1988
- [7] - S. Hertzman et M. Jarl, Metall. Trans. A, vol. 18A, oct. 1987
- [8] - B. Prenosil Härt. - tech. Mitt., vol. 19, 1964
- [9] - T. Holm, proc. confer. heat treatment '73, London 12-13 dec. 1973, The metals society
- [10] - R. Davies et C. G. Smith, heat treat. met. , vol.5, 1978
- [11] - J. Dosset, Heat treating, volume 4, ASM Handbook
- [12] - Masahiro Okumiya et al. , J. Jap. Inst. Met., vol. 54, N° 2 (1990)
- [13] - H. Feichtinger et al. HNS 88, Lille, France, May 18 - 20, 1988
- [14] - Corney et Turkdogan, JISI, vol. 180, 1955
- [15] - J. Slycke, Linköping studies in science and technology. Dissertation N° 3, Linköping, 1979

### CHAPITRE IV

- [1] - L. S. Castelman, B. L. Averbach et M. Cohen, Transaction of the A. S. M., vol. 44, 1952
- [2] - R. H. Richman et R. W. Landgraf, Metallurgical Transaction A, vol. 6A, May 1975

- 
- [3] - F. Convert et C. Tournier, Traitement Thermique - 165- 1982
- [4] - E. Szpunar et J. Bielanik, Heat Treatment 84
- [5] - J. Parrish, Advanced Materials and Processes 3/94
- [6] - F. Le Strat et I. Ehrhart, Journées ATT septembre 1994
- [7] - D. Courtain, Traitement thermique -282-95
- [8] - D. P. Koistinen et R. E. Marbuger, Acta Metallurgica, vol. 7,1959
- [9] - A. B. Greninger, Trans. Amer. Soc. Met., 1942, vol. 30
- [10] - P. Payson et C. H. Savage, Trans. Amer. Soc. Met., 1944, vol. 33
- [11] - W. Stevens et A. G. Haynes, J. I. S. I., August 1956
- [12] - A. G. Haynes, Heat Treatment of Metals, special report, 95, 1966
- [13] - G. Parrish, Heat Treatment of Metals, 1976, 4
- [14] - K. W. Andrews, J. I. S. I, July 1965
- [15] - B. N. Bose et M. F. Hawkes, Trans. AIME, vol. 188, fev. 1950, Journal of Metals - 307
- [16] - T. Bell et W. S. Owen, J. I. S. I, vol. 239, December 1967
- [17] - T. Bell, J. I. S. I, October 1968
- [18] - J. Lesage, Traitement Thermique - 259-92
- [19] - G. T. Eldis, J. heat treating, vol. 1, number3, 1980
- [20] - S. L. Lopata and E. B. Kula, Trans. AIME, vol. 233, 1956
- [21] - R. L. Miller, Trans. ASM, vol. 61, 1968
- [22] - R. L. Miller, Trans. ASM, vol. 57, 1964
- [23] - R. Gullberg and R. Lagneborg, Trans. AIME, vol. 236, 1966
- [24] - R. D. Arnell, JISI, vol. 206, 1968
- [25] - M. J. Dickson, J. Appl. Cryst. vol.2, 1969
- [26] - B. L. Averbach and M. Cohen, Trans. AIME,1948, vol. 176
- [27] - A. F. Giamei and E. J. Freise, Trans. AIME, vol. 239, 1967
- [28] - J. Durmin and K. A. Ridal, JISI, January 1968
- [29] - Chongmin KIM, J. heat treating, vol. 1, number 2, 1979
- [30] - B. D. Cullity, 'Elements of X-Ray diffraction', second edition, Addison-Wesley Publishing company Inc.
- [31] - C. S. Roberts, J. of Metals, February 1953

#### ANNEXE IV-1

- [1] - L. Kaufman et M. Cohen, Trans. AIME, vol. 206, December 1956
- [2] - W. S. Owen et A. Gilbert, J. I. S. I., October 1960
- [3] - J. C. Fisher, Trans. TMS - AIME, vol. 185, 1948

- 
- [4] - T. Bell et W. S. Owen, J. I. S. I, April 1967
- [5] - J. A. Lobo et G. H. Geiger, Metall. Trans., vol. 7A, 1976
- [6] - H. K. D. H. Bhadeshia, Metal Science, April 1981
- [7] - T. Y. Hsu, Chang Hangbing et Luo Shoufu, Journal of Material Science, vol. 8, 1983
- [8] - Li Lin, J. Heat treatment, vol. 4, N° 2, December 1985
- [9] - M. Hillert et L. I. Staffansan, Acta Chemica Scandinavia, vol. 24, 1970
- [10] - J. Chipman, Meta. Trans., vol., Janvier 1972
- [11] - M. Hillert et M. Jarl, Met. Trans. A, vol. 6A, March 1976
- [12] - M. Jarl, Scand. J. Metall., vol. 7, 1978
- [13] - C. Zener, Trans. TMS - AIME, vol. 167, 1946
- [14] - T. Bell et W. S. Owen, Trans. AIME, vol. 239, December 1967
- [15] - R. F. Bunshah et R. F. Mehl, Trans. AIME, vol. 197, 1953
- [16] - L. Kaufman, S. V. Radcliff et . Cohen, " Decomposition of Austenite by Diffusional Process (edited by V. F. Zackary et H. I. Aaronson) Interscience New-York, 1962
- [17] - Y. Imai, M. Izumiyama et M. Tsuchiya, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., vol. A17, 1965
- [18] - Zenji Nishiyama, 'Martensitic transformation', Academic Press, 1978

---

**LEGENDES DES FIGURES ET TABLEAUX**
**CHAPITRE I**

- Figure I-1** : Schéma de l'ensemble du dispositif expérimental.
- Figure I-2** : Les différents cycles de traitement.

**CHAPITRE II**

- Tableau II-1** : Données comparatives relatives au carbone et à l'azote
- Tableau II-2** : Coefficients d'interaction du carbone et de l'azote dans le fer liquide à 1600°C
- Tableau II-3** : Coefficients d'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite à 1000°C
- Figure II-1** : Comparaison des cinétiques de croissance des couches cémentées et carbonitrurées en traitement conventionnel et en traitement ionique
- Tableau II-4** : Energies d'interaction carbone-carbone et azote-azote dans l'austénite.
- Tableau II-5** : Coefficients d'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite à 1000°C selon les différents modèles.
- Figure II-2** : Allures des activités du carbone et de l'azote dans l'austénite Fe-C-N
- Figure II-3** : Courbes thermogravimétriques relatives aux traitements de nitruration de l'acier XC 65
- Figure II-4** : Profils de diffusion en azote et en carbone de l'acier XC65 nitruré pendant 60 minutes avec un débit d'ammoniac de 5 cc/mn
- Figure II-5** : Profils de diffusion en azote et en carbone de l'acier XC65 nitruré pendant 60 minutes avec un débit d'ammoniac de 10 cc/mn
- Figure II-6** : Comparaison des profils de diffusion carbone calculés au début de la phase de nitruration.
- Figure II-7a** : Traitement de carbonitruration de type longue sur acier XC10.
- Figures II-7b** : Profils de diffusion en carbone et en azote correspondant à l'essai de carbonitruration de type longue.
- Figures II-8a** : Traitement de carbonitruration de type intermédiaire sur un acier XC10.

- Figures II-8b** : Profils de diffusion en carbone et en azote correspondant à l'essai de carbonituration de type intermédiaire.
- Figures II-9a** : Traitement de carbonituration de type "Flash" sur un acier XC10.
- Figures II-9b** : Profils de diffusion en carbone et en azote correspondant à l'essai de carbonituration de type "Flash".
- Figure II-10a** : Traitement de carbonituration de type "longue" d'un acier 27CD4 à 870°C.
- Figure II-10b** : Traitement de carbonituration de type "intermédiaire" sur un acier 27CD4 à 870°C.
- Figure II-10c** : Traitement de carbonituration de type "intermédiaire" sur un acier 27MC5 à 870°C.
- Figure II-11** : Comparaison des phases de nitruration après cémentation de 27CD4 et 27MC5
- Figure II-12** : Comparaison des profils carbone calculés au début de la phase de nitruration de 27CD4 et 27MC5
- Figure II-13** : Comparaison des cinétiques de nitruration d'un acier de nuance 27CD4 et d'un acier de nuance 27MC5
- Figure II-14** : Traitement de cémentation de 110 minutes d'un acier de nuance XC 10 à 870°C.
- Figure II-15** : Traitement de cémentation de 220 minutes d'un acier de nuance XC 10 à 870°C.
- Figure II-16** : Profils de diffusion expérimentaux du carbone relatifs aux traitements de cémentation sur acier XC10.
- Figure II-17a** : Traitement de carbonituration de 110 minutes d'un acier de nuance XC 10 à 870°C.
- Figure II-18a** : Traitement de carbonituration de 220 minutes d'un acier de nuance XC 10 à 870°C.
- Figure II-17b** : Profils expérimentaux de diffusion en carbone et en azote d'un acier XC10 après un traitement de carbonituration de type longue de 110 minutes.
- Figure II-18b** : Profils expérimentaux de diffusion en carbone et en azote d'un acier XC10 après un traitement de carbonituration de type longue de 220 minutes.
- Figures II-19** : Comparaison des profils expérimentaux de diffusion en carbone obtenus lors des traitements de cémentation et de carbonituration de 110 minutes.



- Figures II-20** : Comparaison des profils expérimentaux de diffusion en carbone obtenus lors des traitements de cémentation et de carbonituration de 220 minutes.
- Figure II-21** : Nituration à 870°C d'un acier de nuance XC 10 à débit ammoniac constant (5 cc/mn).
- Figure II-22** : Comparaison des profils de diffusion expérimentaux en azote obtenus après un traitement de nituration et d'un traitement de carbonituration de type longue d'un acier XC10
- Figure II-23** : Comparaison des profils de diffusion expérimentaux en azote obtenus après un traitement de nituration et d'un traitement de carbonituration de type intermédiaire d'un acier XC10.
- Figure II-24** : Simulation des profils azote et carbone à 870°C.

### CHAPITRE III

- Figure III -1** : Micrographie optique d'une couche d'acier 27CD4 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile. Précipités noir aux anciens joints de grain de l'austénite.
- Figure III -2** : Micrographie optique d'une couche d'acier 27CD4 **niturée** à 870°C et trempée à l'huile. Précipités noir aux anciens joints de grain de l'austénite.
- Figure III -3** : Micrographie optique d'une couche d'acier 27CD4 **cémentée** à 870°C et trempée à l'huile. Absence de précipités.
- Figure III -4** : Image en électrons retrodiffusés d'une couche d'acier 27CD4 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile.
- Figure III -5** : Image en électrons retrodiffusés d'une couche d'acier 27CD4 **niturée** à 870°C et trempée à l'huile.
- Figure III -6** : Micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission montrant les différents types de précipité obtenus dans une couche d'acier 27CD4 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile.
- Figure III -7** : Micrographie en fond clair obtenue sur une couche d'acier 27CD4 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile et cliché de microdiffraction d'un précipité de CrN en forme de bâtonnet.
- Figure III -8** : Micrographie en fond clair obtenue sur une couche d'acier 27CD4 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile et cliché de microdiffraction d'un précipité de CrN de forme polyédrique.

- Figure III -9** : Micrographie en fond clair obtenue sur une couche d'acier 27CD4 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile et cliché de microdiffraction d'un précipité de CrN en forme de losange.
- Figure III -10** : Profil de concentration en azote d'une couche d'acier 27CD4 **carbonitrurée** à 870°C et micrographie optique correspondante à la même échelle.
- Figure III -11** : Profil de concentration en azote d'une couche d'acier 27CD4 **nitrurée** à 870° et micrographie optique correspondante à la même échelle.
- Figure III -12** : Coupes isothermes du diagramme de phase du système Fe-Cr-N.
- Figure III -13** : Micrographies optiques d'une couche d'acier 27MC5 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile.
- Figure III -14** : Image en électrons retrodiffusés d'une couche d'acier 27MC5 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile et spectre obtenu par sélection d'énergie sur un précipité.
- Figure III -15** : Micrographie en fond clair obtenue sur une couche d'acier 27MC5 **carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile et cliché de microdiffraction d'un précipité de M<sub>3</sub>C.
- Figure III -16** : a) Profil de diffusion en carbone et en azote d'une couche d'acier **27CD4 carbonitrurée**.  
b) Profil de microdureté correspondant.
- Figure III -17** : Profil de concentration du **chrome** et du **Manganèse** dans une couche **carbonitrurée (acier 27CD4)**.
- Figure III -18** : Micrographies optiques d'une couche d'acier XC10 carbonitrurée révélant le réseau noir de pores le long des anciens joints de grain de l'austénite.
- Figure III -19** : Fractographies obtenues au microscope électronique à balayage sur une couche d'acier XC10 carbonitrurée révélant les pores formés sur les joints des grains.
- Figure III -20** : Fractographies obtenues au microscope électronique à balayage sur une couche d'acier XC10 carbonitrurée révélant les pores formés sur les joints des grains.
- Figure III -21** : Micrographies optiques d'une couche d'acier XC10 carbonitrurée montrant la coalescence des pores et leur ouverture sur la surface de l'échantillon

- Tableau III - 1** : Pression de l'azote moléculaire en équilibre avec l'austénite en fonction de sa teneur en azote en % poids à 870°
- Figure III-22** : a - évolution expérimentale de la prise de masse de l'échantillon en fonction de la durée du traitement et de la concentration superficielle en azote lors de la nitruration du fer pur.  
b - courbes expérimentales de la variation du débit d'ammoniac à l'entrée du réacteur en fonction du temps.
- Figure III -23** : Micrographies optiques d'une couche d'acier XC10 carbonitrurée.
- Figure III - 24** : Courbes expérimentales de prise de masse en fonction du temps et du débit d'ammoniac durant les traitements de nitruration à débits ammoniac constants (acier XC10).
- Figure III-25** : Micrographies obtenues au microscope électronique à balayage sur fer pur nitruré. Ouverture des pores sur la surface de l'échantillon.
- Figure III-26 et** : évolution expérimentale et théorique de la prise de masse d'un acier XC10 variation du débit de l'ammoniac en fonction du temps lors d'un traitement de nitruration et un traitement de carbonitruration
- Figure III-27** : Profil de diffusion en carbone d'une couche d'acier **XC10 cémentée** à 870°C et trempée à l'eau et profil de microdureté correspondant (hV0,1/1000). Profil de diffusion en azote d'une couche d'acier **XC10 nitrurée** à 870°C et trempée à l'eau et profil de microdureté correspondant (hV0,1/1000).
- Figure III-28** : a) - Profils de diffusion en carbone et en azote et de dureté d'une couche d'acier **XC10 carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'eau.  
b) - Profils de diffusion en carbone et en azote et de dureté d'une couche d'acier **27MC5 carbonitrurée** à 870°C et trempée à l'huile ( $\theta = 80^\circ$ ).
- Figure III-29** : a) : Profils diffusion en carbone et en azote relatifs à 3 traitements de carbonitruration d'acier 27MC5 trempés à l'huile (80°).  
b) : Filiations de microdureté correspondantes.

## CHAPITRE IV

- Figure IV-1** : Facteur de correction de Haynes et Parrish
- Figure IV-2** : Variation du taux de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en carbone d'un alliage fer-carbone, trempé à la température ambiante, selon les différentes méthodes de calcul présentées en annexe IV-1.

- Figure IV-3** : Variation du taux de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en azote d'un alliage fer-azote, trempé à la température ambiante, selon les différentes méthodes de calcul présentées en annexe IV-1.
- Figure IV-4** : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en carbone
- Tableau IV-1** : Valeurs expérimentales de l'austénite résiduelle en fonction de la concentration en carbone de l'austénite mère.
- Figure IV-5** : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en carbone. Comparaison de nos résultats avec la littérature.
- Figure IV-6** : Variation de la température  $M_S$  avec la concentration en carbone
- Tableau IV-2** : Valeurs expérimentales de l'austénite résiduelle en fonction de la concentration en azote de l'austénite mère.
- Figure IV-7** : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en azote
- Figure IV-8** : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction de la teneur en azote. Comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature.
- Figure IV-9** : Variation du point  $M_S$  avec la concentration en azote.
- Figure IV-10** : Variation du volume de  $\gamma_R$  en fonction des fractions atomiques du carbone et de l'azote.
- Tableau IV-3** : Valeurs expérimentales de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone et en azote dans le système ternaire Fe-C-N.
- Tableau IV-4** : Teneurs en carbone et en azote produisant le même volume de  $\gamma_R$
- Figure IV-11** : relation entre le rapport  $\left(\frac{\%N}{\%C}\right)$  et la teneur en azote.
- Tableau IV-5** : 'Carbone équivalent azote' ou  $C_{\text{équi}}$  calculé par les formules (II-2) et (II-3).
- Figure IV-12** : Comparaison entre l'influence du carbone dans le binaire Fe-C et l'influence du 'carbone équivalent azote' dans le binaire Fe-N sur le volume de  $\gamma_R$
- Tableau IV-6** : 'Carbone équivalent azote' ou  $C_{\text{équi}}$  calculé par les formules (II-2) et (II-3) dans le système ternaire Fe-C-N.

- 
- Figure IV-13** : Comparaison entre l'influence du carbone dans le **binaire Fe-C** et l'influence 'du carbone équivalent azote' dans le **ternaire Fe-C-N** sur le volume de  $\gamma_R$
- Figure IV-14** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone dans Fe-C. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (méthode de Fisher).
- Figure IV-15** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en azote dans le binaire Fe-N. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (méthode de Fisher).
- Figure IV-16** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone dans Fe-C. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (modèle géométrique).
- Figure IV-17** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en azote dans le binaire Fe-N. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (modèle géométrique).
- Figure IV-18** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en carbone dans le Fe-C. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (modèle de Li Lin).
- Figure IV-19** : Austénite résiduelle en fonction de la teneur en azote dans le binaire Fe-N. Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques (modèle de Li Lin).

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE LORRAINE**

o o o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur FOCT Jacques, Professeur, Université de Lille,  
Monsieur DESALOS Yves, Directeur de Recherche RENAULT  
Boulogne Billancourt.**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur YAHIA Mohamed Salah**

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Influence de l'azote dans les traitements thermochimiques des aciers  
en phase austénitique".**

en vue de l'obtention du titre de :

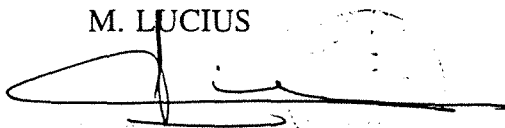
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE  
LORRAINE**

Spécialité : **"SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX"**

Fait à Vandoeuvre le, **10 Octobre 1995**

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. LUCIUS



Service Commun de la Documentation  
INPL  
Nancy-Brabois

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDOEUVRE CEDEX

## RESUME

Nous avons exploité un procédé nouveau de carbonitruration, où les enrichissements en carbone et en azote sont effectués successivement (cémentation suivie de nitruration), pour déterminer le rôle de l'azote dans les traitements thermochimiques de surface des aciers en phase austénitique.

L'étude thermodynamique de l'interaction du carbone et de l'azote dans l'austénite, validée par des essais de thermogravimétrie et des mesures de profils de diffusion de l'azote et du carbone, montre que l'influence de l'azote sur le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite est très faible.

La carbonitruration des aciers de nuance 27CD4 provoque la précipitation de nitrures de chrome CrN et des carbures de type cémentite. Lors de la carbonitruration de l'acier 27MC5 seuls des carbures de type cémentite précipitent pour une concentration en carbone supérieure à 0,65%. Cependant la densité de ces précipités étant très faible, ils n'ont aucune influence sur la dureté des couches carbonitrurées.

Dans l'intervalle des concentrations superficielles en carbone et en azote visées dans les traitements de carbonitruration (0,65 à 0,7 % en carbone et inférieur à 0,5% en azote) l'influence de l'azote sur la dureté des couches carbonitrurées est entièrement masquée par le carbone et ce quelle que soit la nuance de l'acier utilisé (XC, 27MC5 ou 27CD4).

Au delà d'une teneur en azote de 0,5% et en fonction du temps de traitement et de la teneur en carbone, il y a risque de formation de porosité.

Finalement, nous avons déterminé l'influence de l'azote sur le volume de l'austénite retenue après trempe ( $\gamma_R$ ) et établi, dans le système Fe-N, une expression qui relie le point  $M_S$  à la concentration en azote (pour  $0,6 < \% N < 1,4$  en % poids). Dans le système ternaire Fe-C-N, l'influence de l'azote sur le volume de  $\gamma_R$  dépend de la teneur en carbone. De même que pour la dureté, plus la concentration en carbone augmente, plus l'effet de l'azote sur  $\gamma_R$  est masqué.

Mots clés : Carbonitruration, Traitements thermochimiques, Coefficient de diffusion, Acier, coefficient interaction, Précipitation, dureté, Nitrure de chrome, Cémentite alliée, Austénite résiduelle, Carbone, Azote, température  $M_S$ .

## ABSTRACT

We have used a new carbonitriding process during which carbon and nitrogen enrichments are done successively (carburizing followed by nitriding), in order to determine the role of nitrogen in the thermochemical treatment of steel in the austenitic phase.

The thermodynamic study of carbon and nitrogen interaction in austenite, validated by thermogravimetric experiments and carbon and nitrogen diffusion profiles measurements, shows that the influence of nitrogen on the diffusion coefficient of carbon in austenite is very small.

The carbonitriding of 27CD4 steel causes the precipitation of chromium nitrides and cementite-type carbides. During carbonitriding of 27MC5 steel, only cementite-type carbides precipitate when carbon concentration reaches 0.65%. However the density of these precipitates being very small, they have no influence on the carbonitrided layer hardness.

In the carbon and nitrogen concentrations interval usually used in carbonitriding (0.65 to 0.7 % carbon and less than 0.5 % nitrogen), the nitrogen influence on the hardness of the carbonitrided layers is completely hidden by the presence of carbon.

Above nitrogen concentrations of 0.5% and depending on the carbon concentration and the treatment duration, there exists a risk of pore formation in the carbonitrided layer.

Finally, we have determined the nitrogen influence on the volume of retained austenite ( $\gamma_R$ ) and established, in the binary system Fe-N, a relationship between  $M_S$  and nitrogen concentration (for  $0,6 < \% N < 1,4$  in weight %). In the ternary system Fe-C-N, nitrogen influence on the volume of retained austenite depends on carbon concentration. The higher the carbon concentration the less is the effect of nitrogen on  $\gamma_R$ .

Key words : Carbonitriding, thermochemical treatment, Steel, Diffusion coefficient, Interaction coefficient, Precipitation, Hardness, Chromium nitride, Carbide, Retained austenite,  $M_S$  temperature, Carbon, Nitrogen.