



DOSSIER

TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

l'expertise technique et scientifique de référence

m1224

Théories des traitements thermo-chimiques - Nitruration - Nitrocarburation Systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone - Couche de combinaison

Michel GANTOIS

Professeur à l'École nationale supérieure des Mines et à l'École européenne d'ingénieurs en Génie de matériaux, Nancy

Jacky DULCY

Ingénieur de recherches CNRS, Ingénieur civil des Mines

Ce dossier fait partie de la base documentaire
Traitements thermiques superficiels et thermo-chimiques
dans le thème **Traitements des métaux**
et dans l'univers **Matériaux**

Document délivré le 10/07/2013

Pour le compte

7200049069 - arts et metiers paristech // 193.48.193.78

Pour toute question :

Service Relation Clientèle • Éditions Techniques de l'Ingénieur • 249, rue de Crimée
75019 Paris – France

par mail : infos.clients@teching.com ou au téléphone : 00 33 (0)1 53 35 20 20



Théories des traitements thermochimiques – Nitruration – Nitrocarburation Systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone Couche de combinaison

par **Michel GANTOIS**

Professeur à l'École nationale supérieure des Mines et à l'École européenne d'ingénieurs en Génie de matériaux, Nancy

et **Jacky DULCY**

Ingénieur de recherches CNRS
Ingénieur civil des Mines

1. Systèmes binaire et ternaire fer-azote, fer-azote-carbone	M 1 224 – 2
1.1 Système binaire fer-azote.....	– 2
1.2 Système ternaire fer-azote-carbone	– 4
2. Principe de la réaction de nitruration	– 8
2.1 Pseudo équilibre hétérogène gaz/solide	– 8
2.2 Expression du KN en fonction de la pression partielle d'ammoniac	– 13
2.2.1 Décomposition de NH ₃ pur	– 13
2.2.2 Décomposition de NH ₃ dans un mélange NH ₃ + N ₂ dilution	– 13
2.2.3 Décomposition de NH ₃ dans un mélange NH ₃ – NH ₃ (craqué)	– 14
3. Transfert de l'azote dans l'état solide	– 15
3.1 Système binaire Fe–N	– 15
3.1.1 Diffusion en système polyphasé	– 15
3.1.2 Contrôle de la cinétique de croissance de la couche γ'	– 20
3.2 Système ternaire Fe–N–C	– 22
3.2.1 Description thermodynamique de la couche ε sur la couche de diffusion α	– 22
3.2.2 Croissance de la couche ε sur la couche de diffusion α	– 25
4. Conclusion.....	– 26
Pour en savoir plus.....	Doc. M 1 224

Les traitements de nitruration et de nitrocarburation ont pour objectif, à partir d'une réaction hétérogène de surface, de transférer dans l'alliage métallique solide des atomes d'azote (nitruration) ou des atomes d'azote et de carbone (nitrocarburation). Bien que ces traitements ne concernent pas que les alliages ferreux, c'est incontestablement pour ceux-ci qu'ils sont le plus généralement mis en œuvre sur de nombreuses nuances d'acier. En effet, grâce à la formation des phases qui accompagnent le transfert de l'azote dans l'acier, on obtient, à partir de la surface, un gradient de dureté et un gradient de contraintes de

compression qui permettent d'améliorer, en particulier, les résistances à l'usure et à la fatigue.

Excepté pour le cas des aciers inoxydables austénitiques, les traitements sont réalisés en phase ferritique, c'est-à-dire à des températures comprises entre 380 et 580 °C, cette dernière température étant inférieure d'une dizaine de degrés à celle de la transformation eutectoïde dans le binaire fer-azote.

L'approche théorique des traitements de nitruration et de nitrocarburation est présentée pour les traitements qui mettent en œuvre des réactions hétérogènes gaz-solide (nitruration gazeuse par des mélanges contenant de l'ammoniac) pour lesquelles nous disposons de connaissances :

- thermodynamiques relatives aux systèmes fer-azote et fer-azote-carbone ;
- sur les mécanismes de transfert de matière en particulier à l'interface gaz-solide.

Nous expliquerons ici la formation des nitrures et des carbonitrures de fer (couches de combinaison) à partir des systèmes fer-azote et fer-azote-carbone.

Dans le second article, nous aborderons les mécanismes de diffusion/précipitation dans les aciers alliés contenant jusque 5 % de chrome (fraction massique) en vue d'expliquer la formation des précipités nanométriques qui confèrent, par exemple, aux aciers 38CrMoV13 et 32CrMoV5 de remarquables propriétés mécaniques de surface.

1. Systèmes binaire et ternaire fer-azote, fer-azote-carbone

1.1 Système binaire fer-azote

■ Le diagramme d'équilibre fer-azote (figure 1) met en évidence la présence des différentes phases ϵ , γ' et α , soit trois domaines monophasés :

- une solution solide d'insertion d'azote dans le fer α de structure cubique centrée appelée « couche de diffusion ». Celle-ci est le siège de mécanisme de diffusion/précipitation en présence de chrome, vanadium, aluminium, titane etc., en solution. Ce

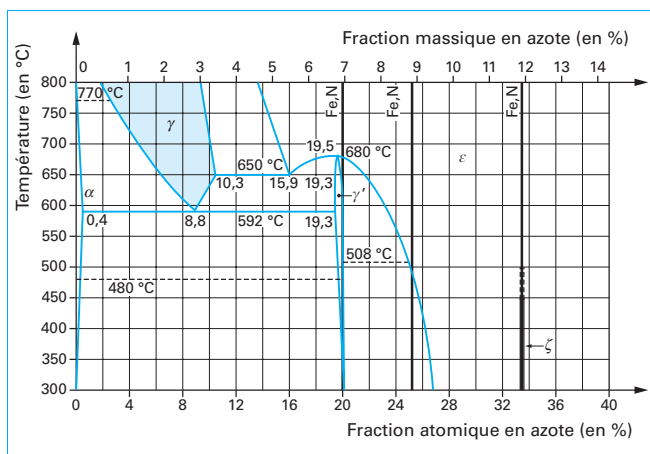


Figure 1 – Diagramme d'équilibre binaire fer-azote

mécanisme est à l'origine du durcissement par précipitation de nitrures et de mise en contrainte de compression de la surface des aciers ;

- une phase intermétallique γ' – $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ non-stoechiométrique entre 400 et 680 °C (cf. figure 1). Ce nitrure de fer présente une structure de type cubique face centrée : un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille cubique à face centrée constituée par les atomes de fer ;
- une phase intermétallique ϵ – $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ non-stoechiométrique de structure hexagonale compacte dont les sites octaédriques sont occupés par une quantité variable d'atomes d'azote et de carbone, dans le cas du système ternaire fer-azote-carbone $\text{Fe}_2(\text{N}, \text{C})_{1-x}$

Des auteurs ([1], [2], [3], [4]), ont recalculé plus précisément le diagramme binaire Fe-N à l'aide de considérations thermodynamiques reposant sur les modèles de solutions solides permettant de décrire les phases intermétalliques ϵ – $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ et γ' – $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ pour lesquelles l'approximation des solutions solides diluées ne peut être utilisée. Les modèles développés mettent en œuvre les approches théoriques de Langmuir, Wagner/Schottky, Gorsky/Bragg/William pour décrire les phases γ' – $\text{Fe}_4\text{N}_{1-x}$ et ϵ – $\text{Fe}_2\text{N}_{1-x}$ couplées au modèle de sous-réseaux introduit par Hillert et Staffanson relatifs aux phases contenant des éléments substitutionnels et interstitiels. Le modèle de sous-réseaux permet d'exprimer l'énergie de Gibbs d'une solution solide sub-régulière [5].

■ À l'aide de ces considérations, les limites entre phases :

$$\epsilon / \gamma' + \epsilon, \gamma' / \gamma' + \epsilon, \gamma' / \gamma' + \alpha, \alpha / \gamma' + \alpha$$

sont calculées à partir des expressions analytiques données dans le tableau 1. Le tableau 2 présente les valeurs numériques de ces limites des différents domaines entre 350 et 590 °C ([1], [2], [3], [4]).

Par exemple à 570 °C la fraction atomique en azote à l'interface sera soit :

- $\alpha / \gamma' + \alpha$ est de 0,365 % (soit 0,092 % en poids) ;
- $\gamma' / \gamma' + \alpha$ est de 19,506 % (soit 5,712 % en poids) ;
- $\gamma' / \gamma' + \epsilon$ est de 19,929 % (soit 5,858 % en poids) ;
- $\epsilon / \gamma' + \epsilon$ est de 23,589 % (soit 7,165 % en poids).

Tableau 1 – Équations décrivant les limites de phases dans le diagramme Fe–N

Limites de phases	T (en K)	Phase	$y_N^\phi = \alpha, \gamma', \varepsilon$
$\alpha/\gamma' + \alpha$	623 - 863	α	$\exp\left(-\frac{4\,541}{T} - 1,32\right)$
$\gamma'/\gamma' + \alpha$	623 - 863	γ'	$\frac{1}{4} \left(1 - \exp \left[-\frac{7\,558}{T} + 2,978 + \ln \left(\frac{r_{N,\gamma'}^0}{r_{N,\alpha/\gamma'}^0} - \frac{r_{N,\alpha/\gamma'}}{r_{N,\gamma'}^0} \right) \right] \right)$
$\gamma'/\gamma' + \varepsilon$	623 - 870	γ'	$\frac{1}{4} \left(1 - \exp \left[-\frac{7\,558}{T} + 2,978 + \ln \left(\frac{r_{N,\gamma'}^0}{r_{N,\gamma'/\varepsilon}^0} - \frac{r_{N,\gamma'/\varepsilon}}{r_{N,\gamma'}^0} \right) \right] \right)$
$\varepsilon/\gamma' + \varepsilon$	623 - 870	ε	$\frac{5,758 \times 10^{-2} + 6,621 \times 10^{-4} \times T - 5,345 \times 10^{-7} \times T^2}{0,94242 - 6,621 \times 10^{-4} \times T + 5,345 \times 10^{-7} \times T^2}$

Tableau 2 – Diagramme Fe – N + 4 limites de phases

T (en °C)	$\alpha/\gamma' + \alpha$		$\gamma'/\gamma' + \alpha$		$\gamma'/\gamma' + \varepsilon$		$\varepsilon/\gamma' + \varepsilon$	
	At N (en %)	N (en %)	At N (en %)	N (en %)	At N (en %)	N (en %)	At N (en %)	N (en %)
350	0,055	0,014	19,956	5,867	19,996	5,881	26,261	8,176
370	0,069	0,017	19,941	5,862	19,995	5,881	26,232	8,164
390	0,085	0,021	19,923	5,856	19,993	5,880	26,160	8,136
410	0,104	0,026	19,901	5,848	19,991	5,879	26,046	8,092
430	0,125	0,031	19,874	5,839	19,989	5,878	25,888	8,031
450	0,150	0,037	19,841	5,828	19,986	5,877	25,688	7,955
470	0,177	0,044	19,803	5,814	19,981	5,876	25,445	7,862
490	0,208	0,052	19,759	5,799	19,976	5,874	25,159	7,753
510	0,242	0,061	19,708	5,782	19,969	5,871	24,831	7,628
530	0,280	0,070	19,649	5,761	19,959	5,868	24,460	7,489
550	0,321	0,080	19,582	5,738	19,946	5,864	24,046	7,334
570	0,365	0,092	19,506	5,712	19,929	5,858	23,589	7,165
590	0,414	0,104	19,422	5,683	19,907	5,850	23,089	6,981

Ces calculs montrent qu'à 570 °C, le nitrure $\gamma' - Fe_4N_{1-x}$ a un domaine de composition en azote de 0,146 % en fraction massique (soit 0,423 % en fraction atomique).

Il est à remarquer que le nitrure $\gamma' - Fe_4N_{1-x}$ non-stoechiométrique devient stoechiométrique Fe_4N en dessous de 400 °C environ.

Quant au nitrure $\varepsilon - Fe_2N_{1-x}$ il présente un large domaine de stabilité en azote d'environ 4 % en fraction massique entre 7 et 11 % (soit 10 % en fraction atomique).

Les figures 2, 3 et 4 présentent les différents domaines de phases du diagramme binaire fer-azote calculés à l'aide des équations décrites dans le tableau 1, sur lesquelles est indiquée la température du palier eutectoïde à 592 °C (cf. figure 1).

Les limites de phases (cf. tableau 2), exprimées en % At N et % N, sont calculées à partir des expressions suivantes :

y_N^ϕ = fraction atomique d'azote dans la phase dans le sous réseau interstitiel [5]

$$\% \text{ At N} = \frac{c/a \times y_N^\phi}{1 + y_N^\phi \times c/a} \times 100 = \text{fraction atomique d'azote en \%}$$

dans le système Fe–N

$$\% \text{ N} = \frac{c/a \times y_N^\phi}{M_{\text{fer}}/M_{\text{azote}} + y_N^\phi \times c/a} \times 100 = \text{fraction massique d'azote en \%}$$

dans le système Fe–N

$$c_N^\phi = \frac{c/a}{N_{\text{Av}}} \times y_N^\phi \times \frac{1}{V_\phi} = \text{concentration en azote en } \frac{\text{mole}}{\text{m}^3}$$

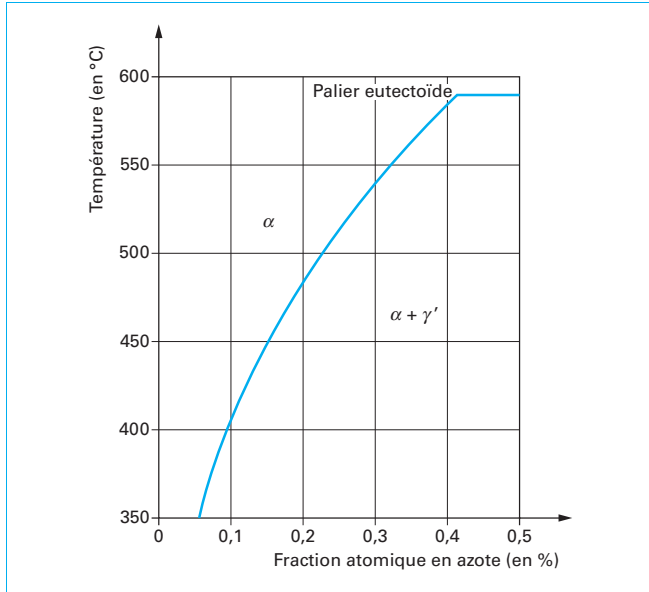


Figure 2 – Diagramme Fe – N – Limite de phases $\alpha/\gamma' + \alpha$

avec N_{Av} nombre d'Avogadro,
 V_{Φ} volume de la phase Φ par atome de fer.

$$M_{\text{fer}} = 56 \text{ g/mole,}$$

$$M_{\text{azote}} = 14 \text{ g/mole}$$

$$c/a = 3 : \text{ si la structure est cubique centrée ;}$$

$c/a = 1$: si la structure est cubique face centrée ou hexagonale compacte,

$$\ln(r_{N,\gamma'}^0) = \frac{6\,350}{T} - 12,5$$

$$\ln(r_{N,\alpha/\gamma'}) = \frac{4\,555}{T} - 12,88$$

$$\ln(r_{N,\gamma'/\varepsilon}) = -9,63 + \sqrt{\frac{60\,536}{T}} - 56,85$$

avec T température en Kelvin,
 $\ln()$ logarithme népérien.

■ Dans le système binaire Fe – N, il est possible d'avoir les configurations suivantes, lors de l'enrichissement en azote d'un fer pur, avec les couches suivantes :

- diffusion α ;
- combinaison γ' sur une couche de diffusion α ;
- combinaison $\varepsilon + \gamma'$ sur une couche de diffusion α .

Le tableau 3 donne les expressions du paramètre de maille et du volume V_{Φ} par atome de fer des phases α , γ' et ε en fonction de y_N° [1].

Il est à noter qu'en système binaire Fe – N, la présence de la phase ε implique obligatoirement la présence de la phase γ' sous jacente à la surface du fer pur.

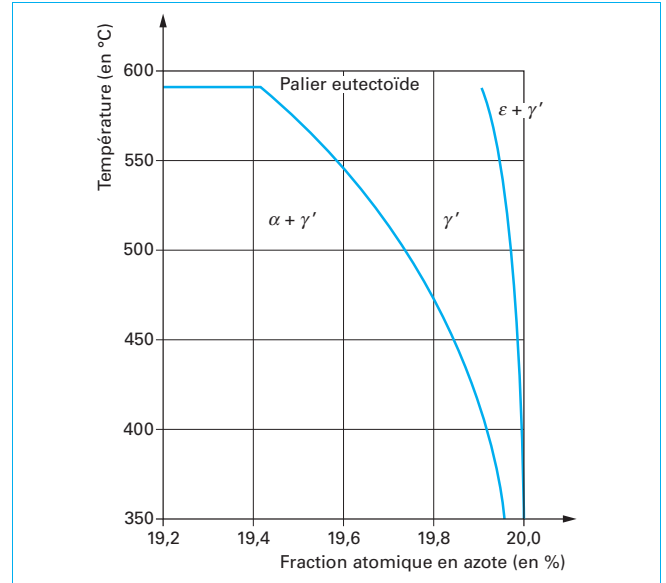


Figure 3 – Diagramme Fe – N – Limites de phases $\gamma'/\gamma' + \alpha$ et $\gamma'/\gamma' + \varepsilon$

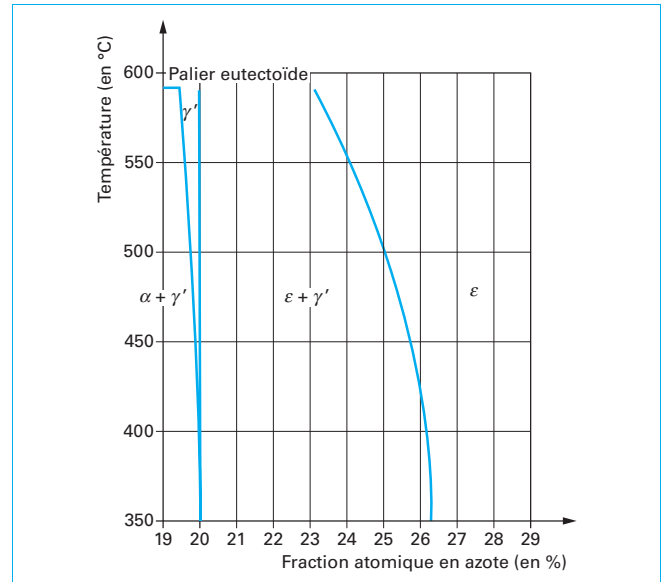


Figure 4 – Diagramme Fe – N – Limites des domaines $\gamma'/\gamma' + \varepsilon$ et $\varepsilon/\gamma' + \varepsilon$

1.2 Système ternaire fer-azote-carbone

Dans le système ternaire Fe-N-C, il est possible d'avoir les mêmes configurations que dans le système binaire Fe-N, auxquelles il faut en ajouter d'autres telles que la présence des domaines biphasés $\text{Fe}_3\text{C} + \varepsilon$ et $\alpha + \varepsilon$. En effet, il est possible, pour une fraction massique en azote, une activité en carbone et une température bien déterminées, d'obtenir une couche de combinaison monophasée ε sur une couche de diffusion α .

Bien que la présence de la couche ε , monophasée à la surface de la couche de diffusion α , ait été observée expérimentalement par différents auteurs [6], [7], [8], notamment par Gérardin *et al.* dès 1977 lors d'un traitement de nitrocarburation ionique à partir d'un mélange $\text{CH}_4 - \text{N}_2 - \text{H}_2$ à 570 °C.

**Tableau 3 – Évolution des paramètres de maille de la phase Φ en fonction de γ_N^Φ .
 Expression du volume de la phase Φ par atome de fer ($\Phi = \alpha, \gamma', \varepsilon$)**

Phase ϕ	V_ϕ	Paramètres de maille (en nm)
α	$\frac{1}{2} \times (a_\alpha)^3$	$a_\alpha = 0,28663 + 0,20505 \times \gamma_N^\alpha$
γ'	$\frac{1}{4} \times (a_{\gamma'})^3$	$a_{\gamma'} = 0,37988 - 0,095315 \times \left(\frac{1}{4} - \gamma_N^{\gamma'}\right)$
ε	$\frac{1}{4} \times (a_\varepsilon)^2 \times (c_\varepsilon) \times 3^{1/2}$	$a_\varepsilon = 0,25813 + 0,0389 \times \gamma_N^\varepsilon$ $c_\varepsilon = 0,42723 + 0,0318 \times \gamma_N^\varepsilon$

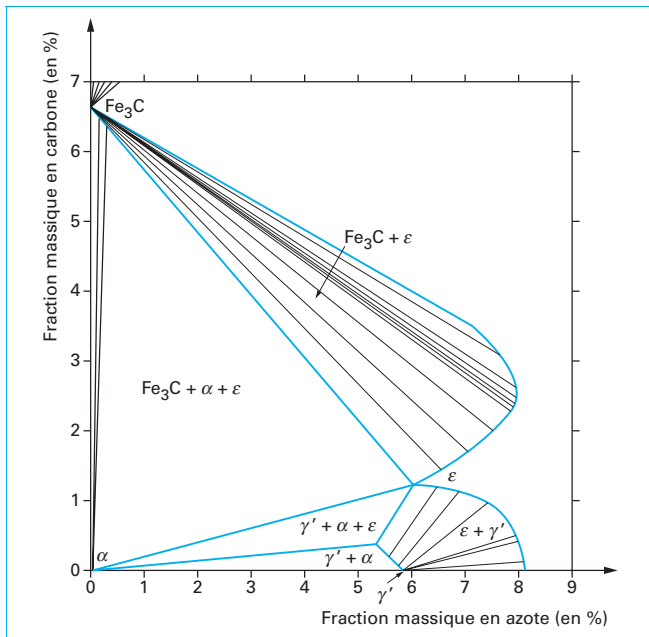


Figure 5 – Fe-N-C : coupe isotherme et transformation : $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma' \rightarrow \varepsilon + \alpha$ à 510 °C

■ Cette configuration de couche ε/α a souvent soulevé de nombreuses interrogations sur sa justification thermodynamique. Le diagramme ternaire Fe-C-N [9] ne prévoit pas la présence du domaine biphasé $\alpha + \varepsilon$.

En 1994, l'approche thermodynamique, développée par Kunze [10] et Du [11], donne une description complète du diagramme Fe-C-N et prévoit les différentes transformations dans l'état solide, observées expérimentalement, notamment la présence du domaine biphasé $\alpha + \varepsilon$. Ainsi, il est possible d'obtenir un chemin de diffusion pour créer la phase ε sur la couche de diffusion α sans avoir la présence de la couche γ' . Les données thermodynamiques publiées par Du, concernant le diagramme ternaire Fe-C-N, ont été intégrées dans la base de données SSOL2 du logiciel Thermo-Calc [12].

■ Pour comprendre, du point de vue thermodynamique, la nature, la composition, et la proportion des phases présentes à l'équilibre à une température déterminée, nous avons tracé, à l'aide du logiciel Thermo-Calc, différentes coupes isothermes montrant les trois types de transformations observées dans l'état solide :

– à 510 °C : transformation du type péritectoïde : $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma' \rightarrow \varepsilon + \alpha$ (figures 5 et 6) ;

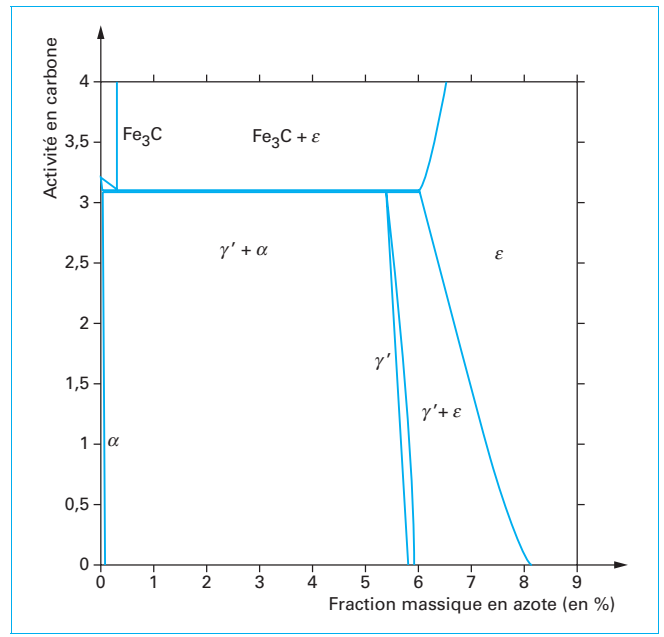


Figure 6 – Fe-N-C : coupe isotherme et transformation : $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma' \rightarrow \varepsilon + \alpha$ à 510 °C pour une activité carbone de 3,10

– à 586 °C : transformation eutectoïde : $\varepsilon + \gamma' + \alpha \rightarrow \gamma$ (figures 9 et 10) ;

– à 595 °C : transformation du type péritectoïde : $\varepsilon + \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$ (figures 11 et 12).

• L'application de la règle de Gibbs permet d'expliquer pourquoi ces transformations ont lieu à température constante :

$$V = C + 2 - \phi$$

avec V nombre de degrés de liberté,
 C nombre de composants, soit 3 (Fe, N, C),
 ϕ nombre de phases : 4 phases mises en œuvre dans chacune des réactions ci-dessus,
 2 nombre de variables indépendantes pour décrire le système : température et pression.

La pression étant fixée à 1 atmosphère, la règle de Gibbs devient $V = C + 1 - \phi$, soit $V = 3 + 1 - 4$, alors $V = 0$ donc chacune des transformations a lieu à température constante.

• La comparaison des figures 5, 7 et 11 montre la présence du domaine biphasé $\varepsilon + \alpha$ entre 510 et 595 °C :

– à 510 °C, la juxtaposition des deux domaines triphasés $\text{Fe}_3\text{C} + \alpha + \varepsilon$ et $\gamma' + \alpha + \varepsilon$ conduit à l'apparition du domaine biphasé $\varepsilon + \alpha$ dû à la transformation $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma' \rightarrow \varepsilon + \alpha$ (figure 5), pour une activité carbone de 3,10 (l'état standard pour le carbone est le graphite) (figure 6 et tableau 4) ;

– à 570 °C, le domaine biphasé $\varepsilon + \alpha$ (figure 8) existe pour une activité carbone comprise entre 1 et 2,2 soit une fraction massique

en carbone comprise entre 0,67 % et 1 % pour une fraction massique en azote de 5,5 % (figure 7) ;

– à 595 °C, la juxtaposition des deux domaines triphasés $\gamma + \varepsilon + \text{Fe}_3\text{C}$ et $\gamma + \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ (figure 11) implique la transformation $\varepsilon + \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$ correspondant à la disparition du domaine biphasé $\varepsilon + \alpha$ pour une activité carbone de 1,95 (figure 12 et tableau 4).

• Les figures 9 et 10 décrivent la transformation eutectoïde à 586 °C conduisant à la formation de la phase austénitique γ . A

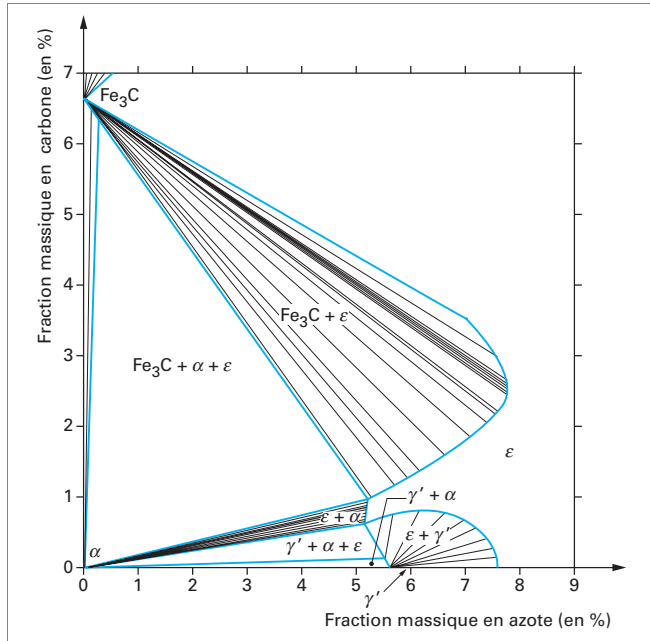


Figure 7 – Fe-N-C : coupe isotherme à 570 °C

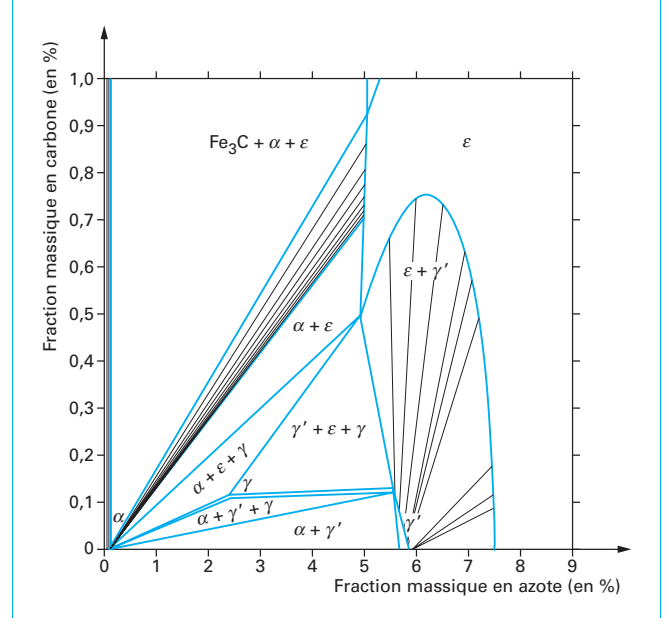


Figure 9 – Fe-N-C : coupe isotherme à 586 °C – Transformation $\varepsilon + \gamma' + \alpha \rightarrow \gamma$

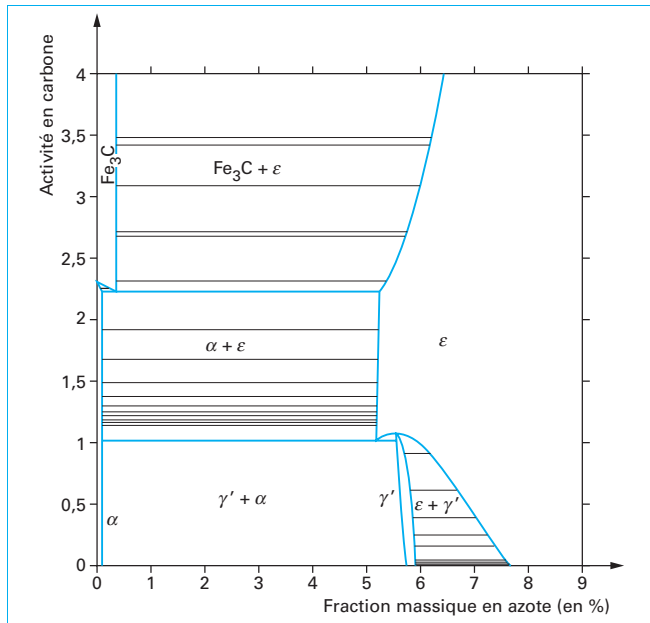


Figure 8 – Fe-N-C : coupe isotherme à 570 °C – Présence du domaine $\varepsilon + \alpha$ pour une activité carbone comprise entre 1 et 2,2

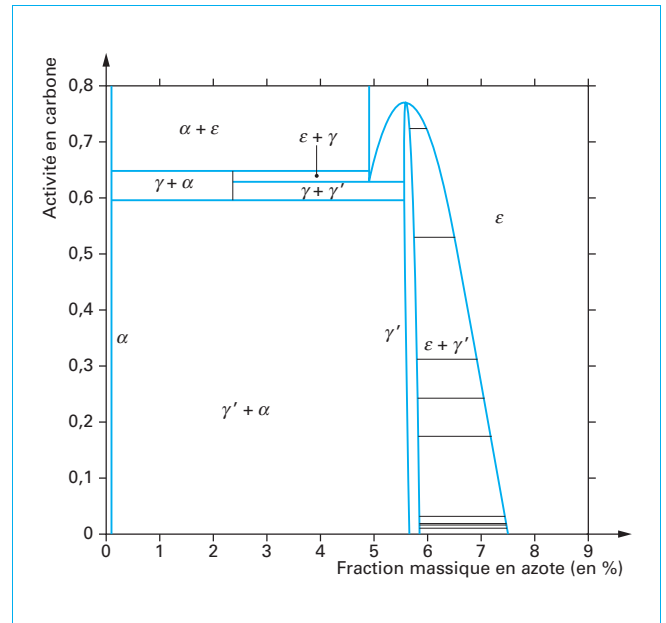
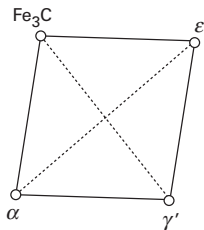
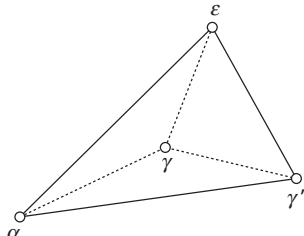
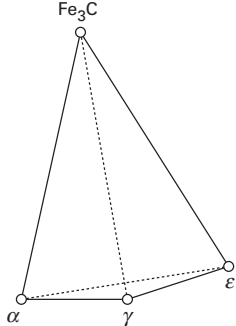


Figure 10 – Fe-N-C : coupe isotherme et transformation $\varepsilon + \gamma' + \alpha \rightarrow \gamma$ à 586 °C pour une activité carbone de 0,63

Tableau 4 – Transformation de phases dans le système ternaire Fe–C–N entre 510 et 595 °C

À 510 °C, réaction de classe II	À 586 °C, réaction de classe I	À 595 °C, réaction de classe II
$\text{Fe}_3\text{C} + \gamma' \rightarrow \varepsilon + \alpha$	$\varepsilon + \gamma' + \alpha \rightarrow \gamma$	$\varepsilon + \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$
		

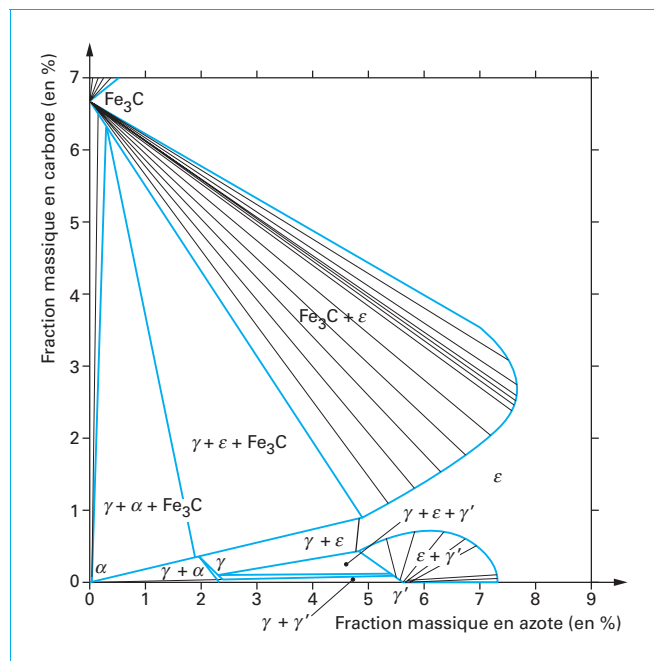


Figure 11 – Fe–N–C : coupe isotherme à 595 °C – Transformation : $\varepsilon + \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$

586 °C, la juxtaposition des trois domaines triphasés $\alpha + \varepsilon + \gamma$, $\alpha + \gamma' + \gamma$ et $\gamma' + \varepsilon + \gamma$ (figure 9) implique la transformation eutectoïde $\varepsilon + \gamma' + \alpha \rightarrow \gamma$ correspondant à l'apparition de la phase γ pour une activité carbone de 0,63 (figure 10 et tableau 4).

- La coupe quasi-binaire (figure 15) rassemble, pour une fraction massique en azote de 4 %, ces trois transformations :
 - à 510 °C : $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma' \rightarrow \varepsilon + \alpha$ pour une activité en carbone de 3,10 ;
 - à 586 °C : $\varepsilon + \gamma' + \alpha \rightarrow \gamma$ pour une activité en carbone de 0,63 ;
 - à 595 °C : $\varepsilon + \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$ pour une activité en carbone de 1,95.

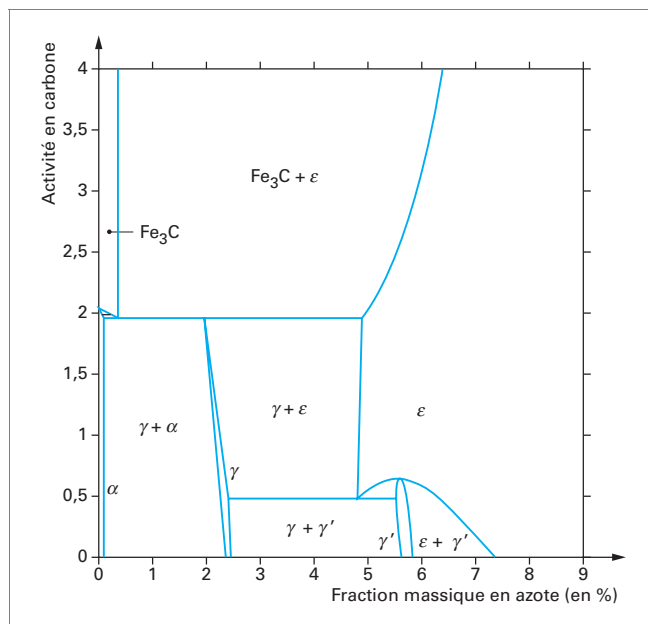


Figure 12 – Fe–N–C : coupe isotherme et transformation : $\varepsilon + \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$ à 595 °C pour une activité carbone de 1,95

À température plus élevée, par exemple à 610 °C, le domaine $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ (figure 13) est présent seulement pour une activité carbone comprise entre 1,83 et 1,91 (figure 14).

- Ces transformations en systèmes ternaires mettent en œuvre quatre phases à l'équilibre que l'on peut classer selon la description de Rhines [29] tableau 4 :
 - à 510 °C, $\text{Fe}_3\text{C} + \gamma' \rightarrow \varepsilon + \alpha$ est une réaction de classe II (type péritectoïde) ;
 - à 586 °C, $\varepsilon + \gamma' + \alpha \rightarrow \gamma$ est une réaction de classe I (type eutectoïde) ;
 - à 595 °C, $\varepsilon + \alpha \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$ est une réaction de classe II.

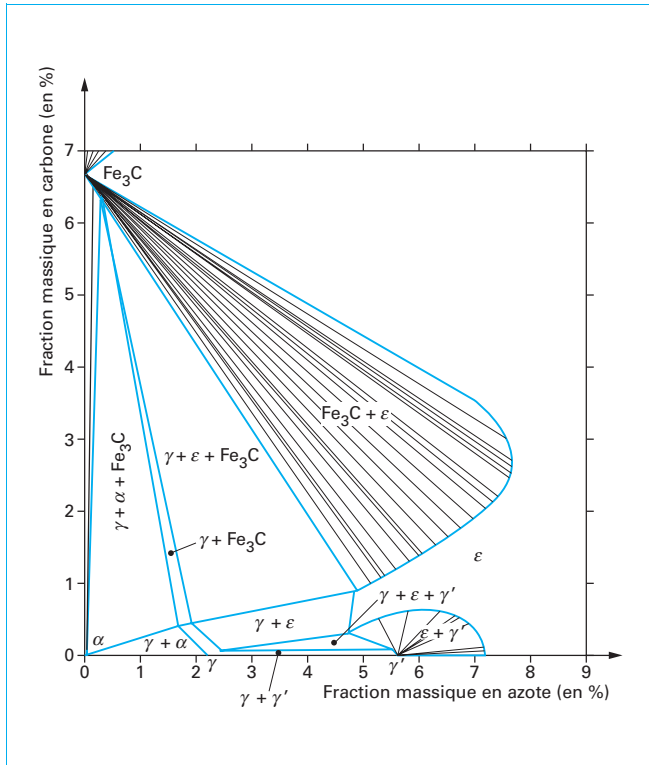


Figure 13 – Fe-N-C : coupe isotherme à 610 °C

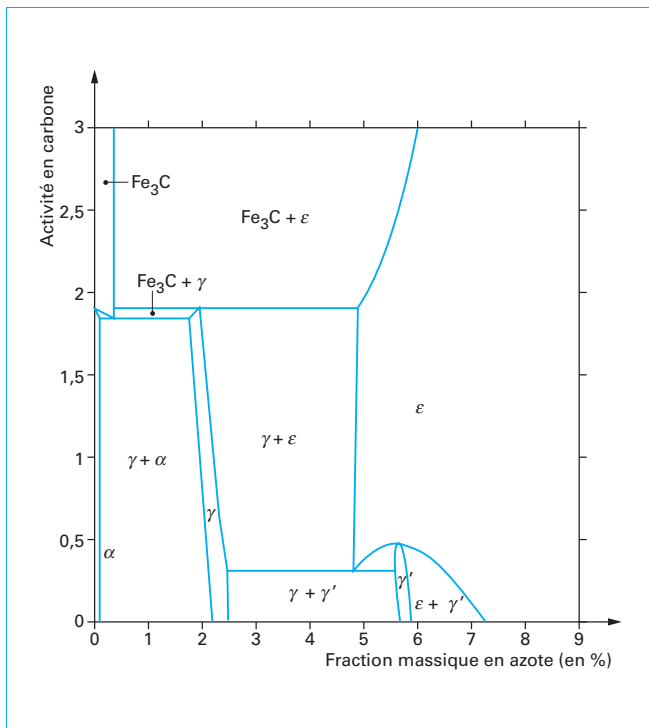


Figure 14 – Fe-N-C : coupe isotherme à 610 °C – Présence du domaine $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$

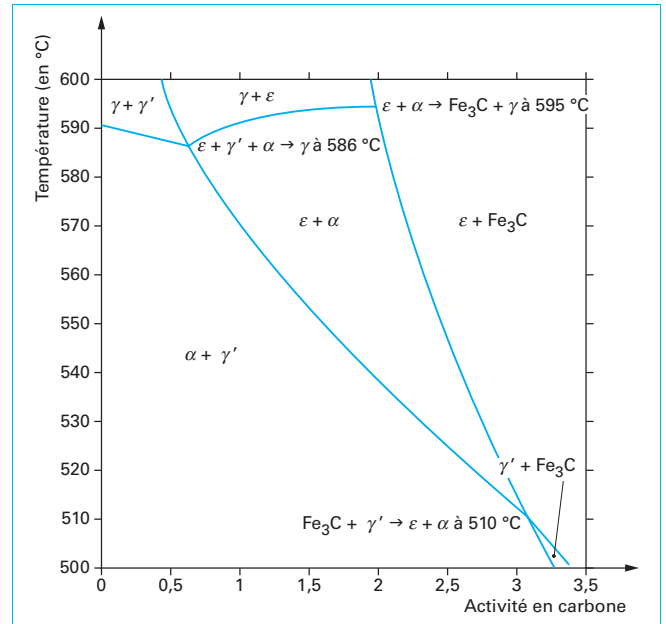


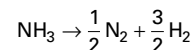
Figure 15 – Fe-N-C : coupe quasi-binaire pour une fraction massique en azote de 4 %

2. Principe de la réaction de nitruration

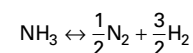
2.1 Pseudo équilibre hétérogène gaz/solide

Le mécanisme global de transfert d'azote au cours de la réaction de nitruration par la molécule de NH_3 est tout à fait identique à celui mis en œuvre au cours du transfert de carbone lors de la réaction de cémentation par la molécule de CO dans un mélange CO-H_2 , et dépend des résistances de transfert R_1 (transport en phase gazeuse vers la surface au travers de la couche limite) et R_2 (réaction chimique à la surface) (figure 16 [31]).

La principale différence, mais dont la conséquence est primordiale, réside dans le fait que la molécule d'ammoniac, dans l'intervalle de température compris entre 400 et 600 °C, à la pression atmosphérique (pression totale $P = 1 \text{ atm}$), devrait être complètement dissociée en diazote et dihydrogène (figure 17) si elle était dans des conditions d'équilibre thermodynamique suivant l'équation :



Le **taux de dissociation** (τ) de la molécule d'ammoniac dans les conditions d'équilibre thermodynamique est calculé à partir de la variation d'énergie de Gibbs standard de la réaction (figure 18, tableau 5).



Hors, l'expérience montre qu'il reste une quantité importante d'ammoniac résiduel dans le four. Cela provient du fait que la décomposition en phase gazeuse de la molécule d'ammoniac en

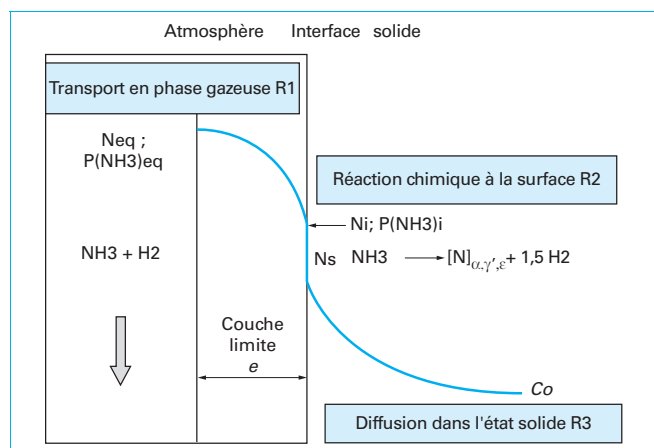


Figure 16 – Schéma de principe de la réaction de nitruration par NH₃

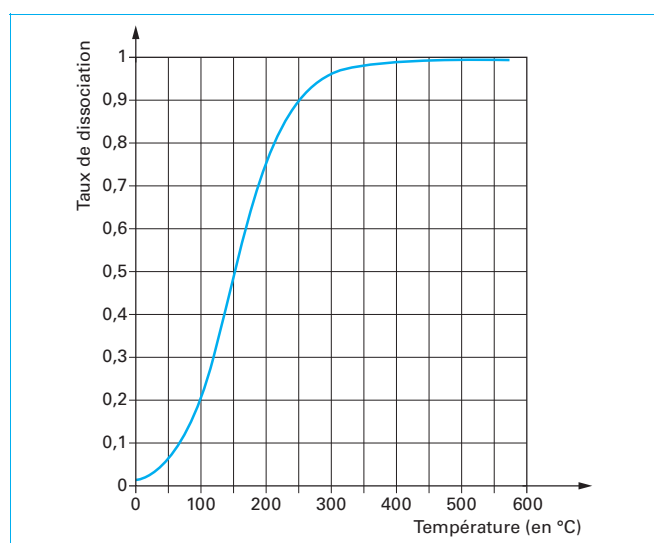


Figure 17 – Évolution du taux de dissociation τ de NH₃ en fonction de la température. Calcul à l'équilibre thermodynamique (P = 1 atm)

diazote et dihydrogène est extrêmement lente : le temps de demi-réaction mesuré est de 8 heures à 570 °C [14] (voir Nota).

Nota : Précisons que le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour passer d'une concentration C à C/2.

La faible vitesse de dissociation thermique de la molécule de NH₃ en phase gazeuse implique que cette molécule se trouve dans un état de pseudo-équilibre thermodynamique vis-à-vis du temps de séjour relativement court des molécules dans le réacteur, généralement de l'ordre de quelques minutes.

La quantité d'ammoniac résiduel NH₃ est donc étroitement liée au comportement hydrodynamique du réacteur, qui impose un temps de séjour moyen des molécules en phase gazeuse, lequel va dépendre principalement, pour une charge donnée, du débit volumique (l/h) d'introduction de NH₃ et des caractéristiques de circulation des gaz engendrée par la turbine au sein du réacteur et de la charge qu'il contient. Dans ces conditions, il est raisonnable de faire l'hypothèse qu'il existe un pseudo-équilibre entre les phases du diagramme Fe-N et une atmosphère constituée d'ammoniac et de dihydrogène.

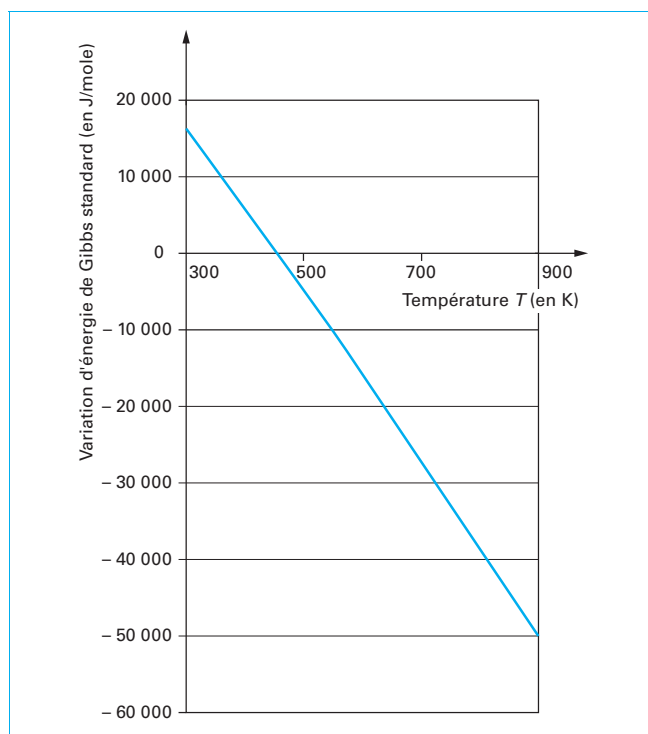


Figure 18 – Variation d'énergie de Gibbs standard de la réaction chimique de dissociation de NH₃ (en phase gazeuse) en fonction de la température

Tableau 5 – Calcul du taux de dissociation de la molécule de NH₃ dans les conditions d'équilibre thermodynamique (P = 1 atm)

Équilibre homogène	NH ₃ ⇌ 1/2 N ₂ + 3/2 H ₂
$\Delta G^\circ(T) = A + (B \times T)$ $\Delta G^\circ(T) = -RT \times \ln(K(T))$ (en J.mol ⁻¹) $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	50 252 – 111 × T (273 – 900 K)
K(T)	$\exp\left(-\frac{6\,044,263}{T} + 13,351\right)$
K(T)	$\frac{P(\text{N}_2)^{1/2} \times P(\text{H}_2)^{3/2}}{\text{NH}_3}$
K(T)	$\frac{(0,5)^{1/2} \times (3/2)^{3/2} \times \tau^2}{(1-\tau) \times (1+\tau)}$ $\tau = \text{taux de dissociation}$

■ Cette hypothèse permet de prévoir la nature des phases susceptibles de se former au cours d'une réaction gaz/solide entre le fer et une atmosphère d'ammoniac partiellement dissocié. Un régime permanent correspondant à un mélange gazeux (NH₃-N₂-H₂), de composition constante, est établi dans le réacteur en adaptant le débit d'ammoniac à la vitesse de sa décomposition. Le mélange gazeux en régime permanent est alors caractérisé par un paramètre KN, dont la valeur détermine le pseudo-équilibre entre le mélange gazeux et les différentes phases du diagramme Fe-N.

Ce pseudo-équilibre hétérogène gaz/solide est décrit par le formalisme classique des réactions hétérogènes et permet de définir la notion de potentiel azote comparable à la notion de potentiel carbone, défini lors de la cémentation par le mélange CO-H₂ [31].

• Dans cette condition, le **transfert d'azote** peut être décrit par une équation du type :

$$\phi = H \frac{(N_{eq} - N_s)}{100} \quad \text{Avec} \quad H = \frac{1}{R_1 + R_2}$$

avec	R_1	résistance au transfert de masse due à la présence de la couche limite dans la phase gazeuse,
	R_2	résistance au transfert de masse due à la réaction chimique de surface (mécanisme de dissociation de NH ₃),
	R_3	résistance au transfert de masse due à la diffusion et la précipitation d'azote dans le solide,
	ϕ	flux d'azote à la surface en g.mm ⁻² .s ⁻¹ (voir Nota),
	H	coefficient de transfert de masse en g.mm ⁻² .s ⁻¹ ,
	N_{eq}	fraction massique en azote dans le milieu gazeux, ou potentiel azote exprimé en % (pseudo-équilibre thermodynamique) (voir Nota),
	N_s	fraction massique superficielle en azote exprimée en %.

Nota : Ces unités sont choisies par souci de cohérence avec celles définies dans l'article [31].

• Le **flux transféré à la surface** dépend du produit de deux paramètres :

- le terme ($N_{eq} - N_s$) décrit la force motrice qui représente l'écart à l'équilibre thermodynamique ;
- le coefficient H , lié au comportement hydrodynamique du réacteur (résistance R_1) et à la réaction chimique de surface (résistance R_2 , mécanisme de dissociation de NH₃ [15]).

• Différentes expressions analytiques peuvent être écrites pour **modéliser le flux d'azote** transféré à la surface, suivant que les auteurs intègrent, ou non, la présence de la couche limite à la surface du matériau [1].

L'important est de parfaitement identifier quel est le mécanisme modélisé.

■ Le paramètre KN , défini comme le rapport $\frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$, est appelé « **potentiel de nitruration** » (Nitrier/Kenzahl). La valeur du KN fixe la concentration en azote à la surface du fer pur lors du pseudo-équilibre N_{eq} , entre le mélange gazeux NH₃ - N₂ - H₂ et les différentes phases du diagramme Fe-N. Selon le type de phase formée soit α , γ' ou ϵ , le rapport $\frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ est défini par les pseudo-équilibres chimiques suivants :



avec $N\alpha$ azote dissous en phase α ,
 $N\gamma'$ azote dissous en phase γ' ,
 $N\epsilon$ azote dissous en phase ϵ .

La loi d'action de masse de chaque pseudo-équilibre permet de calculer l'activité de l'azote, soit en phase α , soit en phase γ' , soit

en phase ϵ à partir du rapport $KN = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ (tableau 6).

■ Les **travaux réalisés par Lehrer en 1930** [16] lui ont permis de tracer le diagramme dit « **diagramme de Lehrer** » (figure 19). Ce diagramme détermine, en fonction de la température, la valeur du rap-

port $KN = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ pour former les phases α , γ' , ou ϵ . Il délimite donc les différents domaines α/γ' et γ'/ϵ .

Par contre, ce diagramme ne permet pas de calculer l'activité en azote en fonction de la composition azote dans chaque phase α , γ' ,

ou ϵ , car le paramètre $KN = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ représente le terme global

$\frac{a_N^\alpha}{K1(T)} = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ (ex. pour la configuration α (cf. tableau 6), de même pour les configurations α/γ' et $\alpha/\gamma'/\epsilon$).

Tableau 6 – Pseudo-équilibre entre les phases du diagramme Fe-N et un mélange gazeux NH₃ - N₂ - H₂ (atmosphère d'ammoniac partiellement dissocié)

Configurations	Pseudo-équilibre	Activité en azote	Lehrer [16]
α	$NH_3 \leftrightarrow N\alpha + \frac{3}{2} H_2$	$a_N^\alpha = K1(T) \times \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$	$KN = \frac{a_N^\alpha}{K1(T)} = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$
α/γ'	$NH_3 \leftrightarrow N\gamma' + \frac{3}{2} H_2$	$a_N^{\gamma'} = K2(T) \times \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$	$KN = \frac{a_N^{\gamma'}}{K2(T)} = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$
$\alpha/\gamma'/\epsilon$	$NH_3 \leftrightarrow N\epsilon + \frac{3}{2} H_2$	$a_N^{\epsilon} = K3(T) \times \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$	$KN = \frac{a_N^{\epsilon}}{K3(T)} = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$

Différents auteurs ont publié, suite aux travaux de Lehrer, des modèles de solutions solides proposant des expressions analytiques pour calculer l'activité de l'azote en fonction de la composition en azote dans les phases α , γ' et ε . Ces modèles sont de complexité croissante. En effet, comme la phase α ne peut dissoudre qu'une faible quantité d'azote (cf. figure 2) l'activité des atomes d'azote en phase α peut être décrite par un formalisme dit de « solution diluée ». Par contre, pour les phases γ' et ε de composition riche en azote (cf. figure 4), les modèles de solutions solides, utilisant l'approximation des solutions solides diluées, ne s'appliquent plus.

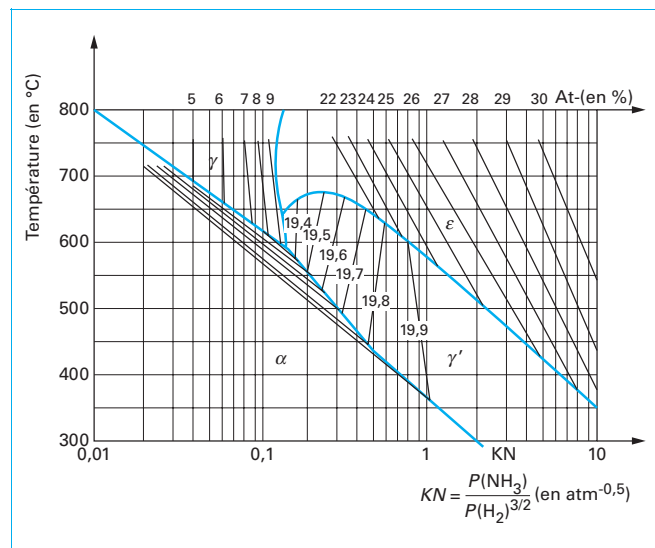


Figure 19 – Diagramme de Lehrer

Comme expliqué au paragraphe 1.1, les plus récents travaux publiés par les auteurs **Mittemeijer et al** ([1], [2], [3], [4]), ont utilisé les approches théoriques de Langmuir, Wagner-Schottky, Gorsky-Bragg-William pour décrire les phases $\gamma' - Fe_4N_{1-x}$ et $\varepsilon - Fe_2N_{1-x}$ couplées au modèle de sous-réseaux, introduit par Hillert et Staffanson [5] exprimant les phases contenant des éléments substitutionnels et interstitiels.

Les travaux [3] donnent les expressions analytiques de l'activité en azote en fonction de la fraction massique, ou atomique, en azote dans les phases α , γ' ou ε :

$$\frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}} = f_i(\% N, T) \quad (4)$$

avec $i = \alpha, \gamma', \varepsilon$

Ces expressions permettent d'exprimer le rapport $KN = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ en fonction de la fraction massique en azote et de la température pour les pseudo-équilibres en phase α , γ' ou ε .

L'équation (4) permet de définir la notion de potentiel azote, comparable à la notion de potentiel carbone défini lors de la cémentation par le mélange CO-H₂ [31]. Le tableau 7 donne les expressions analytiques permettant de calculer l'évolution du rapport

$KN = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ en fonction de y_N^ϕ (fraction atomique d'azote dans la phase $\phi = \alpha, \gamma', \varepsilon$ dans le sous-réseau interstitiel).

La maîtrise du rapport $\frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$, en fonction de la fraction massique en azote dans les phases α , γ' et ε , est le **paramètre principal qui contrôlera la croissance des couches α , γ' et ε à la surface d'un matériau semi-infini.**

Tableau 7 – Pseudo-équilibre entre les phases du diagramme Fe-N et un mélange gazeux NH₃ - N₂ - H₂ (atmosphère d'ammoniac partiellement dissocié)

Pseudo-équilibre	$\frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$ en atm ^{-0,5}
NH ₃ - H ₂ - α	$y_N^\alpha \times \exp\left(\frac{9096}{T} - 11,56\right) \times (101325)^{0,5}$
NH ₃ - H ₂ - γ' Langmuir	$\left(\frac{1}{1 - 4 \times y_N^{\gamma'}}\right) \times \exp\left(-\frac{1210}{T} - 9,47\right) \times (101325)^{0,5}$
NH ₃ - H ₂ - γ' Wagner-Schottky	$\left(\sqrt{1 + \left(\frac{4 \times y_N^{\gamma'} - 1}{8 \times K}\right)^2} + \frac{4 \times y_N^{\gamma'} - 1}{8 \times K}\right) \times \exp\left(\frac{6350}{T} - 12,5\right) \times (101325)^{0,5}$ avec $K = \frac{1}{4} \exp\left(2,98 - \frac{7560}{T}\right)$
NH ₃ - H ₂ - ε Gorsky-Bragg-William	$\exp\left(-3,84 - 30,76 \times y_N^\varepsilon + 82,87 \times y_N^{\varepsilon^2}\right) \times \exp\left(-\frac{3590}{T} - 4,91\right) \times (101325)^{0,5}$

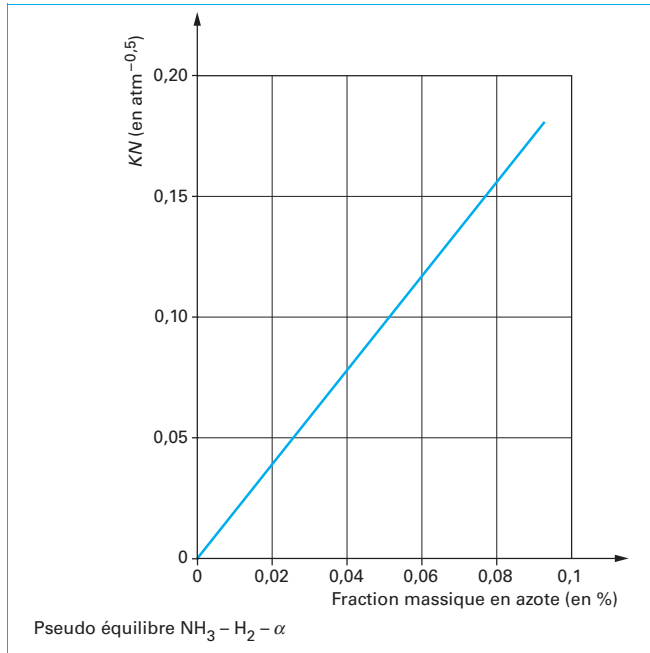


Figure 20 – Évolution du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la fraction massique en azote dans la phase α à 570 °C

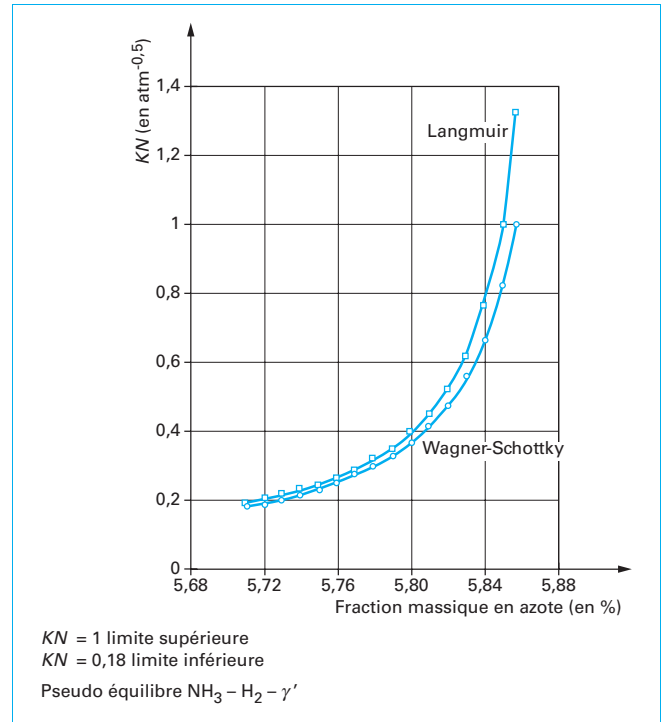


Figure 21 – Évolution du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la fraction massique en azote dans la phase γ' à 570 °C

À titre d'exemples, les figures 20, 21 et 22 présentent l'évolution du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la fraction massique en azote dans les phases α , γ' et ε dans le cas des pseudo-équilibres $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \alpha$, $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \gamma'$ et $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \varepsilon$, à 570 °C ([2], [3]).

• Pseudo-équilibre $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \alpha$ (cf. figure 20).

Le rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ évolue de façon linéaire en fonction de la fraction massique en azote dans la phase α . La valeur maximale du KN de 0,18 correspond à une fraction massique en azote de 0,092 %, soit la limite du domaine $\alpha/\gamma' + \alpha$ à 570 °C (tableau 2) dans le système binaire Fe-N.

• Pseudo-équilibre $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \gamma'$ (cf. figure 21).

Le rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ évolue de façon non linéaire en fonction de la fraction massique en azote dans la phase γ' . Le rapport KN évolue entre 0,18 et 1,32, suivant l'approche Langmuir, ou entre 0,18 et 1 suivant l'approche Wagner-Schottky.

Ces deux approches donnent des résultats similaires et les valeurs du KN correspondent, respectivement, à l'interface $\gamma'/\gamma' + \alpha$ et $\gamma'/\gamma' + \varepsilon$, soit à une fraction massique en azote de 5,712 % (soit 19,506 % en fraction atomique) et à une fraction massique en azote de 5,858 % (soit 19,929 % en fraction atomique) à 570 °C.

La valeur du KN varie dans un rapport d'environ 5 (0,18 à 1), lorsque le titre massique en azote dans γ' varie de 5,712 % à 5,858 %, soit un écart de composition de 0,146 % en fraction massique (soit 0,423 % en fraction atomique) (cf. figure 21). Cette variation importante d'un facteur 5 du KN (paramètre process) permettra de contrôler la croissance de la couche γ' à la surface du fer pur, dans le cas d'un échantillon massif (§ 3.1.2), même si la variation relative de composition du nitride γ' est très faible : de l'ordre 2,54 %.

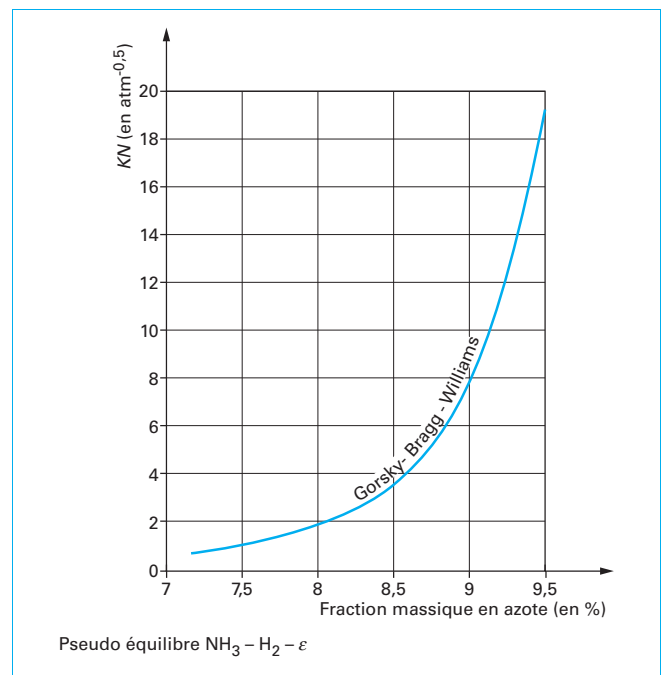


Figure 22 – Évolution du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la fraction massique en azote dans la phase ε à 570 °C

• Pseudo-équilibre $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \varepsilon$ (cf. figure 22).

Le rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ évolue de façon non linéaire en fonction

de la fraction massique en azote dans la phase ε . Le rapport KN évolue entre 0,72 et 19,42 suivant l'approche Gorsky-Bragg-Williams.

À titre d'exemple, la valeur de 0,72 du KN correspond à l'interface $\varepsilon/\gamma' + \varepsilon$, soit à une fraction massique en azote de 7,165 % (soit 23,589 % en fraction atomique) et la valeur du KN de 19,42 correspond au pseudo-équilibre $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \varepsilon$ avec une phase ε de fraction massique en azote de 9,50 %, (soit 29,572 % en fraction atomique) à 570 °C.

2.2 Expression du KN en fonction de la pression partielle d'ammoniac

2.2.1 Décomposition de NH_3 pur

Pour calculer la valeur du rapport $\frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ il est nécessaire de mesurer les pressions partielles en NH_3 et H_2 . En fait, à partir de la dissociation de la molécule NH_3 suivant la réaction

$\text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$, il est possible d'exprimer KN en fonction seulement de la pression partielle en NH_3 (tableau 8).

Autrement dit, la seule mesure expérimentale de la pression partielle en NH_3 donne accès à la valeur du rapport $\frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$. La mesure de la pression partielle en ammoniac, dit « résiduel », peut être réalisée, soit par analyse d'adsorption infrarouge, soit par dissolution de NH_3 dans de l'eau [30].

La figure 23 donne la représentation graphique de l'évolution du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la pression partielle de NH_3 .

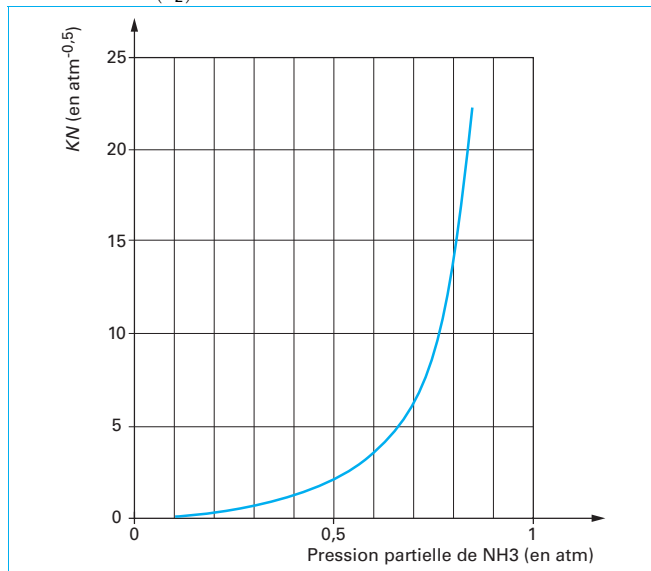


Figure 23 – Évolution du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la pression partielle de NH_3

Cette courbe permet de définir le point de fonctionnement de l'atmosphère en fonction du type de configuration de couche, visée par le diagramme de Lehrer (cf. figure 19). Plus précisément, cette courbe (figure 23) doit être corrélée à celles donnant l'évolution du KN en fonction du titre massique en azote (cf. figures 20 et 22) suivant les configurations $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \alpha$, $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \gamma'$ et $\text{NH}_3 - \text{H}_2 - \varepsilon$.

2.2.2 Décomposition de NH_3 dans un mélange $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ dilution

Si la dissociation de la molécule NH_3 est associée à un gaz support jouant le rôle de dilution, par exemple du diazote N_2 , alors le rapport KN correspondant à la réaction

$\text{N}_2 \text{ dilution} + \text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2 + \text{N}_2 \text{ dilution}$ est donné par

l'expression du tableau 9.

Tableau 8 – Calcul du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la pression partielle de NH_3	
Taux de dissociation de l'ammoniac variables (α)	
Débit molaire de sortie en NH_3	$F_{\text{NH}_3}^S = F_{\text{NH}_3}^E \times (1 - \alpha)$
Débit molaire de sortie en H_2	$F_{\text{H}_2}^S = F_{\text{NH}_3}^E \times \frac{3\alpha}{2}$
Débit molaire de sortie en N_2	$F_{\text{N}_2}^S = F_{\text{NH}_3}^E \times \frac{\alpha}{2}$
Débit molaire d'entrée en NH_3	$F_{\text{NH}_3}^E$
Débit molaire total de sortie	
	$F_{\text{total}}^S = F_{\text{NH}_3}^S + F_{\text{H}_2}^S + F_{\text{N}_2}^S$ $F_{\text{total}}^S = F_{\text{NH}_3}^E \times (1 + \alpha)$
$KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}} = P(\text{NH}_3) \times \frac{\left[F_{\text{NH}_3}^E \times (1 + \alpha) \right]^2}{\left[F_{\text{NH}_3}^E \times \frac{3}{2} \alpha \right]^2} = P(\text{NH}_3) \times \left(\frac{1 + \alpha}{\frac{3}{2} \alpha} \right)^2$ $P(\text{NH}_3) = \frac{F_{\text{NH}_3}^S}{F_{\text{total}}^S} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$	
Exprimons α en fonction de $P(\text{NH}_3)$, soit $\alpha = \frac{1 - P(\text{NH}_3)}{1 + P(\text{NH}_3)}$	
$KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}} = P(\text{NH}_3) \times \left(\frac{1 + \alpha}{\frac{3}{2} \alpha} \right)^2$ $= P(\text{NH}_3) \times \left(\frac{4}{3} \times \frac{1}{(1 - P(\text{NH}_3))} \right)^2 \tag{5}$	

Tableau 9 – Calcul du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la pression partielle de NH_3 dans un mélange $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ dilution

$$KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}} \quad (6)$$

$$= P(\text{NH}_3) \times \left(\frac{4 + 2 \times A}{3 \times (1 - P(\text{NH}_3) \times (1 + A))} \right)^{3/2}$$

avec $A = \frac{F_{\text{N}_2 \text{ dilution}}^E}{F_{\text{NH}_3}^E}$

Si $F_{\text{N}_2 \text{ dilution}}^E = 0$ alors $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$

$$= P(\text{NH}_3) \times \left(\frac{4}{3} \times \frac{1}{(1 - P(\text{NH}_3))} \right)^{3/2}$$

avec $F_{\text{N}_2 \text{ dilution}}^E$ débit molaire d'entrée en N_2 (gaz support de dilution),
 $F_{\text{NH}_3}^E$ débit molaire d'entrée en NH_3 .

La figure 24 présente l'évolution du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la pression partielle de NH_3 dans un mélange $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ dilution, dans lequel le rapport de dilution $A = \frac{F_{\text{N}_2 \text{ dilution}}^E}{F_{\text{NH}_3}^E}$ varie de 0 à 2.

Ce type de mélange montre qu'il est possible d'obtenir la même valeur de KN pour des pressions partielles en NH_3 différentes.

Exemples

- Pour $A = 0$ (sans dilution) et $P(\text{NH}_3) = 0,6$, la valeur du KN est de 3,65.
- Pour $A = 1$ et pour une valeur de $KN = 3,65$, la valeur de $P(\text{NH}_3)$ est de 0,34.

Il est clair que ce type de point de fonctionnement permet de réduire la consommation de NH_3 mais demande, d'une part, une très grande précision dans le contrôle du rapport de dilution A et, d'autre part, implique de ne pas utiliser un rapport de dilution trop grand, ce qui pourrait conduire à ralentir la cinétique de nitruration en raison d'une trop faible pression partielle en NH_3 ne permettant plus d'assurer le bilan matière en azote.

2.2.3 Décomposition de NH_3 dans un mélange $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$ (craqué)

Le choix et le contrôle du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$, en fonction de la pression partielle de NH_3 , peut être obtenu à l'aide de mélanges $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$ (craqué).

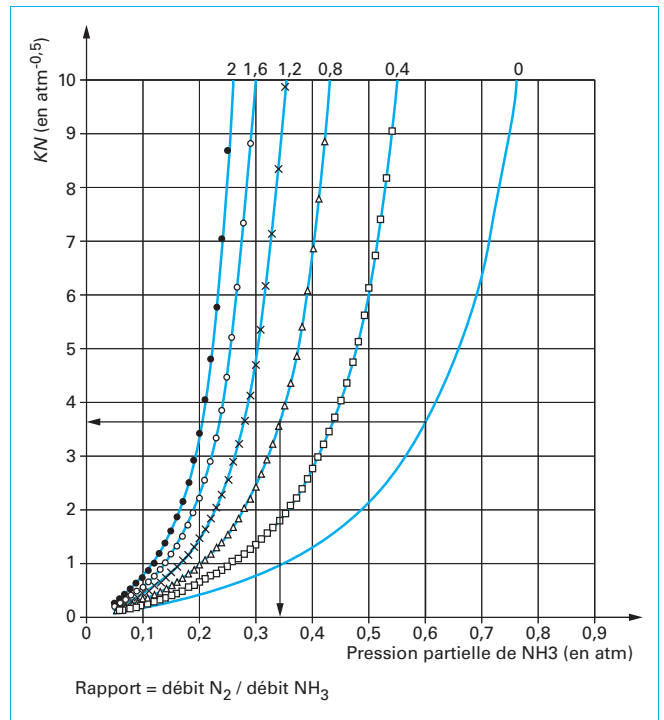


Figure 24 – Évolution du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la pression partielle de NH_3 (mélange $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ dilution)

Nous désignons par NH_3 (craqué), le mélange gazeux $\frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ obtenu à partir de la dissociation complète de NH_3 (craqueur d'ammoniac).

L'utilisation de NH_3 (craqué) permet, notamment, de diminuer, et de contrôler, de façon extrêmement précise, la valeur du $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$, lorsque celui est initialement trop important suite à un taux de dissociation α relativement faible.

Le tableau 10 donne l'expression du rapport B (débit volumique en ammoniac craqué divisé par le débit volumique en ammoniac pur) en fonction de la pression partielle de NH_3 et du taux de dissociation α de NH_3 .

Il est à remarquer que le rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ ne dépend que de la pression partielle en NH_3 .

L'utilisation de mélange $\text{NH}_3 - \text{NH}_3$ (craqué) permet au praticien de choisir la valeur du rapport KN qui devient un paramètre indépendant des conditions opératoires (temps de séjour, surface de la charge) pour le contrôle du potentiel chimique en azote de l'atmosphère. Dans le cas où l'atmosphère de nitruration est élaborée à partir d'ammoniac pur le rapport KN obtenu est un paramètre dépendant des conditions opératoires : le praticien n'a pas le choix de la valeur du rapport $KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$.

Tableau 10 – Évolution du rapport B et calcul du rapport KN en fonction de la pression partielle de NH_3 dans un mélange $NH_3 - NH_3$ (craqué)

Taux de dissociation de l'ammoniac variables α	
Débit molaire de sortie en NH_3	$F_{NH_3}^S = F_{NH_3}^E \times (1 - \alpha)$
Débit molaire de sortie en H_2	$F_{H_2}^S = F_{NH_3}^E \times \frac{3\alpha}{2} + \frac{3}{4} \times F_{NH_3}^E$ (craqué)
Débit molaire de sortie en N_2	$F_{N_2}^S = F_{NH_3}^E \times \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{4} \times F_{NH_3}^E$ (craqué)
Débit molaire d'entrée en NH_3	$F_{NH_3}^E$
Débit molaire total de sortie	$F_{total}^S = F_{NH_3}^S + F_{H_2}^S + F_{N_2}^S + F_{NH_3}^E$ (craqué) $F_{total}^S = F_{NH_3}^E \times (1 + \alpha) + F_{NH_3}^E$ (craqué)
$B = \frac{F_{NH_3}^E \text{ (craqué)}}{F_{NH_3}^E} = \frac{1 - P(NH_3) - \alpha \times (1 + P(NH_3))}{P(NH_3)} \quad (7)$	
$KN = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}} = P(NH_3) \times \left(\frac{4}{3} \times \frac{1}{(1 - P(NH_3))} \right)^{3/2} \quad (8)$	

L'abaque de la figure 25 montre l'évolution du rapport B en fonction de la pression partielle de NH_3 pour différents taux de dissociation α de NH_3 afin de choisir une valeur de KN .

La figure 25 présente un exemple.

Supposons que le taux de dissociation α soit de 0,15, d'où une pression partielle de $P(NH_3) = 0,75$ correspondant à une valeur de $KN = 9,2$. Pour obtenir une valeur de $KN = 1$ avec $\alpha = 0,15$, soit une pression partielle de $P(NH_3) = 0,35$, le rapport B (mélange $NH_3 - NH_3$ (craqué)) est égal à 1,28.

3. Transfert de l'azote dans l'état solide

3.1 Système binaire Fe-N

3.1.1 Diffusion en système polyphasé

Le fait que les nitrures de fer $\epsilon - Fe_2N_{1-x}$ et $\gamma' - Fe_4N_{1-x}$ présentent un domaine de composition étendu (environ 0,15 % en poids pour γ' et environ 4 % en poids pour ϵ à 570 °C) explique que la configuration ϵ/γ' , sur la couche de diffusion α en système binaire, présente une succession d'interfaces planes dont le déplacement (croissance des couches) est régi par la diffusion en volume des atomes d'azote dans les phases ϵ , γ' et α . La figure 26 schématise une telle configuration à un instant déterminé mettant en évidence une discontinuité de la composition en azote aux interfaces ϵ/γ' et γ'/α , soit respectivement les points $C1\epsilon\gamma'/C2\epsilon\gamma'$ et $C1\gamma'\alpha/C2\gamma'\alpha$. Ces

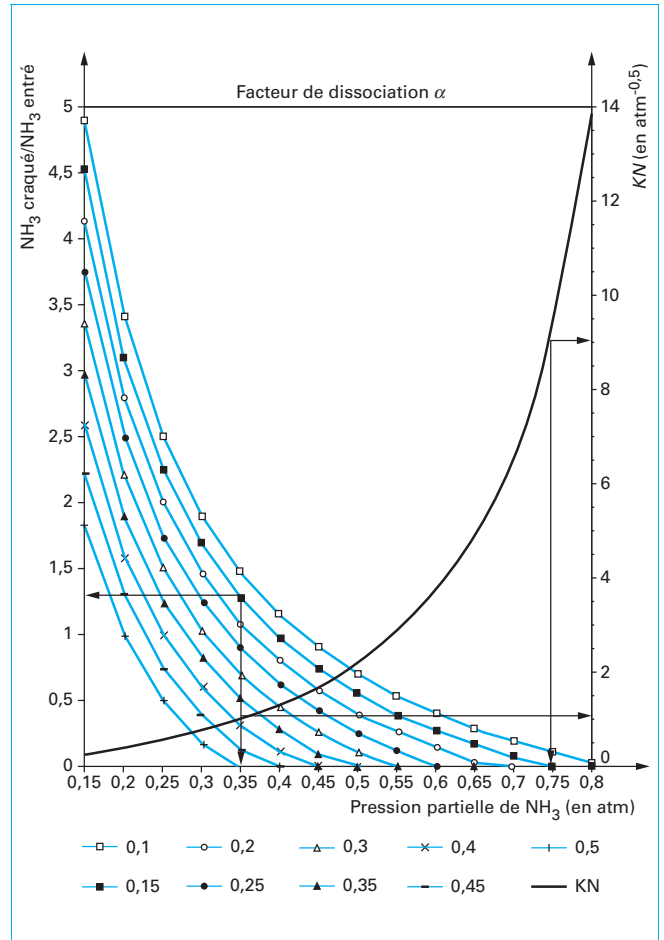


Figure 25 – Évolution du rapport B pour différents taux de dissociation α et calcul du rapport KN en fonction de la pression partielle de NH_3 dans un mélange $NH_3 - NH_3$ (craqué)

points représentent la composition en azote, exprimée en fraction massique ou atomique lue sur le diagramme d'équilibre fer azote :

- pour $C1\epsilon\gamma'$: interface $\epsilon/\gamma' + \epsilon$;
- pour $C2\epsilon\gamma'$: interface $\gamma'/\gamma' + \epsilon$;
- pour $C1\gamma'\alpha$: interface $\gamma'/\gamma' + \alpha$;
- pour $C2\gamma'\alpha$: interface $\alpha/\gamma' + \alpha$.

■ Cette discontinuité s'explique par la **règle des phases** qui, appliquée en système binaire, implique qu'à température et pression constantes, la diffusion en volume des atomes d'azote (selon la loi de Fick) a lieu uniquement en domaine monophasé, c'est-à-dire dans les phases ϵ , γ' et α , d'où la présence d'un équilibre thermodynamique local aux interfaces $\epsilon/\gamma' + \epsilon$, $\gamma'/\gamma' + \epsilon$, $\gamma'/\gamma' + \alpha$ et $\alpha/\gamma' + \alpha$.

Grâce à cet équilibre thermodynamique local aux interfaces, la **théorie de la diffusion en système polyphasé** ([26], [27], [28]) permet d'expliquer, et de prévoir, la croissance des couches en système binaire fer-azote sur le fer pur.

Les travaux réalisés par les auteurs [8] [17] ont montré que, si la composition en azote C_N (cf. figure 26) à la surface du fer pur est constante ou maîtrisée au cours du temps depuis l'instant initial, dans ce cas la cinétique de croissance des couches ϵ , γ' et α est parfaitement maîtrisée au cours du temps. Ces travaux ont permis la mise en place d'un modèle cinétique, à partir de la théorie de la

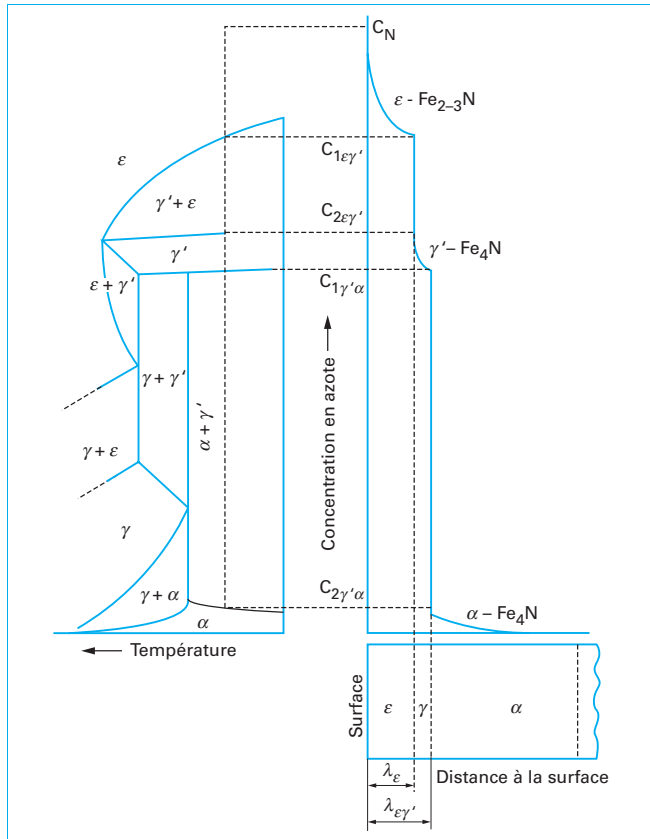


Figure 26 – Représentation schématique du diagramme d'équilibre Fe-N et profil de concentration en azote dans l'état solide

diffusion en système polyphasé, et la validation dudit modèle par des expériences de thermogravimétrie couplées à des observations métallurgiques [8]. Ce modèle s'appuie sur la résolution de la seconde équation de Fick dans les domaines monophasés ϵ , γ' et α et a pour objectif de prévoir :

- le flux d'azote à l'interface gaz/solide ;
- la vitesse de croissance des couches de nitrure ϵ et γ' sur la couche de diffusion α ;
- le profil de fraction massique $C(x, t)$ en azote dans les phases ϵ , γ' et α ;
- l'évolution de la prise de masse de l'échantillon en fonction de la durée de traitement pour une température fixée.

■ Ce modèle cinétique est construit sur une **approche en régime purement diffusif**, c'est-à-dire où l'étape limitante du transfert de matière est la diffusion de l'azote dans l'état solide. Le tableau 11 décrit la résolution mathématique et nous renvoyons le lecteur aux travaux originaux pour plus de détails [8] [17].

■ La validation expérimentale de ce modèle cinétique est réalisée au moyen de la **technique de thermogravimétrie** (figure 27). Le principe de l'expérimentation est le suivant : au cours du traitement de nitruration, depuis l'instant initial jusqu'au temps final, le débit de gaz réactif ($\text{NH}_3 - \text{NH}_3$ (craqué) ou $\text{NH}_3 - \text{Argon}$), introduit dans le réacteur de la thermobalance, est ajusté de telle sorte que la courbe de prise de masse expérimentale soit superposée à la courbe de prise de masse théorique calculée par le modèle cinétique (cf. tableau 11 et figure 28).

Précisons que la théorie de la diffusion en système polyphasé (à température constante) montre que la croissance des couches ϵ , γ' et α dépend uniquement de la concentration superficielle en azote.

- La figure 29 présente un exemple de l'évolution de l'épaisseur des couches ϵ et γ' à la surface du fer pur pour des durées de traitements variant de 30 minutes à 4 h à 570 °C, et pour une fraction massique en azote superficielle constante de 8,50 %.

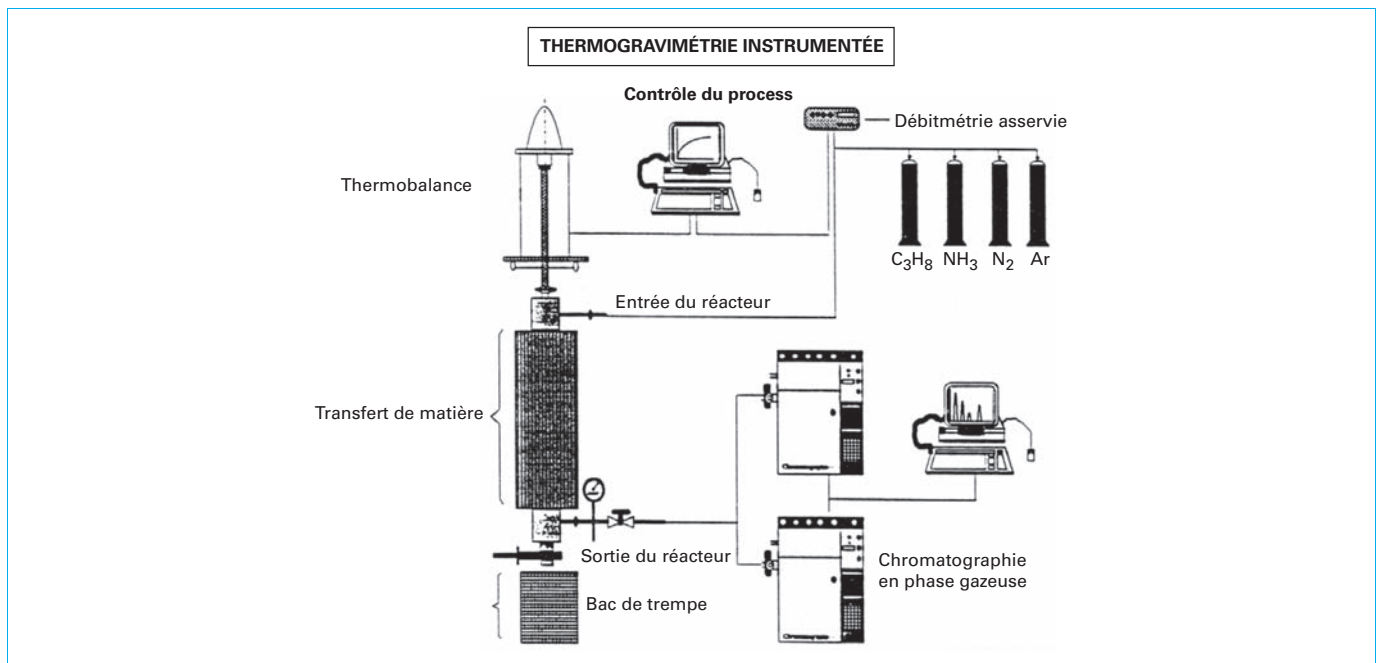


Figure 27 – Représentation schématique d'une installation de thermogravimétrie

Tableau 11 – Modèle cinétique de croissance des couches ε , γ' et α dans le système binaire Fe-N en système semi-infini

Théorie de la diffusion en système polyphasé		
Seconde équation de Fick	$\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = \langle D_i \rangle \times \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (9)$ <p>avec $D_i = \langle D_i \rangle$ coefficient de diffusion effectif de l'azote dans les phases α, γ' et ε, $C(x, t)$ concentration en azote. Le coefficient de diffusion effectif $\langle D_i \rangle$ de l'azote dans la phase i est noté D_i pour alléger la notation dans les équations suivantes.</p>	
Solution de l'équation (9) pour les phases ε , γ' et α		
Phase α $\lambda\varepsilon\gamma' \leq x \leq \infty$	Phase γ' $\lambda\varepsilon \leq x \leq \lambda\varepsilon\gamma'$	Phase ε $0 \leq x \leq \lambda\varepsilon$
avec $\lambda\varepsilon$ et $\lambda\varepsilon\gamma'$ abscisses des interfaces ε/γ' et γ'/α , $A_\alpha, B_\alpha, A_{\gamma'}, B_{\gamma'}, A_\varepsilon, B_\varepsilon$ constantes.		
$C_\alpha(x, t) = A_\alpha + B_\alpha \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right)$	$C_{\gamma'}(x, t) = A_{\gamma'} + B_{\gamma'} \times \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right)$	$C_\varepsilon(x, t) = A_\varepsilon + B_\varepsilon \times \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right)$
Hypothèses du modèle		
<ul style="list-style-type: none"> La fraction massique superficielle en azote est constante et contrôlée dès les premiers instants du traitement Surface: pour $x = 0$ et $t > 0$, alors $C_\varepsilon(0, t) = C_N$ Les concentrations $C_{1\varepsilon\gamma'}$, $C_{2\varepsilon\gamma'}$, $C_{1\gamma'\alpha}$, $C_{2\gamma'\alpha}$ sont constantes et égales aux valeurs du diagramme d'équilibre Interface ε/γ' pour $x = \lambda\varepsilon$ et $t > 0$, alors $C_\varepsilon(\lambda\varepsilon, t) = C_{1\varepsilon\gamma'}$ et $C_{\gamma'}(\lambda\varepsilon, t) = C_{2\varepsilon\gamma'}$ Interface γ'/α pour $x = \lambda\varepsilon\gamma'$ et $t > 0$, alors $C_{\gamma'}(\lambda\varepsilon\gamma', t) = C_{1\gamma'\alpha}$ et $C_\alpha(\lambda\varepsilon\gamma', t) = C_{2\gamma'\alpha}$ Au cœur du matériau pour $x = \infty$ et $t > 0$, alors $C_\alpha(\infty, t) = C_0 = 0$ Le déplacement des interfaces $\lambda\varepsilon$ et $\lambda\varepsilon\gamma'$ est une fonction parabolique du temps 		
Épaisseur de la couche ε	$\lambda\varepsilon = b\varepsilon \times \sqrt{t} \quad (10)$	
Épaisseur de la couche $\varepsilon + \gamma'$	$\lambda\varepsilon\gamma' = b\varepsilon\gamma' \times \sqrt{t} \quad (11)$ avec $b\varepsilon$ et $b\varepsilon\gamma'$ constantes cinétiques.	
Phase ε $0 \leq x \leq \lambda\varepsilon\gamma'$	$C_\varepsilon(x, t) = C_N + (C_{1\varepsilon\gamma'} - C_N) \times \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_\varepsilon t}}\right)} \quad (12)$	
Phase γ' $\lambda\varepsilon\gamma' \leq x \leq \lambda\gamma'\alpha$	$C_{\gamma'}(x, t) = C_{2\varepsilon\gamma'} \left\{ \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon\gamma'}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon\gamma'}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right)} \right\} - C_{1\gamma'\alpha} \left\{ \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon\gamma'}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_{\gamma'} t}}\right)} \right\} \quad (13)$	

Tableau 11 – Modèle cinétique de croissance des couches ε , γ' et α dans le système binaire Fe-N en système semi-infini (suite)

Phase α $\lambda\gamma'\alpha \leq x \leq \infty$	$C_\alpha(x, t) = C_2\gamma'\alpha \left\{ \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_\alpha t}}\right)}{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon\gamma'}{2\sqrt{D_\alpha}}\right)} \right\} \quad (14)$
---	---

Les constantes cinétiques $b\varepsilon$ et $b\varepsilon\gamma'$ sont déterminées graphiquement au moyen d'un bilan global en azote au interface ε/γ' et γ'/α . La quantité d'azote qui diffuse à travers les interfaces ε/γ' et γ'/α pendant l'intervalle de temps dt est égale à la différence des flux de diffusion

Interface ε/γ'	$(C_1\varepsilon\gamma' - C_2\varepsilon\gamma') \times \frac{d\lambda\varepsilon}{dt} = \left[\left(-D_\varepsilon \times \frac{\partial C_\varepsilon(x, t)}{\partial x} \right)_{x=\lambda\varepsilon} - \left(-D_{\gamma'} \times \frac{\partial C_{\gamma'}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=\lambda\varepsilon} \right] \quad (15)$
---------------------------------	---

Interface γ'/α	$(C_1\gamma'\alpha - C_2\gamma'\alpha) \times \frac{d\lambda\varepsilon\gamma'}{dt} = \left[\left(-D_{\gamma'} \times \frac{\partial C_{\gamma'}(x, t)}{\partial x} \right)_{x=\lambda\varepsilon\gamma'} - \left(-D_\alpha \times \frac{\partial C_\alpha(x, t)}{\partial x} \right)_{x=\lambda\varepsilon\gamma'} \right] \quad (16)$
----------------------------	--

Par dérivation des expressions (10) à (14) et par substitution dans les équations (15) et (16)

$(C_N - C_1\varepsilon\gamma') \times \frac{\sqrt{D_\varepsilon} \exp\left(\frac{-b\varepsilon^2}{4D_\varepsilon}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_\varepsilon}}\right)} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (C_1\varepsilon\gamma' - C_2\varepsilon\gamma') b\varepsilon + \frac{(C_2\varepsilon\gamma' - C_1\gamma'\alpha) \sqrt{D_{\gamma'}} \exp\left(\frac{-b\varepsilon^2}{4D_{\gamma'}}\right)}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon\gamma'}{2\sqrt{D_{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_{\gamma'}}}\right) \right]} \quad (17)$
--

$(C_2\gamma'\alpha) \times \frac{\sqrt{D_\alpha} \exp\left(\frac{-b\varepsilon\gamma'^2}{4D_\alpha}\right)}{\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon\gamma'}{2\sqrt{D_\alpha}}\right) \right]} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} (C_1\gamma'\alpha - C_2\gamma'\alpha) b\varepsilon\gamma' + \frac{(C_2\varepsilon\gamma' - C_1\gamma'\alpha) \sqrt{D_{\gamma'}} \exp\left(\frac{-b\varepsilon\gamma'^2}{4D_{\gamma'}}\right)}{\left[\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon\gamma'}{2\sqrt{D_{\gamma'}}}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_{\gamma'}}}\right) \right]} \quad (18)$
--

Pour une valeur de la concentration en azote superficielle fixée C_N , la résolution des équations (17) et (18) donne accès aux constantes cinétiques $b\varepsilon$ et $b\varepsilon\gamma'$, ce qui permet de définir parfaitement la cinétique de croissance des couches ε et γ' et d'en déduire :

- les profils de fraction massique en azote dans les couches ε , γ' et α ;
- les épaisseurs $\lambda\varepsilon$ et $\lambda\varepsilon\gamma'$ des couches ε et $\varepsilon + \gamma'$;
- le flux d'atomes d'azote qui diffuse au temps t à travers la surface, soit à $x = 0$.

Soit $J(\varepsilon, \gamma', \alpha) = -D_\varepsilon \times \left(\frac{\partial C_\varepsilon(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{(C_N - C_1\varepsilon\gamma')}{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_\varepsilon}}\right)} \times \sqrt{\frac{D_\varepsilon}{\pi t}}$	(19)
---	------

L'intégration du flux entre 0 et t à travers la surface S (soit $x = 0$) détermine la prise de masse théorique en azote en fonction du temps de traitement

Configuration $\varepsilon + \gamma' + \alpha$:	
$M(\varepsilon, \gamma', \alpha) = S \int_0^t \left[-D_\varepsilon \times \left(\frac{\partial C_\varepsilon(x, t)}{\partial x} \right)_{x=0} \right] dt = \frac{2S(C_N - C_1\varepsilon\gamma')}{\operatorname{erf}\left(\frac{b\varepsilon}{2\sqrt{D_\varepsilon}}\right)} \times \sqrt{\frac{D_\varepsilon t}{\pi}} \quad (20)$	(20)

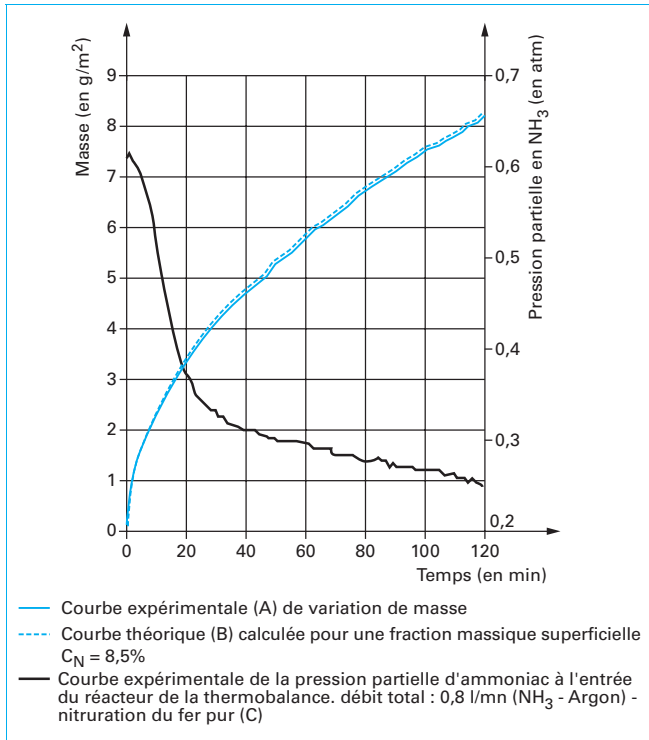


Figure 28 – Essai de thermogravimétrie

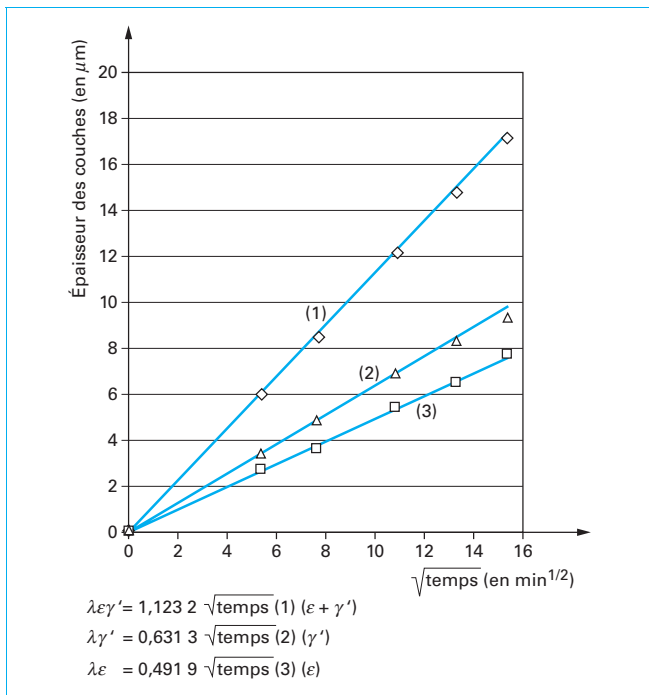


Figure 29 – Évolution théorique et expérimentale de l'épaisseur des couches ϵ et γ' , et de l'épaisseur totale de la couche de combinaison en fonction du temps de nitruration du fer pur à 570 °C, débit total de gaz NH_3 (+ argon constant) et débit de NH_3 variable au cours du temps

Les résultats expérimentaux prouvent, d'une part, que la cinétique de croissance des couches ϵ et γ' est parabolique et, d'autre part, que, dès le début du traitement, la croissance des couches ϵ , γ' est limitée par la diffusion des atomes d'azote dans les phases ϵ , γ' , et non par la réaction chimique. Autrement dit, aucun temps d'incubation n'est nécessaire à la réaction de nitruration à la surface du fer pur. En conséquence, les droites, décrivant la cinétique de croissance des couches ϵ et γ' , passent par l'origine dans le repère (épaisseur, $\sqrt{\text{temps}}$), et sont du type :

$$\text{épaisseur} = A\sqrt{\text{temps}}$$

avec A constante.

- Les résultats expérimentaux de traitements de nitruration réalisés dans des conditions expérimentales similaires (temps de traitements compris entre 30 minutes à 4 h à 570 °C), mais pour une fraction massique superficielle en azote constante de 9 et 9,5 % confirment que la croissance des couches ϵ et γ' , à température et temps constants, dépend uniquement de la fraction massique superficielle en azote.

La figure 30 décrit l'évolution expérimentale et théorique du rapport des épaisseurs des couches ϵ et γ' en fonction de la fraction massique superficielle en azote à la surface du fer pur, à 570 °C après 4 heures de traitement de nitruration [8] [17]. Ce rapport ϵ/γ' varie entre 0,4 et 1,4 pour une fraction massique superficielle en azote C_N comprise entre 8 et 9,5 %. Ce rapport ϵ/γ' vaut 1 pour une fraction massique en azote de 8,82 %.

- Pour une fraction massique superficielle en azote inférieure à 8,82 %, le rapport ϵ/γ' est inférieur à 1, cela signifie que l'épaisseur de la couche ϵ est inférieure à celle de γ' . La croissance de la couche ϵ est limitée par le gradient de fraction massique en azote dans ϵ .

En effet, pour une fraction massique superficielle en azote C_N de 8 % proche de la limite du domaine $\gamma' + \epsilon/\epsilon$ (7,165 % à 570 °C, tableaux 12, cf. figure 26), le gradient de fraction massique en

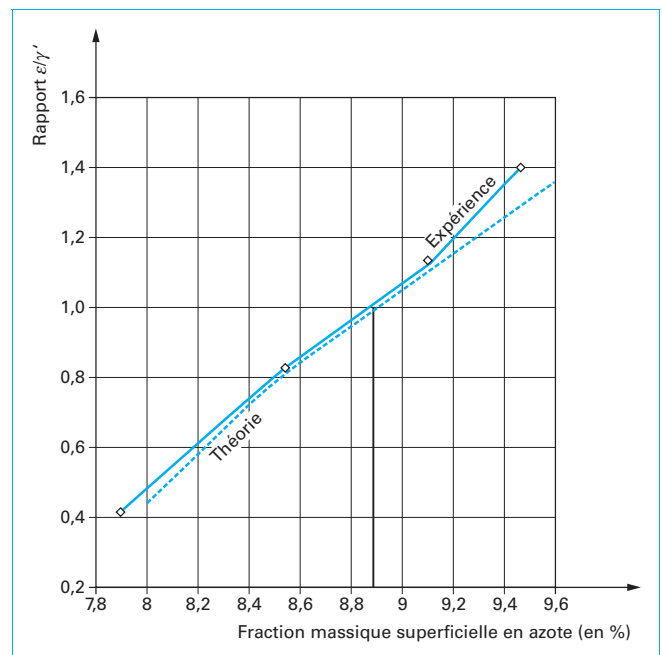


Figure 30 – Évolution du rapport de l'épaisseur de la couche ϵ sur l'épaisseur de la couche γ' en fonction de la fraction massique superficielle en azote à la surface du fer pur après 4 heures de nitruration à une température de 570 °C

Tableau 12 – Comparaison entre valeurs théoriques(*) et expérimentales de la fraction massique superficielle en azote et de l'épaisseur des couches ε et γ' en fonction du temps de nitruration à 570 °C (Fer pur – surface = 28,60 cm²)

Durée en minutes	30	60	120	180	240
Fraction massique superficielle en azote (en %)	8,50 8,50*	8,47 8,50*	8,52 8,50*	8,53 8,50*	8,48 8,50*
Épaisseur moyenne de la couche de $\varepsilon + \gamma'$ (en μm)	6,00 6,15*	8,50 8,70*	12,20 12,30*	14,80 15,07*	17,10 17,40*
Épaisseur moyenne de la couche de ε (en μm)	2,65 2,69*	3,65 3,81*	5,40 5,39*	6,50 6,60*	7,75 7,62*
Épaisseur moyenne de la couche de γ' (en μm)	3,35 3,46*	4,85 4,89*	6,80 6,91*	8,30 8,47*	9,35 9,78*

Tableau 13 – Coefficients de diffusion effectifs de l'azote dans les phases ε , γ' et α

Coefficient de diffusion effectif de l'azote dans les phases ε , γ' et α avec $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (en m ² /s)	Valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'azote dans les phases ε , γ' et α à 843 K
$\langle D_\varepsilon \rangle = 2,10 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{-93\,517}{RT}\right)$	$3,37 \times 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ [17]
$\langle D_\varepsilon \rangle = 4,43 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-113\,177}{RT}\right)$	$4,30 \times 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ [18]
$\langle D_\varepsilon \rangle = 2,27 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-147\,370}{RT}\right)$	$1,67 \times 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ [19]
	$4,65 \times 10^{-14} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ [4]
$\langle D_{\gamma'} \rangle = 1,68 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{-64\,000}{RT}\right)$	$1,82 \times 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ [20]
$\langle D_\alpha \rangle = 6,60 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-77\,900}{RT}\right)$	$9,83 \times 10^{-12} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ [21]

azote dans ε est faible, donc le flux de diffusion d'azote dans ε est limité et, par conséquent, la croissance de la couche ε est plus faible comparativement à celle de γ' .

• Pour une fraction massique superficielle en azote supérieur à 8,82 %, le rapport ε/γ' est supérieur à 1. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche ε est supérieure à celle de γ' . La croissance de la couche ε est favorisée par le gradient de fraction massique en azote dans ε .

Pour une fraction massique superficielle en azote C_N de 9,5 %, le gradient de fraction massique en azote dans ε est plus grand (cf. figure 26), donc le flux de diffusion d'azote dans ε est augmenté et, par conséquent, la croissance de la couche ε est plus importante comparativement à celle de γ' .

Il est important de rappeler que la croissance des couches ε , γ' et α dépend uniquement de la fraction massique superficielle en azote : théorie de la diffusion en système polyphasé (à température constante). Le tableau 13 donnent les expressions du coefficient de diffusion effectif de l'azote dans les phases ε et γ' .

Le coefficient de diffusion effectif est la moyenne du coefficient intrinsèque de diffusion, qui dépend de la concentration en azote, dans l'intervalle de composition de la phase considérée pour les phases ε et γ' (tableau 14 et [28]).

3.1.2 Contrôle de la cinétique de croissance de la couche γ'

Une étude de thermogravimétrie, associée à une étude microscopique, a permis d'analyser les mécanismes de germination et de croissance de la phase γ' sur le fer pur afin de mettre en évidence l'importance du coefficient de transfert H au cours de la réaction de nitruration.

Nous avons choisi ici de montrer l'influence du KN sur la cinétique de croissance de la couche γ' pour des conditions hydrodynamiques différentes ([22], [23]).

■ Conditions expérimentales

Les essais de nitrurations sont réalisés dans le four d'une thermobalance (figure 27), équipée d'un système de trempe afin de fixer la structure à haute température. Le réacteur est un four tubulaire en alumine, ce qui implique le fait que la décomposition de l'ammoniac sur les parois est négligeable. La vitesse de circulation du mélange gazeux étant suffisamment importante (faible temps de séjour), la décomposition en phase gazeuse est négligeable. Ces conditions sont optimales pour étudier la réaction chimique de surface.

Pour maîtriser la croissance de la couche γ' , en fonction du gradient de fraction massique en azote dans la phase γ' , l'évolution du

Tableau 14 – Relations entre les coefficients de diffusion effectifs, intrinsèques, et d'auto-diffusion de l'azote dans les phases ε , γ'

Coefficient de diffusion intrinsèque de l'azote dans la phase ϕ	Phase ε	Phase γ'
$D_{\phi}(c_N) = D_{\phi}^* \times \frac{\partial \ln a_N^{\phi}}{\partial \ln c_N}$	$D_{\varepsilon}(c_N) = D_{\varepsilon}^* \times \frac{\partial \ln a_N^{\varepsilon}}{\partial \ln c_N}$	$D_{\gamma'}(c_N) = D_{\gamma'}^* \times \frac{\partial \ln a_N^{\gamma'}}{\partial \ln c_N}$
Coefficient d'auto diffusion de l'azote dans la phase ϕ $D_{\phi}^* \left(\text{en } \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$	$D_{\varepsilon}^* = 7,54 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{-119\,000}{RT}\right)$ [1] 733 K < T < 843 K	$D_{\gamma'}^* = 3,76 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{-91\,400}{RT}\right)$ [4] 777 K < T < 843 K $D_{\gamma'}^* = 2,66 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{-88\,339}{RT}\right)$ [18] 777 K < T < 843 K
Facteur thermodynamique de l'azote dans la phase ϕ $\frac{\partial \ln a_N^{\phi}}{\partial \ln c_N}$	$\frac{\partial \ln a_N^{\varepsilon}}{\partial \ln c_N}$ (cf. tableau 7)	$\frac{\partial \ln a_N^{\gamma'}}{\partial \ln c_N}$ (cf. tableau 7)
Coefficient de diffusion effectif de l'azote dans la phase Φ dont le domaine de composition en azote est compris entre C1 et C2 $\langle D_{\phi} \rangle = \frac{1}{C_1 - C_2} \times \int_{c_2}^{c_1} D_{\phi}(c_N) \times dc_N$ $\left(\text{en } \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$	$\langle D_{\varepsilon} \rangle = \frac{1}{C_N - C_{1\varepsilon\gamma'}} \times \int_{C_{1\varepsilon\gamma'}}^{C_N} D_{\varepsilon}(c_N) \times dc_N$ $\langle D_{\varepsilon} \rangle = 2,10 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{-93\,517}{RT}\right)$ $\langle D_{\varepsilon} \rangle = 4,43 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-113\,177}{RT}\right)$ $\langle D_{\varepsilon} \rangle = 2,27 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-147\,370}{RT}\right)$	$\langle D_{\gamma'} \rangle = \frac{1}{C_{2\varepsilon\gamma'} - C_{1\gamma'\alpha}} \times \int_{C_{1\gamma'\alpha}}^{C_{2\varepsilon\gamma'}} D_{\gamma'}(c_N) \times dc_N$ [20] $\langle D_{\gamma'} \rangle = 1,68 \times 10^{-9} \exp\left(\frac{-64\,000}{RT}\right)$

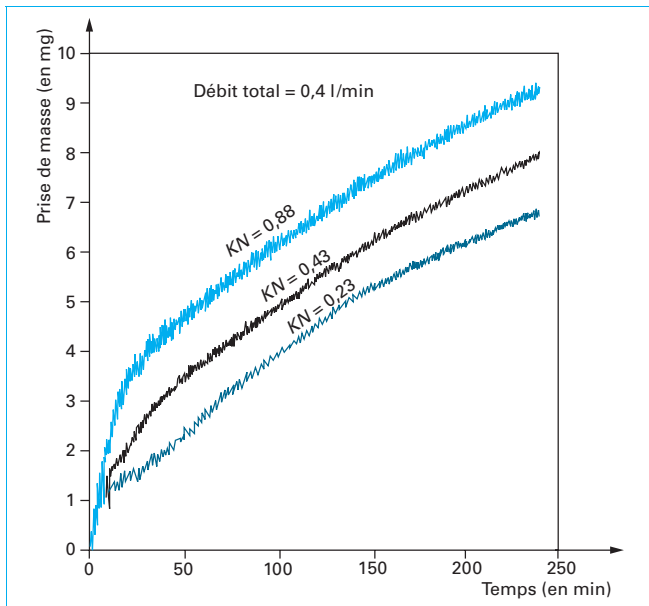


Figure 31 – Évolution de la prise de masse en fonction du temps et du KN à débit volumique constant 0,4 l/mn (Fe-N à 570 °C)

KN suivant la fraction massique en azote dans la phase γ' , à 570 °C, est décrite par la relation théorique (figure 31, [2], [3]). Trois valeurs de KN ont été retenues :

- KN de 0,23, valeur proche de la limite inférieure du domaine γ' : ($\gamma'/\gamma' + \alpha$, cf. tableau 2) ;
- KN de 0,43, valeur intermédiaire du domaine γ' ;
- KN de 0,88, valeur proche de la limite supérieure du domaine γ' : ($\gamma'/\gamma' + \varepsilon$, cf. tableau 2).

■ Influence du coefficient de transfert de masse sur la cinétique de croissance de la phase γ'

Les principales conclusions résumées dans l'encadré 1 montrent que le flux d'azote transféré à l'interface gaz/solide dépend, à la fois du comportement hydrodynamique (débit volumique), et thermodynamique (KN) du mélange gazeux utilisé. Par conséquent, l'épaisseur et la morphologie de la couche γ' dépendent directement du flux d'azote transféré à l'interface gaz/solide (figure 33).

Encadré 1 – Résumé des influences du coefficient de transfert de masse sur la cinétique de croissance de la phase γ'

• Analyse des courbes de thermogravimétrie à débit volumique constant

KN = 0,88 – Le transfert d'azote à l'interface est limité essentiellement par la diffusion dans l'état solide, la vitesse germination est très rapide, la courbe de prise de masse (cf. figure 31) ne met pas en évidence l'étape de germination γ' .

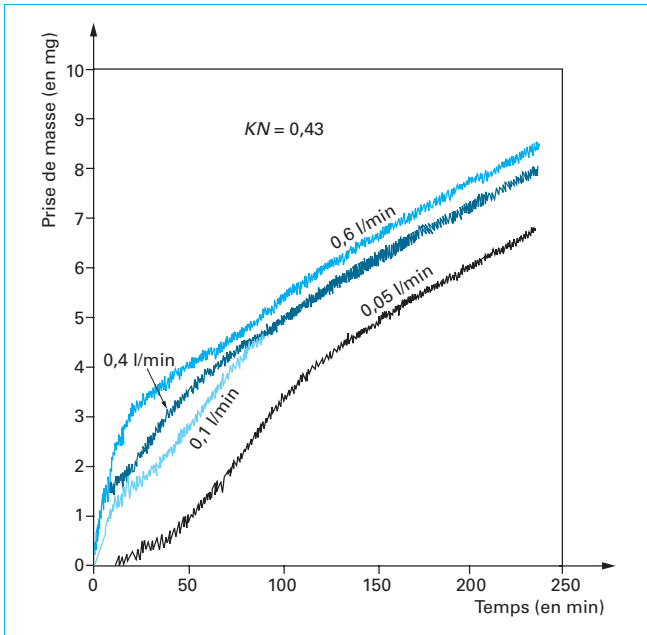


Figure 32 – Évolution de la prise de masse en fonction du temps et du débit volumique à KN constant (0,43) (Fe-N à 570 °C)

$KN = 0,43$ – Le transfert d’azote est limité par la réaction chimique et la diffusion dans l’état solide (régime mixte).

$KN = 0,23$ – Le transfert d’azote à l’interface est limité essentiellement par la réaction chimique (résistance R_2).

• **Influence du débit volumique à KN constant**

Débit faible de 0,05 l/min – Le transfert d’azote à l’interface gaz/solide est limité par la vitesse de transport de l’ammoniac en phase gazeuse (résistance R_1 importante), ce qui implique que le transfert de matière dans l’état solide est faible et, par conséquent, la vitesse de germination de γ' est lente. La courbe (figure 32, débit = 0,05 l/min) met en évidence trois stades nettement marqués : enrichissement en azote en phase α , germination de γ' et croissance de γ' .

Débit élevé de 0,6 l/min – Le transfert d’azote à l’interface est limité essentiellement par la diffusion dans l’état solide. La vitesse de germination est très rapide. La courbe de prise de masse (figure 32, débit = 0,6 l/min) ne met pas en évidence l’étape de germination γ' , seule apparaît la phase de croissance.

• **Épaisseur de la couche et de la morphologie de la couche γ'**

L’épaisseur de la couche γ' est fonction du débit total et du KN utilisés (figure 33) : après un traitement de 4 h à 570 °C pour un débit de 0,6 l/min, l’épaisseur varie de 2 μm ($KN = 0,23$) à 5 μm ($KN = 0,88$).

La morphologie de la couche γ' (figure 34) varie en fonction des différentes valeurs du couple (KN – débit total) :

- absence de la phase γ' : pour un $KN = 0,23$, correspondant au bas du domaine γ' (cf. figure 31) et à un débit de 0,05 l/min, on n’observe pas de germination de γ' après 4 h à 570 °C : le flux d’azote est insuffisant pour permettre la germination de γ' , seule la phase de diffusion α est présente ;
- l’interface γ'/α est dentelée lorsque la vitesse de germination est faible ($KN = 0,23$ – débit 0,1 l/min) ;
- l’interface γ'/α est plane pour une vitesse de germination plus grande ($KN = 0,88$ – débit 0,6 l/min) : la vitesse de croissance de la couche γ' est contrôlée par les mécanismes de la diffusion en volume de l’azote en phase α et γ' .

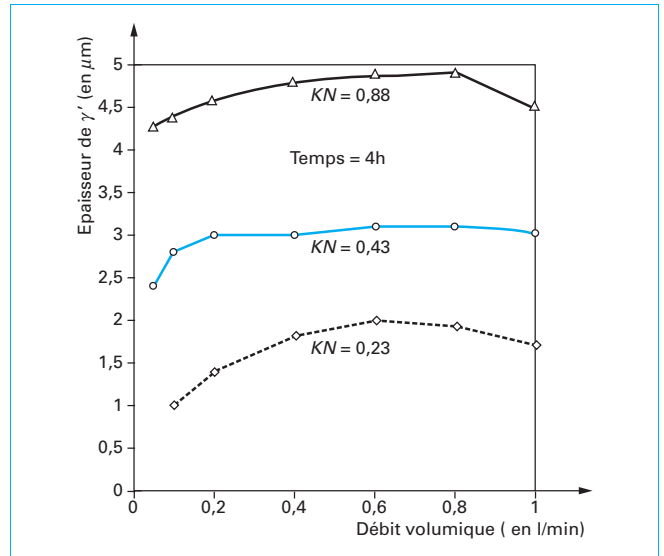


Figure 33 – Évolution de l’épaisseur de la couche γ' en fonction du débit volumique et du KN (Fe-N à 570 °C)

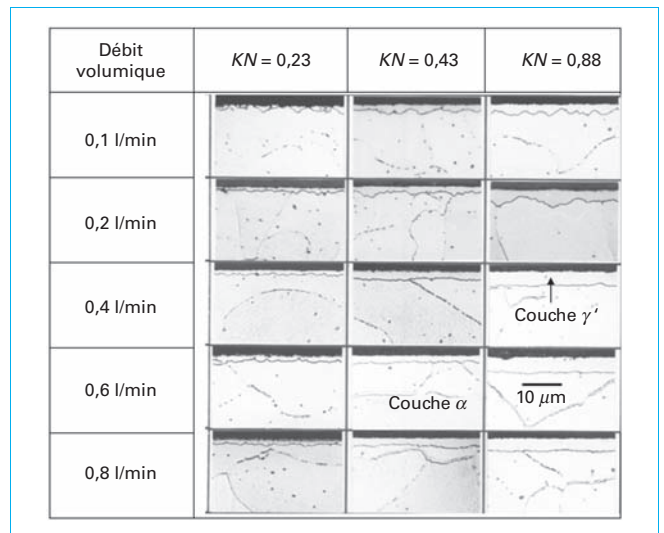


Figure 34 – Influence du KN et du débit volumique sur la morphologie de la phase γ' (Fe-N, temps 4 h à 570 °C)

En conclusion, la maîtrise de la croissance de la phase γ' à la surface du fer pur implique :

- la maîtrise du transfert d’azote à l’interface gaz/solide ;
- la définition de la notion de potentiel azote comparable à la notion de potentiel carbone défini dans le cas de la cémentation [31].

3.2 Système ternaire Fe-N-C

3.2.1 Thermodynamique de la couche ε sur la couche de diffusion α

L’approche thermodynamique du système ternaire Fe-N-C (cf. § 1.2) entre 510 et 610 °C décrit les différentes transformations

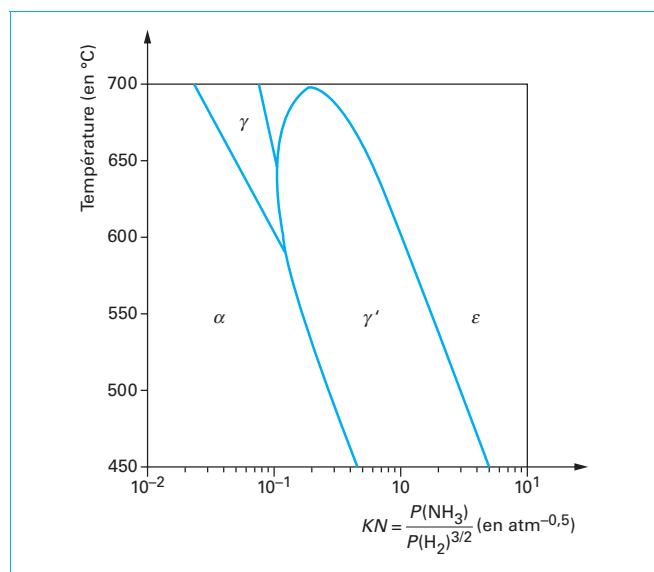


Figure 35 – Calcul du diagramme de Lehrer en système Fe-N à l'aide du logiciel Thermo-Calc – SSOL2)

prises en œuvre dans les conditions d'équilibre et les différents domaines de phases possibles en fonction de la température et de la composition en azote, carbone. La présence du carbone accroît le domaine de stabilité de la phase ϵ dans des conditions telles qu'il est possible d'obtenir une couche de combinaison monophasée ϵ sur une couche de diffusion α . La présence du domaine biphasé $\epsilon + \alpha$ dépend de la température, de la fraction massique en carbone et en azote. La figure 15 (paragraphe 1.2) la met en évidence pour une fraction massique en azote de 4 %.

■ Pour illustrer l'influence de ces trois paramètres (température, fraction massique en azote, fraction massique en carbone) sur la présence, ou non, du domaine biphasé $\epsilon + \alpha$, nous montrons à l'aide du logiciel Thermo-Calc comment le diagramme de Lehrer, représentatif du système binaire Fe-N, est modifié en fonction de la fraction massique en carbone. La figure 35 présente le diagramme de Lehrer, calculé à l'aide de Thermo-Calc, en utilisant la base de données SSOL2. Nous rappelons que ce diagramme détermine, en fonction de la température, la valeur du rapport

$KN = \frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ pour former les phases α , γ' , ou ϵ , donc délimite les différents domaines α/γ' et γ'/ϵ (cf. § 2.1).

• En présence de carbone, ce diagramme est modifié, et il est possible d'obtenir la présence de la couche ϵ sur la couche de diffusion α sans la présence de la couche γ' .

La figure 36 montre un exemple de ce type de configuration pour une activité en carbone de 2,2, soit une fraction massique en carbone de 0,94 %.

Le domaine $\epsilon + \alpha$ est présent pour une valeur de KN compris entre 0,11 et 0,18 pour une plage en température comprise respectivement entre 572 et 534 °C.

De même, si la température est fixée entre 510 et 595 °C, la présence de la couche ϵ sur la couche de diffusion α est possible pour une plage d'activité en carbone bien définie. La figure 37 présente à 570 °C l'étendue de la plage en activité en carbone correspondant au domaine $\epsilon + \alpha$. Par exemple, pour une valeur du rapport KN d'environ 0,13, le domaine $\epsilon + \alpha$ est présent pour une activité carbone comprise entre 1 et 2,2, soit une fraction massique en carbone comprise respectivement entre 0,65 et 0,94 % pour une fraction massique en azote de 5 %.

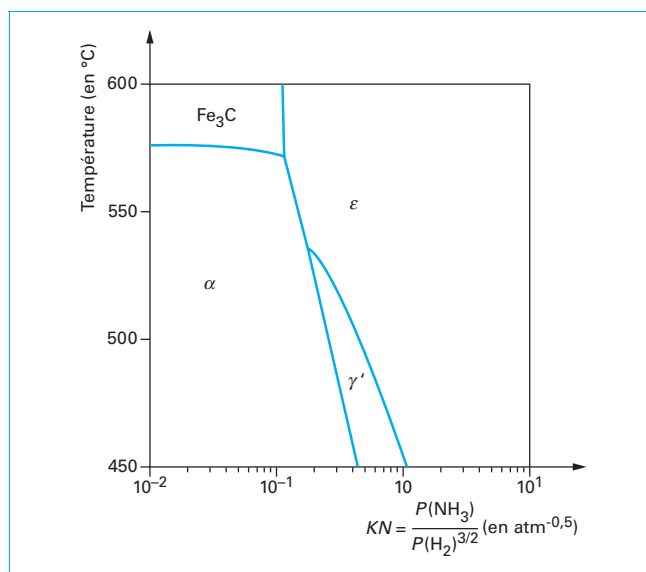


Figure 36 – Calcul du diagramme de Lehrer en système Fe-N-C pour une activité en carbone de 2,2 (Thermo-Calc – SSOL2)

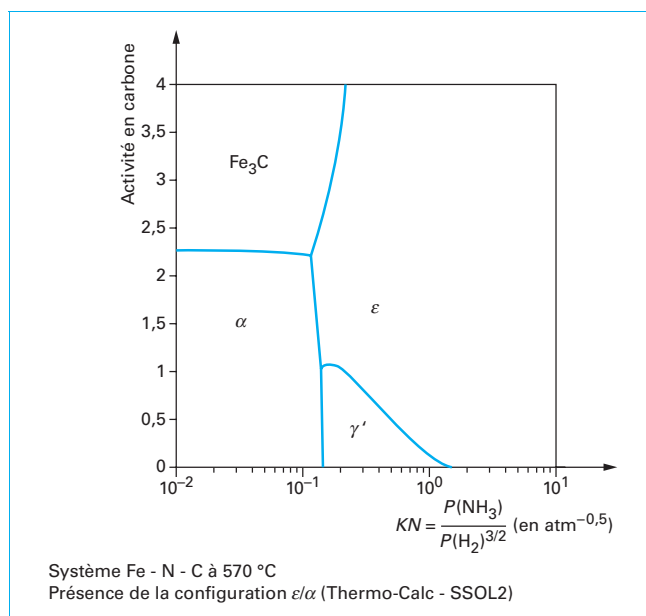


Figure 37 – Évolution de l'activité du carbone en fonction du rapport

$$\frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$$

Par contre, pour une activité en carbone inférieure à 1 et pour une valeur de KN de 0,13, le domaine biphasé $\alpha + \gamma'$ est présent (figure 38).

• À température constante, l'évolution de l'activité en carbone en fonction du rapport $\frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ (cf. figure 37) est calculée à partir de relation (22) exprimant le rapport $\frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}}$ en fonction de la

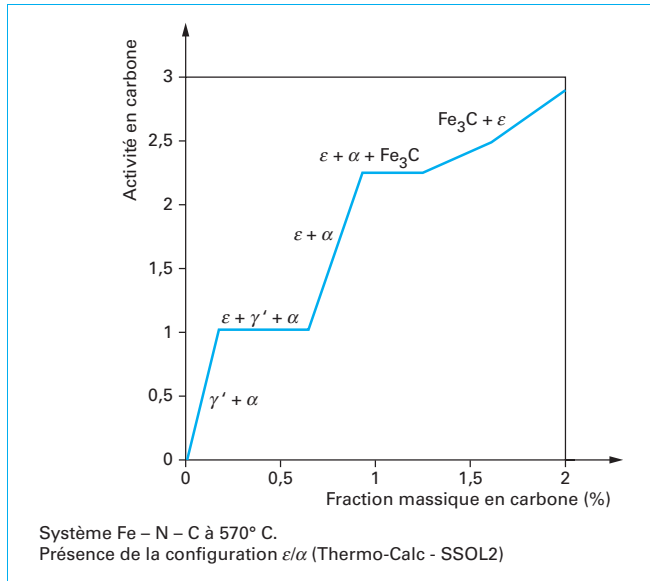
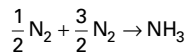


Figure 38 – Évolution de l'activité du carbone en fonction de la fraction massique en carbone pour une fraction massique en azote de 5 % (KN d'environ 0,13)

pression partielle du diazote N_2 soit $P(N_2)$, et de la variation d'énergie de Gibbs standard de la réaction chimique, soit $\Delta G^\circ(T)$:



Soit :

$$\Delta G^\circ(T)_{(J/mole)} = G^\circ_{NH_3}(1Pa) - \frac{1}{2}G^\circ_{N_2}(1Pa) - \frac{3}{2}G^\circ_{H_2}(1Pa) \quad [11]$$

$$\Delta G^\circ(T)_{(J/mole)} = -45\,403 + 128,94 \times T + 10,785 \times T \times \ln(T)$$

Cette expression est valable entre 450 et 700 °C et l'unité de pression est le Pascal (Pa).

Avec $G^\circ_{NH_3}$, $G^\circ_{N_2}$ et $G^\circ_{H_2}$ l'énergie de Gibbs standard de formation de NH_3 , N_2 et H_2 . Comme les pressions partielles en NH_3 et H_2 sont exprimées en atmosphère dans l'expression du rapport

$\frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}}$, il faut référencer $G^\circ_{NH_3}$, $G^\circ_{N_2}$ et $G^\circ_{H_2}$ à 1 atmosphère (10^5 Pa). Cela revient à soustraire la valeur $R \times T \times \ln(10^5)$ à l'expression $\Delta G^\circ(T)$.

$$\Delta G^\circ(T)_{(J/mole)} = G^\circ_{NH_3}(1atm) - \frac{1}{2}G^\circ_{N_2}(1atm) - \frac{3}{2}G^\circ_{H_2}(1atm)$$

Soit

$$\Delta G^\circ(T)_{(J/mole)} = -45\,403 + 128,94 \times T + 10,785 \times T \times \ln(T) - R \times T \times \ln(10^5)$$

avec $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$.

La pression partielle du diazote $P(N_2)$ est calculée à partir de la relation exprimant la pression partielle du diazote en fonction de l'activité en azote à l'équilibre dans l'état solide (21) (voir Nota).

Nota : L'état standard pour l'azote dans le matériau est le diazote (N_2) sous une pression de 1 atmosphère, ce qui implique que l'activité de l'azote a_N est égale à 1 si $P(N_2)$ égale 1 atm, ainsi l'unité de a_N est homogène à $atm^{1/2}$. Dans le logiciel Thermo-Calc l'activité de l'azote a_N est calculée sous le nom de la variable $acr(n)$ et $acr(c)$ pour l'activité du carbone. L'état standard pour le carbone est le graphite.

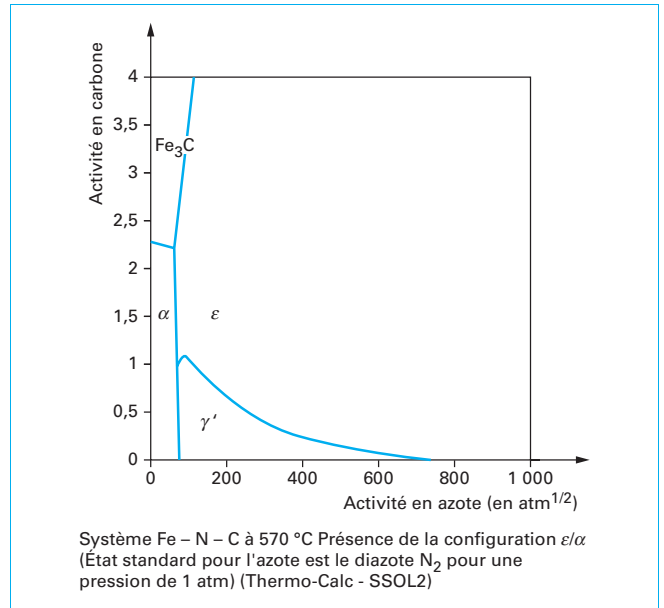


Figure 39 – Évolution de l'activité du carbone en fonction de l'activité de l'azote

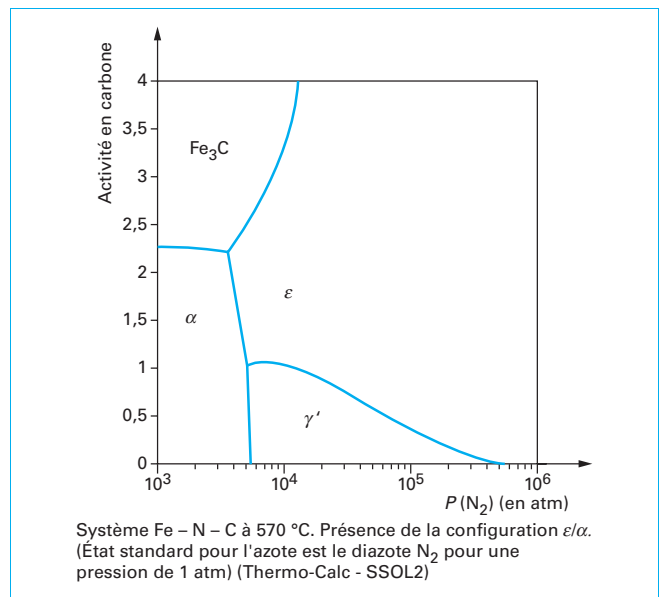


Figure 40 – Évolution de l'activité du carbone en fonction de la pression de N_2

En conséquence, à température constante (570 °C), la condition d'équilibre pour former les phases α , γ' , ϵ et Fe_3C et la délimitation des différents domaines α/γ' , γ'/ϵ , α/ϵ et Fe_3C/ϵ peuvent être exprimées, soit dans le repère *activité en carbone/activité en azote* (figure 39), soit dans le repère *activité en carbone/pression partielle en diazote* (figure 40) et, donc, dans le repère *activité en carbone/*

$$KN = \frac{P(NH_3)}{P(H_2)^{3/2}} \quad (\text{cf. figure 37}).$$

$$P(N_2)^{1/2} = a_N \quad [18] \quad (21)$$

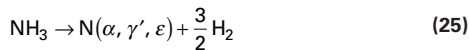
$$\frac{P(\text{NH}_3)}{P(\text{H}_2)^{3/2}} = P(\text{N}_2)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}\right) \quad (22)$$

Le calcul de la pression du diazote $P(\text{N}_2)$, à partir d'activité en azote dans l'état solide (21) montre que, si les phases α , γ' et ϵ étaient en équilibre avec le diazote N_2 , la pression en diazote serait très grande (par exemple d'environ 10^4 atm pour former ϵ (cf. figure 40).

Donc, il est impossible de nitrurer du fer pur à 570°C à partir de la réaction $\frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{N}(\alpha, \gamma', \epsilon)$ avec une pression en N_2 de 1 atmosphère ($\text{N}(\alpha, \gamma', \epsilon)$, l'azote dissous, soit dans α , soit dans γ' , soit dans ϵ).

Par contre, la combinaison des deux réactions $\frac{1}{2}\text{N}_2 \rightarrow \text{N}(\alpha, \gamma', \epsilon)$ et $\text{NH}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$ permet d'expliquer les conditions de formation du pseudo-équilibre $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}(\alpha, \gamma', \epsilon) + \frac{3}{2}\text{H}_2$ d'un mélange $\text{NH}_3 - \text{N}_2 - \text{H}_2$ vis-à-vis des phases α , γ' , ϵ en systèmes binaire Fe-N et ternaire Fe-N-C.

Soient les réactions :



Nous rappelons que le terme pseudo-équilibre (défini au paragraphe 2.1) provient du fait que la molécule d'ammoniac, dans les conditions de l'équilibre thermodynamique suivant la réaction (24), devrait être complètement dissociée en $\frac{1}{2}\text{N}_2$ et $\frac{3}{2}\text{H}_2$.

3.2.2 Croissance de la couche ϵ sur la couche de diffusion α

L'apport simultané de carbone et d'azote permet d'obtenir une couche ϵ monophasée et dense à la surface du fer pur.

Le traitement thermochimique peut être un traitement de nitrocarburation à partir du mélange $\text{NH}_3 - \text{C}_3\text{H}_8$ [8] ou du mélange $\text{N}_3 - \text{CO} - \text{H}_2$ [24], ou un traitement de nitrocarburation ionique à partir du mélange $\text{CH}_4 - \text{N}_2 - \text{H}_2$ [6]. Le carbone est apporté par la molécule de propane C_3H_8 , ou la molécule de monoxyde de carbone CO ou la molécule de méthane CH_4 , et l'azote provient de la molécule d'ammoniac NH_3 ou du diazote N_2 dans le cas de la nitrocarburation ionique [30].

À titre d'exemple, les résultats des travaux publiés par Torchane [8] peuvent être confrontés aux prévisions du modèle thermodynamique (logiciel Thermo-Calc). Torchane a montré qu'il est possible de réaliser une couche de combinaison monophasée ϵ sur une couche de diffusion α sur un échantillon de fer pur (figure 41).

L'analyse par diffraction des rayons X confirme que le carbonitride ϵ est seul présent sur la couche de combinaison, le nitrure γ' est absent. Le carbonitride ϵ contient une fraction massique superficielle en azote de 8 % et une fraction massique superficielle en carbone de 1,3 % (analyse chimique faite par microsonde électronique), ce qui correspond à une activité en carbone de 1,34.

La composition du carbonitride ϵ appartient au domaine monophasé ϵ (cf. figures 7 et 8). Un traitement réalisé dans des conditions similaires (570°C), mais pendant une durée de 30 h au lieu de 4 h, montre que la couche monophasée ϵ a une épaisseur d'environ $60\ \mu\text{m}$. Les profils de fractions massiques en azote et en carbone dans la couche ϵ sont présentés sur la figure 42.

– le gradient d'azote dans la couche ϵ est compris entre 9 et 5,5 %. La valeur de 9 % représente la fraction massique

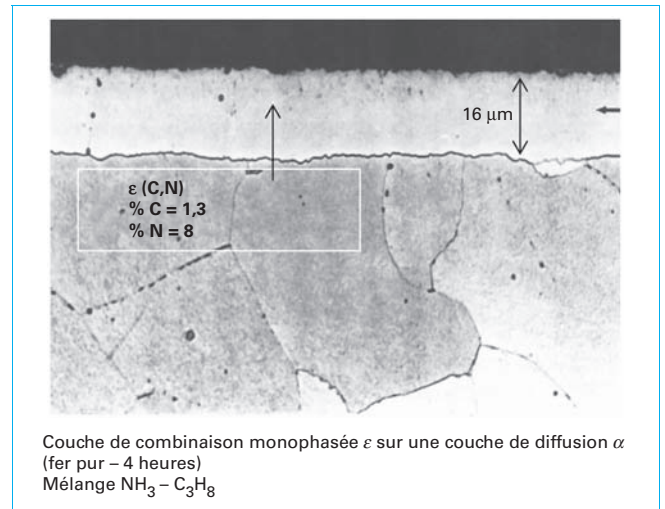


Figure 41 – Configuration ϵ/α à 570°C Fe-N-C

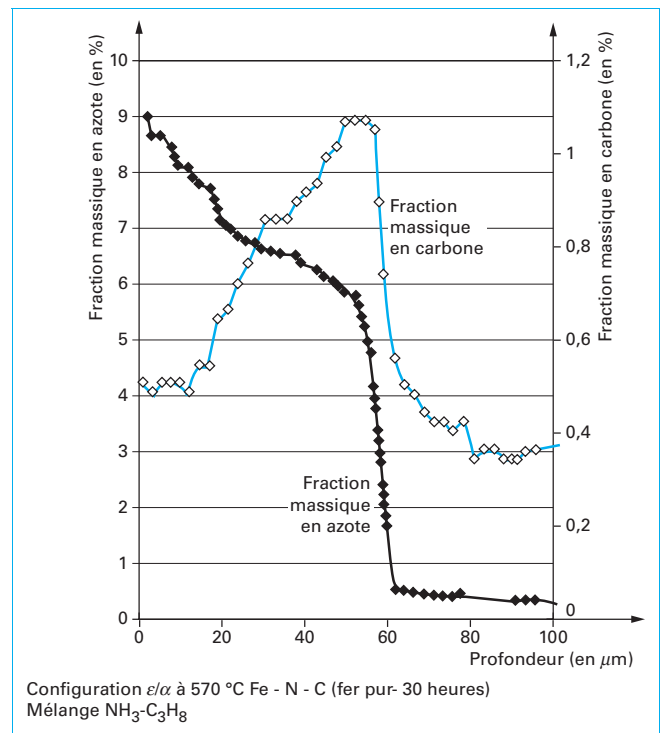


Figure 42 – Profils de fraction massique en carbone et azote dans la couche ϵ

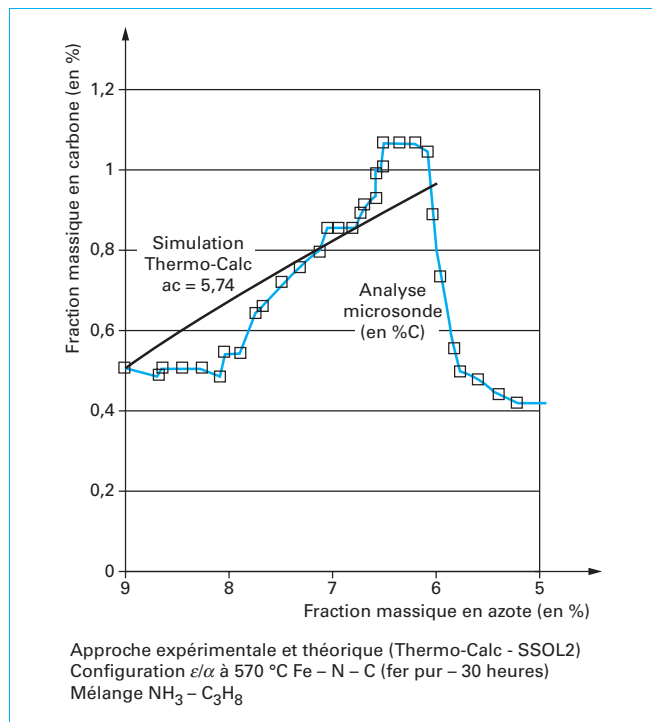


Figure 43 – Évolution de la fraction massique en carbone en fonction de la fraction massique en azote dans la couche ϵ

superficielle en azote et celle de 5,5 % correspond à la fraction massique en azote en fond de couche ϵ : interface ϵ/α ;

– le **gradient de carbone** dans la couche ϵ est compris entre 0,5 et 1 %. La valeur de 0,5 % représente la fraction massique superficielle en carbone et celle de 1 % correspond à la fraction massique en carbone en fond de couche ϵ : interface ϵ/α . Il est à remarquer que ces valeurs de 5,5 et 1 % sont en excellent accord avec la prévision du calcul thermodynamique (cf. figures 7 et 8).

La figure 43 donne l'évolution de la fraction massique en carbone en fonction de la fraction massique en azote dans la couche ϵ . L'analyse du gradient en carbone dans la couche ϵ met en évidence que l'azote a repoussé le carbone en fond de couche, autrement dit l'interaction carbone-azote est répulsive.

Pour le démontrer et justifier la forme du profil de fraction massique en carbone dans la couche ϵ , nous avons fait l'hypothèse que l'activité en carbone à la surface du carbonitride ϵ est égale à l'activité du carbone dans la phase gazeuse et que cette activité est constante dans toute l'épaisseur de la couche ϵ (cf. figure 8). En utilisant les données proposées par Du [18], la simulation avec le logiciel Thermo-Calc valide l'évolution du profil carbone dans la couche ϵ (figure 43). Les paramètres utilisés pour ce calcul sont les

suivants ($L_{\text{Fe:C,N}}^{0,\epsilon} = -41762$ et $L_{\text{Fe:C,Va}}^{0,\epsilon} = -41901$) pour une activité en carbone de 5,74.

En conclusion, l'approche thermodynamique permet d'expliquer la forme du profil de fraction massique en carbone dans la couche ϵ . Dans ces conditions, on peut considérer qu'en chaque point de la couche ϵ , le carbone et l'azote sont en équilibre thermodynamique et que la croissance de la couche ϵ est gouvernée par le gradient de fraction massique en azote ([8], [25]).

4. Conclusion

La formation des couches de combinaison (ϵ et γ') à la surface des aciers peut être décrite à l'aide d'une approche thermodynamique des systèmes binaires (fer-azote) et ternaires (fer-azote-carbone) et de la connaissance des mécanismes de transfert de matière relatifs à la diffusion de l'azote en systèmes polyphasés.

Grâce aux travaux réalisés au cours des vingt dernières années, les bases de données thermodynamiques se sont enrichies de telle sorte qu'il est possible de mettre en œuvre des codes de calcul (tel que Thermo-Calc) permettant de prévoir et d'expliquer, avec une très grande précision, les domaines d'existence des phases ϵ et γ' à la surface du fer et des aciers.

La connaissance récente des mécanismes de transfert de matière et la maîtrise des conditions limites aux interfaces ont permis la mise au point de modèles numériques, ou analytiques, de la cinétique de croissance des couches de combinaison ϵ et γ' .

La confrontation des prévisions de ces modèles thermodynamiques et cinétiques avec les résultats des nombreuses études métallurgiques réalisées depuis plusieurs dizaines d'années conduit à un accord, tant du point de vue qualitatif, que quantitatif. Cet accord entre les prévisions des modèles et les observations expérimentales valide les diverses hypothèses retenues pour mettre en œuvre les codes de calcul.

Il montre, d'autre part, que la nature des couches ϵ et γ' , leur composition (en particulier dans le cas du carbonitride ϵ) et leur croissance dépendent de **deux paramètres fondamentaux** :

- **KN**, qui caractérise l'état du mélange gazeux utilisé ;
- un **coefficient de transfert** qui caractérise le comportement hydrodynamique du réacteur.

Avec la température, ces deux paramètres assurent le contrôle et le pilotage du procédé de nitruration en phase gazeuse à la pression atmosphérique.

Les modèles thermodynamiques et cinétiques doivent servir de base aux algorithmes de simulation et de pilotage des procédés mis en œuvre à l'échelle industrielle.

Théories des traitements thermochimiques – Nitruration – Nitrocarburation

Systèmes binaire et ternaire fer-azote et fer-azote-carbone

Couche de combinaison

par **Michel GANTOIS**

Professeur à l'École nationale supérieure des Mines et à l'École européenne d'ingénieurs en Génie de matériaux, Nancy

et **Jacky DULCY**

Ingénieur de recherches CNRS
Ingénieur civil des Mines

Sources bibliographiques

- [1] MITTEMEIJER (E.J.) et SOMERS (M.A.J.). – *Thermodynamics, kinetics and process control of nitriding*. Surface Engineering, Vol. 13, p. 483-497 (1997).
- [2] KOOI (B.J.), SOMERS (M.A.J.) et MITTEMEIJER (E.J.). – *Thermodynamics and long-range order of nitrogen in γ' -Fe₂N_{1-x}*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 27A, p. 1055-1061 (April 1996).
- [3] KOOI (B.J.), SOMERS (M.A.J.) et MITTEMEIJER (E.J.). – *An evaluation of Fe-N phase diagram considering long-range order of N in γ' and ϵ* . Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 27A, p. 1063-1071 (1996).
- [4] SOMERS (M.A.J.) et MITTEMEIJER (E.J.). – *Layer growth on gaseous nitriding of pure iron : Evaluation of diffusion coefficient for nitrogen in iron nitride*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 26A, p. 57-71 (January 1995).
- [5] HILLERT (M.) et STAFFANSON (I.). – *The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts*. Acta Chemical Scandinavica, vol. 24, p. 3618-3626.
- [6] GERARDIN (D.), MICHEL (H.) et GANTOIS (M.). – *Microstructure de couches de carbonitrures de fer obtenus à l'aide de traitements thermochimiques par bombardement ionique*. Scripta Metallurgica, vol. 11, p. 557-561 (1977).
- [7] SOMERS (M.A.J.) et MITTEMEIJER (E.J.). – *Formation and growth of compound layer on nitrocarburizing iron : kinetics and microstructural evolution*. Surface Engineering, Vol. 3, p. 123-137 (1987).
- [8] TORCHANE (L.). – *Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches de nitrures et de carbonitrures de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges NH₃-N₂-H₂, NH₃-Ar et NH₃-Ar-C₃H₈*. Thèse de Docteur de I.N.P.L., Nancy (1^{er} juin 1994).
- [9] NAUMANN (FK.) et LANGENSCHIED (G.). – *Beitrag zum System Eisen-Stickstoff-kohlenstoff*. Arch. Eisenhüttenwes, 36, p. 677-682 (1965).
- [10] KUNZE (J.). – *Nitrogen and carbon in iron and steel thermodynamics*. Akademie-Verlag Berlin (1990).
- [11] DU (H.). – *A reevaluation of the Fe-N and Fe-C-N systems*. Journal of Phase Equilibria, Vol. 14, p. 682-693 (1993).
- [12] THERMO-CALC AB. – Royal Institute of Technology de Stockholm.
- [13] STULL (D.R.) et PROPHET (H.). – *JANAF Thermochemical tables, Washington, Office of standard reference data, National Bureau of Standards*. Second edition, 1141 p. (1971).
- [14] CHAER (T.). – *Étude de la réactivité des mélanges gazeux NH₃-N₂-H₂ lors de la nitruration d'un acier dans le réacteur de la thermobalance*. Thèse de Doctorat I.N.P.L Nancy (juillet 1995).
- [15] GRABKE (K.J.). – *Kinetik und Mechanismen der Oberflächenreaktionen bei der Auf- und Entkohlung und Auf- und Entstickung von Eisen in Gasen*. Arch. Eisenhüttenwes, 46, p. 75-81 (1975).
- [16] LEHRER (E.). – *Über das Eisen-Wasserstoff-Ammoniak-Gleichgewicht-Elektrochem*. Vol. 36, p. 383-392 (1930).
- [17] TORCHANE (L.), BILGER (P.), DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Control of iron nitride layers growth kinetics in the binary Fe-N System*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 27A, p. 1823-1835 (July 1996).
- [18] DU (H.). – *Gaseous nitriding and nitrocarburizing – Thermodynamics and kinetics*. Thesis of Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden (1994).
- [19] LAKHTIN (Y.M.) et KOGAN (Y.D.). – *Nitriding of steel*. Mashinostroenie, Moscou (1976).
- [20] MARCINIAK (A.). – *Equilibrium and non-equilibrium models of layers formation during plasma and gas nitriding*. Surface Engineering, vol. 1, p. 283-288 (1985).
- [21] FAST (J.D.) et VERRIJP (M.B.). – *Solubility of nitrogen in alpha iron*. Journal of the iron and steel institute, vol. 180, p. 337-343 (1955).
- [22] GUILLEMIN (F.). – *Contrôle de la croissance de la couche γ' à la surface du fer pur lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen du mélange : NH₃-H₂-N₂*. Thèse CNAM, École des Mines de Nancy (Laboratoire de Science et Génie des Surfaces) (1998).
- [23] DULCY (J.), TORCHANE (L.) et GANTOIS (M.). – *Mécanismes de formation et cinétique de croissance des couches nitrurées*. Revue de Traitement Thermique, n° 341, p. 19-26 (2002).
- [24] HONG DU, SOMERS (M.A.J.) et AGREN (J.). – *Microstructural and composition evolution of compound layers during gaseous nitrocarbu-*

rizing. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 31 A, p. 195-211 (January 2000).

- [25] TORCHANE (L.), BILGER (P.), DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Cinétique de croissance des couches en système polyphasé : application aux systèmes Fe-N et Fe-N-C*. Entropie, n° 202/203, p. 45-49 (1997).

Ouvrages de référence

- [26] ADDA (Y.) et PHILLIBERT (J.). – *La diffusion dans les solides*. Presses Universitaires de France, 1 vol. 663 p. (1966).
- [27] CRANK (J.). – *The mathematics of diffusion*. Oxford (1975).

- [28] KIRKALDY (J.S.) et YOUNG (D.J.). – *Diffusion in the condensed state*. Institute of Metals, 527 p. (1987).

- [29] RHINES (N.). – *Phase diagrams in metallurgy : their development and application*. McGraw-Hill Inc, 340 p. (1956).

À lire également dans nos bases

- [30] GHIGLIONE (D.), LEROUX (C.) et TOURNIER (C.). – *Pratique des traitements thermochemi-*

ques. Nitruration, nitrocarburation et dérivés. [M 1 227] (01-1996).

- [31] DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Théorie des traitements thermochemiques : Cémentation Carburation*. [M 1 222] (12-2007).