

Modélisation de la croissance des couches nitrurées et de la stabilité thermodynamique des phases dans le cas de binaires synthétiques Fe-Cr et Fe-Mo

M.E. Djeghlal, M.S. Aissat, L. Barrallier¹, L. Castex² et M. Kadi-Hanifi³

Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux, Département de Métallurgie, École Nationale Polytechnique, 10 avenue Pasteur, BP. 182, El-Harrach, Alger, Algeria

¹ Laboratoire MécaSurf, ENSAM, 2 cours des Arts et Métiers, 13617 Aix-en-Provence cedex 1, France

² Université de Toulouse, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse cedex 4, France

³ Laboratoire de Physique du Solide, Institut de Physique, USTHB, El-Alia, Bab Ezzouar, Alger, Algeria

Résumé: Notre étude s'inscrit dans le contexte d'un vaste projet d'optimisation et de simulation des phénomènes et des processus réactionnels observés au cours de la nitruration des aciers Cr-Mo-V. Par souci de méthodologie, cette famille d'aciers est discrétisée dans ce travail en binaires Fe-Cr et Fe-Mo. Nous abordons la modélisation de la croissance des couches nitrurées tout en effectuant une analyse thermodynamique de la stabilité des phases en fonction de la température, des taux d'azote et de l'élément d'addition en utilisant le modèle thermodynamique de Hillert appliqué aux solutions régulières.

1. INTRODUCTION GENERALE

La technologie des surfaces s'est affirmée alors que progressaient parallèlement d'une part la connaissance des propriétés de surfaces grâce au développement de méthodes d'investigation puissantes, et d'autre part, la mise en évidence de relations entre les caractéristiques superficielles et les propriétés d'emploi des matériaux (tenue à l'usure, adhésion, résistance à la corrosion, etc.). Dans ce domaine, la nitruration occupe une place très importante dans les traitements superficiels industriellement usuels. Son application aux aciers Cr-Mo-V est de loin la plus prépondérante, néanmoins sa maîtrise nécessite une connaissance avertie de l'effet de chaque élément d'addition, une analyse profonde des phénomènes et processus métallurgiques observés et une optimisation adéquate des conditions opératoires.

2. PRESENTATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS DE L'ANALYSE MICROGRAPHIQUE ET DIFFRACTION DES RAYONS X

2.1. Cas des binaires nitrurés fer-chrome

La présence d'une couche ϵ et d'une couche sous-jacente siège de précipitation des nitrures (γ' -Fe₄N) et CrN (plus épaisse pour des titres de chrome plus élevés) a été montrée. Il est à noter que le nitrure Cr₂N est absent bien que prévu par le diagramme d'équilibre.

2.2. Cas des binaires nitrurés fer-molybdène

Une succession de couches, plus fines par rapport à celles obtenues dans les binaires Fe-Cr, est observée sur les binaires Fe-Mo nitrurés. Leurs épaisseurs décroissent avec l'augmentation du taux de molybdène. On note la présence du nitrure Mo₂N en parfaite adéquation avec les résultats des travaux de J.H.Driver [1].

L'analyse d'image du binaire Fe-1%Mo révèle des orientations préférentielles qui pourraient être celles décrites par J.H.Driver [1] de sorte que:

$(001)Mo_2N // (001)\alpha$ et $[110]Mo_2N // [100]\alpha$.

2.3. Cas des binaires nitrurés fer-vanadium

Une configuration multicouche a été mise en évidence dans le cas de ces binaires. L'analyse d'image de la micrographie réalisée sur le binaire Fe-1%V révèle une épitaxie marquée qui pourrait être celle signalée par M.POPE [2] suivant une orientation dite de Baker-Nutting:

$$(001) \alpha // (001)VN \text{ et } [100]\alpha // [110]VN.$$

Notons l'absence de V₂N bien que prévu sur le diagramme d'équilibre, cela a déjà été signalé par O.E.Atasoy [3] et Yu.M.Lakhtin [4].

2.4. Présentation et interprétation des résultats de l'analyse micro-dureté

Les profils de microdureté attestent bien que des durcissements notables ont été obtenus dans le cas des trois systèmes étudiés (figures 1, 2 et 3). Ils sont plus prononcés pour des taux d'addition plus grands proportionnellement à la quantité de nitrures formés. Néanmoins, les durcissements obtenus avec le Chrome sont plus marqués, chose qui abaisse significativement le coefficient de frottement et améliore de ce fait le comportement tribologique du matériau traité [5,6,7,8].

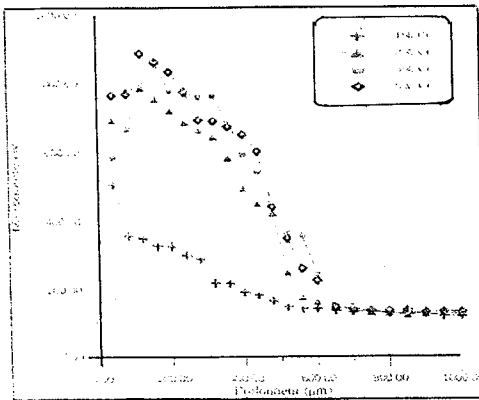


Figure 1 : Profil de microdureté pour un durcissement obtenu avec le chrome.

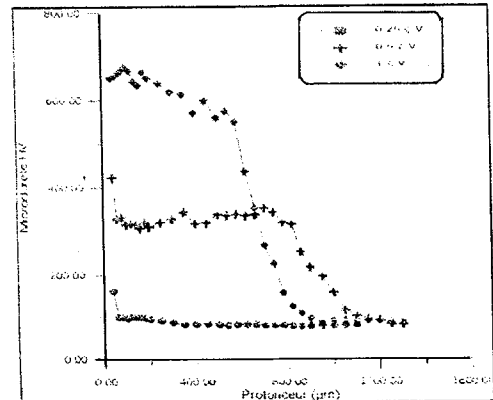


Figure 2 : Profil de microdureté pour un durcissement obtenu avec le vanadium.

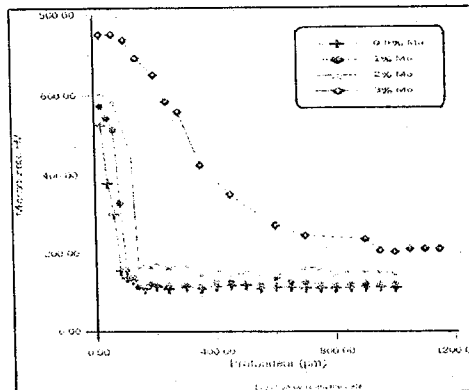


Figure 3 : Profil de microdureté pour un durcissement obtenu avec le molybdène.

3. Modélisation de la stabilité des phases

Les transformations observées au cours de la nitruration obéissent aux lois de la thermodynamique. Cependant, le nombre de configurations possibles en fonction des

paramètres de traitement pour un acier Cr-Mo-V nitruré est assez élevé pour qu'elles soient entièrement étudiées et optimisées par expérimentation. Une modélisation thermodynamique s'impose de ce fait pour au moins établir une présélection de configurations microstructurales des couches nitrurées [6,8,9].

3.1. Le modèle thermodynamique de M.Hillert [10]

D'une façon générale, l'énergie de Gibbs d'une phase condensée est décrite par deux sous-réseaux $(M,N)_a(I,J)_c$ est la somme de plusieurs termes : énergie de référence (G_{ref}), énergie de mélange idéal (G_{ide}), énergie d'excès (G_{ex}) et une contribution magnétique (G_{mag}).

$$G_{Tot} = G_{ref} + G_{ide} + G_{ex} + G_{mag} \quad (1)$$

$$G_{ref} = \sum_M \sum_I Y_M Y_I G_{M:I} \quad (2)$$

$$G_{ideal} = \frac{aRT}{a+c} \left(\sum_M Y_M \ln Y_M \right) + \frac{cRT}{a+c} \left(\sum_I Y_I \ln Y_I \right) \quad (3)$$

$$G_{excess} = \sum_M \sum_I \sum_{J>I} Y_M Y_I Y_J Y_{M:I,J} + \sum_M \sum_{N>M} \sum_I Y_M Y_N Y_I L_{M,N:I} \quad (4)$$

$$G_{mag} = RT \ln(\beta + 1) * f(\tau) \quad (5)$$

Avec: $\tau = T/T_c$,

y_M, y_N, y_I, y_J : fractions de site des éléments M, N, I, J.

$G_{M:I}$: énergie libre de référence de la substance M:I où M est un atome du premier sous-réseau et I un atome ou élément du second sous-réseau.

β : moment magnétique moyen par atome,

T_c : température de Curie pour les matériaux ferromagnétiques et température de NEEL(T_N) pour les matériaux antiferromagnétiques.

Nous avons élaboré un programme informatique écrit en langage « turbo-pascal » pour étudier l'évolution de l'énergie libre de Gibbs en fonction de deux paramètres les taux massiques de l'élément d'alliage et de l'azote. Pour ce faire, nous avons utilisé les données thermodynamiques disponibles sur la banque de données actualisée du logiciel Thermo-Data. Cependant, le choix de certaines données manquantes sur cette base a été fait à la lumière des travaux de certains auteurs, notamment K.Frisk [11,12] particulièrement pour les systèmes Fe-V et Fe-Mo.

3.2. Application du modèle de M.Hillert

3.2.1. Cas des binaires fer-chrome nitrurés

Hormis l'énergie totale de Gibbs de la phase γ' (car elle est considérée parfaitement stœchiométrique) qui atteint -160 kJ/mol à 1000K, toutes les autres phases ont des énergies situées aux alentours de -45 kJ/mol à cette température. On observe un confinement des phases $\alpha, \gamma, \varepsilon$ et CrN, à différents taux massiques de Chrome et d'Azote, avec une plus grande stabilité de α par rapport aux autres phases [13] (figures 4 et 5).

La stabilité remarquable de la phase α même avec des taux de Chrome assez élevés de l'ordre de 20% en masse est liée à l'occupation partielle des sites. La prise en compte de la limite de solubilité dans le calcul des coefficients stœchiométriques s'avère de ce fait indispensable. C'est pour cela que beaucoup d'auteurs attribuent une stœchiométrie plus basse pour l'azote. L'existence simultanée et probable de α, CrN et ε a déjà été signalée [11,13].

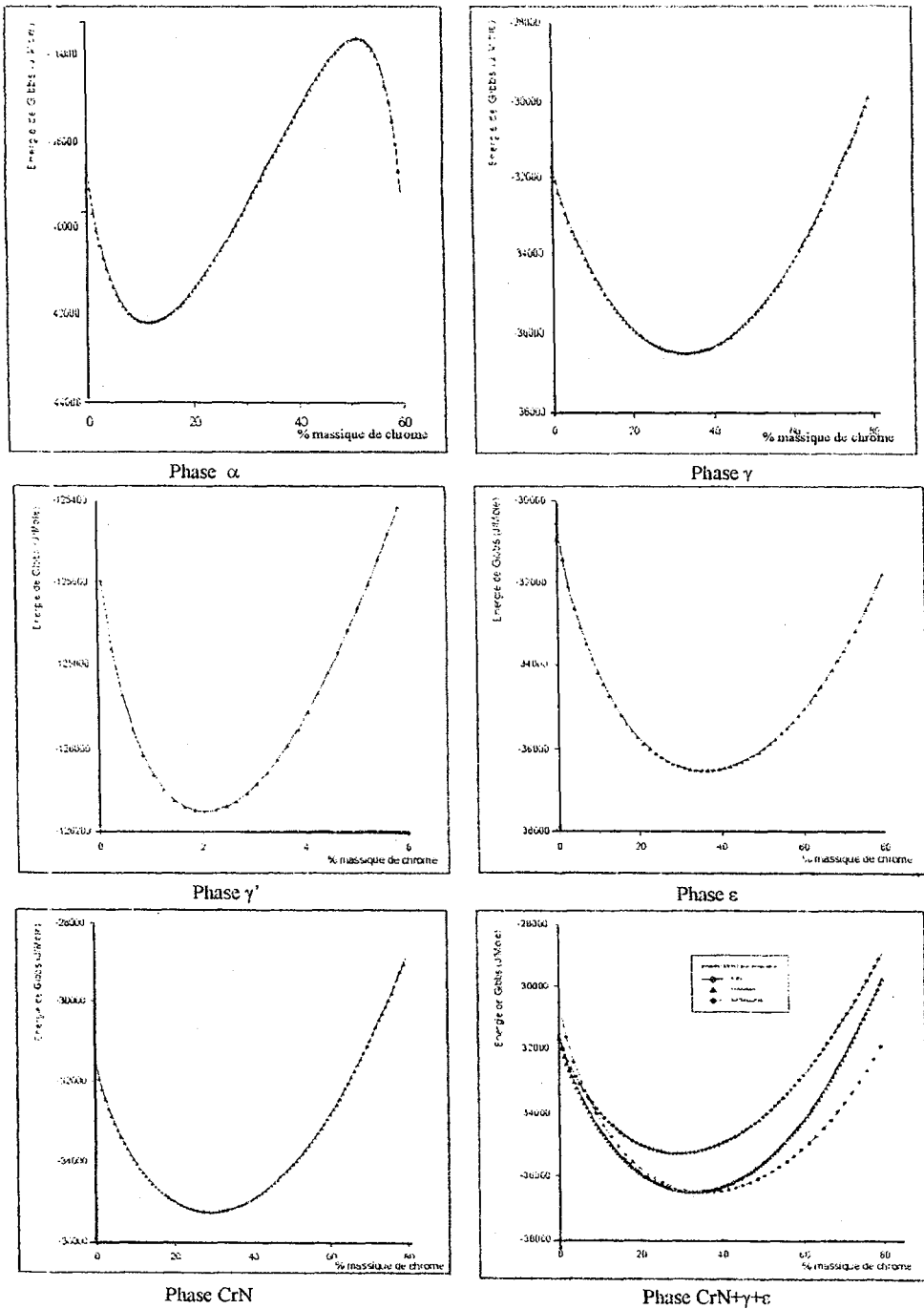
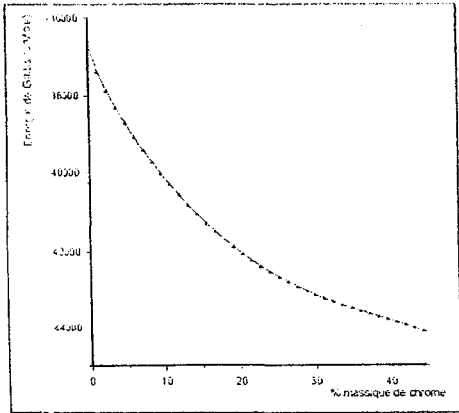
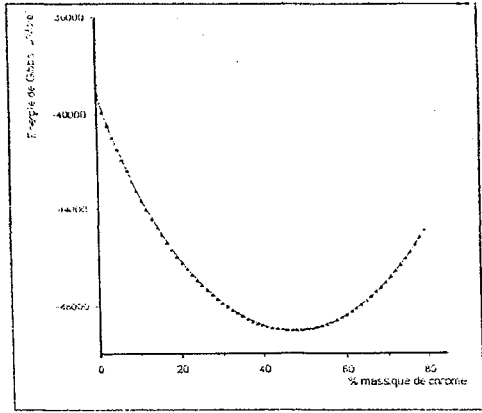


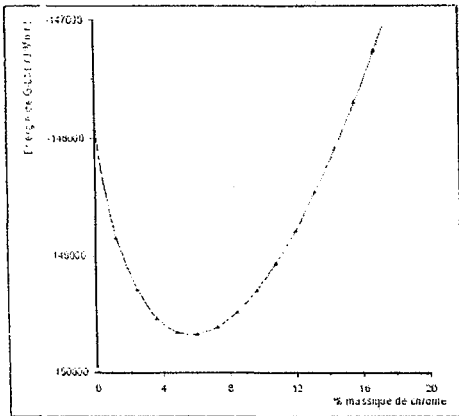
Figure 4 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843 K en fonction du taux de chrome avec 0.1% d'azote.



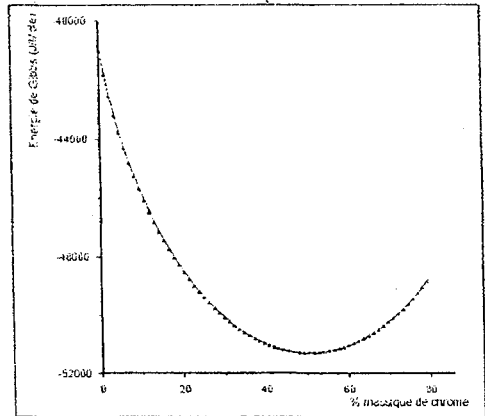
Phase α



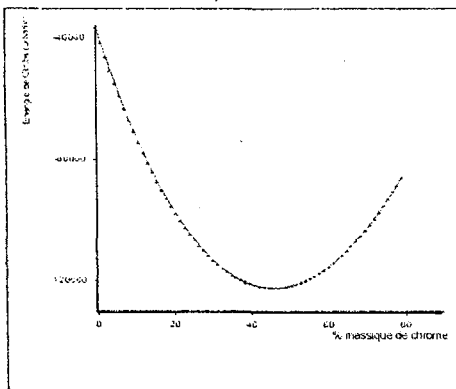
Phase γ



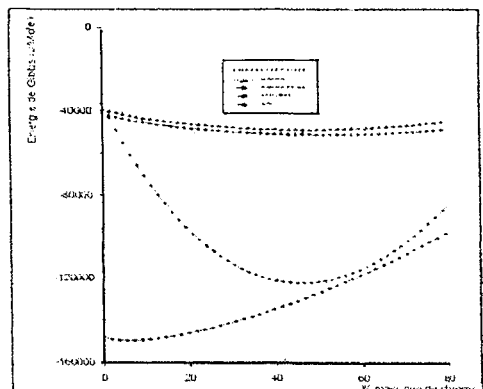
Phase γ'



Phase ϵ



Phase CrN



Phase CrN+ γ + ϵ + γ'

Figure 5 : Evolution de l'énergie de Gibbs des différentes phases à 843 K en fonction du taux de chrome avec 3% d'azote.

3.2.2. Conclusion partielle

Nous sommes parvenus à estimer les valeurs des énergies totales de Gibbs des phases respectives α , γ , ϵ et CrN. Afin d'affiner ce calcul en conformité avec l'étude expérimentale de la stabilité des phases dans le système ternaire Fe-Cr-N, il devient nécessaire de réajuster certains coefficients stœchiométriques des phases présentes.

Il en ressort que la démarche est bonne et peut être améliorée avec la redéfinition des coefficients d'interaction à basses températures. Le nitruure γ' est considérée comme une solution solide parfaitement idéale et entièrement stœchiométrique de formule Fe_4N . Cela impliquerait en principe une solubilité nulle de tout élément d'addition dans cette phase, chose qui nous permet d'affirmer qu'il n'y a aucun mélange et donc aucune énergie d'excès à adjoindre à cette dernière. C'est cela la source du décalage remarqué de l'énergie de Gibbs de cette phase par rapport aux autres.

La stabilité de la phase α en dehors de son domaine d'existence est certainement inhérente au choix des coefficients stœchiométriques. Certains auteurs proposent une stœchiométrie plus basse d'azote en argumentant par le fait que ce ne sont pas tous les sites interstitiels du réseau qui sont occupés par l'azote mais seulement une certaine proportion. La perturbation de la stabilité de la ferrite par la présence du chrome peut s'expliquer par l'action de ce dernier sur le potentiel chimique d'azote favorisant de ce fait d'autres interactions particulièrement Cr-N.

3.2.3. Cas des binaires Fer-Molybdène nitrurés

Les énergies globales de Gibbs des phases α , γ , γ' , ϵ , MoN et Mo_2N ont été calculées en fonction de la température et des taux d'azote et de molybdène. La phase γ' s'avère plus stable dans toutes les conditions choisies; c'est à dire de 0.5% à 5% de Mo en masse avec des taux d'azote inférieurs à 0.1%. le nitruure MoN s'avère moins stable thermodynamiquement que Mo_2N , ce qui est conforme à nos résultats expérimentaux. (figure 6).

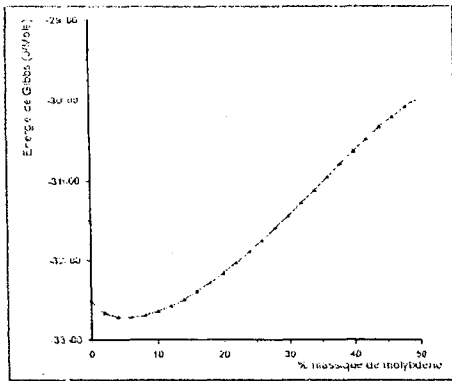
Nous remarquons aussi la grande proximité des énergies totales de Gibbs des phases γ et ϵ à des températures proches de 1000 K. Il est clairement établi que la température stabilise les phases par l'activation thermique qu'elle apporte aux processus diffusionnels régissant les transformations de phases. Cette stabilisation est cependant plus marquée pour le MoN et γ .

3.2.4. Conclusion partielle

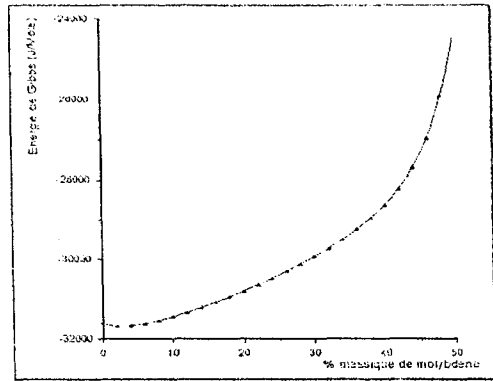
Il est clairement établi que la température stabilise toutes les phases et ce, suite à l'activation qu'elle procure aux processus diffusionnels régissant la formation des phases nitrures.

Cependant, cette action est plus importante sur le nitruure MoN et la phase γ . Cette dernière se trouve en effet favorisée conformément au diagramme d'équilibre Fe-Mo vers 1100 K pour des titres massiques de molybdène ne dépassant pas 5 %. Le confinement observé des phases γ et ϵ est du au grand rapprochement stœchiométrique de ces phases (1 et 1 pour γ , 2 et 1 pour ϵ). La stabilité plus marquée de la phase α par rapport à la phase γ pour des taux massiques de molybdène de plus en plus élevées est inhérente à l'action alphasgène du molybdène. La prédominance de Mo_2N sur MoN peut s'expliquer par la tendance du molybdène, élément peu nitrurigène, à présenter une interaction moins forte avec l'azote.

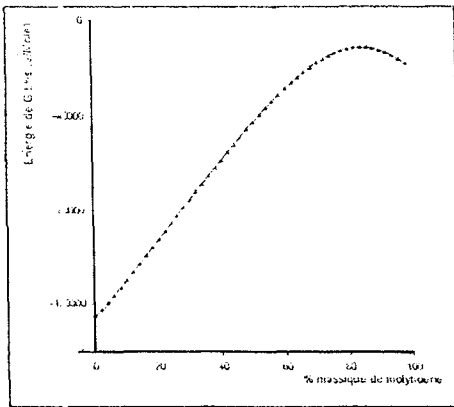
La tendance à l'instabilité de la phase γ' en augmentant le taux de molybdène et d'azote s'explique par la forte distorsion du réseau C.F.C du Fe_4N en ces conditions et de son caractère parfaitement stœchiométrique. La stabilité thermodynamique de Mo_2N aux taux élevés de molybdène peut être du à l'augmentation du coefficient d'activité (diminution de l'activité) de l'azote par rapport au fer le ramenant à un niveau plus adéquat pour l'interaction de type Mo-N.



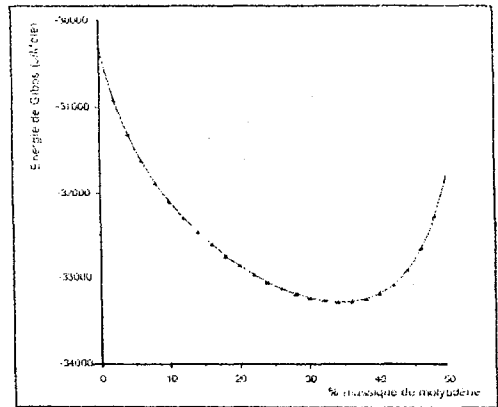
Phase α



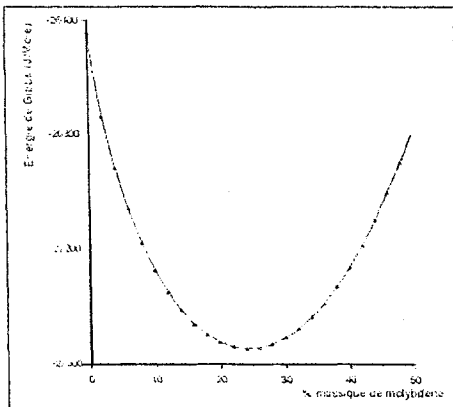
Phase γ



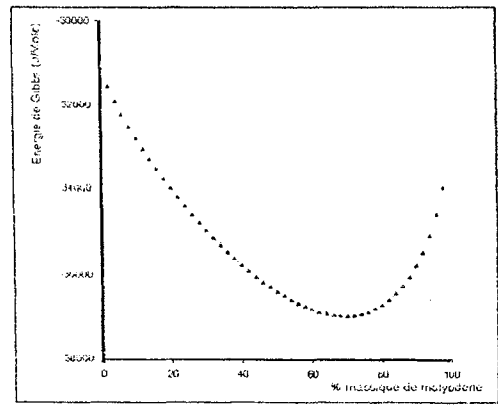
Phase γ'



Phase ϵ



Phase MoN



Phase Mo₂N

Figure 6 : Evolution de l'énergie globale de Gibbs des différentes phases à 843 K en fonction du taux de molybdène avec 0.05% d'azote.

4. CONCLUSION GENERALE

La contribution apportée par notre travail revêt un double intérêt :

D'un côté, nous avons montré qu'il était possible de prédire la configuration microstructurale relative à la nitruration gazeuse des alliages binaires Fe-Cr et Fe-Mo avec une bonne précision.

De l'autre côté, il nous a été possible de quantifier la stabilité relative des phases dans chaque système en fonction de la température de traitement, des taux massiques d'azote ou des éléments d'addition.

La comparaison de nos résultats avec d'autres chercheurs dans le domaine de la modélisation thermodynamique, nous a permis de confirmer leur exactitude.

Les écarts remarquables pourront toutefois être réduits, en redéfinissant certains coefficients d'interaction à moyennes températures.

Références

- [1] J.H.Driver, Acta metall., Vol.21,(1978),pp. 1139-1149.
- [2] M.Pope, P.Greiveson And K.H.Jack, Scand. Journal Metall. 2,(1973), pp. 29-34.
- [3] O.E.Atasoy, Metall. Trans. A., Vol. 14A,(1983), pp. 379-384.
- [4] Yu M.Lakhtin, Metallodevenie itermicheskya obrabotka, N°1,(1977), pp. 2-7.
- [5] J.Barralis And G.Maeder, Précis de métallurgie, 5^{ième} édition, Nathan, (1990).
- [6] L.Torchane, Ph.Bilger, J.Ducly, M.Gantois, Mater. Sci. Forum, Vol.163-165, (1994),pp. 707-712.
- [7] E.J.Mittemeijer And M.A.Somers,, Metall. and Mater.Trans.A, Vol. 26A, (1995),pp. 57-74.
- [8] S Bockel, E.Hess, T.Belmonte, D.Ablitzer And H.Michel, Revue de métallurgie, CIT / Science et génie de matériaux,(1998), pp. 651-658.
- [9] Y Sun, T.Bell, Surf. Eng. 11-2, (1995),pp. 146-148.
- [10] M.Hillert And L.I.Staffansson, Acta Chem. Scand. N°10, (1970),pp. 3618-3626.
- [11] K.Frisk, Metall. Trans. A, Vol. 21A,(1990), pp. 2477-2488.
- [12] K.Frisk, CALPHAD Vol. 15, N°1,(1991), pp. 79-106.
- [13] S.Hertzman And M.Jarl, Metall. Trans. A, Vol. 18A,(1987),pp. 1745-1752.