

50376
1986
23

50376
1986
23

N° d'ordre : 674

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

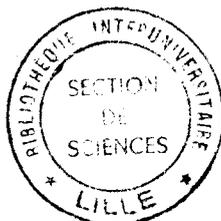
par

Patrice ROCHEGUDE

Maître de Conférences

Docteur 3e cycle

METASTABILITE ET EQUILIBRE DE SOLUTIONS SOLIDES A L'AZOTE ETUDIES PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER



Soutenue le 21 Avril 1986 devant la Commission d'Examen

Président :	M. E. BONNIER	Professeur à l'I.N.P. de Grenoble
Examineurs :	M. J. DEBUIGNE	Professeur à l'I.N.S.A. de Rennes
	M. B. ESCAIG	Professeur à l'U.S.T.L., Lille
Rapporteurs :	M. J. FOCT	Professeur à l'U.S.T.L., Lille
	M. A. HENDRY	Reader, University of Strathclyde
	M. G. LE CAER	Directeur de Recherche au C.N.R.S. Ecole des Mines de Nancy

Malgré ses lourdes charges à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Monsieur le Professeur E. BONNIER a bien voulu accepter d'examiner ce travail et présider le jury de cette thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Que Monsieur le Professeur B. ESCAIG qui a assisté et aidé au redémarrage du Laboratoire de Métallurgie de l'Université de Lille soit vivement remercié pour sa participation à notre Jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur J. DEBUIGNE de l'Université de Rennes qui, averti du rôle de l'azote interstitiel dans d'autres systèmes, a bien voulu analyser cette étude.

Les liens établis entre le laboratoire de Métallurgie Physique de l'U.S.T.L. et le Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Newcastle upon Tyne, Grande Bretagne, m'ont permis de progresser. Je remercie tout particulièrement le Professeur K.H. JACK de m'avoir accueilli pour un court séjour dans son laboratoire. Le Docteur A. HENDRY devenu depuis Reader à l'Université de Strathclyde a su me conseiller et m'aider dans les études concernant la microscopie électronique, en particulier lors des séjours effectués à Lille comme Professeur associé étranger.

Je suis redevable à G. LE CAER, Directeur de Recherches à l'Ecole des Mines de NANCY, des principaux programmes de traitement numérique. La complexité des spectres associés aux transformations étudiées dans ce travail aurait rendu l'interprétation très difficile si je n'avais eu à ma disposition ces puissants outils de déconvolution. Je le remercie donc tout particulièrement et je suis très heureux qu'il veuille bien analyser ce travail et suggérer des compléments expérimentaux.

Le Professeur J. FOCT m'a démontré constamment que l'étude des solutions solides interstitielles constitue l'une de ses préoccupations essentielles. Je n'oublierai pas les discussions régulières, stimulantes et animées que nous avons eues pendant ces quatre dernières années.

Depuis mon arrivée relativement récente au Laboratoire de Métallurgie Physique de l'U.S.T.L. j'ai bénéficié de l'appui permanent de J.Y. DAUPHIN aussi bien dans le domaine purement métallurgique, élaboration d'alliages, réalisation d'atmosphères contrôlées... que dans le domaine de l'informatique. Des nombreuses expériences que nous avons menées ensemble, il ne retiendra, je l'espère et comme moi-même que les meilleurs souvenirs.

Mademoiselle A. OLIVIER a exécuté la frappe de cette thèse. Malgré un travail très rébarbatif, spécialement en raison des nombreux indices et lettres grecques qui y figurent, elle a toujours travaillé dans la bonne humeur malgré une situation quelque peu difficile. Qu'elle trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

INTRODUCTION

L'étude par spectrométrie Mössbauer des solutions solides interstitielles fer-carbone et fer-azote concentrées permet de caractériser les divers environnements des atomes de fer et en particulier de déterminer avec une bonne précision les abondances correspondantes, en raison de la forte sensibilité des paramètres hyperfins au nombre des premiers voisins N ou C de chacun des atomes métalliques. De nombreux travaux ont ainsi été consacrés à l'étude de la redistribution des atomes d'azote ou de carbone lors du revenu des martensites Fe-N ou Fe-C. En particulier J. FOCT a étudié en détail le cas de la martensite à l'azote, mettant en évidence les diverses étapes du réarrangement de la solution solide α' suivant un mécanisme conforme aux travaux de K.H. JACK. Les environnements Mössbauer caractéristiques du nitrure α'' Fe₁₆N₂ ont alors été bien identifiés.

La solution solide hexagonale ϵ FeN a jusqu'à présent suscité moins d'intérêt en spectrométrie Mössbauer, probablement en raison de l'ordre interstitiel important pour les concentrations supérieures à 25 N pour 100 Fers qui ne laisse que peu de doute sur la répartition des atomes d'azote. Pourtant, lorsque la teneur est inférieure à 25 N, la diffraction X ne donne que peu de renseignements sur l'ordre et la spectrométrie Mössbauer permet par contre de préciser la distribution des atomes d'azote. On peut alors confronter ces résultats à des modèles thermodynamiques de solutions solides interstitielles et de façon bien plus fiable que dans le cas de l'austénite fer-azote où l'on s'écarte en fait peu d'une répartition aléatoire des atomes interstitiels.

Nous rappellerons donc dans le chapitre I, les principaux modèles utilisés en thermodynamique des solutions interstitielles en soulignant les difficultés rencontrées dans le cas des solutions concentrées.

Dans le chapitre II, on a repris l'étude de la solution ϵ Fe-N, par spectrométrie Mössbauer principalement, en mettant en évidence sa métastabilité pour $x \leq 0,25$, caractérisée en particulier par l'apparition du nitrure α'' Fe₁₆N₂.

Un modèle thermodynamique basé sur la notion d'enthalpie locale associée à un environnement fer est proposé au chapitre III. Il peut rendre compte en particulier des interactions interstitiel-interstitiel dans les nitrures ϵ FeN ou les carbonitrures ϵ Fe-C-N dans l'état brut de trempe. On a pris en compte

les contributions thermodynamiques de vibration du réseau par l'intermédiaire des températures de Debye des divers environnements fers accessibles à partir des courbes de variation du déplacement isomérique avec la température.

Les résultats du modèle analytique précédent sont comparés à ceux obtenus par une simulation directe de type Monte-Carlo de la distribution des interstitiels.

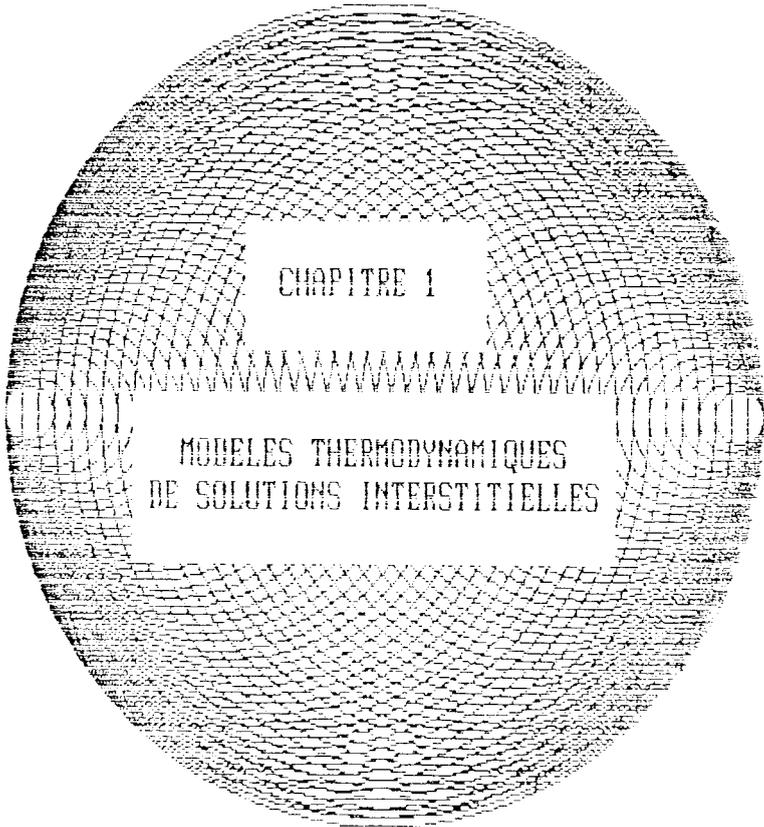
On montre également que l'évolution avec la température des termes vibratoires n'est pas suffisante pour expliquer la décomposition lors du revenu à basse température des phases ϵ faiblement chargées en azote. D'autres contributions magnétiques ou élastiques devraient être prises en compte. On note en particulier que la température de Curie, au voisinage de 20 N pour 100 Fers est bien plus élevée que ne le laissaient prévoir de précédents résultats et proche des températures de revenu utilisées.

Dans le chapitre IV, nous étudions quelques structures ordonnées Fer - métal substitué - Azote. Après avoir donné quelques compléments sur γ' Fe₄N, nous nous sommes intéressés aux structures (Fe_xNi_{1-x})₄N de type γ' ainsi qu'à des nitrures de type ζ orthorhombiques substitués au cobalt.

Conformément à de récentes recommandations sur la présentation des documents, nous avons joint un index de figures et tableaux, placé à la fin de cet ouvrage.

Nous avons également joint une liste des notations employées.





CHAPITRE 1

MODELES THERMODYNAMIQUES
DE SOLUTIONS INTERSTITIELLES

Pour une solution solide interstitielle comme pour tout autre alliage la thermodynamique statistique vise à déterminer la fonction de partition Q du système (réf. I.1.1) :

$$Q = \sum_j \exp(-E_j/kT)$$

où la sommation porte sur tous les états accessibles "j" d'énergies E_j du système. Lorsque les niveaux "i" sont dégénérés, l'expression précédente devient :

$$Q = \sum_i g_i \exp(-E_i/kT)$$

où g_i est le facteur de dégénérescence associé à "i".

Les faibles variations de volume mises en jeu lors des redistributions d'atomes dans l'état solide permettent de confondre les énergies libres et les enthalpies libres, d'où :

$$G = -kT \ln Q$$

ce qui permet de relier les grandeurs statistiques aux grandeurs macroscopiques.

En faisant l'hypothèse simplificatrice d'une additivité des contributions configurationnelle, vibratoire, électronique et magnétique à l'enthalpie libre, on peut écrire :

$$Q_{\text{alliage}} = Q_{\text{conf}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{el}} \cdot Q_{\text{mag}}$$

Les fonctions partielles Q_{conf} et Q_{vib} sont associées respectivement à la disposition des atomes dans l'alliage et aux vibrations thermiques (spectre de phonons de l'alliage). La contribution électronique peut, elle, être estimée à partir de la mesure de chaleur spécifique à très basse température (réf. I.1.2) et la contribution magnétique par la mesure de l'anomalie de chaleur spécifique au voisinage de la température de Curie dans le cas d'une transition ferromagnétique - paramagnétique.

Les modèles d'Einstein et de Debye permettent d'évaluer le terme de vibration. On calcule Q_{vib} de façons diverses pour tenir compte de la répartition spatiale des atomes du soluté et en respectant au mieux les contraintes locales d'ordre géométrique.

La répartition des atomes dans l'alliage, à l'équilibre, est obtenue en minimisant $G = -kT \ln Q_{\text{alliage}}$, énergie libre de Gibbs, par application du principe du terme maximum et, compte tenu des contraintes associées au système, en utilisant généralement la technique des multiplicateurs de Lagrange.

La variation, à température donnée, de G avec la concentration en soluté permet alors de prévoir des phénomènes tels que la décomposition à basse température d'une solution solide sursaturée ou encore le passage de l'ordre à courte distance à l'ordre à longue distance par une température critique T_c .

Dans ce chapitre nous montrerons comment on peut transposer aux solutions interstitielles les modèles statistiques élaborés pour les solutions de substitution, mettant en évidence des caractéristiques propres. Les limitations habituelles des modèles analytiques (complexité des calculs, signification physique des paramètres introduits) nous conduiront à exploiter des techniques de simulation du type Monte-Carlo dont nous rappellerons le principe et les conditions d'utilisation dans le cas précis des solutions solides interstitielles.

I.1. APPROXIMATION D'ORDRE ZERO

Le caractère irréaliste du modèle de solution solide idéale, où l'enthalpie d'excès est nulle, est encore plus évident dans le cas des solutions solides interstitielles que dans celui des substitutionnelles. Le passage à l'approximation dite d'ordre zéro qui correspond à la solution régulière permet de prendre en compte une enthalpie d'excès, à condition toutefois que l'on prenne en compte, dans le cas des interstitiels I les interactions I-I, le nombre de liaisons métal-I restant constant quand la nature des sites interstitiels ne change pas.

Le réseau métallique d'accueil constitué des atomes A définit un réseau I de N_I sites interstitiels I avec N_V lacunes V et N_C atomes interstitiels C. On obtient l'entropie de configuration $N_I.kT.(Y_C.\ln Y_C+(1-Y_C).\ln(1-Y_C))$ en permutant entre eux les N_V lacunes et les N_C atomes du réseau I.

L'enthalpie libre d'excès G s'écrit :

$$G=N_I.kT(Y_C.\ln Y_C+(1-Y_C).\ln(1-Y_C))+\frac{1}{2}N_I.Z_{II}(Y_C.U_{CC}+(1-Y_C).U_{VV}+Y_C.(1-Y_C).2\omega_{CV}) \\ +\{\text{termes vibratoires, électroniques et magnétiques}\}.$$

Cette expression est directement transposée de celle qui donne G pour une solution de substitution A-B (réf.I.1.1).

$$\omega_{CV} = U_{CV} - \frac{1}{2}(U_{CC} + U_{VV})$$

U_{CV} , U_{CC} , U_{VV} énergies d'interactions C-V, C-C et V-V

ZII coordinence du réseau interstitiel (chaque site I a ZII sites I premiers voisins)

$YC = NC/NI$.

Si on fait abstraction du terme {...}, les extremas de G par rapport à la variable YC sont donnés par l'équation suivante :

$$\frac{1}{2}ZII(\omega_{CV}(1-2YC)+(U_{CC}-U_{VV})) + kT.\ln \frac{YC}{1-YC} = 0$$

En outre, la relation $\frac{2\omega_{CV}}{kT} = \frac{1}{YC.(1-YC)}$ précise la courbe spinodale correspondant à la condition $\frac{d^2G}{dYC^2} = 0$. Lorsque ω_{CV} est positif, cette courbe présente deux points d'inflexion et la condition d'une éventuelle démixion est alors $U_{CV} > \frac{1}{2}(U_{CC}+U_{VV})$ ou plus simplement $U_{CV} > \frac{1}{2}U_{CC}$ car on considère généralement que U_{VV} est égal à zéro.

Les diverses contributions à G' apparaissent sur la figure I.1.1 dans le cas $\omega_{CV} > 0$, avec $G' = G/(NI.ZII.kT)$.

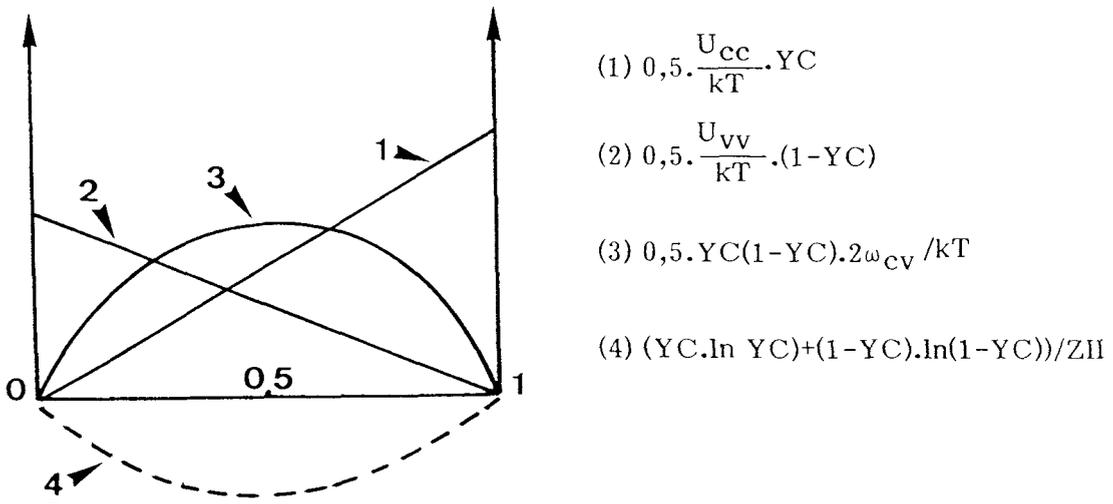


Figure I.1.1

Représentation des diverses contributions à l'enthalpie libre d'excès dans l'approximation d'ordre zéro.

Calcul du potentiel chimique μ_c du soluté interstitiel

On a par définition :

$$\mu_c = \frac{\partial (G/Nl)}{\partial YC} = kT \cdot \ln \frac{YC}{1-YC} - 2ZII \cdot YC \cdot \omega_{cv} + ZII \cdot U_{cv}$$

Dans un état infiniment dilué μ_c se réduit au terme $ZII \cdot U_{cv}$.

I.2. MODELE QUASI-CHIMIQUE (APPROXIMATION D'ORDRE 1)

On s'intéresse essentiellement aux nombres NCC, NCV, NVV des paires C-C, C-V et V-V, privilégiant ainsi les interactions entre interstitiels par rapport aux interactions A-C métal interstitiel.

$$Q = g \cdot \exp\{-NCC \cdot U_{cc}/kT - NCV \cdot U_{cv}/kT - NVV \cdot U_{vv}/kT\}$$

L'évaluation du terme g est obtenue avec le coefficient multiplicatif introduit par Guggenheim (réf.I.2.1) :

$$g = \frac{(NC+NV)!}{NC!NV!} + NCC^*! NVV^*! \left(\frac{1}{2} \cdot NCV^*!\right)^2 / NCC! / NVV! / \left(\frac{1}{2} \cdot NCV^*!\right)^2$$

Les nombres de paires vérifient les relations suivantes :

$$NVV = \frac{1}{2} ZII \cdot NV - \frac{1}{2} NCV, \quad NCC = \frac{1}{2} ZII \cdot NC - \frac{1}{2} NCV$$

Le symbole * caractérise une distribution au hasard.

Pour obtenir le terme maximum, on écrit :

$$\begin{aligned} - \frac{\partial \ln g}{\partial NCC} &= \frac{\partial \ln NCC!}{\partial NCC} + \frac{\partial \ln NVV!}{\partial NCC} + 2 \frac{\partial \ln \frac{1}{2} NCV!}{\partial NCC} \\ &= \ln NCC + \ln \left\{ \frac{1}{2} ZII \cdot (NV - NC) \right\} + NCC - 2 \ln \left\{ \frac{1}{2} (ZII \cdot NC - 2NCC) \right\} \\ &= \ln NCC + \ln NVV - 2 \ln NCV \\ &= \ln \left\{ \left(\frac{1}{2} NCV \right)^2 / NCC / NVV \right\} \end{aligned}$$

D'où :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q}{\partial NCC} &= \frac{\partial \ln g}{\partial NCC} - \frac{U_{CC}}{kT} - \frac{\partial}{\partial NCC} \left(\frac{NCV \cdot U_{CV}}{kT} \right) - \frac{\partial}{\partial NCC} \left(\frac{NVV \cdot U_{VV}}{kT} \right) \\ &= \frac{\partial \ln g}{\partial NCC} - \frac{U_{CC}}{kT} - \frac{U_{VV}}{kT} + 2 \frac{U_{CV}}{kT} \end{aligned}$$

L'extremum de Q est obtenu pour $\frac{\partial \ln Q}{\partial NCC} = 0$, c.a.d. :

$$\ln \left\{ \frac{1}{2} \frac{NCV^2}{NCC \cdot NVV} \right\} = \frac{U_{CC} + U_{VV} - 2U_{CV}}{kT}$$

Cette égalité est caractéristique de l'équilibre quasi-chimique entre les paires : $CC + VV \rightleftharpoons CV + VC$.

En exprimant NCC et NVV en fonction de NCV, nous obtenons l'équation du second degré en NCV suivante :

$$\underline{NCV^2 \cdot \lambda - NCV \cdot ZII \cdot NI + ZII^2 \cdot NC \cdot NV = 0}$$

où l'on a posé :

$$\lambda = 1 - \exp(2 \omega_{CV}/kT)$$

et

$$\omega_{CV} = U_{CV} - \frac{1}{2} (U_{CC} + U_{VV})$$

On obtient alors :

$$NCV = \frac{ZII \cdot NI}{2 \lambda} \left\{ 1 - (1 - 4 \cdot YC \cdot YV \cdot \lambda)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

avec $YC = NC/NI$ et $YV = NV/NI$

Le tableau ci-dessous donne la correspondance entre le formalisme ci-dessus et celui proposé par Mc Lellan en référence I.2.2.

	NI	ZII	ZII.NI/2λ	NCV	U _{cc}	NCC
Réf. I.5	β(NU+NV)=M	Z1	M.Z1/2σ	Z1.λ ₁	ε _{ii}	$\frac{Z1}{2}(N_i - \lambda_1)$

Un tel modèle est applicable en particulier à l'austénite fer azote mais pas à la solution hexagonale ϵ Fe-N comme nous le vérifierons à la fin de ce chapitre.

Calcul de la fonction de Gibbs pour le modèle quasi-chimique

L'enthalpie d'excès due aux interstitiels est $NCV.U_{CV} + NVV.U_{VV} + NCC.U_{CC}$. Par ailleurs, on a :

$$\begin{aligned} \ln g = & - NC \cdot \ln\left(\frac{NC}{NC+NV}\right) - NV \cdot \ln\left(\frac{NV}{NC+NV}\right) + NCC^* \cdot \ln(NCC^*) - NCC^* \\ & + NVV^* \cdot \ln(NVV^*) - NVV^* + 2 \cdot \left\{ \frac{1}{2} NCV^* \cdot \ln\left(\frac{1}{2} NCV^*\right) - \frac{1}{2} NCV^* \right\} \\ & - NCC \cdot \ln NCC + NCC - NVV \cdot \ln NVV + NVV + 2 \cdot \left\{ \frac{1}{2} NCV \cdot \ln\left(\frac{1}{2} NCV\right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \cdot NCV \right\} \end{aligned}$$

De plus, $NCV^* = ZII \cdot NC \cdot NV / NI$, $NCC^* = ZII \cdot NC / 2 - NCV^* / 2$ et $NVV^* = ZII \cdot NV / 2 - NCV^* / 2$

$$\begin{aligned} \ln g = & (-NI \cdot YC \cdot \ln YC - NI \cdot YV \cdot \ln YV) + NCC^* \cdot \ln NCC^* + NVV^* \cdot \ln NVV^* \\ & + NCV^* \cdot \ln \frac{1}{2} NCV^* - NCC \cdot \ln NCC - NVV \cdot \ln NVV - NCV \cdot \ln \frac{1}{2} NCV \end{aligned}$$

On peut remarquer que cette expression se réduit au terme entre parenthèses correspondant à l'approximation d'ordre zéro lorsque $\omega_{CV} = 0$, puisque cette dernière condition entraîne alors :

$$NCC = NCC^*, \quad NCV = NCV^* \quad \text{et} \quad NVV = NVV^*$$

Dans le cas général où $\omega_{CV} \neq 0$ et en tenant compte des relations entre paires $NCC = ZII \cdot NI \cdot YC / 2 - NCV / 2$ et $NVV = ZII \cdot NI \cdot YV / 2 - NCV / 2$, on déduit :

$$\begin{aligned} \ln g = & -NI \cdot YC \cdot \ln YC - NI \cdot YV \cdot \ln YV + NCC^* \cdot \ln NCC^* + NVV^* \cdot \ln NVV^* \\ & + NCV^* \cdot \ln \frac{1}{2} NCV^* - NCC \cdot \ln NCC - NVV \cdot \ln NVV - NCV \cdot \ln \frac{1}{2} NCV \end{aligned}$$

où NCV est fourni par l'équation du second degré soulignée plus haut.

L'enthalpie libre pour un seul atome interstitiel s'exprime alors sous la forme :

$$G' = -kT \cdot \ln g/N_I + (N_{CV}/N_I) \cdot U_{CV} + (N_{CC}/N_I) \cdot U_{CC} + (N_{VV}/N_I) \cdot U_{VV}$$

On peut achever la résolution du problème numériquement. Un exemple de tracé de G' en fonction de la concentration YC est donné sur la figure I.2.1, en choisissant $ZII = 12$, $U_{CV} = U_{VV} = 0$ et en faisant varier le terme de paire U_{CC}/kT de 0,2 à 1,2 par pas de 0,2.

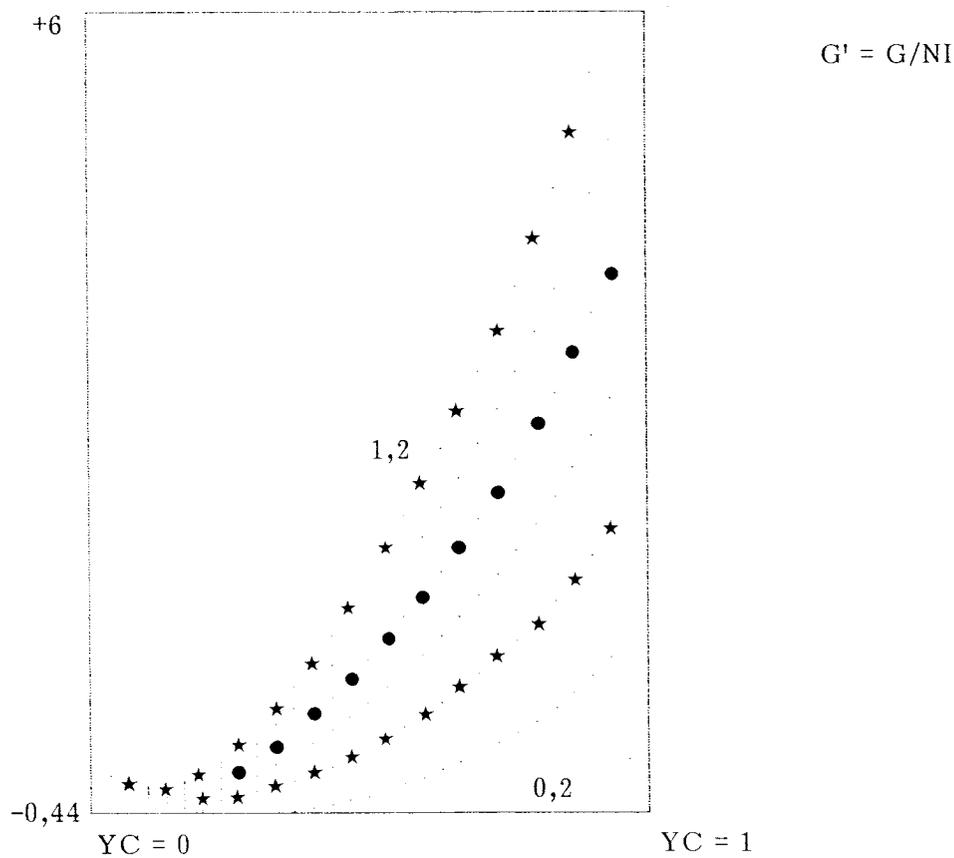


Figure I.2.1
Représentation de la fonction d'excès G'/kT rapportée à un atome interstitiel et dans le modèle quasi-chimique

Extension du modèle quasi-chimique pour une solution solide ternaire avec deux types d'atomes substitutionnels A(solvant), B(soluté) et un seul type d'atome interstitiel C

La généralisation de la méthode précédente (réf.I.2.2) conduit à la même expression de NCV et à une relation qui permet de préciser le nombre NCB de paires interstitiel C - soluté B en fonction de la quantité $\delta = \exp(UAC-UBC)$, pour un réseau dans lequel le nombre de sites interstitiels est égal à NA+NB.

$$NCB = \frac{ZIA.(NA+NB)}{2(\delta-1)} \cdot \left\{ (1+(YB+YI)(\delta-1)) - \left((1+(YB+YI)(\delta-1))^2 - 4YB.YI \delta.(\delta-1) \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

avec $YA = NA/(NA+NB)$, $YB = NB/(NA+NB)$ et $YI = NC/(NA+NB)$

Inversement, on peut estimer δ comme suit :

$$\delta = \frac{\theta^2 - 2\theta(YB+YI) + 2\theta}{\theta^2 - 2\theta(YB+YI) + 4YB.YI}, \quad \theta = \frac{2NCB}{ZIA.(NA+NB)}$$

si l'on connaît NCB.

Quand il n'y a pas de différence entre les interactions C-B et C-A, δ est égal à 1 et donc $\theta = 2YB.YI$ d'où $NCB = (YI(NA+NB).ZIA).YB$.

NCB est le nombre total de liaisons C-métal B établies en partant des interstitiels.

Deux inconvénients du modèle quasi-chimique doivent être soulignés :

- L'interaction métal-interstitiel n'est pas explicitée
- la limitation de la contribution énergétique aux paires entraîne une additivité de ces interactions et une variation linéaire de l'énergie avec les nombres de paires.

1.3. MODELE D'ATOME ENTOURE OU CENTRAL

Les défauts des modèles précédemment examinés ont conduit deux équipes travaillant indépendamment (réf.1.3.1 et 1.3.2) à proposer un modèle de solution solide qualifié de modèle d'atome central ou modèle d'atome entouré dans lequel chaque environnement est défini par le nombre des atomes solutés premiers voisins.

1.3.1. DERIVATION DU MODELE

Nous suivons le formalisme proposé en référence 1.3.2. La probabilité pour qu'un atome A du réseau métallique de N_A atomes soit entouré de i atomes interstitiels C est notée $(PA)_iC$. De même, $(PC)_iC$ et $(PV)_iC$ sont les probabilités pour qu'un atome interstitiel C ou une lacune V du réseau des N_I sites interstitiels soient entourés de i atomes C. Les coordinences sont d'une part Z_{AA} , Z_{AI} (nombres de premiers voisins A et I d'un atome A, I désignant un site interstitiel), d'autre part Z_{II} et Z_{IA} (nombres de premiers voisins I et A d'un site I). Elles vérifient la relation $N_A.Z_{AI} = N_I.Z_{IA}$.

Le décompte des divers types de liaisons conduit aux deux contraintes suivantes :

$$(1) \quad N_A \cdot \sum_{i=0}^{Z_{AI}} i \cdot (PA)_iC = N_C \cdot Z_{IA}$$

$$(2) \quad N_C \cdot \sum_{i=0}^{Z_{II}} i \cdot (PC)_iC + N_V \cdot \sum_{i=0}^{Z_{II}} i \cdot (PV)_iC = N_C \cdot Z_{II}$$

En introduisant les fonctions de partition individuelles, la fonction de partition du système s'écrit :

$$Q = g \cdot (q_A)^{N_A} \cdot (q_C)^{N_C} \exp(-E/kT)$$

où E désigne la contribution des énergies $U_{A)_iC}$ et $U_{C)_iC}$ des atomes A et C entourés de i interstitiels.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{ZAI} NA \cdot (PA)_{iC} \cdot (UA)_{iC} + \frac{1}{2} \sum_{i=0}^{ZII} NC \cdot (PC)_{iC} \cdot (UC)_{iC}$$

$q_A)_{iC}$ et $q_C)_{iC}$ sont les fonctions de partition individuelles des atomes centraux A et C et les valeurs q_A et q_C sont fournies par les expressions suivantes :

$$\ln q_A = \sum_{i=0}^{ZAI} NA \cdot (PA)_{iC} \cdot \ln(q_A)_{iC}$$

$$\ln q_C = \sum_{i=0}^{ZII} NC \cdot (PC)_{iC} \cdot \ln(q_C)_{iC}$$

Le terme de dégénérescence g est obtenu par permutation de tous les entourages géométriquement distincts de A, C et V :

$$g = \frac{NI!}{NC!NV!} \cdot \prod_i \left\{ \frac{(NA \cdot YC^i \cdot YV^{ZAI-i})!}{(NA \cdot (PA)_{iC}) / C_i!} \right\}^{C_i} \cdot \prod_i \left\{ \frac{(NC \cdot YC^i \cdot YV^{ZII-i})!}{(NC \cdot (PC)_{iC}) / C_i!} \right\}^{C_i}$$

$$\cdot \prod_i \left\{ \frac{(NV \cdot YC^i \cdot YV^{ZII-i})!}{(NV \cdot (PV)_{iC}) / C_i!} \right\}^{C_i}$$

avec $YC = NC/NI$, $YV = NV/NI$, $C_i = C_i^{ZAI} = \frac{(ZAI)!}{i!(ZAI-i)!}$ $C_i' = C_i^{ZII}$.

Dans le cas d'une répartition parfaitement aléatoire, g est égal à $NI!/NC!/NV!$.

Si la distribution est quelconque, la technique des multiplicateurs de Lagrange jointe au principe du terme maximum permet de déterminer les probabilités $(PC)_{iC}$ et $(PA)_{iC}$ par la recherche de l'extremum de la fonction de partition.

On a :

$$\frac{\partial \ln g}{\partial (PA)_{iC}} = - C_i \frac{\partial}{\partial (PA)_{iC}} \left\{ \ln (NA \cdot (PA)_{iC} / C_i!) \right\}$$

$$= - C_i \frac{\partial}{\partial (PA)_{iC}} \left\{ NA \cdot \frac{(PA)_{iC}}{C_i} \cdot \ln \left(\frac{NA \cdot (PA)_{iC}}{C_i} \right) - NA \cdot \frac{(PA)_{iC}}{C_i} \right\}$$

en appliquant la formule de Stirling

$$= - N_A \cdot \ln(N_A \cdot P_A)_{iC} / C_i$$

on trouve de même :

$$\frac{\partial \ln g}{\partial (P_C)_{iC}} = - N_C \cdot \ln(N_C \cdot P_C)_{iC} / C_i$$

$$\frac{\partial \ln g}{\partial (P_V)_{iC}} = - N_V \cdot \ln(N_V \cdot P_V)_{iC} / C_i$$

Par ailleurs :

$$\begin{aligned} \ln \{ q_A^{N_A} \cdot q_C^{N_C} \cdot \exp(-E/kT) \} &= \sum_{i=0}^{Z_{AI}} N_A \cdot P_A)_{iC} \cdot \ln(q_A)_{iC} - \frac{1}{2} N_A \cdot P_A)_{iC} \cdot U_A)_{iC} / kT \\ &+ \sum_{i=0}^{Z_{II}} N_C \cdot P_C)_{iC} \cdot \ln(q_C)_{iC} - \frac{1}{2} N_C \cdot P_C)_{iC} \cdot U_C)_{iC} / kT = \sum_{i=0}^{Z_{AI}} -N_A \cdot P_A)_{iC} \cdot \phi_A)_{iC} \\ &+ \sum_{i=0}^{Z_{II}} -N_C \cdot P_C)_{iC} \cdot \phi_C)_{iC} \end{aligned}$$

où $\phi_A)_{iC}$ et $\phi_C)_{iC}$ sont définies comme suit :

$$\phi_A)_{iC} = U_A)_{iC} / 2kT - \ln(q_A)_{iC}$$

$$\phi_C)_{iC} = U_C)_{iC} / 2kT - \ln(q_C)_{iC}$$

Puisque l'approximation faite doit conduire au terme maximum, on obtient :

$$- \frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial (P_A)_{iC}} = N_A \cdot \ln(N_A \cdot P_A)_{iC} / C_i + N_A \cdot \phi_A)_{iC}$$

$$- \frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial (P_C)_{iC}} = N_C \cdot \ln(N_C \cdot P_C)_{iC} / C_i + N_C \cdot \phi_C)_{iC}$$

$$- \frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial (P_V)_{iC}} = N_V \cdot \ln(N_V \cdot P_V)_{iC} / C_i$$

En tenant compte des contraintes (1) et (2) avec des multiplicateurs λ_1 et λ_2 , on a alors :

$$NA \cdot \ln(NA \cdot PA)_{iC} / C_i + NA \cdot \phi A)_{iC} - \lambda_1 \cdot i \cdot NA = 0$$

$$NC \cdot \ln(NC \cdot PC)_{iC} / C'_i + NC \cdot \phi C)_{iC} - \lambda_2 \cdot i \cdot NC = 0$$

$$NV \cdot \ln(NV \cdot PV)_{iC} / C''_i - \lambda_2 \cdot NV \cdot i = 0$$

d'où les expressions (3), (4) et (5) donnant les probabilités après la normalisation correspondent aux conditions $\sum PA)_{iC} = \sum PC)_{iC} = \sum PV)_{iC} = 1$

$$(3) \quad PA)_{iC} = C_i \cdot YC^i \cdot YV^{ZAI-i} \cdot \exp(i\lambda_1 - \phi A)_{iC}) / (\Sigma \dots)$$

$$(4) \quad PC)_{iC} = C'_i \cdot YC^i \cdot YV^{ZII-i} \cdot \exp(i\lambda_2 - \phi C)_{iC}) / (\Sigma' \dots)$$

$$(5) \quad PV)_{iC} = C''_i \cdot YC^i \cdot YV^{ZII-i} \cdot \exp(i\lambda_2) / (\Sigma'')$$

($\Sigma \dots$), ($\Sigma' \dots$) et ($\Sigma'' \dots$) désignent les sommes des numérateurs des expressions (3), (4) et (5).

Les inconnues $\exp(\lambda_1)$ et $\exp(\lambda_2)$ sont solutions de deux équations polynomiales de degrés ZAI et ZII obtenues par remplacement de (3) dans (1) et par ailleurs de (4) et (5) dans (2). Dans le cas général, la résolution doit être effectuée numériquement. Connaissant λ_1 , λ_2 on peut déterminer les probabilités (équations (3), (4) et (5)) et éventuellement la fonction G à partir de la formule suivante :

$$G/(kT \cdot NI) = YC \cdot \ln YC + YV \cdot \ln YV + \frac{NA}{NI} \sum_{i=0}^{ZAI} \{ PA)_{iC} \cdot \ln(NA \cdot PA)_{iC} / C_i + C_i \cdot YC^i \cdot YV^{ZAI-i} \cdot \ln(NA \cdot YC^i \cdot YV^{ZAI-i}) \} + YC \cdot \sum_{i=0}^{ZII} \{ \text{expression identique avec } PC)_{iC}, ZII \text{ et } C'_i \} + YV \cdot \sum_{i=0}^{ZII} \{ \text{expression identique avec } PV)_{iC} + \frac{NA}{NI} \sum_{i=0}^{ZAI} PA)_{iC} \cdot \phi A)_{iC} + YC \cdot \sum_{i=0}^{ZII} PC)_{iC} \cdot \phi C)_{iC}$$

1.3.2. CAS PARTICULIER DU MODELE LINEAIRE

On suppose dans ce modèle que l'on a les relations :

$$\phi A) iC = \phi A) 0C + i. \delta \phi A) 1C$$

$$\phi C) iC = \phi C) 0C + i. \delta \phi C) 1C$$

Les équations (1) et (3) conduisent à :

$$\begin{aligned} & NA. \sum_{i=0}^{ZAI} i. C_i. YC^i. YV^{ZAI-i}. \exp(i \lambda_1 - \phi A) 0C - i. \delta \phi A) 1C \\ &= ZIA. NC. \sum_{i=0}^{ZAI} C_i. YC^i. YV^{ZAI-i}. \exp(i \lambda_1 - \phi A) 0C - i \delta \phi A) 1C \end{aligned}$$

En tenant compte de la formule du binôme et de sa dérivée :

$$\sum C_Z^i. y^i. x^{Z-i} = (x+y)^Z$$

et

$$\sum i. C_Z^i. y^i. x^{Z-i} = y.z.(x+y)^{Z-1}, \text{ on obtient alors :}$$

$$NA.ZAI/NC.ZIA = (YV/YC). \exp(\delta \phi A) 1C - \lambda_1) + 1$$

puis
$$\exp.(\delta \phi A) 1C - \lambda_1) = \frac{NA.ZAI - NC.ZIA}{NC.ZIA} \cdot \frac{YC}{YV}$$

et enfin
$$\lambda_1 = \delta \phi A) 1C \text{ compte tenu de l'égalité } NA.ZAI = NI.ZIA.$$

L'équation (3) se réduit à :

$$PA) iC = \frac{C_i. YC^i. YV^{ZAI-i}}{(\sum \dots)}$$

c.a.d. à la distribution binômiale et ceci quels que soient les termes $\phi C) iC$.

Pour obtenir λ_2 on utilise les équations (1), (4) et (5) :

$$\frac{NC}{1+(YV/YC). \exp(\delta \phi C) 1C - \lambda_2)} + \frac{NV}{1+(YV/YC). \exp(-\lambda_2)} - NC = 0$$

$$\exp(-2\lambda_2) + \exp(\lambda_2) \cdot (YC/YV - 1) - (YC/YV) \cdot \exp(-\delta\phi C) 1C = 0$$

d'où
$$\lambda_2 = -\ln \frac{1}{2} \left\{ \left((1 - YC/YV)^2 + 4(YC/YV) \cdot \exp(-\delta\phi C) 1C \right)^{\frac{1}{2}} + (1 - YC/YV) \right\} \quad (6)$$

On peut également calculer le nombre NCC de paires interstitiel - interstitiel en vue d'une comparaison avec les résultats du modèle quasi-chimique :

On reporte (4) et (5) dans l'équation de bilan de paires suivante :

$$ZII \cdot NC = NVC + 2NCC$$

Il vient alors :

$$\begin{aligned} 2NCC &= NC \cdot (\sum_i C_i^i \cdot YC^i \cdot YV^{ZII-1} \cdot \exp(i\lambda_2 - \phi C) iC) / (\dots) \\ &= \frac{NCC \cdot ZII \cdot YC \cdot \exp(\lambda_2 - \delta\phi C) 1C \cdot (YC \cdot \exp(\lambda_2 - \delta\phi C) 1C + YV)^{ZII-1}}{(YC \cdot \exp(\lambda_2 - \delta\phi C) 1C + YV)^{ZII}} \\ NCC &= \frac{NC \cdot ZII / 2}{1 + (NV/NC) \cdot \exp(\delta\phi C) 1C - \lambda_2} \quad (7) \end{aligned}$$

I.3.3. EXEMPLE DU RESEAU PLAN CARRE LINEAIRE

Nous avons remarqué précédemment que dans le cas des hypothèses linéaires, $PA) iC$ ne dépend pas des quantités $\phi C) iC$. Ceci pourrait conduire à des erreurs d'appréciation des probabilités des divers environnements si on ne tenait pas compte des interactions C-C dans les termes $\phi A) iC$.

La figure I.3.1 représente un réseau du type plan et carré pour lequel on a :

$$ZAA = ZAI = ZIA = ZII = 4 \quad \text{et} \quad NA = NI$$

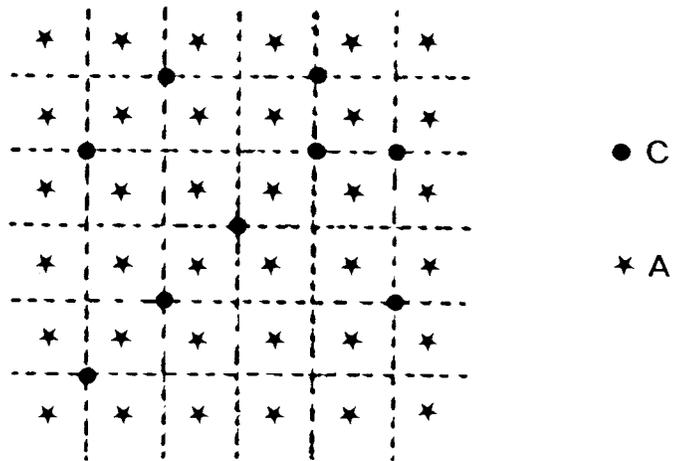


Figure I.3.1.
Réseau plan carré

Si on choisit la concentration élevée de 50 atomes interstitiels pour 100 atomes métalliques et si l'on retient les hypothèses du modèle linéaire, la relation (6) permet de calculer λ_2 :

$$\lambda_2 = (\delta\phi C)1C/2$$

En reportant cette expression dans (4), on obtient alors :

$$PC)1C = C'_i \cdot YC^i \cdot YV^{ZII-i} \cdot \exp(-i\delta\phi C)1C/2) / (\Sigma' \dots)$$

Si on choisit une interaction suffisamment répulsive, on peut rendre très faible le nombre des paires C-C. Ainsi, avec $\delta\phi C)1C = +8$, on aura $PC)0C = 0,94$, $PC)1C = 0,06$ et $PC)2C, PC)3C, PC)4C \approx 0$ et le calcul du nombre NCC des paires C-C effectué à l'aide de la relation (7) conduira à seulement trois paires C-C pour 100 atomes de fer.

Les probabilités $PA)iC$ obéissant par ailleurs à la loi binômiale, on aura par exemple pour l'environnement à trois interstitiels voisins $PA)3C = 0,25$. Chaque entourage $A)3C$ impliquant deux liaisons C-C, même en tenant compte des paires C-C communes à deux entourages voisins d'atomes A, on obtiendrait un nombre NCC de paires considérablement plus élevé que celui calculé à l'aide de la relation (7).

Effectuons maintenant le calcul des probabilités $\phi_{A)1C}$ et du nombre de paires NCC dans deux modèles dont l'un (modèle 1) ne tient pas compte des interactions C-C dans $\phi_{A)1C}$ et dont l'autre (modèle 2) assure cette prise en compte. La comparaison entre les deux modèles s'appuie sur la figure I.3.2 : dans le modèle 2, l'énergie de l'environnement $A)2C$ diffère suivant les positions contiguës (1), (2), (3), (4) notées $A)21C$ ou diagonales (5), (6) notées $A)22C$ de deux atomes interstitiels. On notera de plus que l'on a réduit dans cet exemple $\phi_{A)1C}$ au seul terme $U_{A)1C}/2kT$ (Le coefficient 1/2 qui apparaît dans la définition de $\phi_{A)1C}$ est dû à la transposition des modèles construits pour les solutions de substitution mais devrait être supprimé dans les solutions d'insertion (réf.I.3.3)).

On peut écrire, en conservant le terme maximum dans g :

$$\frac{\partial \ln g_{\max}}{\partial \phi_{A)1C}} = -4 \frac{\partial}{\partial \phi_{A)1C}} \left\{ \frac{NA \cdot \phi_{A)1C}}{4} \cdot \ln \left(\frac{NA \cdot \phi_{A)1C}}{4} \right) - \frac{NA \cdot \phi_{A)1C}}{4} \right\}$$

$$= NA \cdot \ln(NA \cdot \phi_{A)1C}/4)$$

et de même :

$$\frac{\partial \ln g_{\max}}{\partial \phi_{A)21C}} = -NA \cdot \ln(NA \cdot \phi_{A)21C}/4) \text{ etc...}$$

On a alors :

$$- \frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial \phi_{A)21C}} = NA \cdot \ln(NA \cdot \phi_{A)21C}/4) + NA \cdot \phi_{A)21C}$$

$$- \frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial \phi_{A)22C}} = NA \cdot \ln(NA \cdot \phi_{A)22C}/2) + NA \cdot \phi_{A)22C}$$

Avec la contrainte (1), il vient :

$$NA \cdot \ln(NA \cdot \phi_{A)21C}/4) + NA \cdot \phi_{A)21C} = 2\lambda_1 NA$$

d'où :

$$NA \cdot \phi_{A)21C}/4 = \exp(2\lambda_1 - \phi_{A)21C}) = \exp(2\lambda_1 - (2U_{AC} + U_{CC}))$$

$$NA \cdot \phi_{A)22C}/2 = \exp(2\lambda_1 - \phi_{A)22C}) = \exp(2\lambda_1 - 2U_{AC})$$

En posant $x = \exp(\lambda_1)$, $U_1 = \exp(-U_{AC})$ et $U_2 = \exp(-U_{CC})$ et en respectant la normalisation des probabilités, on obtient alors :

$$PA)0C = 1/(\Sigma \dots), \quad PA)1C = 4x.U_1/(\Sigma \dots), \quad PA)21C = 5(x.U_1)^2/(\Sigma \dots)$$

$$PA)22C = 2.(x.U_1)^2/(\Sigma \dots), \quad PA)3C = 4.(x.U_1)^3.U_2^2/(\Sigma \dots)$$

$$PA)4C = (x.U_1)^4.U_2^4/(\Sigma \dots)$$

avec : $(\Sigma \dots) = \Sigma PA)iC$

x est solution de l'équation $\sum_{i=0}^4 a_i.x^i = 0$

avec :

$$a_4 = (4-4.NC/NA).1.U_1^4.U_2^4$$

$$a_3 = (3-4.NC/NA).4.U_1^3.U_2^2$$

$$a_2 = (2-4.NC/NA).U_1^2.(4.U_2+2)$$

$$a_1 = (1-4.NC/NA).4.U_1$$

$$a_0 = (0-4.NC/NA).1$$

Dans le cas particulier $U_{CC} = 0$, on a :

$$\sum_{i=0}^4 a_i.x^i = \sum_{i=0}^4 i.C_4^i.U_1^i.x^i - 4.(NC/NA). \sum_{i=0}^4 C_4^i.U_1^i.x^i = 0$$

puis : $(U_1.x).4.(U_1.x+1)^3 - 4.(NC/NA).(U_1.x+1)^4 = 0$

et enfin $U_1.x = NC/NV$

ce qui montre que l'entourage des atomes A correspond au hasard.

On observera également que dans le cas général où U_{CC} est différent de zéro, les probabilités $PA)_{iC}$ ne dépendent pas de U_{AC} , a_i étant proportionnel à U_1^i .

Le calcul du nombre NCC a été effectué à l'aide de la relation :

$$NCC = (NA/2).(PA)_{21C} + 2.(PA)_{3C} + 4.(PA)_{4C}$$

en prenant diverses valeurs de $U_{CC}/2kT$. Le tableau I.3.1 donne N_{CC} pour les modèles 1 et 2.

NC	$U_{CC}/2kT$ →						modèle
	0	1	2	3	4		
20	8	3.83	1.56	0.59	0.22	2	
20	8	3.87	1.64	0.64	0.24	1	
33	21.8	12.56	5.58	2.08	0.75	2	
33	21.8	12.85	6.45	2.81	1.11	1	
50	50	37.06	23.18	11.67	4.98	2	
50	50	37.75	26.9	18.24	11.92	1	

Tableau I.3.1

Comparaison des nombres de paires NCC pour 100 atomes métalliques dans les modèles 1 et 2 pour les concentrations interstitielles $Y_C = 0,2$ 0,33 et 0,5

La comparaison des probabilités $PA)_{iC}$ peut être faite, elle, sur le tableau I.3.2. Les valeurs soulignées correspondent à une répartition binômiale et donc au modèle 1.

Modèle 1

Modèle 2

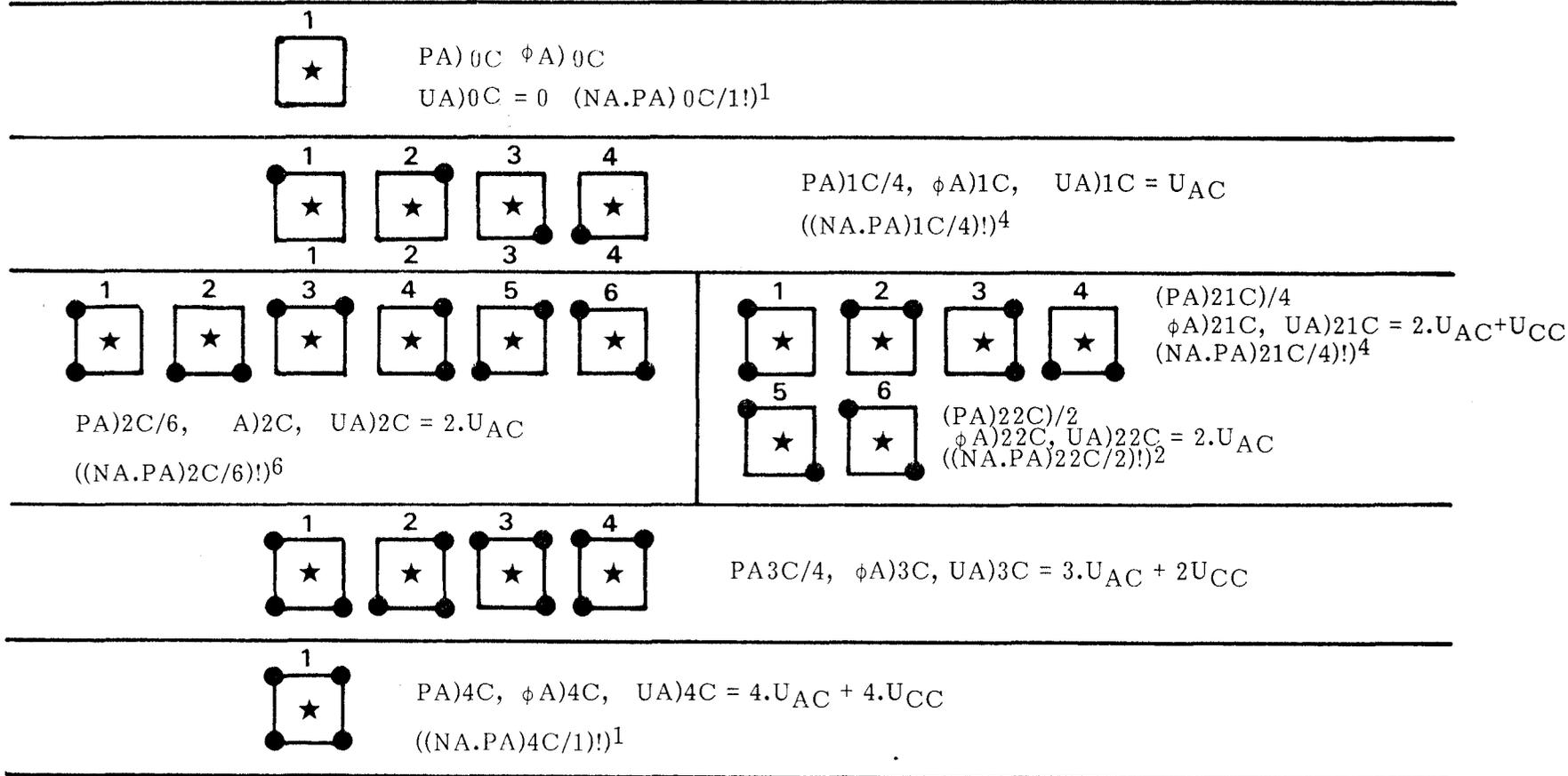


Figure I.3.2

Réseau carré plan linéaire : on a indiqué pour les entourages A)0C...A)4C la notation des probabilités PA)iC, des termes $\phi A)iC$ et UA)iC, ainsi que les facteurs apparaissant dans le terme g de configuration.

(atome A = ★; atome C = ●)



NC	PO	P1	P21	P2	P22	P3	P4	$U_{CC}/2kT$	Modèle
20	0.33	0.54	0.011		0.11	0	$6 \cdot 10^{-8}$	3	2
	0.36	0.49	0.06		0.08	0.007	$9 \cdot 10^{-5}$	1	2
	<u>0.41</u>	<u>0.41</u>		<u>0.15</u>		0.025	<u>$1.6 \cdot 10^{-3}$</u>		1
33	0.1	0.5	0.08		0.31	0.014	0	3	2
	0.13	0.46	0.15		0.2	0.05	$1.4 \cdot 10^{-3}$	1	2
	<u>0.2</u>	<u>0.4</u>		<u>0.3</u>		<u>0.096</u>	<u>0.012</u>		1
50	0.005	0.15	0.15		0.55	0.15	$5 \cdot 10^{-3}$	3	2
	0.02	0.22	0.22		0.30	0.22	0.02	1	2
	<u>0.0625</u>	<u>0.25</u>		<u>0.375</u>		<u>0.25</u>	<u>0.0625</u>		1

Tableau I.3.2

Comparaison des probabilités $PA)_{iC}$ pour le réseau plan carré linéaire dans les modèles 1 et 2. (NC atomes interstitiels pour 100 atomes de métal)

$P0 = PA)0C$, $P1 = PA)1C$, $P21 = PA)21C$, $P22 = PA)22C$, $P2 = PA)2C$,
 $P3 = PA)3C$, $P4 = PA)4C$

On peut observer sur le tableau I.3.2 des différences significatives lorsque la concentration en interstitiels et le terme $U_{CC}/2kT$, choisi ici répulsif, augmentent.

L'exemple simple que nous venons de traiter met ainsi en évidence la difficulté qu'il y a à séparer arbitrairement des interactions métal - interstitiel ou interstitiel - interstitiel intervenant simultanément dans l'entourage d'un même atome. En fait, pour bien représenter les diverses interactions, il est nécessaire de ne pas trop limiter la cellule constituée par les voisins de l'atome entouré considéré. On peut par exemple introduire le concept d'interstitiel "partagé" (réf.I.3.3).

La démarche la plus précise consisterait à utiliser la méthode des amas (clusters) en prenant successivement en compte les énergies de points, puis de paires, triplets etc...(réf.I.3.4). Le calcul a été mené complètement par exemple pour un réseau hexagonal plan (réf. I.3.5). Dans le cas de la solution interstitielle hexagonale, le cluster de base à utiliser serait celui de la figure I.4.2 conduisant à un développement analytique très lourd. Il peut alors s'avérer préférable de procéder à une simulation directe du type Monte-Carlo dont nous rappelons le principe dans le paragraphe I.4 ainsi qu'une application à la solution hexagonale ϵ Fe-N.

Soulignons enfin que si un modèle d'atome central ou entouré permet d'affiner la description des environnements, il exige par là même la donnée d'un plus grand nombre de paramètres qui ne sont pas forcément tous accessibles à l'expérimentateur.

I.4. METHODE DE MONTE-CARLO

Pour un système thermodynamique descriptible en un ensemble dénombrable d'états (configurations) $S_1, S_2 \dots S_j$, l'évolution du système vers l'état d'équilibre est constitué d'une chaîne de ces états. La chaîne est dite Markovienne si la probabilité P pour que le système à l'instant t soit dans l'état j ne dépend pas du temps mais seulement de l'état antérieur.

$$p_{ij} = P(S_i \rightarrow S_j) = P(S_t = S_j | S_{t-1} = S_i)$$

Un état est dit périodique lorsque la probabilité de retour à l'état i en n étapes est différente de zéro seulement lorsque n est un multiple d'un nombre appelé période.

On peut montrer (réf.I.4.1) que pour des chaînes finies d'états tous accessibles entre eux et apériodiques, on a :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P_{ij}^{(n)} = \Pi_j > 0 \text{ avec } \sum \Pi_j = 1 \text{ et } \Pi_j = \sum_i \Pi_i \cdot p_{ij}$$

où les nombres Π_j sont uniques.

Lorsqu'un système thermodynamique classique est en équilibre thermique avec le milieu environnant, il est dans un état S_i d'énergie $E(S_i)$. La densité de probabilité du point représentatif de S_i dans l'espace des configurations ainsi que le temps passé par le système dans cet état (hypothèse ergodique) sont proportionnelles à $\exp.(-\beta \cdot E(S_i))$ avec $\beta = 1/kT$. Il en résulte que la valeur observée $\langle f \rangle$ d'une grandeur f sera égale à :

$$\frac{\sum_i f(S_i) \exp.(-\beta \cdot E(S_i))}{\sum_i \exp.(-\beta \cdot E(S_i))}$$

et que :

$$\Pi_i = \frac{\exp.(-\beta \cdot E(S_i))}{\sum_i \exp.(-\beta \cdot E(S_i))}$$

METHODE DE METROPOLIS

L'objet de cette méthode est d'une part d'assurer l'unicité de la solution et d'autre part d'éviter le calcul du dénominateur des expressions précédentes.

Si on dispose d'un ensemble p_{ij} tel que :

$$p_{ij}^{\sim} > 0, \quad \sum p_{ij}^{\sim} = 1, \quad p_{ij}^{\sim} = p_{ji}^{\sim} \quad (\text{réversibilité microscopique})$$

alors en prenant :

$$p_{ij} = p_{ij}^{\sim} \cdot \Pi_j / \Pi_i \text{ si } \Pi_j / \Pi_i < 1$$

et

$$p_{ij} = p_{ij}^{\sim} \text{ si } \Pi_j / \Pi_i > 1$$

on peut montrer que $\Pi_j = \sum \Pi_i \cdot p_{ij}$, la chaîne de Markov ayant alors une distribution limite unique Π_j .

APPLICATION AUX SOLUTIONS SOLIDES INTERSTITIELLES

On doit répartir NC interstitiels sur le réseau des NI sites. Pour cela à partir d'une configuration d'origine du réseau I, on tire au hasard un site occupé, site source S, puis un site voisin inoccupé, site d'accueil A. On évalue alors les énergies du système dans la configuration source S (site S occupé, site A vacant) et dans la configuration d'accueil (site S vacant, site A occupé).

$$\Pi_S / \Pi_A = \exp.(-\beta(EA-ES))$$

si $EA-ES \leq 0$ on valide la configuration A

si $EA-ES > 0$ on valide la configuration A avec la probabilité $\exp.(-\beta(EA-ES))$.

Pour cela, on compare à un nombre aléatoire RND compris entre 0 et 1 le nombre $P = \exp.(-\beta(EA-ES)) / (1 - \exp.(-\beta(EA-ES)))$. Si P est supérieur à RND, on valide la configuration d'accueil.

EA et ES sont calculés à partir des données $U_A(i)C$ et $U_C(i)C$.

CAS DE LA SOLUTION HEXAGONALE ϵ Fe-N

On a représenté sur la figure I.4.1 la projection suivant l'axe c d'un cristal hexagonal de $6^3 = 216$ atomes de fer. L'indice k sert à repérer simultanément un plan horizontal de sites octaédriques I et un plan d'atomes de fers immédiatement supérieur (figure I.4.2).

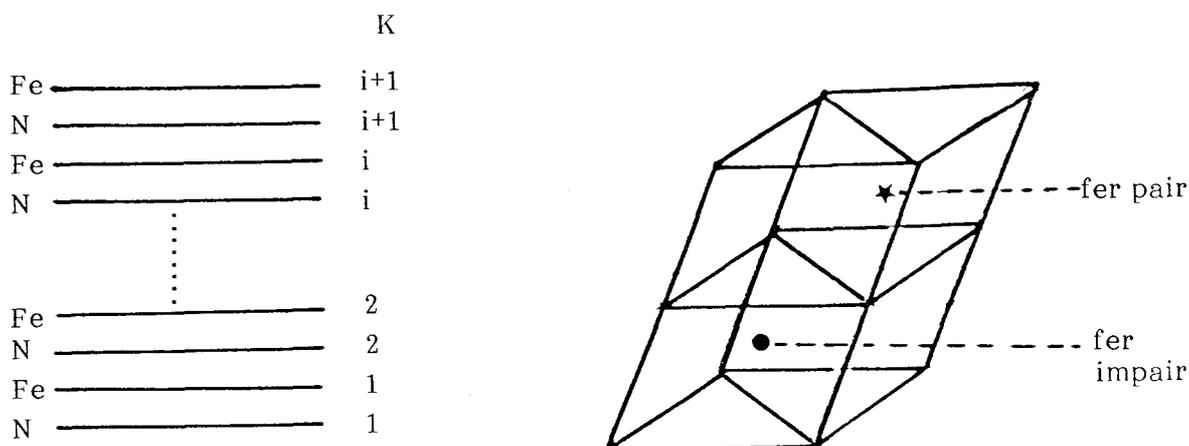


Figure I.4.2
 Alternance des plans de base interstitiels I et métalliques dans ϵ FeN

L'indexation des atomes de fer et des sites interstitiels dans un plan de base hexagonal est réalisée avec deux indices i et j conformément au schéma de la figure I.4.1 où apparaissent également les voisinages Fe - I, I - Fe et I - I.

Il est nécessaire d'appliquer des conditions aux limites périodiques. Ceci est réalisé en bouclant le cristal sur lui-même suivant i, j et k. La taille M du cristal de M^3 atomes de fer définissant M^3 sites octaédriques I doit être choisie de façon à établir un compromis entre une valeur trop faible qui donnerait une forte imprécision sur les calculs des voisinages de N des atomes de fer et une valeur trop grande qui allongerait de façon excessive le temps de calcul.

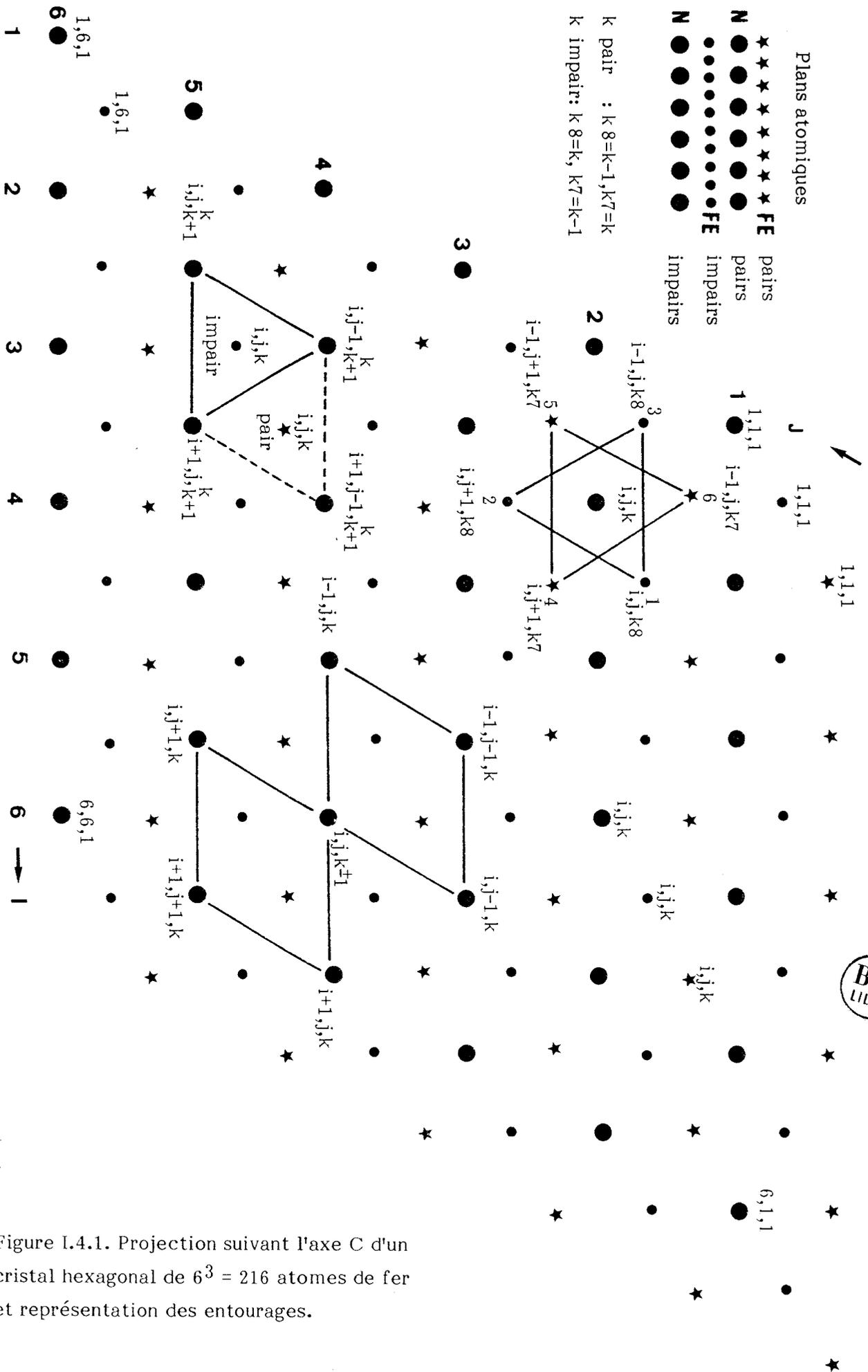


Figure I.4.1. Projection suivant l'axe C d'un cristal hexagonal de $6^3 = 216$ atomes de fer et représentation des entourages.

La simulation du hasard complet (interactions UA)_{iC} et UC)_{iC} nous permet de retrouver des environnements binômiaux avec une bonne précision dès que M est supérieur à 10. Nous avons généralement utilisé M = 12 ce qui correspond à un cristal de 1728 atomes de fer. Une discussion des limitations dues à la valeur de M est donnée en (référence I.4.2).

L'organigramme de la figure I.4.3 indique le déroulement typique d'une simulation visant à déterminer principalement le nombre des voisins N des atomes de fer, autrement dit les probabilités des environnements O^ε, I^ε, II^ε, III^ε (PFe)_{0N}, (PFe)_{1N}, (PFe)_{2N} et (PFe)_{3N} de la solution hexagonale ε Fe-N.

La convergence du processus de simulation est théoriquement assurée quand on applique le procédé de Metropolis. Il est cependant intéressant de vérifier que l'on obtient la même configuration d'arrivée avec plusieurs configurations de départ différentes. Ainsi avec ε FeN il est possible de partir, pour une concentration donnée, d'une distribution totalement désordonnée ou au contraire d'une distribution dérivant de l'ordre dans Fe₃N (en ajoutant ou supprimant au hasard le défaut ou l'excès d'atomes interstitiels).

La configuration d'équilibre est détectée par le contrôle périodique des voisinages après un nombre NS de sauts fixé à l'avance. Ainsi, quand on part d'une configuration initiale très éloignée de l'équilibre, l'écart sur la probabilité (PFe)_{iN} entre le saut j et le saut (j+1) est une fonction décroissante du temps, puis oscillante, l'écart de l'oscillation dépendant en particulier de la taille M du cristal.

Le programme peut également prendre en compte des interactions UAC ici UFe)_N; si on choisit un modèle linéaire d'interaction Fe-N, le terme UAC n'aura bien sûr aucune influence sur les distributions d'environnements puisqu'il y aura alors autant de liens Fe-N dans la configuration d'arrivée que dans celle de départ.

Le programme mis au point conduit également à la détermination des voisinages interstitiels des atomes N (PN)_{iN}, du nombre de paires verticales ou horizontales N-N, du facteur de structure dans la maille $a\sqrt{3},c$. Le motif de base dans cette maille est constitué par les 6 atomes de Fer et les 2 sites azote notés m sur la figure I.4.4.

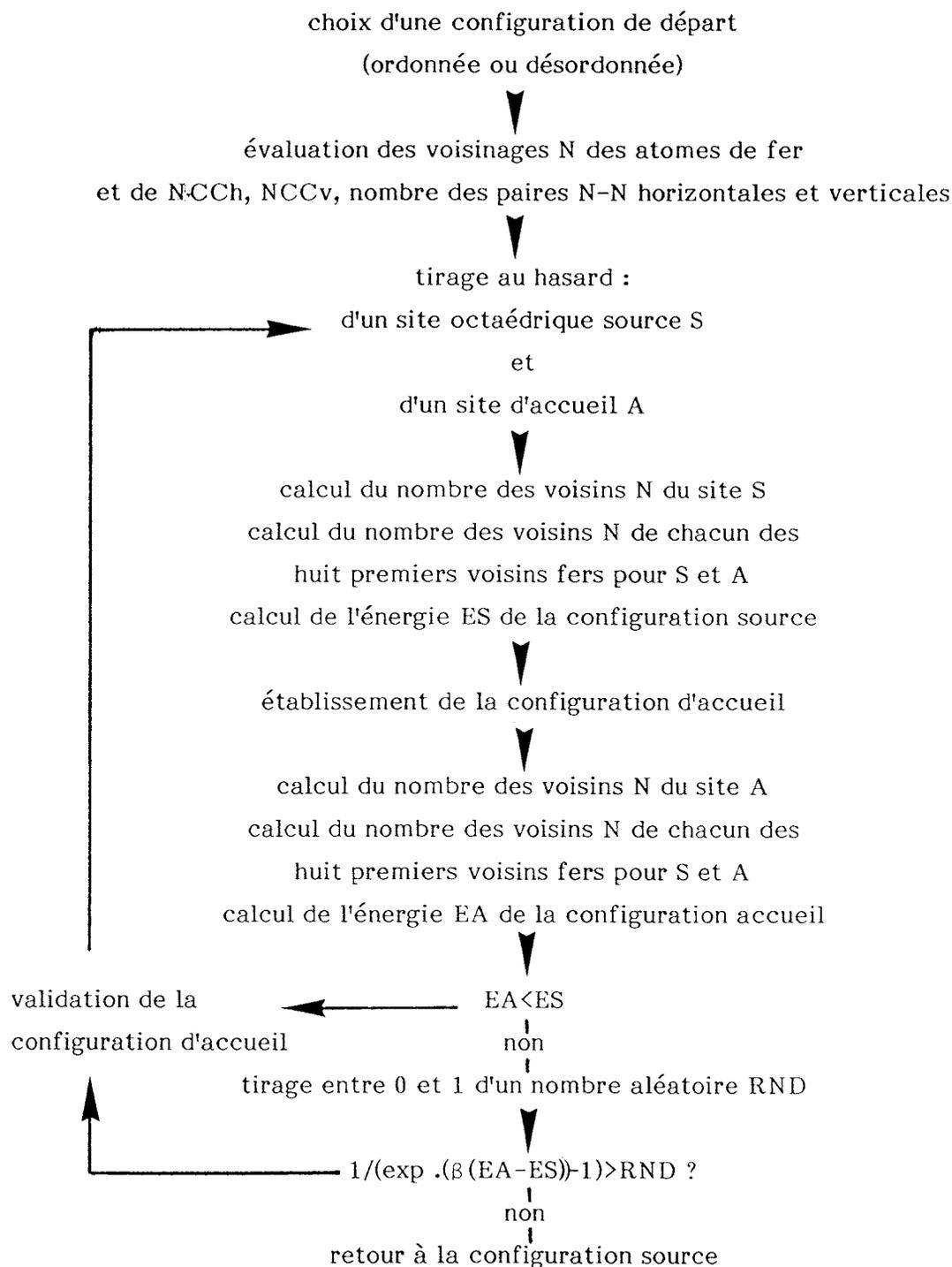


Figure I.4.3

Organigramme de simulation de la répartition des atomes interstitiels N
dans la solution hexagonale Fe-N ϵ
(Test de Metropolis)

h'k'l' indices de Miller

k i j indices repérant les atomes du cristal dans le réseau direct (figure I.3.1)

f_N et f_{Fe} facteurs de diffusion de l'azote et du fer (fonctions de l'angle de diffraction)

$H(k,i,j) = 1$ ou 0 suivant que le site interstitiel octaédrique est occupé ou non

$|F(h'k'l')|$ est calculé dans la maille de surstructure $a\sqrt{3},c$ associée aux axes X,Y,Z, avec les formules de changement de repère suivantes :

$X = \frac{1}{3}(x+y)$, $Y = \frac{1}{3}(2y-x)$, $Z=z$ (voir figure II.6.1) qui permettent de relier X, Y et Z à k, i, j, l'origine des repères choisie étant le site N $k=1, i=j, j=1$ (plan N $k=1 \quad Z=0$, plan Fe . $k=1 \quad Z = \frac{1}{2} \dots$)

coordonnées des sites octaédriques N : k, i, j = 1...M

$$x_N = (j-1) \quad y_N = (i-1)$$

$$X_N = \frac{1}{3}(i+j-2) \quad Y_N = \frac{1}{3}(2i-j-1) \quad Z_N = (k-1)c/2.$$

coordonnées des atomes de fer . (plans impairs) : i,j, = 1...M

$$k = 1...M/2$$

$$x_{\cdot} = (-\frac{1}{3} + j-1) \quad y_{\cdot} = (\frac{1}{3} + i-1) \quad Z_{\cdot} = (k - \frac{3}{4})$$

coordonnées des atomes de fer * (plans pairs) : i,j = 1...M

$$k = 1...M/2$$

$$x_* = (-\frac{2}{3} + j-1) \quad y_* = (\frac{2}{3} + i-1) \quad Z_* = (k - \frac{1}{4})$$

(Les coordonnées précédentes sont évidemment réduites, vecteur unitaire de module a suivant x et de module $a\sqrt{3}$ suivant X).

On a également indiqué sur la figure I.4.4 l'occupation des sites interstitiels dans la structure établie par K.H. JACK pour ϵFe_3N (cotes Z_N soulignées). Les valeurs numériques de $|F|$ présentées dans les pages suivantes sont calculées pour une anticathode de cobalt.

Le facteur de structure $F(h',k',l')$ est fourni par l'expression :

$$F(h',k',l') = (M^3/6) \left\{ \sum_{k,i,j} f_N \cdot H(k,i,j) \cdot \cos 2\pi(h' \cdot X_N + k' \cdot Y_N + l' \cdot Z_N) \right. \\ \left. + \sum_{k,i,j} f_{Fe} \cdot \cos 2\pi(h' \cdot X_{Fe} + k' \cdot Y_{Fe} + l' \cdot Z_{Fe}) + i \sum f_N \cdot H(k,i,j) \cdot \sin \dots + i \sum f_{Fe} \dots \right\}$$

($X_{Fe} = x^*$ ou x .)

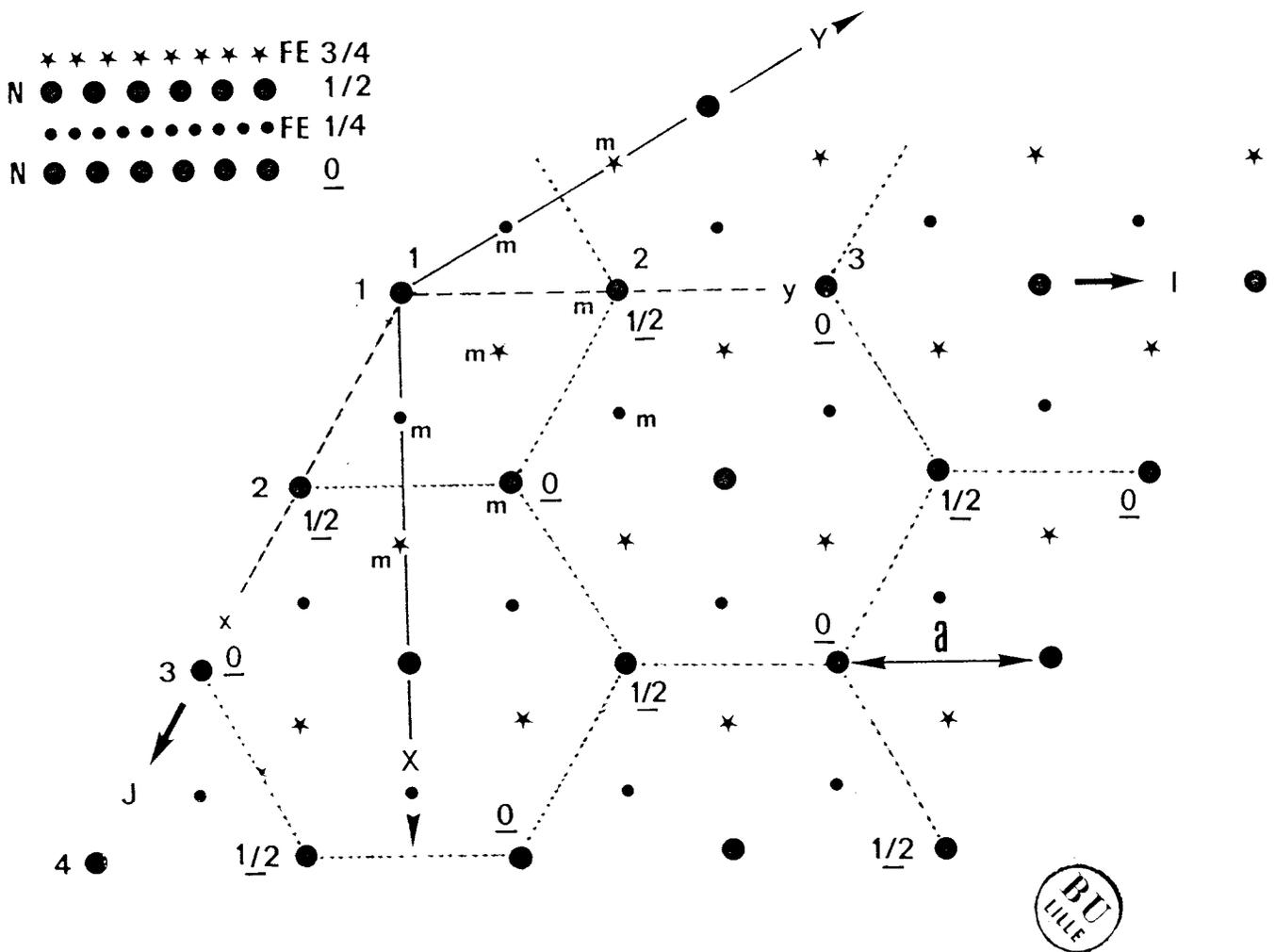
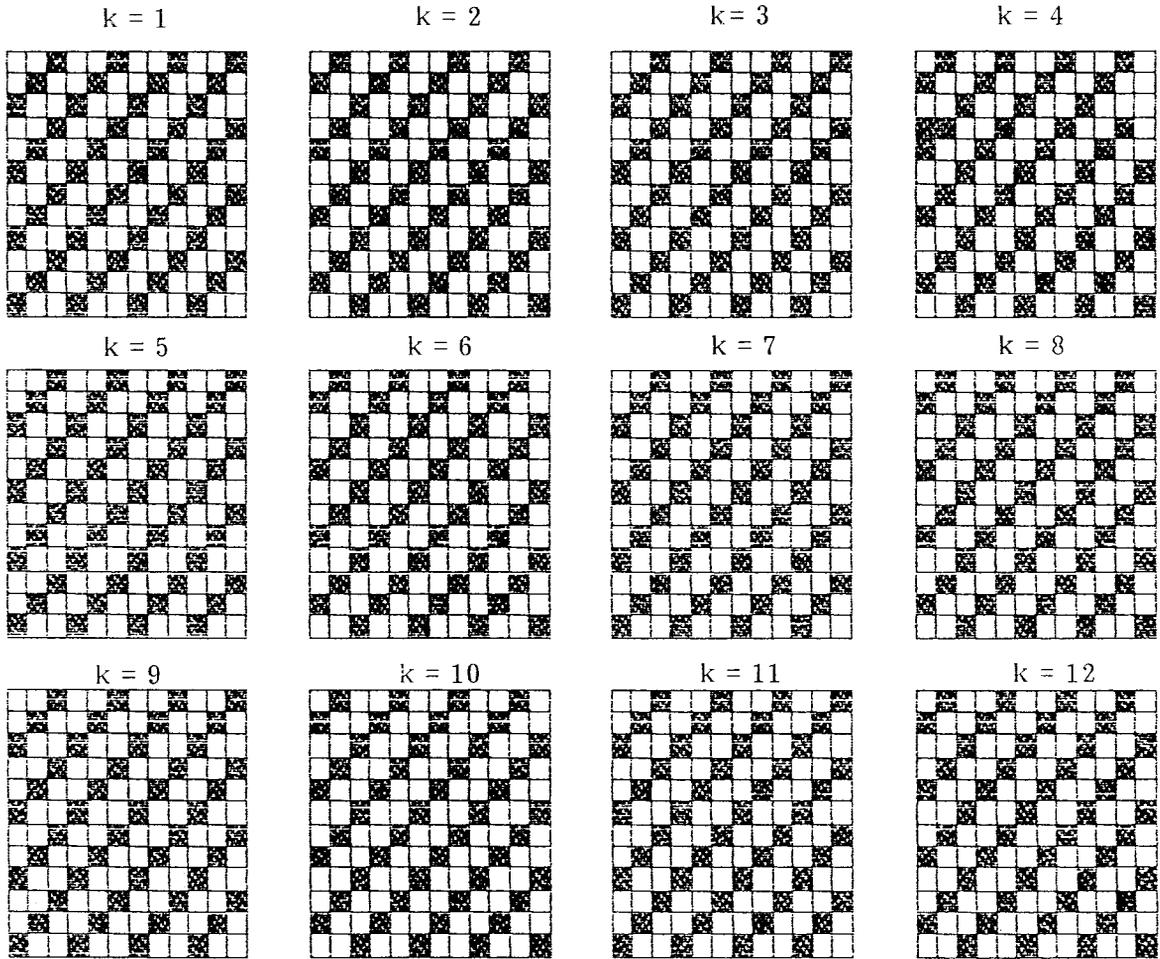


Figure I.4.4.

Calcul du facteur de structure dans la maille $a\sqrt{3},c$



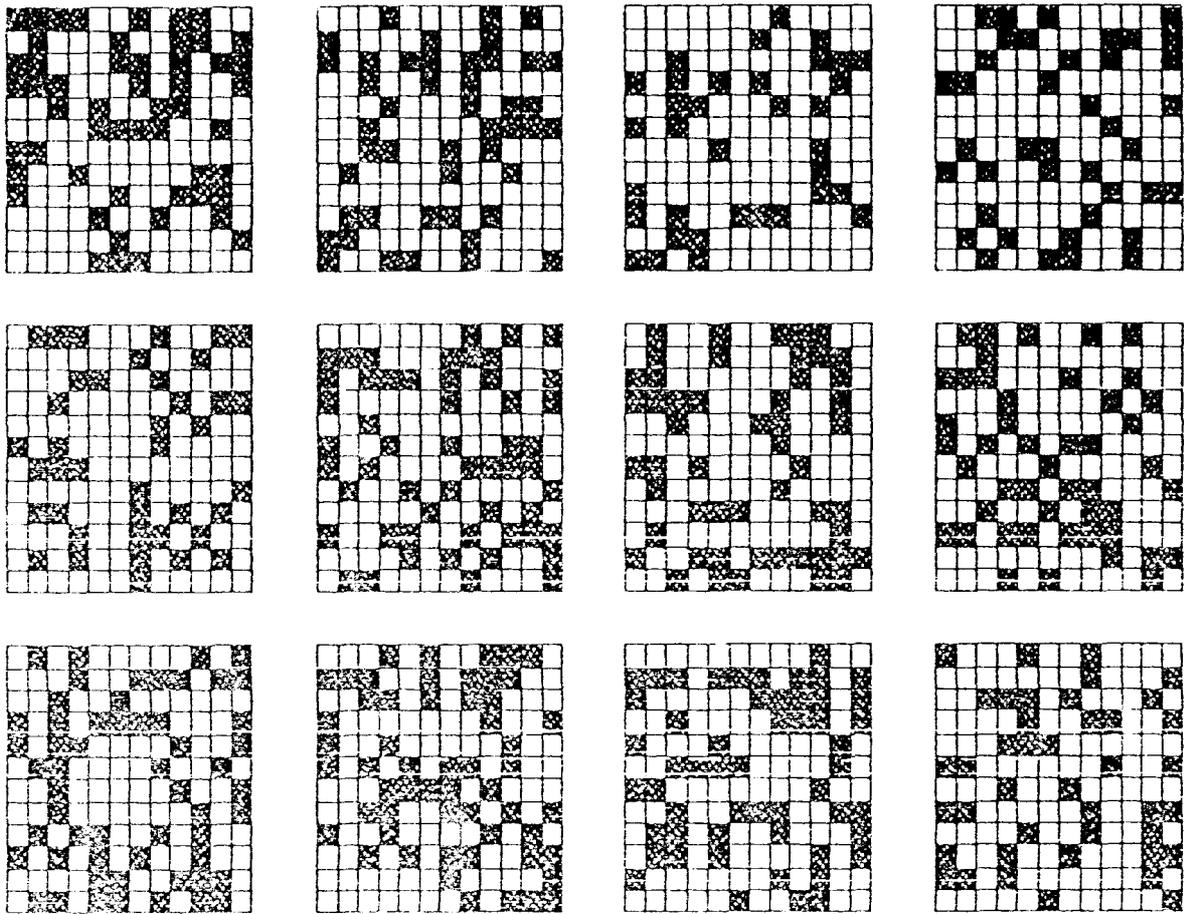
La répartition des atomes N sur les sites octaédriques est représentée à tout instant sur une page graphique d'écran réservée à cet effet. Ainsi la figure I.4.5 montre dans le cas $M = 12$ deux distributions associées à $\text{Fe}_3\text{N}-\epsilon$, l'une ordonnée, l'autre désordonnée.



Distribution ordonnée $\text{Fe}_3\text{N}-\epsilon$

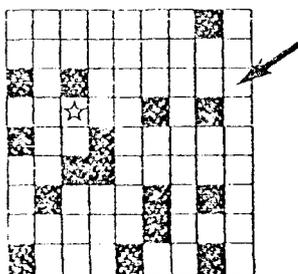
$$|F(10\bar{1}0)|_s = 5.40 \quad |F(10\bar{1}1)|_s = 4.6999 \quad |F(20\bar{2}1)|_s = 3.30 \quad F(11\bar{2}0)_1 = 47.50$$

$$|F(0002)_1 = 100.2 \quad |F(11\bar{2}1)| = 83.53 \quad |F(11\bar{2}2)| = 51.399$$



Distribution désordonnée $\text{Fe}_3\text{N}-\epsilon$

$$\begin{array}{llll}
 |F(10\bar{1}0)|_s = 0.422 & |F(10\bar{1}1)|_s = 0.368 & |F(20\bar{2}1)|_s = 0.258 & |F(11\bar{2}0)|_1 = 47.51 \\
 |F(0002)| = 100.21 & |F(11\bar{2}1)| = 83.55 & |F(11\bar{2}2)| = 51.390 &
 \end{array}$$



site vacant

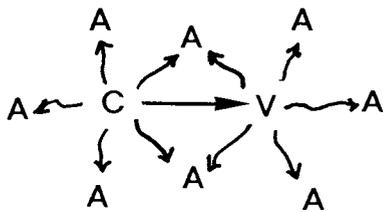
correspondance entre l'écran graphique et le réseau hexagonal de la figure I.3.1

$$\star \quad i = 3, \quad j = 4$$

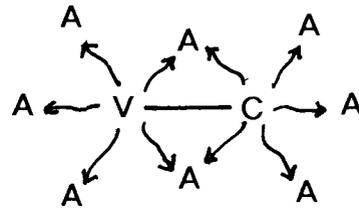
Figure I.4.5

Représentation graphique de la population interstitielle.
 Les facteurs de structure correspondent à la maille $(a\sqrt{3},c)$.
 L'indice s correspond aux surstructures d'interstitiels

Prise en compte des interactions métal-interstitiel



configuration source



configuration accueil

Le nombre de voisins N de chaque fer n'étant pas à tout instant mémorisé dans un tableau, la prise en compte des interactions UAC est effectuée à l'aide d'un sous-programme explorant le nombre des voisins N de chacun des atomes de fer voisins d'un site interstitiel et il en résulte des redondances indiquées sur le schéma ci-dessus et précisées sur les figures I.4.6, 7 et 8 pour les différents types de sauts caractérisés par l'indice l . $GS(i)$ désigne le vecteur mémorisant le nombre des atomes d'azote premiers voisins d'un atome de fer dans la configuration source. On calcule de même $GA(i)$ pour la configuration d'accueil puis on construit le vecteur $v(i)$ représentant le nombre des fers impliqués dans la tentative de saut et ayant i voisins N . On peut alors évaluer le bilan énergétique entre source et accueil à partir de la donnée d'une loi quelconque $UA)_{iC}$.

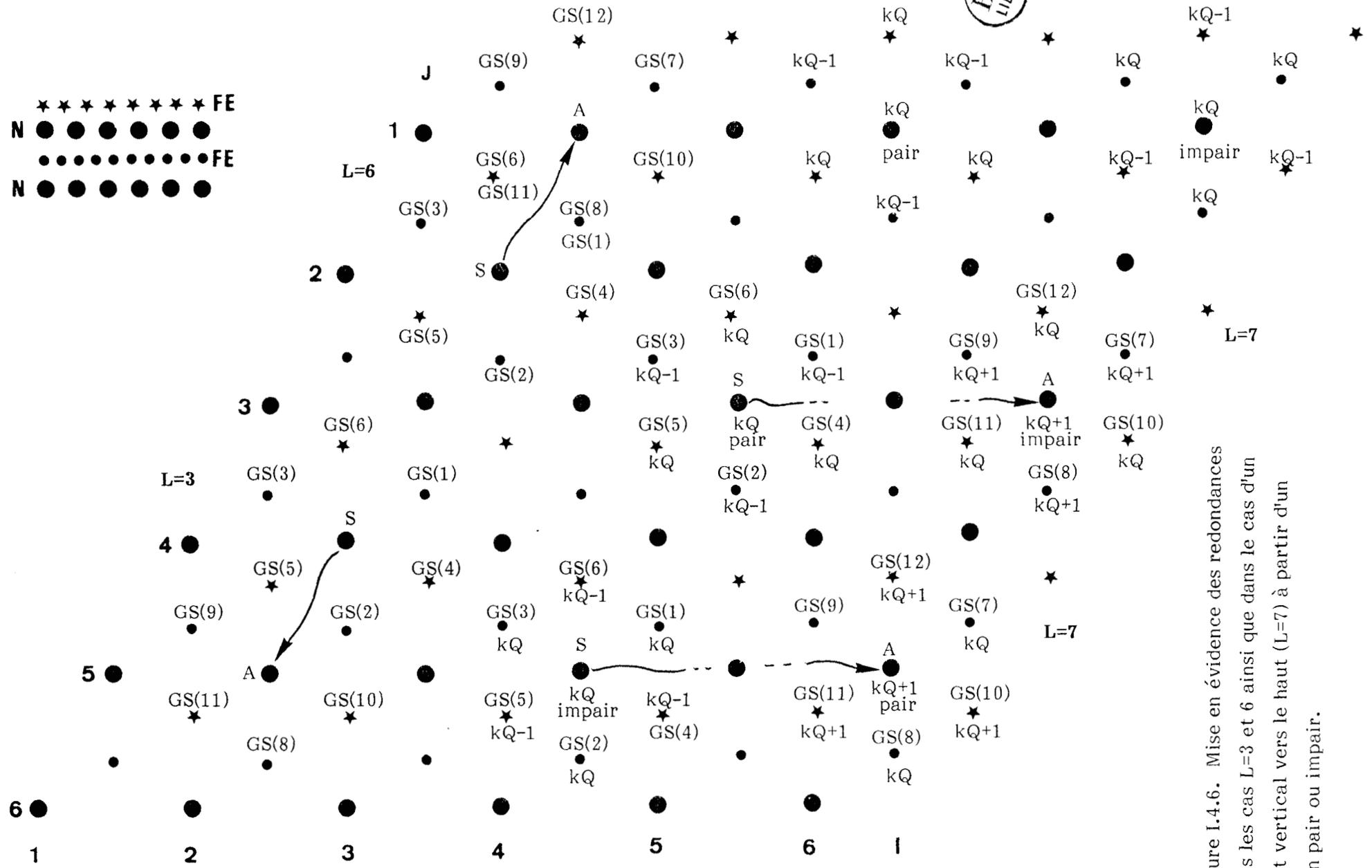
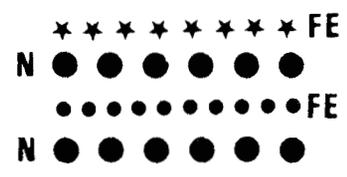


Figure I.4.6. Mise en évidence des redondances dans les cas L=3 et 6 ainsi que dans le cas d'un saut vertical vers le haut (L=7) à partir d'un plan pair ou impair.

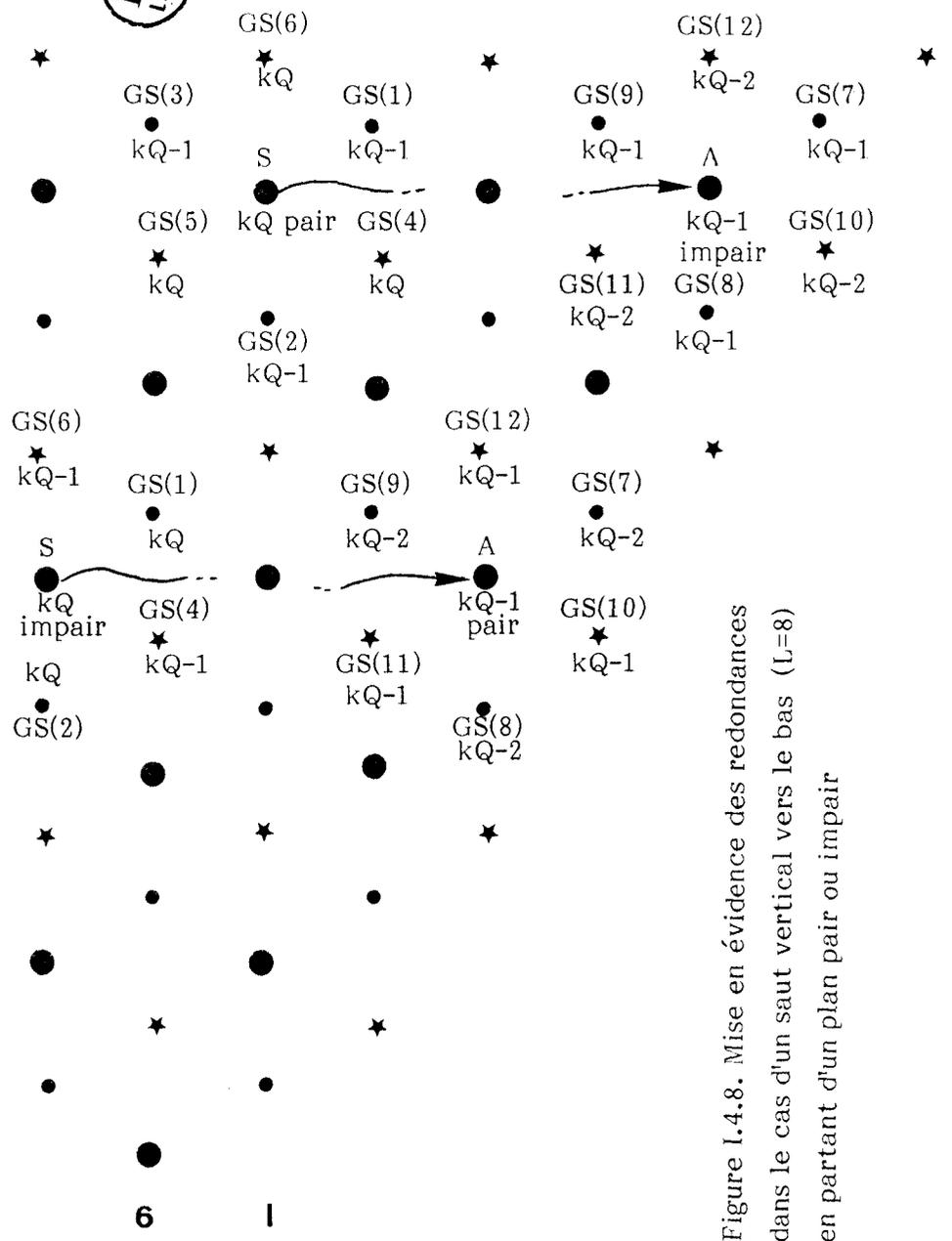
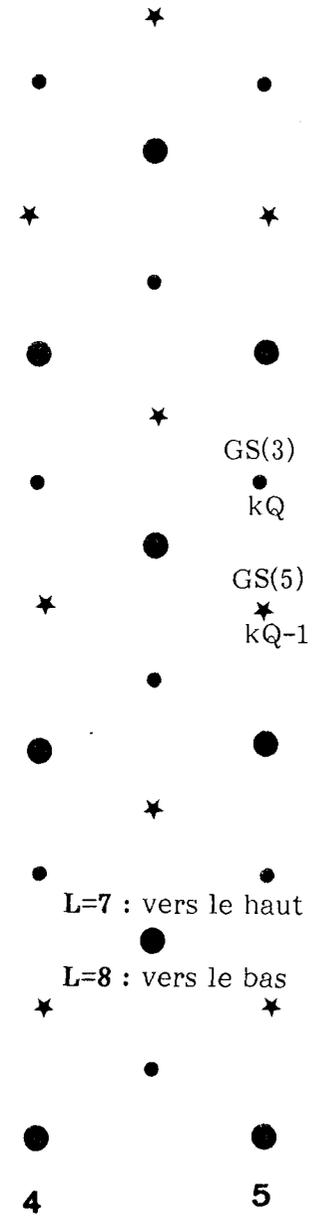
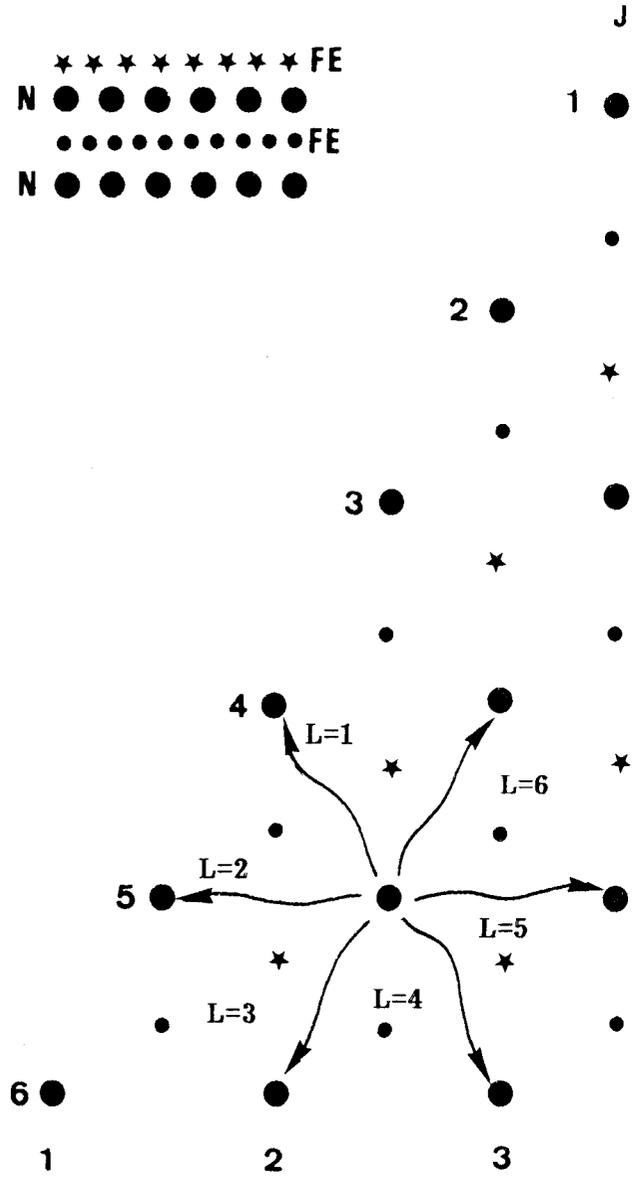
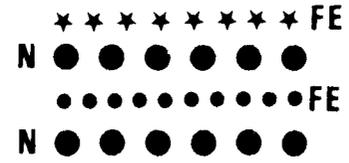


Figure I.4.8. Mise en évidence des redondances dans le cas d'un saut vertical vers le bas ($L=8$) en partant d'un plan pair ou impair

I.5. APPLICATION DES MODELES STATISTIQUES

AUX SOLUTIONS SOLIDES FER-AZOTE

Les modèles de thermodynamique statistique que nous avons rappelés précédemment ont été confrontés aux résultats expérimentaux en particulier dans les solutions solides Fer-carbone et Fer-azote ferritiques et austénitiques. Dans ce paragraphe nous examinerons la validité de ces modèles. Des développements plus originaux seront spécialement discutés lors de l'étude des solutions solides hexagonales au cours du chapitre III.

I.5.1. SOLUTIONS DILUEES : FERRITE A L'AZOTE

La solubilité maximum de l'azote dans le fer α est d'environ 0.1 % en poids à la température eutectoïde de 590°C. Dans le cas de la nitruration en mélange gazeux NH_3/H_2 , la concentration en azote dissous dans le fer, pour une température T donnée, est reliée à la composition du mélange gazeux par une loi linéaire représentée sur la figure I.5.1 (réf.I.5.1).

On a la relation :

$$\% \text{ N dans le fer } \alpha, \text{ en poids} = K \cdot P \text{ NH}_3 / P \text{ H}_2^{3/2}$$

L'équation de décomposition $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N} + (3/2) \cdot \text{H}_2$ étant caractérisée par la constante $a_{\text{N}} \cdot P \text{ NH}_2^{3/2} / P \text{ NH}_3$, on obtient une relation linéaire entre l'activité a_{N} de l'azote dissous dans le fer α et le pourcentage d'azote dissous :

$$(a_{\text{N}})_{\alpha} = K'(\% \text{ N})_{\alpha}$$

La solution solide peut alors être considérée comme régulière (loi de Henry) et à la température de préparation, on peut donc choisir le modèle statistique correspondant à l'approximation d'ordre zéro avec $\text{NI} = 3 \text{ NA}$.

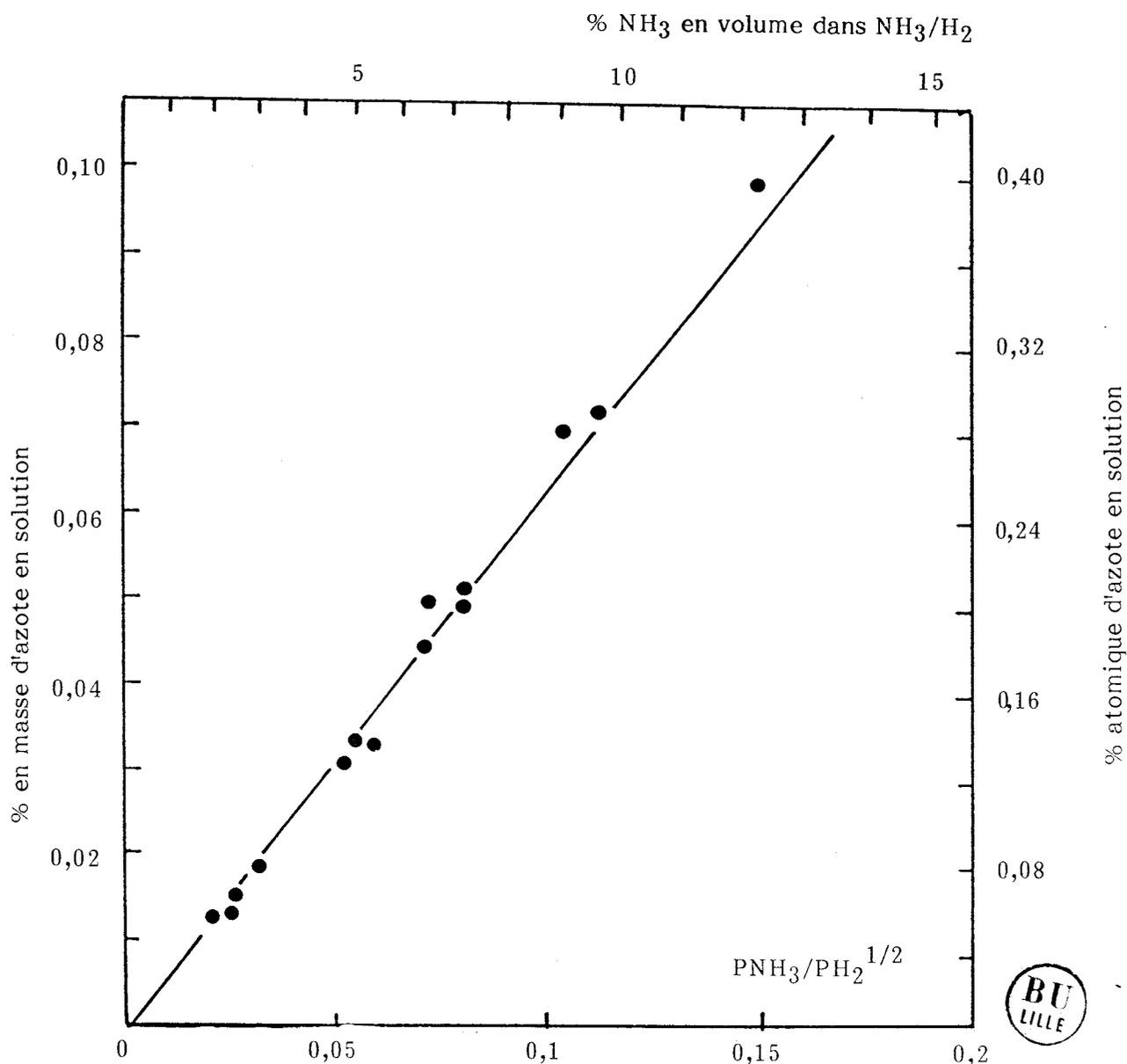


Figure I.5.1

Corrélation linéaire entre le pourcentage en poids d'azote dissous dans la ferrite et le potentiel de nitruration $R = P \text{NH}_3 / P \text{H}_2^{3/2}$

Lorsqu'on effectue un revenu à basse température, on observe au sein de la ferrite des regroupements en amas (clusters) des atomes d'azote, mis en évidence par frottement intérieur (réf.I.5.2) ou spectrométrie Mössbauer dans le cas de ferrites alliées (réf.I.5.3 et 4) et précédant la formation du nitrure métastable $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$. Le modèle statistique simple d'ordre zéro n'est alors plus adapté à l'interprétation de ce phénomène.

I.5.2. MODELES THERMODYNAMIQUES DE L'AUSTENITE FER-AZOTE

L'activité a_N n'est pas reliée à la concentration en azote de façon linéaire mais présente une loi de variation identique à celle de a_C rappelée sur la figure I.5.2.

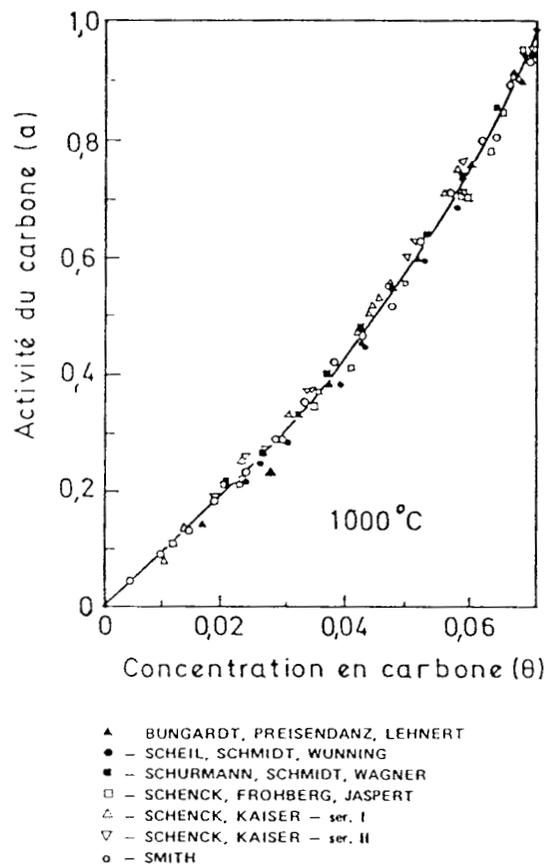


Figure I.5.2

Variation de l'activité du carbone avec la concentration interstitielle pour l'austénite $\gamma\text{Fe-C}$ (Document extrait de la référence I.5.5)

On considère la répartition des atomes interstitiels sur les sites octaédriques.

Le modèle des sites exclus (blocage de z sites interstitiels voisins d'un site occupé par un atome C), permettant de calculer un terme de dégénérescence :

$$g = \frac{z^{NC} \cdot (NI/ZII)!}{NC! \cdot (NI/ZII - NC)!}$$

a été abandonné au profit d'un modèle quasi-chimique du 1er ordre (réf.I.5.6). En appliquant les résultats du §.I.2, on peut calculer le potentiel chimique $\mu_C = \frac{\partial(G/NI)}{\partial YC}$, puis l'activité du soluté C=N dans Fe-N. On trouve (réf.I.5.6) :

$$\frac{a_{N\gamma}}{a_{N\infty}} = \frac{YC}{1-YC} \cdot \exp\left(-\frac{ZII \cdot U_{CC}}{2kT}\right) \cdot \left(\frac{YC}{1-YC}\right)^2 \cdot \frac{(1-YC - \frac{NCV}{ZII \cdot NI})^{\frac{ZII}{2}}}{YC - \frac{NCV}{ZII \cdot NI}}$$

NCV étant une fonction de YC et de $\lambda = 1 - \exp\left(\frac{2 \omega_{CV}}{kT}\right)$ donnée par l'équation soulignée au §.I.2.

L'analyse des résultats d'activité d'Atkinson et Bodsworth (réf.I.5.7) conduit alors R.B. Mc Lellan (réf.I.5.8) à proposer une énergie U_{CC} d'interaction de paire N-N voisine de $U_{NN} = 0,95$ kcal/mole, soit environ la moitié (1,97 kcal/mole) de celle déterminée pour les paires C-C de Fe-C (réf.I.5.9). Cette valeur réduite de la répulsion interstitiel-interstitiel observée dans Fe-N γ par comparaison à Fe-C γ est cohérente avec les résultats de spectrométrie Mössbauer (réf.I.5.10) et de frottement intérieur (réf.I.5.11).

L'application du modèle d'atome central linéaire conduirait à une valeur analogue pour U_{NN} . La comparaison a en effet été effectuée par C.H. Lupis (réf.I.3.2) dans le cadre de l'étude de l'austénite fer-carbone entre les formules donnant l'activité de a_C de C déterminée par le modèle quasi-chimique :

$$\ln(a_C/YC) = \ln \gamma_C^\infty - 12 \cdot \ln \frac{1}{2} \left\{ ((1-YC)^2 + 4YC \cdot \exp(-U_{CC}/kT))^{\frac{1}{2}} + (1-YC) \right\}$$

$$\gamma_C^\infty = \lim_{YC \rightarrow 0} (a_C/YC)$$

et déterminée par le modèle linéaire d'atome entouré :

$$\ln(a_c/YC) = \ln \gamma_c^\infty - 24 \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \left((1-YC)^2 + 4 \cdot YC \cdot \exp(-\delta\phi C)1C \right)^{\frac{1}{2}} + (1-YC) \right\}$$

Ces deux expressions donnant a_c sont en effet identiques quand on considère le développement de Taylor aux concentrations interstitielles YC faibles, pourvu que l'on identifie l'énergie U_{CC} d'interaction de paire entre deux atomes de carbone avec la quantité $2RT \cdot \delta\phi C)1C$.

Le comportement de l'activité a_c en fonction de la température peut alors être représenté par la relation :

$$\delta\phi C)1C = 0.1 + \frac{290}{T}, \text{ T degrés Kelvin}$$

Ainsi, à 1000 K, on a $\delta\phi C)1C = 0,38$

et

$$U_{CC} \text{ calories/mole} \approx \frac{U_{CC}}{kT} \cdot 2T = (\delta\phi C)1C \cdot 4T$$

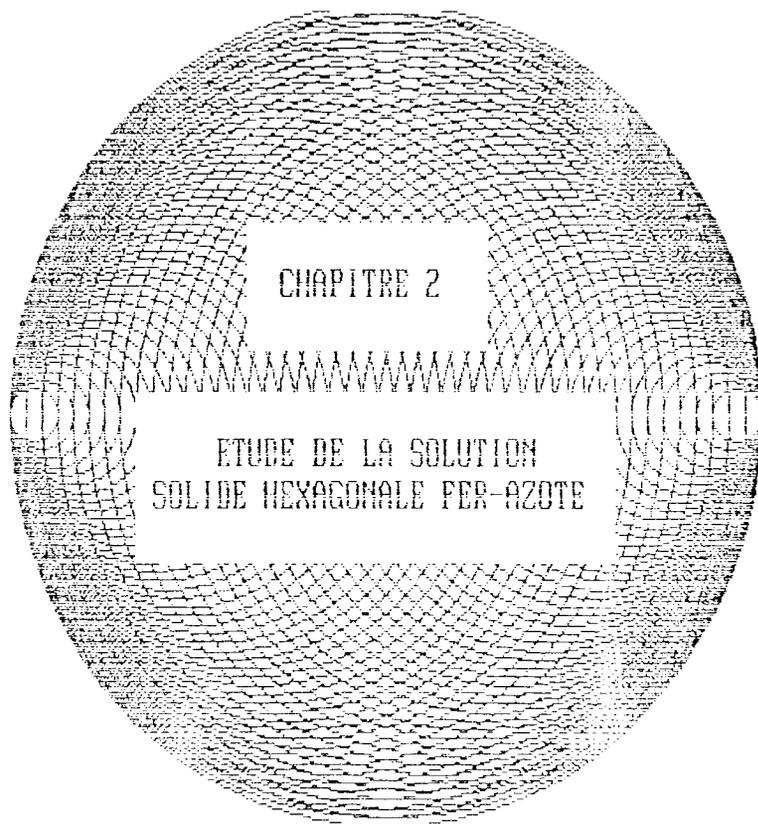
$$= 1560 \text{ cal/mole}$$



REFERENCES DU CHAPITRE I

- I.0.1. Y. ADDA, J.M. DUPOUY, J. PHILIBERT, Y. QUERE, *Eléments de Métallurgie Physique*, tome III, ch. 17, La Documentation Française, PARIS, (1977).
- I.0.2. C. KITTEL, *Introduction to Solid State Physics*, 5th Edition, J. Wiley ed., (1976)
- I.1.1. A. COTTRELL, *An Introduction to Metallurgy*, 2nd edition, Arnold ed., (1975).
- 1.2.1. R.H. FOWLER and E.A. GUGGENHEIM, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge University Press, England, (1937).
- I.2.2. KURT ALEX and R.B. Mc LELLAN, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 449, (1971).
- I.3.1. J.C. MATHIEU, F. DURAND and E. BONNIER, *J. Chim. Phys.*, 11-12, 1289, (1965).
- I.3.2. Ch. P. LUPIS, *Chemical Thermodynamics of Materials*. Elsevier Science Publishing Co., Inc North Holland, (1983).
- I.3.3. J. FOCT, *Communication interne, LabL Met. Phys. Vill. Ascq* (1985).
- I.3.4. J.L. BOCQUET, *Solid State Transf. in Metals and Alloys*. Ed. Physique (1978).
- I.3.5. HIJMANS, DE BOER, *Physica*, 21, 471, (1955).
- I.4.1. J.M. HAMMERSLEY, D.C. HANDSCOMB, *Les Méthodes de Monte-Carlo*. Monographie Dunod - Paris (1967).
- I.4.2. BINDER K., KALOS M.H., LEBOWITZ and MARCO, *J. Adv. Colloid Interface Sci.*, 10, 173, (1979).
- 1.5.1. K.H. JACK, *Metal Science*, 271, vol. 8, (1974).
K.H. JACK, *Scand. J. of Metal.*, 1, 195-202n (1972).
K.H. JACK, "Heat Treatment 73", London, The Metals Society, 39-50, (1975).
- I.5.2. P. FERGUSON et A. HENDRY, *Proc. Conferences on "Phase Transformation"* Inst. of Metals, London, series 3, n° 11, (1979).
- 1.5.3. G.P. HUFFMAN, H.H. PODGURSKY, *Acta Met.*, vol. 23, 1367, (1975).
- 1.5.4. J. FOCT, T. MAURICKX, *Rapport interne Lab. Met. Phys.*, vill. Ascq (1983).
- 1.5.5. id. I.0.1.
- I.5.6. R.B. MC LELLAN and W.W. DUNN, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2631, (1969).
- I.5.7. R. ATKINSON and C. BODWORTH, *JISI*, 587, (1970).

- I.5.8. R.B. MC LELLAN and KURT ALEX, Scripta Met. , vol. 4, 967, (1970).
- I.5.9. W.W. DUNN, R.B. Mc LELLAN, Met. Trans. 1, 1263 (1970).
- I.5.10 J. FOCT, C.R. Acad. Sci., t. 276, série C, 1159, (1973).
- I.5.11 J. FOCT, Proc. of Int. Conf. on Int. Friction and Ultras Attén. in Crystal. Solids K. LUCKE ed., SPRINGER-VERLAG, (1975).



CHAPITRE 2

ETUDE DE LA SOLUTION
SOLIDE HEXAGONALE FER-AZOTE

II.1. INTRODUCTION

Une investigation cristallographique complète et détaillée de la solution ϵ FeN_x a été réalisée par K.H. Jack dans le domaine $x = 0,25$ $x = 0,493$ (réf.II.1.1.). L'arrangement des atomes de fer est hexagonal compact dans tout le domaine précédent, définissant un réseau hexagonal simple $a' = a$, $c' = c/2$ de sites octaédriques interstitiels disponibles pour les atomes N, a et c étant les paramètres du réseau des atomes métalliques. La forte différence entre les rayons des sites octaédriques et tétraédriques exclut le peuplement de ces derniers par les atomes d'azote. La figure II.1.1. montre en projection les réseaux interstitiel et métallique. On peut également se reporter à la figure I.4.4 donnant la correspondance entre les mailles a , c et $a\sqrt{3}$, c . Au voisinage de 33,3 interstitiels pour 100 fers, les raies de surstructure sont en effet interprétés dans une maille hexagonale de paramètres $a\sqrt{3}$, c . Pour les structures intermédiaires voisines de Fe₄N ou entre Fe₃N et Fe₂N, K.H. Jack a mis en évidence des raies supplémentaires indexables dans la maille $2a\sqrt{3}$, c , traduisant un degré d'ordre élevé de la distribution des atomes d'azote, également observé dans les phases γ' , α' , α'' (réf. II.1, 2 et 3). Les atomes N sont disposés sur le réseau interstitiel suivant un principe d'éloignement maximum : deux atomes interstitiels dans un même plan de base sont toujours séparés par une distance au moins égale à $a\sqrt{3}$ et deux atomes à la verticale (axe c) par une distance au moins égale à c , ce qui est cohérent avec la décroissance du rapport c/a avec x . (1,633 au voisinage de $x = 0,25$ et 1,6 au voisinage de $x = 0,5$). Les raies de surstructure les plus intenses (101, 201, 211, 213) dans la maille $a\sqrt{3}$, c diminuent en intensité lorsque x décroît. Il s'est avéré nécessaire pour retenir sans trempe la structure hexagonale, d'adjoindre, dès que $x < 0,33$ du manganèse. Sur un tel échantillon (réf.II.1.1) K.H. Jack a observé une raie très fine de structure, indexée $1 \frac{1}{2} 0$.

Les travaux ultérieurs de spectrométrie Mössbauer ont permis de confirmer l'occupation des seuls sites octaédriques et de mettre en évidence les divers environnements interstitiels des atomes de fer, spécialement sur des échantillons ϵ dans l'état brut de trempe. On trouve ainsi dans le cas de ϵ Fe₄N (réf.II.1.4) seulement des entourages d'atomes de fer à 1 ou 2 voisins avec d'égales abondances ce qui traduit un caractère répulsif important pour l'interaction U_{NN} .

L'étude thermomagnétique détaillée des nitrures et carbonitrures de fer a été réalisée par Bridelle pour $x \geq 0,33$ (réf.II.1.5) mettant en évidence le caractère ferromagnétique des solutions ϵ FeN_x ainsi qu'une chute de la tempéra-

ture de Curie de 294°C à -170°C lorsque x croît de 0,33 à 0,49. Cet auteur a également montré que ces nitrures sont stables jusqu'à une température d'environ 420°C; à une température supérieure, les paramètres a et c décroissent puis au-dessus de 580°C il y a formation du nitrure γ' Fe₄N.

Nous examinerons dans ce chapitre les phénomènes qui interviennent lors du revenu à basse température (inférieure à 200°C) de la solution interstitielle ϵ FeN_x et nous compléterons également l'étude des états bruts de trempe afin de préciser les abondances A_i des divers environnements interstitiels des atomes de fer et de les confronter à des modèles thermodynamiques. La mesure des quantités A_i fournit un moyen de doser les atomes N présents en solution.

En effet, avec la coordination ZIA = 6, le bilan des liaisons fer-azote décomptées en portant soit des atomes de fer soit des atomes interstitiels est le suivant :

$$\sum_i i.A_i = 6.x$$

Il faut cependant prendre la précaution de travailler avec des échantillons de faible épaisseur et à des températures assez basses pour que l'approximation de l'absorbéur mince soit valable et que les différences dans les facteurs f de Lamb-Mössbauer des divers environnements soient minimisées (réf.II.1.6).

La comparaison des valeurs de x obtenues par ces méthodes et du volume $V_\epsilon = 0,433 a^2c$ rapporté à un atome de fer de la solution hexagonale, déduit de mesures cristallographiques ainsi que des valeurs des références (II.1.1. et 2) aboutissent à l'établissement d'une corrélation linéaire :

$$V_\epsilon (\text{Å}^3) = 12.01 + 5,5 x \quad (1)$$

Comme le montre la figure II.1.2, cette corrélation s'applique également aux martensites α' et à la ferrite, mais pas à l'austénite. Cette observation un peu paradoxale nous semble liée au caractère ferromagnétique des phases ϵ et α' . Nous soulignerons maintenant que pour les mesures effectuées en chambre Debye-Scherrer, l'absence de monochromateur conduit avec la radiation du cobalt utilisée à une erreur $\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta d}{d} = 3 \frac{\Delta \lambda}{\lambda}$, soit encore $\Delta d = \Delta \lambda / (2 \sin \theta)$; pour la raie 112 ϵ et avec x voisin de 0,25 ceci conduit à $\Delta d \approx 35.10^{-4}$ ou $\frac{\Delta V}{V} \approx 7.10^{-3}$ (pour d voisin de 1,57 Å, $\theta \approx 34^\circ$). La précision n'est donc pas meilleure que le pourcent dans l'application de la formule (1).

Toutes les valeurs de a et de c annoncées dans ce chapitre le seront dans la maille $a/\sqrt{3}$, c et devront être considérées comme approchées à environ 5.10^{-3} Å, sauf remarque particulière.

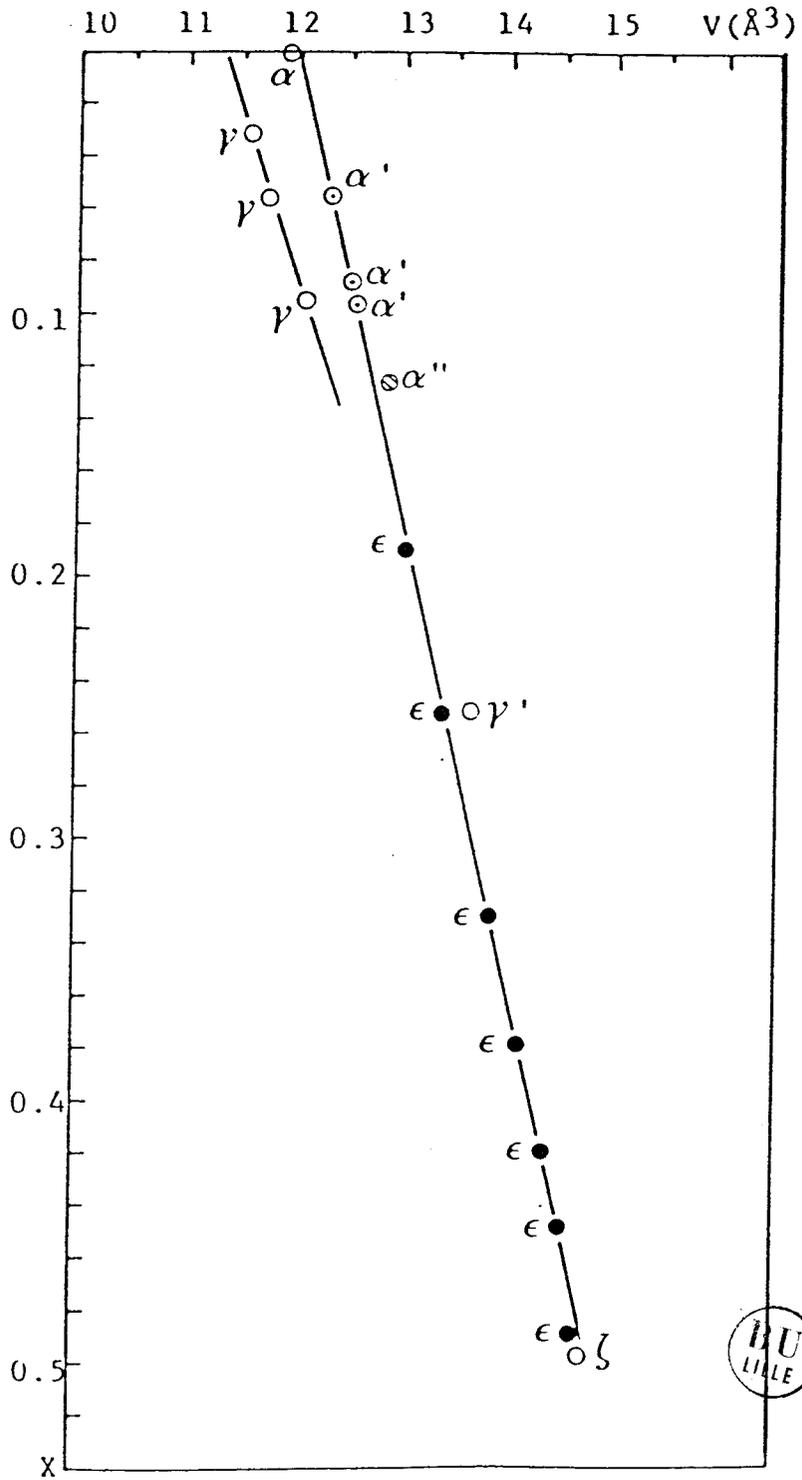


Figure II.1.2

Corrélation entre le volume V par atome de fer et la concentration interstitielle x dans les phases FeN_x

Nous examinerons dans ce chapitre trois plages de concentrations interstitielles correspondant à des différences sensibles de comportement lors du revenu à basse température. Chaque fois seront présentés et discutés les résultats de radiocristallographie et de spectrométrie Mössbauer.

II.2. ETUDE DU REVENU A BASSE TEMPERATURE DE LA SOLUTION ϵ FeN_x AU VOISINAGE DE ϵ Fe₅N

Nous étudierons les vieillissement d'un échantillon dont les paramètres cristallographiques à l'état brut de trempe valent $a = 2.646 \text{ \AA}$ et $c = 4.327 \text{ \AA}$. Le volume V correspondant par atome de fer est égal à $13,1 \text{ \AA}^3$, ce qui correspond à une concentration en azote $x = 0,203$. La frontière entre le domaine ϵ et le domaine $\gamma + \epsilon$ étant presque verticale et le degré de dissociation de l'ammoniac augmentant avec la température, il est difficile d'obtenir un échantillon ϵ pur ayant une teneur inférieure en azote (réf.II.2.1).

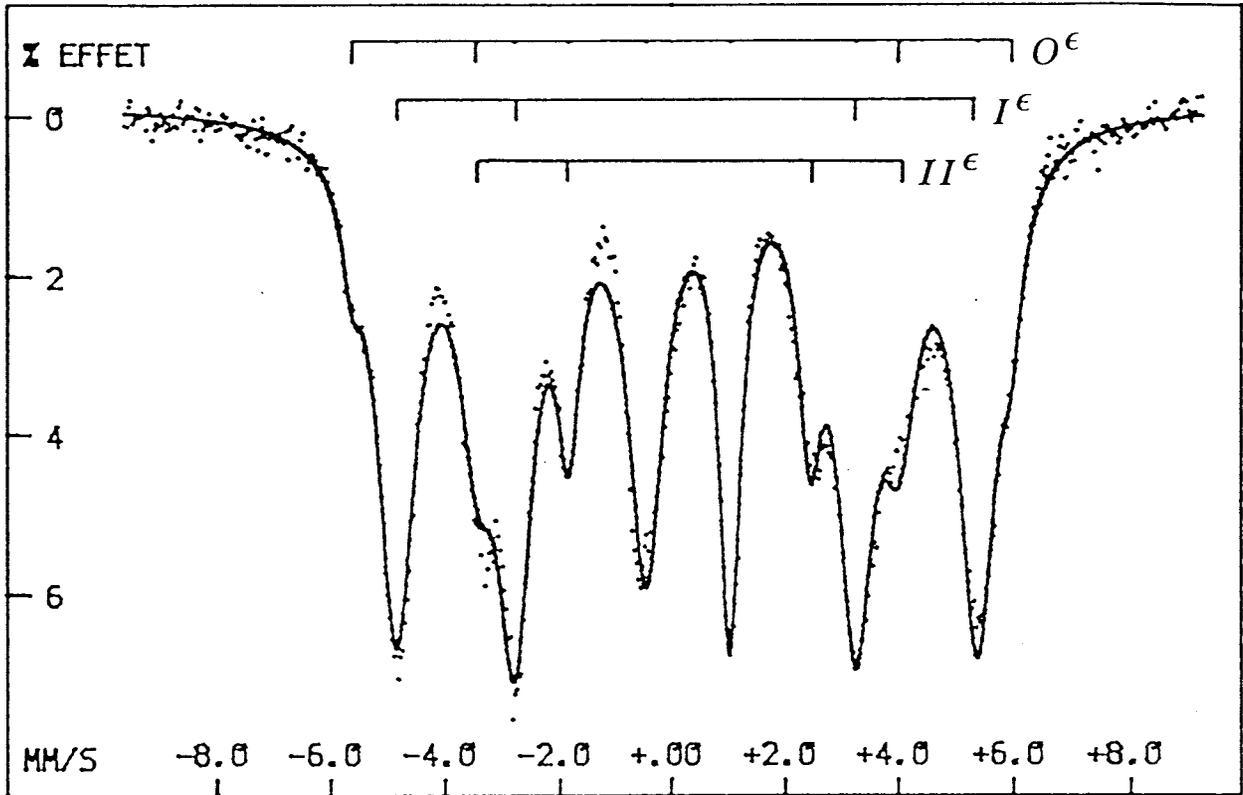
Les spectres Mössbauer à 77 K, S_1 , S_2 et S_3 , figures II.2 1 à 3 sont effectués dans des conditions expliquées dans l'annexe II. Ils correspondent aux états brut de trempe vieilli 3 h puis 12 h à 165°C . L'ajustement numérique par moindres carrés, en profils lorentziens, est effectué avec des contraintes d'égalité sur les amplitudes et les largeurs pour les pics 1-6 et respectivement 2-5.

Nous avons identifié trois environnements pour S_1 et S_2 et quatre pour S_3 . Le tableau II.2.1 rassemble les résultats.

		H (kOe)	δ (mm/s)	W (mm/s)	A %
S_1	0	363±4	0.20±0.04	0.5 ±0.1	6.9
	I ^ε	320±1	0.26±0.01	0.81±0.02	64.3
	II ^ε	230±1	0.31±0.01	0.77±0.05	28.8
S_2	0	350±10	0.15±0.05	0.5 ±0.2	10.5
	I ^ε	317±1	0.26±0.01	0.95±0.03	54.6
	II ^ε	234±1	0.34±0.01	0.80±0.04	34.9
S_3	A'' α''	412±7	0.3 ±0.1	0.4 ±0.05	5
	E	338±2	0.08±0.02	0.5 ±0.05	24
	F	324±1	0.31±0.01	0.36±0.02	18
	II ^ε	263±1.5	0.44±0.02	0.46±0.03	53

Tableau II.2.1

Paramètres hyperfins, largeurs et abondances des échantillons ϵ FeN_{0,203} brut de trempe 750°C S_1 , vieilli 3 h à 165°C S_2 et vieilli 12 h à 165°C S_3

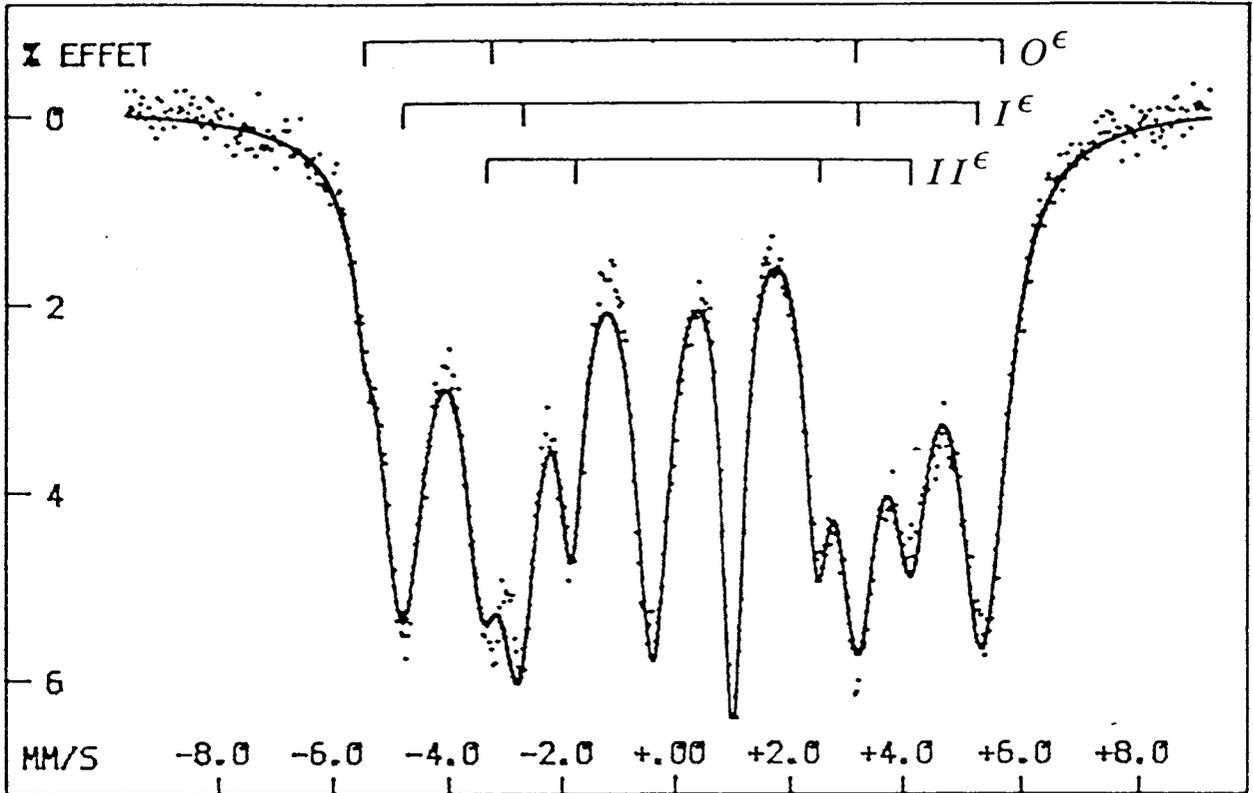


BU
LIRE

SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
O ^E	363 ±4		.2 ±.04	.5 ±.1	6.9
I ^E	320 ±1	.02 ±.01	.26 ±.01	.81 ±.02	64.3
II ^E	231 ±1	.005 ±.01	.31 ±.01	.77 ±.05	28.8

Figure II.2.1

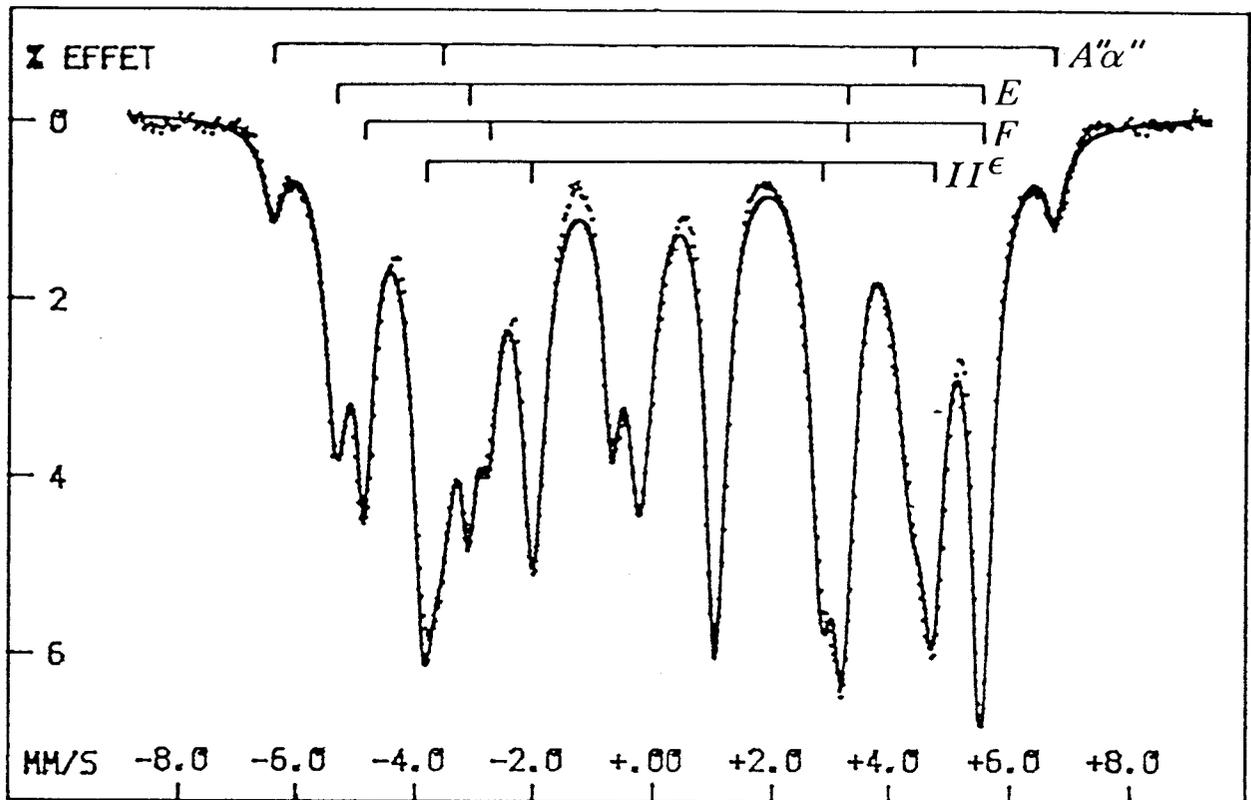
Spectre Mössbauer 77 K S₁ de l'échantillon FeN_{0,203} ε brut de trempe 700°C



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	R %
O ^E	350 ±10		0.15	.36 ±.1	10.5
I ^E	317 ±1	.028 ±.01	0.26 ±.01	.95 ±.03	54.6
II ^E	234 ±1	.02 ±.01	0.34 ±.01	.8 ±.04	34.9

Figure II.2.2

Spectre Mössbauer 77 K S₂ de ε FeN_{0,203} vieilli 3 h à 165°C



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
$A''\alpha''$	412 ±7	-.11 ±.1	.3 ±1	.4 ±.05	5
E	338 ±2	.03 ±.02	.08 ±.02	.5 ±.05	24
F	324 ±1	.04 ±.01	.31 ±.01	.36 ±.02	18
$II\epsilon$	263 ±1.5	.003 ±.02	.44 ±.02	.46 ±.03	53

BU
BILLE

Figure II.2.3

Spectre Mössbauer 77 K S_3 de ϵ $FeN_{0,203}$ vieilli 12 h à 165°C

Les trois sites de S_1 sont attribués aux environnements O^ϵ , I^ϵ et II^ϵ , dont les abondances relatives 6.9, 64.3, 28.8 sont très éloignées de celles que donnerait leur répartition au hasard, à savoir 0.256, 0.392, 0.249... ($C_6^i x^i (1-x)^{6-i}$, $i = 0, 1, 2...$).

Après un vieillissement de 3 h à 165°C, on observe sur S_2 un changement dans les abondances relatives caractérisé par un accroissement de l'occupation du site II^ϵ . L'observation du déplacement progressif des raies Mössbauer associé à une évolution continue des paramètres hyperfins contraste avec un processus de précipitation du type nucléation et croissance; dans ce dernier cas, on observerait l'apparition de composantes nouvelles dans le spectre Mössbauer, ne résultant pas de la modification de raies déjà existantes comme c'est le cas pour la précipitation de γ' dans γ (voir annexe 1). Le comportement observé est caractéristique d'un mécanisme de type spinodal (réf. II.2.2). Cette interprétation est renforcée par l'observation des diffractogrammes X, figure II.2.4 qui montrent un étalement des raies 110^ϵ , 002^ϵ , 111^ϵ dans les premières heures de vieillissement.

Nous avons également suivi le vieillissement en chambre Debye-Scherrer. Pour l'échantillon brut étudié, même après un temps d'exposition très prolongé, nous n'avons pu observer la réflexion 101^ϵ , raie de surstructure la plus intense de ϵFeN_x . Avec les réserves émises en introduction de ce chapitre, nous avons constaté après quelques heures de vieillissement à 165°C un élargissement important des raies principales de ϵ brut ainsi qu'une très faible réflexion correspondant à $d = 2.103 \text{ \AA}$. Cette raie ne peut être attribuée à l'austénite ($d_{111\gamma}$ voisin de 2,10 pour $x = 0,095$). En effet les autres réflexions majeures sont absentes et le spectre Mössbauer correspondant dans cette étape ne présente aucune composante paramagnétique. Cette réflexion est attribuée à 202^α ; on peut noter également que la raie 422^α , commune avec 211^α , n'est pas encore visible ce qui correspond à un arrangement préférentiel des atomes N sur le plan 101^α . L'élargissement des raies ϵ paraît plus fort lorsque l'indice l de la raie est nul et on sait déjà que c/a décroît quand la solution solide s'enrichit en interstitiels. La valeur x_F extrême atteinte avant apparition de γ' peut être estimée entre 0,28 et 0,30, les raies de surstructure 201^ϵ et 101^ϵ devenant alors nettement visibles.

On note de même sur les diffractogrammes de la figure II.2.4 que si après 3 h la plus grande partie des raies de diffraction X correspond aux valeurs les plus grandes de l'angle de Bragg et donc aux concentrations les plus faibles en azote, après 12 h, la situation s'est inversée et la plus grande partie des pics correspond à une phase ϵ_F enrichie en azote de paramètres moyens $\bar{a} = 2.70 \text{ \AA}$ et $\bar{c} = 4.35 \text{ \AA}$ correspondant à $x \approx 0,3$. Cette concentration n'est pas la valeur

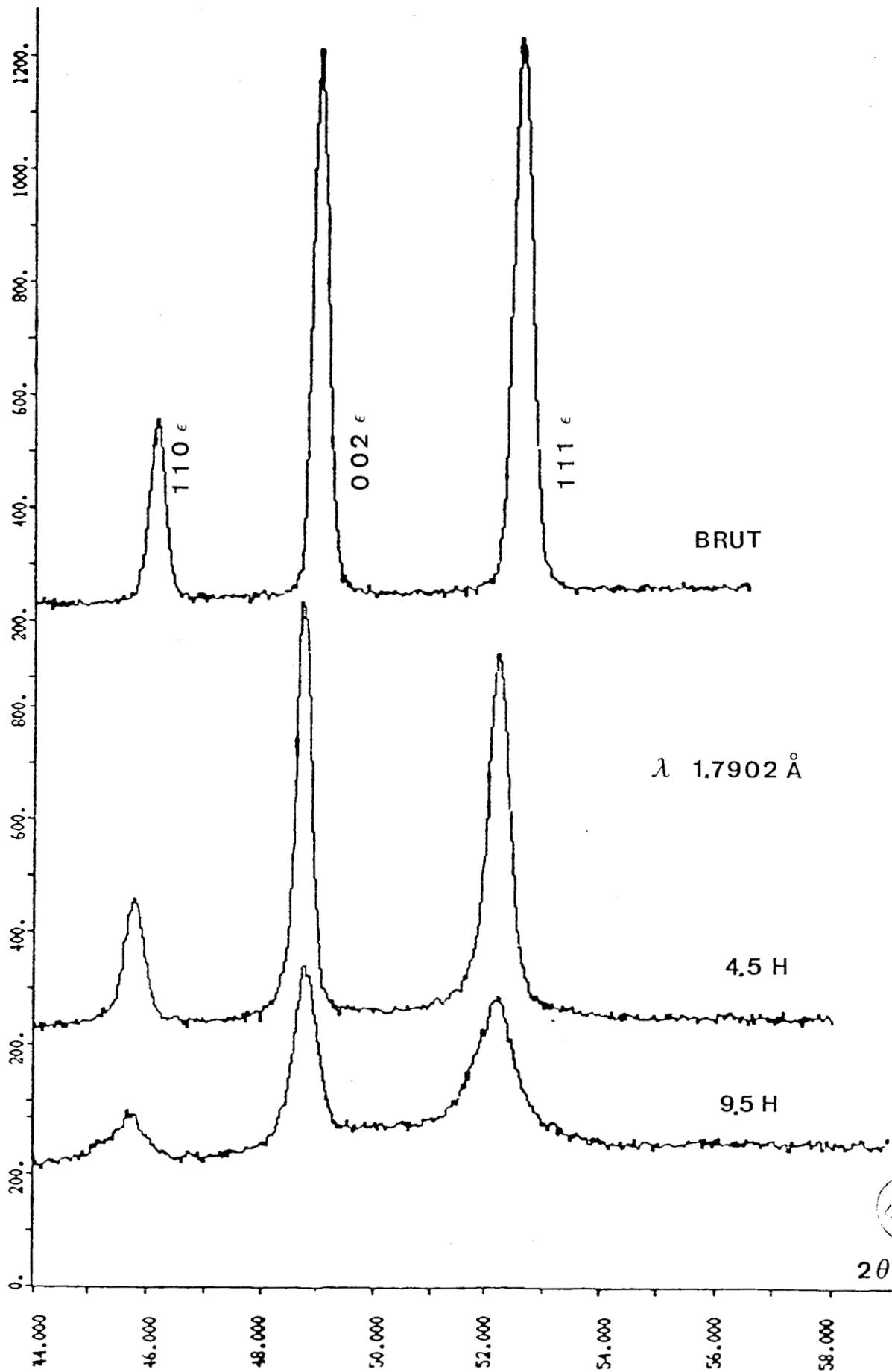


Figure II.2.4

Diffractogrammes d'un échantillon hexagonal Fe-N de teneur initiale $x=0.203$
 au cours du vieillissement à 165°C (tube de cobalt)

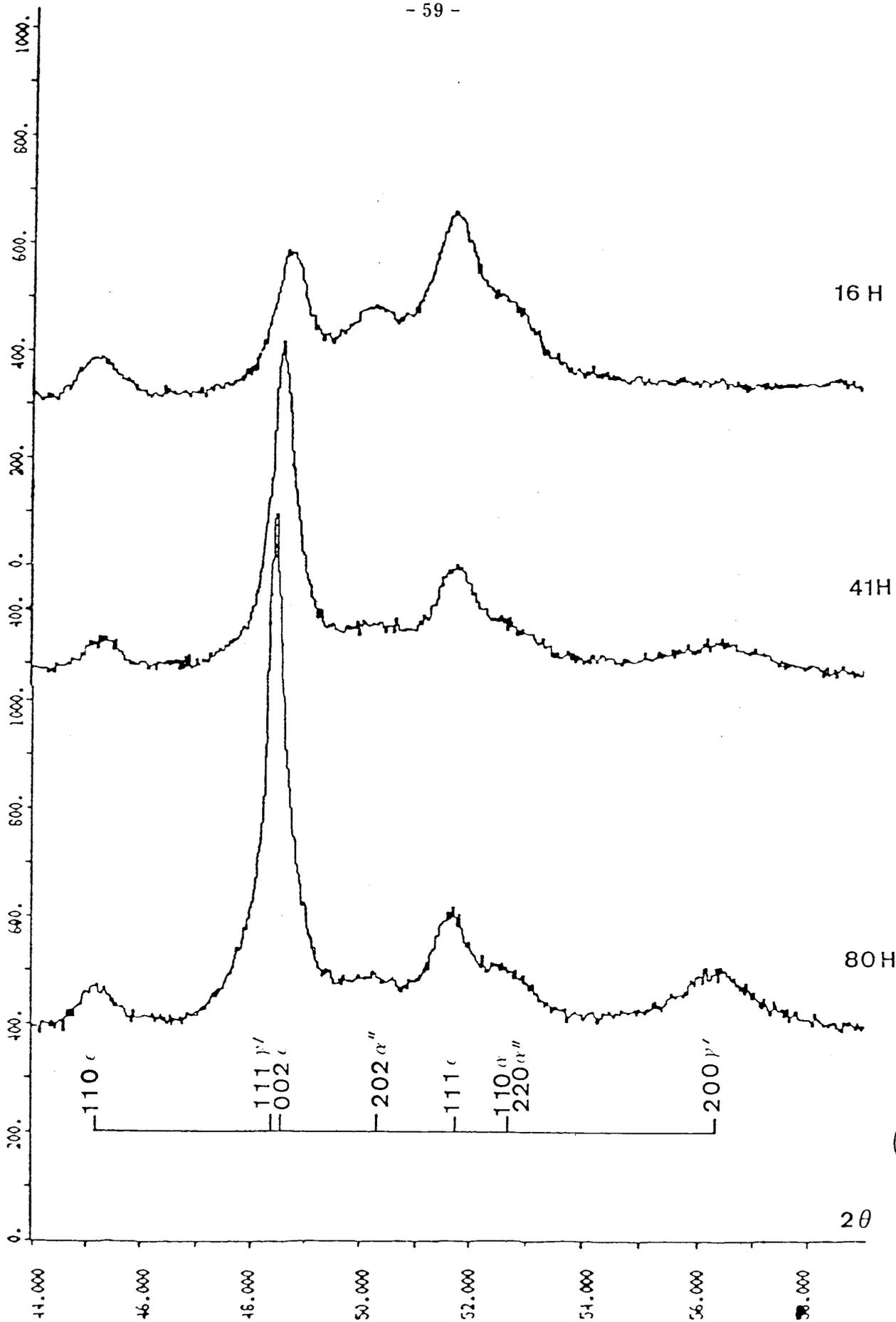
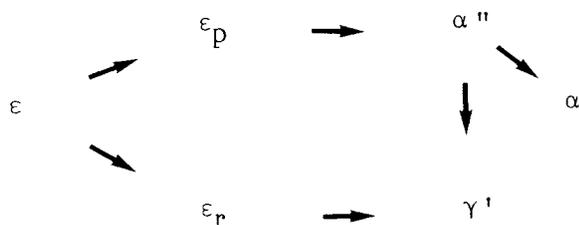


Figure II.2.4 (suite)

limite du domaine $\gamma' + \epsilon$ car l'équilibre binaire $\gamma' - \epsilon$ n'est pas encore atteint.

On peut finalement considérer que la transformation se fait dans les premières heures de vieillissement à 165°C suivant le schéma :



Sur le spectre Mössbauer S_3 de l'échantillon vieilli 12 h, on peut observer nettement l'environnement A'' caractéristique du nitrure α'' (réf.II.2.3). La structure de α'' (fig.II.2.5) consiste en un arrangement ordonné d'atomes d'azote dans une matrice de fer cubique centré donnant trois sites non équivalents pour les atomes métalliques. Les deux sites au coin de l'octaèdre occupé seront analysés en un environnement unique noté B (réf. II.2.4).

L'enrichissement en azote est responsable de l'accroissement du champ hyperfin du site F caractérisé par $H = 324$ kOe et $\delta = 0.31$ MM/s. L'attribution de F à B α'' est basé sur les résultats obtenus lors du vieillissement de la martensite α' (réf.II.2.5). Le rapport des abondances de F à A'' - α'' étant légèrement supérieur à la valeur idéale 3 des abondances de B et A'', on peut penser que F correspond aussi mais dans une moindre mesure à I^E.

Bien que le champ hyperfin 338 kOe et le déplacement isomérique 0,08 mm/s du site E puissent faire penser au fer α , cette hypothèse est à exclure. En effet, à cette étape de vieillissement, les observations faites en microscopie électronique en transmission montrent seulement de fins précipités de α'' dans une matrice ϵ et pas de ferrite α dont les figures de diffraction sont suffisamment différentes de celles de α'' . Ces observations ont été réalisées sur des poudres, ne permettant pas de déterminer les relations d'orientation entre les phases ϵ et α'' . On peut néanmoins penser que la transformation respecte les correspondances entre plans denses et directions denses $(0001)_\epsilon // (110)_{\alpha''}$ et $[111]_{\alpha''} // [01\bar{1}0]_\epsilon$ comme c'est le cas pour les carbonitrures ϵ (réf.II.2.6).

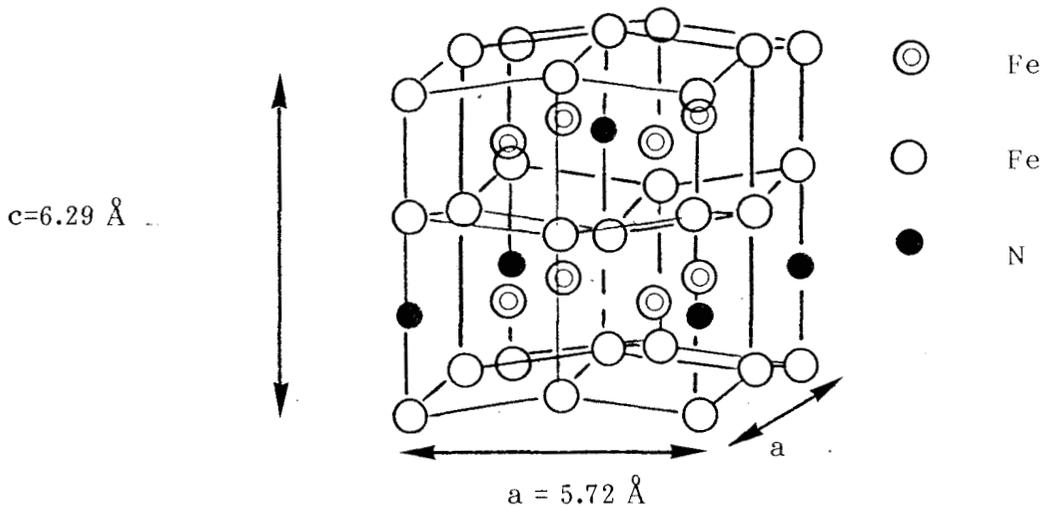


Figure II.2.5
Structure du nitrure $\alpha\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ (d'après K.H. Jack)

L'importance du site E nous conduit à l'attribuer à O^{E} ce qui est pleinement cohérent avec le caractère spinodal de la décomposition. La décroissance de H et δ pour des temps de traitement à 165°C croissants est probablement due à l'effet de matrice associé à l'abaissement de la teneur en atomes d'azote de ϵ_{p} , la contribution des plus proches voisins N des atomes de fer et les paramètres moyens du réseau étant alors réduits.

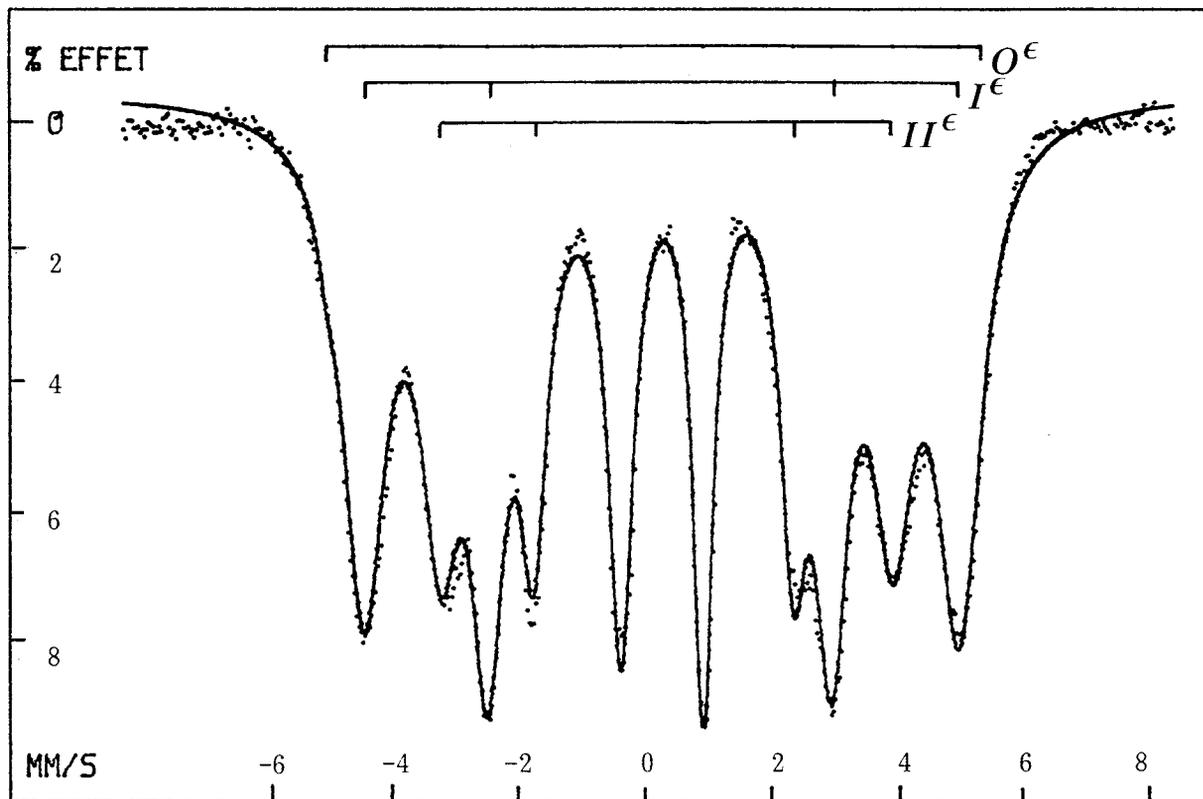
La cohérence de l'interprétation des quatre sites observés sur S_3 , $\text{A}^{\alpha''}$, II^{E} , $\text{E} = \text{O}^{\text{E}}$ et $\text{F} = \text{B}^{\alpha''} + \text{I}^{\text{E}}$ est confirmée par le bilan des liaisons Fe-N déduit des aires de F et II^{E} .

En poursuivant le vieillissement à une température supérieure à 200°C, à partir de laquelle le nitrure α'' n'est plus stable, on a pu vérifier que les proportions finales de γ' et de α sont cohérentes avec le diagramme d'équilibre fer-azote.

Contrairement à de précédentes observations (réf.II.2.7), aucun changement du spectre Mössbauer à température ambiante n'est intervenu après descente en température à 77 K et en particulier aucune composante ferromagnétique nouvelle n'apparaît à température ambiante. Une telle composante pourrait résulter de la transformation martensitique de la partie austénitique d'un échantillon biphasé $\epsilon - \gamma$.

Les figures II.2.6 à 9 présentent les résultats de spectrométrie Mössbauer à 4 K d'un échantillon ϵ FeN_{0,23} préparé par trempe depuis 700°C. L'interprétation est identique à celle que nous venons de donner pour $x = 0,2$. Il en est de même de la figure II.2.10 représentant le spectre Mössbauer à température ambiante d'un échantillon ϵ Fe-N de teneur initiale 22 N pour 100 Fers et vieilli 3 h à 175°C.

On sait que la variation de résistivité est très sensible au type du mécanisme de décomposition d'une solution solide. Ainsi dans le cas d'une transformation de type spinodal, on observe une variation immédiate de l'échantillon dès les premiers instants du vieillissement. La figure II.2.11 montre le comportement lors du vieillissement à 165°C de la résistance électrique d'un échantillon en forme de ruban nitruré dans des conditions limites permettant d'obtenir un mélange $\epsilon - \gamma$ à environ 5 % d'austénite, ceci permettant de contourner les difficultés de manipulation dues à la fragilité des échantillons. On voit que la résistance se met à décroître immédiatement, ce qui est en contraste avec le comportement d'un ruban γ pur de concentration $x = 0,1$ pour lequel aucune variation notable n'est remarquée dans les premières heures du vieillissement à 165°C.

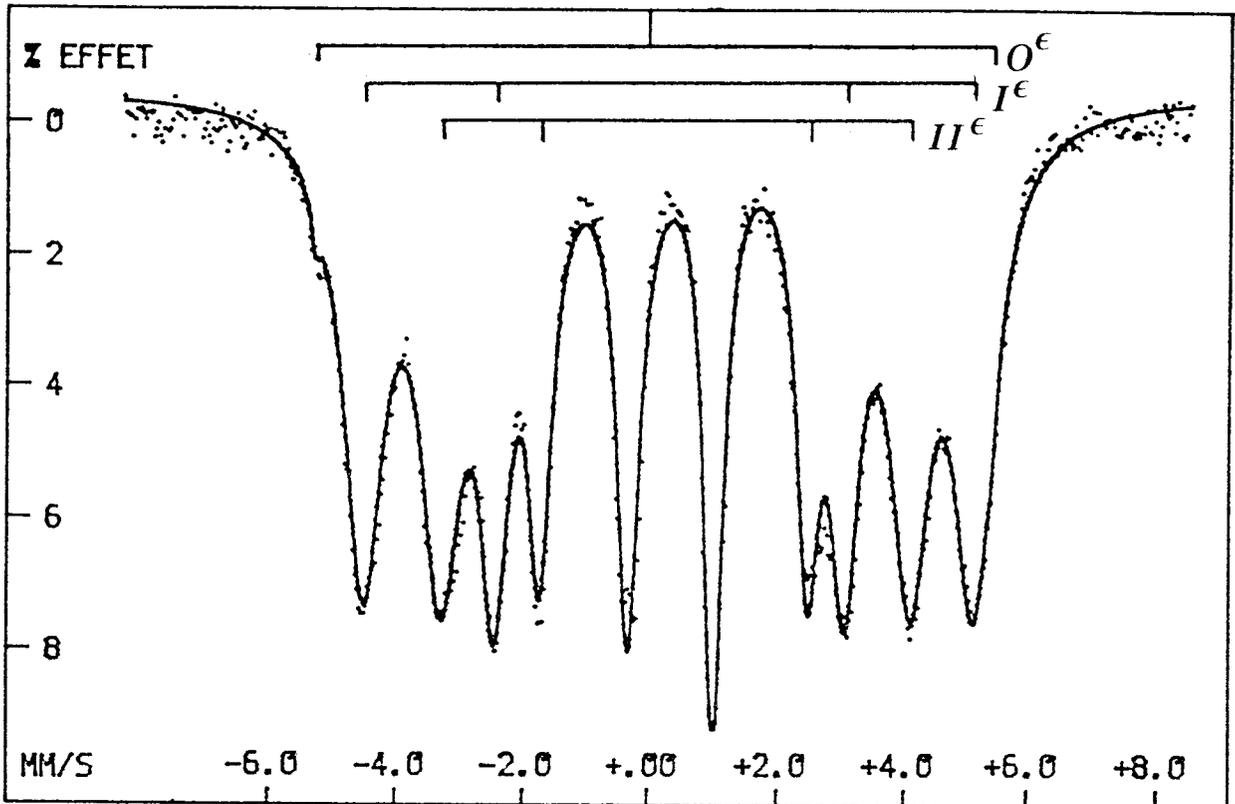


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
O ϵ	325.3				1.32
I ϵ	297.2 ± 0.2	$3 \cdot 10^{-3}$	0.33 $\pm 3 \cdot 10^{-3}$	0.8	57.6
II ϵ	225.2 ± 0.5	$3 \cdot 10^{-2}$	0.41 $\pm 6 \cdot 10^{-3}$	0.8	41



Figure II.2.6

Echantillon $\epsilon\text{Fe}_{100}\text{N}_{23}$. Etat brut de trempe.
Spectre Mössbauer 4 K et paramètres hyperfins

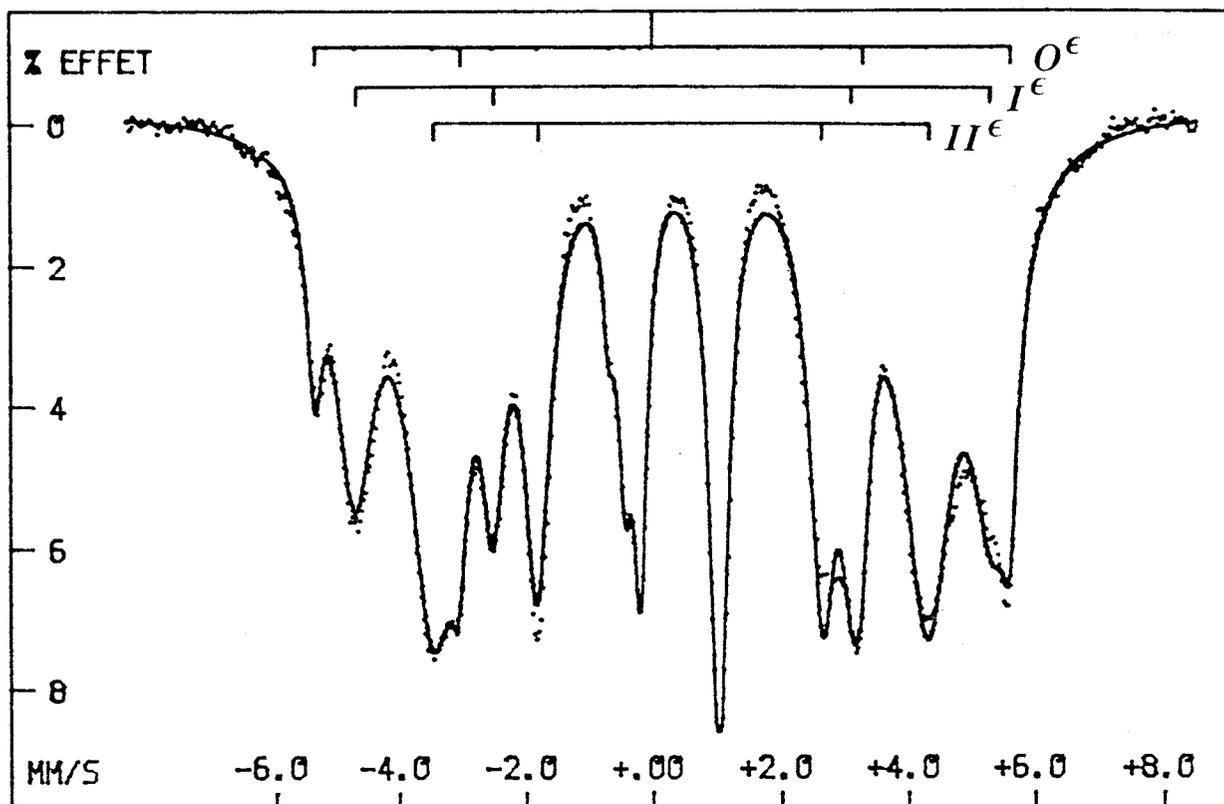


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
O^E	332.2				1.2
I^E	299.6 ± 0.4	$-2 \cdot 10^{-3}$ $\pm 6 \cdot 10^{-3}$	0.332 $\pm 6 \cdot 10^{-3}$	0.78	51.8
II^E	229.1 ± 0.02	$2 \cdot 10^{-2}$ $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	0.413 $\pm 3 \cdot 10^{-3}$	0.77	47

Figure II.2.7

Spectre Mössbauer à 4 K et paramètres hyperfins d'un échantillon
 $FeN_{0.23}$ vieilli 50 mn à 175°C



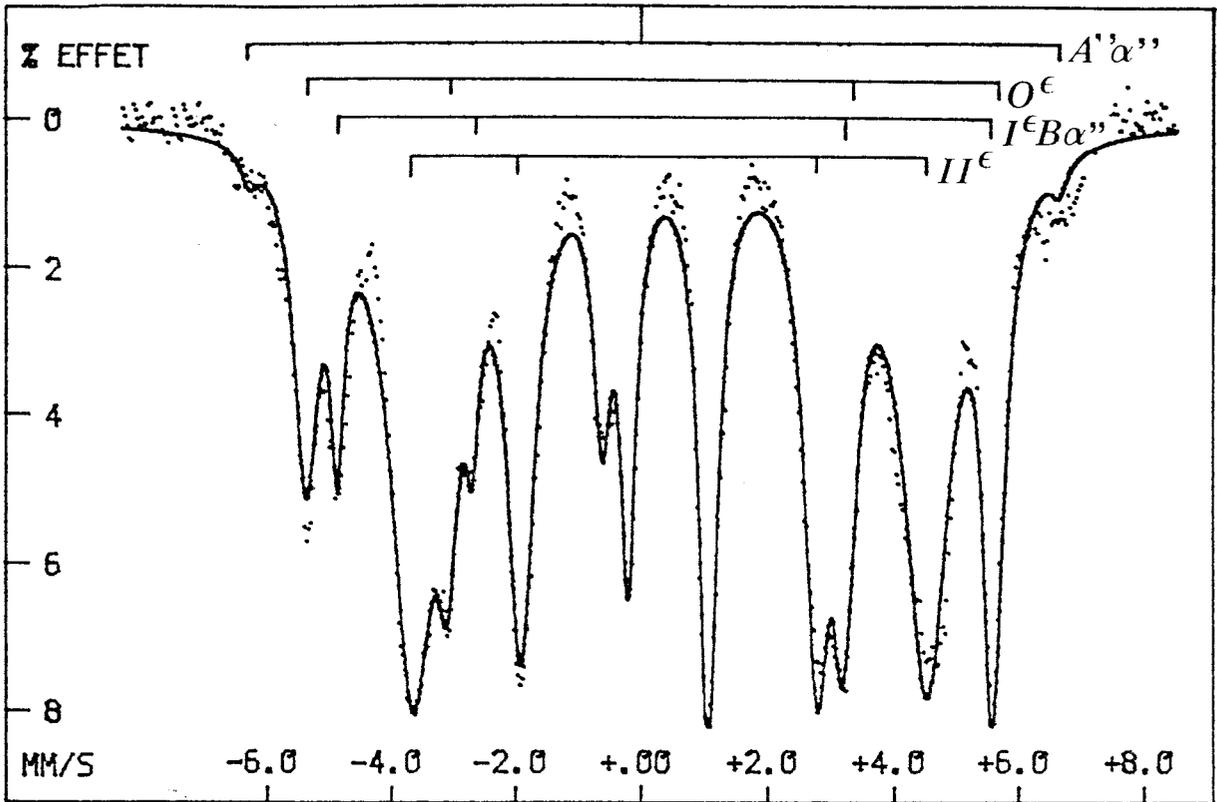


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
O ϵ	341.6 ± 0.02	$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.12		7
I ϵ	310.3 ± 1.5	$-4 \cdot 10^{-3}$	0.31		36.8
II ϵ	241.7 ± 0.06	$3 \cdot 10^{-3}$	0.43		56.2



Figure II.2.8

Spectre Mössbauer à 4 K et paramètres hyperfins d'un échantillon
 ϵ FeN_{0.23} vieilli 3 h 50 mn à 175°C

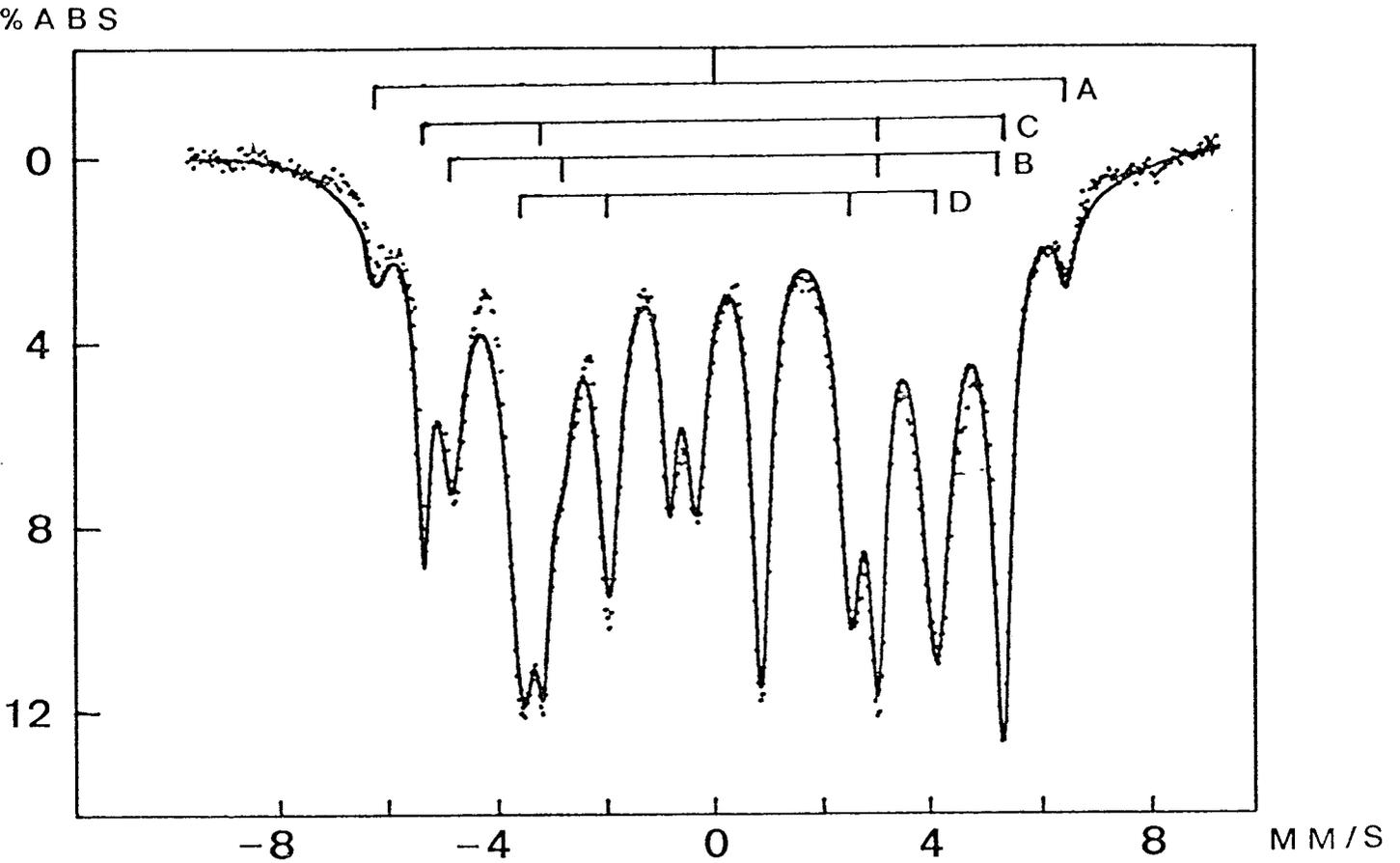


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
A''α''	389				
O ^ε	342.6 ±0.2	0.01	0.14		
I ^ε Bα''	264.4 ±0.04	0.04	0.30		
II ^ε	254.4 ±0.04	-3.10 ⁻³	0.45		



Figure II.2.9

Spectre Mössbauer 4 K et paramètres hyperfins d'un échantillon
 ϵ FeN_{0.23} vieilli 8 h à 175°C



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A Z
A''	395.6			.55	
C → 0 ε	332.5 ± .07	.0328 ± .001	-.035 ± .001	.29	
B _α ''	313.9 ± .6	.05 ± .013	.168 ± .013	.55	
IIε	238.8 ± .08	.003 ± .001	.28 ± .001	.68	



Figure II.2.10
 Echantillon ε Fe₁₀₀N₂₂ vieilli 3 h à 175 °C
 Spectre Mössbauer 20 °C et paramètres hyperfins
 (Etape ε+α'')

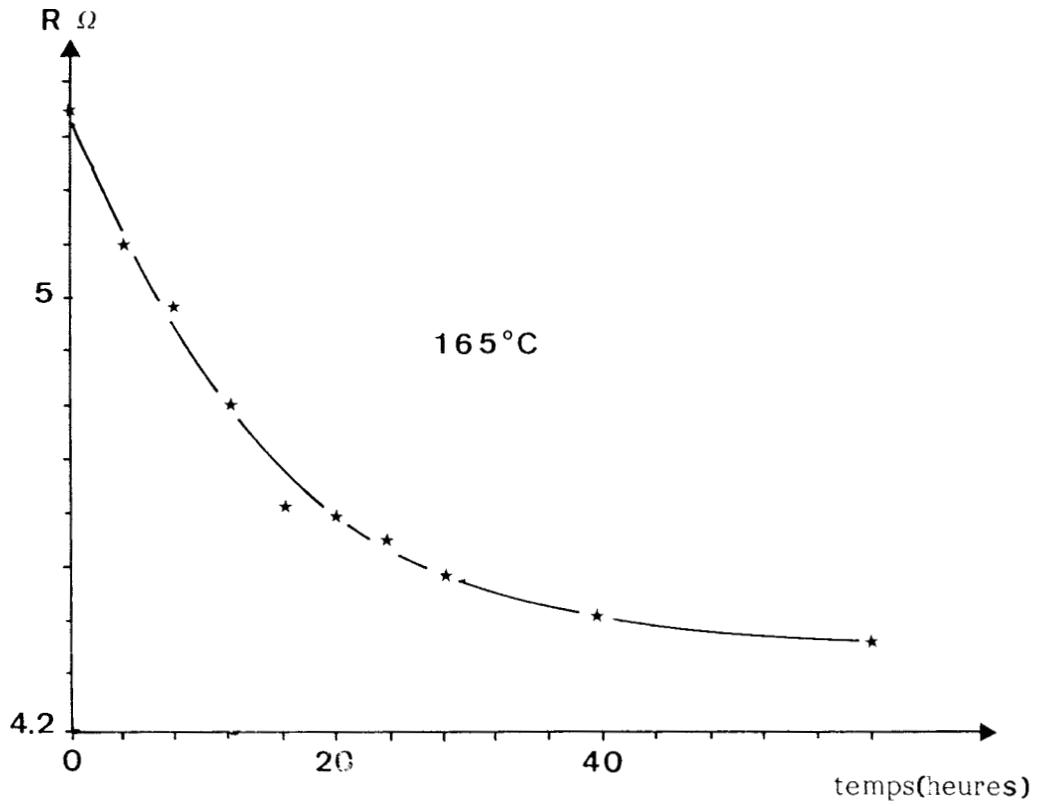


Figure II.2.11
Evolution avec la durée du vieillissement à 165°C de la
résistance électrique d'un échantillon ϵ -FeN, $X = 0.2$
(échantillon contenant environ 5 % de phase γ)



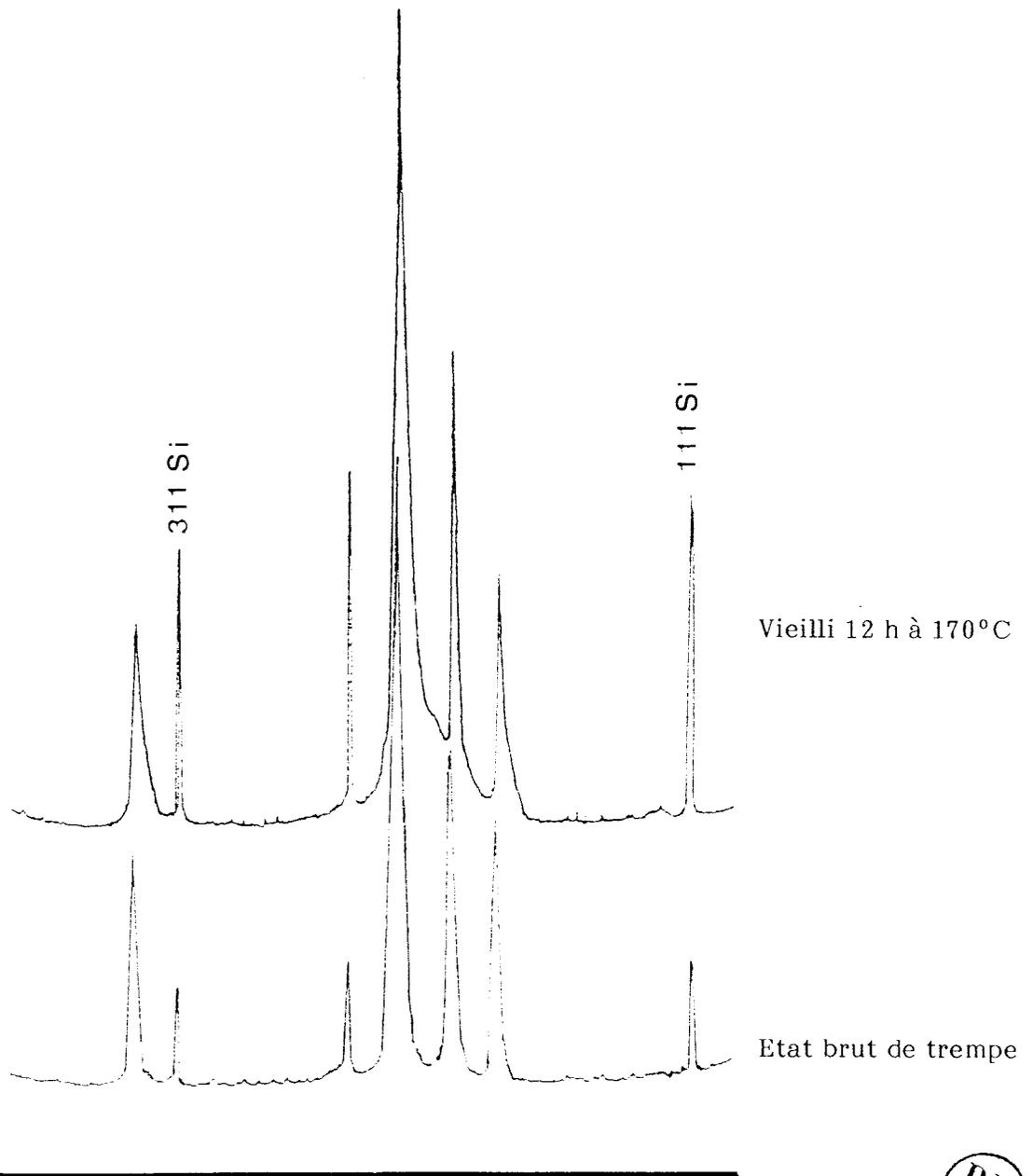


Figure II.2.12

Profils au microdensitomètre de clichés de poudre Hagg-Guinier d'un échantillon ϵ -FeN, $X = 0.2$, brut puis vieilli 12 h à 170°C et montrant l'étalement des raies vers les petits angles au cours du revenu (cliché cristal. Lab. Newcastle upon Tyne)



II.3. ETUDE DE LA TRANSFORMATION ϵ Fe₄N \rightarrow γ' Fe₄N

Dans le cas d'une teneur x égale à 0,25, la valeur presque idéale de c/a pourrait suggérer un mécanisme de transformation $\epsilon \rightarrow \gamma'$ fondé sur les fautes d'empilement. En réalité, l'étude du vieillissement de ϵ FeN_{0,25} met en évidence le rôle des fluctuations de concentration.

La trempe à l'eau depuis 700°C de feuilles de fer d'épaisseur inférieure à 20 μ m et nitrurées devant 6 h dans une atmosphère NH₃-H₂ avec 40 % de NH₃ conduit à un échantillon de paramètres $a = 2.664 \text{ \AA}$ et $c = 4.346 \text{ \AA}$, correspondant à une concentration de 24,6 N pour 100 atomes de fer.

La figure II.3.1 représente les diffractogrammes pour l'échantillon brut de trempe, vieilli 24 h à 165°C ainsi que pour un échantillon témoin Fe₃N ϵ . On remarque l'élargissement des raies et le déplacement vers les petits angles mettant clairement en évidence l'enrichissement d'une partie de la phase ϵ au cours du vieillissement. Cette constatation est particulièrement nette pour la raie 102 ϵ .

Après 48 h, coexistent :

le nitruire α'' que l'on n'attendait pas a priori

le nitruire γ'

la phase ϵ enrichie

Il n'a pas été possible de distinguer une étape $\epsilon - \alpha''$ sans γ' comme dans le cas du vieillissement de FeN_{0,2} ϵ . Dès les premières heures du vieillissement, après l'élargissement progressif des raies vers les petits et grands angles, il y a apparition simultanée de α'' et γ' .

La redistribution des atomes d'azote dans la solution solide hexagonale est également bien mise en évidence sur les spectres Mössbauer à température ambiante (fig.II.3.2). Les ajustements numériques sont effectués eux, sur les spectres à 77 K. (fig. II.3.3. à 6).

Dans l'état brut de trempe, figure II.3.3, on note des abondances égales pour les environnements Fe)1N et Fe)2N. Répétons que l'absence d'environnements Fe)0N et Fe)3N exclut une répartition au hasard.

Après 12 h, l'étalement des raies X est associé à l'apparition sur le spectre Mössbauer, figure II.3.4, de l'environnement O ϵ et à un accroissement relatif important du site II ϵ . Pour les durées plus importantes de vieillissement

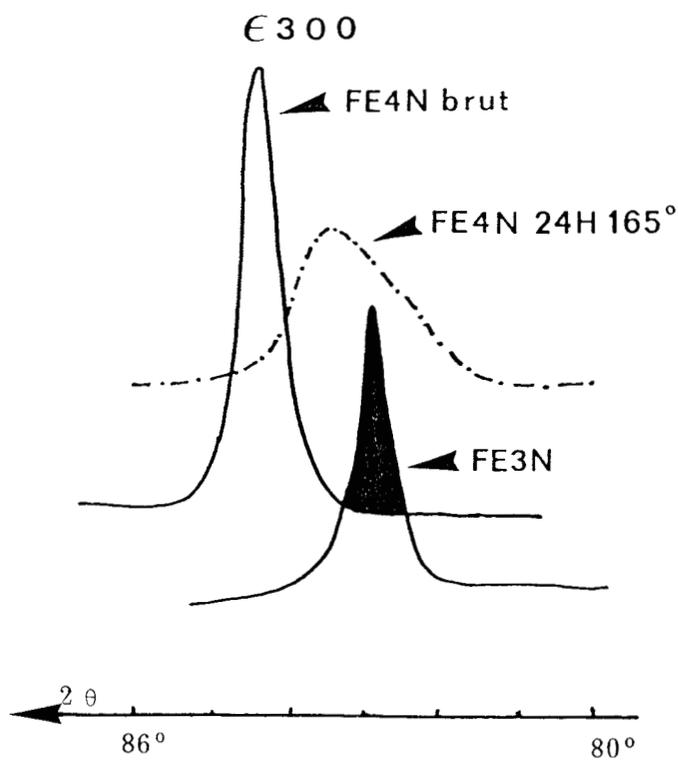
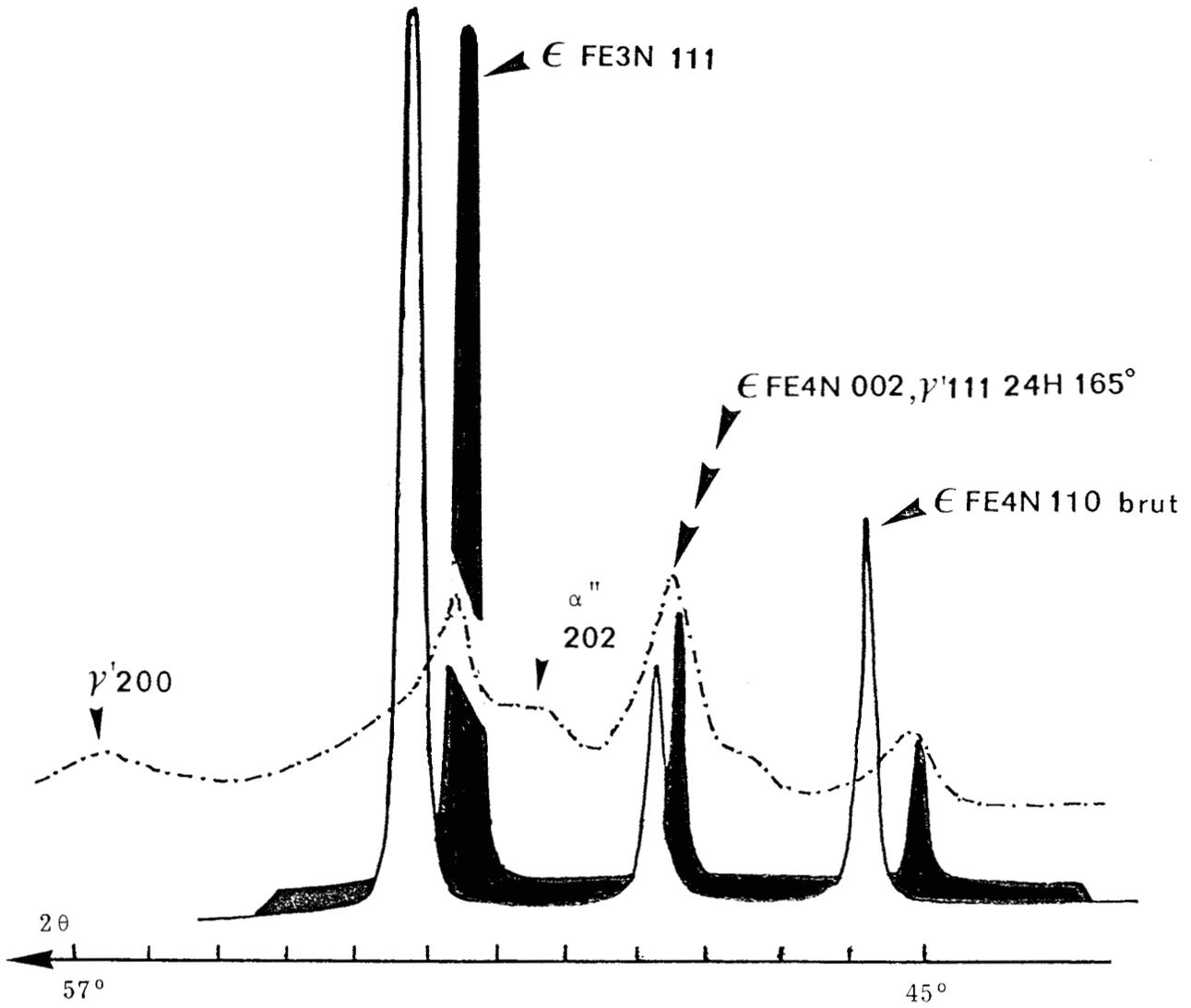


Figure II.3.1
Diffractogrammes (tube de cobalt)
d'un échantillon hexagonal Fe-N dans
l'état brut de trempe avec X = 25, après
vieillessement de 24 h à 165°C

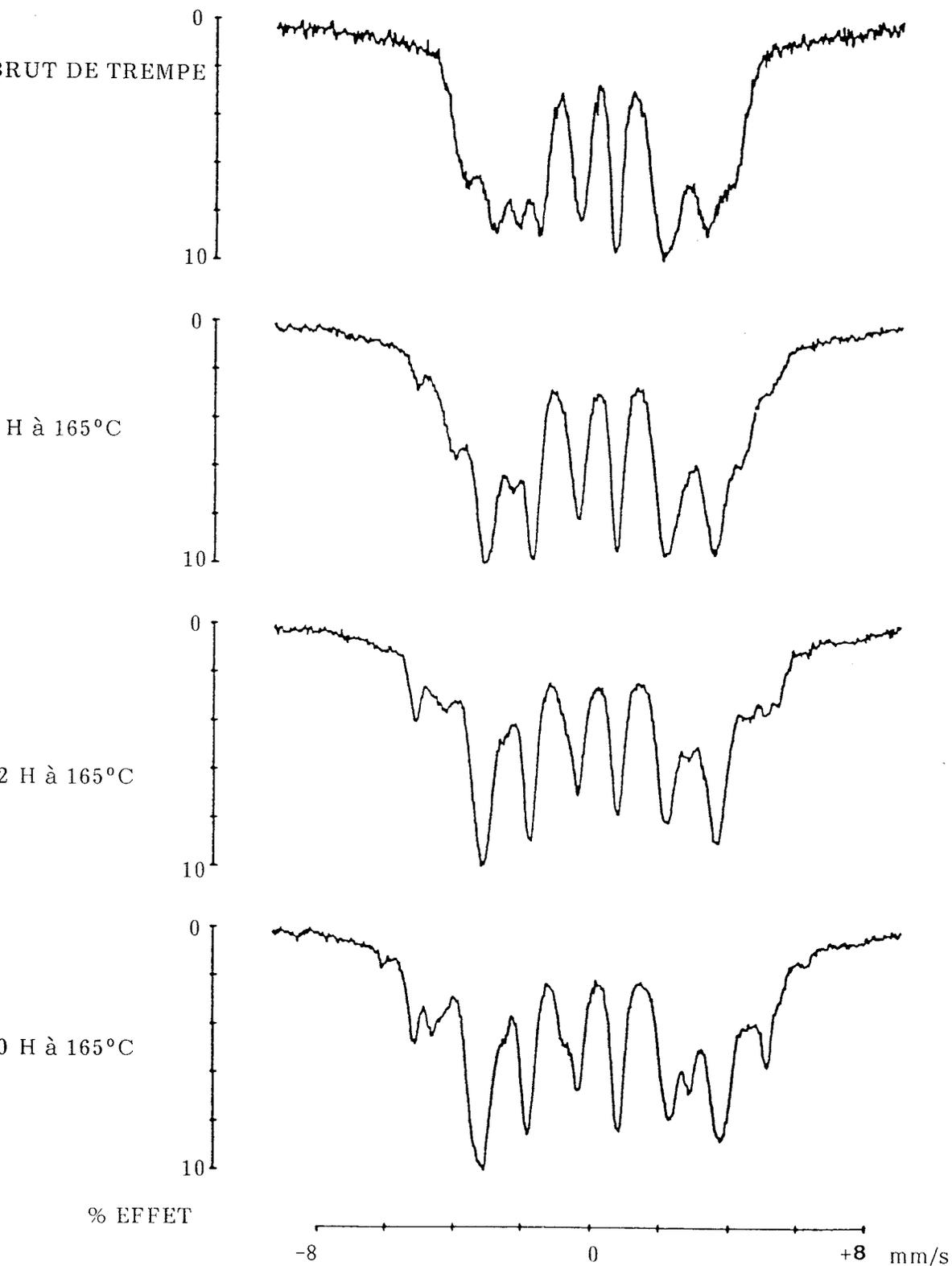


Figure II.3.2

Evolution du spectre Mössbauer à 20°C d'un échantillon hexagonal Fe-N de teneur initiale 24.5 N pour 100 Fe lors du vieillissement à 165°C

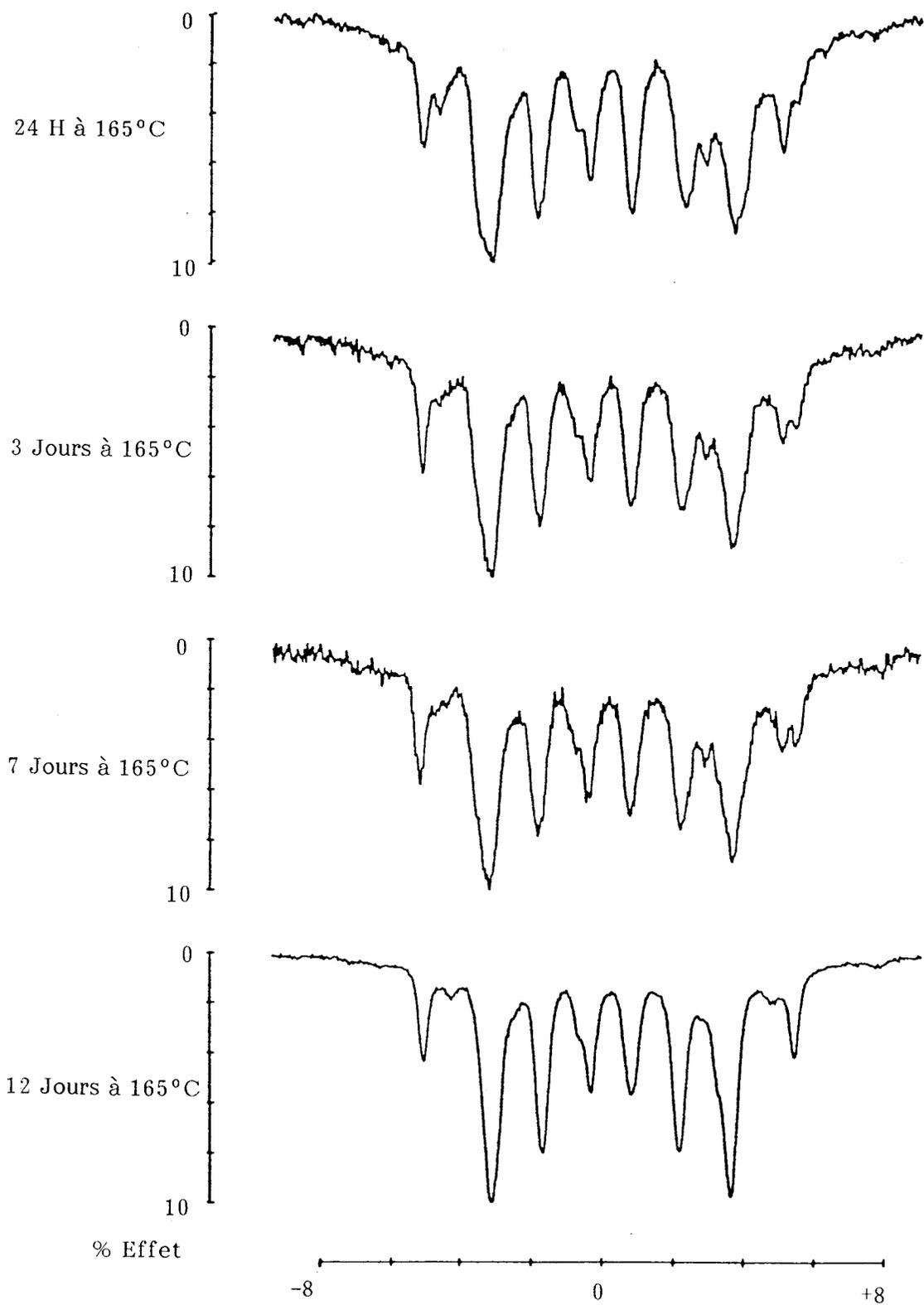
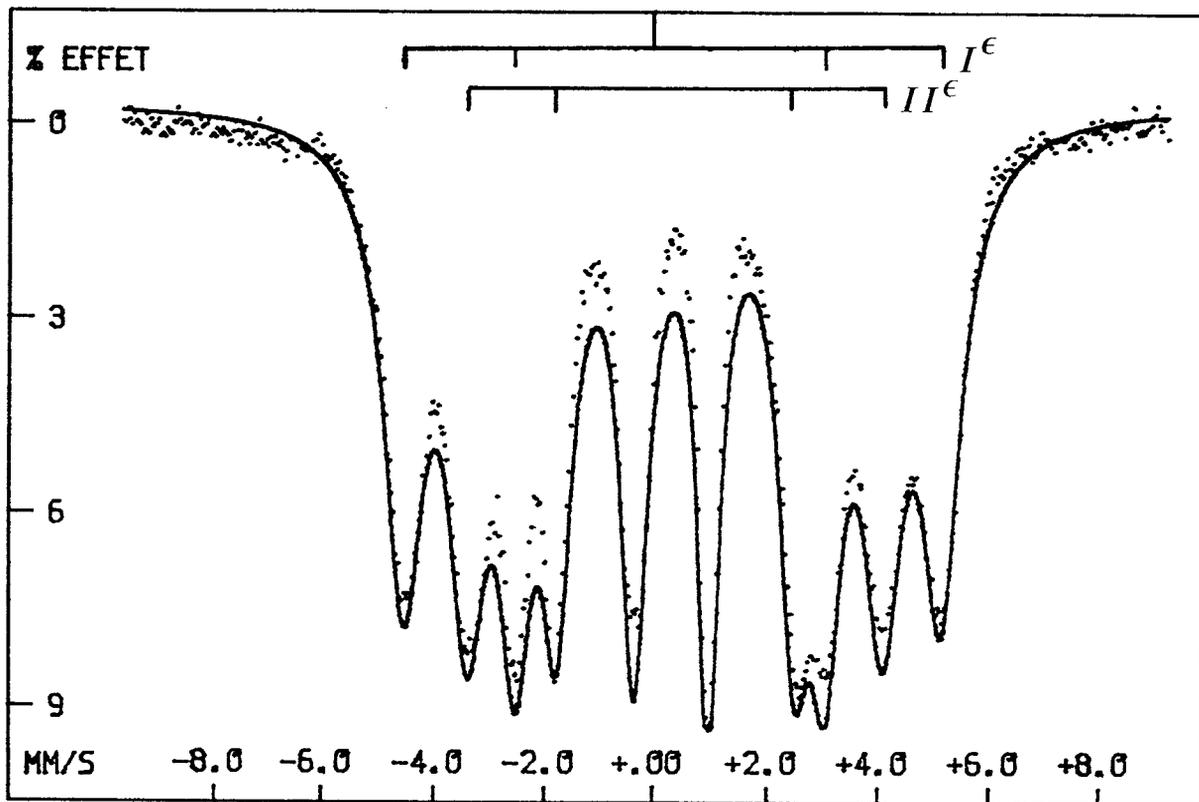


Figure II.3.2 (suite)

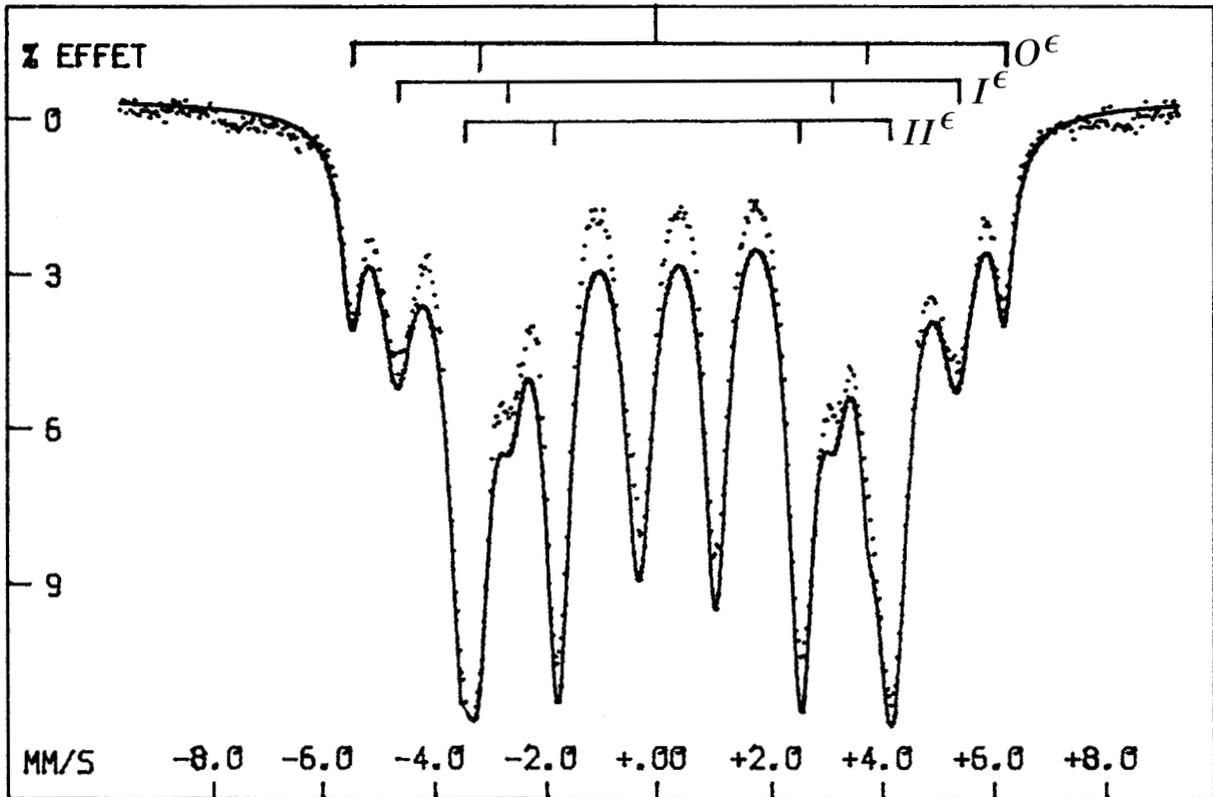


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
I ϵ	302.1 $\pm .3$.01 $\pm .01$.31 $\pm .01$.84 $\pm .02$	50.1
II ϵ	232.5 $\pm .5$	-.001 $\pm .01$.38 $\pm .01$.86 $\pm .04$	49.9



Figure II.3.3

Spectre Mössbauer 77 K et paramètres hyperfins de $\epsilon\text{Fe}_4\text{N}$ brut de trempe

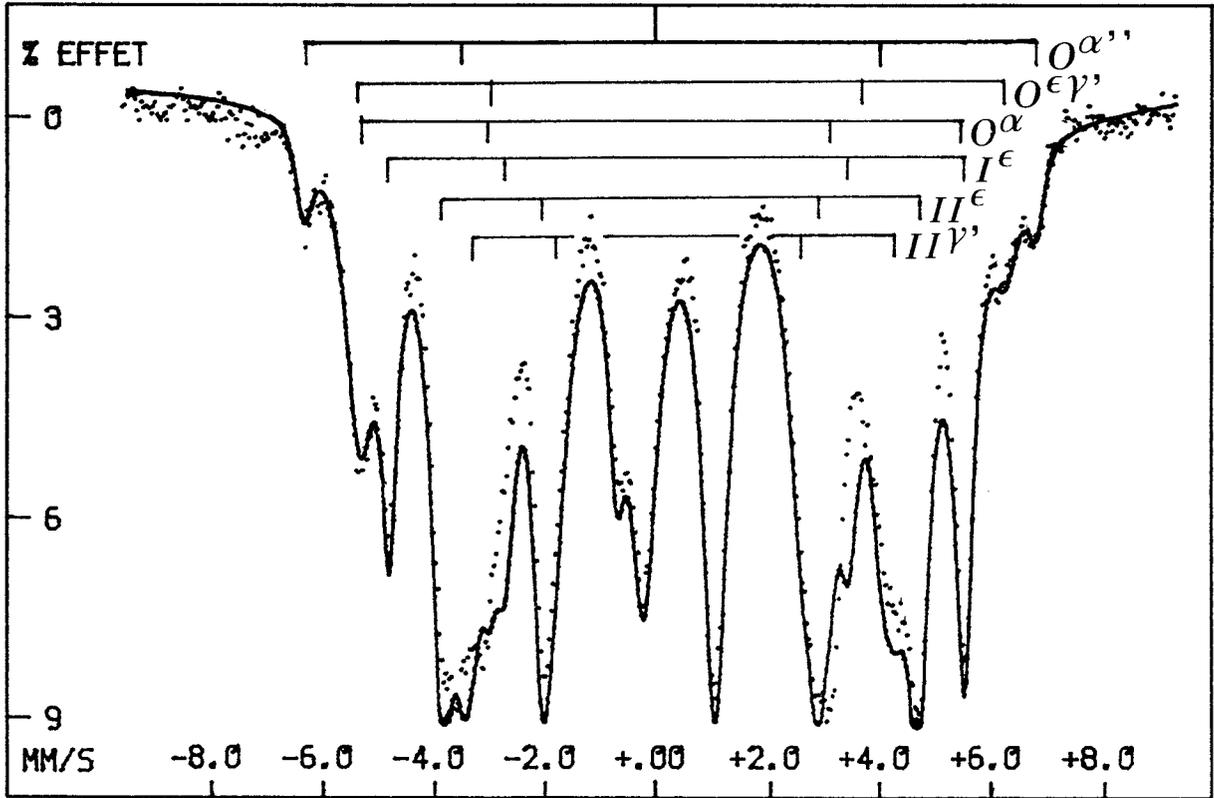


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
O^E	364.6 ±1.6	.04 ±.02	.34 ±.02	.41 ±.02	10.4
I^E	312.6 ±.2	.04 ±.003	.31 ±.003	.72 ±.03	24.2
II^E	235 ±.4	-.002 ±.01	.39 ±.01	.73 ±.02	65.4

Figure II.3.4

Spectre Mössbauer 77 K et paramètres hyperfins de ϵ Fe₄N vieilli 12 h à 165°C



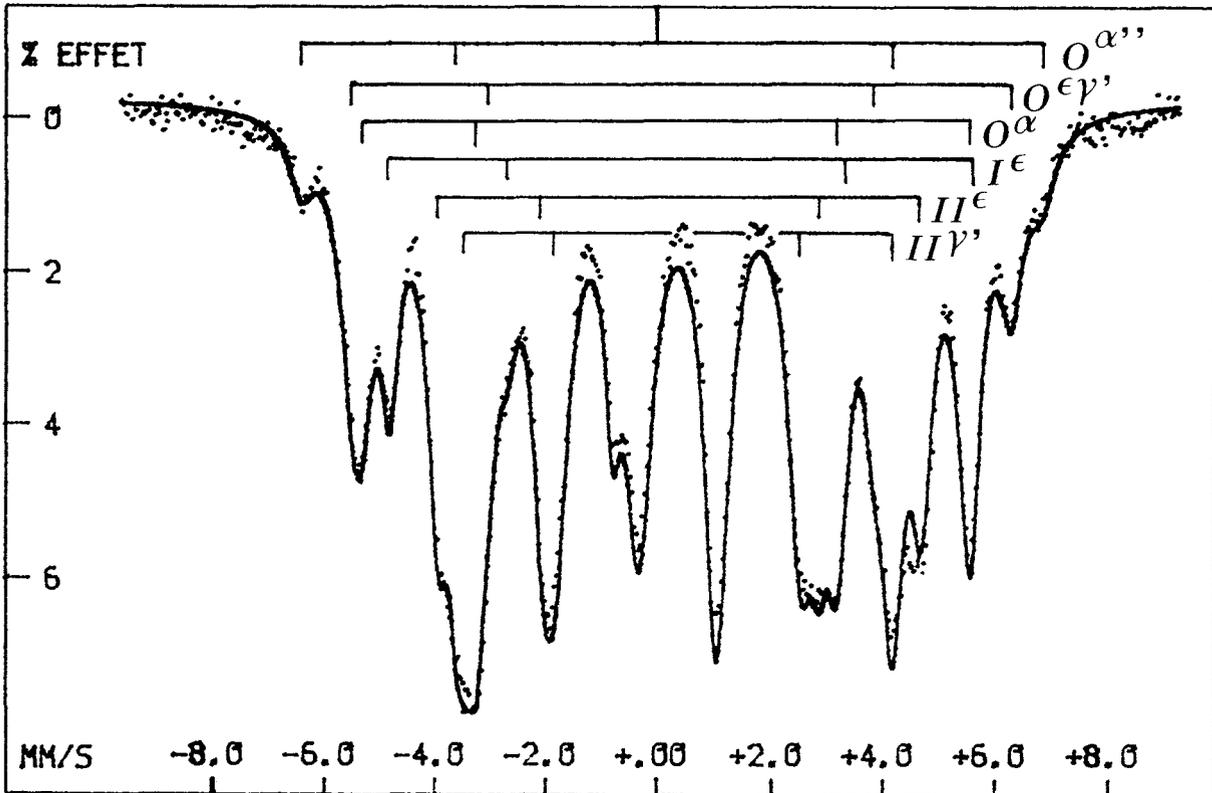


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
$A'' \alpha''$	408.7 ±.5	-0.14 ±.01	.27 ±.01	.33 ±.03	
$O\epsilon-O\gamma'$	361.8 ±.4	.03 ±.005	.45 ±.005	.41 ±.02	
$O\alpha$	334.6 ±.9	.02 ±.01	.08 ±.01	.32 ±.03	
$B\alpha'' I\epsilon$	324.6 ±1	.001 ±.016	.38 ±.016	.56 ±.02	
$II\epsilon$	266.6 ±.6	.002 ±.001	.43 ±.001	.31 ±.03	
$II\gamma'$	237.5 ±.3	.05 ±.005	.44 ±.005	.41 ±.02	

Figure II.3.5

Spectre Mössbauer 77 K et paramètres hyperfins de ϵ Fe₄N vieilli 72 h à 165°C



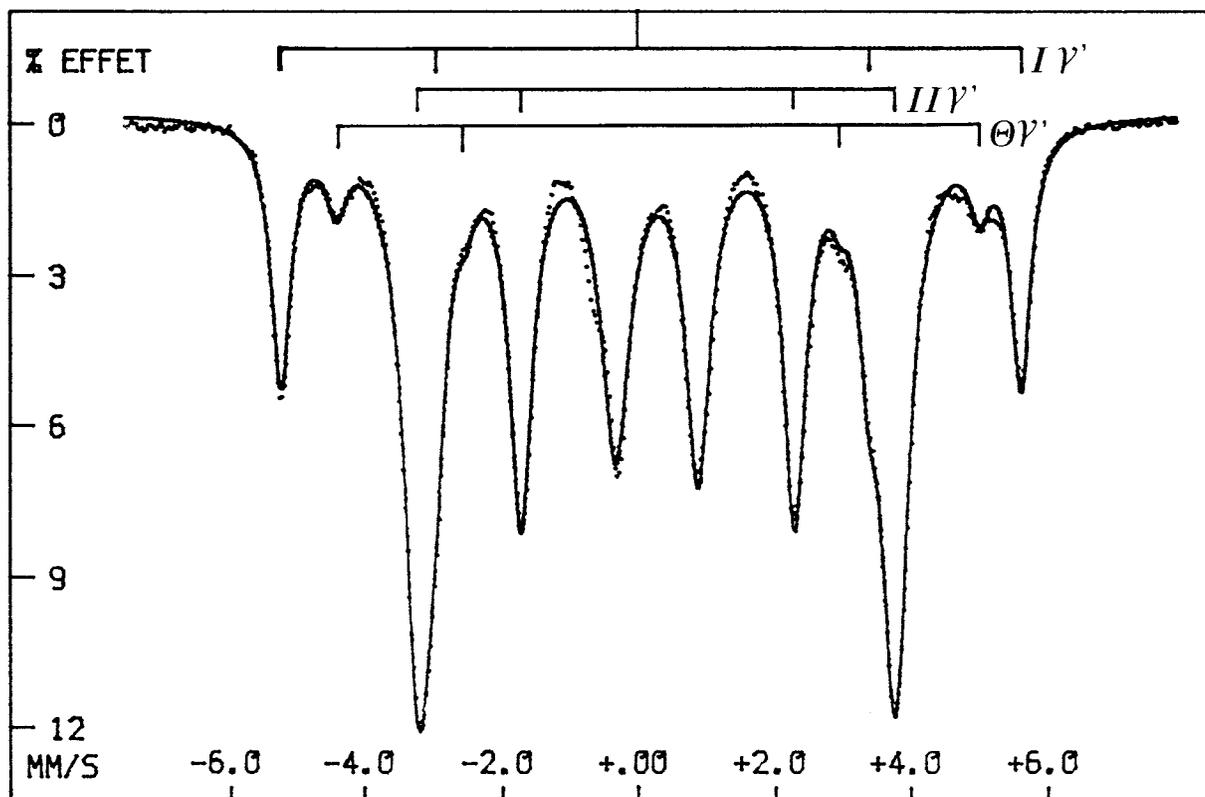


SITE	H KDe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
$O \alpha''$	414.7 ± .4	-.016 ±.005	.247 ±.005		
$O \epsilon - O \gamma'$	368.3 ±.06	.002 ±.001	.41 ±.001		
$O \alpha$	339.5 ±.46	.063 ±.006	.042 ±.006		
$B \alpha'' I \epsilon$	324.3 ±.05	.038 ±.001	.37 ±.001		
$II \epsilon$	268.8 ±.2	-.012 ±.003	.41 ±.003		
$II \gamma'$	237.8 ±.2	.002 ±.003	.37 ±.003		

Figure II.3.6

Spectre Mössbauer 77 K et paramètres hyperfins de ϵFe_4N vieilli 120 h à 165°C





SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
OY'	338.7 $\pm .4$	-.005 $\pm .01$.22 $\pm .01$.35 $\pm .01$	23.1
IY'	293.9 $\pm .2$.04 $\pm .004$.28 $\pm .004$.39 $\pm .04$	6.8
IIY'	216.8 $\pm .2$	-.003 $\pm .002$.3 $\pm .002$.49 $\pm .01$	70.9

Figure II.3.7

Spectre Mössbauer T_A et paramètres hyperfins d'un échantillon
 ϵ $FeNO_{,246}$ vieilli 4 h à $200^\circ C$



de 72 et 120 h à 165°C, figures II.3.5 et 6, le calcul a été conduit avec six sites discrets et avec des contraintes d'égalité en largeur et amplitude des pics de Lorentz 1-6, 2-5. L'association des pics les plus externes, non évidente, a été déterminée en comparant :

- 1) l'évolution avec la température,
- 2) en respectant les contraintes,
- 3) avec une affectation donnant le champ de l'environnement Fe)0N du nitrure γ' Fe₄N (370 KOe à 77 K) (réf.II.3.1) et enfin
- 4) en tenant compte de la corrélation existant entre le champ hyperfin H et le nombre des premiers voisins N (réf.II.3.2).

Si on prolonge le vieillissement à une température supérieure, on vérifie que l'étape finale est bien le nitrure γ' . La figure II.3.7 représente le spectre Mössbauer d'un échantillon de teneur initiale 24,6 N vieilli à 200°C durant quatre heures; on note la présence du site Fe)1N (fer en centre de face) caractérisé par un champ d'environ 300 KOe (comme nous en discuterons au chapitre IV). Un diffractogramme X montre alors exclusivement les raies du nitrure Fe₄N γ' mais distribuées par rapport à celles d'un échantillon directement nitruré dans le domaine d'existence de la phase γ' .

La transformation de phase ϵ Fe₄N \rightarrow γ' Fe₄N se fait donc par un mécanisme complexe mettant en jeu une décomposition de la solution hexagonale initiale en parties appauvrie ϵ_p et enrichie ϵ_r de même nature cristallographique. Lorsque ϵ_r atteint une concentration d'environ 30 N pour 100 Fe, on note l'apparition du nitrure γ' . Par ailleurs les zones appauvries ϵ_p se transforment en nitrure α'' Fe₁₆N₂, de teneur 12,5 N pour 100 fers, α'' se transformant à son tour en $\alpha + \gamma'$ suivant le mécanisme proposé par K.H. Jack (réf.II.3.3).

Pour respecter l'équilibre des réactions précédentes, on doit également envisager que ϵ_r puisse réagir avec une phase plus pauvre en azote. Le schéma de précipitation pouvait alors être celui indiqué en figure II.3.8.

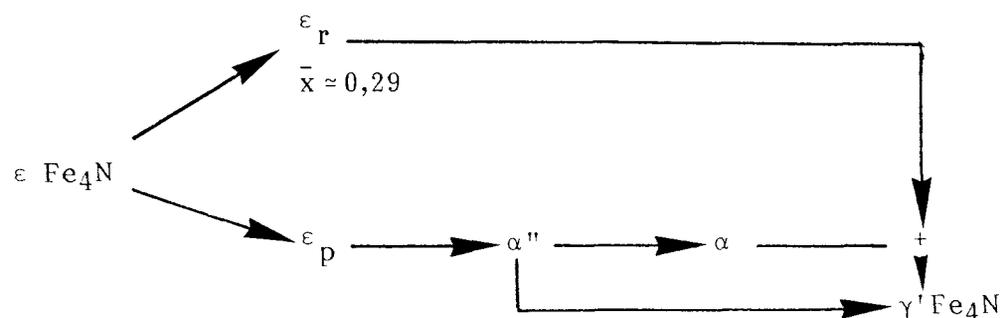


Figure II.3.8

Schéma proposé pour la précipitation ϵ Fe₄N \rightarrow γ' Fe₄N

II.4. ORDRE ET VIEILLISSEMENT A BASSE TEMPERATURE DES PHASES ϵ

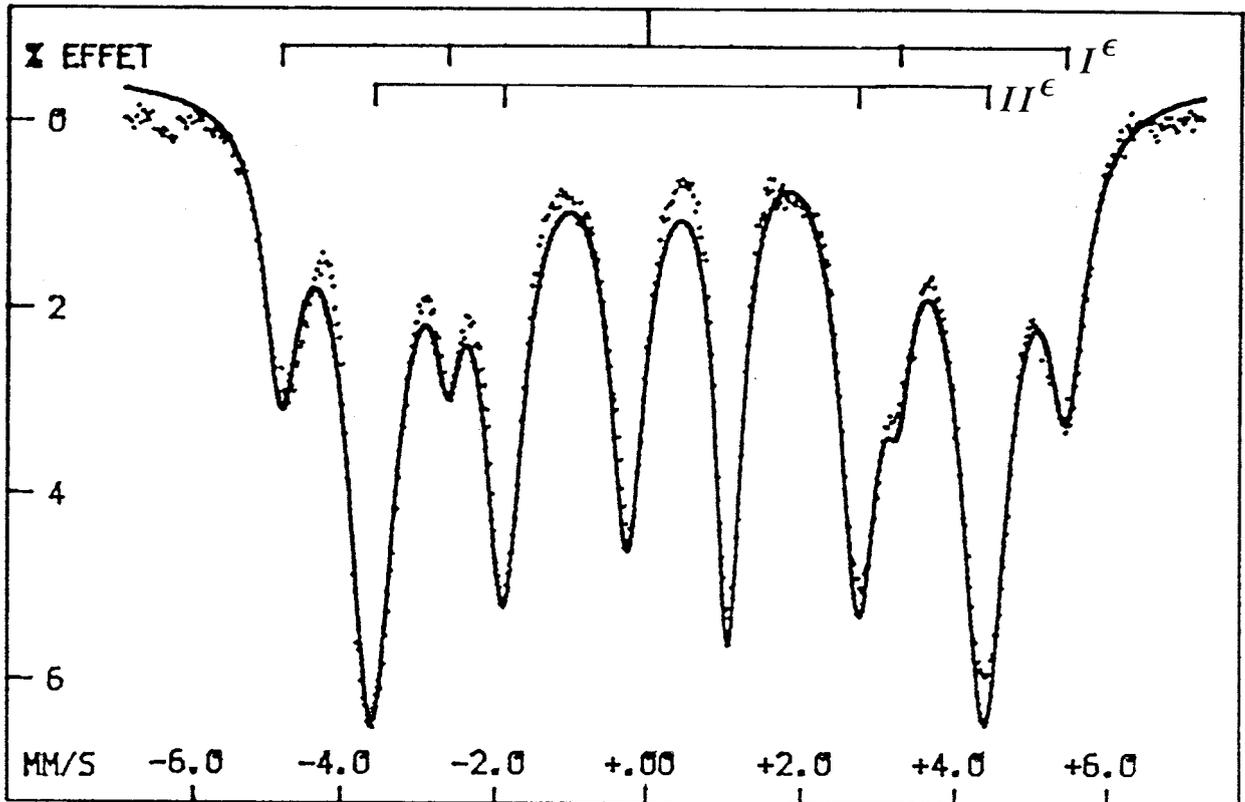
INTERMEDIAIRES ENTRE Fe_4N ET Fe_2N

Lorsque la concentration en atomes d'azote est supérieure à 25 N pour 100 Fers, il n'y a plus d'apparition du nitrure métastable α'' lors du revenu à basse température ($<200^\circ\text{C}$). On observe en revanche un accroissement des champs hyperfins H ainsi qu'une légère modification des rapports d'environnements. Ainsi pour $\epsilon\text{FeN}_{0,295}$, fig.II.4.1 et 2 à 77 K, $H_{\text{I}\epsilon}$ passe de 319 à 324 KOe et $H_{\text{II}\epsilon}$ de 249 à 256 kOe, après seulement 1 h de traitement sous vide à 165°C (échantillon brut de trempe préparé à 700°C). A cette même température, les champs associés à $\text{Fe}0\text{N}$ et $\text{Fe}2\text{N}$ dans γ' sont respectivement de 370 et 235 kOe. L'évolution constatée ne correspond pas à une apparition immédiate de γ' (pas d'environnement O et le champ $\text{II}\epsilon$ s'éloigne de celui de $\text{II}\gamma'$). On peut interpréter ces observations comme étant le résultat d'une mise en ordre locale dans la solution hexagonale. Cette mise en ordre précède sur le spectre Mössbauer l'apparition des raies de $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$.

Examinons maintenant le cas du spectre relatif à la stoechiométrie Fe_3N . A température ambiante et à la température de l'azote liquide, les spectres de Fe_3N brut de trempe, figures II.4.3 et 4, préparé à 650°C montrent la présence des environnements $\text{Fe}1\text{N}$, $\text{Fe}2\text{N}$ et $\text{Fe}3\text{N}$. Après 48 h de traitement à 180°C , le champ hyperfin à 77 K passe de 254 KOe à 270 KOe, le spectre se résolvant bien en un seul sextuplet. Cette valeur de 270 kOe est supérieure à celle annoncée par de précédents auteurs (réf.II.2.9), ceux-ci ayant négligé l'effet de la mise en ordre. Les spectres dans l'état vieilli sont représentés en figures II.4, 5 et 6.

On remarquera également que les raies du site $\text{II}\epsilon$ se sont affinées, en contraste avec l'élargissement lié à la décomposition spinodale observée pour $x < 0,25$; la largeur de raie, en profil de Lorentz, est en effet passée de 0,68 mm/s à 0,45 mm/s, valeur à comparer à la largeur 0,32 mm/s des raies d'un étalon fer placé dans le cryostat (élargissement instrumental).

A la température de l'hélium liquide, nous avons trouvé pour $\text{II}\epsilon$ un champ de $269,7 \pm 0,25$ kOe et on est donc pratiquement à saturation à 77 K. Le déplacement isomérique à 4 K est lui égal à 0,47 mm/s. L'effet quadrupolaire très faible est lié à l'angle entre l'axe c d'aimantation facile et l'axe fer-interstitiel, angle voisin de 54° .

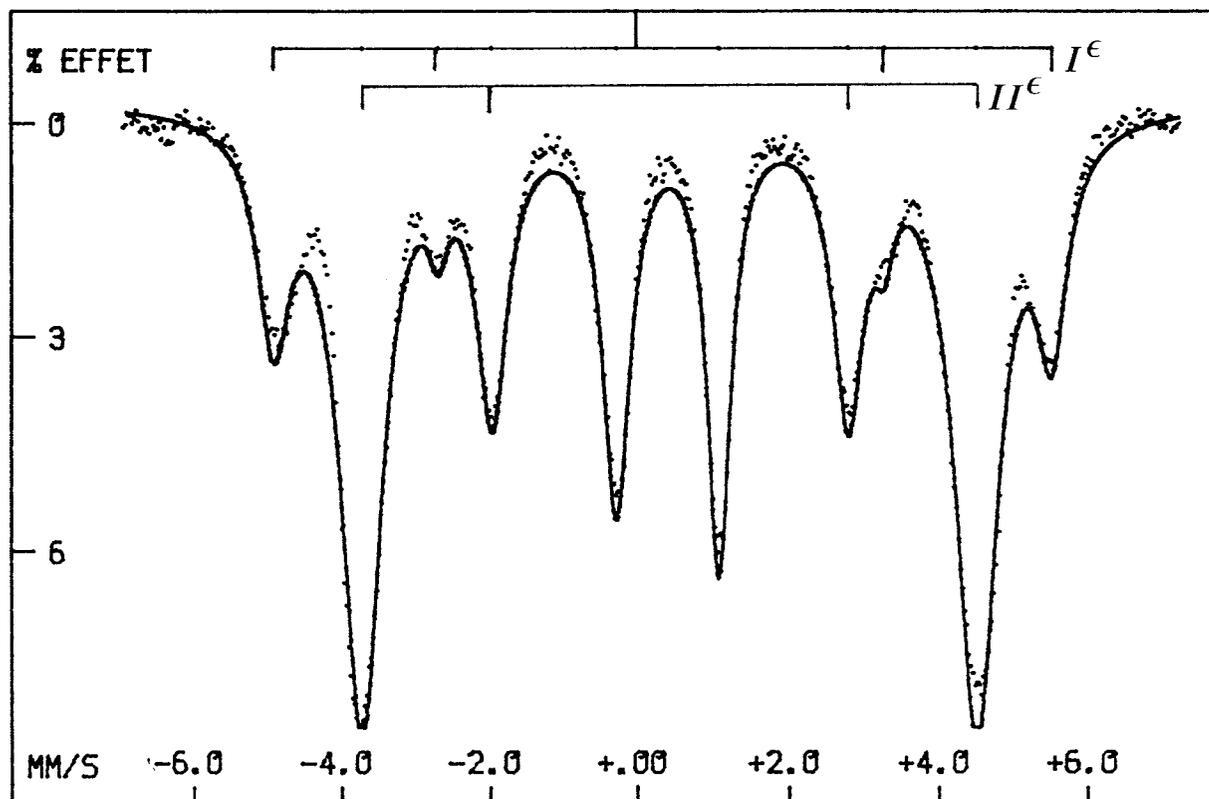


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
I ^E	319 ±.3	.003 ±.005	.342 ±.005	.59 ±.02	26.4
II ^E	249	.015 ±.001	.431 ±.001	.74 ±.01	73.6

Figure II.4.1

Echantillon ϵ Fe₁₀₀N_{29.5} brut de trempe
 $a = 2.69 \text{ \AA}$ $c = 4.35 \text{ \AA}$. Spectre 77 K et paramètres hyperfins



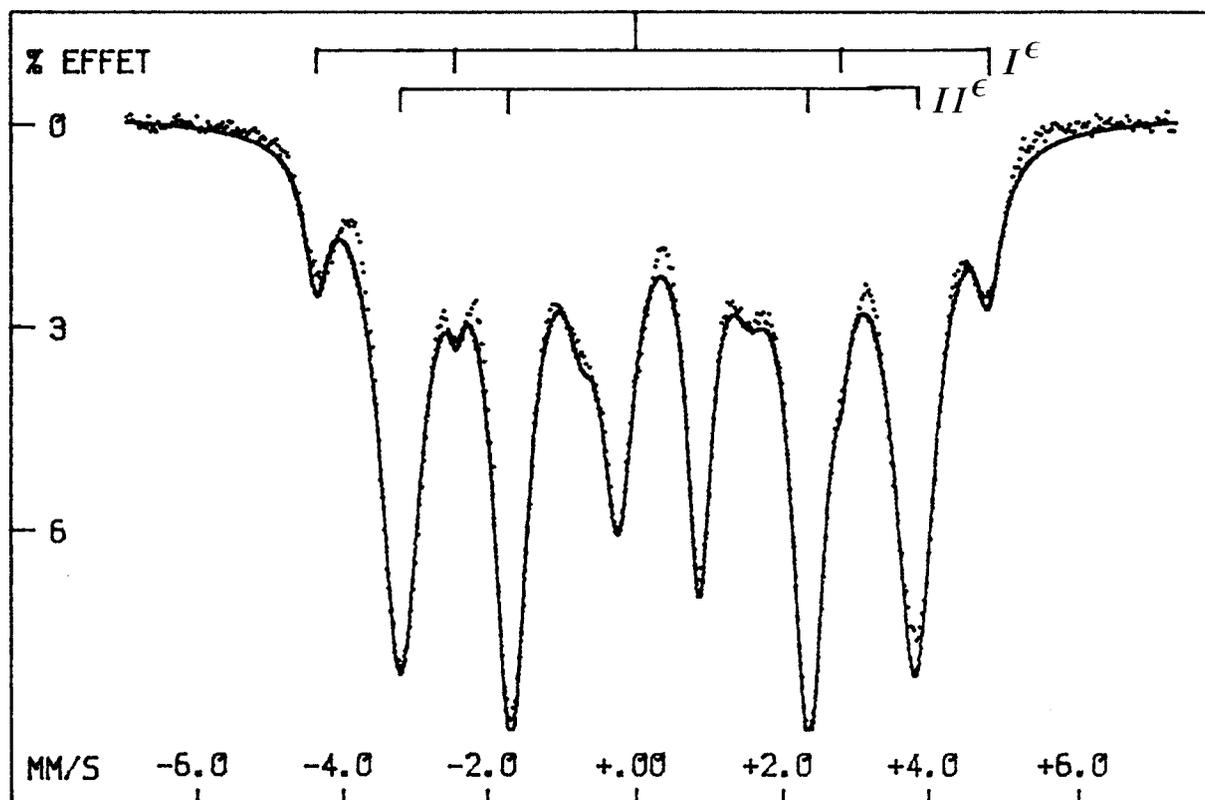


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
I ^e	323.7 ±.7	.01 ±.015	.34 ±.015	.50 ±.02	19.8
II ^e	256.6 ±.01	.01 ±.001	.43 ±.001	.68 ±.01	80.2

Figure II.4.2

Echantillon ϵ Fe₁₀₀N_{29.5} vieilli 1 h à 165°C
 $a = 2.69 \text{ \AA}$ $c = 4.35 \text{ \AA}$. Spectre 77 K et paramètres hyperfins



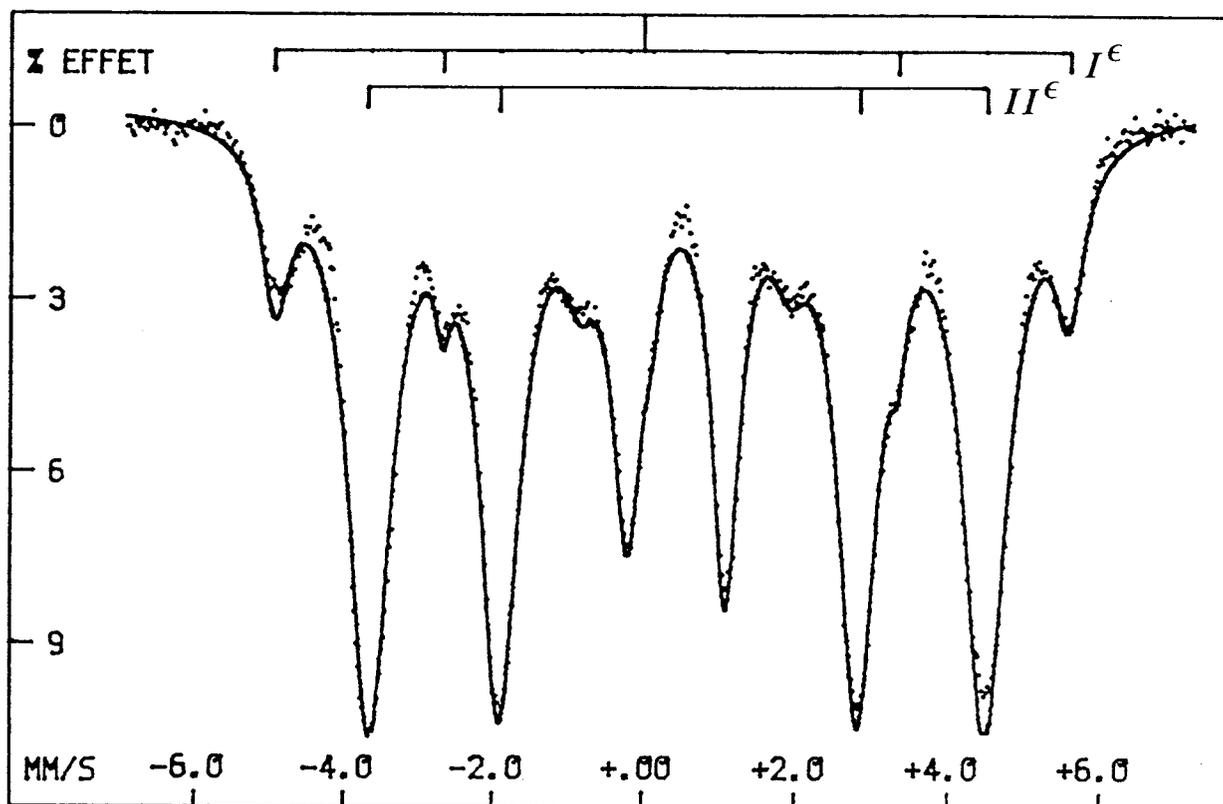


SITE	H KDe	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
Iε	285.7 ±.5	.02 ±.01	.21 ±.01	.40 ±.02	12.6
IIε	218.3 ±.05	.02 ±.001	.33 ±.001	.68 ±.01	87.4

Figure II.4.3

Echantillon ϵ Fe₁₀₀N_{33.4} brut de trempe
 $a = 2.705 \text{ \AA}$, $c = 4.371 \text{ \AA}$ Spectre T_A



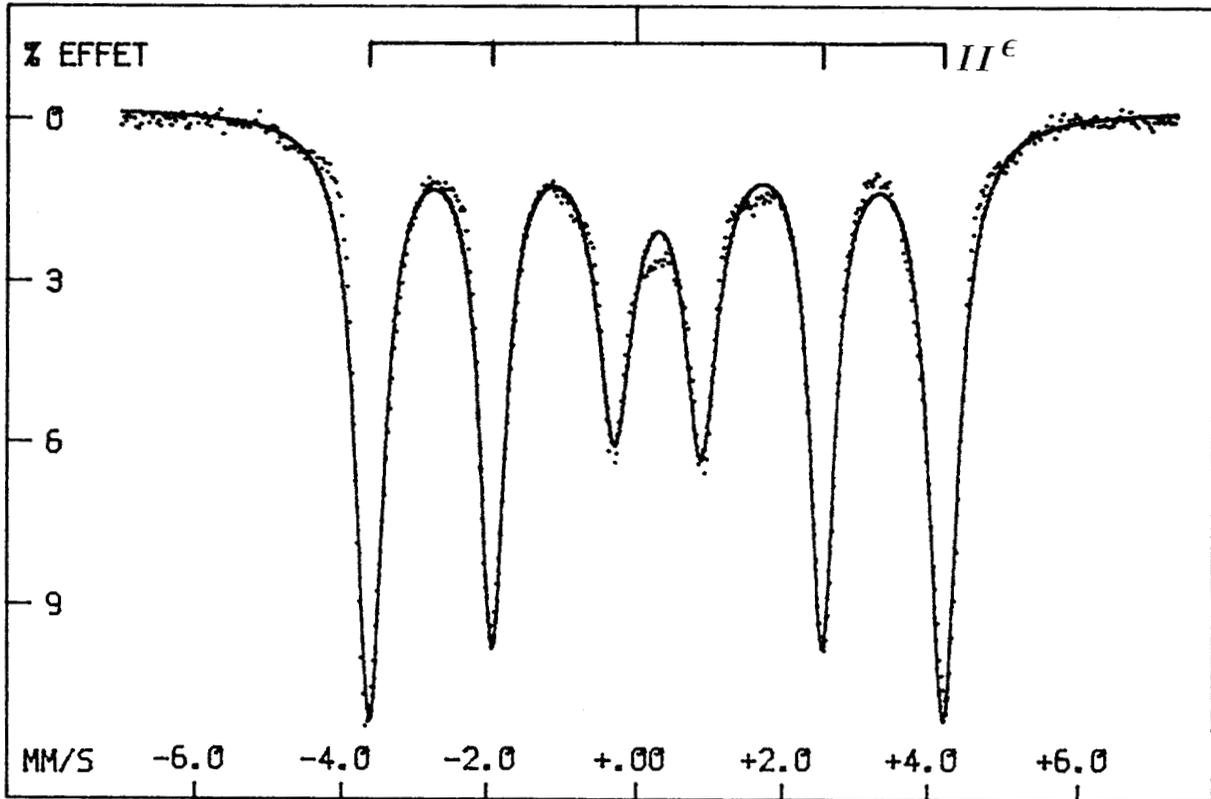


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
I ^ε	326.1 ±.5	-.001 ±.01	.35 ±.01	.46 ±.02	14.9
II ^ε	253.9 ±.05	-.02 ±.001	.45 ±.001	.69 ±.01	85.1

Figure II.4.4

Echantillon $\epsilon\text{Fe}_{100}\text{N}_{33.4}$ brut de trempe.
 $a = 2.705 \text{ \AA}$, $c = 4.371 \text{ \AA}$. Spectre 77 K



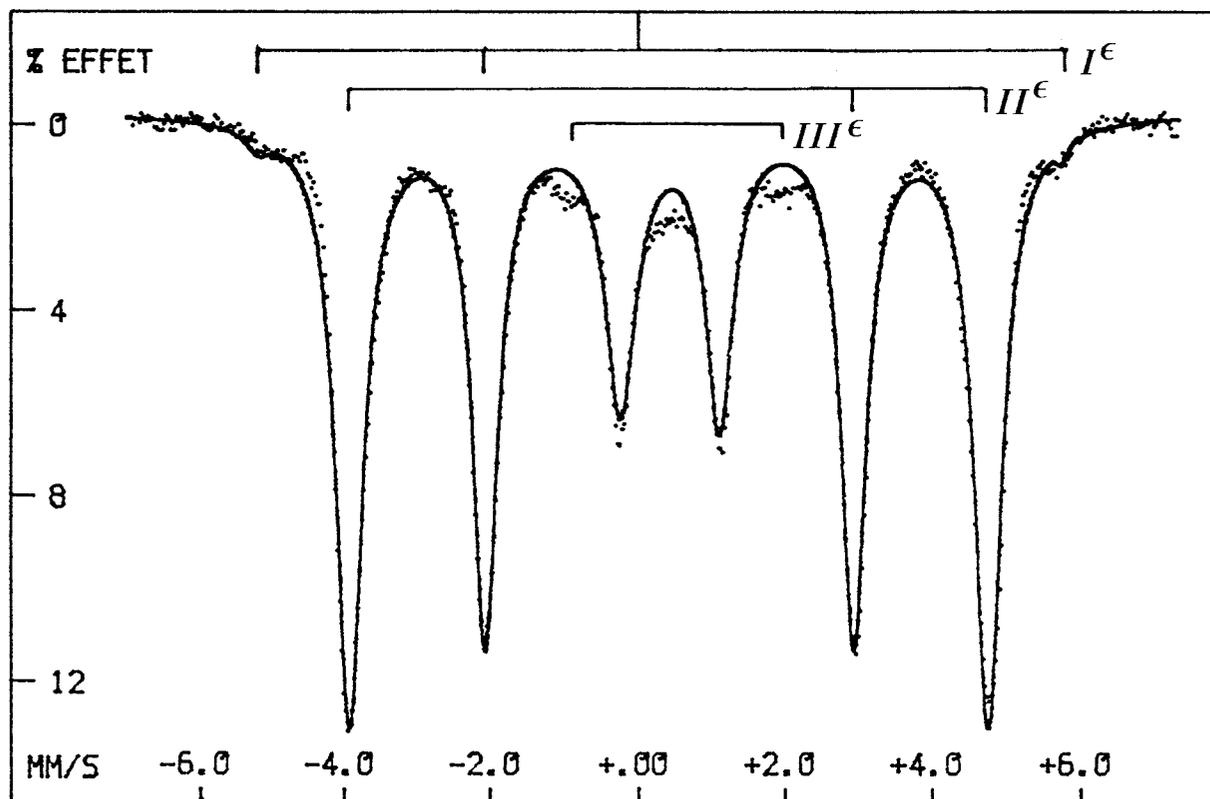


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
IIε	242.9 ±.1	.01 ±.002	.329 ±.002	.47 ±.01	

Figure II.4.5

Echantillon ε Fe₁₀₀N_{33.4} vieilli 48 h à 180°C
 a = 2.705 Å, c = 4.371 Å. Spectre T_A





SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
II^ϵ	270.07 ± 0.13	.01 ± 0.001	.45 ± 0.001	.45 ± 0.01	

Figure II.4.6

Echantillon ϵ Fe₁₀₀N_{33,4} vieilli 48 h à 180°C
 $a = 2.705 \text{ \AA}$, $c = 4.371 \text{ \AA}$. Spectre 77 K



En comparant $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ et $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ on s'aperçoit également que H ne dépend pas exclusivement du nombre des premiers voisins interstitiels : dans $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$, chaque atome de fer a deux premiers voisins N à la distance $0,707 \cdot a_\epsilon = 1,91 \text{ \AA}$ et dans $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ trois atomes de fer sur quatre ont deux premiers voisins N à une distance comparable $0,5 \cdot a_{\gamma'} = 1,89 \text{ \AA}$ alors que les champs hyperfins sont de 270 et 235 kOe respectivement. Plus précisément, nous avons pour $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ parfaitement ordonné :

2 (voisins) N à $1,91 \text{ \AA}$; 2 N à $3,3 \text{ \AA}$; 2 N à $3,65 \text{ \AA}$; 4 N à $4,27 \text{ \AA}$;...

et pour $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$:

2 N à $1,89 \text{ \AA}$; 8 N à $4,3 \text{ \AA}$; 10 N à $5,7 \text{ \AA}$; 8 N à $6,08 \text{ \AA}$;...

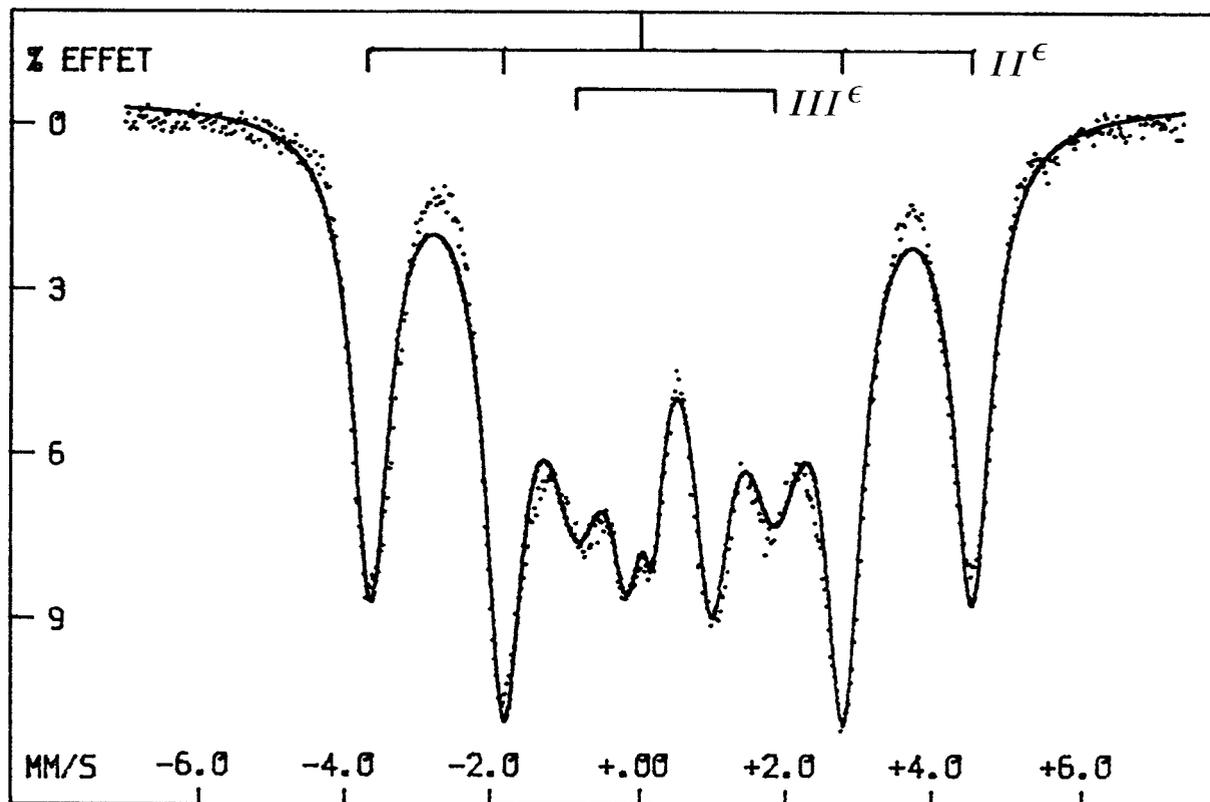
Il n'est pas possible d'établir ici comme dans le cas des solutions solides de substitution, une corrélation entre le champ hyperfin et le déplacement isomérique, mais on peut noter la variation de IS à 77 K avec x et pour le site II^ε :

FeN _{0,25}	IS = 0,38 mm/s	
FeN _{0,295}	IS = 0,43 mm/s	
FeN _{0,334}	IS = 0,45 mm/s	77 K
FeN _{0,42}	IS = 0,475 mm/s	

on remarquera en particulier que $IS_{II^{\epsilon}} \approx IS_{II^{\epsilon}} \text{ Fe}_3\text{N}$.

La valeur pour $x = 0,42$ est extraite des résultats de la figure II.4.5 correspondant à un échantillon voisin de $\epsilon\text{Fe}_{24}\text{N}_{10}$. Pour cette concentration, la mise en ordre a été décrite par K.H. Jack (réf.II.1.1); seuls les environnements II^ε et III^ε apparaissent sur le spectre Mössbauer de l'échantillon mis en ordre par un vieillissement de 24 h à 188°C, et avec des abondances cohérentes avec la structure proposée.



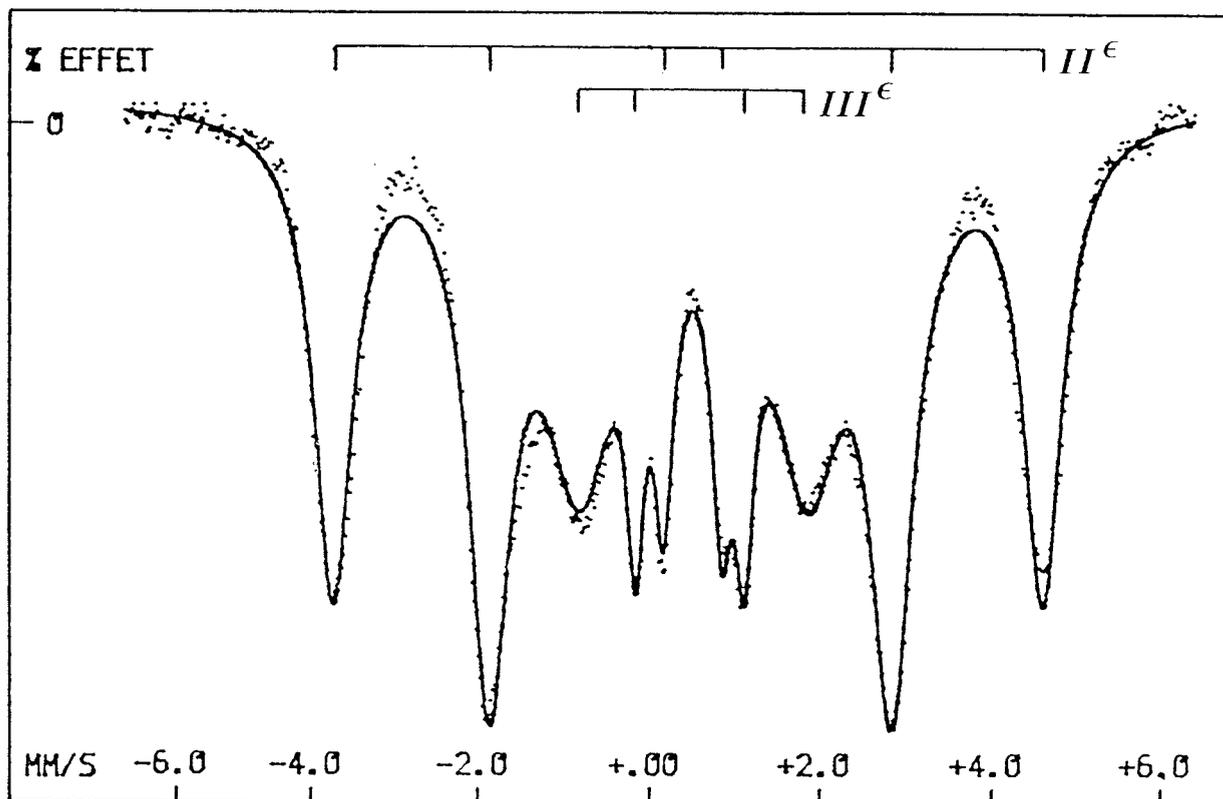


SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
IIε	252.9 ±.6	.03 ±.01	.475 ±.01	.61 ±.01	47.9
IIIε	83.71 ±1				

Figure II.4.7

Echantillon ϵ Fe₁₀₀N₄₂ vieilli 24 h à 188°C
 $a = 2.740 \text{ \AA}$, $c = 4.404 \text{ \AA}$. Spectre 77 K





SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
II ϵ	257.7 \pm 2	.03 \pm 02	0.482 \pm 02		48.2
III ϵ	76.7 \pm 2.6	.02 \pm 03	0.534 \pm 03		51.8

Figure II.4.8

Echantillon ϵ Fe₁₀₀N₄₂ vieilli 24 h à 188°C

a = 2.740 Å, c = 4.404 Å, spectre 4K

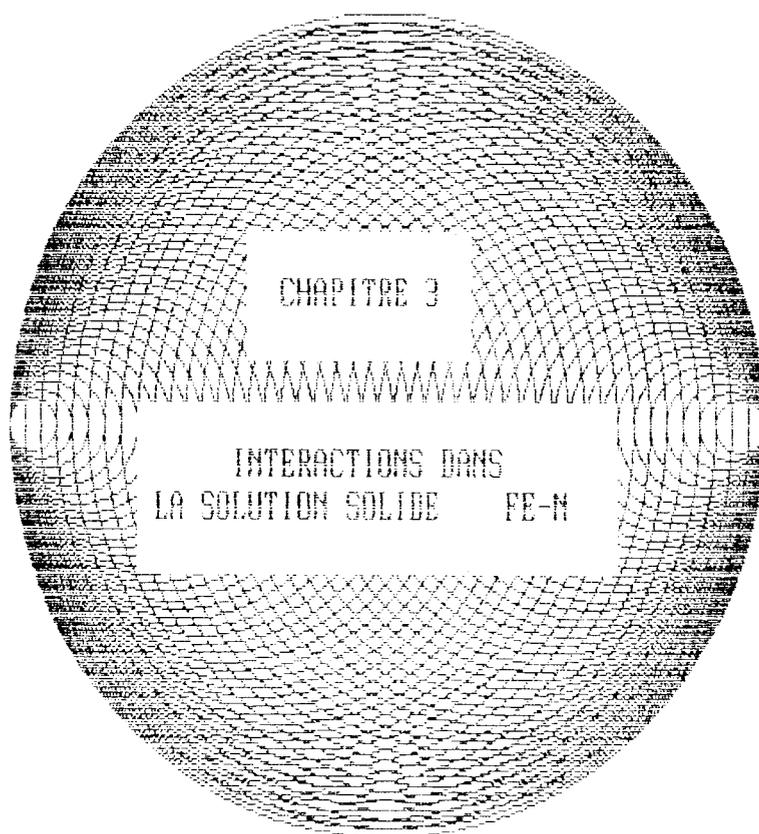


Références du chapitre II

- II.1.1 K.H. JACK, Acta Cryst., vol. 5, p. 404, (1952)
- II.1.2 K.H. JACK, Proc. Roy. Soc., A, vol. 193, p. 34, (1948)
K.H. JACK, Proc. Roy. Soc., A, vol. 208, p. 200, (1951).
- II.1.3 K.H. JACK, Proc. Roy. Soc., A, vol. 208, p. 216, (1951).
- II.1.4 J. FOCT, Cr. Acad. Sc., t. 276, série C, p. 21, (1973).
- II.1.5 R. BRIDELLE, Thèse, Univ. de Lille, (1954).
- II.1.6 K. GONZALEZ, R. IRALDI, F. GONZALEZ-JIMENEZ, ICAME 1985,
à paraître dans Hyperfine Interactions, (1985).

- II.2.1 P. ROCHEGUDE and J. FOCT, Phys. Stat. Sol. (a) 88, p. 137, (1985).
- II.2.2 P. ROCHEGUDE, J. FOCT, C.R. Acad. Sci., 298 (II.14), 583, (1984).
- II.2.3 id.II.1.2.
- II.2.4 J. FOCT, Thèse, Univ. de Nancy, (1973).
- II.2.5 J.M. GENIN and J. FOCT, Phys. Stat. Sol. (a) 17, p. 395, (1973).
- II.2.6 M. EL HAJJAJI, M. FOOS, H. MICHEL and M. GANTOIS, Scripta Met.
17, 879, (1983).
- II.2.7 M. De CRISTOFARO, R. KAPLOW, Met. Trans. A 8, p. 425, (1977).

- II.3.1 J. FOCT, J. Physique, colloque C6, supplément n°12, tome 35, p. 497,
(1972).
- II.3.2 J. FOCT, J.P. SENATEUR, J.M. DUBOIS, G. LE CAER, J. Physique,
colloque C2, supplément n°3, tome 40, p. 647, (1979).
- II.3.3 id.II.1.3.



CHAPITRE 3

INTERACTIONS DANS
LA SOLUTION SOLIDE FE-N

III.1. INTRODUCTION

Le modèle quasi-chimique permet d'expliquer de façon satisfaisante le comportement de l'austénite Fe-N. Dans le cas de la solution hexagonale ϵ FeN_x il est difficilement applicable car il y a maintenant différents types de paires N-N à considérer. En effet, dans l'entourage immédiat d'un atome de fer, les atomes d'azote sont disposés sur un prisme trigonal (figure III.1.1) et définissent des paires N-N du type NNd (atomes interstitiels en voisinage diagonal), NNh (paires horizontales) ou NNv (paires verticales). Nous préférons alors développer un modèle d'atome entouré analogue au modèle du type 2 utilisé pour le réseau carré plan au chapitre I.

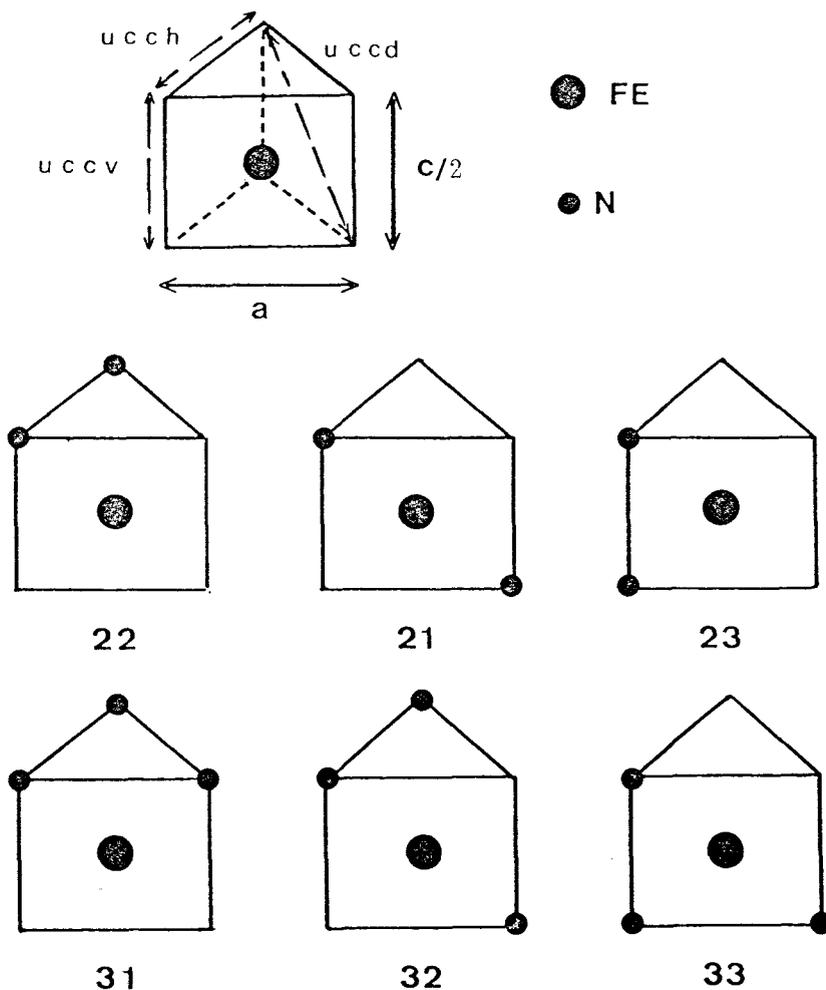


Figure III.1.1

Environnements interstitiels d'un atome de fer dans la solution hexagonale ϵ FeN_x

III.2. MODELE ANALYTIQUE POUR LA DESCRIPTION

DES ETATS BRUTS DE TREMPE

III.2.1. FORMALISME

Nous appliquons les développements du chapitre I. Les sites I voisins de chaque atome de fer n'étant pas tous équivalents, nous remplacerons la quantité $C_Z^i \exp(-\phi A)_{ijN}$ par l'expression :

$$D = \sum_i \sum_j M_{ij} \cdot \exp(-\phi A)_{ijN} = \sum_j M_{ij} \cdot d_{ij}$$

De plus nous nous limiterons aux environnements $i \leq 3$. Les multiplicités M_{ij} des entourages $Fe)_{ijN}$ indiqués sur la figure III.1.1 sont :

$$M_{01} = 1, M_{11} = 6, M_{21} = 6, M_{22} = 6, M_{23} = 3, M_{31} = 2, M_{32} = 6, M_{33} = 12$$

$$\text{On a également } \phi A)_{ijN} = \frac{U A)_{ijN}}{kT} - \ln q A)_{ijN}$$

Nous obtenons (§.I.3.5) :

$$P Fe)_{ijN} = M_{ij} \cdot x^i (1-x)^{6-i} \exp(i \lambda) \cdot d_{ij} / \sum_{i,j} P Fe)_{ijN} \quad (1)$$

où λ désigne le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte (2) :

$$\sum_{i,j} i \cdot P Fe)_{ijN} = 6 \cdot x \quad (2)$$

En reportant dans l'équation (2) l'expression (1) de $P Fe)_{ijN}$ on aura :

$$\begin{aligned} & (3-6x) \cdot \exp(3 \lambda) \cdot D_3 \cdot x^2 + (2-6x) \cdot \exp(2 \lambda) \cdot D_2 \cdot x \cdot (1-x) \\ & + (1-6x) \cdot \exp(\lambda) \cdot D_1 \cdot (1-x)^2 - 6 \cdot E_0 \cdot (1-x)^3 = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

La résolution de (3) donnera λ puis $P Fe)_{ijN}$. Dans le cas de la solution ϵFeN_x , la spectrométrie Mössbauer donne en fait accès seulement à $P Fe)_{iN} = \sum_j P Fe)_{ijN}$.

On remarquera également que $kT \cdot (\phi A)_{ijN}$ correspond en fait à l'enthalpie libre g_{ij} associée à l'environnement ij .

III.2.2. APPLICATION A LA DESCRIPTION DES ETATS BRUTS DE TREMPE DES SOLUTIONS ϵ FeN_x FAIBLEMENT CONCENTREES

Dans la description de ϵ FeN_{0,2} et ϵ FeN_{0,25} on peut exclure la présence des environnements Fe)3jN. En se limitant aux fers 0, 1, 2, l'équation (3) donne alors :

$$\exp(\lambda) = - \frac{D_1}{2D_2} \cdot \frac{1-x}{x} \cdot \frac{1-6x}{2-6x} \left\{ 1 + \left(1 + 24 \frac{D_0 D_2}{D_1^2} \cdot \frac{2-6x}{(1-6x)^2} \cdot x \right)^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Si nous définissons les rapports d'abondance $\eta_{21} = P \text{ Fe)2N} / P \text{ Fe)1N}$ et $\eta_{01} = P \text{ Fe)0N} / P \text{ Fe)1N}$, il vient alors :

$$\eta_{21} = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{D_2}{D_1} \cdot \exp(\lambda) \quad \text{et} \quad \eta_{21} \cdot \eta_{01} = D_0 D_2 / D_1^2$$

soit, en appliquant ces formules aux concentrations particulières $x = 0,2$ $x = 0,23$ et $x = 0,25$ étudiées expérimentalement par spectrométrie Mössbauer dans le chapitre II :

$$\eta_{21} = \frac{1}{8} \cdot \left\{ 1 + \left(1 + 96 \frac{D_0 D_2}{D_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{si } x = 0,2$$

$$\eta_{21} = 0,306 \cdot \left\{ 1 + \left(1 + 23,7 \frac{D_0 D_2}{D_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{si } x = 0,23$$

$$\eta_{21} = \frac{1}{2} \cdot \left\{ 1 + \left(1 + 12 \cdot \frac{D_0 D_2}{D_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \quad \text{si } x = 0,25$$

Dans le cas où l'énergie des paires N-N diagonales est très inférieure à celle des autres paires, il reste :

$$\frac{D_0 D_2}{D_1^2} = \frac{1}{6} \exp \left(\frac{2 \mathcal{G}_{11} - \mathcal{G}_{01} - \mathcal{G}_{21}}{kT} \right)$$

ou encore :

$\frac{D_0 D_2}{D_1^2} = \frac{1}{6} \exp \left(- \frac{\mathcal{G}_{21}}{kT} \right)$ dans un modèle d'interactions N-N exclusivement répulsives.

Lorsque $x = 0,203$ on a obtenu au paragraphe II.2 dans l'état brut de trempe des abondances de 0,07 0,64 et 0,29 pour Fe)0N, Fe)1N et Fe)2N, conduisant à $\eta_{21} \approx 0,45$.

La valeur correspondante de $\frac{D_0 D_2}{D_1^2}$ doit alors être voisine de $\frac{1}{16}$, ce qui correspond à $\frac{g_{21}}{kT} = + 1$.

L'interaction UNN à 1000 K dans $\epsilon \text{FeN}_{0,2}$ est donc proche de 2000 calories/mole si l'on adopte un modèle de paires N-N diagonales.

En utilisant les résultats de la figure II.2 décrivant l'état brut de trempe d'un échantillon $\epsilon \text{FeN}_{0,23}$, on obtient :

$$\eta_{21} = 0,712, \quad \frac{D_0 D_2}{D_1^2} \approx \frac{1}{31}, \quad \frac{g_{21}}{kT} \approx 1,6 \text{ à } 1000 \text{ K}$$

Enfin, dans le cas $x = 0,25$, les abondances expérimentales des fers 1 et 2 étant égales (fig. II.3.3), on doit avoir :

$$\eta_{21} = \frac{1}{2} \left\{ 2 + 6 \frac{D_0 D_2}{D_1^2} \right\} = \frac{1}{2} \left\{ 2 + e^{-g_{21}/kT} \right\} = 1$$

Il est alors nécessaire de choisir g_{21}/kT de telle sorte que $e^{-g_{21}/kT} \ll 2$ ce qui fournit une valeur voisine de 1,5 pour g_{21}/kT .

Quelques valeurs complémentaires sont portées dans le tableau III.2.1 pour les concentrations $x = 0,2$ et $x = 0,25$ avec $D_0 D_2 / D_1^2 \approx \frac{1}{6} \cdot \exp.(-g_{21}/kT)$.

g_{21}/kT	$D_0 D_2 / D_1^2$	η_{21} $x = 0,2$	η_{01} $x = 0,2$	η_{21} $x = 0,25$
0,5	0,1	0,53	0,19	1,24
0,75	0,08	0,49	0,16	1,2
0,85	0,07	0,47	0,148	1,18
1	0,06	0,45	0,13	1,155
1,25	0,048	0,42	0,11	1,128
1,5	0,037	0,39	0,095	1,1
1,75	0,029	0,368	0,08	1,08
2	0,022	0,347	0,065	1,06

Tableau III.2.1

Rapports η_{21} et η_{01} pour $x = 0,2$ et $x = 0,25$ dans un modèle répulsif avec

$g_{01} = g_{11} = 0$, g_{22} et g_{23} très grands

Il est intéressant de comparer les valeurs des énergies d'interaction que nous venons de déterminer dans ϵ FeN_x à celles que l'on a proposées pour l'interaction N-N dans l'austénite γ Fe-N, à savoir 0,95 kcal/mole. Nous trouvons donc une énergie environ deux fois plus forte. Dans γ Fe-N, chaque site interstitiel I a 12 voisins I à une distance $a_{\gamma}/\sqrt{2}$ en moyenne. Si l'on admet la corrélation $a_{\gamma} = (3,564 + 0,77 x) \text{ \AA}$ (réf III.1.1), les atomes d'un doublet N-N sont distants de 2,57 Å lorsque $x = 0,1$.

Dans la solution ϵ FeN_x, par comparaison, les distances associées aux trois types de paires, diagonales, horizontales et verticales, sont respectivement de 3,44 2,67 et 2,17 Å (en prenant $a = 2,67 \text{ \AA}$ et $c = 4,35 \text{ \AA}$, si x voisin de 0,25) et chaque site I a 12 voisins en position diagonale, 2 en position verticale et 6 dans le plan de base horizontal.

III.2.3. APPLICATION DU MODELE AUX CONCENTRATIONS INTERSTITIELLES $x > 0,25$

Lorsque x est compris entre 0,25 et 0,33 et après un traitement de mise en ordre suffisant, typiquement quelques heures à 180°C, les environnements du type 3 n'apparaissent plus sur le spectre Mössbauer; on peut encore utiliser la forme simplifiée du second degré de l'équation (3).

Lorsque x est supérieur à 0,33, la présence des environnements de type 3 nécessite la résolution de l'équation complète. Le tableau III.2.2 précise les valeurs des P_{ij} pour plusieurs jeux d'enthalpies locales g_{ij} dont un modèle linéaire conduisant à une répartition au hasard.



		g _{ij} /kT						x exp(λ)			PFe) _{ij} N									
00	01	21	22	23	31	32	33		0)N	1)N	21	22	23	31	32	33)2N)1N		
0	0	0	0	0	0	0	0	0.33	1.34	5.6	0.23	0.15	0.15	0.08	0.04	0.10	0.20	0.38	0.34	
0	1	2	2	2	3	3	3	"	"	10 ⁻²	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
(modèle linéaire)																				
0	0	1	1	4	6	6	6	"	22.3	0	0.1	0.4	0.4	0.06	0.01	0.03	0.06	0.8	0.1	
0	0	1	1	4	8	8	8	"	60.1	0	0.04	0.45	0.45	0.01	0.	0.01	0.02	0.92	0.04	
*0	0	1	2	4	6	6	6	"	22.3	0	0.13	0.19	0.53	0.01	0.01	0.04	0.08	0.74	0.13	
0	0	1	2	6	8	8	8	"	60.1	0	0.06	0.24	0.64	0	0	0.02	0.02	0.92	0.04	
0	0	1	4	6	6	6	6	"	22.3	0.002	0.16	0.03	0.64	0	0.016	0.05	0.1	0.68	0.16	
Expérience trempé depuis (700°C)																				
										0	0.124							0.75	0.124	
0	0	0	0	0	0	0	0	0.42	2.13	0	7.8	0.12	0.12	0.06	0.06	0.185	0.37	0.30	0.61	
Expérience pré- parée à 500°C																				
										"	0	0							0.46	0.54
*0	0	1	2	4	6	6	6	"	100.1	0	0.01	0.1	0.33	0	0.05	0.16	0.32	0.455	0.53	

Tableau III.2.2

Résolution de l'équation (3) avec x = 0,33 et x = 0,42 et comparaison avec les abondances Mössbauer

(* solution conduisant à des abondances voisines de celles observées en spectrométrie Mössbauer)



III.3. INFLUENCE DES CONTRIBUTIONS VIBRATOIRES

DANS LA DECOMPOSITION DE LA SOLUTION ϵ FeN_x

Le modèle développé au paragraphe III.2.1 aboutit à la condition $g_I < \frac{1}{2}(g_O + g_{II})$ entre les enthalpies locales des environnements 0^E , I^E ou II^E dans les états bruts de trempe. La décomposition observée lors du revenu à basse température est au contraire cohérente avec la condition inverse : $g_I > \frac{1}{2}(g_O + g_{II})$. Ceci démontre la nécessité d'étudier la variation avec la température des enthalpies libres locales g_i .

III.3.1. CONTRIBUTIONS A L'ENTHALPIE LIBRE TOTALE DANS LE CAS DU FER PUR

L'enthalpie libre totale peut s'écrire (réf.III.3.1) :

$$G(T)_{\text{total}} = G(T)_{\text{réseau}} + G(T)_{\text{électronique}} + G(T)_{\text{magnétique}}$$

Les mesures de chaleur spécifique à basse température interprétées dans le modèle de Debye conduisent à la température caractéristique $\theta = 420$ K. Celle-ci permet alors de calculer la chaleur spécifique à volume constant :

$$c_v = \frac{9R}{x^3} \int_0^x \frac{e^y \cdot y^4}{(e^y - 1)^2} dy \quad \text{avec } x = \frac{\theta}{kT} = \frac{h\nu_{\text{max}}}{kT}$$

Pour $T > \theta$, les fréquences de vibration des atomes de fer sont toutes voisines de ν_{max} et le modèle initial d'Einstein est suffisant. A partir de c_v , on obtient c_p par la relation de Nernst-Gruneisen :

$$c_p - c_v = 9 \alpha^2 B v T$$

α , B et v désignant respectivement le coefficient de dilatation linéaire, le module de compressibilité et le volume.

$H_{\text{réseau}}$ et $S_{\text{réseau}}$ sont ensuite évalués numériquement par :

$$H_{\text{réseau}} = \int_0^T c_p dT' \quad \text{et} \quad S_{\text{réseau}} = \int_0^T \frac{c_p}{T'} dT'$$

On sait qu'à température suffisamment élevée (température ambiante souvent) on a $c_v \approx 3R$ soit 25 J/mole.K (loi de Dulong et Petit) alors que par ailleurs le

terme $c_p - c_v$ est de l'ordre de $2J/mole.k$ (réf.III.3.2). En dessous de la température ambiante, la différence $c_p - c_v$ est négligeable (réf.III.3.2).

Contribution électronique : la chaleur spécifique c_{el} est égale à $\gamma_{el} \cdot T$ avec $\gamma_{el} = 11,5 \cdot 10^{-4} J/mole.K^2$

La figure III.3.1 représente la variation avec la température T de c_p réseau (courbe A), $c_{el} + c_p$ réseau (courbe B) et la courbe de chaleur spécifique expérimentale.

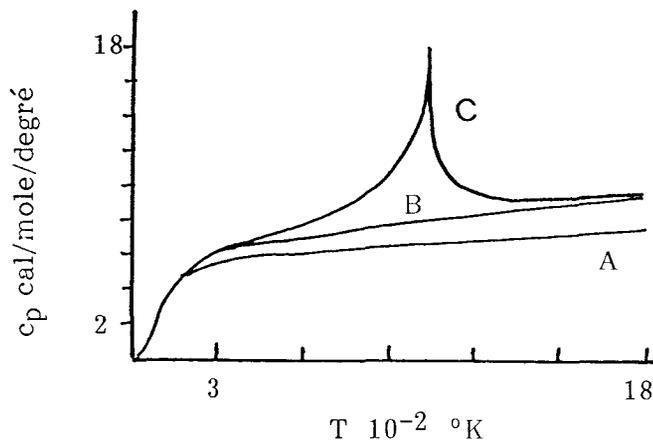


Figure III.3.1

Chaleur spécifique du fer α d'après R.J. Weiss et J.J. Tauer (réf.III.3.1)

L'intégration de la courbe expérimentale (c) permet après avoir retranché les contributions vibratoires et électroniques de déterminer H_{mag} et S_{mag} . Nous reproduisons dans le tableau III.3.1 les valeurs citées par R.J. Weiss et K.J. Tauer. On peut remarquer l'importante variation du terme $(G/kT)_{non\ mag.}$ de 400 K à 1000 K. De plus, les effets magnétiques sont appréciables assez loin de la température de Curie $T_C = 1043$ K caractérisée par la chute rapide de l'aimantation (transition du 2ème ordre, courbe de Brillouin). Ainsi, à 1200 K, H_{mag} n'est pas négligeable. Quant à la valeur limite $H_{mag}(0)$, elle est voisine de $-2086 \text{ cal/mole} = -kT_C$. Pour $T = T_C$, environ 30 % de l'entropie magnétique maximale subsiste, phénomène en relation avec l'ordre magnétique à courte distance. Quand T est suffisamment grand devant T_C , les moments S des atomes de fer sont désordonnés; il y a alors $2S+1$ états possibles pour chacun des atomes, ce qui correspond à un terme entropique $k \cdot \ln(2S+1)$.

Enfin, le terme global $(G/kT)_{mag}$ varie peut au-dessus de T_C .

T K	H		S		(H/kT)		(-TS/kT)		(G/kT)		H		S		(H/kT)		(-TS/kT)		(G/kT)	
	mag	non mag	mag	non mag	mag	non mag	mag	non mag	mag	non mag	mag	non mag	mag	non mag	mag	non mag	mag	non mag	mag	non mag
400	-2063		0,05		-2,58		-0,025		-2,6		1737		8,27		2,17		-4,1		-1,93	
600	-1999		0,16		-1,66		-0,08		-1,74		3008		11,08		2,5		-5,5		-3	
800	-1796		0,45		-1,12		-0,22		-1,34		4505		13,25		2,8		-6,6		-3,8	
1000	-1154		1,16		-0,58		-0,58		-1,16		6048		14,89		3,02		-7,4		-4,4	
1043 K	-		-		-		-		-		-		-		-		-		-	
1200	-440		1,84		-0,18		-0,92		-1,1		7614		16,39		3,17		-8,2		-5,03	
1600	-188		2,04		-0,06		-1,02		-1,08		11052		18,88		3,45		-9,44		-6	

Tableau III.3.1

Contributions à l'énergie libre de Gibbs pour le fer α (Weiss-Tauer)

(H... et S... en cal/mole) (H/kT = Hcal/mole/2T et -TS/kT = -1/2 S cal/mole)



III.3.2. CAS DE LA SOLUTION ϵ FeN_x

On doit distinguer les divers environnements de fer dans l'étude de la contribution vibratoire puisque les déplacements isomériques différents traduisent des déplacements quadratiques moyens différents avec le nombre d'interstitiels voisins de chaque atome de fer.

Si nous attribuons aux environnements 0^ε, I^ε et II^ε les températures de Debye $\theta_{0\epsilon}$, $\theta_{I\epsilon}$ et $\theta_{II\epsilon}$, la chaleur spécifique du réseau peut s'écrire $n_0 c_0 + n_I c_I + n_{II} c_{II}$, n_0 , n_I et n_{II} désignant les nombres de fers 0^ε, I^ε ou II^ε. Un tel point de vue est par exemple adopté dans la formule de Neumann-Kopf donnant la chaleur spécifique de A_xB_y en fonction des chaleurs spécifiques de A et B :

$$(C_p)_{A_x B_y} = x.(C_p)_A + y.(C_p)_B$$

Les températures de Debye sont accessibles par spectrométrie Mössbauer par mesure du facteur f ou par mesure du déplacement isomérique δ en fonction de la température (effet Doppler du second ordre).

Utilisation du facteur f :

$$f = \exp. \left(\frac{-3E_R}{2k_B \theta} \left(1 + 4 \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \int_0^{T/\theta} \frac{y}{e^y - 1} dy \right) \right) \quad (\text{réf. III.3.3})$$

avec $E_R = 1,96 \cdot 10^{-3}$ ev, énergie de recul du noyau fer et donc $\frac{3E_R}{2k_B} = 34,09$.

La mesure absolue de f est délicate. Par contre on peut réaliser plus facilement des mesures relatives : quand dans un alliage on peut distinguer clairement deux sites analysables en profil de Lorentz et dans les conditions de l'absorbéur mince (épaisseur inférieure à 10μ pour un alliage riche en fer), on peut écrire $\frac{A_1}{A_2} = \frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{f_1}{f_2}$, n_1 et n_2 étant les nombres d'atomes de fer des deux environnements et A_1 et A_2 les abondances Mössbauer. Si n_1 et n_2 sont connus, par exemple à partir de la cristallographie dans le cas d'une structure ordonnée (pour γ -Fe₄N $n_1/n_2 = 1/3 = n_{O\gamma}/n_{II\gamma}$) on peut déduire f_1/f_2 puis comparer les températures de Debye des deux environnements avec l'expression de f ci-dessus.

Utilisation de la courbe $\delta(T)$ avec un modèle de Debye.

Le déplacement isomérique peut s'écrire (réf. III.3.6) :

$$\delta(T) = \delta(0) - \frac{9k}{2mc} \left(\frac{T}{\theta} \right)^4 \int_0^{\theta/T} \frac{u^3 du}{e^u - 1}$$

$\delta(0)$ est obtenu par une mesure à 4 K. On essaye ensuite d'ajuster au mieux la courbe expérimentale avec la fonction précédente ce qui permet de déterminer θ . Pour $T > \theta$ la courbe se rapproche d'une droite mais il est difficile d'obtenir les points à température supérieure à 200°C dans le cas des nitrures de teneur en azote faible à cause de la décomposition.

On a reporté sur la figure III.3.2 les déplacements isomériques d'un échantillon ϵ FeN_{0,29}.

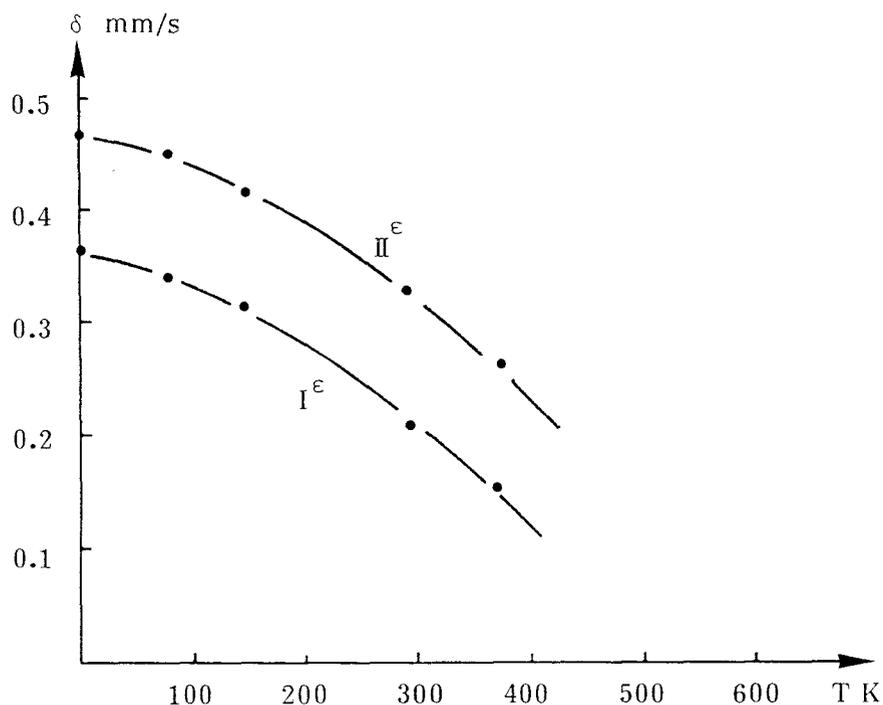


Figure III.3.2

Variation des déplacements isomériques δ_{I^ϵ} et δ_{II^ϵ} avec la température pour un échantillon ϵ FeN_{0,29}.

L'ajustement numérique conduit à $\theta_{I^\epsilon} \approx 300$ K et $\theta_{II^\epsilon} \approx 250$ K. Ces valeurs ne sont précises qu'à quelques 10 K car la courbe théorique n'est pas très sensible à θ . On peut néanmoins remarquer que les températures de Debye sont basses et assez voisines. La même étude menée au paragraphe IV.1 conduira

pour $Fe_4N\gamma$ à des températures de 220 et 300 K pour les environnements $0\gamma'$ et $II\gamma'$ respectivement.

On peut calculer à l'aide des températures θ la différence $\Delta g(T) = g_2(T) - g_1(T)$ pour diverses températures, en particulier la température de préparation et la température de revenu, 1000 K et 470 K :

$$\Delta g(T) = \left\{ \int_0^T \frac{9R}{x^3} \int_0^x \frac{ey \cdot y^4}{(ey-1)^2} dy dT' - T \int_0^T \frac{9R}{T'x^3} \int_0^x \frac{ey \cdot y^4}{(ey-1)^2} dy dT' \right\}$$

$x = \theta_2/T$
 $x = \theta_1/T$

Quelques résultats caractéristiques sont rassemblés dans le tableau III.3.3. Ils montrent que les variations de g/kT d'origine vibratoire sont insuffisantes pour expliquer la variation nécessaire du paramètre $\delta g = 2g_I^E - (g_0^E + g_{II}^E)$ d'une valeur voisine de $-kT$ dans l'état brut de trempe à une valeur positive compatible avec la décomposition

T	θ_2	θ_1	$(g_1 - g_2)/kT$
300	600	300	- 1.17
470	600	300	- 1.43
1000	600	300	- 1.75
300	420	300	- 0.63
470	420	300	- 0.72
1000	420	300	- 0.87
300	600	420	- 0.54
470	600	420	- 0.71
1000	600	420	- 0.88
300	300	250	- 0.382
470	300	250	- 0.438
1000	300	250	- 0.488

Tableau III.3.3

Variation avec la température T de la différence d'enthalpie libre vibratoire pour deux sites 1 et 2 caractérisés par les températures de Debye θ_1 et θ_2 .

(T, θ_1 et θ_2 en degrés Kelvin) (420 K temp. de Debye du fer α)

**III.4. INFLUENCE DES CONTRIBUTIONS MAGNETIQUES DANS LA
DECOMPOSITION DE LA SOLUTION ϵ FeN_x, x<0,25**

On a étudié au §.III.3.2 l'influence de la contribution vibratoire. A priori, en retenant les résultats de la référence III.4.1 reportées sur la figure III.4.1, une éventuelle contribution magnétique ne devrait pas intervenir puisque pour $x = 0,22$, la température de Curie prévue est de 250 K alors que la température de vieillissement est voisine de 470 K. En fait, la courbe $T_C(x)$ a été établie de façon indirecte dans ϵ FeN_x avec $x < 0,3$: En s'appuyant sur la corrélation entre le champ hyperfin Mössbauer et l'aimantation à saturation observée par Hanna (réf.III.4.2), Ron (réf.III.4.3), H. Bernas et al (réf.III.4.4) pour le fer et divers de ses carbures, De Cristofaro et Kaplow ont en fait prévu la température de Curie $T_C(x)$ en supposant qu'elle est directement proportionnelle au champ hyperfin des seuls fers II^e et en utilisant la valeur $T_C = 294^\circ C$ déterminée par Bridelle (réf.IOII.4.5) par analyse thermomagnétique pour un nitrure de paramètres $a = 2.69 \text{ \AA}$ et $c = 4.37 \text{ \AA}$.

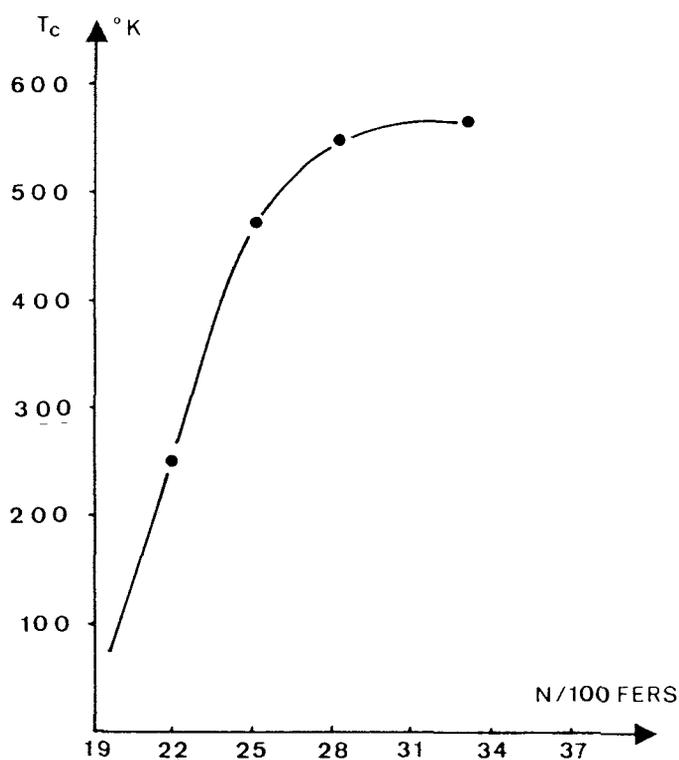


Figure III.4.1

Le caractère ferromagnétique de ϵ Fe₃N_{1.17} a été reconnu par Robbins (réf.III.4.6), les spins magnétiques, tous identiques des atomes de fer II^e étant alignés parallèlement à l'axe $|001|_{\epsilon}$. D. Gerardin (réf.III.4.7) a également pu vérifier que les parois des domaines magnétiques sont bien parallèles à cet axe.

Dans le cas des solutions plus faiblement chargées en azote, la valeur très faible observée pour l'effet quadrupolaire indique que cette direction d'aimantation est conservée.

- Variation de l'aimantation avec la température pour une population d'atomes magnétiques identiques :

μ_J désigne le moment magnétique résultant par atome dans la direction du champ; $\mu_J = \sum_{m_J} g \mu_B m_J P(m_J)$, la sommation portant sur les $2J+1$ valeurs possibles de m_J , $P(m_J) = \exp.(-E_M/kT) / \sum \exp....$, $E_M = -g \mu_B m_J B_E$, B_E désignant le champ moléculaire (champ d'échange de Weiss). On montre alors que :

$$\begin{aligned} \mu_J(T) &= Jg \mu_B \left\{ \left(1 + \frac{1}{2J}\right) \coth\left(\left(1 + \frac{1}{2J}\right)y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \right\} \\ &= Jg \mu_B \cdot B(J,y) \end{aligned} \quad (1)$$

avec $y = Jg \mu_B B_E/kT$

Dans l'approximation du champ moyen : $B_E(T) = \lambda N \mu_J(T)$ (2)
pour N atomes magnétiques par unité de volume.

(1) et (2) permettent de tracer la courbe de Brillouin reliant $M(T)/M_S$ à T/T_C , $M(T)$ aimantation à la température T, M_S aimantation à saturation.

En faisant tendre T vers T_C par valeurs inférieures, on montre que :

$$\lambda = \frac{3kT_C}{J(J+1)g^2 \mu_B^2 N}$$

si bien que $B_E(T)$ est proportionnel à T_C .

On peut généraliser le calcul précédent au cas d'une population d'atomes ferromagnétiques (J,g), (J',g') en quantités N et N' par unité de volume. La quantité λ devient alors :

$$\lambda = \frac{3 kT_C}{N \cdot J(J+1)(g \mu_B)^2 + N' J'(J'+1)(g' \mu_B)^2}$$

et le champ B_E est égal à $\lambda(N+N') \cdot \mu_{J,J'}$

$$\text{avec } \mu_{J,J'} = \frac{N}{N+N'} \cdot J \cdot g \cdot \mu_B \cdot B(J,y) + \frac{N'}{N+N'} \cdot J' g' \mu_B B(J'g')$$

où $B(J,g)$ et y ont été définies en (1).

Dans le cas de la solution ϵ FeN, les n_I^ϵ et n_{II}^ϵ fers I^ϵ et II^ϵ sont porteurs de moments différents. La liaison établie dans la référence III.4.1 entre $T_C(x)$ et $H_{II}^\epsilon(x)$ n'est donc pas si évidente.

La figure III.4.2 montre les spectres Mössbauer à 293 K, 430 K et 450 K d'un échantillon ϵ FeN_{0,19} mis en solution à 1000 K. Les temps de comptage relatifs aux différents spectres ont été réduits de façon à limiter la décomposition lors de l'acquisition des spectres.

La température de Curie apparaît donc comme plus élevée que ne le laissait prévoir la référence III.4.1 et il serait donc intéressant de préciser par analyse thermomagnétique la courbe $T_C(x)$ pour $x < 0,29$. Ce type de mesure est en général assez rapide pour que l'on puisse négliger la décomposition et se prête par ailleurs bien à des études cinétiques trop délicates à mener en résistance en raison des difficultés de préparation des échantillons. Il serait également intéressant d'effectuer une analyse enthalpique.

Le modèle présenté en §.III.2 ne permet de décrire que les états bruts de trempe car si la redistribution est bien d'origine magnétique, on doit prendre en compte dans une représentation thermodynamique les interactions magnétiques d'échange entre les espèces magnétiques 0^ϵ , I^ϵ et II^ϵ en leur associant des moments μ_{0^ϵ} , μ_{I^ϵ} et μ_{II^ϵ} . On pourra trouver dans la référence III.4.8 une revue des méthodes utilisables, généralement basées sur le modèle d'Ising.

ETUDE THERMOMAGNETIQUE DE ϵ FeN_x

La variation de l'aimantation d'échantillons hexagonaux Fe-N a été suivie par la méthode de Faraday. Une balance analytique ordinaire permet de mesurer la force exercée sur l'échantillon quand on applique le champ. Cette force est $F = m \frac{\partial H}{\partial x}$, $\frac{\partial H}{\partial x}$ désignant le gradient de champ suivant l'axe perpendiculaire à la direction du champ et à l'endroit où est localisé l'échantillon. Celui-ci, de masse m , est contenu dans un tube fermé sous vide et suspendu au fléau de la balance par une tige en silice et une rallonge en aluminium, de longueur réglable. Le gradient $\frac{\partial H}{\partial x}$ peut être déterminé par étalonnage avec de la magnétite Fe₃O₄ ou du nitrure Fe₄N. Pour ce dernier composé, le moment à saturation par gramme et à 0 K a été pris égal à 208.5 erg/Gauss/g, ce qui correspond à ≈ 9 magnétons de Bohr par maille (3 fers $II^{\gamma'}$ avec 2 μ_B et 1 fer $O^{\gamma'}$ avec 3 μ_B pour une maille,

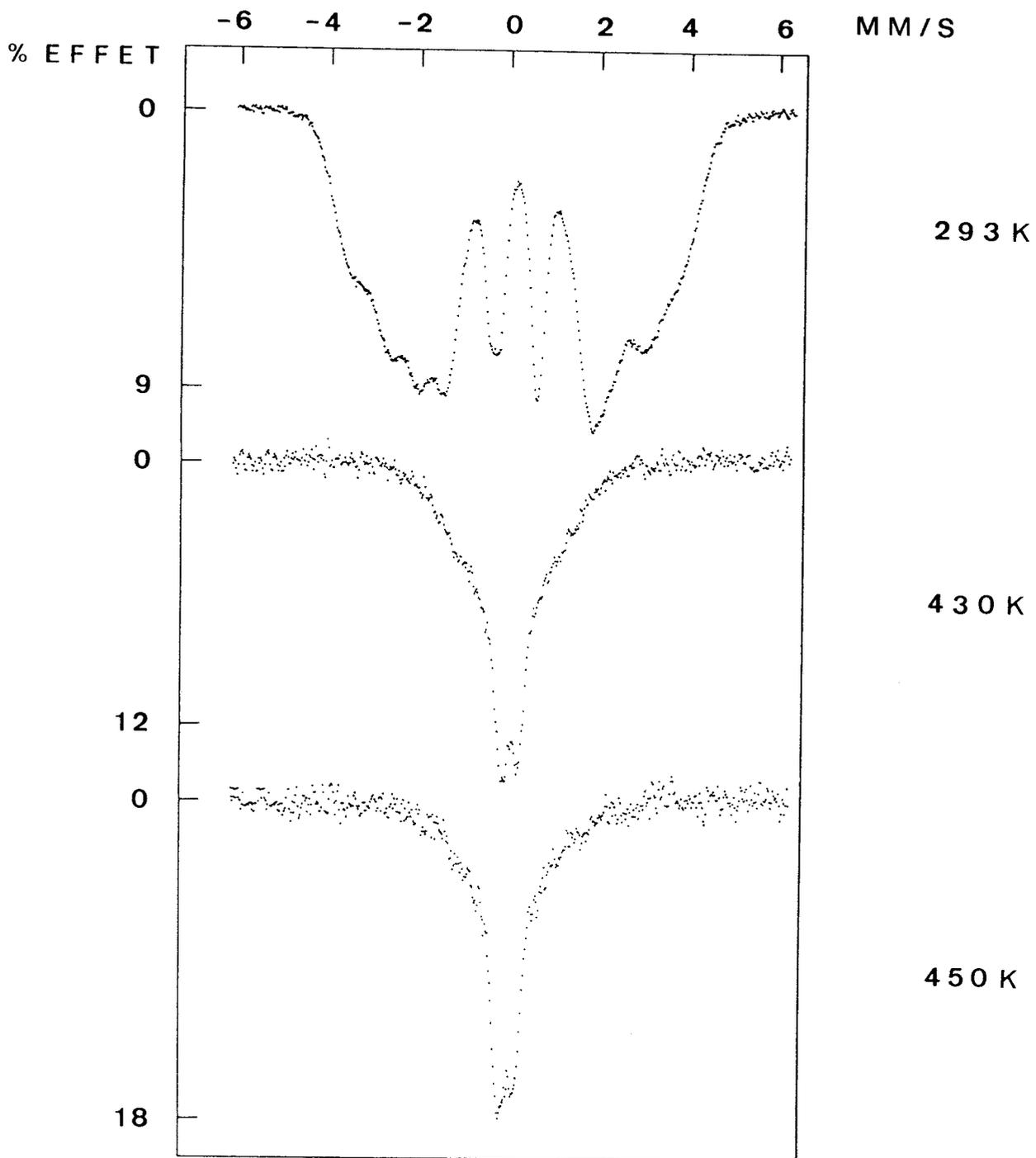


Figure III.4.2

Spectres Mössbauer à 293 K, 430 K et 450 K d'un échantillon $\epsilon\text{FeN}_{0,19}$
mis en solution à 1000 K, puis trempé, avant vieillissement

voir § IV.1). Le nombre n_B de magnétons de Bohr est en effet relié au moment à saturation par la relation $n_B = (\text{masse molaire} \cdot \sigma) / (n_B \text{ d'Avogadro} \cdot \text{magnéton de Bohr})$ avec $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20}$ erg/gauss pour un magnéton de Bohr dans le système C.G.S.

Le champ utilisé dans nos mesures est voisin de 1000 gauss et suffit à assurer la saturation pour les échantillons étudiés. La figure III.4.3 présente les courbes thermomagnétiques de deux échantillons hexagonaux fer-azote de teneurs respectives 21.1 et 24.4 N pour 100 fers. La vitesse de chauffe est de 0,2 degré par seconde. Nous avons porté en ordonnée le rapport $\sigma(T)/\sigma_{\gamma}(20^\circ\text{C})$.

La remontée rapide du moment au-dessus de 200°C est due à la précipitation de γ' . Les températures de Curie obtenues par extrapolation de la zone linéaire de la courbe $\sigma(T)$ sont respectivement de 197°C et 218°C pour $x = 0,211$ et $x = 0.244$.

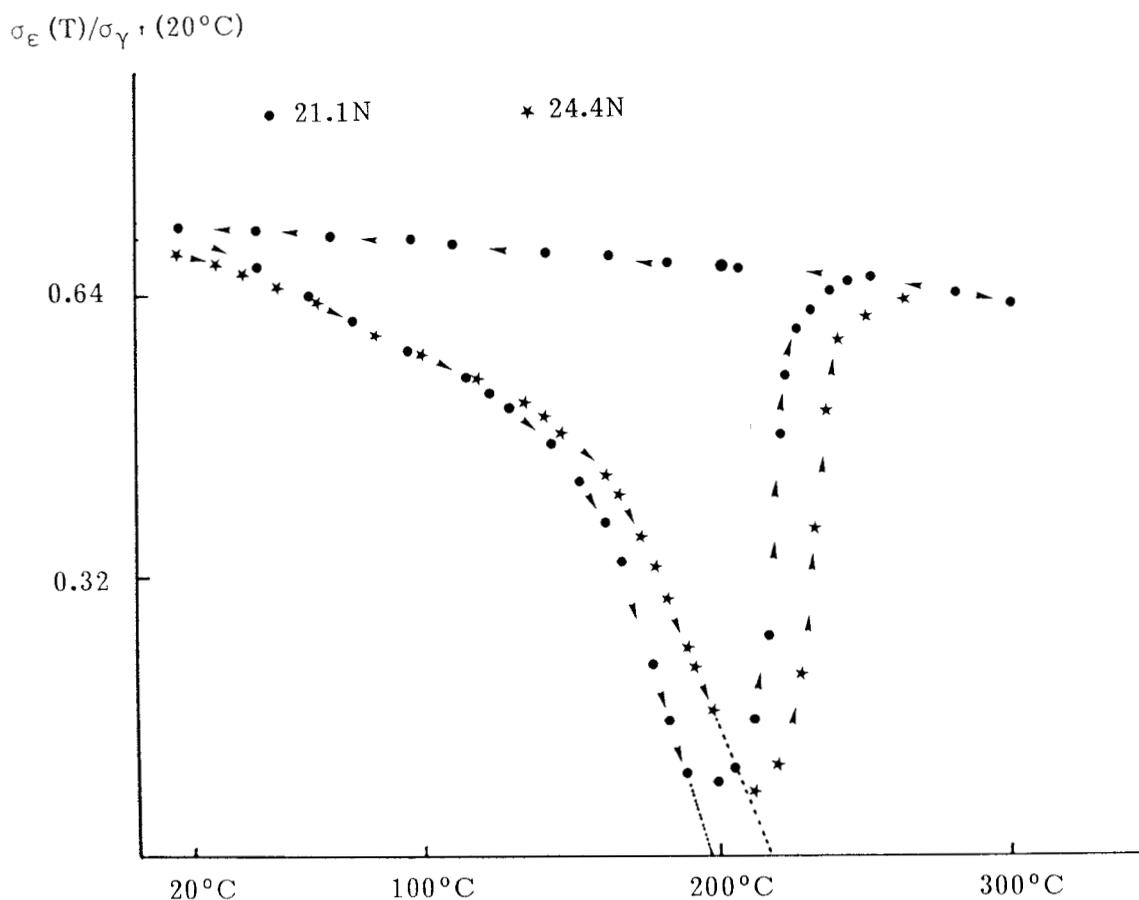


Figure III.4.3

Courbes thermomagnétiques de deux échantillons hexagonaux ϵ FeN de teneurs 21,1 et 24,4 azotes pour 100 fers (vitesse de chauffe $0,2^\circ/\text{s}$)

Dans le cas des échantillons voisins de 33 N pour 100 fers, la courbe thermomagnétique effectuée à la même vitesse que précédemment est tout à fait réversible.

Nous avons également suivi la variation de l'aimantation de l'échantillon $x = 0,211$ lors d'un maintien prolongé à 165°C . Le fort accroissement de l'aimantation atteignant 65 % de la valeur initiale et dû à la transformation $\epsilon_{\text{brut}} \rightarrow \epsilon_r + \alpha''$ apparaît sur la figure III.4.4.

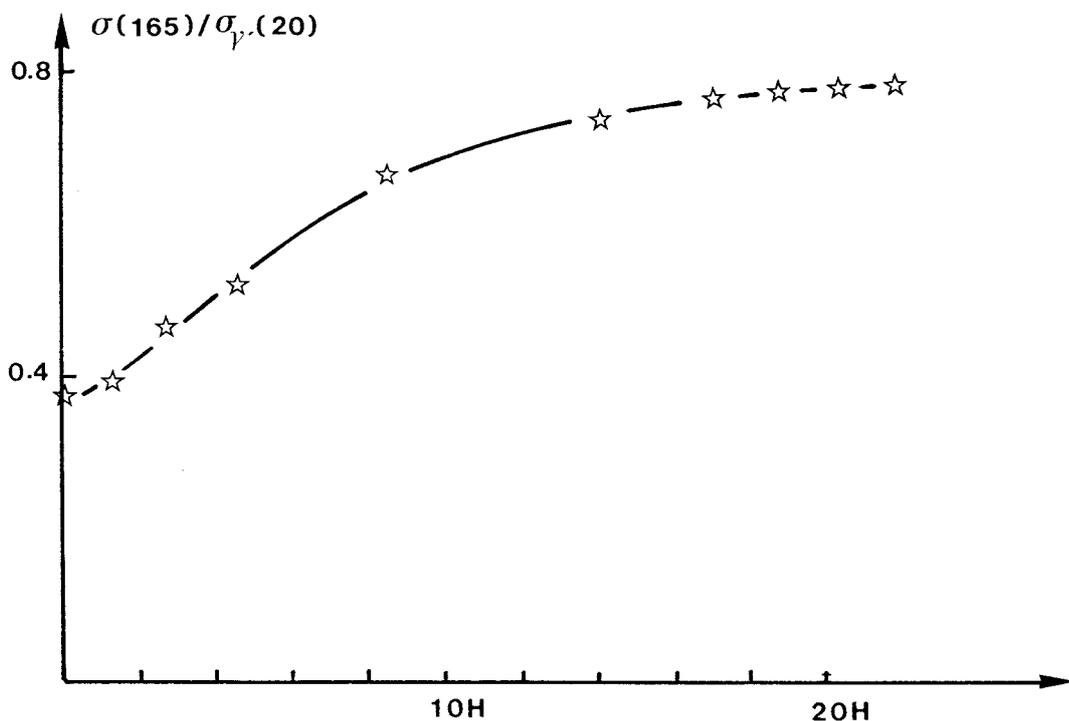


Figure III.4.4

Variation de l'aimantation d'un échantillon ϵ FeN de teneur initiale 21.1 N pour 100 Fers au cours du revenu à 165°C



III.5. SIMULATION DE MONTE-CARLO DE LA SOLUTION ϵ FeN_x

DESCRIPTION DES ETATS BRUTS DE TREMPÉ

Le modèle en cellules trigonales de sites interstitiels peut être critiqué dès lors que l'on constate que les interstitiels peuvent appartenir en fait à plusieurs prismes. Une cellule prismatique sur deux contient en son centre un atome de fer si bien que toute paire N-N horizontale appartient à deux voisinages fer. Par contre une paire N-N diagonale est elle décomptée une seule fois si bien que l'on devrait attendre un assez bon accord entre les résultats de simulation et ceux du modèle analytique développé dans le paragraphe précédent lorsque x est faible, le nombre de paires horizontales étant alors peu élevé.

Les simulations sont tout d'abord conduites de façon à retrouver les valeurs expérimentales n_{01} et n_{21} avec $x = 0,2$ et $x=0,25$ en faisant varier les quantités $UNNd/kT$, $UNNh/kT$ et $UNNv/kT$. Les principaux résultats sont reportés dans les tableaux III.5.1 et 2 et l'évolution correspondante des rapports n est tracée en figures III.5.1 et 2 :

Pour $x = 0,25$ on voit que la valeur $UNNh/kT = 4$ jointe à $UNNd/kt = 1,5$ redonne à quelques pourcents près le rapport expérimental $n_{21} = 1$. En se reportant alors au tableau III.5.2 on constate qu'il y a alors 30 paires horizontales dans le cristal de 12^3 atomes de fer.

Lorsque $x = 0,2$, les jeux de valeur ($UNNd/kt$; $UNNh/kT$; $UNNv/kt$) = (1,5; 4; 8), (1,25; 6; 8) et (4; 8; 8) conduisent respectivement à $(n_{21}; n_{01}) = (0,43; 0,12)$, $(0,45^-; 0,13^-)$, $(0,5; 0,16)$ à comparer au couple expérimental $(n_{21}; n_{01}) = (0,44; 0,11)$. Ceci nous indique donc une valeur voisine de 1,25 pour $UNNd/kT$ légèrement supérieure à la valeur $g_{21}/kT = +1$ déterminée au paragraphe III.2.2 avec le modèle analytique.

On doit maintenant comparer l'évolution des facteurs de structure calculés dans la simulation (à l'aide des jeux d'interactions expliquant au mieux les abondances Mössbauer observées) avec l'évolution des raies de surstructure observées par K.H. Jack (réf.III.5.1). Ces intensités sont reproduites dans le tableau III.5.3 où on a indiqué les abondances des environnements fers. L'utilisation des indices demi-entiers (réf.III.5.1) permet de conserver les indices 101, 201, 211 et 213 des raies de surstructure les plus importantes dans la maille $a\sqrt{3}$, c, les raies de surstructure additionnelles étant, elles, indexées dans la maille $2a\sqrt{3}$, c.

A partir de $x = 0,25$, les résultats sont cohérents. Pour $x = 0,2$ nous avons indiqué deux solutions : la solution (1) est en désaccord avec les résultats de cristallographie puisque avec les mêmes conditions d'exposition en chambre Debye-Scherrer, on voit très nettement la raie 101 dans le cas $x = 0,25$ mais pas dans le cas $x = 0,2$. Pourtant la solution (2) rend moins bien compte des abondances Mössbauer en raison de la présence importante du nombre des fers 0.

En conclusion, on retiendra que les simulations de distributions d'interstitiels par les méthodes de Monte-Carlo avec un modèle de premier voisin conduisent à des résultats en accord avec le modèle analytique pour $x > 0,25$ mais que dans le cas de x faible il y a probablement de nombreuses solutions possibles pour l'occupation des sites octaédriques. Une répartition trop ordonnée est à exclure.



UNNd/kT	UNNh/kT	UNNv/kT	PFe)0N	PFe)1N	PFe)2N	PFe)3N	NNv	NNh
0	1	3	0,15	0,513	0,328	0,008	2	30
0	2	4	0,15	0,513	0,32	0,016	0	22
0	2	8	0,149	0,514	0,322	0,015	0	19
0	3	4	0,138	0,53	0,327	0,005	1	8
0	3	8	0,138	0,53	0,324	0,008	0	7
0	4	4	0,146	0,509	0,342	0	0	5
0,5	1	2	0,152	0,526	0,294	0,028	4	57
0,5	2	4	0,134	0,54	0,301	0,02	1	30
0,5	3	4	0,132	0,546	0,309	0,012	3	10
0,5	4	4	0,11	0,579	0,306	0,004	3	3
0,6	2	4	0,137	0,538	0,311	0,014	1	24
0,6	3	4	0,119	0,555	0,296	0,03	3	32
0,6	4	4	0,114	0,573	0,31	0	2	5
0,75	1	4	0,145	0,534	0,287	0,03	0	65
0,75	2	4	0,131	0,552	0,3	0,016	1	33
0,75	3	4	0,109	0,588	0,295	0,007	4	15
0,75	4	4	0,099	0,599	0,3	0	3	5
0,85	2	4	0,116	0,583	0,281	0,004	0	30
0,85	3	4	0,119	0,573	0,297	0,001	3	14
0,85	4	4	0,1	0,6	0,3	0	6	13
0,85	4	8	0,101	0,598	0,298	0,023	0	13
1	1	4	0,14	0,544	0,289	0,026	1	92
1	2	4	0,125	0,564	0,296	0,015	2	40
1	3	4	0,114	0,597	0,278	0,01	3	36
1	4	4	0,1	0,6	0,3	0	10	18
1	6	8	0,093	0,614	0,293	0	0	1
1,25	6	8	0,082	0,634	0,284	0	0	3
1,5	3	8	0,082	0,64	0,27	0,007	0	37
1,5	4	8	0,079	0,64	0,278	0	1	13
1,5	6	8	0,085	0,632	0,278	0,04	0	3
EXPERIENCE			0,069	0,643	0,288	0		
HASARD			0,262	0,393	0,246	0,082		

Tableau III.5.1

Abondances des environnements Fe)N, obtenus par simulation de Monte-Carlo, avec $x = 0,2$ pour quelques jeux des valeurs UNNv, UNNh et UNNd; NNv et NNh nombre des paires N-N verticales et horizontales $M = 12$



UNNd/kT	UNNh/kT	UNNv/kT	PFe)0N	PFe)1N	PFe)2N	PFe)3N	NNv	NNh
0	1	2	0,077	0,413	0,442	0,007	10	70
0	2	3	0,069	0,414	0,455	0,062	2	18
0	3	4	0,059	0,383	0,547	0,01	0	20
0	3	8	0,059	0,383	0,547	0,01	1	18
0,5	1	4	0,069	0,429	0,425	0,076	1	92
0,5	2	4	0,042	0,446	0,454	0,05	0	52
0,5	3	4	0,042	0,425	0,516	0,016	1	15
0,5	3	6	0,044	0,42	0,523	0,014	2	8
0,5	4	4	0,036	0,429	0,528	0,07	0	4
0,75	1	4	0,059	0,439	0,443	0,055	2	110
0,75	2	4	0,054	0,437	0,455	0,054	0	66
0,75	3	4	0,044	0,436	0,49	0,03	5	26
0,75	4	4	0,044	0,413	0,536	0,007	2	8
0,85	2	4	0,044	0,449	0,465	0,042	0	66
0,85	3	4	0,036	0,444	0,498	0,022	3	26
0,85	4	4	0,041	0,42	0,531	0,08	3	7
1	1	4	0,073	0,426	0,426	0,076	0	170
1	2	4	0,048	0,454	0,441	0,056	5	82
1	3	4	0,041	0,459	0,459	0,041	6	38
1	4	4	0,033	0,441	0,51	0,015	5	8
1	6	8	0,028	0,438	0,533	0	0	1
1,5	2	4	0,05	0,438	0,466	0,045	2	150
1,5	3	4	0,027	0,481	0,453	0,038	35	40
1,5	4	4	0,019	0,46	0,517	0,004	60	10
1,5	3	8	0,026	0,454	0,506	0,014	0	30
1,5	6	8						
2	4	4	0,011	0,475	0,511	0,03	100	4
2	4	8	0,014	0,488	0,476	0,022	1	60
HASARD			0,178	0,356	0,297	0,132		
EXPERIENCE			0 0,03	0,5 0,03	0,5 0,03	0 0,03		

Tableau III.5.2

Abondances des environnements Fe)iN, obtenus par simulation de Monte-Carlo, avec $x = 0,25$ pour quelques jeux de valeurs UNNv, UNNh et UNNd; NNv et NNh nombre de paires N-N verticales et horizontales $M = 12$



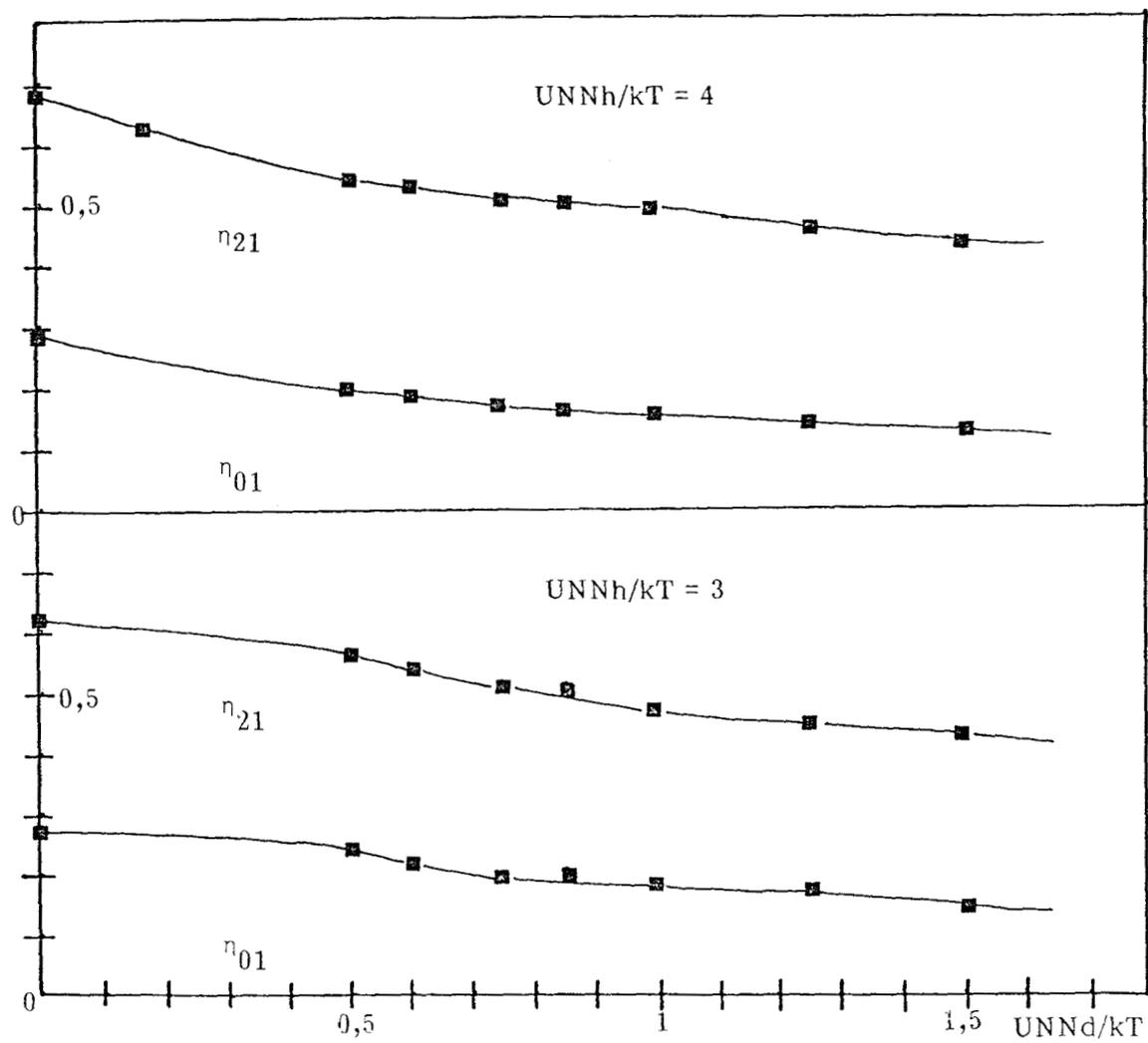


Figure III.5.1

Evolution des rapports η_1 et η_{21} obtenus par simulation de Monte-Carlo pour $x = 0,2$ et en fonction de $UNNd/kT$



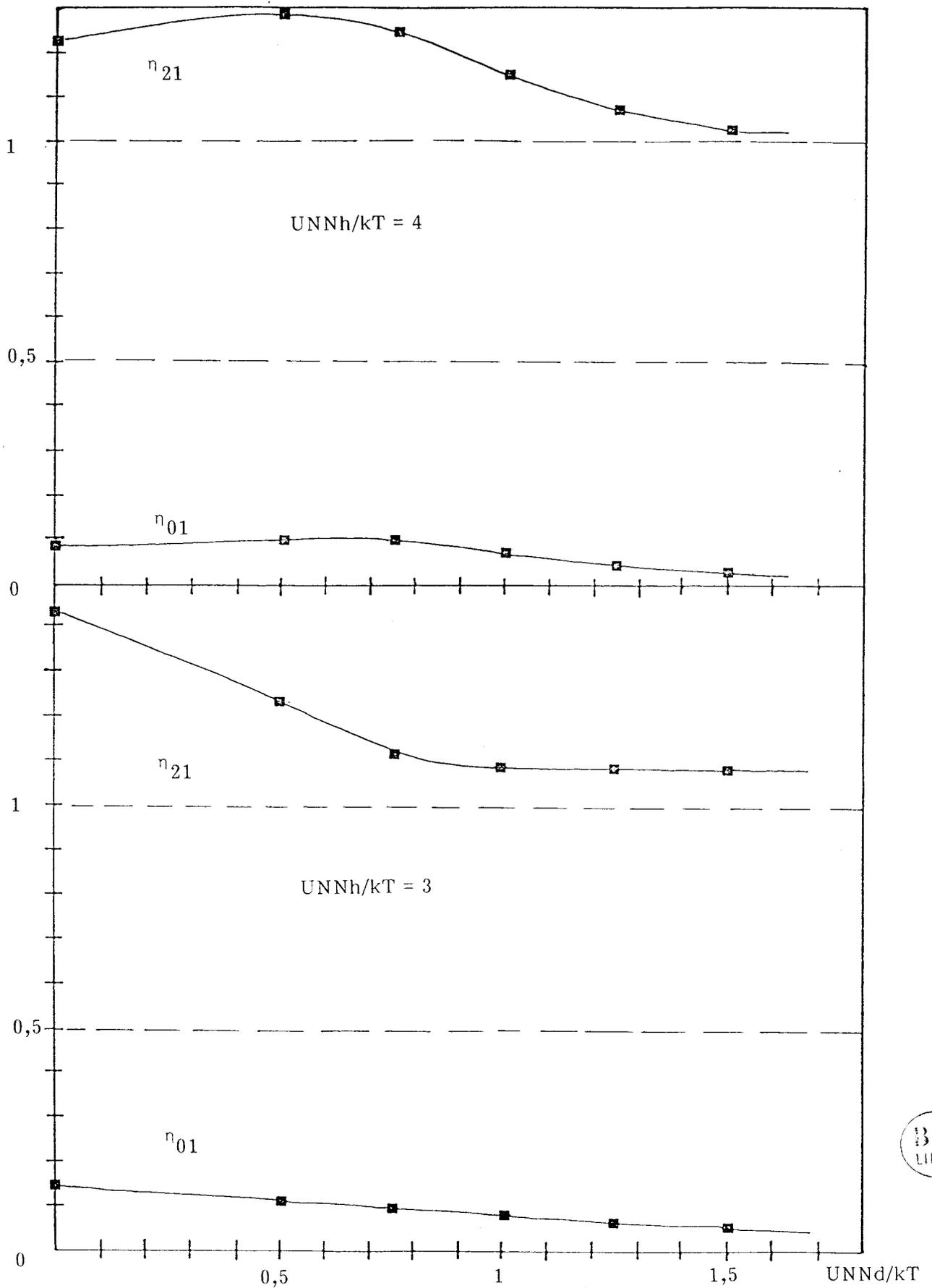


Figure III.5.2

Evolution des rapports η_{21} et η_{01} obtenus par simulation de Monte-Carlo dans le cas de $x = 0,25$, en fonction de $UNNd/kT$



h k l	x	(1)	(2)	25	24.9 (avec Mn)	33.33	37.4	42	41.3
1 1/2 0	0.13	0.3	0.04	VVf	0	-	0.13	-	
1 0 1	1	0.28	1.03	VW	4.7	W	1.8	W	
1 1/2 1	0.12	0.27	0.04	-	0	VVW	0.12	-	
1 0 2	0.8	0.2	0.79	-	3.2	VVW	1.4	-	
2 0 1	0.73	0.2	0.73	VVW	3.3	VW	1.3	VW	
3/2 3/2 1	0.09	0.16	0.04	-	0	VVW	0.1	VVW	
2 1 1	0.56	0.15	0.55	VVW	2.5	VW	1	VW	
2 1/2 2	0.035	0.1	0.14	-	0	VVW	0.1	-	
2 1 3	0.43	0.1	0.43	-	1.95	VVW	0.8	VW	
Fers 0	7.8 %	11 %	3.3 %					0 %	
Fers 1	64.7 %	58 %	46.3 %					0 %	
Fers 2	27.1 %	30 %	47.5 %					48 %	
Fers 3	0.4 %	1 %	2.9 %					52 %	
UNNd,h,v/kT	1.5/4/8	0/1/4	1.5/3/5					1/4/6	

Tableau III.5.3

Evolutions comparées, en fonction de x, des facteurs de structure obtenus par simulation et des intensités observées en cristallographie pour les raies de surstructures de ϵ FeNx
(W weak, VW very weak, VVW very very weak, VVf very very fine)



III.6. EXTENSION DU MODELE ANALYTIQUE AU CAS DES CARBONITRURES ϵ

(ETATS BRUTS DE TREMPE)

On représente le système ϵ Fe-C-N comme une assemblée d'environnements fers avec 0, 1 ou 2 interstitiels C ou N plus proches voisins représentés sur la figure III.6.1. Le "bloc" de construction du modèle est désigné par ij; P_{ij} est la probabilité de trouver un atome de fer entouré de i atomes N et j atomes C; C_{ij} est le facteur de multiplicité de l'environnement ij ($C_{00} = 1$, $C_{10} = 6$, $C_{11d} = 12$ etc...)

La fonction de partition du système relative à N' atomes de fer s'écrit alors :

$$Q = h_0 \cdot \prod_{ij} (h_{ij} (q_{ij} \exp(-\frac{E_{ij}}{kT}))^{N'_{ij}} P_{ij})$$

h_{ij} est le facteur de dégénérescence représentant la contribution du terme de configuration :

$$h_{ij} = \frac{k_{ij}}{((N'_{ij}/C_{ij})!) C_{ij}}$$

k_{ij} est indépendant de P_{ij} ; h_{ij} est égal à 1 dans le cas d'une solution solide totalement désordonnée et h_0 est un facteur de normalisation.

$q_{ij} \cdot \exp(-\frac{E_{ij}}{kT})$ est la fonction de partition individuelle de l'environnement ij et E_{ij} l'énergie chimique incluant les interactions I-I et Fe-I.

Pour l'énergie libre de Gibbs de mélange, nous obtenons alors :

$$G_M = -kT \ln Q = -kT \ln h_0 - kT \sum_{ij} \ln h_{ij} + \sum_{ij} N'_{ij} \cdot g_{ij}$$

avec : $g_{ij} = E_{ij} - kT \ln q_{ij}$

g_{ij} est l'enthalpie libre de ij .

Les inconnues P_{ij} sont obtenues par optimisation de G (principe du terme maximum) et en tenant compte de trois contraintes :

$$(1) P_{10} + P_{11d+h+v} + 2 P_{20d+h+v} - 6 x_N = 0$$

$$(2) P_{01} + P_{11d+h+v} + 2 P_{02d+h+v} - 6 x_C = 0$$

$$(3) \sum_{ij} P_{ij} = 1$$

Nous avons introduit la notation $P_{ijd+h+v} = P_{ijd} + P_{ijh} + P_{ijv}$

Ces contraintes se rapportent à une solution solide contenant 100 x_N atomes d'azote et 100 x_C atomes de carbone pour 100 atomes de fer.

$$\text{On a ensuite : } \frac{1}{N}, \frac{\partial G_M}{\partial P_{ij}} = kT \ln (P_{ij}/C_{ij}) + g_{ij}$$

puis, en menant l'optimisation par la technique des multiplicateurs de Lagrange λ_1 , λ_2 et λ_3 associés aux contraintes (1) (2) et (3), on obtient :

$$\ln (P_{ij}/C_{ij}) + \frac{g_{ij}}{kT} + i \lambda_1 + j \lambda_2 + \lambda_3 = 0$$

ou

$$P_{ij} = x_1^i x_2^j x_3 C_{ij} \exp\left(-\frac{g_{ij}}{kT}\right) \quad (4)$$

en introduisant $x_1 = \exp(-\lambda_1)$

En reportant les probabilités P_{ij} dans (1) et (2) et en remplaçant x_3 avec l'équation (3), on obtient le système suivant :

$$\begin{aligned} & - 6x_N F_{00} + (1-6x_N)x_1 F_{10} - 6x_N x_2 F_{01} + (1-6x_N)x_1 x_2 F_{11d+h+v} \\ & + (2-6x_N)x_1^2 F_{20d+h+v} - 6x_N x_2^2 F_{02d+h+v} = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & - 6x_C F_{00} + (1-6x_C)x_2 F_{01} - 6x_C x_1 F_{10} + (1-6x_C)x_1 x_2 F_{11d+h+v} \\ & + (2-6x_C)x_2^2 F_{02d+h+v} - 6x_C x_1^2 F_{20d+h+v} = 0 \end{aligned}$$

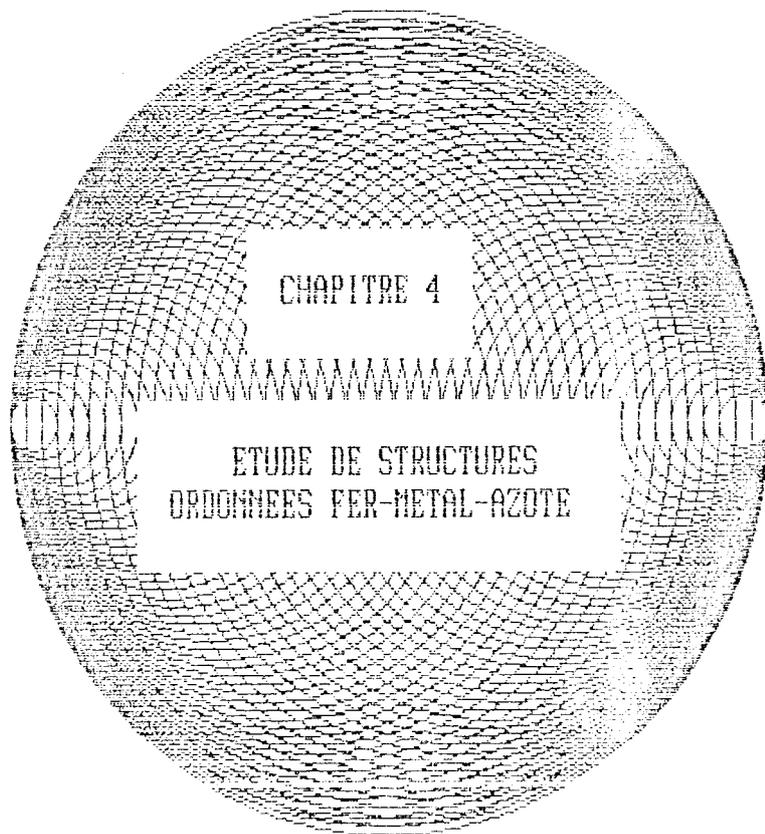
après avoir posé $F_{ij} = C_{ij} \exp(-g_{ij}/kT)$

Dans le cas des carbonitrides de concentration globale x_N+x_C voisine de 0,25 le spectre Mössbauer fait apparaître l'absence des environnements de type 0 si bien que le système (5) se réduit à une seule équation de degré 3 en x_1 ou x_2 .

Références du chapitre III

- III.1.1 T. BELL et W.S. OWEN, J.I.S.I. 205, 428 (1967).
- III.3.1 R.J. WEISS, K.J. TAUER, Phys. Rev., vol. 102, N°6, P. 1490, (1956).
- III.3.2 C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, 5th Edition, J. Wiley Ed. (1976).
- III.3.3 P.V. POUND, G.A. REBKA, Phys. Rev. Letters, 4, (1960).
- III.4.1 N. De CRISTOFARO, R. KAPLOW, Met. Trans. A, vol.8A, p. 425 (1977).
- III.4.2 S.S. HANNA et al, Phys. Rev., vol. 128, p. 2207, (1962).
- III.4.3 M. RON et al, J. Appl. Phys., vol. 39, p. 265, (1968).
- III.4.4 H. BERNAS, I.A. CAMPBELL, R. FRUCHART, J. Phys. chem. Solids, 28, 17, (1967).
- III.4.5 R. BRIDELLE, Thèse Univ. LILLE, p. 3, (1955).
- III.4.6 R. ROBBINS, J.G. WHITE, J. Phys. Chem. Solids, 25, 717, 1964.
- III.4.7 D. GERARDIN, Thèse Univ. NANCY, p. 97, (1978).
- III.5.1 K.H. JACK, Acta Cryst., vol. 5, p. 404, (1952).
- III.6.1 P.L. CAVALOTTI et al, Met. Sci. and Techn., vol. 3, N°2, p.46, (1985).





CHAPITRE 4

ETUDE DE STRUCTURES
ORDONNEES FER-METAL-AZOTE

On peut trouver dans les ouvrages cités en référence IV.0.1 et IV.0.2 ainsi que dans les travaux de l'équipe du Professeur K.H. JACK (réf.IV.0.3) de nombreux exemples de nitrures mixtes Fer - Métal - Azote. Ainsi, on peut citer :

- les nitrures mixtes M_6N (exemple : Fe_3Ti_3N)
- les nitrures mixtes M_5N de type β - Mn (exemple : $Mo_{13}Fe_7N_4$)
- les nitrures mixtes M_4N de type perovskite (exemples Fe_3AlN , $(Mn, Fe, Co, Ni)_3ZnN$, $(Fe, Co)_3(Ga, Ge, Sn)N$, $(Fe, Co, Ni)_3InN$,) pour lesquels il peut y avoir de nombreuses lacunes d'azote dans le réseau interstitiel ordonné
- les nitrures mixtes métastables dérivés de $\alpha''Fe_{16}N_2$ (réf.IV.0.3)

Avec les métaux des groupes VII et VIII, l'insertion d'azote dans les alliages de substitution à base de fer peut également conduire à des solutions solides mutuelles entre éléments isomorphes. On peut dissoudre de fortes quantités de Mn, Co, Ni dans $\gamma'Fe_4N$, ϵFe_3N (réf.IV.0.1) ou encore ζFe_2N . L'ordre à grande distance observé dans les systèmes FeCo et FeNi se retrouve dans le cas des nitrures γ' ternaires correspondants. La série de substitution $Fe_4N\gamma' \rightarrow \gamma'Fe_3NiN$ $\gamma' Fe_3PtN$, $\gamma' Fe_3PdN$ est particulièrement intéressante d'un point de vue systématique car on peut suivre la mise en ordre progressive des atomes de métal et d'azote.

Après avoir rappelé l'interprétation des spectres Mössbauer de $\gamma'Fe_4N$ établie par J. FOCT et complété son étude par un spectre à 4 K et une discussion sur l'évolution des déplacements isomériques avec la température, nous étudierons dans le paragraphe IV.2 et par spectrométrie Mössbauer, les nitrures mixtes du type $(Fe_{1-x}Ni_x)_4N$.

IV.1. STRUCTURE HYPERFINE DU NITRURE $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$

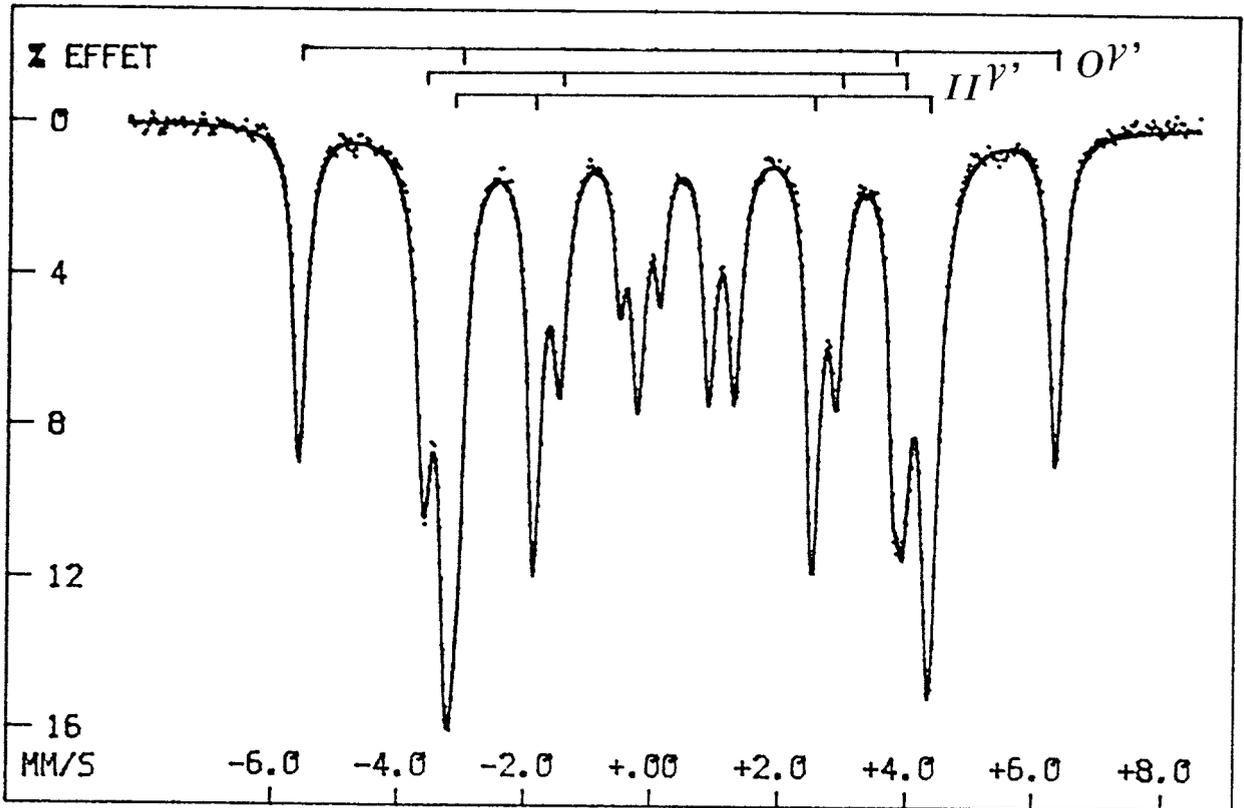
Les atomes de fer occupent deux sous-réseaux constitués par les sommets et les centres de face d'un cube dont l'interstice octaédrique central est occupé par un atome d'azote (réf.IV.1.1); la structure est du type cubique faces centrées. Le couplage est du type ferromagnétique : en effet les moments déterminés par diffraction de neutrons sont de $3\mu_B$ (sommets) et $2\mu_B$ (centre de face) alors que l'aimantation à saturation M_s est voisine de $9\mu_B$ (réf.IV.1.2 et 3); la spectrométrie Mössbauer a permis (réf.IV.1.4) de vérifier ce couplage, les champs hyperfins étant proportionnels à 3 et 2, le spectre était alors analysé en deux familles de six pics associés aux environnements $O\gamma'$ (sommets) et $II\gamma'$ (centres de faces). J. FOCT a montré (réf.IV.1.5) que le site $II\gamma'$ est en fait dédoublé en deux environnements $II\gamma'$ et $II'\gamma'$ dont les champs H et les déplacements δ sont identiques; en revanche les effets quadrupolaires sont dans le rapport -2. Les paramètres hyperfins à 77 K et 20°C ont alors les valeurs du tableau IV.1.1.

	HkOe	mm/s	mm/s	T
$O\gamma'$	370 ± 2	$0.36 \pm .02$	$.02 \pm .02$	77 K
	342 ± 2	$0.24 \pm .01$	$.01 \pm .01$	20°C
$II\gamma'$	234 ± 1	$.4 \pm .02$	$-.25 \pm .02$	77 K
	219 ± 1.5	$.31 \pm .01$	$-.18 \pm .01$	20°C
$II'\gamma'$	235 ± 2	$.41 \pm .02$	$+.12 \pm .02$	77 K
	217 ± 1.5	$.31 \pm .01$	$+.1 \pm .01$	20°C

Tableau IV.1.1
Paramètres hyperfins de $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$
à température ambiante et à 77 K (réf.IV.1.5)

Nous avons effectué un spectre à 4 K pour compléter ces résultats.

On peut noter sur la figure IV.1.1 que le rapport des abondances des environnements $O\gamma'$ et $II\gamma'$ est très proche de la valeur 1/3 prévue par cristallographie.



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
OY'	370.16 $\pm 8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$ $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	0.388 $\pm 1 \cdot 10^{-3}$	0.25	24.8
IIY'	235.15 $\pm 1 \cdot 10^{-2}$	-0.263 $\pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.448 $\pm 2 \cdot 10^{-4}$	0.29	26.2
IIY'	236.06 $\pm 1 \cdot 10^{-2}$	+0.124 $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	0.457 $\pm 1 \cdot 10^{-4}$	0.31	48.9

Figure IV.1.1

Spectre Mössbauer 4 K de Fe₄N γ'



Variation des déplacements isomériques avec la température

Les valeurs de $\delta(T)$ pour $T = 100, 200$ et 300°C apparaissent dans le tableau IV.1.2 et nous servent à tracer la figure IV.1.2.

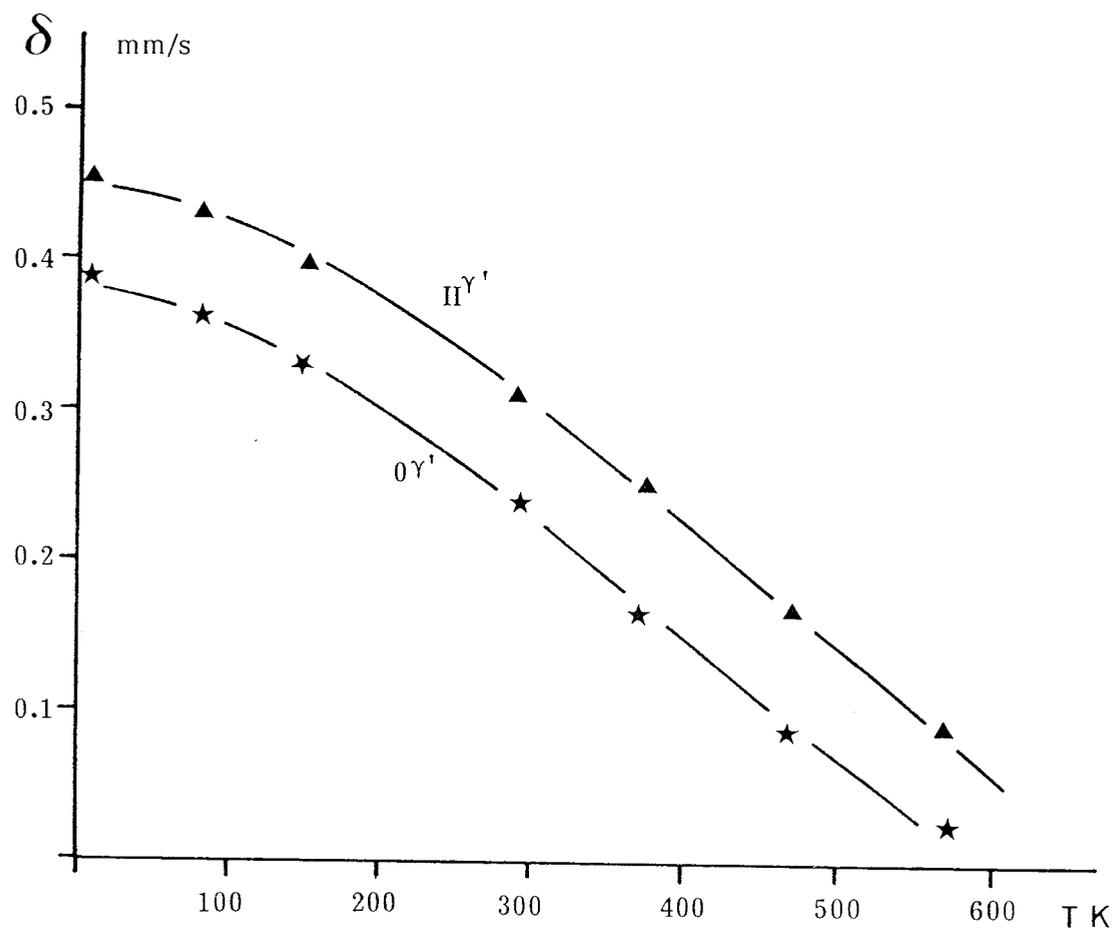


Figure IV.1.2

Evolution des déplacements isomériques $\text{O}^{\gamma'}$ et $\text{II}^{\gamma'}$ avec la température T



Si nous choisissons un modèle de Debye, $\delta(T)$ est donné par la formule :

$$\delta(T) = \delta(0) + \frac{9kT}{2mc} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 D_3(\theta_D/T) \quad (\text{réf. IV.1.6})$$

où $D_3(\theta_D/T)$ désigne l'intégrale de Debye $\int_0^{\theta_D/T} \frac{u^3}{e^u - 1} du$ et θ_D la température de Debye.

En utilisant l'expression précédente de $\delta(T)$ on peut déterminer les meilleures valeurs (en utilisant pour $\delta(0)$ la valeur donnée par le spectre à 4 K). Dans le tableau IV.1.2, on a souligné ces valeurs.

O γ'	4 K	77 K	293 K	373 K	473 K	573 K
$\delta(T)$ mesuré	0.388	0.368	0.24	0.169	0.098	0.024
$\delta(T)$ calculé avec $\theta_D = 200$ K	0.388	0.3686	0.2208	0.1624	0.0888	0.015
$\delta(T)$ calculé avec $\theta_D = 220$ K	0.388	0.370	0.225	0.167	0.094	0.02
$\delta(T)$ calculé avec $\theta_D = 250$ K	0.388	0.373	0.232	0.174	0.101	0.027
II γ'	4 K	77 K	293 K	373 K	473 K	573 K
$\delta(T)$ mesuré (moyenne sur les 2 sites II γ')	0.452	0.429	0.31	0.249	0.172	0.0962
$\delta(T)$ calculé avec $\theta_D = 200$ K	0.452	0.432	0.285	0.226	0.153	0.079
$\delta(T)$ calculé avec $\theta_D = 300$ K	0.452	0.44	0.396	0.249	0.177	0.104
$\delta(T)$ calculé avec $\theta_D = 350$ K	0.452	0.444	0.316	0.260	0.188	0.115

Tableau IV.1.2

Comparaison pour les sites O γ' et II γ' des déplacements isomériques mesurés et calculés dans un modèle de Debye (**mm/s**)

IV.2. ETUDE DES NITRURES MIXTES $(Fe_{1-x}Ni_x)_4N \gamma'$

PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER

La solution solide binaire fer-nickel cubique à faces centrées, totale vers 1000°C donne lieu lors du refroidissement à des phénomènes de mise en ordre. Pour les concentrations simples 0.25, 0.5, 0.75, les alliages $Fe_{1-x}Ni_x$ sont ordonnés, de structure L_{12} pour $FeNi_3$ et peut-être Fe_3Ni , L_{10} pour $FeNi$. Par ailleurs les propriétés magnétiques des alliages invars au voisinage de $x = 0.35$ s'interprètent souvent (réf.IV.2.1) par des mises en ordre locales avec en particulier des environnements du type de ceux que l'on rencontre dans Fe_3Ni et $FeNi_3$.

L'objectif majeur de notre étude est d'examiner si une nitruration, effectuée à potentiel chimique d'azote contrôlé, conduit à un renforcement du caractère ordonné de la distribution des atomes métalliques ou si, au contraire, les liaisons formées entre l'azote et les atomes Ni ou Fe voisins limitent ou inhibent les réarrangements.

IV.2.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Deux méthodes ont été utilisées : coréduction d'oxydes et nitruration directe d'alliages.

La coréduction sous hydrogène des oxydes pulvérulents Fe_2O_3 et NiO permet d'obtenir facilement des alliages $Fe_{1-x}Ni_x$ pour toutes les valeurs de x . Lorsque le traitement réducteur est réalisé à température suffisamment basse, inférieure à 800°C, on évite une trop forte distribution de la taille des particules métalliques obtenues qui est à l'origine en spectrométrie Mössbauer d'artefacts déjà signalés (réf.IV.2.2). Cependant, le contrôle cristallographique permet de déceler une certaine inhomogénéité de concentration. Cet inconvénient nous a conduit à préparer systématiquement des échantillons massifs : le mélange fin des poudres métalliques de fer et de nickel est comprimé en fines pastilles traitées à 1000°C dans des capsules de silice durant 48 h. Quelques passes de laminage suffisent alors à obtenir des feuilles d'environ 10 μm d'épaisseur. Le procédé est utilisable pour les faibles teneurs en nickel lorsque la transformation martensitique interdit de fortes réductions d'épaisseur. La composition des alliages est contrôlée par cristallographie et microanalyse à la microsonde électronique.

Les échantillons ainsi élaborés sont nitrurés en atmosphère $\text{NH}_3\text{-H}_2$. En réglant la composition du mélange de gaz ainsi que la température, on fixe le potentiel chimique de l'azote de façon à obtenir à l'équilibre une concentration voisine de 24 à 25 atomes interstitiels pour 100 atomes métalliques. Le contrôle est effectué par prise de poids et mesure du paramètre cristallin, les nitrures obtenus sont alors du type $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$. Nous avons rassemblé dans le tableau IV.2.1 les conditions de préparation de quelques échantillons.

Nitrure	$\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$	$\gamma'\text{Fe}_3\text{NiN}$	$\gamma'\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{N}$	$\gamma'\text{FeNi}_3\text{N}$
x	0	0.25	0.5	0.75
température de préparation (°C)	550	550	500	400
composition du mélange de gaz % $\text{NH}_3/(\text{NH}_3\text{-H}_2)$	50	75	NH_3 pur	NH_3 pur
durée du traitement (en heures)	6	8	8	24
paramètre de maille (en $\text{Å} \pm .002$)	3.896	3.783	3.772	3.755
prise de poids (% en masse)	5.8	5.9	5.7	5.68
prise de poids idéale de la structure de type γ'	5.9	5.82	5.75	5.69

Tableau IV.2.1
Conditions de préparation des nitrures $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{N}$ γ'

IV.2.2. RESULTATS

Les spectres Mössbauer effectués en-dessous de la température de Curie des phases du tableau IV.2.1 sont représentés en figure IV.2.1.

Le spectre de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ sert de point de départ à nos dépouillements numériques. Deux familles de pics 1 et 2 apparaissent; 1 correspond aux atomes de fer situés aux sommets du cube à faces centrées dont le centre de faces où le fer a deux atomes interstitiels proches voisins. Le site 2 donne naissance (réf.IV.2.3) à deux familles de pics 2 et 2' qui se distinguent par deux valeurs θ_2 et $\theta_{2'}$ de l'angle θ que forme l'axe de gradient de champ électrique avec la

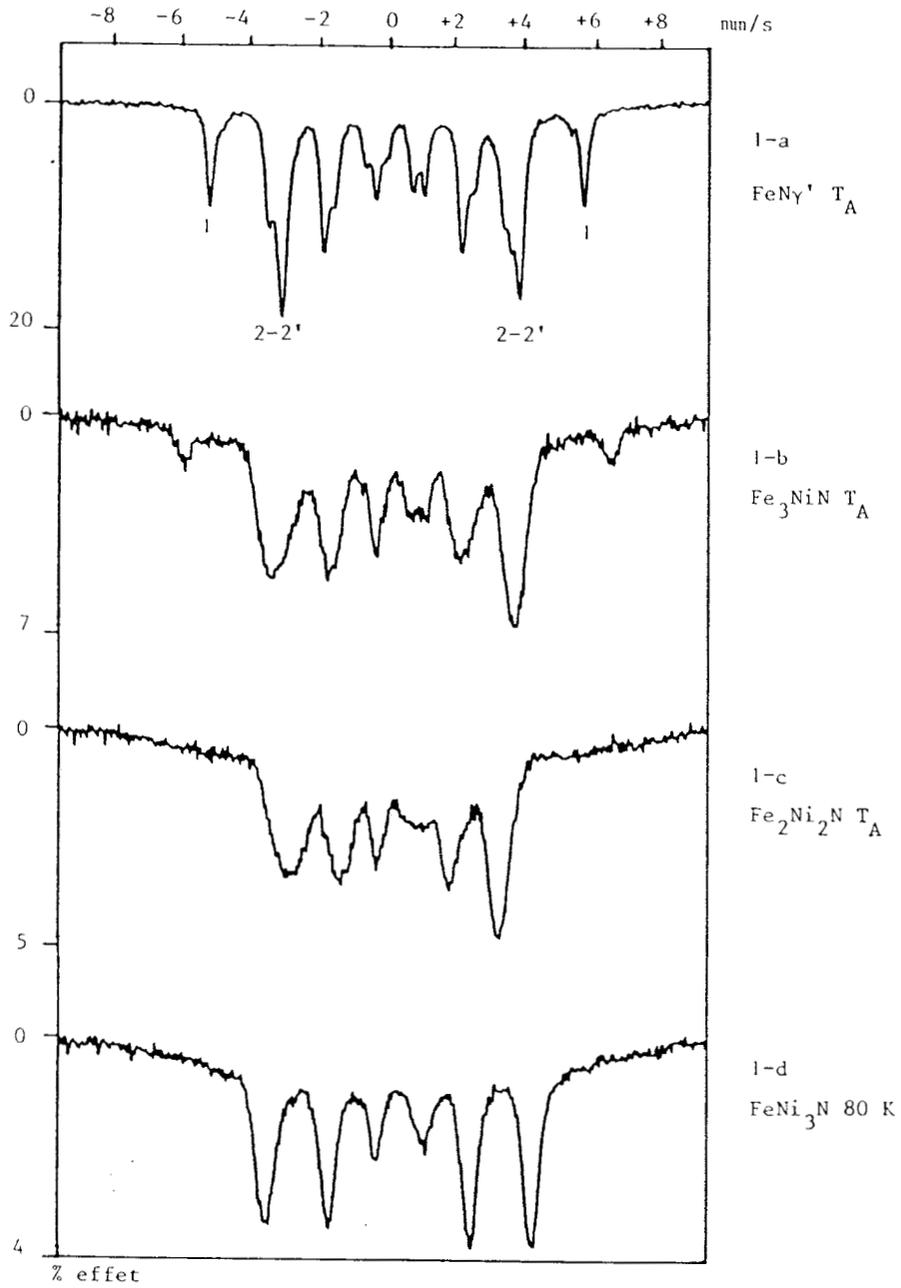


Figure IV.2.1
Spectres Mössbauer des nitrures mixtes (Fe_{1-x}Ni_x)₄N



direction du champ magnétique. Nous avons montré précédemment que $\theta_2 = 0$ et $\theta_{2'} = \pi/2$ ce qui conduit à des effets quadripolaires apparents $\varepsilon_2 = -0.25$ mm/s et $\varepsilon_{2'} = +0.12$ mm/s alors que les déplacements isomériques δ_2 et $\delta_{2'}$ sont très voisins. Le fait que l'ajustement numérique ne permette pas de distinguer les valeurs H_2 et $H_{2'}$, 235 ± 2 kOe, indique en outre que les champs dipolaires sont très faibles (réf.IV.2.4).

Les pics 1 présents sur les spectres 1-a et 1-b de la figure IV.2.1 montrent qu'aux faibles concentrations en nickel, jusqu'à $x \approx 0.4$ (tableau IV.2.2), quelques atomes de fer occupent encore le site I; ceci est en contradiction avec des travaux antérieurs (réf.IV.2.5) où la définition trop faible des spectres masquait ce phénomène.

x	0	0.25	0.35	0.5	0.6	0.7	0.75 *
H_1 (kOe)	345	356	361	-	-	-	-
H_2 (kOe)	215	209	195	186	184	180	225

* spectre effectué à 78 K, les autres champs étant mesurés à température ambiante.

Tableau IV.2.2

Champs hyperfins moyens des nitrures de fer de type γ' substitués au nickel

Si la déconvolution du spectre de Fe_4N en sites discrets donne toute satisfaction, elle est en revanche très approximative dès que $x > 0.05$. Ceci est cohérent avec le caractère distribué des paramètres hyperfins que l'on observe dans les alliages fer-nickel non nitrurés (réf.IV.2.6). Par ailleurs, la nitruration est compliquée par deux familles d'environnements distribués qui se distinguent par la présence ou l'absence d'azote proche voisin des atomes résonnants.

Les valeurs rassemblées dans le tableau IV.2.2 montrent que les champs moyens diminuent nettement à partir de $x = 0.4$ ceci s'accompagne d'une diminution de la température de Curie. Le spectre correspondant à $FeNi_3N$ est effectué à 77 K (figure IV.2.1.d). Dans l'état paramagnétique, ce composé donne naissance à un doublet symétrique (figure IV.2.2) qui correspond à un environnement bien défini; la largeur des pics 0.24 mm/s est voisine de la largeur des pics du spectre étalon 0.23 mm/s. Les paramètres hyperfins correspondants sont $\delta = 0.28$ mm/s et $EQ = 1.18$ mm/s.

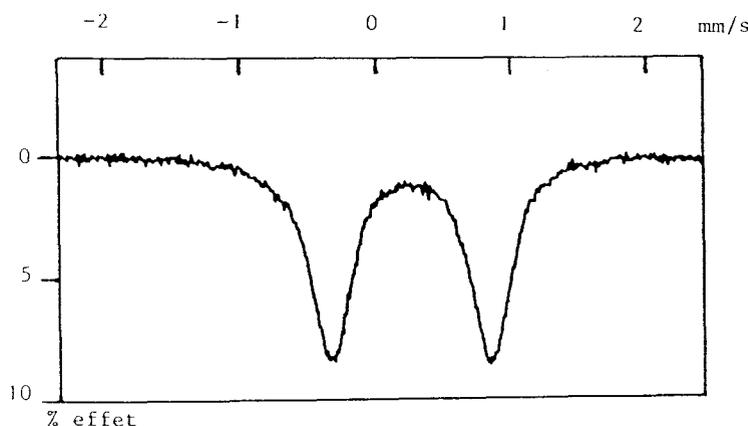


Figure IV.2.2.

Spectre Mössbauer du nitrure FeNi_3N à température ambiante

IV.2.3. INTERPRETATION

Une relation liant les valeurs du champ magnétique hyperfin H au nombre effectif d'atomes interstitiels premiers voisins n_{eff} a été établie (réf.IV.2.7) :

$$H^{\text{N}}(n_{\text{eff}}) = 374 - 73 \cdot n_{\text{eff}} \quad (\text{kOe}) \quad (1)$$

Cette variation semble s'appliquer ici à la comparaison de H_1 et H_2 .

La forte influence de n_{eff} masque partiellement l'influence des sphères des premiers et seconds plus proches voisins Ni ou Fe (réf.IV.2.7 et 8). Il faut signaler qu'une discussion plus argumentée ne sera possible que lorsque nous disposerons des valeurs hyperfines déterminées à 4 K. Typiquement l'effet de l'azote sur le champ peut être apprécié en comparant la valeur moyenne mesurée pour FeNi_3 , 280 kOe à température ambiante à celle, 220 kOe mesurée à 78 K pour FeNi_3N . Cette diminution est cohérente avec les valeurs de H_1 et H_2 observées dans $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$.

Si comme tendrait à l'indiquer la relation linéaire (1), l'influence de l'azote est très localisée sur les premiers voisins, la valeur H_1 mesurée pour

les phases nitrurées les plus pauvres en azote est susceptible d'être comparée aux champs que présenteraient à basse température les alliages austénitiques Fe-Ni si la transformation martensitique ne s'effectuait pas (réf.IV.2.9). Nous proposons donc pour les phases $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{N}$ à concentration interstitielle constante une relation du type suivant :

$$H^N(n_{\text{eff}}) = H_1(x_{\text{Ni}}) - 73 \cdot n_{\text{eff}} \quad (2)$$

Le champ $H_1(x_{\text{Ni}})$ augmente aux faibles concentrations en nickel et jusque dans le domaine des invars. Pour $x_{\text{Ni}} \approx 0.4$ le champ moyen sur le site 1 vaut 361 kOe à température ambiante alors que la composante la plus forte de la distribution $P(H)$ dans les invars est de l'ordre de 280 kOe (regroupements du type FeNi_3) (réf.IV.2.10). Ce résultat expérimental nous semble important et nécessaire à prendre en compte dans les interprétations théoriques; cette variation de 80 kOe peut être attribuée à la dilatation d'environ 5 % du réseau due à l'introduction de 25 interstitiels azote pour 100 atomes Ni ou Fe.

Malgré les imprécisions dont souffre la détermination du déplacement isomérique dans les phases étudiées ici, les valeurs extrêmes montrent que la variation avec x est négligeable. La différence entre δ_1 et δ_2 de $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$ peut s'interpréter par un rôle de donneur d'électrons attribué à l'azote (réf.IV.2.11) contesté par ailleurs (réf.IV.2.12).

Les valeurs des effets quadrupolaires apparents mesurés pour les faibles valeurs de x permettent d'interpréter l'existence de deux familles 2 et 2' par la relation :

$$\epsilon = \frac{eQ V_{ZZ}}{8} \cdot (3 \cos^2\theta - 1) \quad (3)$$

où θ a été défini plus haut, les autres symboles ayant leur signification habituelle. Pour FeNi_3N nous observons cependant une modification importante : l'effet quadrupolaire $EQ(EQ = eQ V_{ZZ}/2)$ mesuré dans l'état paramagnétique (figure IV.2.2) est considérablement plus élevé (1.2 mm/s) que les valeurs correspondantes pour Fe_4N (- 0.5 mm/s) ou Mn_4N (- 0.54 mm/s) déterminées, il est vrai, à une température différente. Ceci peut suggérer une augmentation du caractère quadratique de la symétrie du site II par la superposition d'un ordre des atomes substitutionnels ou par une modification de la liaison Fe-N. Bien que la discussion des valeurs apparentes ϵ soit délicate en l'absence d'un dépouillement prenant en compte les distributions de champ et d'effet quadrupolaire, l'augmentation nette

de EQ suggère l'existence de champs dipolaires plus importants que ceux habituellement indiqués dans les alliages fer-nickel.

Apparemment, la valeur moyenne $\bar{\epsilon}$ n'augmente pas dans les mêmes proportions que EQ ce qui constitue un argument en faveur d'une rotation de la direction d'aimantation facile avec x, rotation déjà observée dans les alliages fer-nickel.

La figure IV.2.3.a représente les structures parfaitement ordonnées des alliages $Fe_{1-x}Ni_x$ pour $x = 0.25; 0.5; 0.75$. Expérimentalement on ne détecte pas par spectrométrie Mössbauer de sites qualitativement différents de 1 et 2 pour les atomes de fer. Compte tenu de la différence d'enthalpie de formation des nitrures $Fe_4N - 2.6$ kcal/mole et $Ni_4N, 0.2$ kcal/mole (réf.IV.2.13), la probabilité pour que le nickel présente des environnements différents est encore plus faible. L'azote est ainsi parfaitement ordonné. Cette observation permet de faire l'hypothèse d'effet synergique des différentes mises en ordre ce qui conduit à proposer les structures représentées à la figure IV.2.3.b. En ce cas, seul Fe_3NiN a une structure de type perovskite et les autres composés présentent une symétrie tétragonale.

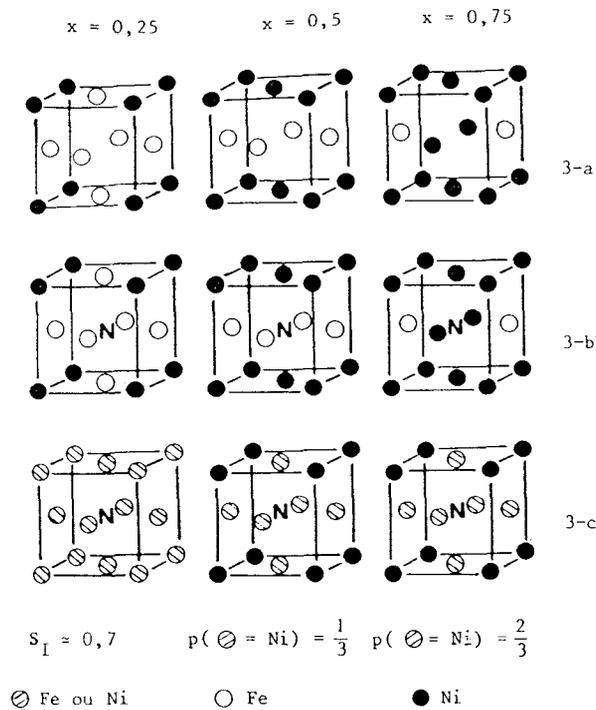


Figure IV.2.3

Structure des composés $Fe_{1-x}Ni_x$ et $(Fe_{1-x}Ni_x)_4N\gamma'$

Détermination par spectrométrie Mössbauer du coefficient S_{O.L.D.} d'ordre à longue distance (O.L.D.) :

Pour les nitrures cubiques du type (Fe_{1-x}M_x)₄N on peut distinguer deux sous-réseaux 1 et 2 peuplés par n_{Fe1}, n_{Fe2} atomes de fer (fig. IV.2.4) et n_{M1}, n_{M2} atomes M de substitution :

$$n_1 = n_{Fe1} + n_{M1}$$

$$n_2 = n_{Fe2} + n_{M2}$$

N = n₁ + n₂ est le nombre total des sites de substitution

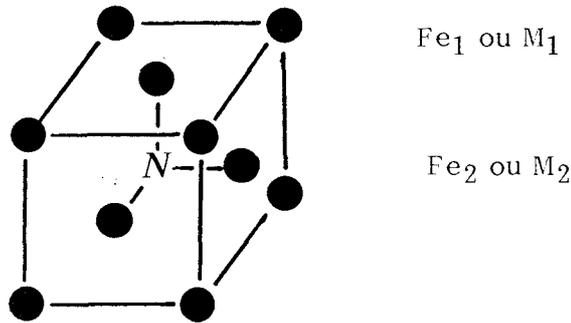


Figure IV.2.4

Structure des nitrures γ' (Fe_{1-x}M_x)₄N

Le traitement numérique des spectres donne le rapport $r = A_{Fe1}/A_{Fe2}$ (1) des abondances des atomes de fer sur les sous-réseaux 1 et 2.

$$r = \frac{n_{Fe1}}{n_{Fe2}} = \frac{n_{Fe1}}{n_2 - n_{M2}} = \frac{n_1 - n_{M1}}{n_2 - (nM - n_{M1})}$$

et $n_{M1} = (n_1 + (nM - n_2).r)/(1/r)$, nM désignant le nombre des atomes M à répartir. Si on raisonne sur la cellule de base à 4 atomes, on a nM = 4.

On adopte souvent comme paramètre d'ordre à longue distance (O.L.D.) la quantité $S_{O.L.D.} = \frac{p_{M1} - x}{1-x}$ (2), x concentration en atomes M, p_{M1} probabilité de trouver un atome M sur le sous-réseau 1. Il vient alors :

$$S_{O.L.D.} = \frac{(n_{M1}/n_1) - XM}{1 - XM} = \frac{1 + \frac{(nM - n_2)r}{n_1} - nM/N}{1 - nM/N}$$

$$S_{O.L.D.} = \frac{1 - r.(n_2/n_1)}{1+r} \quad (3)$$

Dans le cas de la structure de type L_{12} on aura $N = 4$, $n_1 = 1$, $n_2 = 3$
et

$$S_{O.L.D.} = (1-3r)/(1+r) \quad (3')$$

A partir de r (formule (1)) on peut calculer $S_{O.L.D.}$ par (3') puis pM_1
à partir de x avec la formule (2).

Dans le cas de Fe_3NiN , $x = 0.25$ et on mesure $r = 0.087$ ce qui donne
 $S_{O.L.D.} = 0.68$. La conclusion d'un ordre renforcé est alors excessive. Cet écart
à l'ordre qui se poursuit jusqu'à $x \approx 0.4$ est manifestement dû à une trop faible
différence d'affinité de l'azote pour le fer et le nickel. Lorsque $x = 0.5$ ou 0.75
l'absence totale d'environnement 1 sur les spectres Mössbauer montre que le
nickel est le seul occupant des sommets du cube. Ceci constitue un argument
en faveur des structures dessinées figure IV.2.3.b.

La valeur exceptionnelle de EQ mesurée dans $FeNi_3N$ va dans le même
sens. Pourtant les spectres des figures IV.2.3.c et d sont en contradiction avec
des structures parfaitement ordonnées car on constate une forte distribution
des paramètres hyperfins sur les sites 2. Par ailleurs les mesures par diffraction
 X n'ont pas mis en évidence de tétragonalité. Ceci ne constitue pas une preuve
absolue de la symétrie cubique mais renforce le modèle de structures 3-c moins
ordonnées qu'en 3-b. Si l'on effectue une estimation des énergies d'activation
de la diffusion de l'azote à partir des conditions de préparation (épaisseur, tempéra-
ture, durée du traitement, on obtient pour les différents composés des valeurs
comparables (≈ 40 kcal/mole) ce qui est aussi en faveur des modèles moins ordonnés
de la figure IV.2.3.c plutôt que ceux de la figure IV.2.3.b.

IV.2.4. CONCLUSION

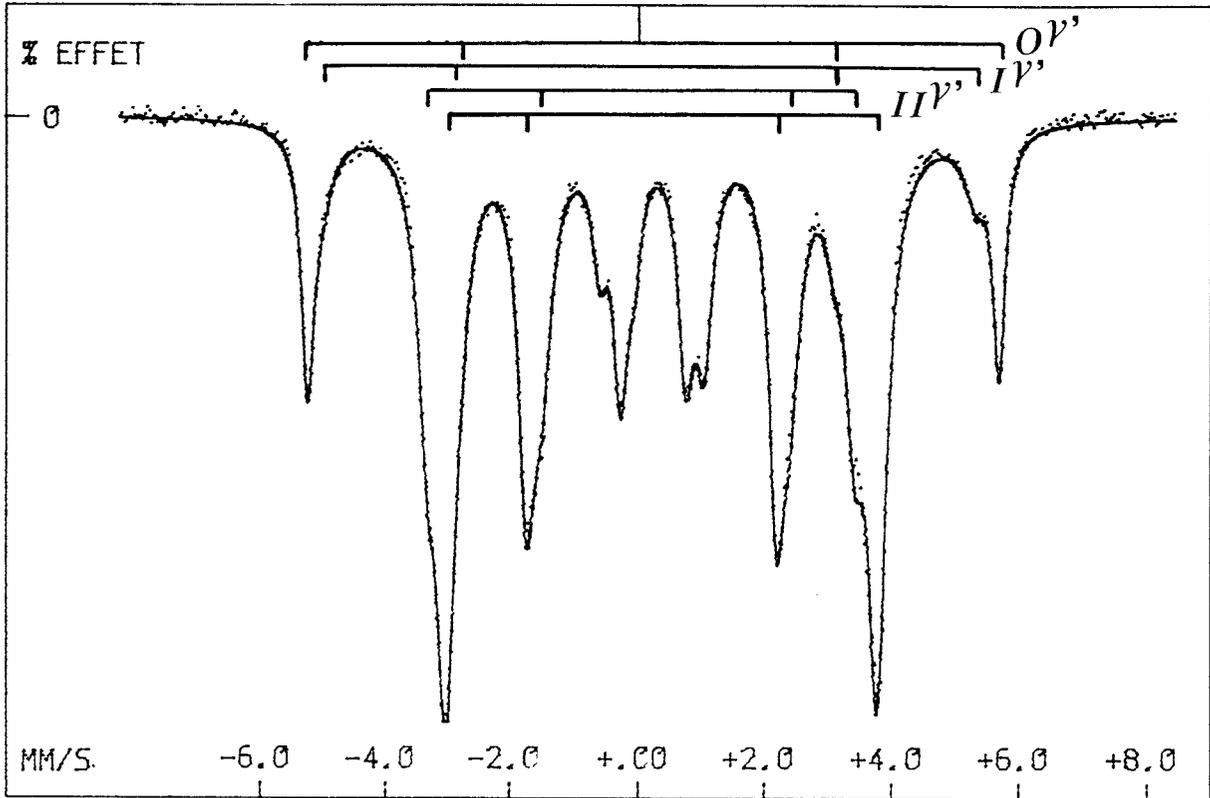
L'effet de l'environnement local sur les paramètres hyperfins du fer
est dominé par l'influence "chimique" des atomes d'azote plus proches voisins
qui est responsable d'un fort effet quadrupolaire, d'une diminution d'environ 75 kOe
du champ hyperfin et d'une augmentation du déplacement isomérique. A ces
variations discrètes s'ajoute l'influence distribuée de l'environnement métallique.

Nous avons montré que deux types d'ordre existent dans les phases $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{N}$: l'un pratiquement parfait des atomes interstitiels qui forment un sous-réseau cubique simple l'autre partiel des atomes métalliques. Pour Fe_3NiN le coefficient d'ordre relatif aux sous-réseaux des atomes Fe et Ni, déterminé par spectrométrie Mössbauer est voisin de 0.7.

Cette étude montre également que les informations tirées des phases $\gamma'(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{N}$, en particulier celles qui se rapportent au site $1\gamma'$ où le fer n'a pas d'azote premier voisin peuvent servir de point de comparaison aux alliages non nitrurés.

IV.3. SPECTRE MOSSBAUER DE $\text{Fe}_3\text{Mn}\gamma'$

La figure IV.3.1 montre le spectre Mössbauer à 20°C du nitrure substitué $\text{Fe}_3\text{MnN}\gamma'$ préparé à 560°C. Les effets de la substitution du manganèse au fer sur les paramètres hyperfins sont faibles.



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
IY'	321.9 ± 1				
OY'	339.2 ± 2	.04 ± .1	.19 ± .1		
IIY'	210 ± 02	-0.19 ± .001	.256 ± .001		
IIIY'	211.9 ± .5	0.09 ± .001	.31 ± .001		

Figure IV.3.1
Spectre Mössbauer à 20°C et paramètres hyperfins de Fe₃MnN₇



IV.4. SPECTRES MOSSBAUER DES NITRURES MIXTES ζ (Fe,Co)₂N

On sait que le nitrure de cobalt Co₂N, de maille orthorhombique est isomorphe (réf.IV.4.1) du carbure Co₂C et est donc caractérisé par une répartition des atomes d'azote sur le réseau des sites octaédriques différente de celle que l'on observe dans le nitrure ζ Fe₂N également orthorhombique. Les arrangements des atomes interstitiels dans ces deux structures créent des distorsions de réseau différentes; ils sont représentés sur la figure IV.4.1 extraite de l'ouvrage de L.E. TOTH (réf.IV.0.2).

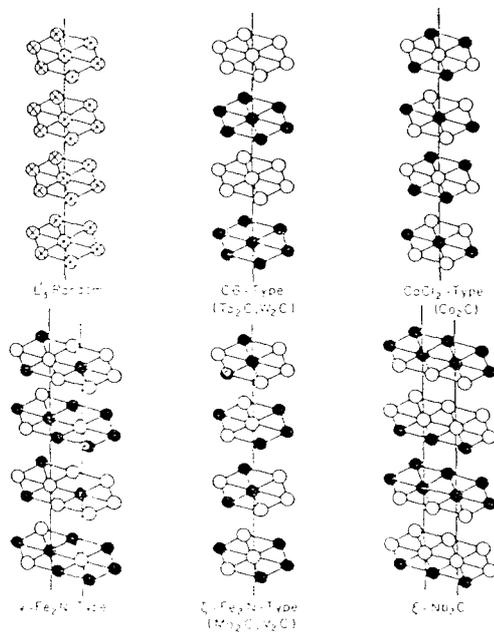


Figure IV.4.1

Ordre des atomes de carbone et d'azote dans les structures Me₂X
(○ site vacant, ● site occupé). Différence entre Co₂N et Co₂C

En nitrurant pendant plusieurs dizaines d'heures et à basse température (au voisinage de 400°C) des alliages de fer et de cobalt préalablement obtenus par coréduction d'oxydes, on peut obtenir des nitrures orthorhombiques du type ζ Fe_{2-x}Co_xN. Nous avons choisi les 3 concentrations x = 0,5; x = 1 et x = 1,5 correspondant à la nitruration des alliages Fe₃Co, FeCo et FeCo₃. Les spectres Mössbauer des nitrures correspondant sont représentés sur les figures IV.4.2, 3 et 4 pour x = 0,5; 1 ou 1,5.

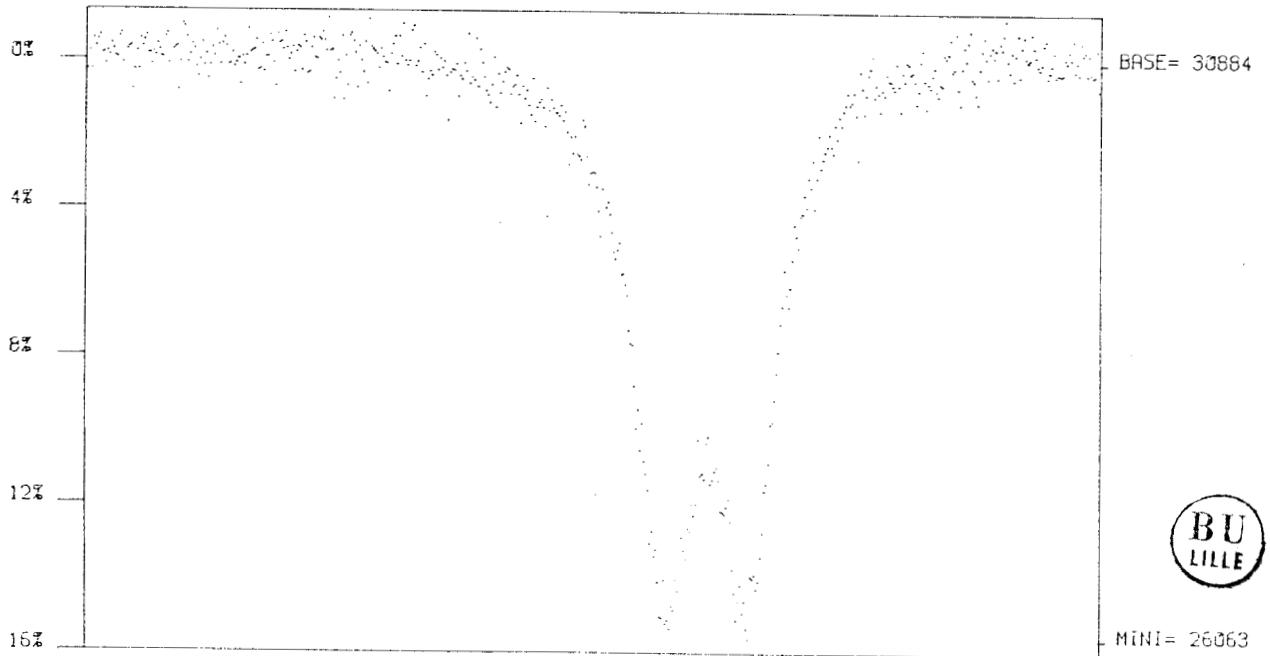
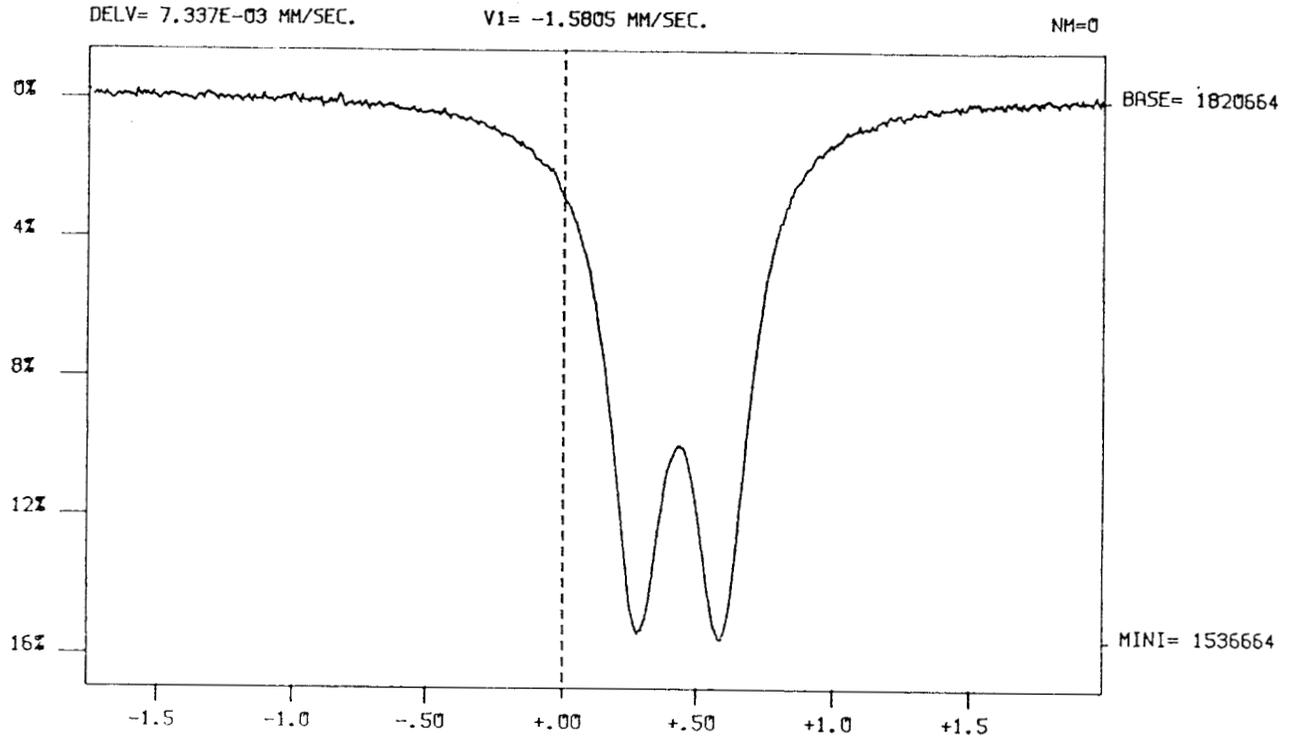


Figure IV.4.2
Spectres Mössbauer à 20°C et à 77 K de $\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{0,5}\text{N}_z$
(même gamme $\pm 1,5$ mm/s)

Lorsque $x = 0,5$, les spectres à température ambiante et à 77 K sont constitués d'un doublet caractéristique de l'état paramagnétique. Les paramètres hyperfins sont voisins de ceux de Fe_2N :

$$20^\circ C \quad EQ = \frac{e^2qQ'}{4} = \frac{v_2 - v_1}{2} = 0,156 \pm 2.10^{-4} \text{ mm/s}$$

$$Fe_{1,5}Co_{0,5}N \quad IS = \frac{1}{2} (v_1 + v_2) = 0,436 \pm 2.10^{-4} \text{ mm/s}$$

$$\text{avec } Q' = Q(1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{\frac{1}{2}}$$

La largeur commune des pics 0,239 mm/s peut être comparée à celle de l'étalon fer 0,235 mm/s.

Dans le cas de Fe_2N ζ on trouvera dans la référence IV.1.5 les valeurs 0,14 mm/s et 0,435 mm/s pour EQ et IS, dénotant ainsi un effet quadrupolaire légèrement plus élevé à 20°C.

La figure IV.4.3 montre des spectres correspondant à un échantillon FeCo incomplètement nitruré. Le spectre b effectué à 20°C peut être analysé en deux sites 1-1' et 2-2' avec l'ordre 1-2-2'-1' ou bien 1-2-1'-2' et on obtient avec ces deux séquences les valeurs suivantes :

site	20°C	ordre 1 - 2 - 2' - 1'		FeCoN
	EQ mm/s	IS mm/s	%	Largeurs mm/s
1	$0,264 \pm 2.10^{-3}$	$0,359 \pm 2.10^{-3}$	39,7	0,25
2	$0,151 \pm 1,5.10^{-3}$	$0,398 \pm 1,5.10^{-3}$	60,3	0,256
(largeur de l'étalon fer : 0,239 mm/s)				
		ordre 1 - 2 - 1' - 2'		
1	$0,216 \pm 2.10^{-3}$	$0,32 \pm 2.10^{-3}$	48	0,27
2	$0,178 \pm 1,4.10^{-3}$	$0,43 \pm 1,4.10^{-3}$	52	0,243

Le spectre effectué à 77 K, figure IV.4.3.c montre un accroissement de la température de Curie par rapport à Fe_3CoN_2 ζ dû à la substitution d'une fraction des atomes de fer par des atomes de cobalt.

Cette observation est également valable pour $FeCo_3N_2$ ζ . Dans ce dernier cas, le calcul du spectre à 20°C ne conduit qu'au seul ordre possible 1-2-1'-2' avec les résultats suivants :

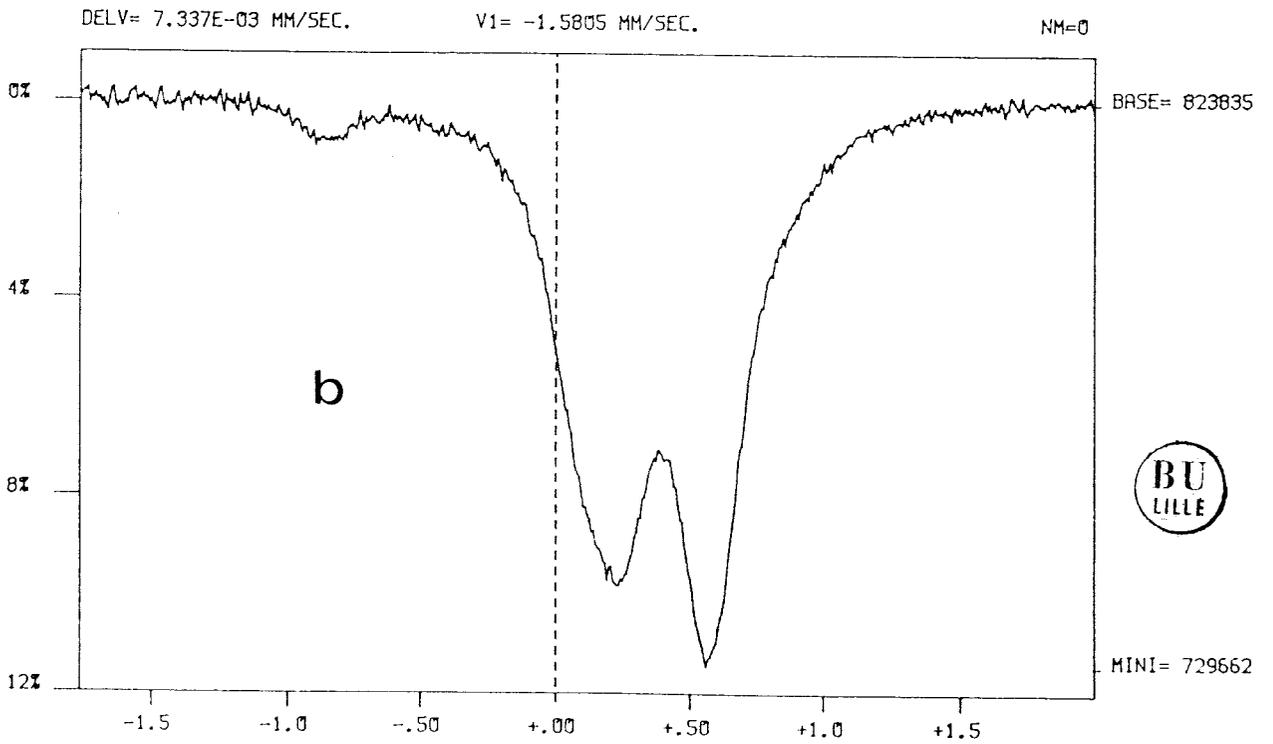
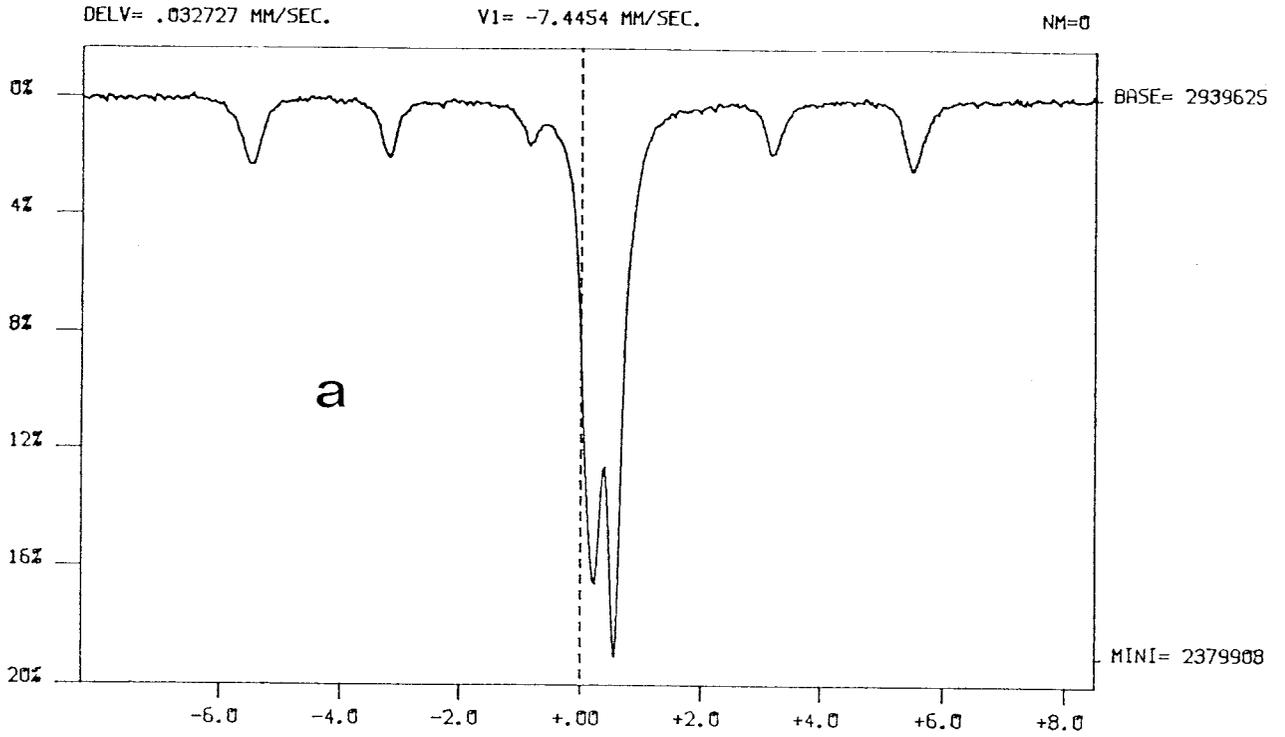


Figure IV.4.3

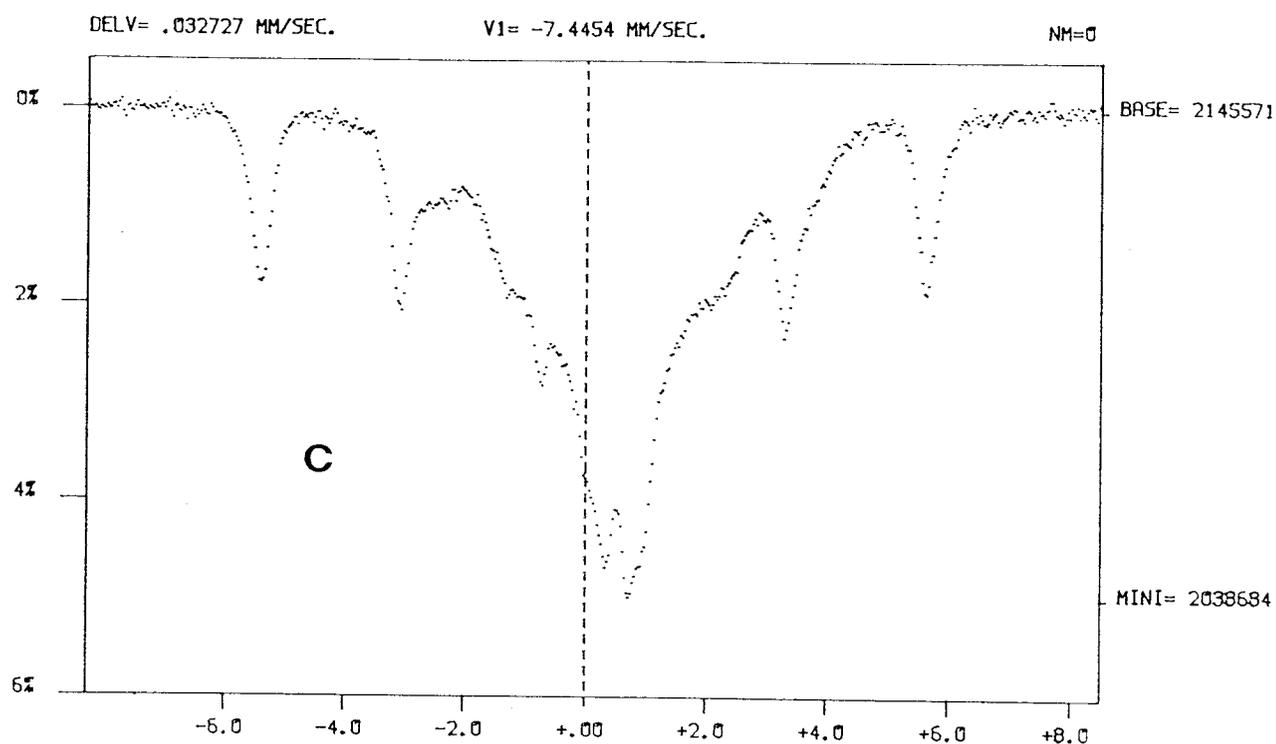


Figure IV.4.3

Spectres Mössbauer d'un échantillon FeCoN_z incomplètement nitruré :

- a : 20°C, gamme ± 8 mm/s mettant en évidence le sextuplet FeCo correspondant à l'alliage non nitruré
- b : 20°C, gamme $\pm 1,5$ mm/s
- c : 77 K, gamme ± 8 mm/s

site	EQ mm/s	IS mm/s	%	Largeurs mm/s
1	$0,25 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	66,2	0,27
2	$0,2 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	$0,435 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	33,8	0,225

(Largeur étalon fer 0,239 mm/s)

20°C

Le site 2 est caractérisé par un déplacement isomérique identique à celui de $\text{Fe}_2\text{N } \zeta$.

L'accroissement de la température de Curie mis en évidence lors de la substitution des atomes de fer par des atomes de cobalt dans la structure orthorhombique $\zeta \text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{N}$ peut être approchée d'une observation identique faite à propos de la cémentite Fe_3C substituée au cobalt (réf.IV.4.2).

Signalons enfin qu'un spectre effectué à 4 K nous a permis de vérifier que $\text{Fe}_2\text{N } \zeta$ est encore dans l'état paramagnétique.



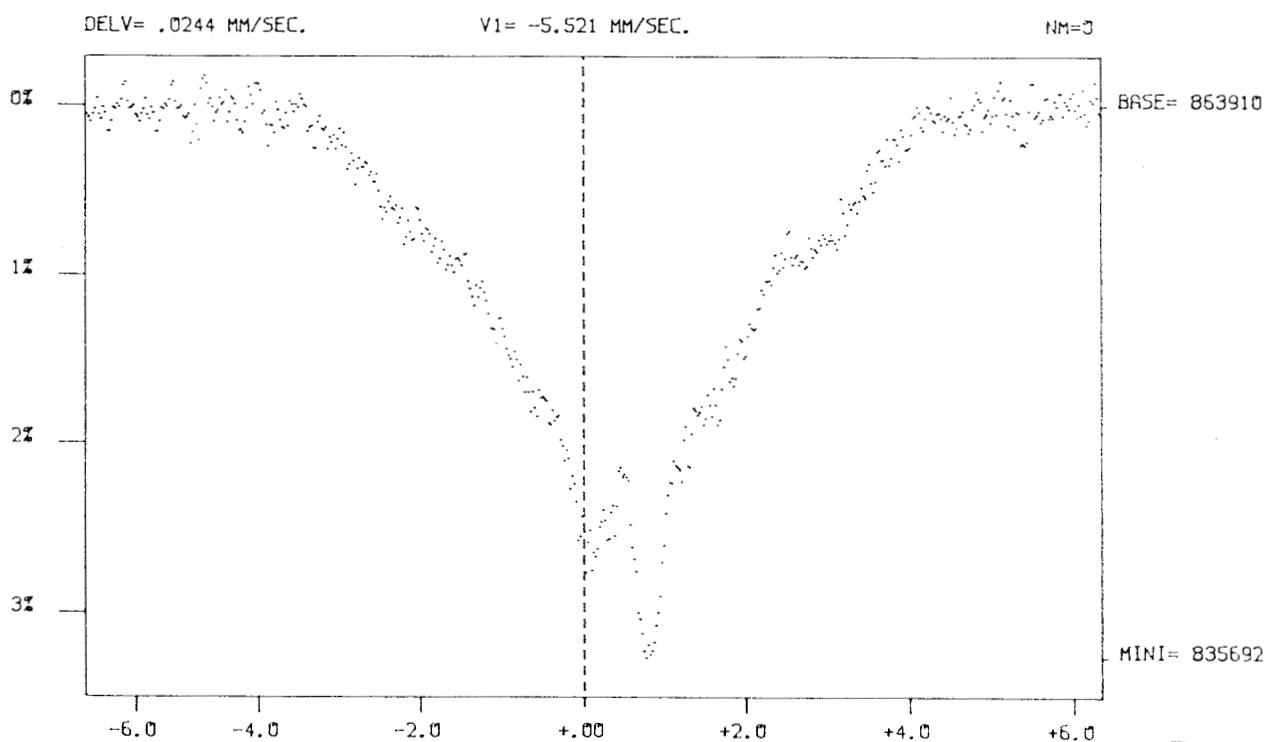
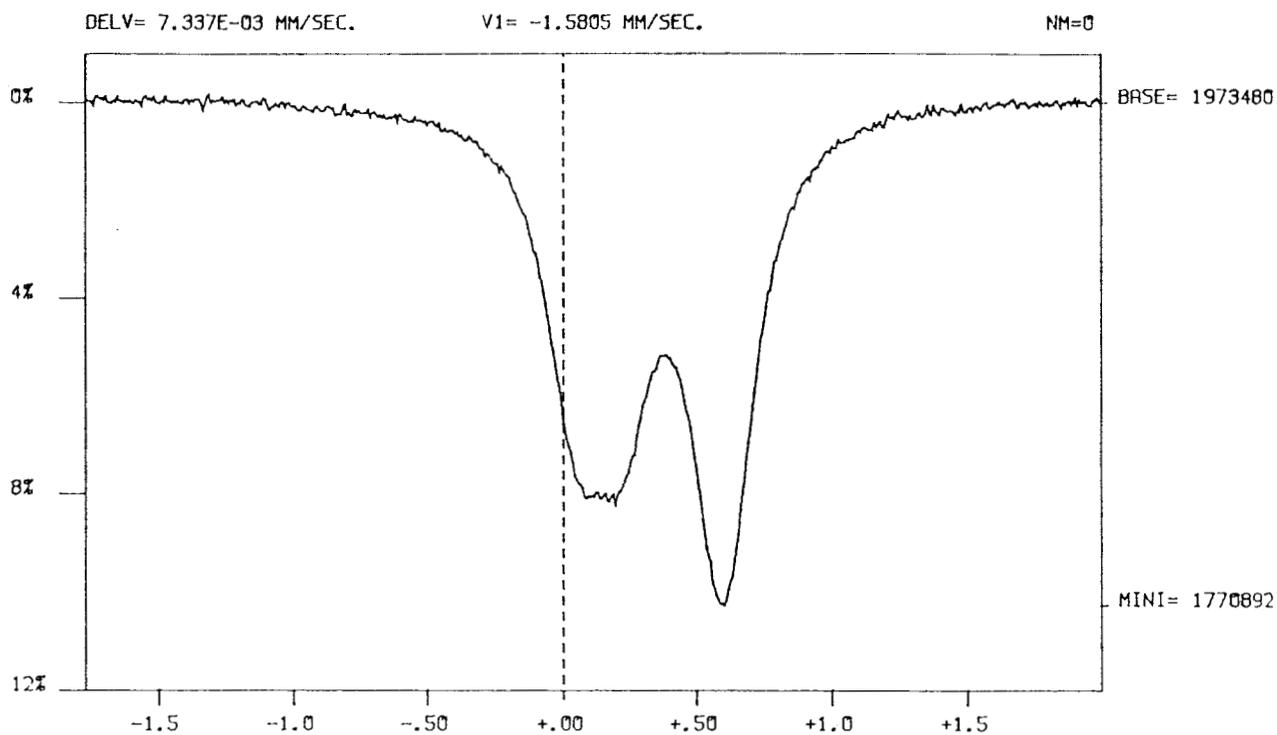
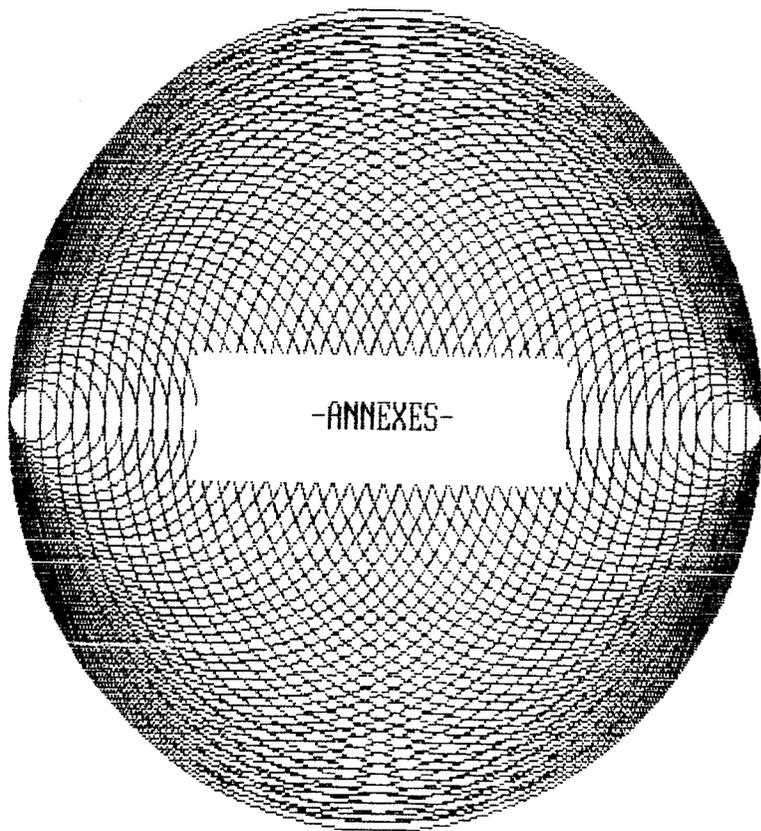


Figure IV.4.4
Spectres à 20°C (gamme ± 1,5 mm/s) et à 77 K
(gamme ± 6 mm/s) d'un échantillon $\zeta\text{FeCo}_3\text{N}_2$



Références du chapitre IV

- IV.0.1 H.J. GOLDSCHMIDT, International Alloys, Butterworths, (1967).
- IV.0.2 L.E. TOTH, Transition metal carbides and nitrides, Academic Press, (1971).
- IV.0.3 Doc. Cristal. Lab., Newcastle upon Tyne.
-
- IV.1.1 K.H. JACK, Proc. Roy. Soc. Lond., A 195, 34, (1948).
- IV.1.2 B. FRAZER, Phys. Rev., 112, 751, (1958).
- IV.1.3 C. GUILLAUD, H. CREVEAUX, C.R. Acad. Sc., 222, 1170, (1946).
- IV.1.4 G. SHIRANE, W.J. TAKEI, S.L. RUBY, Phys. Rev., 126, 49, (1962).
- IV.1.5 J. FOCT, Thèse Univ. Nancy, p.41, (1973).
-
- IV.2.1 B. WINDOW, J. Appl. Phys., 44, 2853, (1973).
- IV.2.2 H. RECHENBERG, L. BILLARD, A. CHAMBEROD et M. NATTA, J. Phys. Chem. Solids, 34, 1251, (1973).
- IV.2.3 J. FOCT, Journal de Physique, 35, C6-487, (1974).
- IV.2.4 J. FOCT, G. LE CAER, J.M. DUBOIS et R. FAIVRE, Wegliki. Borki. Azothi w Stalach POZNAN, 1, 225, (1978).
- IV.2.5 G. SHIRANE, W.J. TAKEI and S.L. RUBY, Phys. Rev., 126, 49, (1962).
- IV.2.6 J. HESSE, J.B. MULLER and B. WIECHMANN, Journal de Physique, 40, C2-161, (1979).
- IV.2.7 J. FOCT, J.P. SENATEUR, J.M. DUBOIS et G. LE CAER, Journal de Physique, 41, C1-151, (1980).
- IV.2.8 F. VAN DER WOUDE and I. WINCZE, Journal de Physique, 41, C1-181, (1980).
- IV.2.9 E.E. YURCHIKOV, A.Z. MENSNIKOV and V.A. TZURIN, Application of the Mössbauer Effect, AKAD MIAI Kiado, Budapest, 406, (1971).
- IV.2.10 J.W. DRIVER, F. VAN DER WOUDE and S. RADELAAR, Phys. Rev., 16, 993, (1977).
- IV.2.11 G.W. WIENER and J.A. BERGER, Journal of Metals, 7, 360, (1955).
- IV.2.12 H. ABE, M. MATSUURA, A. HIRAI, J. HARUNA and M. METAKA, J. of Phys. Soc. Japan, 22, 558, (1967).
- IV.2.13 H.J. GOLDSCHMIDT, Interstitial Alloys, Butterworths, (1967).
-
- IV.4.1 J. CLARKE, K.H. JACK, Chemy. Ind., 46, 1004, (1951).
- IV.4.2 J. DRAIN, Ann. Chim., 8, 900, (1953).



A N N E X E I

VIEILLISSEMENT DE L'AUSTENITE FER-AZOTE

A BASSE TEMPERATURE

En raison de son évidente parenté avec les austénites au carbone, une étude par S.M. de l'austénite à l'azote et des mécanismes de sa décomposition semble s'imposer. Nous montrons dans cette annexe que la compréhension de la distribution des atomes d'azote et de leur redistribution dans l'austénite Fe-N se trouve souvent à la limite des possibilités de la spectrométrie Mössbauer en particulier en raison du caractère paramagnétique de cette phase qui nous prive de la levée de dégénérescence par le champ magnétique. Il est donc rapidement indispensable d'associer à la S.M. la microscopie électronique qui prend ainsi souvent le pas sur les autres méthodes. Cette étude se poursuit et fera l'objet d'une publication en collaboration avec J. Foct et A. Hendry.

Pour une concentration x voisine de 0,11, la température M_s est suffisamment basse pour que l'on puisse retenir la structure austénitique par trempe à l'eau à température ambiante. Les abondances observées dans cet état pour les fers 0γ , $I\gamma$ et $II\gamma$ sont très différentes de celles que l'on obtiendrait avec une répartition aléatoire, en raison du caractère répulsif de l'interaction N-N (réf. A.I.1).

On peut aussi noter que le spectre Mössbauer de la martensite vierge effectué immédiatement après trempe à l'azote liquide des échantillons $\gamma\text{FeN}_{0,11}$ s'interprète assez bien (réf.A.I.2) en considérant une répartition aléatoire des atomes interstitiels sur l'un des trois sous-réseaux octaédriques.

Les résultats des mesures d'activité ont été exploitées (réf.A.I.3) par Mc Lellan à l'aide du formalisme quasi-chimique. En considérant un échantillon $\gamma\text{FeN}_{0,1}$ préparé à 700°C et en prenant la valeur moyenne $\overline{UNN} = 0,95$ kcal/mole, on obtient :

$\overline{NCV} = 113,3$ puis $\overline{NCC} = 3,35$ paires NN pour 100 atomes de fer, en appliquant les formules du paragraphe I.2.

Nous avons effectué des vieillissements à basse température au voisinage de 200°C pour vérifier qu'aucune étape intermédiaire ne précède l'apparition des phases γ' et α dans la matrice austénitique. On a représenté sur la figure A.I.1 les spectres à 20°C après 2 h et 3 h à 210°C ainsi que dans l'état brut de trempe. La déconvolution a été effectuée conformément à l'analyse donnée en référence A.I.1 : P0, (P1, P'1) et P2 correspondent aux environnements 0^γ , I^γ et II^γ ; Q₁, Q₂ sont associés à α et γ' . L'évolution des abondances peut être suivie dans le tableau ci-dessous :

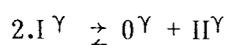
Etat	Q1	P0	P1	P'1	P2	Q2
Brut de trempe	0	20.3	38.9	38.9	1.8	0
vieilli 2 h à 210°C	2	24.5	35.1	35.1	1.3	2
vieilli 3 h à 210°C	3.9	27.8	31	31	0.7	3.9

Avant de discuter des résultats précédents, il est indispensable d'insister sur les limitations liées à la déconvolution des spectres de l'austénite fer-azote. J.Foxt a montré que pour déterminer les abondances relatives des environnements 0^γ , I^γ , II^γ , il faut utiliser des échantillons d'épaisseurs différentes, en particulier très minces (5 μ m). On peut alors corréliser les valeurs de P0, P1 et P2 avec la teneur en azote déterminée par la mesure du paramètre cristallin ou par simple pesée.

La présence de doublets d'azote conforme avec les calculs thermodynamiques de Mc Lellan et avec le modèle que nous avons précédemment développé est vérifiée expérimentalement par la relaxation anélastique responsable d'un pic de frottement intérieur (réf.A.I.4).

Nos calculs confirment cette constatation. Les valeurs d'abondances ci-dessus correspondant au même échantillon, on peut faire une comparaison de leur évolution relative.

Dans le cas de la solution solide ϵ FeN, nous avons montré que la stabilité relative des environnements 0, I et II, liée aux fonctions de partition individuelles, favorise 0 et II, à basse température aux dépens de I. Le calcul de la constante d'équilibre relative à une réaction du type :



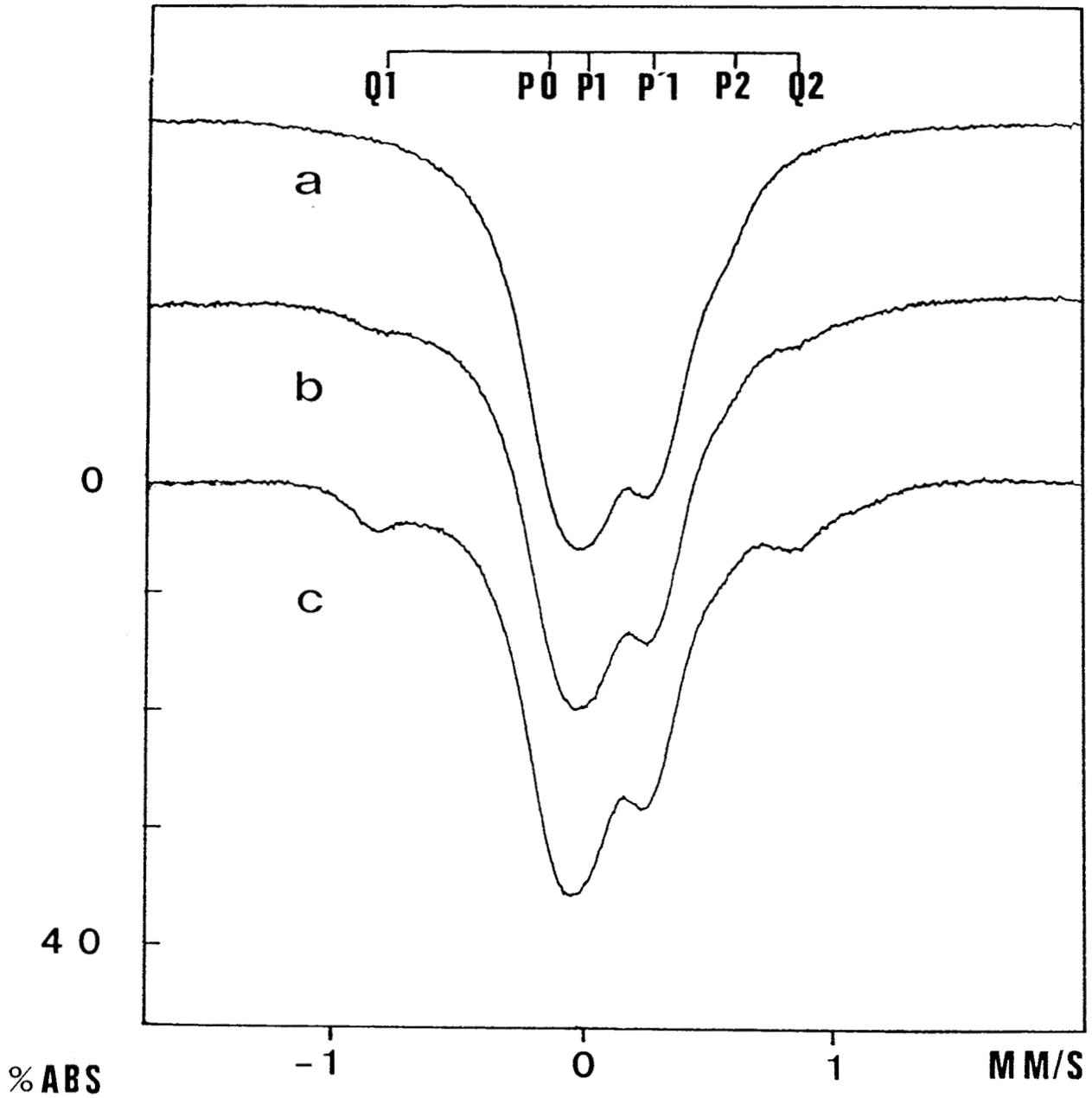


Figure A.I.1
Spectres à 20°C d'un échantillon γ FeN_{0,11} dans l'état brut de trempe (a),
puis vieilli 2 h (b) et 3 h (c) à 210°C
(P₀ : 0 γ ; P₁, P'₁ : I γ ; P₂ : II γ , C₁-Q₂ : α - γ')

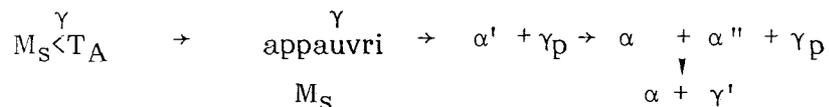


montre qu'en début de vieillissement, cette constante augmente très légèrement (de 6 à $6,5 \cdot 10^{-3}$). Ceci peut sembler cohérent avec les remarques précédentes.

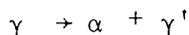
Les environnements Π^γ sont isomorphes des environnements $\Pi^{\gamma'}$ et peuvent jouer un rôle dans la formation de germes de γ' . Ceci est cohérent avec la diminution très nette de P2 lorsque le vieillissement se poursuit.

Nous avons suivi par spectrométrie Mössbauer le vieillissement jusqu'à disparition totale de l'austénite après 29 h à 210°C (Figures A.I.2 et 3). Nous vérifions, en accord avec Bell et Farnell (réf.A.I.5) qu'il n'y a aucune perte d'azote lors du vieillissement. Le fait marquant indiqué par l'évolution des spectres est l'absence de α'' dont K.H.Jack a démontré le caractère indispensable dans le revenu de la martensite aux températures considérées ici.

Plutôt que d'envisager pour la précipitation dans l'austénite un mécanisme continu supposant un appauvrissement progressif en azote qui conduirait à une élévation de la température M_S et à la formation de martensite selon le mécanisme :



il faut envisager un mécanisme discontinu :



Le caractère discontinu de la transformation est confirmé par la stabilité du paramètre de l'austénite, vérifié très précisément jusqu'à 12 h de vieillissement.

Il est tentant d'envisager une germination de γ' homogène dans la matrice γ , les germes étant favorisés par des enrichissements locaux Π^γ . Sans exclure ce mécanisme, la microscopie électronique indique plutôt une précipitation hétérogène sur les dislocations. Après une demi-heure de vieillissement à 210°C, de petits précipités de γ' de 200 à 300 Å de diamètre et d'épaisseur 3 à 4 fois moindre, apparaissent. Pour des vieillissements de 2 h environ, la taille des précipités passe à 1000 ou 2000 Å et très rapidement la ferrite envahit des grains entiers. Il est possible au vu des micrographies que les cisaillements induits par la formation de ferrite soient alors à l'origine de transformations de type martensitique ou bainitique.

En définitive, il nous apparaît que les mécanismes de décomposition de γ Fe-N sont profondément différents de ceux de γ Fe-C, favorisant la forma-

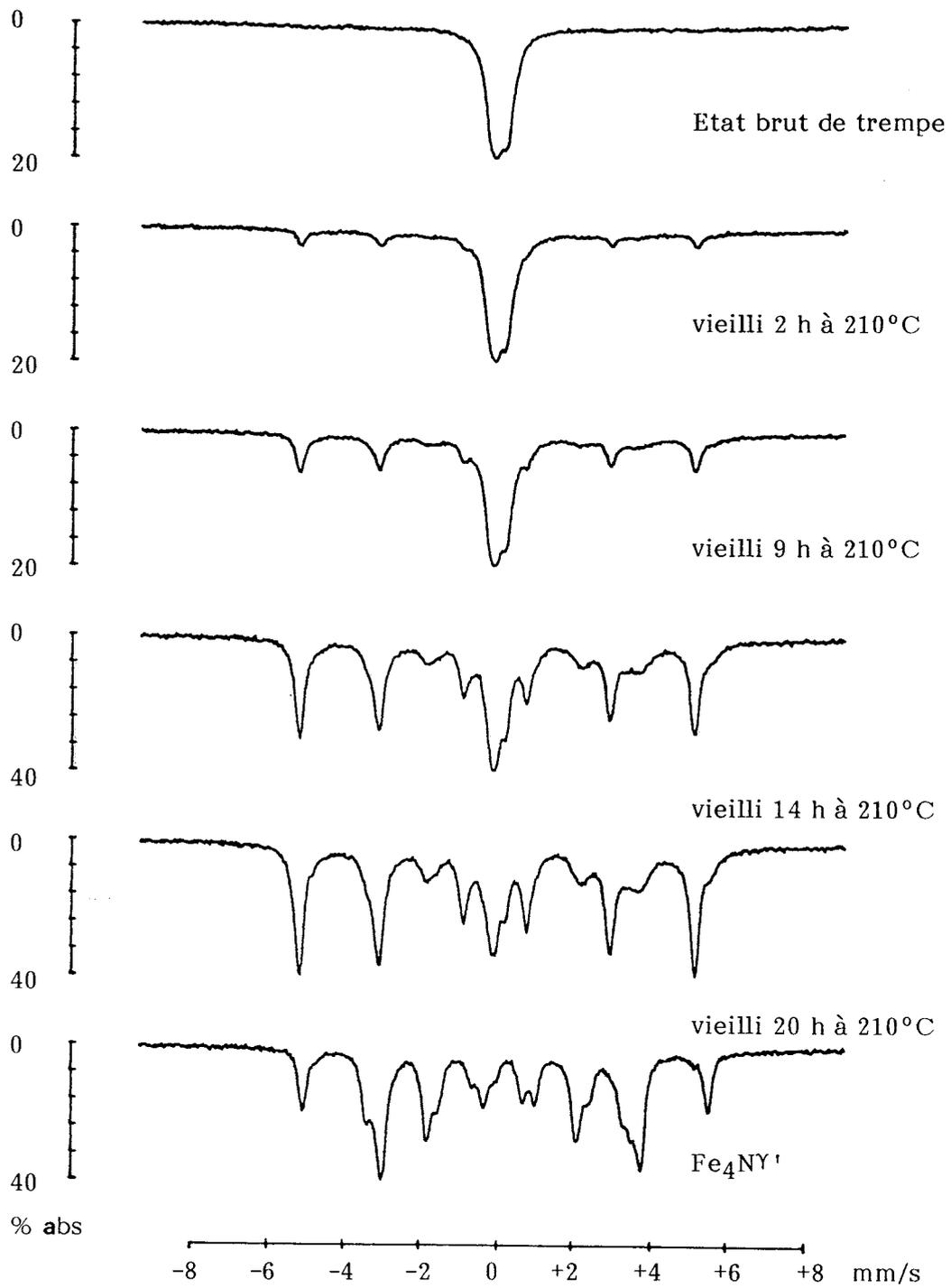
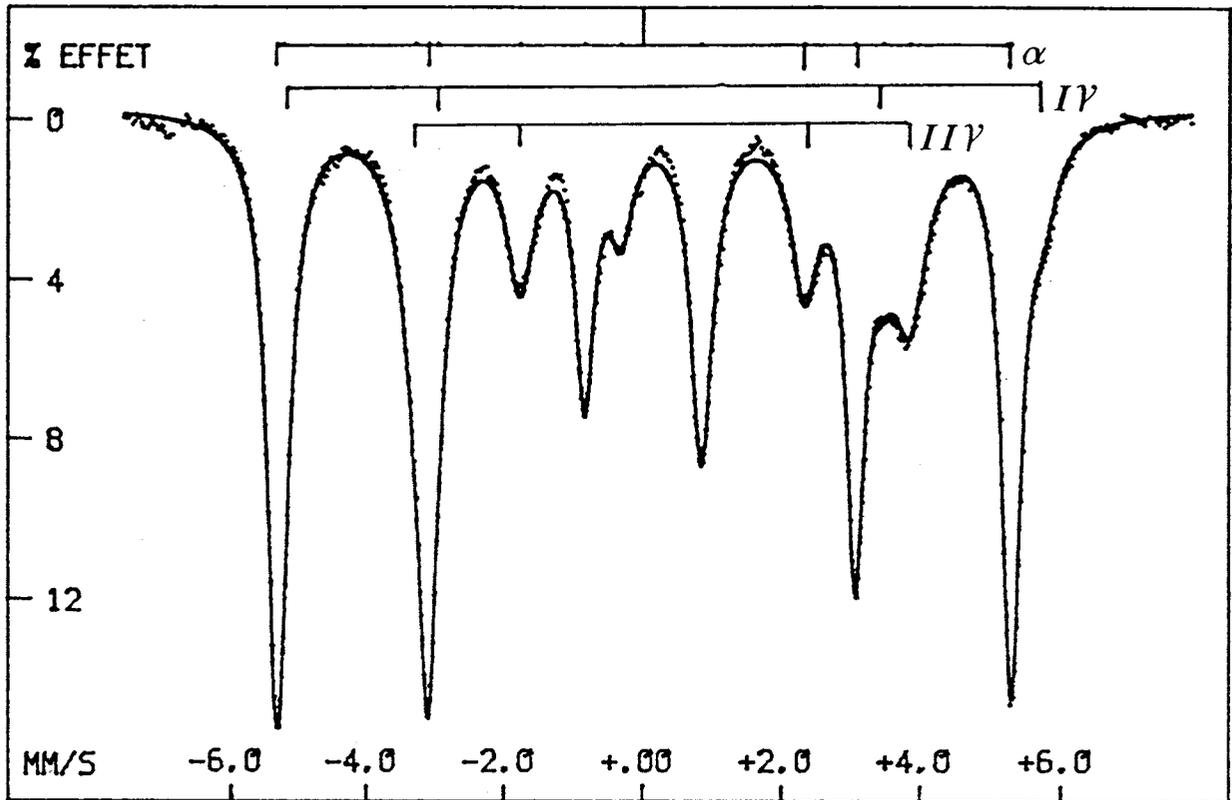


Figure A.I.2

Viellissement à 210°C de $\gamma\text{FeN}_{0.11}$, spectres Mössbauer à 20°C
(Le spectre de $\gamma'\text{Fe}_4\text{N}$ est obtenu sur un nitrure de synthèse)





SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
α	331.4 $\pm .06$	-.0005	.0002	0.34	58.9 %
IIV'	343.2 ± 2	.002 $\pm .03$.27 $\pm .03$	0.47	10 %
IIV'	221.0 $\pm .05$	-.004 $\pm .008$.29 $\pm .008$	0.57	31.1 %

Figure A.I.3

Austénite Fer-Azote $x = 0.115$ vieillie 29 h à 210°C
Spectre à température ambiante et paramètres hyperfins



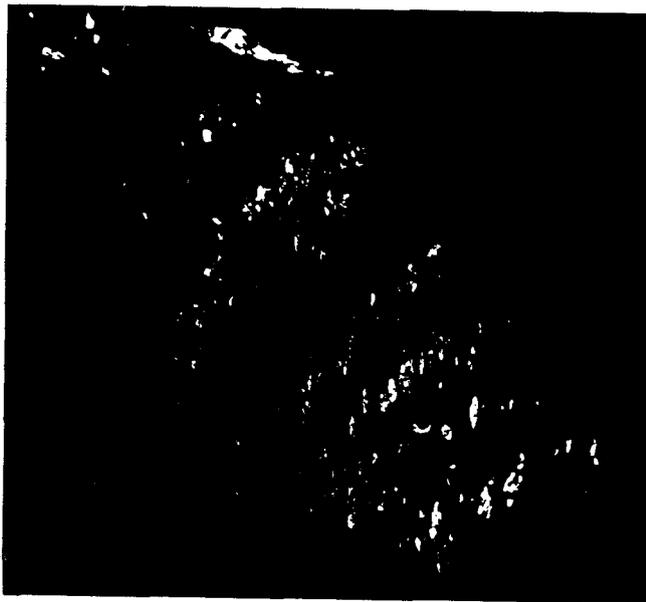
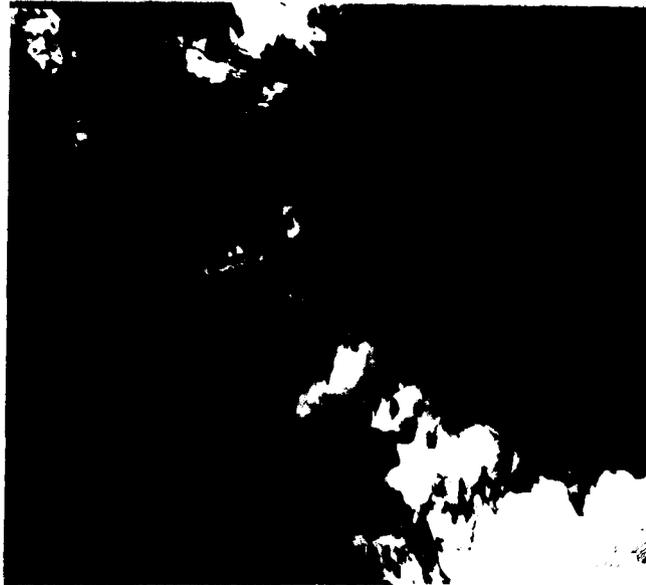


Figure A.I.4

Photos d'un échantillon $\gamma\text{FeN}_{0,1}$ vieilli 2 h à 200°C et montrant des familles de précipités allongés de nitrure Fe_4N γ' . Relations d'orientation cube-cube pour γ et γ' . Grossissement voisin de 15.000

tion de précipités de nitrure γ' proche parent de l'austénite alors que la germination de la cémentite est relativement plus difficile dans l'austénite Fe-C.

Une étude approfondie du vieillissement de γ Fe-N pourrait éclairer le mécanisme de la transformation perlitique qui, dans le système fer-azote, ne présente pas tout à fait le caractère "duplex " qu'elle a dans Fe-C γ puisque l'on peut considérer γ' comme une austénite très enrichie. Nous pensons cependant que c'est à basse température que l'étude est la plus prometteuse car nos résultats montrent que la décomposition bainitique est dans ses premiers stades nettement moins marquée par les transformations par cisaillement que dans le système Fe-C.



Références

- A.I.1 J. FOCT, Thèse Univ. NANCY, ch.II, (1973).
- A.I.2 R. KAPLOW, M. RON, N. De CRISTOFARO, Met. Trans.A, vol. 14 A, 1135, (1983).
- A.I.3 R.B. Mc LELLAN, K. ALEX, Scripta Met., (1970), 4, 967.
- A.I.4 J. FOCT, Int. Friction and Ultrasonic attenuation in Crystalline Solids. Ed. D. Lenz and K. Lücke. Vol. I, Springer-Verlag.
- A.I.5 T. BELL, B.C. FARNELL, Inst. of Metals, (1968).



A N N E X E I I

SPECTROMETRIE MOSSBAUER. PRINCIPE ET UTILISATION

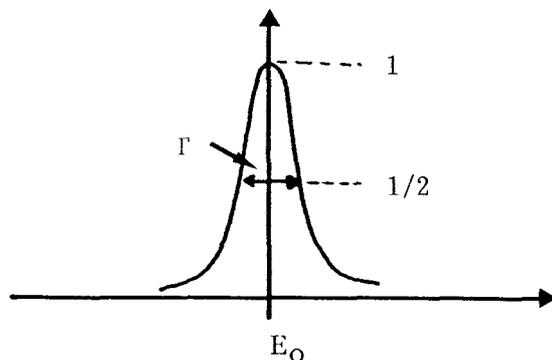
1. PRINCIPE

La résolution de l'équation $(H_0 + H_I) \psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t}$ permet de traiter l'interaction I noyau-photons, H_0 étant l'hamiltonien du système sans interactions. La probabilité P_{if} de transition du système d'un état initial d'énergie E_i à un état final d'énergie E_f est égale à :

$$P_{if} = \frac{|H_{fi}|^2}{(E_f - E_i)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad \text{où } H_{ij} = \int \psi_j^* H \psi_i \, d\tau$$

avec :

$E_f - E_i = -E_0$ (saut d'énergie entre les deux niveaux nucléaires) + E_R (terme de recul correspondant au moment du centre de gravité du système) + E (énergie du photon émis ou absorbé). P_{if} a un profil de Lorentz; plus l'état excité a une durée de vie brève et plus le pic est large et réciproquement; dans le cas de noyaux radioactifs, si n est le nombre des noyaux actifs au temps t , on a $dn/n = -\lambda dt$.



Lors de l'émission d'un photon, l'énergie de recul du noyau est $E_R = \frac{E^2}{2mc^2} = \frac{E_0^2}{2mc^2}$, m masse du noyau. $(E - E_0) = \frac{1}{2} mv^2$ faible, de l'ordre d'une fraction d'électron volt, v vitesse de recul du noyau). Lors de l'absorption d'un photon

d'énergie E' , on peut écrire $E' \approx E_0 + E_0^2/(2mc^2)$. Le pic d'émission est donc déplacé vers les énergies inférieures à E_0 et le pic d'absorption vers les énergies supérieures à E_0 . Pour qu'il y ait absorption résonnante, il faut que les deux pics se recouvrent au moins partiellement, par exemple grâce à l'élargissement thermique, la vitesse de recul devant alors être corrigée de la vitesse moyenne de Maxwell.

Effet Mössbauer

Dans le cas de l'absorption, si l'énergie de recul est plus faible que celle qui correspondrait au gain d'un phonon par le cristal, une fraction f des atomes effectue la transition sans modification d'état vibratoire. On peut montrer que f est égal à $\exp(-k^2\bar{X}^2)$, \bar{X}^2 désignant le déplacement quadratique moyen.

Pour obtenir l'absorption résonnante avec une source et un absorbeur différents, on utilise l'effet Doppler qui donne un décalage d'énergie $\Delta E = E_0 v/c$, v étant la vitesse relative source-absorbeur.

2. INTERACTIONS HYPERFINES

- Dans le cas du fer, la durée de vie importante des états excités donne des raies très fines (10^{-8} eV) à l'émission et à l'absorption et on peut alors observer l'influence de l'environnement électronique sur la structure hyperfine des noyaux.

- Le moment électrique quadrupolaire Q , positif ou négatif, caractérise l'écart à la sphéricité du noyau de rayon R_N (10^{-15} m); Q est proportionnel à $\int \rho_N(r) \cdot (3Z^2 - r^2) d\tau$, Z axe du noyau, ρ_N densité de charge nucléaire.

- La répartition des charges électroniques est caractérisée par le tenseur gradient de champ électrique auquel on associe après diagonalisation le paramètre d'asymétrie $\eta = (v_{XX} - v_{YY})/v_{ZZ}$ compris entre 0 (cas d'un gradient axial) et 1; $|v_{XX}| < |v_{YY}| < |v_{ZZ}|$.

- La rotation des charges dans le noyau crée un moment magnétique nucléaire. La description des transitions nucléaires se fait avec les nombres I (spin) et m_I compris entre $-I$ et $+I$.

- Le champ interne H (champ hyperfin) est le champ agissant sur le noyau et provenant des électrons propres de l'atome considéré.

- On désigne par interactions hyperfines les interactions entre grandeurs nucléaires et électroniques.

Interactions électriques

$v(r)$ étant le potentiel extérieur dû à l'environnement du noyau, l'énergie d'interaction électrique est $E_e = \int_{\text{noyau}} \rho_N(r) \cdot v(r) d\tau = v(0) \cdot Z \cdot e$ (constant lors d'une transition nucléaire) + $E_1 + E_2$

Déplacement isomérique (effet de taille) :

$$E_1 = - \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \cdot Ze^2 \cdot \overline{R_N^2} \cdot |\psi(0)|^2 \cdot s(Z)$$

$s(Z)$ facteur de correction relativiste (2.31 pour $Z = 50$ et 3.17 pour $Z = 60$). R_N varie lors d'une transition nucléaire de la valeur de R_e (état excité) à la valeur R_f (état fondamental, $R_e < R_f$ pour le Fer). On mesure en fait $\delta = (E_1)_{\text{absorbant}} - (E_1)_{\text{source}}$; en posant $R_{\text{effectif}}^2 = \frac{5}{3} \cdot \overline{R_N^2}$ on a :

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} \cdot Ze^2 \cdot R_{\text{eff}}^2 \cdot \left(\frac{R}{R_{\text{eff}}}\right) \cdot (|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2)$$

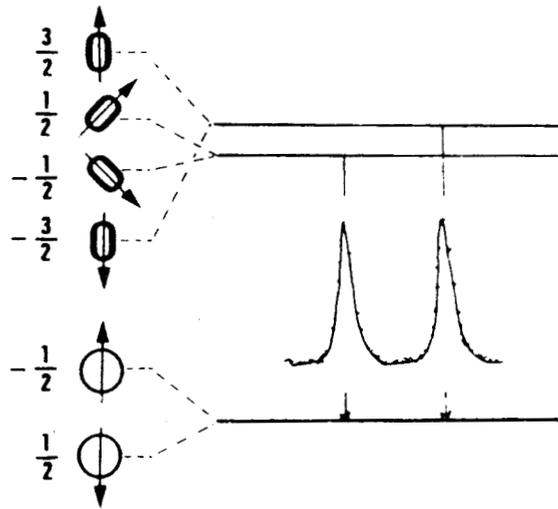
$|\psi(0)|^2$ est la probabilité de présence électronique au noyau; pour le fer δ décroît avec $|\psi_a(0)|^2$.

Le pic Mössbauer est également décalé de $\delta_R = - \frac{\overline{v^2}}{2C^2} E_0$, $\overline{v^2}$ étant la vitesse quadratique moyenne (effet relativiste).

Effet quadrupolaire (effet de forme)

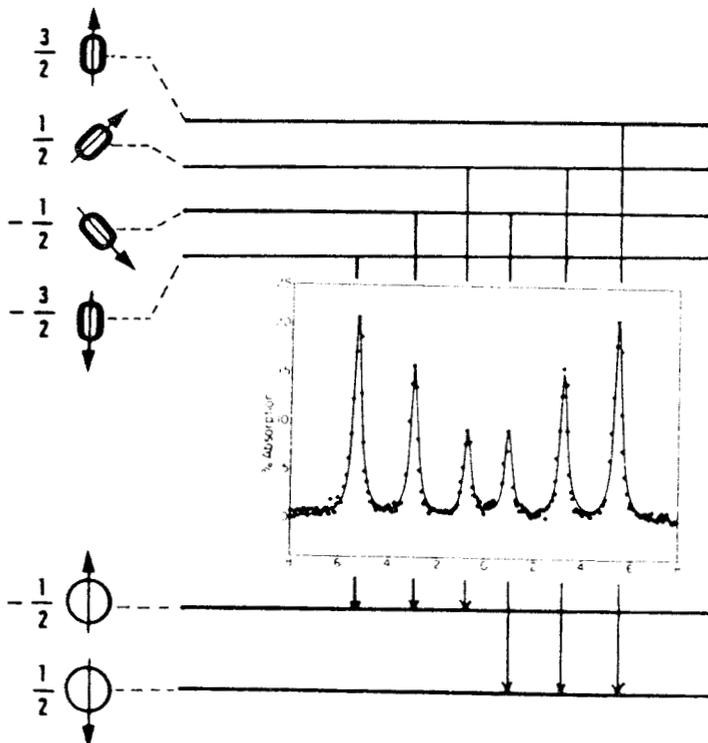
Pour un noyau non sphérique caractérisé par le moment quadrupolaire Q et placé dans un nuage électronique non sphérique, E_2 conduit à un éclatement des niveaux en sous-niveaux d'énergies

$$E_Q = eQ \cdot \frac{(3m_I^2 - I(I+1))}{4I(2I-1)} \cdot v_{ZZ} \cdot \left(1 + \frac{n^2}{3}\right)^{1/2}$$



Interactions de type magnétique. Effet Zeeman nucléaire

L'application du champ H sur le moment nucléaire magnétique fait éclater le spin I en $2I+1$ sous-niveaux d'énergie $E_m = - \frac{\mu \cdot H \cdot m_I}{I} = -g_N \beta_N H m_I$
 g_N facteur de Landé nucléaire, μ_N magnéton de Bohr nucléaire.



Les seules transitions possibles correspondent à $m = 0, 1$ en raison des règles de sélection; le spectre correspondant à un environnement magnétique est alors un sextuplet.

Interactions combinées

Les énergies des six transitions possibles s'écriront :

$$E_1 = E_0 + \delta + \frac{\beta N H}{2} (3g_e - g_f) + \epsilon$$

$$E_2 = E_0 + \delta + \frac{\beta N H}{2} (g_e - g_f) - \epsilon$$

$$E_3 = E_0 + \delta + \frac{\beta N H}{2} (g_e + g_f) - \epsilon$$

$$E_4 = E_0 + \delta + \frac{\beta N H}{2} (g_e + g_f) - \epsilon$$

$$E_5 = E_0 + \delta + \frac{\beta N H}{2} (g_e - g_f) - \epsilon$$

$$E_6 = E_0 + \delta + \frac{\beta N H}{2} (3g_e - g_f) + \epsilon$$

avec :
$$\epsilon = \frac{eQv_{ZZ}}{8} (3\cos^2\theta - 1 + \eta \cdot \sin^2\theta \cdot \cos 2\phi)$$

(θ angle entre H et v_{ZZ} , ϕ angle de v_{XX} avec la projection de H dans le plan $v_{XX} \ v_{YY}$).

Les différentes grandeurs $IS = \delta$, EQ et H figurant dans les tableaux de mesure sont calculées à partir des positions v_i des raies du spectre avec les formules :

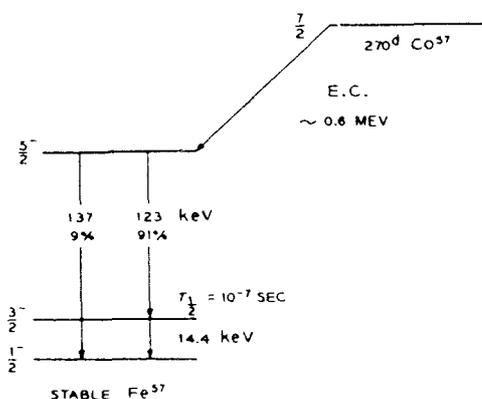
$$IS = \delta = \frac{v_1 + v_2 + v_5 + v_6}{4} \quad (\text{mm/s})$$

$$EQ = \frac{(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)}{4} \quad (\text{mm/s})$$

$$H = 31.13(v_6 - v_1) \quad (\text{KOe})$$

3. APPAREILLAGE

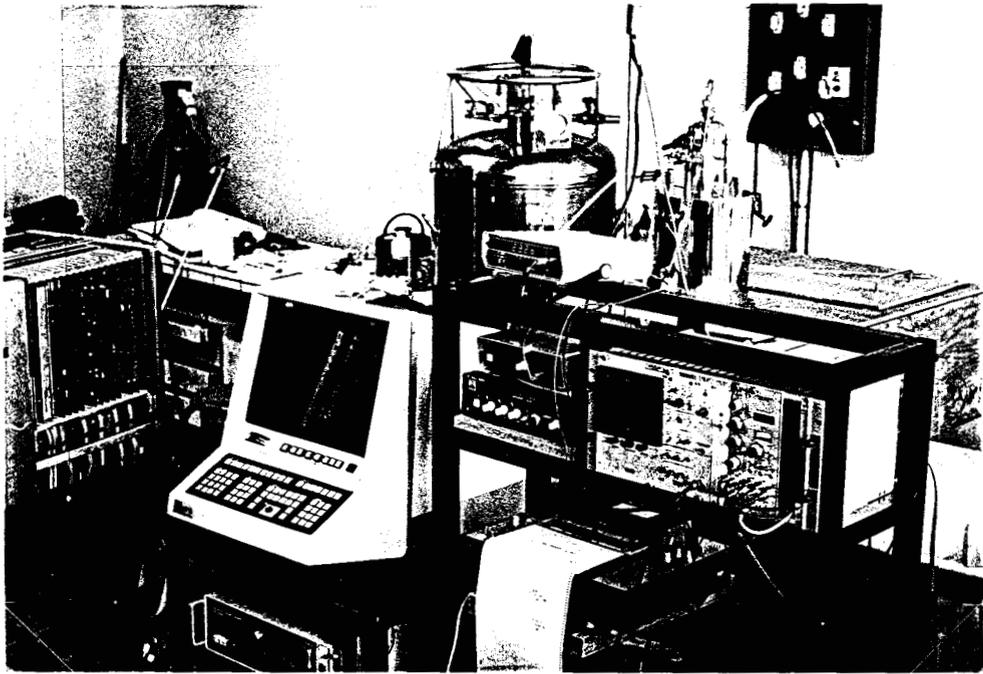
Les spectres Mössbauer sont réalisés en transmission avec un spectromètre de type PROMEDA (ELSCINT) ou un ensemble "analyseur SILENA - générateur de fonction + driver ADLER" et des sources de ^{57}Co dissous dans une matrice de rhodium. Les détecteurs sont du type scintillateur. Le schéma de désintégration de la source est le suivant :



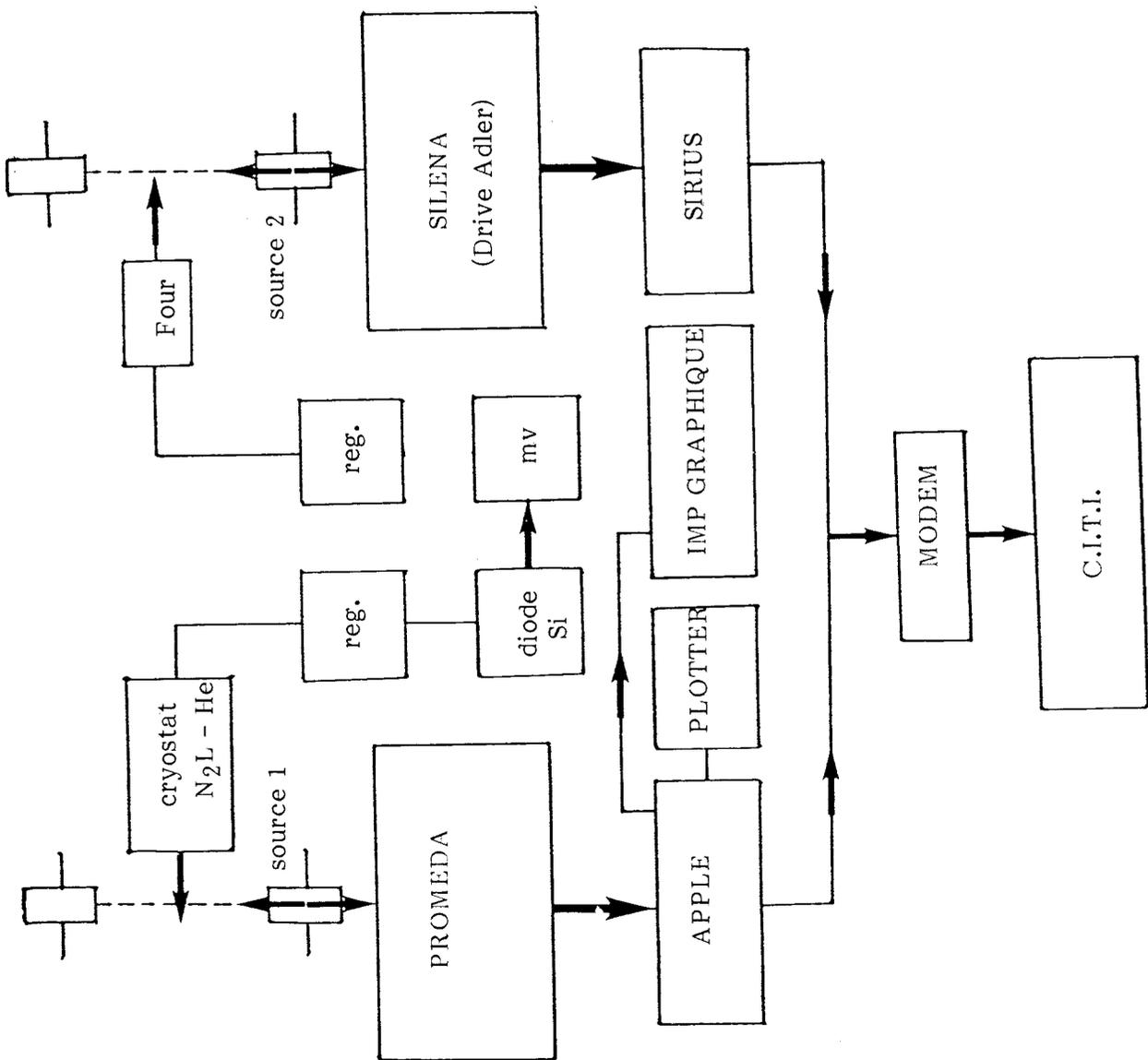
Pour les résultats présentés ici l'acquisition est faite généralement en 1024 canaux avec une commande triangulaire de la vitesse de la source. L'effet de parabole est supprimé par repli du spectre en 512 canaux dans les microordinateurs APPLE et VICTOR.

Un cryostat Mössbauer AIR LIQUIDE - SMC, à circulation, permet d'obtenir des spectres entre 4 K et la température ambiante, les diodes de régulation et de mesure sont du type Si.

Des programmes simples de pré-traitement sur les microordinateurs permettent la visualisation des spectres acquis sur écran, le transfert sur table traçante ou imprimante graphique, le traitement ou encore l'étalonnage par régression non linéaire plus généralement pour les spectres les moins complexes. Dans le cas général on utilise un programme de traitement numérique mis au point par G. LE CAER et installé au C.I.T.I. (Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information), après transfert par "modem".



Vue générale de l'installation de Spectrométrie Mössbauer



Installation de spectrométrie Mössbauer



compt. prop.

compt. prop.

ANNEXE III

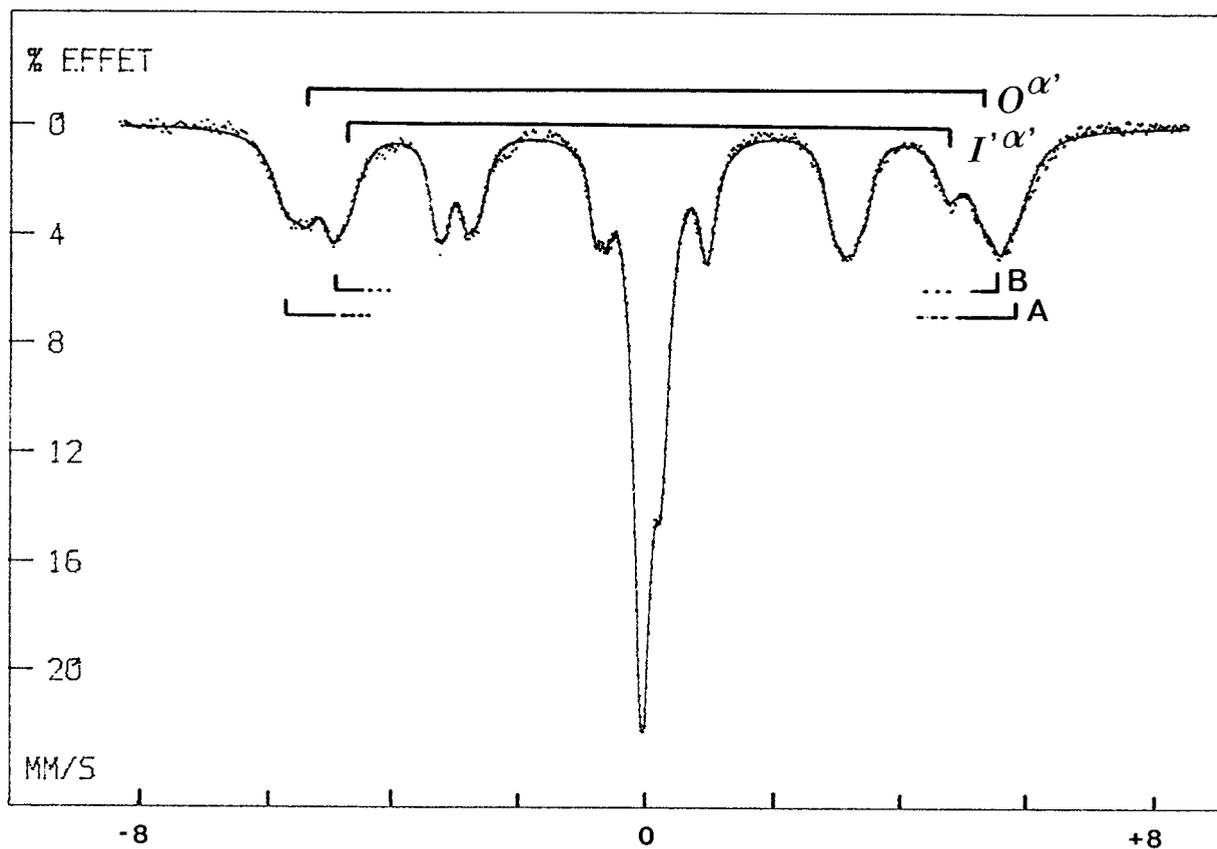
COMPLEMENTS SUR LE VIEILLISSEMENT A BASSE TEMPERATURE

DE LA MARTENSITE FER-AZOTE

SPECTRE MOSSBAUER DE LA MARTENSITE VIERGE α' Fe-N

Au-delà de 9 N pour 100 Fers, la trempe à l'eau à 20°C d'échantillons de fer pur nitrurés entre 630 et 700°C permet de retenir totalement la structure austénitique. Après une trempe à l'azote liquide, on obtient un spectre Mössbauer à 20°C analogue à celui de la figure A.III.1 correspondant à la teneur exacte $x = 0,0955$ déduite de la mesure du paramètre de l'austénite avant trempe. Le traitement numérique de ce spectre est difficile; plusieurs solutions sont possibles (réf.A.III.1 et 2); celle qui est présentée en figure A.III.1 fait apparaître 4 environnements d'atomes de fer. Parmi ceux-ci, on peut distinguer clairement le site $O^{\alpha'}$ (champ hyperfin voisin de 331 kOe, effet quadropolaire et déplacement isomérique faibles). On peut également attribuer le site le plus interne noté $I^{\alpha'}$ à des atomes de fer avec un seul premier voisin azote; en effet, le champ hyperfin diminue de façon générale avec le nombre des premiers voisins N et on peut comparer la valeur observée 294 kOe à la valeur 289 kOe correspondant au champ des fers I^E (fig.II.4.3) mesuré à 20°C sur un échantillon hexagonal $FeN_{0,29}$ brut de trempe. On notera également l'absence d'environnements $II^{\alpha'}$ sur le spectre de la martensite vierge, les champs II^E et $II^{\gamma'}$ étant tous deux voisins de 218 kOe à température ambiante.

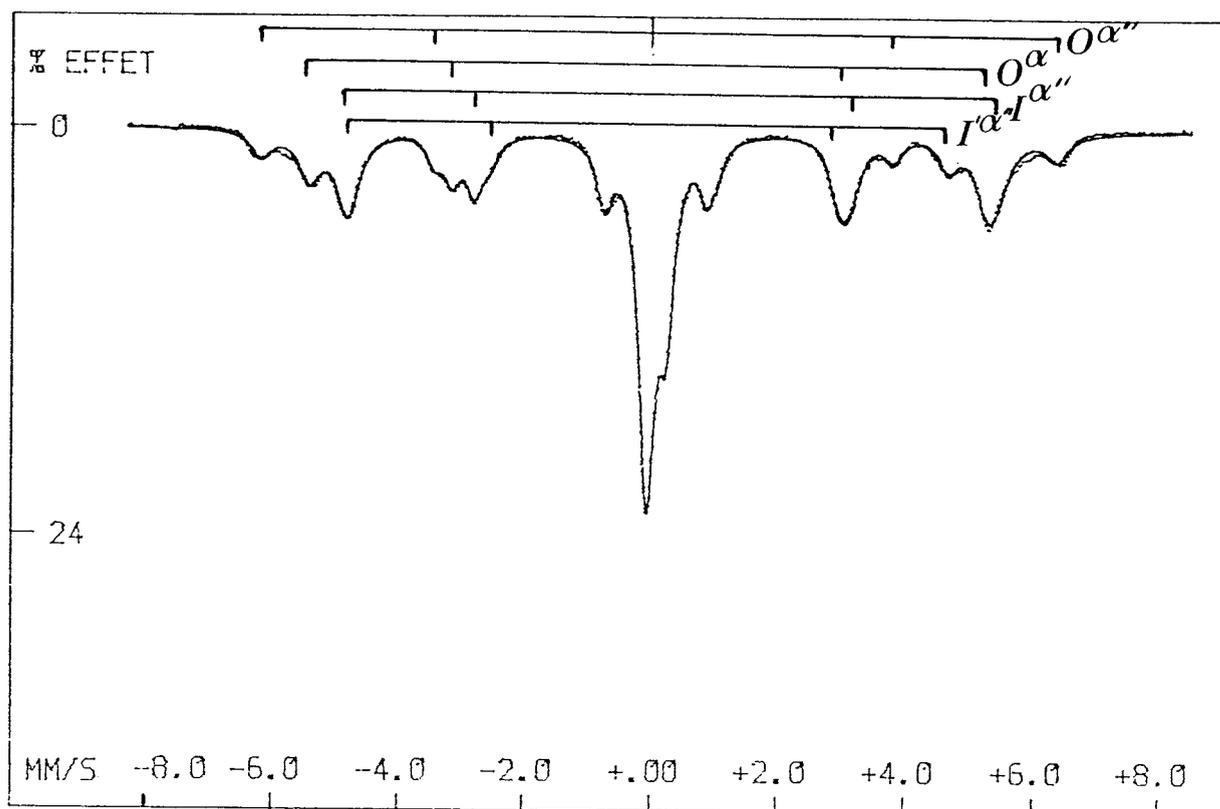
Dans les études de spectrométrie Mössbauer les plus récentes consacrées à la martensite α' Fe-N (réf.A.III.1 et 2), les différents auteurs s'accordent à reconnaître la distribution pratiquement aléatoire des atomes d'azote sur les seuls sites octaédriques. Chaque atome d'azote touchant directement 6 atomes de fer, on devrait avoir $6 \times 9,55$ atomes de fer avec un seul voisin N alors que nous n'en obtenons que 22 pour le site noté $I^{\alpha'}$ sur la figure A.III.1. Le reste des environnements avec un seul voisin azote doit donc correspondre à la partie du spectre située entre $O^{\alpha'}$ et $I^{\alpha'}$. Enfin, la partie du spectre Mössbauer distribuée



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
A	360.5	- 0.006	0.07	0.56	30.7
$O\alpha'$	333.5	- 0.014	- 0.036	0.48	24.1
B	328	0.034	0.25	0.39	23.2
$I'\alpha'$	297	- 0.06	0.08	0.45	21.9

Figure A.III.1

Spectre Mössbauer et paramètres hyperfins à 20°C d'un échantillon $\gamma - \alpha'$ FeN_{0,0955} après trempe N₂L. (Abondances et largeurs calculées sur les pics 1-6)



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S	A %
$O^{\alpha''}$	3 9 1,0 9	-0,0 4 6	0,1 4	0,4 1	1 6,3 3
O^{α}	3 3 1,9	0,0 0 5	-0,0 8	0,4 1	2 8,5
$I^{\alpha''}$	3 1 8,7	0,0 0 5	0,2 3	0,5	3 9,2 7
$I^{\alpha''}$	2 9 3,3	-0,1 1	0,0 5 8	0,3 2 8	1 5,9

* mesurés sur pics 1-6

Figure A.III.2

Echantillon de teneur initiale $x = 0,0955$ trempé N_2L puis vieilli 18 h à $100^\circ C$.
Spectre Mössbauer et paramètres hyperfins à $20^\circ C$. Les abondances des sites
 $O^{\alpha''}$, $I^{\alpha''}$ et $I^{\alpha''}$ sont sensiblement proportionnelles à 1,2,1

vers les vitesses supérieures à celles de $C^{\alpha'}$ devrait être associée aux atomes de fer n'ayant pas de premier voisin N mais un nombre quelconque de seconds voisins. Ce partage du spectre de la martensite vierge est conforme à l'interprétation du spectre de la figure A.III.2 correspondant à l'étape $\gamma - \alpha'' - \alpha$ du revenu de α' .

SPECTRE MOSSBAUER DU NITRURE $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$

Nous retrouvons les environnements précédents O^{α} et $I^{\alpha''}$ sur le spectre à 20°C de l'échantillon précédent vieilli 24 h à 100°C. Les pics se sont affinés ce qui est caractéristique de la mise en ordre. L'environnement $O^{\alpha''}$ caractérisé par le champ hyperfin élevé de 391 kOe est attribué aux atomes de fer n'ayant pas de premier voisin N mais 4 seconds voisins répartis conformément à la structure déterminée par K.H. Jack. Celle-ci, rappelée sur la figure A.III.3 montre que l'on doit avoir trois fois moins d'environnements $O^{\alpha''}$ que d'environnements fers avec un seul premier voisin N. La remarque que nous avons faite à propos de la martensite vierge sur les environnements avec un seul azote nous conduit naturellement à attribuer le 3ème site du tableau de résultats de la figure A.III.2 à des atomes de fer avec un seul premier voisin N que nous noterons $I^{\alpha''}$ et qui proviennent de la mise en ordre de sites $I^{\alpha'}$. D'après K.H. Jack, l'octaèdre fer entourant un atome d'azote (fig.A.III.3) devrait être régulier. Le rapport voisin de 2 entre $I^{\alpha''}$ et $I^{\alpha''}$ pourrait indiquer une dissymétrie dans les distances Fe-N de cet octaèdre; nous avons distingué deux espèces d'environnements sur la figure A.III.3.

Puisque le nitrure $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ correspond à une teneur de 12,5 N pour 100 Fers, le bilan d'azote peut s'écrire pour le spectre A.III.2 :

$(\% \alpha).0N + (\% \alpha'').12.5N \approx 9$ à comparer au nombre 9,5 d'atomes d'azote dans la martensite vierge. L'attribution des deux sites internes à $I^{\alpha''}$ et $I^{\alpha''}$ est ainsi justifiée. En outre, le premier site du tableau de la figure A.III.2 a également une abondance conforme à la structure ordonnée α'' de K.H. Jack.

TRANSFORMATION $\alpha'' \rightarrow \gamma'$

Le reliquat de martensite non ordonnée visible sur la figure A.III.2 peut être réduit par un accroissement de la température de revenu mais cette dernière ne peut être choisie quelconque. En effet, au-dessus de 170°C le vieillissement de l'austénite doit être pris en compte car après quelques heures il est notable et on ne peut plus savoir quelle proportion de la phase γ' observée provient

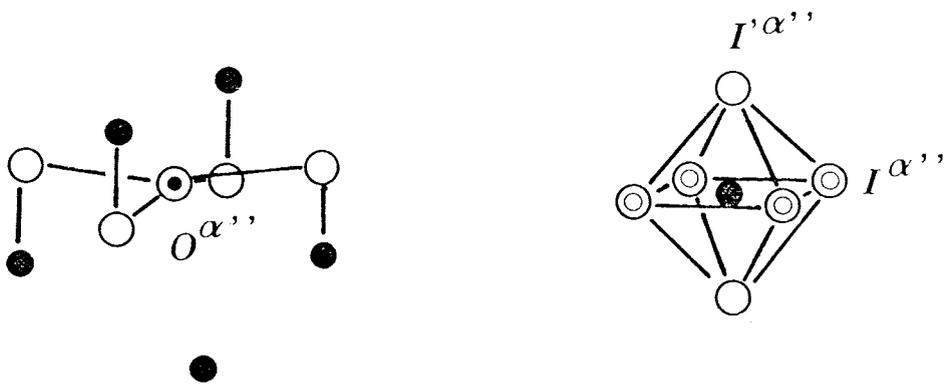
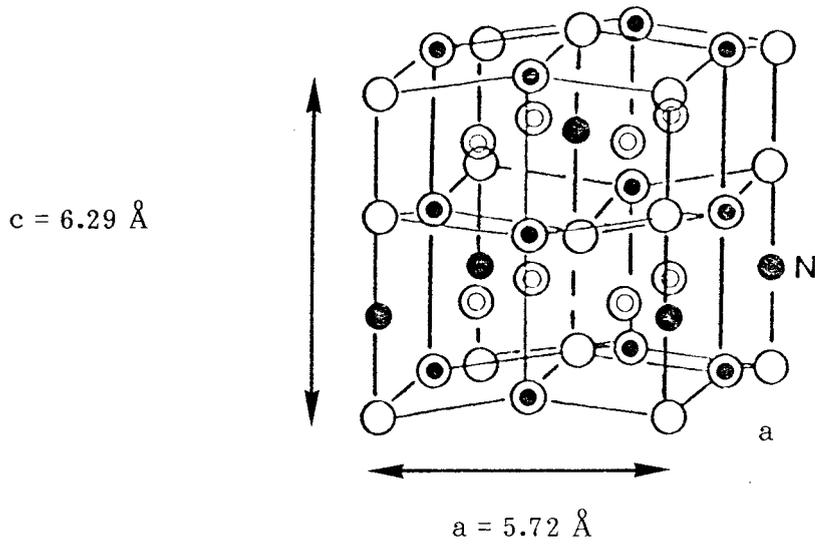


Figure A.III.3
Structure de $\alpha'' \text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ordonné d'après K.H. Jack

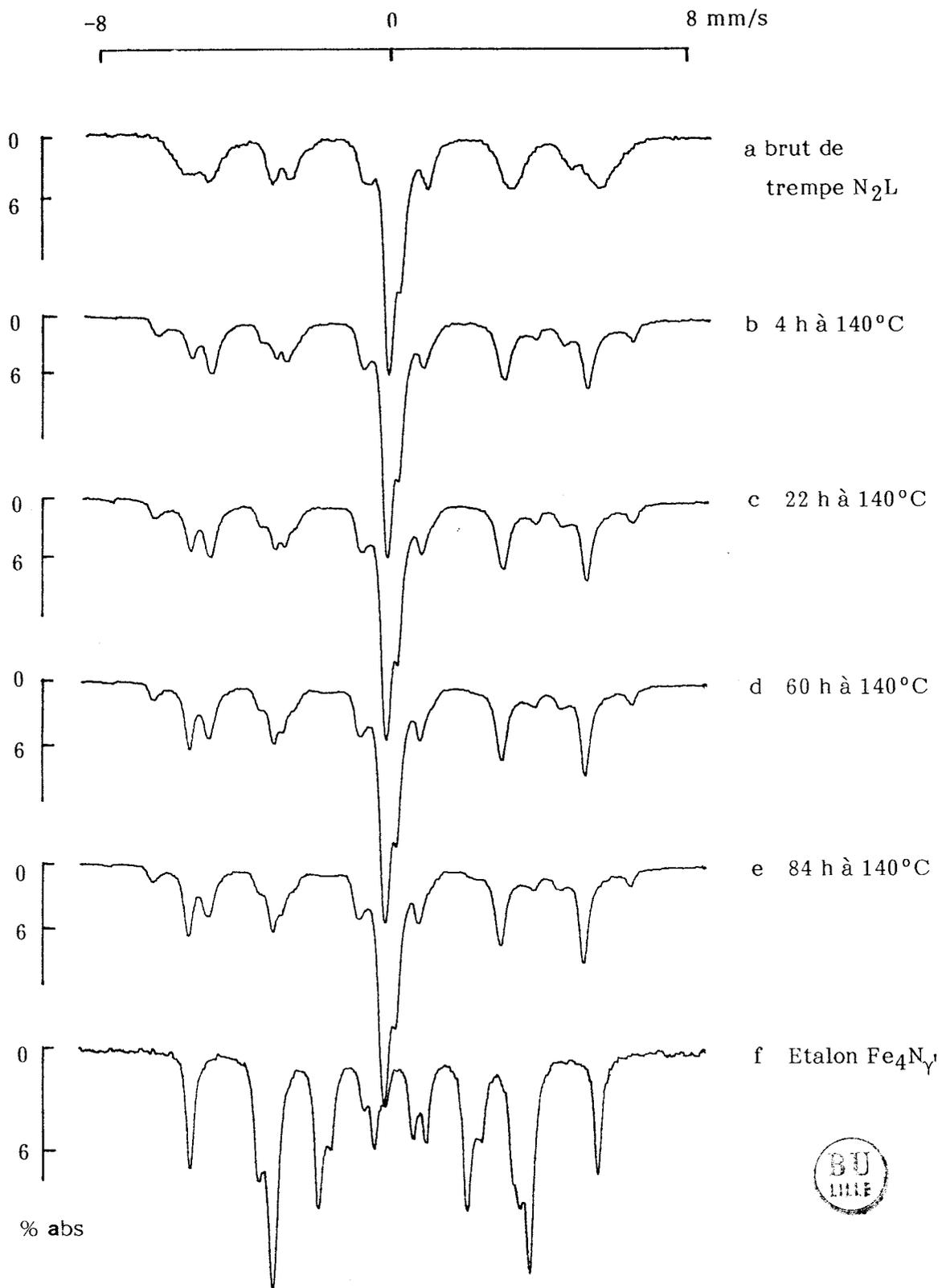
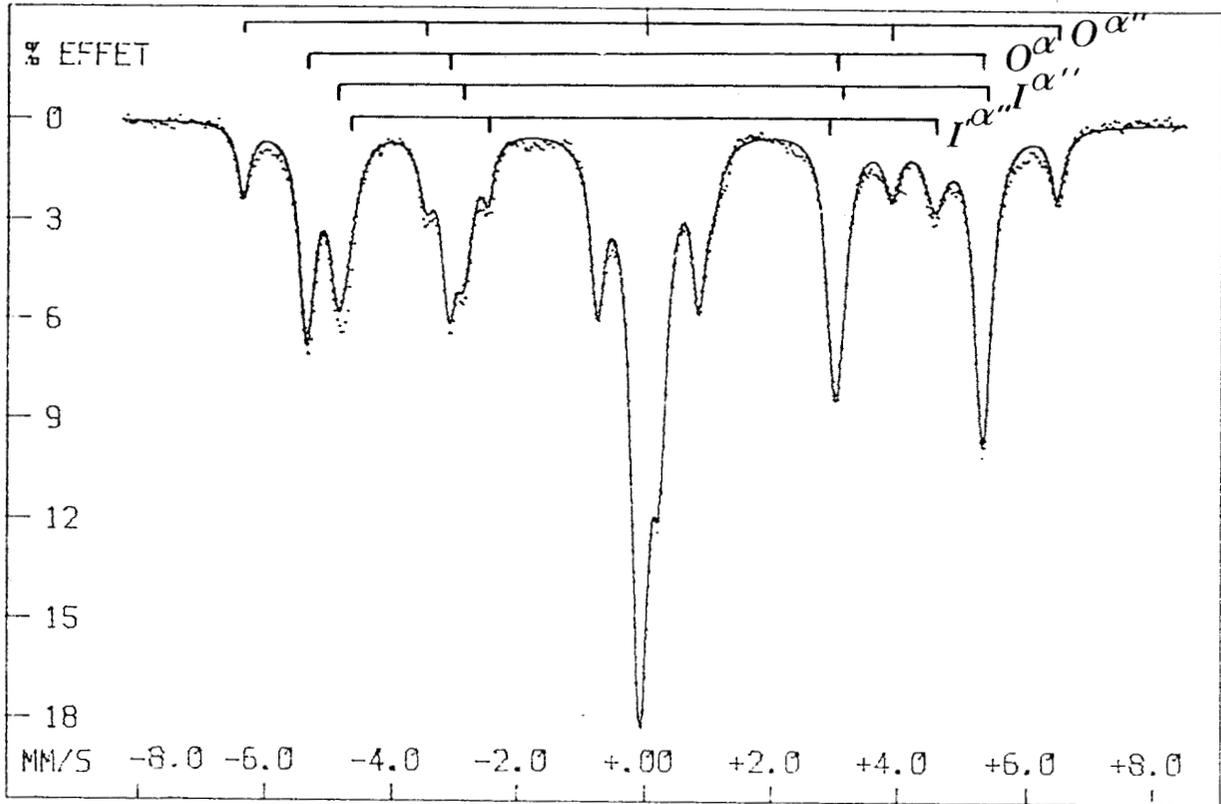


Figure A.III.4

Vieillissement à 140°C de la martensite α' FeN_{0.095}.
Spectres Mössbauer à 20°C



SITE	H K0e	EQ MM/S	IS MM/S	L MM/S *	A % *
$O\alpha''$	3 98,8 8	0,0 8 3	0,1 5	0,2 5	1 2,5 5
$O\alpha$	3 3 0,2 1	0,0 0 9	0,0 2	0,2 9	4 1,7
$I\alpha''$	3 1 8,3 6	0,0 6	0,1 9	0,3 1	2 7,7
$I\alpha'$	2 8 8,8 9	0,1 4	0,0 8	0,3 6	1 7,9 9

* calcul sur pics 1-6

Figure A.III.5

Echantillon de teneur initiale 9,5 N/100 Fers, vieilli 2 h à 160°C après trempe N₂L
Spectre Mössbauer et paramètres hyperfins à 20°C

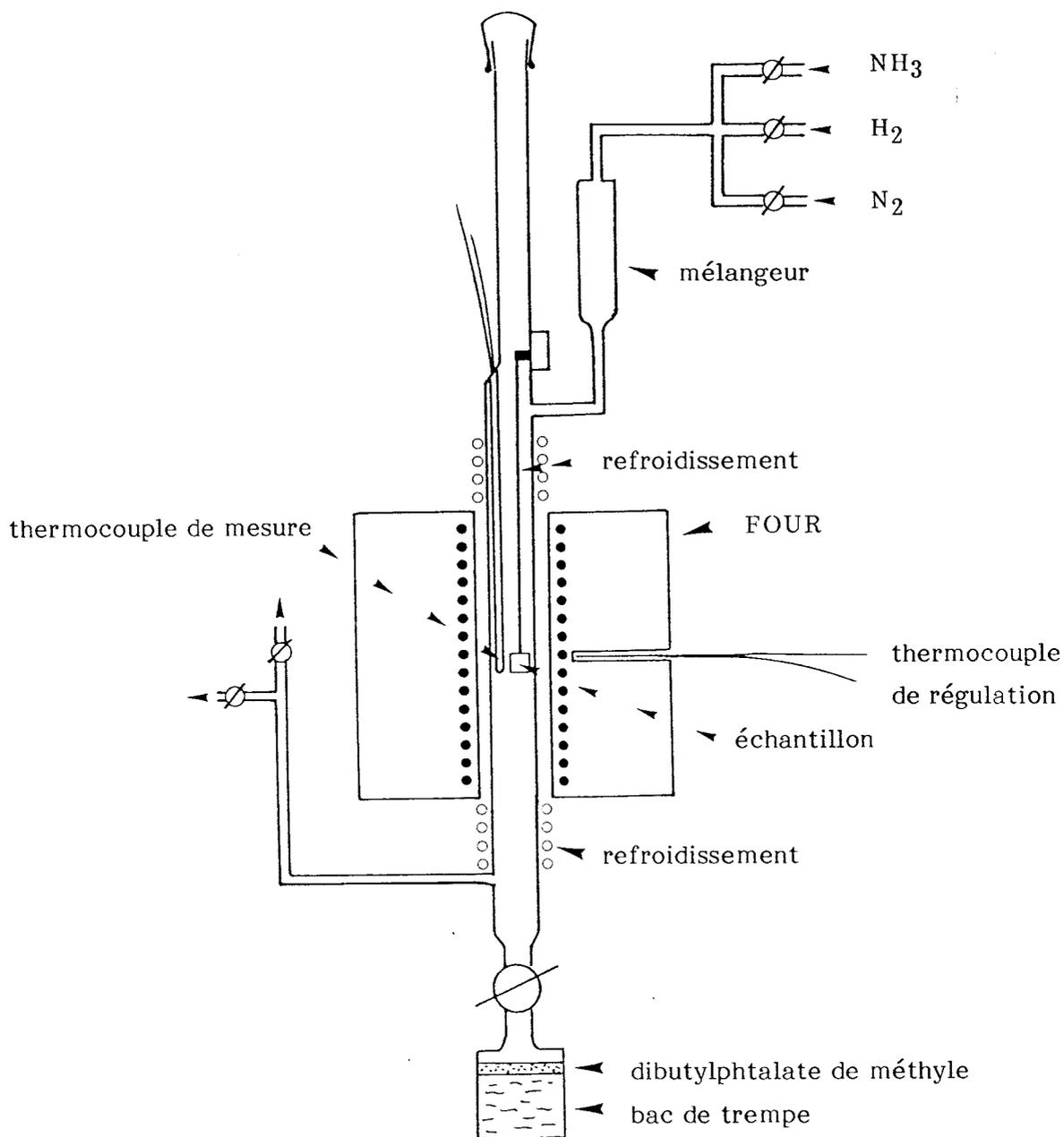


réellement de la transformation $\alpha'' \rightarrow \gamma'$ (voir Annexe I). Par contre, après une dizaine de jours à 160°C nous n'avons noté aucun changement de paramètre pour l'austénite $\gamma \text{FeN}_{0,95}$ et aucune apparition des phases α et γ' . On peut donc envisager l'étude de la transformation de α'' en γ' pour des températures de revenus diverses et inférieures à 160°C. La figure A.III.4 présente les spectres à température ambiante pour diverses durées de revenu à 140°C d'une martensite vierge $\alpha' \text{FeN}_{0,95}$. On peut remarquer la croissance de l'environnement O^α précédant l'apparition de $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$. La mesure de l'abondance de ce site est possible et peut donc permettre une étude cinétique. Sur les spectres A.III.4 c et d correspondant à 22 h et 60 h de revenu à 140°C on commence à observer un environnement plus riche que $\text{I}^{\alpha'} - \text{I}^{\alpha'}$. Le même résultat peut être atteint en 2 h à 160°C (Fig.A.III.5). Dans les deux cas, on ne décèle encore pas nettement les raies les plus intenses de $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$ en diffraction X.



Références

- A.III.1 J. FOCT, Thèse, Université de Nancy, (1973).
- A.III.2 N. De CRISTOFARO, R. KAPLOW, Met. Trans. A, Vol.8, p.425, (1977).



Installation verticale de nitruration



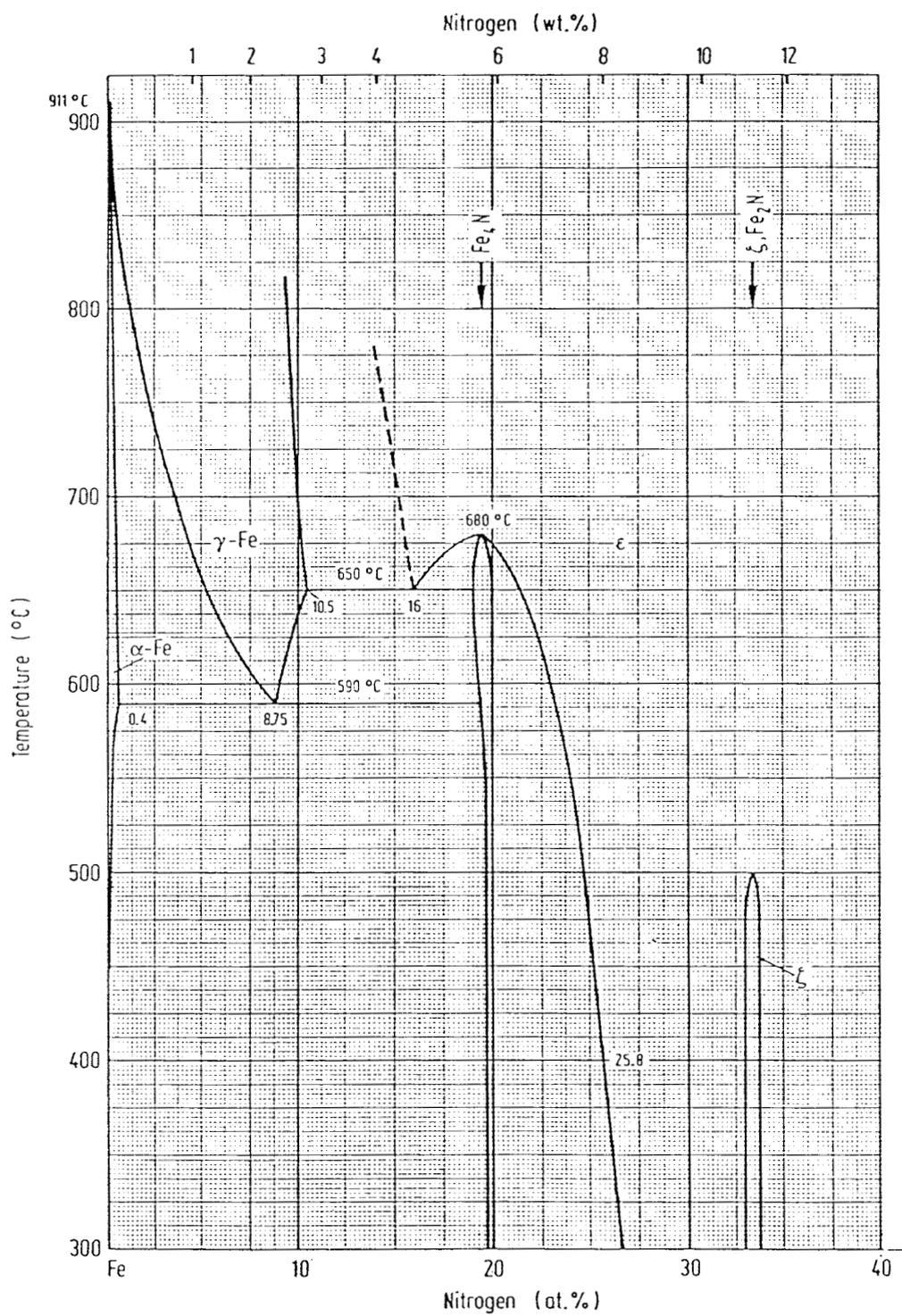


Diagramme métastable Fer-Azote (réf. KUBASCHEWSKI)



% NH₃ en volume dans NH₃-H₂

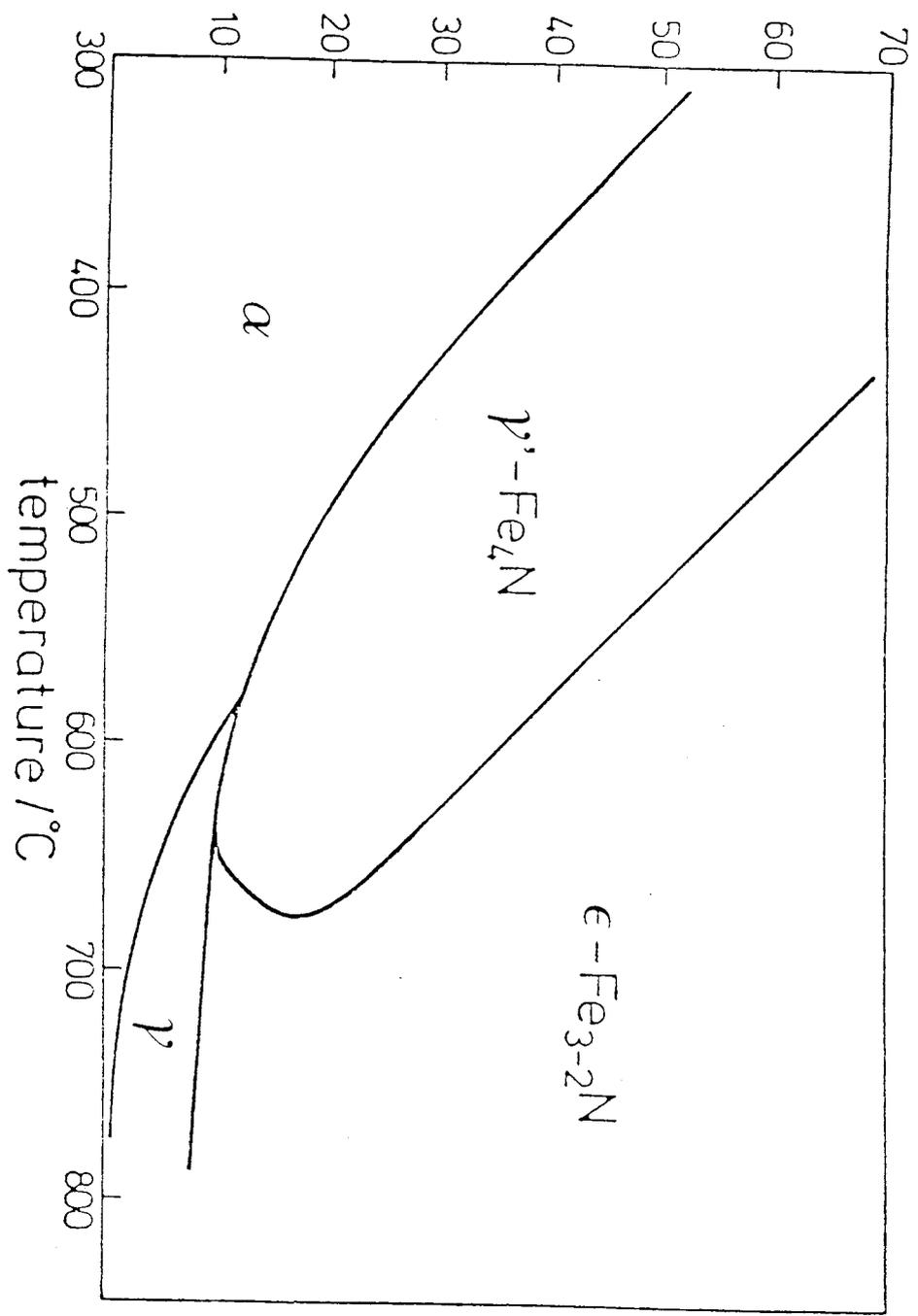
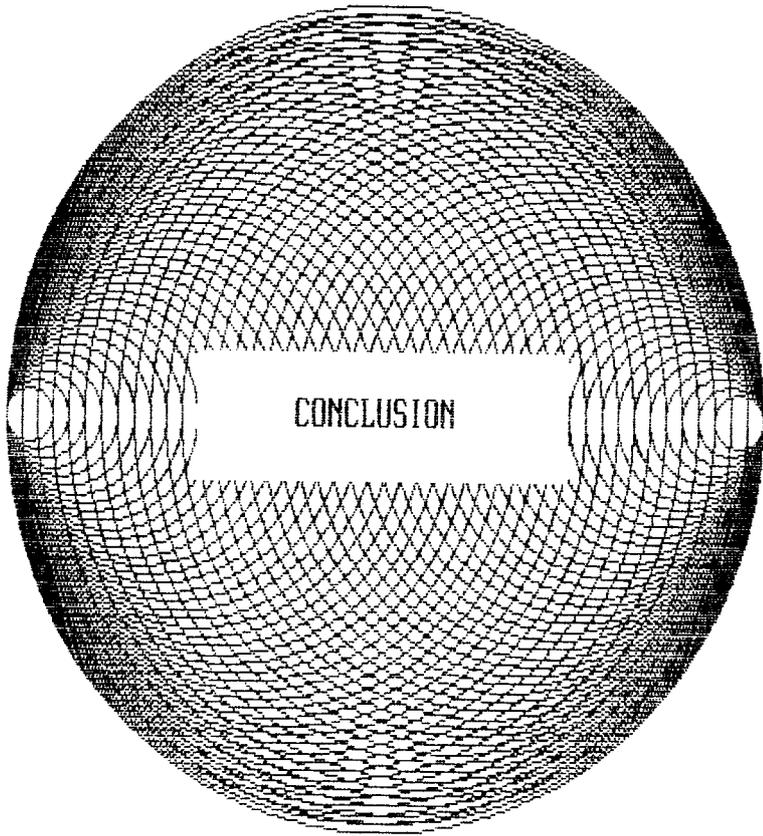


Diagramme de Lehrer





CONCLUSION

L'étude effectuée par spectrométrie Mössbauer sur la solution hexagonale Fer-Azote nous a permis :

- d'interpréter la distribution des atomes d'azote dans l'état brut de trempe sur la base d'un modèle thermodynamique construit à partir des divers voisinages interstitiels possibles pour chaque atome central de fer. En considérant uniquement des interactions répulsives N-N, nous avons pu montrer que l'interaction UNN dans ϵ est de l'ordre de 2.000 calories/mole à 700°C lorsque x est voisin de 0,22, soit environ deux fois plus élevée que dans l'austénite fer-azote.

- de mettre en évidence la forte métastabilité de ϵ FeN_x lorsque $x < 0,25$, caractérisée par l'apparition, lors du revenu à basse température, de parties enrichies en azote ϵ_t et de parties appauvries ϵ_p , suivie dans une deuxième étape par la précipitation de γ' Fe₄N dans ϵ_r et la transformation $\epsilon_p \rightarrow \alpha'' \rightarrow \alpha + \gamma'$, la décomposition $\alpha'' \rightarrow \alpha + \gamma'$ suivant le mécanisme proposé par K.H. Jack. Dans le cas des solutions les plus pauvres, au voisinage de $x = 0,2$, on peut distinguer très clairement l'étage $\epsilon_r + \alpha''$ précédant la précipitation de γ' .

En fait la décomposition de ϵ Fe-N n'avait pas été prévue à notre connaissance et c'est au contraire dans γ Fe-N que certains auteurs avaient prévu une décomposition avec mise en ordre conduisant à la structure intermédiaire α'' . Il est donc intéressant de comparer les comportements de l'austénite γ Fe-N et de la solution hexagonale ϵ Fe-N lors du revenu à basse température. Nous avons rappelé dans l'Annexe I quelques caractéristiques du vieillissement de γ FeN au voisinage de 200°C et pour un échantillon très chargé en azote. L'apparition conjointe de α et γ' n'est alors précédée d'aucune redistribution notable dans la matrice austénitique. Des essais effectués à plus basse température n'ont pas permis non plus de noter un autre type de comportement.

En appliquant un principe de séparation maximum des atomes d'azote dans l'austénite γ Fe-N cubique faces centrées, les voisins N d'un interstitiel N se trouvent répartis de façon aléatoire sur 12 sites octaédriques situés à la

distance $a_{\gamma}/2$ avec une distance NN minimum égale à environ 0,516 nm pour la concentration de 11 N pour 100 Fers.

Dans la solution hexagonale ϵ Fe-N, le même principe de séparation, tenu compte de la différence entre a et c , peut conduire à une répartition préférentielle des atomes d'azote. On a reporté sur la figure C-1, en projection sur un plan $(001)_{\epsilon P}$, une répartition des atomes d'azote en couches impaires $4n-1$ ou $4n-3$ et en couches paires $2n$ donnant le maximum de séparation entre atomes interstitiels : chaque atome N a 6 voisins à la distance $2a$ dans son propre plan et 4 atomes dans chacun des plans inférieur ou supérieur à une distance $(a^2+c^2)^{\frac{1}{2}}$, donnant ainsi des distances N-N de 0,534 et 0,510 nm pour la concentration de 19 N pour 100 Fers comparables à celles évoquées plus haut à propos de la répartition des atomes d'azote dans l'austénite. L'arrangement de la figure C-1 correspond également à l'arrangement moyen des atomes d'azote $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ lorsqu'on effectue une projection sur les plans denses de cette dernière structure.

La transformation $\epsilon P \rightarrow \alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ peut être réalisée par une translation des plans fers $(001)_{\epsilon P}$ le long de la direction $\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\alpha''}$ de telle sorte que les plans $(001)_{\epsilon P}$ deviennent les plans $(011)_{\alpha''}$ comme cela a été effectivement observé dans le cas des carbonitrides.

Si l'on adopte le point de vue précédent sur la répulsion des atomes interstitiels, il est nécessaire de considérer des interactions N-N au-delà du premier voisin N d'un atome N, au moins jusqu'à la distance $2a$. Nous nous sommes limités en fait dans la description des états bruts de trempe à une interaction N-N au premier voisin aussi bien dans les modèles analytiques que dans les simulations de Monte-Carlo.

On peut faire encore quelques remarques sur les distorsions de réseau mises en jeu dans la transformation : ainsi si l'on extrapole les valeurs de c_{ϵ} vers les faibles concentrations, on obtient une valeur très voisine de $d_{101\alpha''} = 4,23 \text{ \AA}$ pour la concentration $x = 0,125$ caractéristique de la phase $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ et associée à la phase virtuelle $\epsilon P\text{Fe}_8\text{N}$. De même, en utilisant la relation entre le volume V par atome de fer et x adoptée au chapitre II, on obtient $V \approx 12,7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$ pour $\epsilon P\text{Fe}_8\text{N}$ à comparer à $V_{\alpha''} \approx 12,8 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^3$. On peut donc imaginer une certaine continuité dans l'étape d'appauvrissement, aboutissant à l'apparition de α'' sans mettre en jeu des distorsions aussi importantes que dans la transforma-

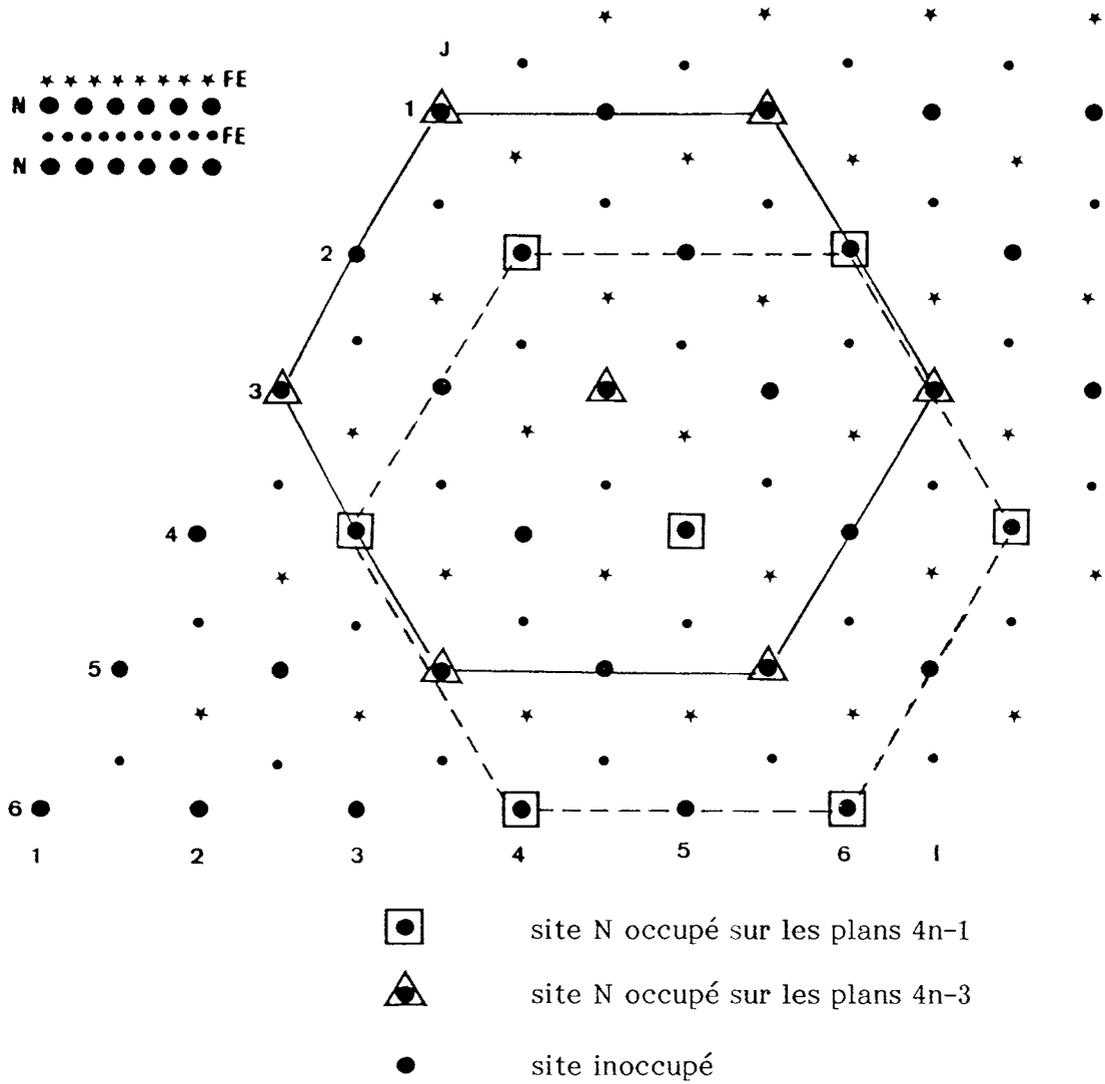


Figure C-1

Exemple de répartition des atomes N dans ϵ_p donnant une séparation maximum entre les atomes d'azote. (projection sur les plans de base $(001)_{\epsilon_p}$).

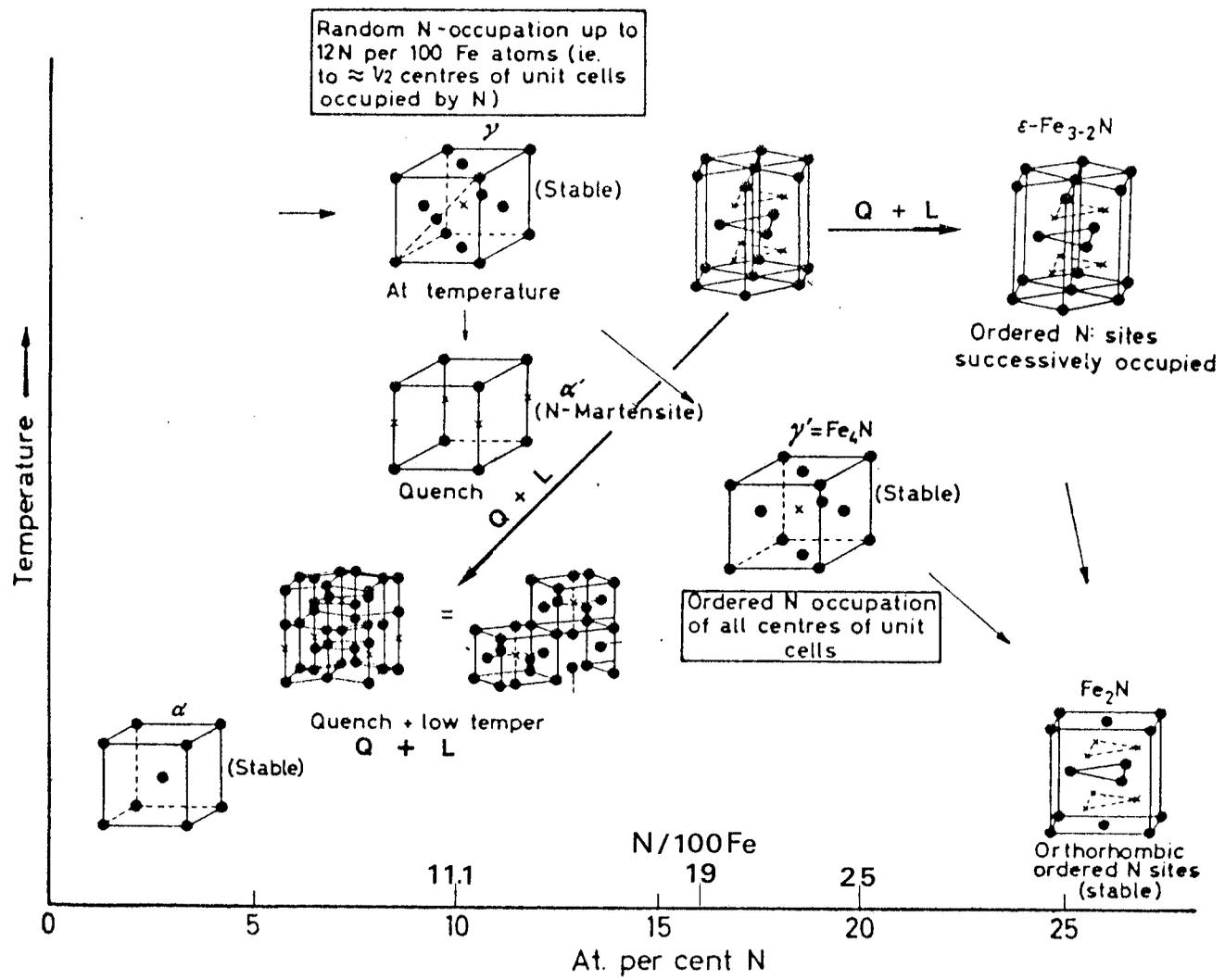
tion martensitique $\gamma \rightarrow \alpha'$ pour laquelle la variation de volume par atome de fer est nettement plus importante.

Au début de notre étude, la possibilité d'une transformation de type bainitique ou martensitique avait été envisagée pour interpréter les environnements observée en spectrométrie Mössbauer semblables à ceux rencontrés dans le vieillissement des martensites α' Fe-N obtenues à partir d'une matrice austénitique. Les recouvrements intervenant aussi bien dans la précédente technique qu'en diffraction X entre les pics des phases ϵ et α' ne permettent pas d'éclaircir ce problème. Néanmoins, les observations de microscopie optique ou électronique n'ont pas révélé d'images caractéristiques de la présence d'une phase martensitique lors du revenu à basse température de ϵ FeN_x pour $x < 0$. Il en est de même des observations bien plus systématiques effectuées par une autre équipe sur les carbonitrides ϵ FeC.

Nous avons complété sur la figure C-2, le schéma extrait de l'ouvrage de H.J. Goldschmidt "Interstitial Alloys" et décrivant les structures ordonnées ou métastables dans Fe-N avec les séquences de transformation correspondantes, en distinguant les phases ϵ suivant que x est supérieur ou inférieur à 0,25. Pour les raisons développées ci-dessus, nous avons indiqué une liaison directe $\epsilon_p \rightarrow \alpha''$ sur le schéma.

L'étude de l'influence d'un élément métallique de substitution n'est pas sans intérêt. Nous avons étudié le seul cas du manganèse en substitution à 5 % en masse dans le fer. L'échantillon ϵ obtenu avait une teneur légèrement supérieure à 25 azotes pour 100 Fers et le vieillissement n'a pas fait apparaître de phase intermédiaire α'' Fe₁₆N₂ mais directement le nitrure γ' Fe₄N comme c'est le cas dans le vieillissement de ϵ FeN_x>0,25.





Sequence of iron-nitrogen structures

Figure C.2
Structures Fer-Azote en fonction du nombre des atomes d'azote pour 100 atomes de fer. Schémas de transformation

LISTE DES PRINCIPALES NOTATIONS UTILISEES

THERMODYNAMIQUE :

Q	Fonction de partition
C	Atome interstitiel, azote ou carbone. V lacune
NI	Nombre de sites interstitiels
NC	Nombre d'atomes C
NV	Nombre de lacunes
YC	= NC/NI ; YV = NV/NI
G	Enthalpie libre d'excès
UCC	Energie d'interaction entre deux atomes C
ZII	Coordination dans le réseau interstitiel
NCC	Nombre des paires C-C
NCV.NVV	Nombre des paires CV ou VV
*	Désigne une répartition aléatoire
A	Atome métallique
I	Site interstitiel
ZAA	Coordination dans le réseau métallique
ZAI	Nombre des sites I premiers voisins de A
ZIA	Nombre des premiers voisins A d'un site I
NA	Nombre d'atomes du réseau métallique
$q_A \cdot q_C$	Fonctions de partition individuelles des atomes A et C
$A)_iC$	Désigne l'entourage d'un atome de métal par i atomes interstitiels premiers voisins
$C)_iC$	Atome C entouré par i premiers voisins C
$q_{A)_iC}$	Fonction de partition individuelle pour un atome A entouré de i atomes C
g	terme de dégénérescence (analogue au terme de Guggenheim)
$PA)_iC, PC)_iC$	Probabilités pour que les atomes A ou C soient entourés de i atomes C premiers voisins
$q_{A)_iN} = u_{A)_iN} - \ln q_{A)_iN, UA)_iN$	Energie associée à l'environnement $A)_iN$, $q_{A)_iN}$ fonction de partition
$g_i = KT \cdot q_{A)_iN}$	Enthalpie de site pour l'environnement $A)_iN$
P_{ij}	Probabilité qu'un atome de fer soit entouré par i atomes N et j atomes C premiers voisins

$g_{ij} = E_{ij} - kT \ln q_{ij}$ Enthalpie de site pour un environnement fer avec i et j premiers voisins N et C (E_{ij} énergie, q_{ij} fonction de partition correspondantes) dans le cas des carbonitrides.

SIMULATION :

p_{ij} Probabilité de transition d'un état S_i à un état S_j du système
 i, j, k Indices servant à repérer les atomes métalliques et interstitiels dans le cristal ϵFeN_x
ES, EA Energies du système avant et après le saut d'un atome d'azote d'un site à un autre
 h', k', l' Indices de Miller
 $F(h', k', l')$ Facteur de structure
NNv, h ou d Nombres des paires azote-azote en configuration verticale, horizontale ou diagonale sur le prisme des premiers voisins N d'un atome de fer dans ϵFeN

DIVERS :

θ Température de Debye
 T_c Température de Curie
 x Concentration en interstitiels (FeN_x)
 η_j Rapport des abondances des fers avec i ou j interstitiels premiers voisins

SPECTROMETRIE MOSSBAUER :

$0^{---}, 1^{---}, 2^{---}$ Environnements fer avec 0, 1 ou 2 interstitiels premiers voisins dans la phase ---
A Abondances des environnements
H Champ hyperfin (kOe)
L Pleine largeur d'un pic de Lorentz à mi-hauteur (FWHM)
IS = δ = déplacement isomérique
 $\delta = (v_1 + v_2) / 2$ en mm/s dans le cas d'une interaction électrique seule entre le noyau résonnant et son environnement
 $\delta = 1/4 (v_1 + v_2 + v_5 + v_6)$ quand il y a un effet d'interaction magnétique

Effet quadrupolaire : nous n'avons pas utilisé la notation ϵ pour quantité $1/4 e^2qQ (1 + \eta^2/3)^{1/2}$, la lettre grecque ϵ étant utilisée pour représenter la solution solide hexagonale.

$EQ = \frac{v_1 - v_2}{2} = 1/4 e^2qQ (1 + \eta^2/3)^{1/2}$ en l'absence d'interaction magnétique

$EQ = 1/4 [(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)]$ en présence d'une interaction magnétique

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX

	Page
Fig. I-1-1 Contribution à l'enthalpie libre d'excès dans l'approximation d'ordre zéro.....	7
Fig. I-2-1 Fonction d'excès G/kT dans le modèle quasi-chimique.....	11
Fig. I-3-1 Réseau plan carré de solution interstitielle.....	19
Tab. I-3-1 Comparaison des nombres de paires NCC dans deux modèles d'atomes centraux pour le réseau carré plan.....	22
Fig. I-3-2 Entourages dans le réseau plan carré linéaire.....	23
Tab. I-3-2 Comparaison des probabilités d'environnement dans le réseau carré plan pour les deux modèles.....	24
Fig. I-4-1 Projection suivant c d'un cristal hexagonal $\epsilon\text{Fe-N}$	29
Fig. I-4-2 Alternance des plans de base interstitiels et métalliques dans $\epsilon\text{Fe-N}$	28
Fig. I-4-3 Organigramme de simulation de la répartition des atomes N dans $\epsilon\text{Fe-N}$	31
Fig. I-4-4 Calcul du facteur de structure à partir de la simulation.....	33
Fig. I-4-5 Représentation graphique de la population interstitielle obtenue par simulation de Monte-Carlo.....	35
Fig. I-5-1 Corrélation entre le poids d'azote dissous dans la ferrite Fe-N et le potentiel de nitruration.....	41
Fig. I-5-2 Variation de l'activité de C dans Fe-C.....	42
Fig. II-1-1 Réseaux métallique et interstitiel dans $\epsilon\text{Fe-N}_x$	51
Fig. II-1-2 Corrélation entre le volume V par atome de fer et la concentration interstitielle dans les phases FeN_x	52
Tab. II-2-1 Paramètres hyperfines de $\epsilon\text{FeN}_{0,203}$ brut puis vieilli à 165°C	53
Fig. II-2-1 Spectre 77 K Mössbauer de $\epsilon\text{FeN}_{0,203}$ brut de trempe 700°C	54
Fig. II-2-2 S.M. 77 K de $\epsilon\text{FeN}_{0,203}$ vieilli 3 h à 165°C	55
Fig. II-2-3 S.M. 77 K de $\epsilon\text{FeN}_{0,203}$ vieilli 12 h à 165°C	56
Fig. II-2-4 Diffractogrammes de $\epsilon\text{FeN}_{0,203}$ lors du vieillissement à 165°C	59
Fig. II-2-5 Structure du nitrure $\alpha''\text{Fe}_{16}\text{N}_2$	61
Fig. II-2-6 S.M. 4 K de $\epsilon\text{FeN}_{0,23}$ brut puis vieilli à 175°C	63
à 9	
Fig. II-2-10 S.M. 20°C de $\epsilon\text{FeN}_{0,22}$ vieilli 3 h à 175°C	67

Fig. II-2-11	Evolution de la résistance de $\epsilon\text{FeN}_{0,2}$ au cours du revenu à 165° C..	68
Fig. II-2-12	Profil au microdensitomètre du cliché H.G. d'un échantillon $\epsilon\text{FeN}_{0,2}$ brut puis teneur 6 h à 165° C.....	69
Fig. II-3-1	Diffractogrammes (λCo) de $\epsilon\text{FeN}_{0,25}$ brut puis vieilli 24 h à 165° C.....	71
Fig. II-3-2	Evolution du S.M. 20° C de $\epsilon\text{FeN}_{0,245}$ lors du revenu à 165° C.....	72
Fig. II-3-3	S.M. 77 K et paramètres hyperfins de $\epsilon\text{Fe}_4\text{N}$ brut puis revenu à 6 à 165° C.....	74
Fig. II-3-7	S.M. 20° C de $\epsilon\text{FeN}_{0,246}$ vieilli 4 h à 200° C.....	78
Fig. II-4-1 et 2	S.M. 77 k de $\epsilon\text{FeN}_{0,295}$ brut et vieilli 1 h à 165° C.....	81
Fig. II-4-3 à 6	S.M. 20° C et 77 k de $\epsilon\text{FeN}_{0,334}$ vieilli 48 h à 180° C et brut.....	83
Fig. II-4-7 et 8	S.M. 77 k et 4 k de $\epsilon\text{FeN}_{0,42}$ vieilli 24 h à 188° C.....	88
Fig. III-1-1	Environnements interstitiels d'un atome de fer dans ϵFeN_x	95
Tab. III-2-1	Rapports d'abondances des fers 0,1 et 2 dans ϵFeN_x	98
Tab. III-2-2	Comparaison des abondances S.M. et déduites du modèle central pour $x = 0,33$ et $x = 0,42$ dans ϵFeN_x	100
Fig. III-3-1	Chaleur spécifique du fer α d'après R.J. WEISS et J.J. TAUER....	102
Tab. III-3-1	Contributions à l'énergie libre de Gibbs du fer α	103
Fig. III-3-2	Variation des déplacements isomériques des fers I^E et II^E avec la température.....	105
Tab. III-3-3	Variation avec T de la différence d'enthalpie libre vibratoire pour I^E et II^E	106
Tab. III-4-1	Variation $T_c(x)$ pour ϵFeN_x , $x < 0,33$ prévue par De Cristofaro et Kaplow.....	107
Fig. III-4-2	Spectres Mössbauer à 293 k, 430 k et 450 k de $\epsilon\text{FeN}_{0,295}$ avant vieillissement.....	110
Tab. III-5-1 et 2	Abondances Fe) i N obtenues par simulation de Monte-Carlo pour $x = 0,2$ et $x = 0,25$	115
Fig. III-5-1 et 2	Evolution des rapports d'environnements des fers 0^E , I^E , II^E obtenus par simulation de Monte-Carlo en fonction des énergies de paires N-N.....	117
Tab. III-5-3	Evolutions comparées des facteurs de structure obtenus par simulation de Monte-Carlo et mesurés par cristallographie dans ϵFeN_x	119
Fig. III-6-1	Environnements Fer dans $\epsilon\text{Fe}(\text{C},\text{N})_x$	122

Fig. IV-4-1	S.M. 4 k de $Fe_4N\gamma'$	129
Tab. IV-1-1	Paramètres hyperfins de $Fe_4N\gamma'$ à 20° C et 77 k.....	128
Fig. IV-1-2	Evolution des déplacements isomériques $0\gamma'$ et $II\gamma'$ avec la température.....	130
Fig. IV-1-2	Comparaison des déplacements isomériques $0\gamma'$ et $II\gamma'$ dans un modèle de Debye.....	131
Tab. IV-2-1	Conditions de préparation des nitrures $(Fe_{1-x}Ni_x)_4N\gamma'$	133
Fig. IV-2-1	S.M. des nitrures mixtes $(Fe_{1-x}Ni_x)_4N\gamma'$	134
Tab. IV-2-2	Champs hyperfins moyen des nitrures γ' substitués au nickel.....	135
Fig. IV-2-2	S.M. de $FeNi_3N$ à 20° C.....	136
Fig. IV-2-3	Structure des composés $Fe_{1-x}Ni_x$ et $(Fe_{1-x}Ni_x)_4N\gamma'$	138
Fig. IV-2-4	Structure de γ' $(Fe_{1-x}M_x)_4N$	139
Fig. IV-3-1	S.M. 20° C de $Fe_3MnN\gamma'$	142
Fig. IV-4-1	Ordre des atomes N et C dans les structures Me_2X	143
Fig. IV-4-2	S.M. à 20° C et 77 k de $Fe_{1,5}Co_{0,5}N_\zeta$	144
Fig. IV-4-3	S.M. à 20° C et 77 k de $FeCoN_\zeta$	146
Fig. IV-4-4	S.M. à 20° C et 77 de $Fe_3CoN_{2\zeta}$	149
Fig. A-I-1	Vieillessement à 210° C de $\gamma FeN_{0,11}$, S.M. 20° C.....	157
Fig. A-I-2	$\gamma Fe-N_{0,115}$ vieillie 29 h à 210° C, S.M. 20° C.....	159
Fig. A-I-3	S.M. 20° C de $\epsilon FeN_{0,11}$ brut puis vieilli à 210° C.....	165
Fig. A-I-4	$\gamma Fe-N_{0,11}$ vieilli 2 h à 210° C. Observation en microscopie électronique à transmission.....	161
Fig. A-III-1	Spectre Mössbauer et paramètres hyperfins à 20° C de la martensite vierge $\alpha' FeN_{0,095}$	175
Fig. A-III-2	Spectre Mössbauer à 20° C de $\alpha'' Fe_{16}N_2$	175
Fig. A-III-3	Structure de $\alpha'' Fe_{26}N_2$ ordonné.....	177
Fig. A-III-4	Vieillessement à 140° C de la martensite $\alpha' FeN_{0,095}$ spectres Mössbauer à 20° C.....	178
Fig. A-III-5	Echantillon $\alpha' FeN_{0,095}$ vieilli 2 h à 160° C spectre Mössbauer à 20° C.....	179
	Four vertical de nitruration.....	181
	Diagramme métastable Fe-N.....	182
Fig. C-1	Répartition des atomes N dans ϵ_p donnant une séparation maximum.....	189
Fig. C-2	Schémas de transformation des phases FeN	191

TABLE DES MATIERES

	PAGE
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : MODELES THERMODYNAMIQUES DE SOLUTIONS SOLIDES INTERSTITIELLES.....	3
Introduction.....	5
I-1 Approximation d'ordre zéro.....	6
I-2 Modèle quasi-chimique.....	8
I-3 Modèle d'atome entouré :	
I-3-1 Dérivation du modèle.....	13
I-3-2 Cas du modèle linéaire.....	17
I-3-3 Exemple du réseau carré plan.....	18
I-4 Méthode de Monte-Carlo.....	26
I-5 Application des modèles statistiques aux solutions Fer-Azote.....	40
I-5-1 Solutions diluées : ferrite à l'azote.....	40
I-5-2 Modèles thermodynamiques de l'austénite à l'azote.....	42
Références bibliographiques.....	45
CHAPITRE II : ETUDE DE LA SOLUTION SOLIDE $\epsilon\text{Fe-N}_x$.....	47
II-1 Introduction.....	49
II-2 Etude du revenu à basse température de la solution ϵFeN_x au voisinage de Fe_5N	53
II-3 Etude de la transformation $\epsilon\text{Fe}_4\text{N} \rightarrow \gamma'\text{Fe}_4\text{N}$	70
II-4 Ordre et vieillissement à basse température des phases ϵ intermédiaires entre Fe_4N et Fe_2N	80
Références bibliographiques.....	91
CHAPITRE III : INTERACTIONS DANS LA SOLUTION SOLIDE $\epsilon\text{Fe-N}_x$.....	93
III-1 Introduction.....	95
III-2 Modèle analytique pour la description des états bruts de trempe :	
III-2-1 Formalisme.....	96
III-2-2 Application à $x < 0,25$	97
III-2-3 Application à $x > 0,25$	99

III-3	Influence des contributions vibratoires dans la décomposition de la solution ϵFeN_x	101
III-3-1	Contributions à l'enthalpie libre totale dans le cas du fer pur.....	101
III-3-2	Cas de la solution ϵFeN_x	104
III-4	Influence des contributions magnétiques dans la décomposition de la solution ϵFeN_x , $x < 0,25$	107
III-5	Simulation de Monte-Carlo : description des états bruts de trempe....	113
III-6	Extension du modèle analytique au cas des carbonitrides (états bruts de trempe).....	120
	Références bibliographiques.....	123
CHAPITRE IV : ETUDE DE STRUCTURES ORDONNEES FER-METAL-AZOTE		
	Introduction.....	127
IV-1	Structure hyperfine du nitrure $\text{Fe}_4\text{N}\gamma'$	128
IV-2	Etude des nitrures mixtes $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{N}$	132
IV-2-1	Conditions expérimentales.....	132
IV-2-2	Résultats.....	133
IV-2-3	Interprétation.....	136
IV-2-4	Conclusion.....	140
IV-3	Spectre Mössbauer de $\text{Fe}_3\text{MnN}\gamma'$	141
IV-4	Etude de nitrures mixtes $\zeta (\text{Fe Co})_2\text{N}$	143
	Références bibliographiques.....	151
	ANNEXES.....	153
	ANNEXE I : ETUDE DU VIEILLISSEMENT A 200° C DE $\gamma\text{Fe-N}_{0,1}$	155
	ANNEXE II : SPECTROMETRIE MOSSBAUER, PRINCIPE ET UTILISATION	
	1 - Principe.....	165
	2 - Interactions hyperfines.....	166
	3 - Appareillage.....	170
	ANNEXE III : COMPLEMENTS SUR LE VIEILLISSEMENT A BASSE TEMPERATURE DE LA MARTENSITE FER-AZOTE	
	Spectre Mössbauer de la martensite vierge.....	173
	Spectre Mössbauer du nitrure $\alpha'' \text{Fe}_{16}\text{N}_2$	176
	Transformation $\alpha'' \rightarrow \gamma'$	176
	CONCLUSION.....	187
	INDEX DES NOTATIONS.....	193
	INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX.....	195

Dans une solution solide interstitielle Fe-N trempée depuis une température élevée typiquement 1000 K la distribution des interstitiels est métastable. Un traitement de vieillissement effectué au voisinage de 200°C donne lieu à des redistributions des atomes d'azote précédant la formation de nouvelles phases. La spectrométrie Mössbauer permet d'étudier l'ordre local et son évolution dans les phases Fe-N de structure hexagonale cubique tétragonale et orthorhombique. Ces résultats sont complétés par des mesures de diffraction X et par des observations par microscopie électronique en transmission.

L'analyse des interactions atomiques s'appuie sur les résultats de calculs de thermodynamique statistique et simulation numérique.

Des extensions à des systèmes ternaires appuyés par des résultats expérimentaux sont proposés.

MOTS-CLES :

INTERSTITIELS - MODELES STATISTIQUES - NITRURATION
PHASES METASTABLES - MOSSBAUER