

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجـي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences

Elaboration des aciers alliés frittés (Fe-C-Cu-Ni-Mo) à base de poudre de fer réduite. Amélioration des caractéristiques mécaniques par nitrocarburation.

Option: Métallurgie

Par

Mr. Salim SERRAI

Directeur de Thèse : Saïd MECHACHTI Professeur Université d'Annaba

Devant le jury composé de :

Président : Moussa ZAHZOUH Professeur Université d'Annaba

Examineurs : Djamel MIROUD Professeur Université USTHB Alger

Mosbah ZIDANI Professeur Université de Biskra

Ahmed BELBAH MC (A) Université de Guelma

Leila DEKHIL MC (A) Université d'Annaba

Année 2020

Résumé.

L'objectif de cette étude est de produire des aciers frittés faiblement alliés contenant des éléments d'alliage tels que Cu, Ni, Mo avec X% de C par métallurgie de poudres à haute température de frittage. Les propriétés mécaniques des aciers frittés ont récemment atteint un niveau équivalent à celui de l'acier produit par d'autres procédés. Les propriétés mécaniques statiques et dynamiques des pièces en acier fritté sont fonction de la densité et de la microstructure. De nombreux paramètres, tels que la composition initiale, les éléments d'alliage, l'atmosphère, le temps, la température de frittage et la nitrocarburation, affectent la microstructure des pièces en acier.

La préparation des compacts implique un mélange de poudre, un pressage à froid à 500 MPa et un frittage à 1250°C dans une atmosphère de H₂ pendant 2 h 25 min. L'influence de la température de frittage sur la dureté et la microstructure de l'acier a été étudiée.

L'impact de la nitrocarburation en bain de sels est évalué. Nous avons réalisé ce traitement à 580°C en deux temps de maintien (3 h et 5 h). Après caractérisation de nos aciers traités, nous avons trouvé que le meilleur durcissement superficiel est donné par nitrocarburation pendant 5 heures. Ceci parce que ce traitement a permis la formation d'une couche superficielle formée principalement de l'une de combinaison (ϵ -Fe_{2,3}N et γ' -Fe₄N) et l'autre de diffusion (α +carbures). Ces couches ont amélioré d'une manière remarquable les propriétés mécaniques des aciers frittés.

Les techniques de caractérisation telles que, l'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS), la microscopie optique (MO), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les tests destructifs et non destructifs (micro-dureté Vickers, traction, résilience, flexion et l'étude tribologique), ont été utilisés afin d'apprécier le produit final qui est l'acier fritté faiblement allié et nitrocarburé.

Mots clés : *Acier fritté, éléments d'alliage, nitrocarburation, microstructure, micro-dureté, porosité, densité.*

Abstract.

The objective of this study is to produce low alloy sintered steels containing alloy elements such as Cu, Ni, Mo with X% C by powder metallurgy at high sintering temperature. The mechanical properties of sintered steels have recently reached a level equivalent to that of steel produced by other processes. The static and dynamic mechanical properties of sintered steel parts are a function of density and microstructure. Many parameters, such as initial composition, alloying elements, atmosphere, time, sintering temperature and nitrocarburizing, affect the microstructure of steel parts.

The preparation of the compacts involves a powder mixture, cold pressing at 500 MPa and sintering at 1250°C in an H₂ atmosphere for 2 h 25 min. The influence of sintering temperature on the hardness and microstructure of steel has been studied.

The impact of nitrocarburizing in a salt bath is evaluated. We performed this treatment at 580°C in two hold times (3 h and 5 h). After characterization of our treated steels, we found that the best surface hardening is given by nitrocarburizing for 5 hours. This is because this treatment has allowed the formation of a surface layer formed mainly of one combination (ϵ -Fe_{2.3}N and γ' -Fe₄N) and the other of diffusion (α + carbides). These layers have remarkably improved the mechanical properties of sintered steels.

Characterization techniques such as, energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis, optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and destructive and non-destructive testing (micro-hardness) Vickers, traction, resilience, bending and tribological study), were used to appreciate the final product which is low-alloy sintered steel and nitrocarburized.

Key words: *Sintered steel, alloying elements, nitrocarburizing, microstructure, microhardness, porosity, density.*

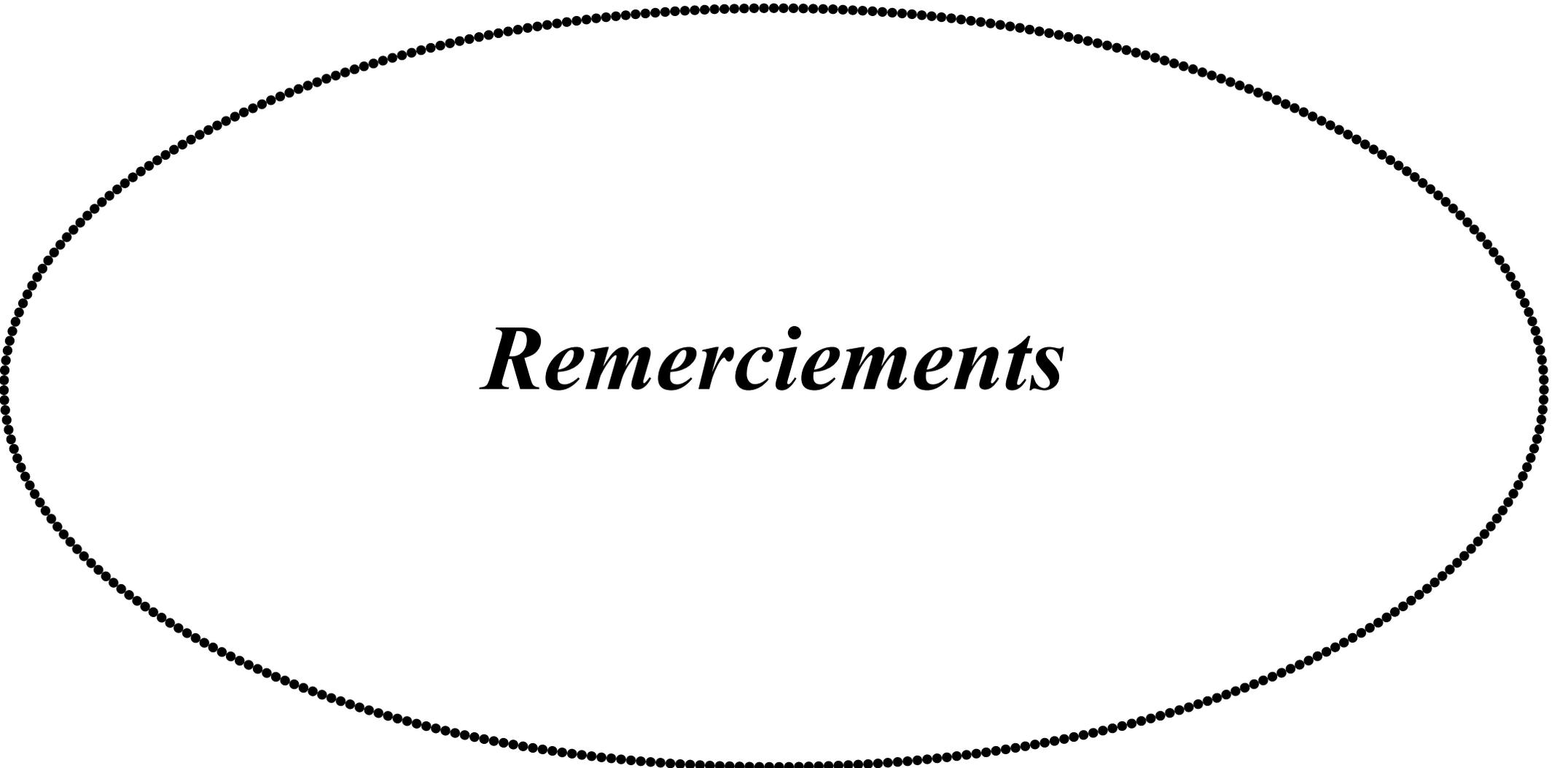
المخلص.

الهدف من هذه الدراسة هو إنتاج فولاذ منخفض التكلس يحتوي على عناصر سبيكة مثل النحاس (Cu)، النيكل (Ni) و الموليبدان (Mo) مع X % كربون (C) بواسطة مسحوق المعادن في درجة حرارة تلبد عالية. وصلت الخواص الميكانيكية للفولاذ الملبد مؤخرًا إلى مستوى مكافئ للصلب الناتج عن عمليات أخرى. الخواص الميكانيكية الساكنة والديناميكية لأجزاء الفولاذ الملبدة هي دالة للكثافة والبنية المجهرية. تؤثر العديد من البارامترات، مثل التركيب الأولي وعناصر صناعة السبائك والغلاف الجوي والوقت ودرجة حرارة التلبيد والنتريوكربونات، على البنية الدقيقة للأجزاء الفولاذية.

يتضمن إعداد التعاقدات خليطاً من المسحوق والضغط على البارد بسرعة 500 ميغا باسكال وتلبد عند 1250 درجة مئوية في جو H_2 لمدة ساعتين و 25 دقيقة. تمت دراسة تأثير تلبد درجة الحرارة على صلابة والمجهر الصلب.

يتم تقييم تأثير النيترو كربنة في حمام الملح. أجرينا هذا العلاج في 580 درجة مئوية في اثنين من أوقات الانتظار (3 ساعات و 5 ساعات). بعد توصيف الفولاذ المعالج لدينا، وجدنا أن أفضل تصلب سطحي يتم توفيره بواسطة النيترو كربنة لمدة 5 ساعات. وذلك لأن هذا العلاج قد سمح بتكوين طبقة سطحية تتكون بشكل أساسي من مجموعة واحدة ($\epsilon-Fe_{2-3}N$ و $\gamma'-Fe_4N$) والآخر من الانتشار ($\alpha + \text{كربيد}$). هذه الطبقات حسنت بشكل ملحوظ الخواص الميكانيكية للفولاذ الملبد.

تقنيات التوصيف مثل التحليل الطيفي للأشعة السينية المشتتة من الطاقة (EDS)، المجهر الضوئي (OM)، الفحص المجهر الإلكتروني (MEB) والاختبار التدمري وغير المدمر (الصلابة الدقيقة) تم استخدام فيكرز، الجر، المرونة، الانحناء والدراسة قبلية)، لتقدير المنتج النهائي وهو الصلب المنخفض التكلس والنيترو كربور. **الكلمات المفتاحية:** الصلب الملبد، عناصر صناعة السبائك، النيتروكربنة، البنية المجهرية، الصلابة الدقيقة، المسامية، الكثافة.



Remerciements

Remerciements

J'aimerais avant tout remercier mon Dieu « الله سبحانه وتعالى ».

Un Grand Merci à Mes Parents de m'avoir donné l'opportunité pour réaliser de telles études malgré leurs circonstances. A Mes frères, Mes sœurs et Mes amis pour m'avoir encouragé et soutenu tout au long de ces nombreuses années d'études.

*J'aimerais tout d'abord remercier mon Directeur de Thèse, Monsieur Saïd **MECHACHTI**, professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba de m'avoir fait confiance pour la réalisation de ce sujet. Votre dynamisme a su me motiver tout au long de ce sujet et vous m'avez permis d'apprendre énormément de leçons au cours de ces nombreuses années malgré les obstacles rencontrés, techniques et sociales.*

*Je tiens en premier lieu à remercier l'ensemble de membres de Jury. Son président, Monsieur **Moussa ZAHZOUH**, professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Mes examinateurs, Messieurs ; **Mosbah ZIDANI**, professeur à l'Université de Biskra. **Djamel MIROUD**, professeur à l'Université (USTHB) de Bab Ezzouar Alger. **Ahmed BELBAH**, Maitre de Conférences (A) à l'Université de Guelma et Madame **Leila DEKHIL**, Maitre de Conférences (A) à l'Université Badji Mokhtar Annaba pour ses nombreuses conseils depuis mes études de graduation jusqu'à aujourd'hui ce qui m'a permis de valoriser tous mes travaux, sans oublier son aide et surtout dans la phase de caractérisation des résultats de ma thèse.*

*Je tiens à remercier spécialement et infiniment le Grand Monsieur **Omar BENCHIHEUB**, Maitre de Conférences (B) à l'Université Badji Mokhtar Annaba, pour m'avoir aidé et guidé dans mes travaux, en conseillant et en m'aidant. J'ai beaucoup appris de lui.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur Saïd **BOUDEBANE**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, pour ses conseils et aide à mon travail.*

Je tiens ici à exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de laboratoire de recherche en fonderie, mes professeurs du département de métallurgie et génie des matériaux

Ce travail a été réalisé au niveau de l'entreprise des réalisations industrielles de Seriana (Eris Batna). Donc, je tiens à remercier chaleureusement son ex-directeur de

Salim Serrai

Remerciements

m'y avoir accueillie et de m'avoir permis de travailler dans les meilleures conditions sans oublier l'ensemble des ingénieurs et techniciens sans exception (homme et femmes) de cette Entreprise (ERIS Batna).

Je remercie toutes les personnes ayant contribué de mes travaux :

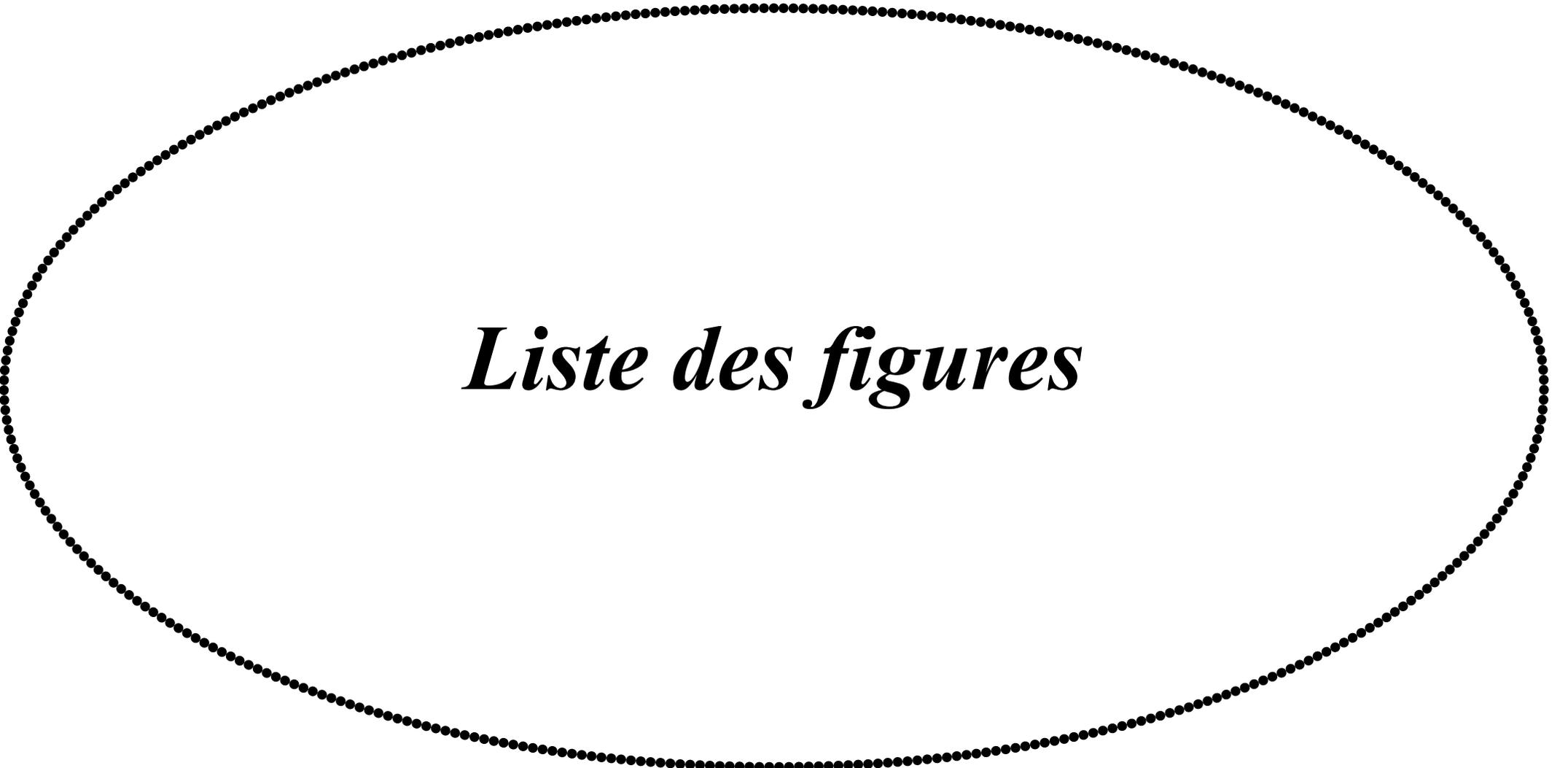
*- Ma sœur, Madame **Nora RAMDANE**, Enseignante au département de Métallurgie et Génie des Matériaux à l'Université Badji Mokhtar Annaba, pour sa contribution pendant la phase de caractérisation. C'était mon soutien moral.*

*Mes remerciements à ma petite famille, à la personne qui m'a aidé beaucoup durant les dix dernières années (mon accompagnant (mon épouse (**Ibtissam**), ainsi mes enfants (**Mohamed Abdelaziz** et **Manar**)). Elle a été toujours mon soutien moral malgré ses sacrifices vis-à-vis nos enfants afin d'arriver à ce stade.*

Salim Serrai



Liste des tableaux



Liste des figures

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I. Elaboration des aciers frittés et étude de leurs propriétés mécaniques		
I-1	<i>Photos obtenues par Microscopie Electronique à Balayage de différentes poudres, a) Ni, b) Fe, c) Cu et d) Astroloy.</i>	7
I-2	<i>Les principales étapes de la métallurgie des poudres.</i>	10
I-3	<i>Différentes étapes de pressage uni-axial d'obtention du comprimé.</i>	11
I-4	<i>Différentes étapes de pressage de la poudre.</i>	13
I-5	<i>Schématisation de la contrainte et du parcours de fissuration dans un spécimen élaboré par métallurgie des poudres sous un chargement uni-axiale.</i>	15
I-6	<i>Types de porosité d'un acier fritté en fonction de la densité.</i>	15
I-7	<i>Effets des éléments d'alliage pré-alliés sur la compressibilité de poudres d'acier.</i>	18
I-8	<i>Influence du taux de carbone sur les propriétés en traction d'aciers corroyés.</i>	19
I-9	<i>Résistance en flexion en fonction de la concentration en cuivre et en carbone.</i>	21
I-10	<i>Effet de la concentration des différents éléments d'alliage sur la trempabilité.</i>	22
I-11	<i>Microstructure de l'alliage fritté Fe-4Ni-1.5Cu-0.5Mo-0.5C (a) 1120°C et (b) 1280°C.</i>	23
I-12	<i>Représentation schématique d'un test tribologique bille/surface plane</i>	25
Chapitre II. Traitements thermochimiques des aciers frittés		
II-1	<i>Illustration schématique du processus de nitruration.</i>	30
II-2	<i>Profils de profondeur de dureté pour des traitements thermochimiques et thermiques sélectionnés, en insistant sur les différences de dureté et de profondeur de pénétration.</i>	32
II-3	<i>Schéma montrant la relation entre le diagramme d'équilibre Fe - N et la courbe, (concentration - pénétration).</i>	32
II-4	<i>Diagramme d'équilibre Fe – N.</i>	33
II-5	<i>Schémas de: (a) Structure cristalline de γ'-Fe₄N montrant deux cellules unitaires (b) Distribution de phase dans un boîtier nitruré sur un acier et concentration de profondeur d'azote accompagnée.</i>	34
II-6	<i>Microstructures de l'acier après nitruration par sel liquide, gaz et au plasma, avec quelques caractéristiques alignées dans un sens d'amélioration.</i>	35
II-7	<i>Schéma expliquant les mesures de profondeurs totales et effectives après nitruration.</i>	36
II-8	<i>Microstructure d'un boîtier nitruré sur un acier avec une couche de composé absente ou négligeable: (a) Acier à grain fin avec une interface claire avec l'acier de base; (b) Acier à grain grossier sans interface claire avec l'acier de base.</i>	37
II-9	<i>Technologies commerciales du bain de sel liquide, de la nitruration au gaz et au plasma (avec l'autorisation de Rubig GmbH).</i>	39

Liste des figures

II-10	<i>Ligne moderne commerciale de nitruration au plasma (avec l'autorisation de Rubig GmbH).</i>	40
II-11	<i>Nitruration au plasma : (a) Vue des composants pendant le processus Ultraglow. (b) Schéma montrant un concept de nitruration active au plasma sur écran.</i>	41
II-12	<i>Principes de la nitruration au laser.</i>	42
II-13	<i>Diagramme d'équilibre du système Fer - Azote - Carbone à 570°C.</i>	43
II-14	<i>L'épaisseur de la couche de composé diminue avec l'augmentation de la teneur en alliage de l'acier traité pour une durée de traitement donnée.</i>	44
II-15	<i>Exemples de variations de la concentration en ammoniac résiduel au cours de cycles de nitrocarburation dans un four de refroidissement hermétique. Le cycle (b) était le même que le cycle (a), à l'exception du fait que le four était préconditionné avec une atmosphère active dans le cycle (b).</i>	45
II-16	<i>Classification des traitements thermochimiques de base impliquant l'azote et le carbone.</i>	46
II-17	<i>Evolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation en bain de sels.</i>	48
II-18	<i>Différences de microstructure après nitrocarburation au plasma à basse et à haute température dans l'atmosphère de 87% N₂ + 8% H₂ + 5% CO₂: (a) Fer Armco, 570°C pendant 3h; (b) Acier à 0,45%C, 700°C pendant 3h (avec la permission d'Elsevier Science).</i>	50
Chapitre III. Méthodes et Techniques Expérimentales		
III-1	<i>Four de réduction des oxydes à l'échelle industriel avec trois paliers de températures (Eris Batna).</i>	52
III-2	<i>Tamiseur vibreur de type FRITSCH (Eris Batna).</i>	53
III-3	<i>Mélangeur à soc Modèle Lödige M5R-MK (Eris Batna).</i>	54
III-4	<i>Matrice utilisée pour le compactage des poudres d'acier sous forme éclatée (Eris Batna)</i>	55
III-5	<i>Presse hydraulique de pression nominale 1000 KN utilisée pour compacter les poudres d'acier (Eris Batna)</i>	55
III-6	<i>Four utilisé pour le traitement de frittage des compacts d'acier (Eris Batna)</i>	56
III-7	<i>Nacelles en graphite utilisées dans le four de frittage remplies par la poudre d'alumine pour protéger les éprouvettes en acier au cours de frittage (Eris Batna)</i>	56
III-8	<i>Cycle suivi lors de frittage des compacts d'acier (Eris Batna)</i>	57
III-9	<i>Schéma du circuit de fonctionnement de pycnomètre à hélium de type Micromeritics modèle 1302 pour mesurer la densité des échantillons d'acier (ALGER)</i>	58
III-10	<i>Pycnomètre à hélium de type Micromeritics modèle 1302 pour mesurer la densité (Alger)</i>	59
III-11	<i>Différentes étapes de réalisation de l'essai Charpy sur l'éprouvette de résilience en acier fritté (Eris Batna)</i>	61
III-12	<i>Dimensions de l'éprouvette de résilience avec entaille en U</i>	61

Liste des figures

III-13	<i>Dispositif d'essai pour la détermination de la résistance à la rupture transversale</i>	63
III-14	<i>Dispositif de l'essai proprement dit de détermination de la résistance à la rupture transversale (résistance en flexion) (Eris Batna)</i>	63
III-15	<i>Eprouvette et matrice pour éprouvette d'essai de traction-Mors lisses</i>	65
III-16	<i>Classification schématique des faciès de rupture.</i>	65
III-17	<i>Installation utilisée pour le traitement thermochimique de nitrocarburation en bain de sels (Complexe Moteurs Tracteurs Constantine).</i>	66
III-18	<i>Rugosimètre utilisé pour mesurer le relief de la surface des échantillons en acier élaboré avant et après nitrocarburation.</i>	67
III-19	<i>Paramètres expliquant le phénomène de la rugosité de surface. Ecart moyen arithmétique de rugosité Ra et rugosité moyenne Rz Norme DIN 4768.</i>	68
III-20	<i>Tribomètre Bille Disque et Pion-Disque « modèle TRB6-S-DE-0000, Marque CSM Instrument », ENSMM-Annaba.</i>	69
III-21	<i>Photographie du microscope électronique à balayage modèle ESEM XL30 FEG (ENSMM Annaba).</i>	71
III-22	<i>Origine du contraste d'inclinaison en émission électronique secondaire et contraste d'arêtes.</i>	73
III-23	<i>Image en électrons rétrodiffusés en contraste topographique distribution des particulaires de TiC dans un alliage 304.</i>	73
III-24	<i>Microscope optique de type ZEISS (ALGER).</i>	76
III-25	<i>Photo du diffractomètre utilisé, modèle Philips (ALGER).</i>	77
III-26	<i>Spectroscopie d'électrons Auger - multisonde à balayage Auger (PHI-600) (ALGER).</i>	79
III-27	<i>Duromètre utilisé pour les essais de dureté (ALGER).</i>	79
III-28	<i>Principe de l'essai Micro-dureté Vickers.</i>	80
III-29	<i>Micro-duromètre utilisé pour les essais de micro-dureté Vickers (ALGER).</i>	80
III-30	<i>Profil de progression de la force de pénétration.</i>	81
III-31	<i>Empreinte de la micro-dureté sur le métal de base.</i>	81
Chapitre IV.		Résultats et Discussions
IV-1	<i>Cartographie et analyse par EDS effectuée sur des régions choisies arbitrairement de l'acier fritté Fe-0.6C.</i>	84
IV-2	<i>Cartographie et analyse par EDS effectuée sur des régions choisies arbitrairement de l'acier fritté Fe_{0.4}C₂Cu₂Ni_{0.7}Mo.</i>	85
IV-3	<i>Cartographie et analyse par EDS effectuée sur des régions choisies arbitrairement de l'acier fritté Fe_{0.6}C₂Cu₂Ni_{0.7}Mo</i>	85
IV-4	<i>Microstructures de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C ; a) Sans attaque, b) Attaqué avec 2% de Nital, et c) Attaqué avec 3% de Nital.</i>	86
IV-5	<i>Microstructures de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C ; a) Sans attaque, b) Attaqué avec 2% de Nital, et c) Attaqué avec 3% de Nital.</i>	87

Liste des figures

IV-6	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C.</i>	88
IV-7	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C.</i>	88
IV-8	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,9C.</i>	89
IV-9	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-1,4C.</i>	89
IV-10	<i>Evolution de la résistance à la traction de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone.</i>	90
IV-11	<i>Evolution de la résilience des échantillons d'aciers frittés de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone.</i>	91
IV-12	<i>Evolution de la résistance en flexion des échantillons d'aciers frittés de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone.</i>	91
IV-13	<i>Micrographies optiques montrant les microstructures des échantillons d'aciers nitrocarburés (3h), ainsi la couche formée au niveau de la surface ; a) Fe-2Cu-0,4C et b) Fe-2Cu-2Ni-0,6C.</i>	93
IV-14	<i>Micrographies optiques montrant les microstructures des échantillons d'aciers nitrocarburés (5h), ainsi la couche formée au niveau de la surface ; a) Fe-2Cu-2Ni-0,4C et b) Fe-2Cu-2Ni-0,6C.</i>	93
IV-15	<i>Images MEB montrant l'évolution de l'épaisseur de la couche de combinaison en fonction du temps de maintien dans le bain ; (a) Fe-2Cu-2Ni-0,6C (3h) et (b) Fe-2Cu-2Ni-0,6C (5h).</i>	95
IV-16	<i>Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-0,4C nitrocarburé en bain de sels (3h).</i>	96
IV-17	<i>Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,4C nitrocarburé en bain de sels (3h).</i>	96
IV-18	<i>Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé en bain de sels (3h).</i>	97
IV-19	<i>Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-0,4C nitrocarburé en bain de sels (5h).</i>	97
IV-20	<i>Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,4C nitrocarburé en bain de sels (5h).</i>	98
IV-21	<i>Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé en bain de sels (5h).</i>	98
IV-22	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé (3h).</i>	100
IV-23	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé (5h).</i>	101
IV-24	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C nitrocarburé (3h).</i>	102
IV-25	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C nitrocarburé (5h).</i>	102
IV-26	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,9C nitrocarburé (3h).</i>	103
IV-27	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,9C nitrocarburé (5h).</i>	103

Liste des figures

IV-28	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-1,4C nitrocarburé (3h).</i>	104
IV-29	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-1,4C nitrocarburé (5h).</i>	104
IV-30	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-0,6C nitrocarburé (5h).</i>	105
IV-31	<i>Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-0,6C nitrocarburé (5h).</i>	105
IV-32	<i>Evolution de la résistance à la traction de l'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo XC en fonction des régimes de nitrocarburation en bain de sels; Immersion dans le bain pendant, (a) 3 heures et (b) 5 heures.</i>	106
IV-33	<i>Superposition des courbes de la résistance à la traction à différents états (fritté et nitrocarburé (3 heures et 5 heures)).</i>	107
IV-34	<i>Faciès de rupture examinés au MEB après essais de traction des échantillons d'aciers nitrocarburés en bain de sels a) Fe-2Cu-0,9C nitrocarburé (5h), b) Fe-2Cu-2Ni-1,4C nitrocarburé (5h) et c) Fe-0,6C nitrocarburé (3h).</i>	108
IV-35	<i>Evolution de la résilience de l'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone à l'état nitrocarburé (3h, 5h).</i>	109
IV-36	<i>Evolution de la résistance en flexion de l'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone à l'état nitrocarburé (3h, 5h).</i>	109
IV-37	<i>Profil de micro-dureté Vickers de surface au centre de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C ; (a) Fritté, (b) Nitrocarburé (3h), (c) Nitrocarburé (5h).</i>	111
IV-38	<i>Profil de micro-dureté Vickers de la surface au centre de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C ; (a) Fritté, (b) Nitrocarburé (3h), (c) Nitrocarburé (5h).</i>	112
IV-39	<i>Profil de micro-dureté Vickers de la surface au centre de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,9C ; (a) Fritté, (b) Nitrocarburé (3h), (c) Nitrocarburé (5h).</i>	113
IV-40	<i>Profil de micro-dureté Vickers de surface au centre de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-1,4C ; (a) Fritté, (b) Nitrocarburé (3h), (c) Nitrocarburé (5h).</i>	113
IV-41	<i>Variation de la rugosité en surface des échantillons d'aciers en fonction du temps de maintien dans le bain liquide.</i>	114
IV-42	<i>Evolution du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement des échantillons d'aciers à l'état fritté et à l'état nitrocarburé (3h).</i>	116
IV-43	<i>Evolution du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement des échantillons d'aciers à l'état fritté et à l'état nitrocarburé (5h).</i>	117
IV-44	<i>Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-0,4C fritté et nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.</i>	118
IV-45	<i>Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de</i>	119

Liste des figures

	<i>glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,4C nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.</i>	
IV-46	<i>Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C fritté et nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.</i>	119
IV-47	<i>Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-0,6C fritté et nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.</i>	120
IV-48	<i>Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,6C nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.</i>	120
IV-49	<i>Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C fritté et nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.</i>	121
IV-50	<i>Images en MEB de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé (3h), montrant les pistes des pions de tribomètre après essai de frottement (X1000), (a, b et c).</i>	123
IV-51	<i>Images en MEB de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C nitrocarburé (3h), montrant les pistes des pions de tribomètre après essai de frottement (X1100, X1000), (a, b et c).</i>	123
IV-52	<i>Images en MEB de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé (5h), montrant les pistes des pions de tribomètre après essai de frottement (X1000, X 1050), (a, b et c).</i>	124
IV-53	<i>Images en MEB de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C nitrocarburé (5h), montrant les pistes des pions de tribomètre après essai de frottement (X1050, X1000), (a, b et c).</i>	124



Table des matières

Introduction générale

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I. Elaboration des aciers frittés et étude de leurs propriétés mécaniques</i>	
<i>I.1- Introduction.</i>	4
<i>I.2- Elaboration et caractérisation des poudres métalliques.</i>	5
<i>I.2.1- Méthodes mécaniques.</i>	5
<i>I.2.2- Méthodes chimiques.</i>	5
<i>I.3- Morphologie des particules.</i>	6
<i>I.4- Caractéristiques des poudres.</i>	7
<i>I.4.1- Distribution de la taille des particules.</i>	8
<i>I.4.2- Densité.</i>	8
<i>I.4.3- Surface spécifique de la poudre.</i>	8
<i>I.4.4- Coulabilité.</i>	8
<i>I.5- Procédés de mise en forme des poudres.</i>	9
<i>I.5.1- Compression uni axiale.</i>	10
<i>I.5.2- Compression isostatique à froid.</i>	11
<i>I.5.3- Compression isostatique à chaud.</i>	12
<i>I.6- Processus de compression à froid des poudres.</i>	12
<i>I.7- Propriétés et caractérisation du comprimé à vert.</i>	13
<i>I.8- Propriétés mécaniques du compact fritté.</i>	14
<i>I.8.1- Effet de la porosité.</i>	14
<i>I.8.2- Effet de la microstructure.</i>	16
<i>I.8.3- Influence des éléments d'alliage.</i>	17
<i>I.8.3.1-Effet du Carbone.</i>	18
<i>I.8.3.2-Effet du Cuivre.</i>	20
<i>I.8.3.3-Effet du Molybdène.</i>	21
<i>I.8.3.4-Effet du Nickel.</i>	22
<i>I.8.4-Effet de la température de frittage.</i>	22
<i>I.9- Comportement à l'usure des aciers frittés.</i>	24
<i>I.9.1- Frottement et surfaces.</i>	24

Table des Matières

<i>I.9.1.1- Force de frottement.</i>	24
<i>I.9.1.2- Coefficient de frottement.</i>	24
<i>I.9.1.3- Surface de contact tribologique.</i>	25
<i>I.10- Conclusion.</i>	26

Chapitre II. **Traitements thermochimiques des aciers frittés**

<i>II.1- Introduction.</i>	28
<i>II.2- Traitement thermochimique des aciers frittés.</i>	28
<i>II.2.1- Interaction entre l'atmosphère et l'acier.</i>	28
<i>II.2.1.1- Fonction de l'atmosphère et de l'acier.</i>	28
<i>II.2.1.2- Transfert de carbone et d'azote.</i>	29
<i>II.2.2- Nitruration.</i>	31
<i>II.2.2.1- Théorie du processus de nitruration.</i>	33
<i>II.2.2.2- Couche nitrurée et son effet sur les propriétés du substrat.</i>	35
<i>a)- Profondeur du boîtier nitruré.</i>	35
<i>b)- Rôle de la zone composée.</i>	36
<i>II.2.2.3- Nitruration gazeuse.</i>	37
<i>II.2.2.4- Nitruration de sel liquide.</i>	38
<i>II.2.2.5- Plasma (ion) nitruration.</i>	39
<i>II.2.2.6- Nitruration laser.</i>	41
<i>II.2.3- Nitrocarburation.</i>	42
<i>II.2.3.1- Nitrocarburation ferritique.</i>	45
<i>II.2.3.2- Technologie du processus.</i>	46
<i>II.2.3.3- Structure de la couche de surface.</i>	48

Chapitre III. **Méthodes et techniques expérimentales**

<i>III.1- Matériaux utilisés.</i>	51
<i>III.1.1- Réduction de l'hématite (Fe_2O_3) avec l'hydrogène.</i>	51
<i>III.1.2- Mode opératoire et appareils de réduction.</i>	51
<i>III.1.3- Classification granulométrique par tamisage à sec.</i>	52
<i>III.1.4- Détermination de la densité apparente.</i>	53
<i>III.1.5- Etape de compactage et de frittage.</i>	53

<i>III.1.5.1- Préparation des poudres d'acier pour le pressage.</i>	53
<i>III.1.5.2- Pressage de la poudre.</i>	54
<i>III.2- Frittage des compacts d'acier.</i>	56
<i>III.2.1- Cycle de frittage.</i>	56
<i>III.2.2- Caractérisations physiques du matériau.</i>	57
<i>III.2.2.1- Préparation de l'échantillon.</i>	60
<i>III.2.3- Caractérisations mécaniques.</i>	60
<i>III.2.3.1- Essai de résilience.</i>	60
<i>III.2.3.2- Essai de résistance en flexion.</i>	62
<i>III.2.3.3- Essai de traction.</i>	63
<i>III.2.4- Etude des faciès de rupture.</i>	65
<i>III.3- Nitrocarburation en bain de sels des aciers.</i>	65
<i>III.3.1- Rugosimétrie.</i>	66
<i>III.3.1.1- Paramètres de la rugosité.</i>	67
<i>III.3.2- Tribométrie.</i>	68
<i>III.3.3- Techniques de caractérisation.</i>	70
<i>III.3.3.1- Microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM).</i>	70
<i>a)- Principe.</i>	71
<i>b)- Images et contrastes.</i>	72
<i>c)- Contraste topographique en émission électronique secondaire.</i>	72
<i>d)- Contrastes en émission électronique rétrodiffusée.</i>	73
<i>III.3.3.2- Analyseur de rayons X par dispersion d'énergie.</i>	73
<i>III.3.3.3- Microscopie optique (MO).</i>	75
<i>III.3.3.4- Diffraction des rayons X.</i>	76
<i>III.3.3.5- Analyse des phases.</i>	77
<i>III.3.3.6- Identification des phases.</i>	77
<i>III.3.3.7- Spectroscopie Auger (Sonde Auger).</i>	78
<i>III.3.4- Caractérisation mécanique.</i>	79
<i>III.3.4.1- Essais de dureté.</i>	79
<i>III.3.4.2- Essais de Micro-dureté Vickers.</i>	79

Chapitre IV.	Résultats et discussions
<i>IV-1- Caractérisation des aciers frittés.</i>	82
<i>IV-1-1-Densités à vert et frittées et compositions chimiques des aciers faiblement alliés.</i>	82
<i>a)- Densités à vert et frittées.</i>	82
<i>b)- Compositions chimiques des échantillons d'aciers frittés.</i>	83
<i>IV-1-2- Caractérisation microstructurale des échantillons d'aciers frittés.</i>	86
<i>IV-1-3- Analyse par diffraction des rayons X des échantillons d'aciers frittés.</i>	87
<i>IV-1-4- Propriétés mécaniques des échantillons d'aciers frittés.</i>	90
<i>a)- La résistance à la traction.</i>	90
<i>b)- Résilience et résistance en flexion.</i>	90
<i>IV-2- Caractérisation des aciers nitrocarburés.</i>	92
<i>IV-2-1- Traitement de nitrocarburation.</i>	92
<i>IV-2-2- Microstructures des échantillons d'aciers nitrocarburés (3h, 5h).</i>	92
<i>a)- Microstructure des couches par microscopie électronique à balayage.</i>	94
<i>b)- Microanalyse par EDAX au MEB des échantillons d'aciers nitrocarburés (3h, 5h).</i>	95
<i>IV-2-3- Diagrammes de diffraction des échantillons d'aciers nitrocarburés (3h, 5h).</i>	99
<i>IV-2-4- Propriétés mécaniques des échantillons d'aciers nitrocarburés (3h, 5h).</i>	106
<i>a)- La résistance à la traction.</i>	106
<i>b)- Faciès de rupture.</i>	107
<i>c)- Résilience et résistance en flexion.</i>	108
<i>d)- Profil de micro-dureté.</i>	110
<i>IV-2-5- Nature de l'état de surface par la technique de profilométrie (Rugosimètre).</i>	114
<i>IV-2-6- Etude tribologique des échantillons d'aciers frittés et nitrocarburés (3h, 5h).</i>	115
<i>a)- Coefficient de frottement et comportement à l'usure des échantillons d'aciers.</i>	115
Conclusion générale	
<i>Conclusion générale</i>	125
Références Bibliographiques	
<i>Références bibliographiques</i>	128

Liste des Symboles et Abréviations

V_s : Le volume de la partie solide.

V_v : Le volume des vides.

ρ_d : La masse volumique de la matière dense.

F_N : La force normale.

F_F : La force de frottement.

F_s : La force tangentielle seuil.

F_{Dyn} : La force tangentielle.

M_s : Le coefficient de frottement statique.

μ_{Dyn} : Le coefficient de frottement dynamique.

p_{NH_3} : La pression partielle de l'ammoniac.

p_{H_2} : La pression partielle de l'hydrogène.

V_{std} : Volume de l'étalon standard de calibration.

R_2 : La valeur obtenue avec pycnomètre correspond au volume maximum de la cellule.

R_1 : La valeur obtenue avec l'étalon standard.

R_x : La valeur obtenue par pycnomètre avec l'échantillon étalon.

R_s : La valeur obtenue par pycnomètre avec l'échantillon inconnu.

D_r : La densité réelle de l'échantillon.

E_m : Module de Young, ou module d'élasticité longitudinale.

R_e ou σ_e : La limite élastique.

R_m ou σ_m : La limite à la rupture.

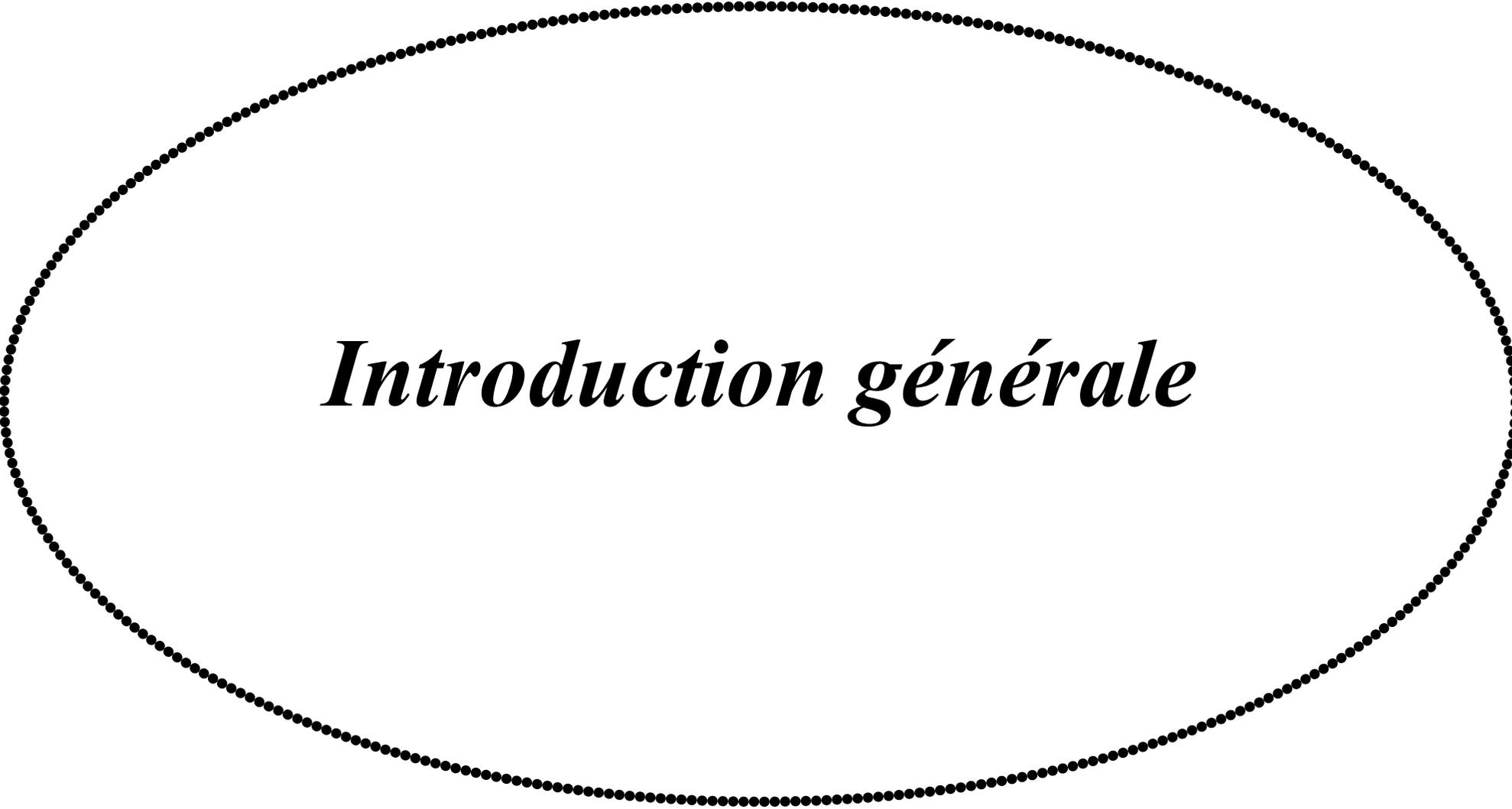
R_a : La valeur moyenne arithmétique des valeurs absolues des distances du profil de la rugosité en μm .

R_z : Distance entre la ligne des saillies et la ligne des creux moyenne de la profondeur de la rugosité en μm .

C_f : Coefficient de frottement.

EDS : Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie.

MEB : Microscopie électronique à balayage.



Introduction générale

Introduction générale.

La fabrication des pièces mécaniques par métallurgie des poudres était sollicitée, lorsqu'il s'agissait d'élaborer des matériaux inaccessibles par la métallurgie classique. Entre autres, nous citons les matériaux composites à matrice métallique renforcée par dispersion de divers renforts tels que (carbures, oxydes, nitrures, intermétalliques, etc).

Le succès des techniques de fabrication associées à la métallurgie des poudres réside incontestablement dans les taux de productivité à ce jour inégalés lors de la mise en forme de pièces métalliques aux géométries complexes. Ainsi pour certaines catégories de pièces, la métallurgie des poudres se place de plus en plus comme une alternative de qualité à d'autres procédés plus classiques tels que le moulage, le forgeage et l'usinage.

En éliminant les reprises d'usinage, la métallurgie des poudres permet de réaliser des économies substantielles. Ce procédé de fabrication permet également, l'élaboration et la mise en œuvre de nouveaux matériaux avec des propriétés physico-chimiques améliorées, grâce aux différents mélanges de poudres qu'il est possible de combiner.

Les aciers élaborés par métallurgie de poudre (PM) sont maintenant largement utilisés dans l'automobile, les machines, les appareils électroménagers et beaucoup d'autres applications [1]. Avec le développement de la technologie, il y a un besoin accru de pièces ferreuses de métallurgie de poudre avec haute performance [2]. L'alliage fer-cuivre-carbone (Fe-Cu-C) est le matériau ferreux le plus utilisé, il représente 50 % des aciers frittés.

Pour rendre ces aciers plus performants, on ajoute d'autres éléments d'alliages tels que Ni, Mo, Cr, W et V. Certains de ces éléments sont ajoutés en poudre métallique ou pré-alliés. Le Ni et le Mo sont les éléments les plus utilisés dans la pratique pour améliorer les propriétés des alliages ferreux (Fe-Cu-C).

Le nickel est ajouté dans les alliages ferreux moyens et faiblement alliés. Son addition de 0,5 à 5% augmente la résistance à la traction et améliore la ductilité. L'ajout du molybdène dans l'alliage de l'acier permet de produire une structure plus fine et améliorer à son tour sa performance et ses propriétés mécaniques.

Pour consolider les propriétés des aciers frittés, telles que la résistance à l'usure, à la corrosion et tribologiques [3, 4, 5], plusieurs techniques de traitements superficiels, en particulier le traitement de nitruration et nitrocarburation, sont utilisées. Ce dernier se fait par mécanisme de diffusion de l'azote et de carbone. La nitrocarburation ferritique en bain de sels est une des solutions de consolidation et de protection des matériaux frittés [3].

Dans notre travail on s'intéresse, d'abord, au mode d'obtention des poudres de fer, préparation des poudres d'alliages et élaboration d'aciers frittés Fe-0,6C, Fe-2Cu-XC, Fe-2Cu-2Ni-XC et Fe-2Cu-2Ni-2Mo-XC avec $X = 0.4, 0.6, 0.9$ et 1.4 .

Ensuite, nous allons étudier les différentes propriétés physiques et mécaniques des aciers frittés élaborés.

Enfin, les aciers frittés qui vont subir un traitement de nitrocarburation seront sujet à une série de tests de caractérisation tels que : micro-dureté, résistance à la traction, résistance en flexion et la résilience. Le test d'usure (étude tribologique) est utilisé pour connaître le comportement à l'usure de la couche formée au niveau de la surface après traitement thermochimique.

Sur la base des données présentées ci-dessus, le manuscrit est divisé en quatre chapitres ;

Le premier chapitre sera consacré à l'élaboration des poudres et des aciers frittés et à l'étude de leurs propriétés mécaniques. Une synthèse bibliographique est ensuite proposée sur les techniques d'élaboration et les différentes propriétés mécaniques possibles des aciers frittés.

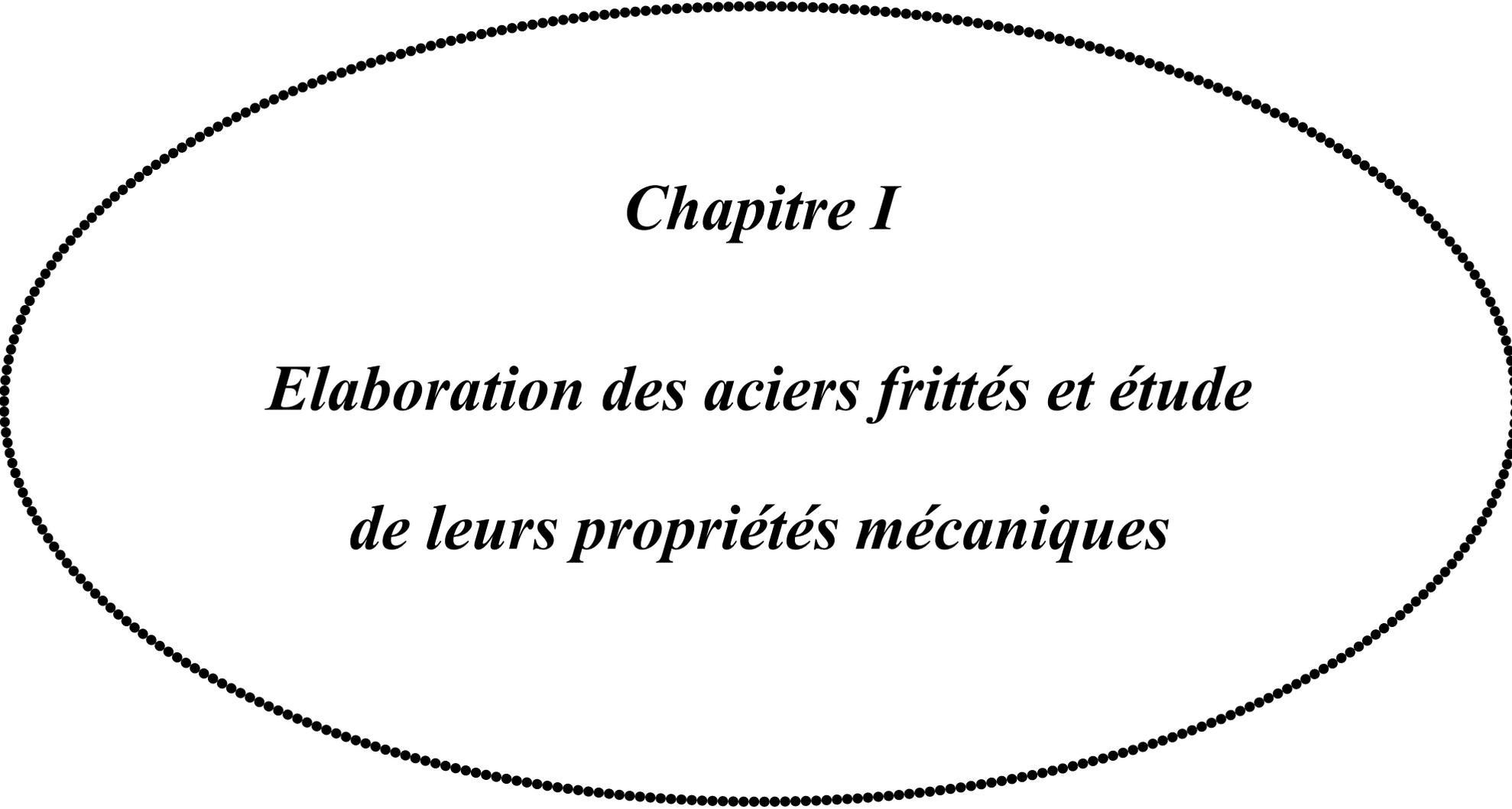
Dans le deuxième chapitre, les différents traitements thermochimiques des aciers frittés sont cités pour montrer le rôle de ces traitements sur les propriétés mécaniques.

Les techniques expérimentales mises en place afin d'élaborer les poudres et les échantillons d'aciers frittés sont présentés dans le troisième chapitre. On traite aussi les méthodes et on met en application tous les paramètres opératoires optimisés en lien avec les caractéristiques pertinentes des traitements réalisés.

Introduction générale

Dans le dernier chapitre, nous avons synthétisé et commenté l'ensemble des résultats récoltés durant la réalisation de ce travail, après frittage et traitement thermochimique des aciers frittés.

Enfin, nous avons terminé notre travail par une conclusion générale qui clôt cette étude où nous avons fait ressortir tous les points les plus marquants. Aussi, quelques propositions sont avancées comme perspectives générales concernant le reste de ce travail.



Chapitre I

*Elaboration des aciers frittés et étude
de leurs propriétés mécaniques*

1.1- Introduction.

Le succès des techniques de fabrication associées à la métallurgie des poudres réside incontestablement dans les taux de productivité à ce jour inégalés lors de la mise en forme de pièces métalliques aux géométries complexes. Ainsi pour certaines catégories de pièces, la métallurgie des poudres se place de plus en plus comme une alternative de qualité à d'autres procédés plus classiques tels que le moulage, le forgeage et l'usinage. En éliminant les reprises d'usinage, la métallurgie des poudres permet de réaliser des économies substantielles. Outre un gain de productivité indéniable sur certaines gammes de pièces, ce procédé de fabrication permet également l'élaboration et la mise en œuvre de nouveaux matériaux avec des propriétés physico-chimiques améliorées grâce aux différents mélanges de poudres qu'il est possible de combiner. Les propriétés de service plus performantes (résistance accrue à la fatigue et aux efforts élevés) découlant de ces nouveaux matériaux donnent également un fort potentiel à ce type de procédés de fabrication.

La métallurgie des poudres est une suite d'opérations de mise en forme, par densification de poudres métalliques dans une matrice rigide, pour obtenir la forme souhaitée de la pièce à l'état cru et de frittage, par application d'un cycle thermique approprié sur le comprimé. La phase de frittage n'implique jamais la fusion totale du matériau mis en œuvre. En effet, les comprimés sont portés à une température inférieure à la température de fusion totale des particules activant ainsi des mécanismes de diffusion à l'état solide ou en présence d'une fraction modérée de phase liquide. L'application de températures moindres présente de surcroît l'avantage de ne pas engendrer des défauts et des phénomènes de ségrégations, comme cela est courant en fonderie traditionnelle.

Le procédé de métallurgie des poudres a d'une part, un coût de production réduit par le faible nombre d'étapes nécessaires pour la fabrication de pièces finies, tout en assurant des économies de matières premières et d'autre part, il a l'avantage de permettre l'élaboration avec une certaine souplesse d'alliages dotés de propriétés spécifiques. L'ensemble de ces avantages ouvrant à des secteurs d'applications multiples font de la métallurgie des poudres un domaine ouvert à la recherche et aux développements technologiques.

1.2- Elaboration et caractérisation des poudres métalliques.

Les propriétés physico-chimiques des poudres jouent un rôle important dans le processus de fabrication des pièces par le procédé de métallurgie des poudres et déterminent en partie leurs propriétés finales. La forme, la taille, la coulabilité, la densité apparente, la surface spécifique, etc., sont des propriétés de la poudre à l'issue de son élaboration. Il y a de nombreuses méthodes de fabrication de poudres qui peuvent être regroupées en deux principales techniques : méthodes mécaniques et méthodes chimiques.

1.2.1- Méthodes mécaniques.

Les métaux liquides peuvent être dispersés en fines gouttelettes qui sont ensuite solidifiées rapidement dans un gaz ou dans l'eau. Dans la plupart des méthodes utilisées, un flux de métal liquide est soumis à un jet de gaz (air, azote, argon ou hélium) ou d'eau animé d'une grande vitesse qui refroidit ou gèle les gouttes de métal. Une autre méthode consiste à faire tomber le jet de métal fondu sur un disque rotatif qui est simultanément refroidi par de l'air ou de l'eau. Ces procédés, appelés atomisation, sont applicables à n'importe quel métal ou alliage qui peut être facilement fondu.

Le broyage à l'aide d'appareils à marteaux ou à boulets de métaux fragiles permet aisément de les briser en petits granules. Le temps de broyage est généralement compris entre une et cent heures au plus. Si le métal est ductile, on obtient, par concassage, de petites paillettes peu adaptées à la fabrication de pièces par la métallurgie des poudres.

Un avantage des méthodes mécaniques est de s'appliquer au cas des poudres d'alliages métalliques contenant deux ou plusieurs constituants ; on peut fabriquer ainsi des poudres de laiton (cuivre-zinc), de bronze (cuivre-étain) et d'acier (fer-carbone).

1.2.2- Méthodes chimiques.

Les méthodes chimiques sont utilisables pour un grand nombre de métaux. La plus employée est la réduction d'un composé (généralement un oxyde, plus rarement un sulfure ou un chlorure) par un agent chimique (gaz, liquide ou solide) qui réduit le composé en métal à l'état de fins granules et en un sous-produit qui peut être éliminé. Si le composé métallique initial est un solide, la dimension des granules du métal résultant dépend fortement de la morphologie du composé de départ. Quand le sous-produit de la réduction est gazeux, son élimination s'effectue directement par le gaz porteur ou à l'aide

d'une installation à vide. La réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène (à 350°C) en cuivre métallique et vapeur d'eau en est un exemple. Le sous-produit peut être aussi un solide ou un liquide qui se solidifie au cours du refroidissement depuis la température de réduction, comme dans le cas de la réduction du tétrachlorure de titane par le magnésium à 900°C ; le chlorure de magnésium fondu se solidifie entre les particules de titane et peut être soit dissous, à l'aide d'une solution d'acide dilué, soit fondu et distillé sous vide.

Une autre méthode chimique utilisée est l'électrolyse d'une solution liquide d'un sel du métal désiré. Ce procédé est similaire à l'électrodéposition, mais les conditions de courant et de température sont ajustées de façon à produire un dépôt métallique qui puisse être gratté ou broyé (ou les deux à la fois) pour obtenir la poudre : les poudres de nickel, de cuivre et de fer sont souvent obtenues par ce procédé. Les poudres de titane, de zirconium et d'uranium sont préparées par électrolyse ignée des chlorures fondus.

Une autre méthode également très employée est la décomposition des complexes carbonylés de métaux comme le fer et le nickel. Pour obtenir des poudres de fer par ce procédé, on réduit tout d'abord l'oxyde à basse température ; le fer réduit est ensuite traité par le monoxyde de carbone sous une pression de 4 à 15 MPa entre 100 et 200°C. Le fer-carbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ obtenu est condensé par refroidissement, puis dissocié thermiquement. En jouant sur les conditions de la dissociation, on peut régler la finesse de la poudre.

1.3- Morphologie des particules.

La forme des particules est normalement observée par microscopie. Selon la taille des particules (micronique, submicronique, nanométrique, etc.) on utilise un microscope plus ou moins puissant; les plus utilisés sont le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique à transmission (MET). Actuellement, avec la microtomographie aux rayons X, il est possible de déterminer la morphologie d'une particule (de quelques microns) plus précisément et avec une information tridimensionnelle. Néanmoins la résolution spatiale du TEM est la meilleure pour des particules de taille nanométriques. Les particules en forme sphérique sont plus souhaitables pour la mise en forme et le frittage. On peut observer les différentes micrographies de particules (fig. I-1). Les particules de cuivre et d'Astroloy (superalliage

à base de Nickel) sont sphériques. Les particules de fer ont des formes irrégulières et des porosités internes et celles de Nickel ont une surface granulaire.

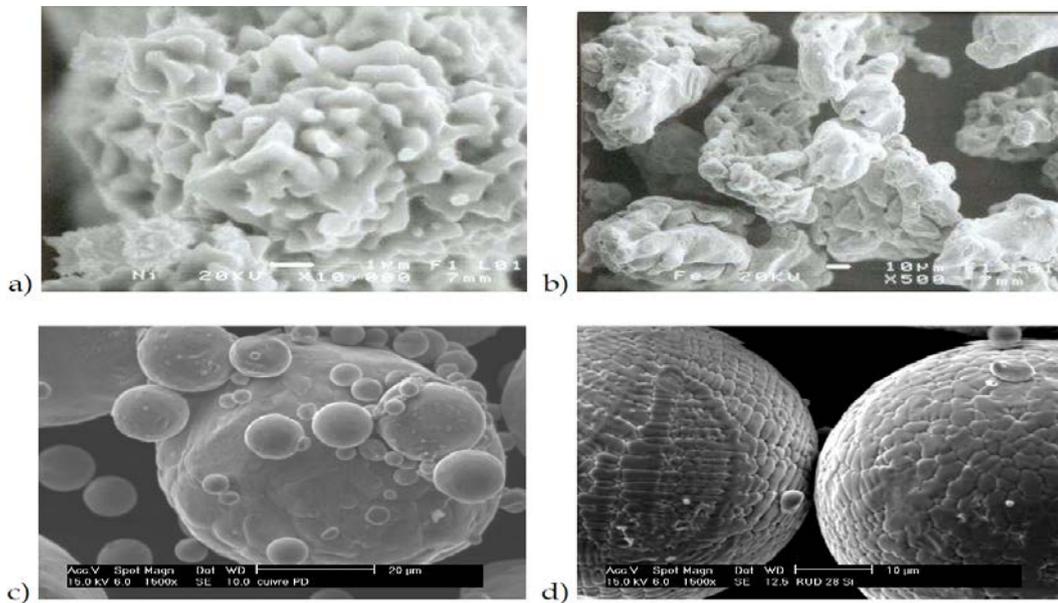


Figure I-1. Photos obtenues par Microscopie Electronique à Balayage de différentes poudres, a) Ni, b) Fe, c) Cu et d) Astroloy [6].

I.4- Caractéristiques des poudres.

La nature granulaire d'un matériau pulvérulent est caractérisée par un certain nombre de paramètres physiques : la masse totale (m), le volume total de la poudre (V), le volume de la partie solide (V_s), le volume des vides (V_v), la masse volumique de la matière dense ($\rho_d = m/V_s$), la densité relative rapportée à la masse volumique du matériau dense, etc. Ces paramètres qualifient essentiellement l'état du matériau au regard de la porosité au cours des phases caractéristiques des procédés de mise en forme.

D'autres paramètres doivent être également considérés pour distinguer avec précision les nuances variées des poudres industrielles. En effet, la caractérisation mécanique de dureté conduit à définir deux grandes classes de matériaux pour les poudres :

- Les matériaux ductiles qui sont des matériaux « mous » et qui peuvent être déformés plastiquement sans se rompre (par exemple fer, cuivre, plomb . . .).
- Les matériaux fragiles qui sont des matériaux durs et qui peuvent se briser sans déformation plastique appréciable. On distingue dans cette classe les carbures et les céramiques.

La caractérisation des poudres repose aussi sur l'analyse de la morphologie des grains ;

1.4.1- Distribution de la taille des particules.

La taille de particules est une caractéristique très importante qui dictera le comportement au frittage et les propriétés finales de la pièce ; par exemple les particules plus petites, de plus grande surface spécifique, produisent une force motrice de frittage plus élevée et donc les temps et températures de frittage nécessaires pour arriver à une densification complète sont plus faibles. La distribution de taille de particules est mesurée par différents méthodes, la plus utilisée étant le tamisage, réservé cependant aux tailles supérieures à 40 μm . Il existe d'autres méthodes, plus sophistiquées, basée par exemple sur la sédimentation ou la diffraction laser. La microscopie est aussi utilisée pour déterminer la taille des particules mais le problème de cette technique est la représentativité de l'échantillon analysé. La méthode par adsorption de gaz (BET) est souvent utilisée pour calculer la taille moyenne des poudres céramiques de l'ordre de quelques microns ou inférieure.

1.4.2- Densité.

Cette propriété nous donne une information sur la porosité interne de la poudre, à ne pas confondre avec celle du compact. La densité de la poudre est calculée par pycnomètre, en utilisant un liquide ou un gaz inerte. La méthode de Beckman consiste à faire passer du gaz à travers d'une masse de poudre pesée et versée dans un pycnomètre de volume connu. On mesure le volume du gaz nécessaire pour remplir le pycnomètre et par différence de volume (volume du pycnomètre, des poudres et du gaz) on obtient la densité avec une très bonne précision (environ 0,01).

1.4.3- Surface spécifique de la poudre.

La surface spécifique de la poudre (aire de la surface des particules par unité de masse de poudre) est une propriété très importante. Cette caractéristique a une grande influence sur l'énergie de surface d'un compact, qui détermine en grande partie son comportement durant le frittage. La surface spécifique est le plus souvent mesurée par la méthode d'adsorption de gaz sur la surface de la poudre. La méthode dite BET est la plus utilisée.

1.4.4- Coulabilité.

Dans l'industrie de la métallurgie des poudres il faut remplir la matrice le plus rapidement possible, ce qui nécessite une poudre qui s'écoule facilement. On parle de « coulabilité ». Cette propriété est mesurée par le temps d'écoulement d'une quantité de

poudre donnée dans un entonnoir standard. Le temps d'écoulement décroît quand le rayon (r) du trou en bas de l'entonnoir augmente, suivant l'équation : $t = 1/r^n$;

n : étant de l'ordre de 2,5 pour la plupart des poudres métalliques. La coulabilité est réduite quand la taille des particules diminue.

1.5- Procédés de mise en forme des poudres.

Dans un premier temps pour obtenir une pièce de qualité, la poudre doit être sélectionnée en tenant compte de la distribution de taille et de la forme des grains qui sont des paramètres intrinsèques à la technique d'obtention de la poudre. Puis des nuances variées de poudres, et éventuellement des liants ou des lubrifiants, sont mixés en différentes proportions dans un mélangeur pour obtenir la composition chimique souhaitée.

La première étape consiste à mélanger les poudres métalliques de base aux liants et aux lubrifiants servant principalement à réduire de façon considérable l'usure des outils de pressage. La deuxième étape consiste à comprimer la poudre dans un outillage formé d'un ensemble matrice-poinçons. On utilise pour le compactage des presses mécaniques ou hydrauliques dont la capacité varie habituellement de 100 à 5000 KN. La cadence des presses varie de 20 cycles/min pour des presses de moins de 30 tonnes à 4 cycles/min pour des presses de plus de 500 tonnes.

La cadence de production des presses hydrauliques est plus faible que celle des presses mécaniques (elle varie environ du quart à la moitié) [7]. Le produit résultant du compactage s'appelle « un comprimé à vert ». En général, on cherche, lors du compactage, à consolider la poudre en lui donnant la forme désirée, à augmenter la masse volumique et à déformer plastiquement les particules afin d'obtenir une recristallisation lors de la troisième étape, nommée frittage. Les principales étapes de fabrication d'une pièce par le procédé métallurgie des poudres sont illustrées dans la figure I-2.

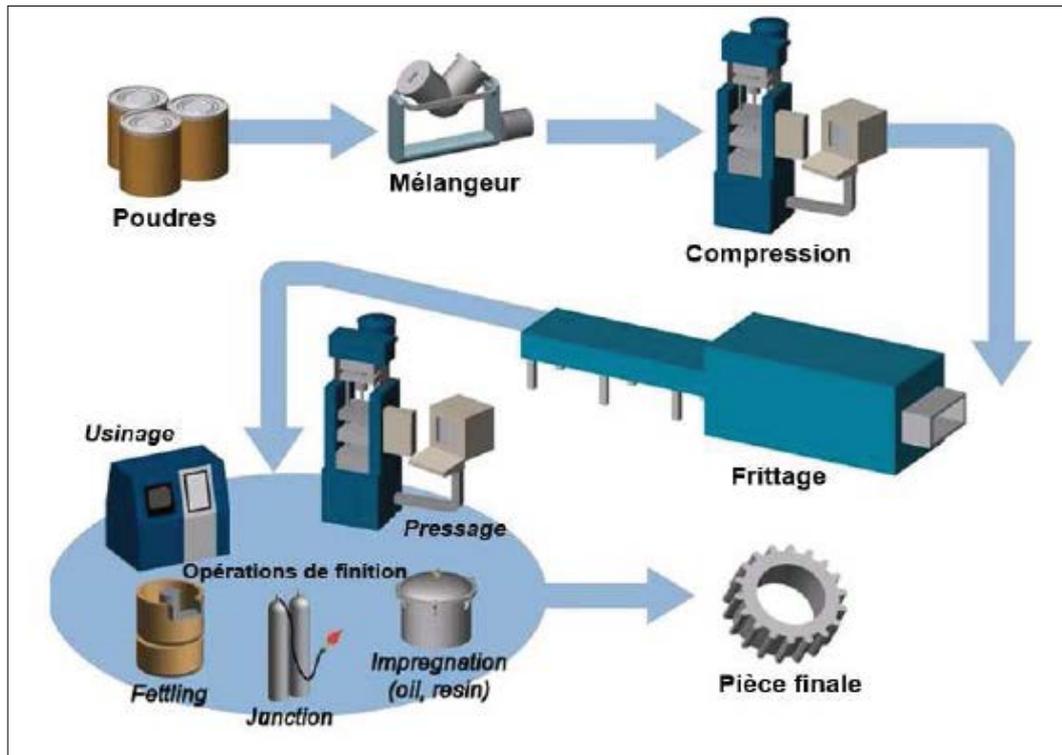


Figure I-2. Les principales étapes de la métallurgie des poudres [7-9].

I.5.1- Compression uni-axiale.

La phase de compression vise deux buts qui sont la densification par rapprochement et déformation des grains solides à l'aide d'une pression externe et l'obtention de comprimés ayant la forme et les dimensions désirées. La méthode de compression la plus utilisée est uni-axiale à froid. Le cycle de compaction est décrit par la figure I-3.

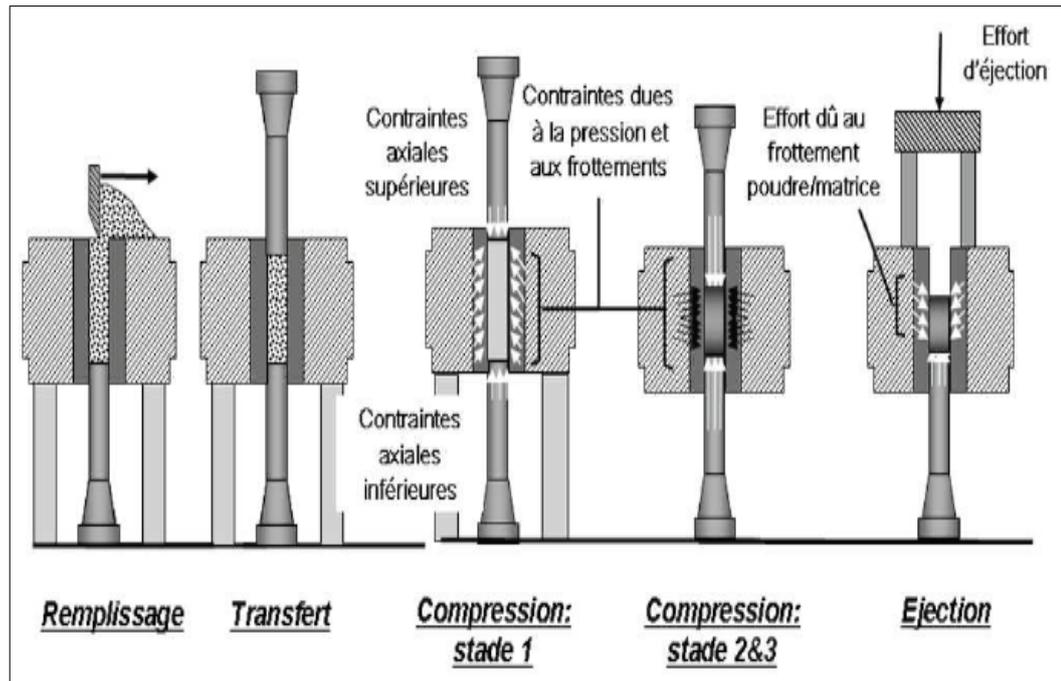


Figure I-3. Différentes étapes de pressage uni-axial d'obtention du comprimé [10].

Le pressage d'une pièce peut être considéré comme un cycle de densification. Il comporte trois étapes principales : le remplissage, le réarrangement et la déformation (fig. I-3).

Pendant la phase de compression, la poudre se densifie sous l'action de trois phénomènes qui permettent de scinder la phase de compression en trois stades ordonnés: [10].

- 1- Le réarrangement des grains se traduit par des déplacements de particules accompagnés d'éventuelles fracturations ou fragmentations.
- 2- La déformation locale des grains se traduit par un écrasement en surface des grains suite à l'augmentation de la compacité. Cette déformation locale des grains est visible sur les zones de contact et entraîne l'apparition de surfaces planes sur les grains.
- 3- La déformation plastique de grande amplitude de chaque grain qui intervient pour les hautes compacités atteintes par les poudres métalliques ductiles.

1.5.2- Compression isostatique à froid.

Le principe de ce procédé, consiste à immerger un conteneur souple rempli de poudre dans un liquide, habituellement de l'eau, qui est comprimé à une haute pression. La poudre ainsi compactée par une pression uniforme dans toutes les directions. Ce qui nous amène à une bonne uniformité de la densité. Le compactage à froid est toujours suivi

d'un frittage afin de le consolider. Ce procédé se distingue par sa capacité à produire des pièces très élancées telles que les barres [11].

1.5.3- Compression isostatique à chaud.

Ce procédé combine des sollicitations mécaniques et thermiques, le principe consiste à exercer une pression élevée, isotrope sur une poudre contenue dans une matrice déformable à une température proche de la température de fusion de la poudre. La conjugaison de la sollicitation mécanique et de l'apport thermique permet d'effectuer une soudure des grains sous pression. Les pièces obtenues par ce procédé ont des propriétés physiques et mécaniques isotropes avec une porosité minimale, en particulier pour les pièces massives.

1.6- Processus de compression à froid des poudres.

Le premier stade est le remplissage de la matrice. Au début du pressage, la densité de la poudre est environ égale à la densité apparente [12]. En considérant la vibration induite par la presse, la masse volumique maximale atteinte à ce stade est la masse volumique tassée (Tap Density). On remarque qu'il existe de grands vides entre les particules.

Lors de l'application de la pression, les particules tendent à se déplacer vers les vides, elles se réarrangent. Ce réarrangement représente le deuxième stade du cycle de compression. Il en résulte une augmentation de la masse volumique du comprimé. C'est lors de cette étape que la friction entre les particules influence la masse volumique admissible. Ensuite, au dernier stade, avec la pression qui augmente encore plus, les particules sont déformées : c'est la densification. Les pores les plus gros disparaissent en premier. Aussi, plus la pression augmente, plus le volume de particules subissant une déformation plastique à son tour augmente. En premier, à faible pression, l'écoulement plastique est surtout localisé à la surface des particules. Par contre, à forte pression, l'écoulement plastique homogène se propage de la surface vers les particules entières. Ceci provoque un écrouissage des particules au complet. Ainsi, les particules se déforment et prennent l'allure de polygones pour augmenter leur nombre de proches voisins et augmenter la masse volumique du comprimé. La forme finale observée pour des poudres sphériques est un polygone de type tétra décagone. Il est à noter que ces phénomènes de déformation concernent les particules ductiles. Dans le cas des particules fragiles, la densification se produit par fragmentation. Après la compression, la pièce est

éjectée de la matrice. Habituellement, le poinçon du bas remonte et applique une force au comprimé (force d'éjection) jusqu'à ce que la pièce sorte. La pression exercée par le comprimé sur les parois de la matrice est considérable puisqu'il a emmagasiné de l'énergie élastique lors de la compression. La friction entre les parois de la matrice et la pièce est alors très importante. Le phénomène engendre parfois aussi la formation de fissures de passage appelées green cracks. Aussi, plus la force de pressage est élevée, plus la force d'éjection nécessaire à la sortie du comprimé sera grande. La figure I-4 illustre les différentes étapes de pressage de la poudre [12].

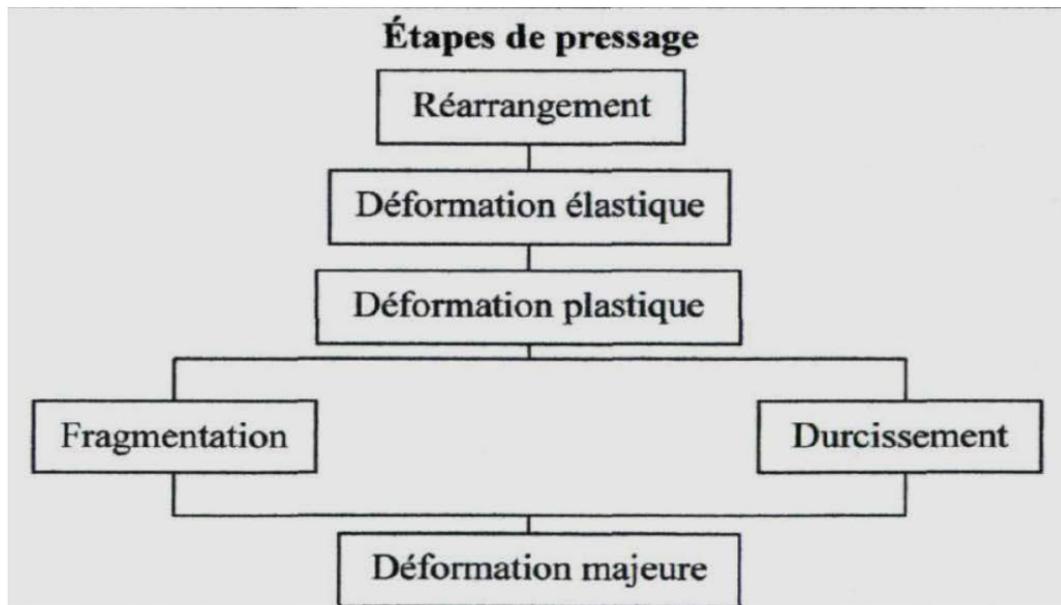


Figure I-4. Différentes étapes de pressage de la poudre [12].

La minimisation de l'usure engendrée par le frottement entre le comprimé et la matrice, nécessite la lubrification des parois de la matrice. La lubrification des parois de la matrice est préférable en théorie. Par contre, elle est difficilement réalisable lors du pressage automatique en continu. Ainsi, l'addition de lubrifiant au mélange de poudre est utilisée en industrie. Notons que la force d'éjection est inversement proportionnelle à la quantité de lubrifiant ajouté. Aussi, en présence de lubrifiant, la quantité de défauts de pressage diminue considérablement.

1.7- Propriétés et caractérisation du comprimé à vert.

La qualité et les propriétés mécaniques du comprimé après la phase de compression déterminent directement la qualité du composant final après frittage. Il est donc important d'éviter l'apparition de défauts, tels que les microfissures, dans le comprimé car on ne

peut pas les remédier lors de la phase de frittage. Ces défauts dégradent les propriétés mécaniques du composant final.

La caractérisation du comprimé à vert passe par la connaissance de son comportement élastique et plastique pour prédire et éviter les défauts qui peuvent apparaître pendant la phase de compression ou d'éjection. Au cours de la phase de compression de la poudre, le coefficient de frottement présent entre les parois des outillages et les grains génèrent un gradient de compacité et de contraintes qui peuvent affaiblir certaines zones de la pièce. Quand le comprimé est éjecté, des fissures peuvent également se développer à cause de concentrations de contraintes locales mal maîtrisées ou du rebond élastique.

La relaxation de la force appliquée entre la phase de compression et d'éjection est non-élastique dans le cas des céramiques et approximativement élastique pour une variété des poudres métalliques [13]. Pendant l'éjection, le rebond élastique change la géométrie de celle-ci en augmentant son gabarit par rapport aux dimensions du volume allouée à la poudre en fin de course de compression de 2 à 3% pour une poudre de fer. Dans beaucoup de cas, pour compenser l'effet géométrique sur la pièce de ce rebond élastique, les industriels prévoient une compression plus dense de la pièce à vert [14].

1.8- Propriétés mécaniques du compact fritté.

Les propriétés mécaniques statiques des pièces d'aciers frittées dépendent principalement de deux paramètres : la porosité (densité) et la microstructure.

1.8.1- Effet de la porosité.

L'existence des porosités dans les aciers frittés diminue la section effective supportant la charge et entraîne une concentration de contraintes [15]. En outre, les inclusions et/ou autres défauts associés aux frontières des particules après frittage diminuent aussi la résistance. La fissuration d'une éprouvette sous chargement de la traction uni axiale et la distribution de la contrainte durant le parcours de fissuration sont montrés schématiquement dans la figure I-5 [16]. En réalité, la résistance de l'acier dépend principalement de la taille des ponts de frittage pour des faibles densités, cependant, elle dépend plus de la structure des pores (taille, distribution, morphologie) pour les densités élevées [17-18].

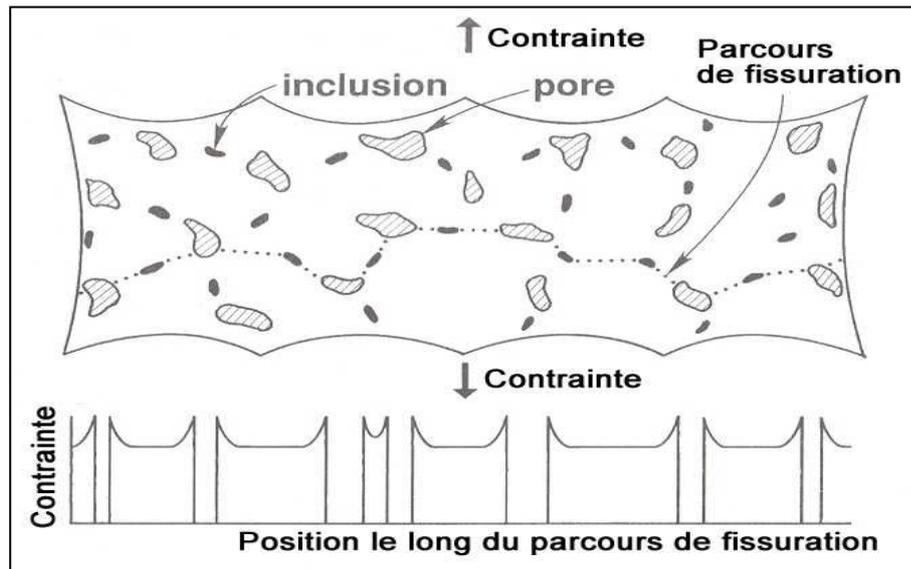


Figure I-5. Schématisation de la contrainte et du parcours de fissuration dans un spécimen élaboré par métallurgie des poudres sous un chargement uni-axiale [16].

L'influence de la porosité sur l'état de contrainte sera par la suite discutée. Des relations empiriques décrivant l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques seront aussi décrites. Finalement, l'effet de la taille des pores et de la modification de la porosité sur les propriétés mécaniques sera présenté. Deux types de porosités présentes dans les aciers frittés, la porosité ouverte et la porosité fermée (fig. I-6).

L'interconnexion des pores engendre une augmentation de la localisation de la déformation plastique dans les ponts de frittage, rendant la porosité ouverte plus dommageable que la porosité fermée, qui elle mène à une déformation plus homogène [19].

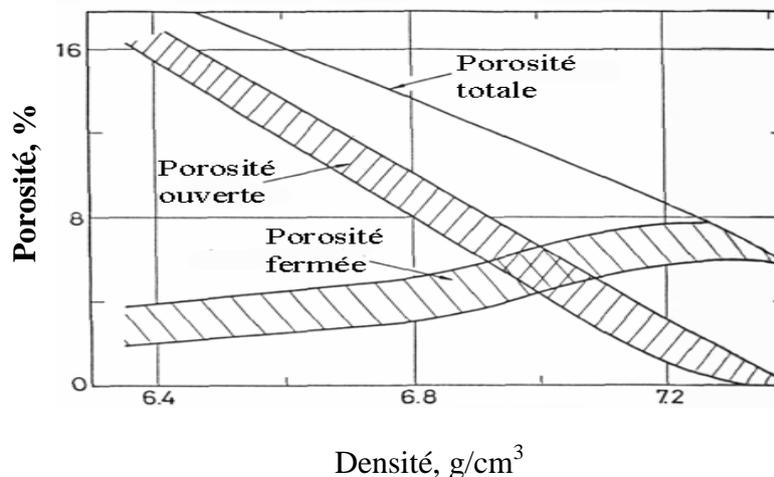


Figure I-6. Types de porosité d'un acier fritté en fonction de la densité [19].

La porosité est déduite à partir de la densité de la pièce, selon l'équation suivante :

$$P = 1 - \rho/\rho_0 \quad (I-1)$$

Où ρ_0 est la densité théorique de l'alliage. La fraction volumique peut aussi être obtenue par analyse d'images sur un échantillon métallographique poli. Dans ce cas, une préparation adéquate d'échantillons et une bonne résolution sont essentielles à l'obtention de résultats fiables [20]. En effet, comme le polissage peut affecter la porosité, la fraction volumique mesurée par analyse d'images est souvent comparée à celle obtenue à partir de la densité afin de s'assurer que la porosité observée soit représentative.

L'analyse de distribution de la taille des pores permet une description beaucoup plus complète et représentative de la porosité. La distance entre les pores et le facteur d'agglomération des pores sont moins couramment utilisés. Ces paramètres sont principalement employés lors de l'analyse des propriétés dynamiques, principalement la fatigue, qui est plus fortement influencées par la localisation de la déformation [18].

1.8.2- Effet de la microstructure.

Les propriétés mécaniques des aciers frittés sont fortement influencées par la composition de l'acier et par les traitements thermiques. Dans les conditions standards de frittage des aciers élaborés par métallurgie des poudres (1120°C pendant 30 minutes), la diffusion, qui se fait généralement à l'état solide, ne permet pas une homogénéisation complète des éléments d'alliages ajoutés dans le mélange. Ainsi, les études qui se sont penchées sur l'impact d'une température plus élevée de frittage sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques seront présentées.

Les aciers utilisés dans les applications de haute performance se distinguent par une microstructure très complexe. En effet, la composition et les traitements thermiques de ces alliages entraînent une microstructure pouvant inclure pratiquement tous les constituants microstructuraux que l'on retrouve chez les aciers et ce dans une même pièce. L'influence sur les mécanismes de fissuration des différents constituants microstructuraux ainsi que les interactions entre eux et avec la porosité doivent donc être comprises et seront discutées.

La présence d'inclusions non-métalliques dans la microstructure des aciers frittés est fréquente et dans certains cas intentionnels. Afin d'améliorer l'usinabilité des aciers poreux, différents additifs non-métalliques peuvent être alliés à même la poudre de base

(pré-allié) ou ajoutés aux mélanges de poudres. La présence d'inclusions non-métalliques dans la microstructure et leur impact sur les propriétés sera finalement décrite.

1.8.3- Influence des éléments d'alliage.

La présence d'éléments d'alliage dans les poudres d'acier alliées permet d'améliorer sa trempabilité et les propriétés mécaniques des pièces frittées. Cependant, ces éléments d'alliage pré-alliés augmentent la dureté de la ferrite constituant ces poudres et diminuent leur compressibilité (fig. I-7). Certains éléments ajoutés sous forme de poudre dans les mélanges sont moins nuisibles à la compressibilité que lorsqu'ils sont pré-alliés dans la poudre. Ainsi, plusieurs additifs sont ajoutés sous forme de poudre dans les mélanges (exemple : Carbone, Nickel, Molybdène, Manganèse, etc.). Cependant, la diffusion à l'état solide de ces éléments d'alliage dans la poudre d'acier est relativement lente. Une des astuces pour accroître la vitesse de diffusion est l'utilisation d'additifs qui promeuvent la formation d'une phase liquide. La température de frittage typique des aciers étant de 1120°C, le cuivre dont la température de fusion est de 1083°C, est un des additifs couramment utilisés dans les mélanges de poudres d'acier. Le cuivre permet d'améliorer le frittage des pièces d'acier, notamment en permettant d'accroître le diamètre des ponts entre les particules de poudres d'acier et en arrondissant les pores. Par ces deux mécanismes, l'ajout de cuivre permet d'améliorer les propriétés mécaniques des pièces frittées. Il existe d'autres additifs qui, lorsqu'on les ajoute aux poudres d'acier, promeuvent la création d'une phase liquide. Le MoS₂ et le phosphore sont deux additifs qui permettent la formation d'une phase liquide à des températures inférieures à 1000°C.

Le nickel améliore la résistance des aciers et favorise la formation de régions molles d'austénite riche en nickel même s'il est ajouté en faible quantité ($\leq 2\%Ni$) [21-24]. Le molybdène est par contre pré-allié étant donné sa très faible vitesse de diffusion et surtout parce qu'il n'affecte que très peu la compressibilité de la poudre de base. Ainsi, la trempabilité de l'acier s'améliore par la présence de ces éléments à différents degrés favorisant la formation de constituants microstructuraux durs lors d'un refroidissement accéléré [25] et [22, 26].

1.8.3.1-Effet du Carbone.

L'ajout du graphite à la poudre de base est pour but d'obtenir la teneur en carbone désirée après la phase de frittage. Généralement dans la poudre de base ne

contient pas de carbone car il se retrouverait en solution solide interstitielle augmentant la dureté et la résistance et par le fait même nuisant fortement à la compressibilité. L'effet des éléments d'alliage pré-alliés sur la compressibilité est présenté sur la figure I-7 [27]. Il est facile de comprendre que pour des concentrations au-dessus de 0,2% C, l'effet de cet élément d'alliage sur la compressibilité serait désastreux. C'est pourquoi, la teneur en carbone typique de la poudre de base est inférieure à 0,05%.

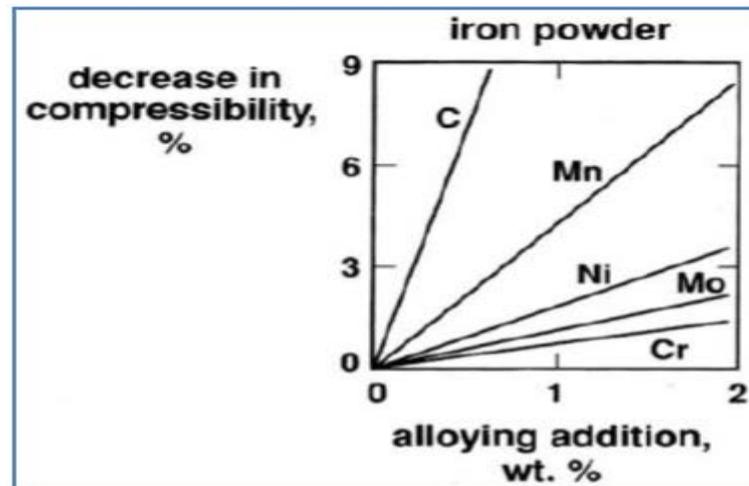


Figure I-7. Effets des éléments d'alliage pré-alliés sur la compressibilité de poudres d'acier [27].

Le carbone se diffuse complètement dans la poudre de base durant le frittage, permettant d'atteindre une teneur en carbone homogène à travers la pièce [28]. Ainsi, l'effet du carbone sur les aciers en métallurgie des poudres sera considéré essentiellement le même que pour les aciers corroyés. La figure I-8 montre l'influence de la composition en carbone sur la résistance à la traction des aciers corroyés pour des teneurs que l'on retrouve généralement en métallurgie des poudres, soit entre 0,1 et 0,9 %C. Une composition en carbone plus élevée pour les aciers augmente de façon linéaire la résistance à la traction en augmentant la présence de perlite au détriment de la ferrite.

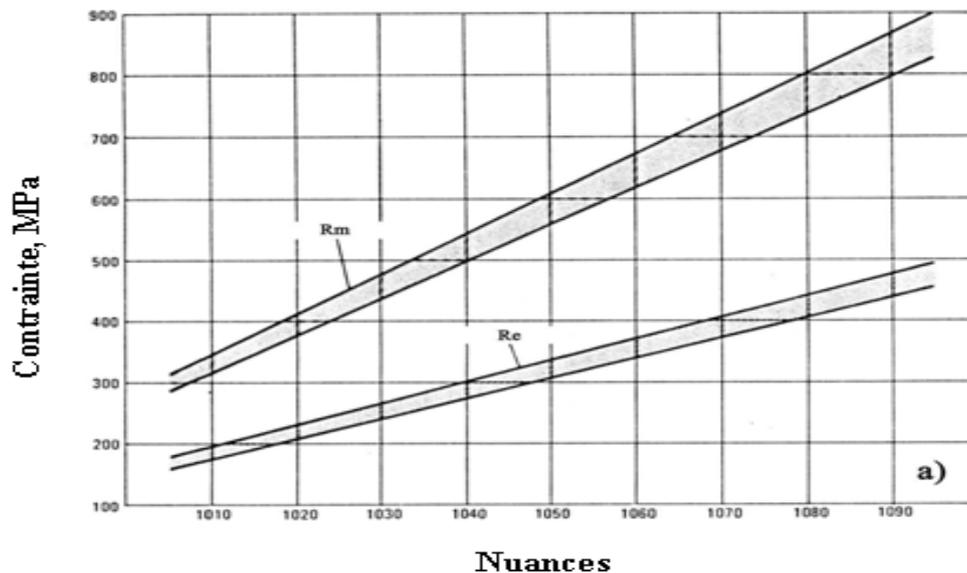


Figure I-8. Influence du taux de carbone sur les propriétés en traction des aciers corroyés [29].

L'influence de la teneur en carbone pour un acier qui composé de Fe-0,5Mo-1,5Cu-1,75Ni à deux densités a été étudiée [30]. Les données, résistance à la traction et la dureté apparente pour deux aciers à différente teneur en carbone sont illustrées dans le tableau I-1. La microstructure est décrite en ordre décroissant des constituants microstructuraux. L'augmentation du taux de carbone, qui occasionne le passage d'une microstructure ayant une matrice ferritique contenant de la perlite à une microstructure à matrice perlitique avec de la ferrite, entraîne une augmentation de 20% de la résistance à la traction. D'un autre côté, la figure I-8 montre que l'augmentation du taux de carbone de 0,2 à 0,5% entraîne une augmentation de 50% de R_m pour les aciers corroyés. Ceci indique que la présence de porosité diminue l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques des aciers de la métallurgie des poudres.

Tableau I-1. Influence de la teneur en carbone sur la résistance à la traction d'un acier Fe-0,5Mo-1,5Cu-1,75Ni [30].

Alliage	Microstructure	R_m (MPa)		Dureté apparente (HV)	
		ρ (g/cm ³)			
		6,7	7,0	6,7	7,0
Fe-0,5Mo-1,5Cu-1,75Ni-0,2C	Ferrite + Perlite	400	475	110	135
Fe-0,5Mo-1,5Cu-1,75Ni-0,5C	Perlite + Ferrite	495	560	175	195

I.8.3.2-Effet du Cuivre.

On ajoute du cuivre dans la poudre de base pour améliorer certaines propriétés telles que, la résistance à la traction, la dureté apparente et la résistance à l'usure. Il possède un point de fusion de 1082°C, formant une phase liquide durant un frittage standard (1120°C). Lors de la diffusion de la phase liquide à travers la poudre de base, le cuivre laisse derrière lui des pores à l'emplacement des particules initiales. La taille des particules de cuivre est typiquement de 50µm ce qui est considérablement plus grossier que les particules de nickel (8µm). La différence de taille des particules ainsi que la formation d'une phase liquide mènent à des structures de pores différentes pour les aciers au cuivre comparativement aux aciers au nickel.

Pour les aciers au cuivre ayant une composition de 2% Cu, tout le cuivre se retrouve généralement en solution solide. Pour des teneurs supérieures, le cuivre précipitera à partir de la solution solide [16]. La figure I-9 illustre la résistance en flexion pour les aciers au cuivre en fonction de la concentration en cuivre et en carbone. La résistance maximale est atteinte pour une composition de 5%Cu et de 1%C.

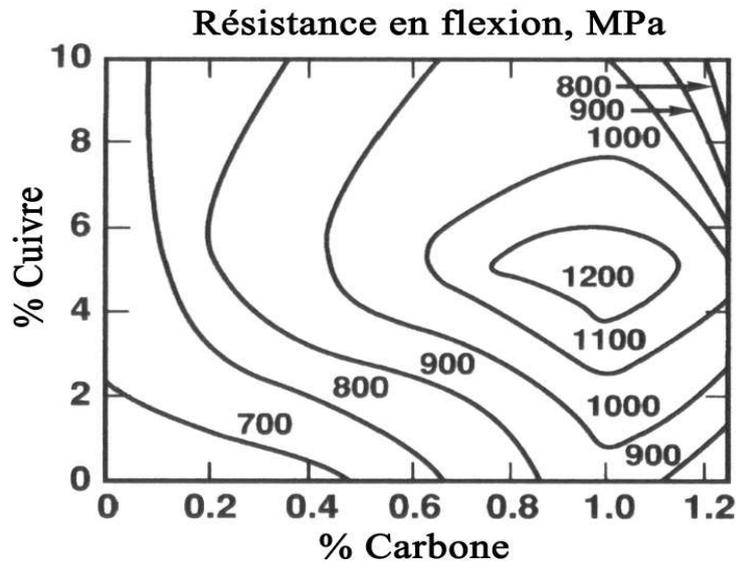


Figure I-9. Résistance en flexion en fonction de la concentration en cuivre et en carbone [16].

I.8.3.3-Effet du Molybdène.

Le molybdène est parmi les rares éléments d'alliages pré-allié au lieu d'être ajouté. En effet, il n'a que peu d'impact sur la compressibilité lorsqu'il est pré-allié (fig. I-10). De plus, la faible vitesse de diffusion du molybdène dans l'austénite n'entraînerait qu'une diffusion partielle de cet élément durant un frittage standard [27]. Il est aussi reconnu comme élément d'alliage utile en métallurgie des poudres parce qu'il améliore la trempabilité même à des concentrations modestes. La figure I-10 présente l'effet de la concentration de différents éléments d'alliages sur le facteur de trempabilité. La synergie qui existe entre le molybdène et le nickel est intéressante.

En présence de concentration de nickel supérieure à 0,75% le molybdène présente un facteur de trempabilité supérieur d'à peu près 25% comparativement à son utilisation sans nickel. Cette synergie unique entre ces deux éléments est abondamment exploitée en métallurgie des poudres pour les nuances d'aciers alliés et surtout les aciers autotrepants. Bien qu'il y ait déjà existé des alliages contenant des concentrations en molybdène supérieures à 1,5%, la tendance récente de l'industrie est plutôt de maintenir les concentrations en molybdène inférieures à 1,0%, principalement à cause de la grande volatilité du prix du molybdène ces dernières années [27] et [31].

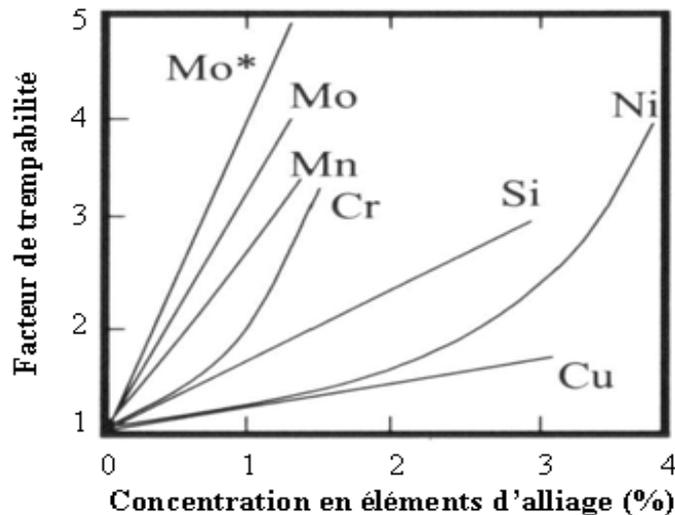


Figure I-10. Effet de la concentration des différents éléments d'alliage sur la trempabilité [27].

1.8.3.4-Effet du Nickel.

Dans les conditions de fabrication des pièces de hautes performances (haute densité, haute dureté et frittage à haute température), l'influence du taux de nickel ajouté a été étudiée [24]. Les alliages étudiés sont de série Fe-XNi - 0,85Mo - 0,4C où X vaut 2, 4 et 6%pds. Les éprouvettes ont subi à un procédé qui s'appelle DPDF (Double Pressage/Double Frittage) pour améliorer la densité. Les éprouvettes ont été pressées initialement à 550 MPa et pré-frittées à 750°C pendant 30 minutes. Elles ont été pressées une seconde fois à 825 MPa puis frittées à haute température, 1280°C pendant une heure afin d'arriver à une densité maximale de 7,5 g/cm³.

L'ajout de nickel engendre des effets multiples et contradictoires sur la présence de la porosité : d'une part il nuit à la compressibilité (même s'il est ajouté et non pré-allié) diminuant ainsi la densité à vert. D'autre part, il augmente la densification lors du frittage. L'alliage ayant une concentration intermédiaire en nickel (4%), représente le meilleur compromis, ayant le taux de porosité plus faible $\approx 3.24\%$.

1.8.4-Effet de la température de frittage.

L'augmentation de la température de frittage influe sur les propriétés mécaniques de l'acier [20, 32]. Le frittage à haute température est utilisé pour modifier la structure (taille et morphologie) des pores [33], ainsi afin d'homogénéiser la composition chimique de l'acier Fe-4Ni-1,5Cu-0,5Mo-0,5C [20, 32]. Le tableau I-2 présente les résultats de deux travaux sur l'influence de la température de frittage sur les propriétés mécaniques.

Tableau I-2. Influence de la température de frittage sur les propriétés mécaniques d'un acier Fe-4Ni-1,5Cu-0,5Mo-0,5C, d'après [20] et [32].

Température de frittage (°C)	Densité (g/cm ³)	R _m (MPa)
1120	7.0	380
1280	7.0	435
1120	6.85	530
1250	6.9	626

Premièrement, dans les deux études, l'augmentation des propriétés mécaniques associée à une température de frittage plus élevée est expliquée par une diffusion plus complète du nickel. Deuxièmement, la différence de niveaux de propriétés des deux études provient du taux de refroidissement plus rapide (1°C/s) [32]. Cette différence est importante et explique pourquoi les deux études arrivent à des conclusions différentes sur l'influence de la diffusion plus complète du nickel.

L'augmentation de 14% de R_m est expliquée par une augmentation du durcissement par solution solide associé au nickel et d'une diminution de la présence des régions molles austénitiques. D'un autre côté, la diffusion plus complète du nickel augmente la trempabilité de l'alliage et favorise la formation des phases dures (bainite et même martensite) au détriment de la perlite [32] (fig. I-11).

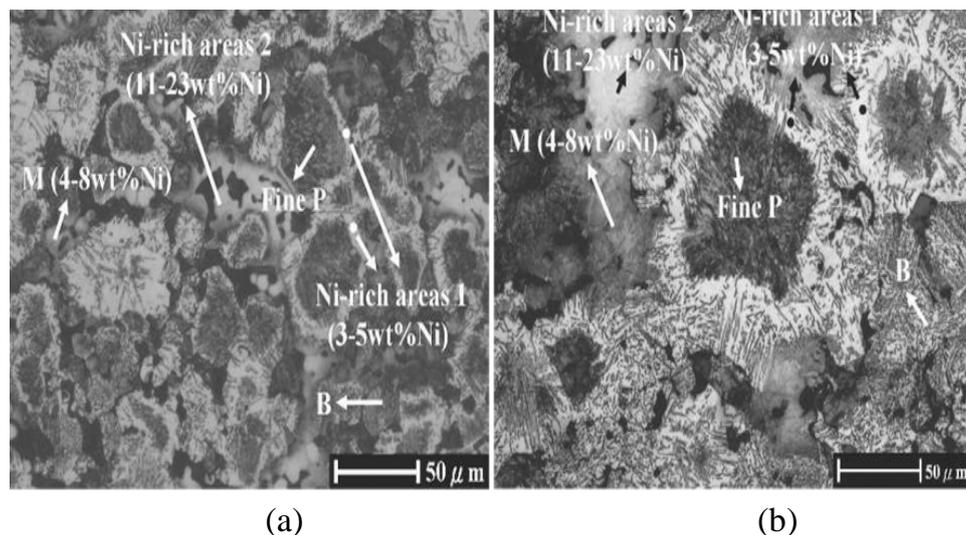


Figure I-11. Microstructure de l'alliage fritté Fe-4Ni-1,5Cu-0,5Mo-0,5C (a) 1120°C et (b) 1280°C [32].

1.9- Comportement à l'usure des aciers frittés.

La tribologie est la science qui a pour objet les différents phénomènes présents lorsque deux surfaces sont en mouvement relatif. Ces phénomènes sont décrits sous trois principales formes : le frottement, l'usure et la lubrification. Le frottement est le phénomène qui s'oppose au mouvement relatif de deux surfaces alors que l'usure décrit la perte de matière. La lubrification consiste à séparer les deux corps en contact par un troisième corps qui peut être liquide ou solide. Il est important de noter que le frottement et l'usure ne sont pas nécessairement conjoints. En effet, il est possible d'avoir un système à frottements élevés mais usure faible. Un des exemples les plus courants est constitué par les systèmes de freinage. A l'inverse, il est également possible de créer des systèmes à frottements faibles mais usure élevée, notamment dans l'usinage (polissage, outils d'écriture,...).

Donc, la tribologie est une science pluridisciplinaire requérant de bonnes connaissances générales des propriétés physico-chimiques, de la mécanique et des sciences des matériaux en général. Elle apparaît dans de nombreux domaines industriels car elle intervient dans la conservation de l'énergie, la fiabilité des systèmes ou même la productivité [34].

1.9.1- Frottement et surfaces.

1.9.1.1- Force de frottement.

Les frottements de l'acier résultent de la combinaison de trois types de mouvement entre deux surfaces : le glissement, le roulement et le pivotement. Les études sont porteront essentiellement sur les frottements en glissement. Le déplacement d'un objet, soumis à une force normale F_N , par glissement sur une surface nécessite l'application d'une force de déplacement assez importante pour vaincre la force de frottement F_F (dite tangentielle). Il existe ainsi une force tangentielle seuil F_s nécessaire à la mise en glissement du solide et une force tangentielle $F_{D_{dyn}}$ nécessaire pour maintenir le glissement.

1.9.1.2- Coefficient de frottement.

Le frottement est généralement quantifié par un coefficient (μ) dit coefficient de frottement, définit par la relation $F = \mu L$, où F est la force de frottement et L la charge de compression supportée par deux corps en contact glissant. Bien que cette loi

d'Amontons-Coulomb soit connue depuis plusieurs siècles, il est toujours très difficile aujourd'hui de prédire quelle sera la valeur de (μ) dans chaque situation. Cette difficulté est due à la fois à la complexité des phénomènes qui contribuent à la dissipation d'énergie ainsi qu'au fait qu'ils se produisent dans une structure géométrique rendue complexe par la rugosité intrinsèque des surfaces. Le coefficient de frottement dynamique est mesuré par les tests tribologiques bille/plan (fig. I-12).

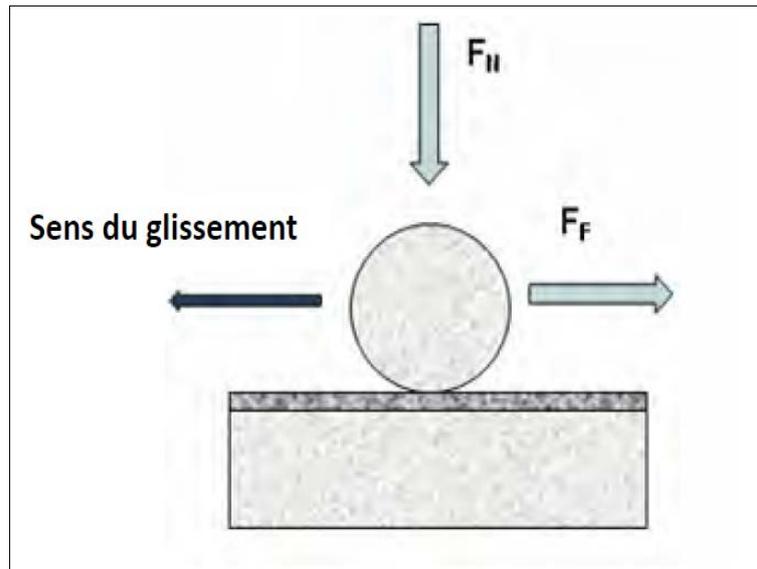


Figure I-12. Représentation schématique d'un test tribologique bille/surface plane.

Deux coefficients de frottement peuvent ainsi être définis :

$$\mu = \frac{F_S}{F_N} \text{ et } \mu_{\text{Dyn}} = \frac{F_{\text{Dyn}}}{F_N} \quad (\text{I-2})$$

Le rapport μ_S est appelé coefficient de frottement statique et le rapport μ_{Dyn} coefficient de frottement dynamique [34]. Le coefficient de frottement est en général indépendant de la charge de compression [35].

1.9.1.3- Surface de contact tribologique.

Le frottement entre deux surfaces dépend de nombreux paramètres, intrinsèques ou extrinsèques, évoqués ci-dessous. D'une part, il y a les propriétés (mécaniques, physico-chimiques et topographiques) des matériaux en contact qui vont influencer le frottement.

Les propriétés mécaniques regroupent la dureté, les modules de Young et de cisaillement, la limite d'élasticité, la résistance limite à la rupture, les contraintes résiduelles et la ténacité.

Les propriétés physico-chimiques de surface sont relatives à la réactivité des surfaces (réactions chimiques, adsorptions de molécules,...) qui modifierait la nature des matériaux. Par exemple, une oxydation de la surface au contact de l'air libre peut entraîner une augmentation des frottements.

D'autre part, le coefficient de frottement entre deux matériaux peut également dépendre des paramètres extérieurs liés aux conditions expérimentales (fonctionnement et environnement) du test tribologique [36, 37].

Les conditions de sollicitation telle que la vitesse de glissement ou la pression de contact. En effet, le mouvement relatif de deux solides en contact est associé à une dissipation d'énergie qui peut se faire sous forme de création de chaleur. Plus la vitesse de frottement est importante, plus l'énergie calorifique dissipée augmente, ce qui peut avoir notamment une influence sur les propriétés mécaniques des matériaux en contact et donc sur leur frottement. De plus, une vitesse de glissement rapide empêche l'éventuelle reformation d'un film protecteur.

Dans le cas de tests tribologiques, la géométrie des deux corps en contact (contre face et échantillon) change également la réponse tribologique, en modifiant la répartition des contraintes.

1.10- Conclusion.

Pour une microstructure d'un acier qui a une densité égale à $7,3 \text{ g/cm}^3$, leurs porosités sont ouvertes, donc c'est la section effective supportant la charge qui est le facteur dominant sur la résistance mécanique statique.

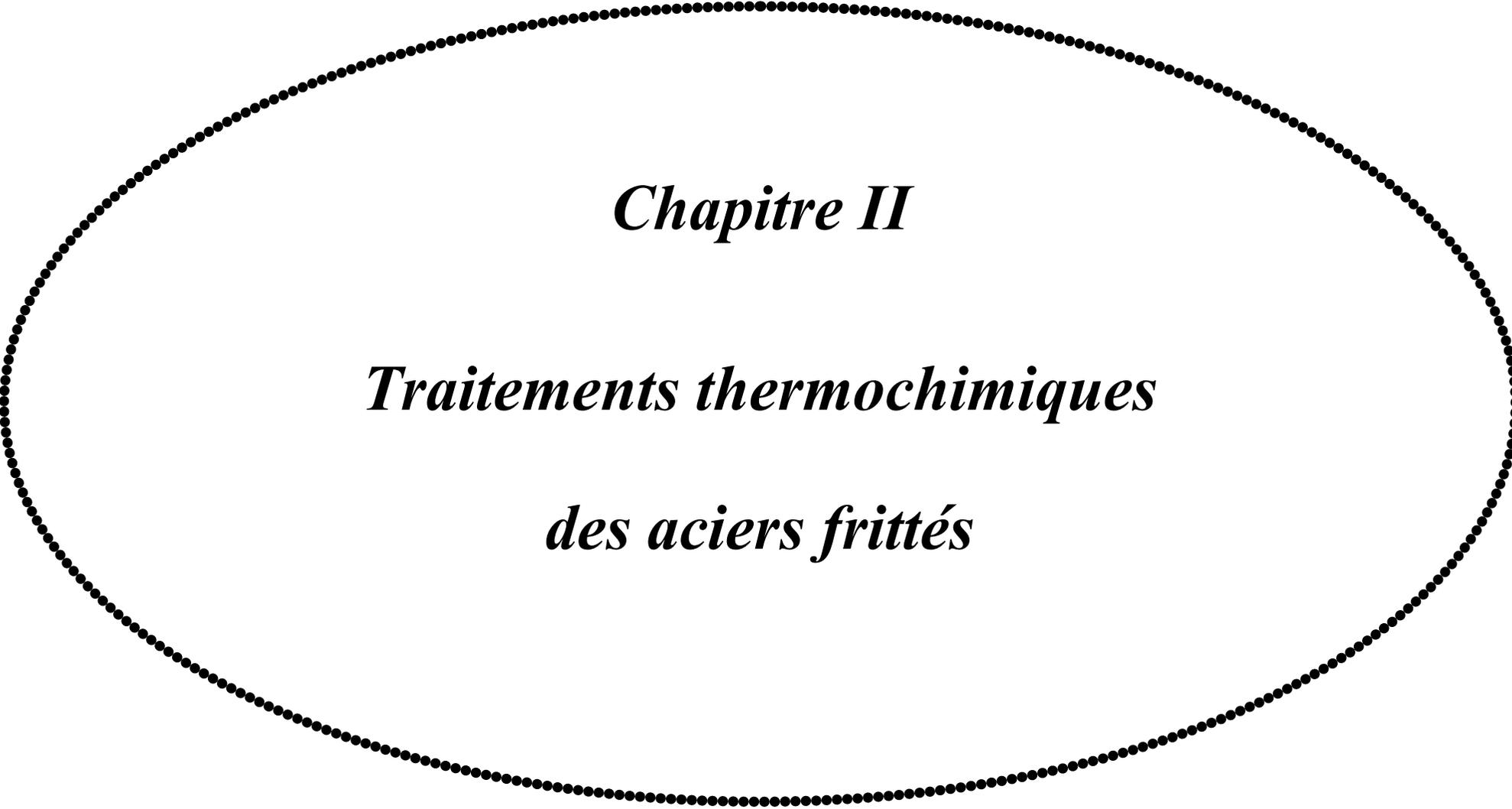
Pour des densités supérieures à $7,3 \text{ g/cm}^3$, les porosités sont fermées. C'est l'effet de la concentration des contraintes, donc la taille et la morphologie des pores seront les facteurs dominants sur la résistance mécanique.

La présence de porosités favorise un état de contrainte plane et donc une rupture de type ductile. La fissuration provient principalement de la coalescence de microcavités dans les ponts de frittage.

La microstructure des aciers frittés est complexe. La diffusion incomplète des éléments d'alliage ajoutés (nickel et cuivre) peut entraîner la présence de tous les constituants microstructuraux que l'on retrouve dans les aciers de la même pièce.

La présence de constituants microstructuraux durs (bainite et martensite), qui est obtenue grâce aux éléments d'alliages et à un taux de refroidissement rapide, augmente la résistance mécanique statique.

L'analyse de la fissuration montre que l'initiation et la propagation de fissures s'effectuent dans les constituants de faible dureté (ferrite et perlite).



Chapitre II

Traitements thermochimiques

des aciers frittés

II.1- Introduction.

Le processus de nitruration et carbonitruration utilisant du gaz ou un bain de sel a été développé en Allemagne et aux Etats-Unis au début du 20^{ème} siècle. Le développement, de la nitruration par bombardement ionique a commencé dans les années 30, mais n'a été commercialisé qu'au début des années 70. Toutes ces trois méthodes de nitruration comportent des avantages et le choix d'une méthode en particulier dépendra de l'application spécifique du composant nitruré.

La nitruration est un processus thermochimique par lequel la surface des métaux ferreux est enrichie au nitrogène dans le but d'améliorer la résistance à l'usure des composants. Lors de la carbonitruration, non seulement le nitrogène, mais aussi des petites quantités de carbone sont impliquées dans le processus. Le résultat obtenu est une couche nitrurée constituée par la couche de combinaison (« couche de nitrure ou couche blanche ») et la couche de diffusion, se trouvant juste au-dessous de la couche de combinaison.

La nitruration produit un revêtement dur résistant à l'usure sur les aciers au carbone et aciers faiblement alliés, ainsi que la fonte. De plus, la résistance à la fatigue se trouve nettement améliorée et l'oxydation de la surface nitrurée améliore la résistance à la corrosion.

L'avantage principal de la nitruration et carbonitruration par rapport aux autres techniques de durcissement de la surface est la faible température du processus (500-600°C), de préférence 580°C. Un autre avantage du processus à faible température est que le risque de distorsion des pièces traitées est minimal. En conséquence, les pièces peuvent être usinées à leurs dimensions finales et ne nécessitent aucun travail de finition onéreux tel qu'un meulage ou redressage après la nitruration [38].

II.2- Traitement thermochimique des aciers frittés.

II.2.1- Interaction entre l'atmosphère et l'acier.

II.2.1.1- Fonction de l'atmosphère et de l'acier.

La principale fonction de l'atmosphère est de transférer l'azote (et le carbone) à la surface de l'acier. La composition de l'atmosphère doit remplir cette fonction ainsi que l'obligation de fournir la ou les concentrations de surface appropriées en azote (et en

carbone). Par conséquent, la possibilité de contrôler la composition de l'atmosphère qui existe avec le système AGA Nitroflex est avantageuse [39].

Pour obtenir un résultat uniforme sur toutes les pièces traitées, la composition du gaz doit être la même dans toute la chambre du four. La circulation forcée des gaz par les ventilateurs est donc nécessaire (bien qu'il existe des fours à nitruration sans circulation forcée des gaz). À une température de traitement relativement basse, le transfert de chaleur à 500 - 580°C est principalement contrôlé par convection, ce qui est une autre raison de maintenir une bonne circulation du gaz.

La température de nitruration (nitrocarburation) est proche ou même inférieure à la température d'inflammation du mélange de gaz utilisé. Par conséquent, le système de gaz doit garantir que des conditions explosives ne peuvent pas se produire.

En résumé, l'atmosphère du four a les fonctions suivantes:

- Maintenir le transfert d'azote (carbone)
- Donner la concentration de surface correcte en azote (carbone)
- transfert de chaleur
- Maintenir la sécurité.

II.2.1.2- Transfert de carbone et d'azote.

Le transfert d'azote du gaz à la surface de l'acier est assuré par l'ammoniac, qui se décompose à la surface, ce qui permet aux atomes d'azote d'être adsorbés et dissous dans la surface de l'acier, (fig. II-1).

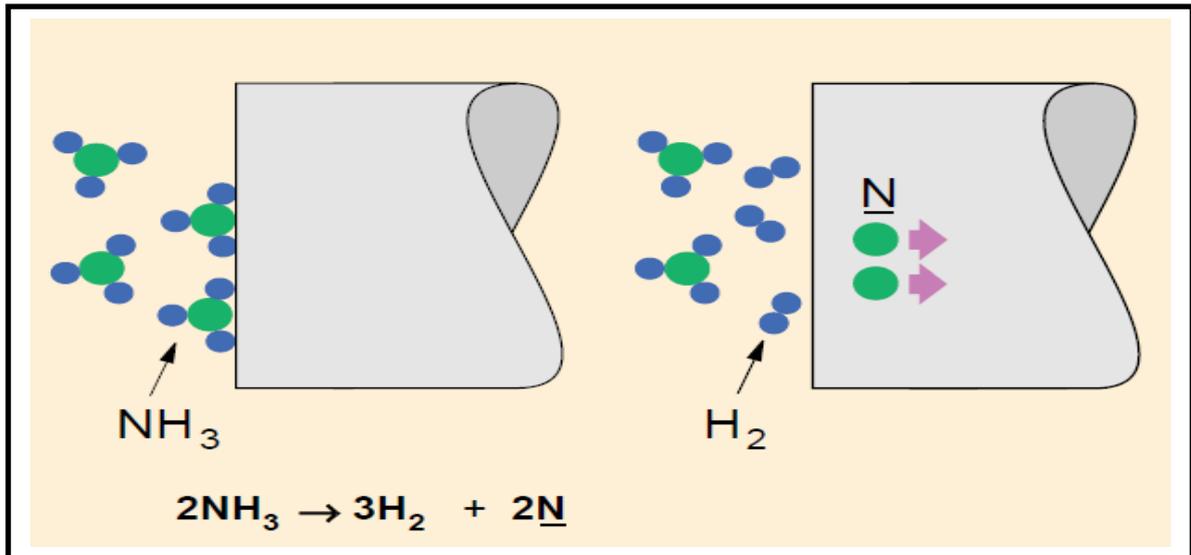


Figure II-1. Illustration schématique du processus de nitruration [39].

Dans la nitrocarburation, le carbone est transféré simultanément avec l'azote. Le carbone est fourni à la surface de l'acier par la réaction entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène:



L'activité du carbone s'exprime principalement de la même manière que l'activité de l'azote:

$$a_c = K_2 \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{II-2})$$

Avec :

$$\text{Log } K_2 = -1,613 + 1731/T \quad (\text{II-3})$$

Le flux d'azote et de carbone du gaz à la surface de l'acier est proportionnel aux différences de concentration entre le gaz et la surface [35]:

$$dm_{\text{N}}/dt = k_1 [C_{\text{N(gaz)}} - C_{\text{N(surf)}}]$$

$$dm_{\text{C}}/dt = k_2 [C_{\text{C(gaz)}} - C_{\text{C(surf)}}]$$

Ici, m désigne la masse, le temps t , la concentration c par unité de volume et k_1 et k_2 sont des coefficients de vitesse de réaction. (Pour des raisons de commodité, les concentrations, c_{N} et c_{C} , sont utilisées à la place des activités, a_{N} et a_{C} , comme ci-dessus.

D'après les expressions de transfert de masse, il est évident qu'il existe principalement deux manières d'influencer les taux de nitruration et de cémentation. Tout d'abord, le taux dépend des concentrations d'azote et de carbone dans le gaz. Plus la concentration est élevée, plus le taux de transfert est élevé. Ce principe peut être utilisé

pour « booster » le processus de la même manière que pour la cémentation. Il existe des limites supérieures de concentration en fonction du risque de porosité et de l'exigence de concentrations de surface droite et de la microstructure de la couche de composé. Le deuxième paramètre de contrôle du débit est le coefficient de transfert de masse. On peut dire que ce coefficient contient l'influence d'un grand nombre de paramètres inconnus en détail. La composition de l'atmosphère et les conditions de surface sont des influences majeures.

Le transfert d'azote et de carbone dans l'acier est contrôlé par diffusion. Les taux de diffusion suivent la première loi de Fick, qui pour la couche de composé et la zone de diffusion sont respectivement [39]:

$$dm/dt_{(\text{comp layer})} = -D dc/dx$$

$$dm/dt_{(\text{diff zone})} = -D dc/dx$$

Le solde de masse exige que les trois taux de transfert de masse soient égaux:

$$dm/dt_{(\text{surface})} = dm/dt_{(\text{comp layer})} = dm/dt_{(\text{diff zone})}$$

La plus lente de ces trois étapes contrôlera à chaque instant le taux de transfert d'azote (carbone).

II.2.2- Nitruration.

La nitruration a été parmi les principaux traitements thermochimiques qui, avec la nitrocarburation ferritique, représente le volume dominant des technologies de modification de surface industrielle. Ce traitement conduit à une incorporation d'azote dans la surface de l'acier alors qu'il est à l'état ferritique. Dans les applications commerciales, la zone modifiée typique a une épaisseur allant de 200 à 300 μm , dépassant rarement 600 μm . Son impact sur la distribution de la dureté superficielle, en termes de valeur maximale et de profondeur de pénétration, par rapport à d'autres traitements thermiques et thermochimiques, (fig. II-2). Il n'y a pas de traitement thermique supplémentaire requis après la nitruration et la surface du composant subit une augmentation de la dureté, de la résistance à l'usure, de la résistance à la corrosion et de la résistance à la fatigue [40].

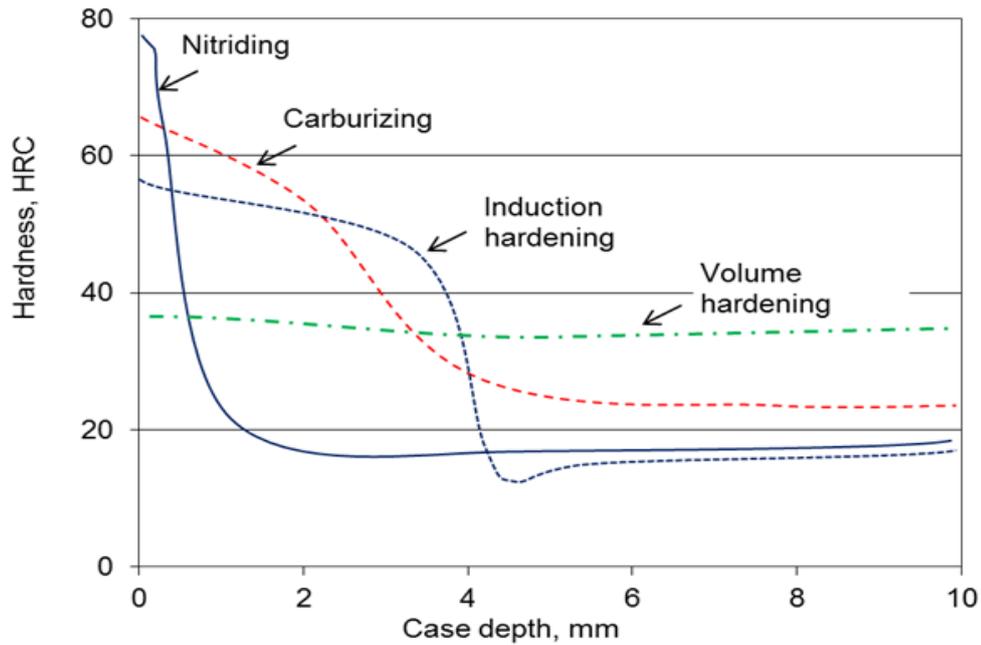


Figure II-2. Profils de profondeur de dureté pour des traitements thermochimiques et thermiques sélectionnés, en insistant sur les différences de dureté et de profondeur de pénétration [40].

La figure II-3 illustre la relation entre la courbe de concentration et la pénétration de l'azote et le diagramme d'équilibre Fe - N.

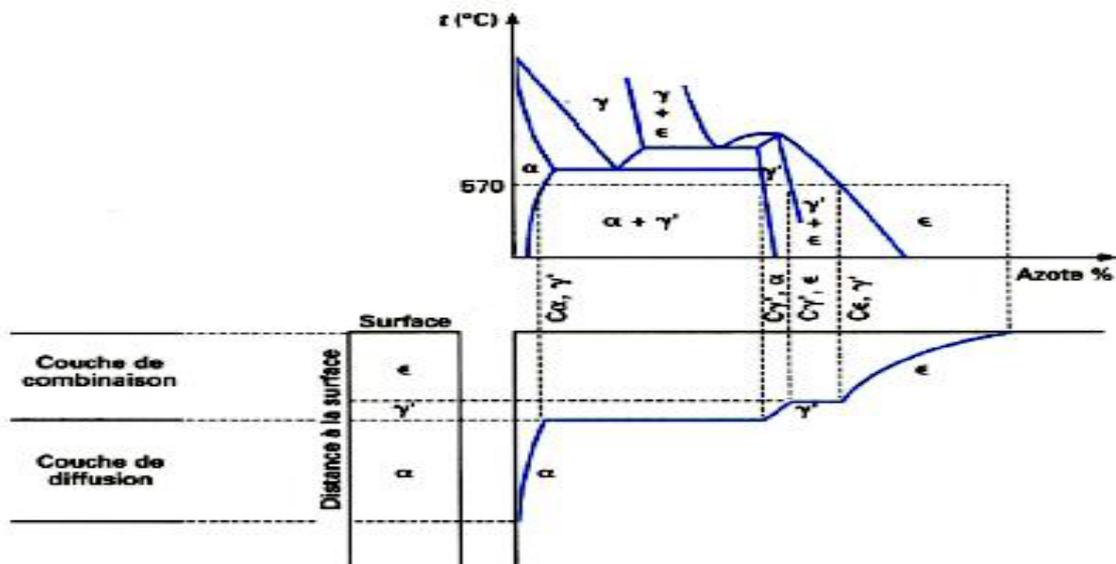


Figure II-3. Schéma montrant la relation entre le diagramme d'équilibre Fe - N et la courbe, (concentration - pénétration) [41].

II.2.2.1- Théorie du processus de nitruration.

Le diagramme de phase Fe - N (fig. II-4) fournit les éléments essentiels pour la nitruration du fer et des aciers à faible teneur en carbone. Il est constitué de plusieurs solutions solides de N dans α -Fe et γ -Fe, de composés chimiques stables (γ' -Fe₄N_{1-z}, ζ -Fe₂N) et de phases métastables (α' -martensite, α'' -Fe₁₆N₂) [42].

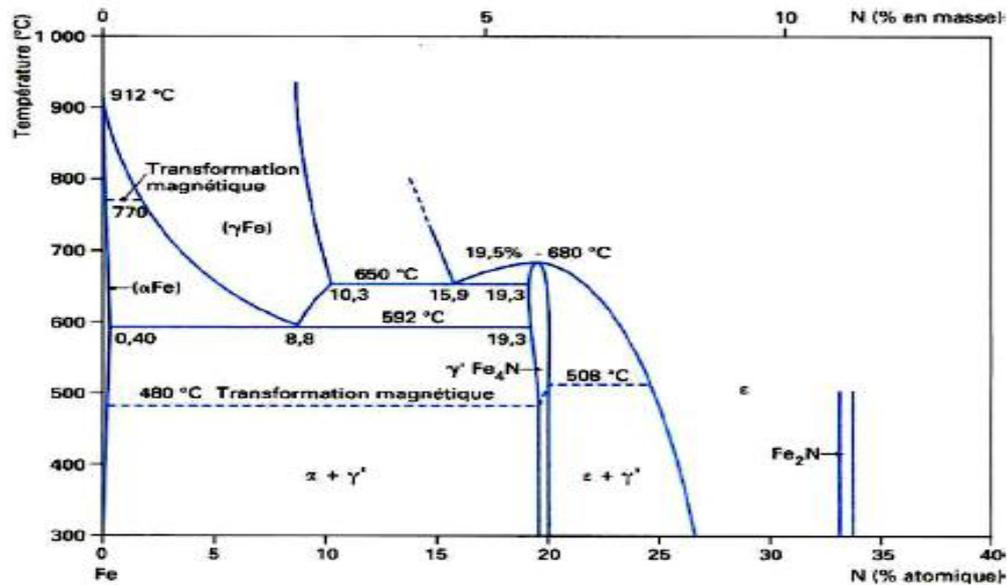


Figure II-4. Diagramme d'équilibre Fe - N [41].

Le réseau bcc de α -Fe peut dissoudre jusqu'à 0,4 at% de N sans effort substantiel avec des atomes d'azote occupant des interstices octaédriques dans une matière aléatoire. Après que la teneur en azote dissous dans le fer pur dépasse 2,4% en poids, il se forme la martensite d'azote γ avec une structure similaire à la martensite carbonée. A ce niveau d'azote, le réseau (BCC) subit une déformation tétragonale et les atomes d'azote occupent 1/3 des interstices octaédriques possibles [43, 44]. La phase d'austénite d'azote peut dissoudre jusqu'à 10,3% atomique d'azote et ses atomes sont situés au hasard dans des interstices octaédriques du réseau (CFC) de Fe. On considère que la solution solide Fe - N peut être conçue comme composée de deux réseaux interpénétrés : le sous-réseau pour les atomes de Fe et le sous-réseau pour les atomes de N [45]. Lorsque les sites du sous-réseau Fe peuvent être considérés comme pleinement occupés, les sites du sous-réseau N, qui constituent des interstices octaédriques du sous-réseau Fe, sont en partie occupés par des atomes N et en partie par des lacunes. Le nitrure γ' -Fe₄N_{1-z} possède une cellule élémentaire cubique, formée par un sous-réseau (CFC) d'atomes de Fe avec une

disposition ordonnée des atomes d'azote dans les interstices octaédriques centraux. Il a une plage étroite d'homogénéité entre 19,3 et 20 at% à 590°C. Un schéma de la structure cristalline de γ' -Fe₄N où les atomes d'azote occupent un quart des sites octaédriques, entourés par l'octaèdre ombré, (fig. II-5a) [46]. D'autre part, le nitrure (ϵ) a une stœchiométrie variable de ϵ -Fe₂N_{1-z} avec une structure basée sur (CFC) de Fe, dans laquelle les atomes d'azote restent dans des sites octaédriques et forment un sous-réseau de type diamant. Le nitrure (ϵ) a la plus grande plage d'homogénéité dans le système Fe - N, allant de 15 à 33% d'azote.

Pour certains matériaux, des précipitations non typiques peuvent se produire ; la nitruration de l'alliage Fe 2 at% Si conduit à des précipités de nitrure de silicium formés à l'intérieur des grains de ferrite et le long des joints de grains [47]. Les précipités étaient amorphes avec une stœchiométrie de Si₃N₄. La nature amorphe s'explique par la thermodynamique due au fait que le processus de précipitation s'est produit très lentement en raison du très grand désaccord de volume entre le nitrure et la matrice.

Pendant la nitruration, une couche composée, composée de nitrures de fer (ϵ) et/ou (γ'), est formée à la surface de l'acier. Sous la couche de composé, une zone de diffusion s'étend dans la matrice de ferrite dans laquelle l'azote est dissous interstitiellement.

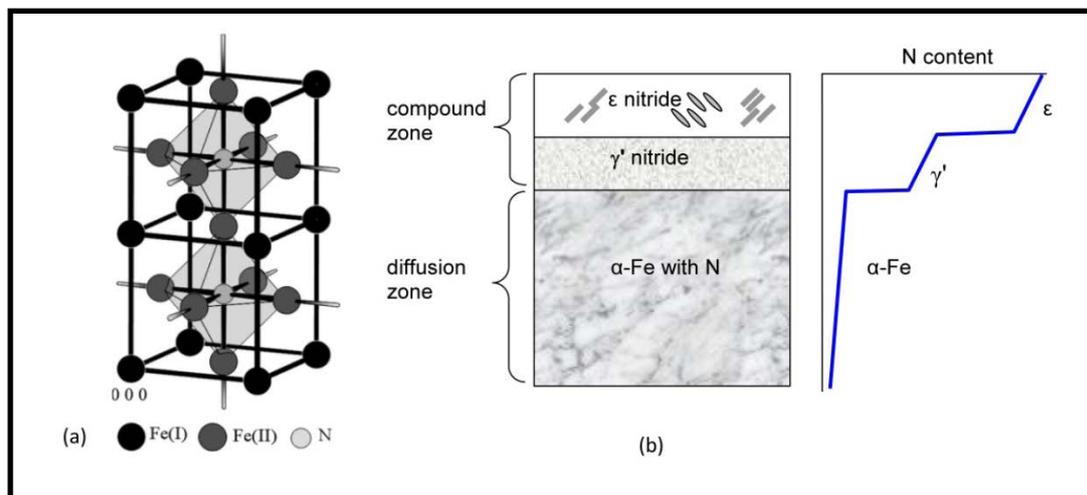


Figure II-5. Schémas de: (a) Structure cristalline de γ' -Fe₄N montrant deux cellules unitaires (b) Distribution de phase dans un boîtier nitruré sur un acier et concentration de profondeur d'azote accompagnée. [46].

L'effet thermique du refroidissement lent après la nitruration ou le cycle de chauffage séparé conduit à la formation du nitrure de γ' -Fe₄N_{1-z} qui, à son tour, augmente la teneur

en azote dans le nitrure de ε -Fe₂N_{1-z}. Morphologiquement ce processus peut changer un rapport entre les épaisseurs de sous-couche dans la couche de composé au détriment de ε -Fe₂N_{1-z} ou provoquer une précipitation de la phase γ' -Fe₄N_{1-z} dans la couche ε -Fe₂N_{1-z}, (fig. II-5b). La structure de profondeur particulière de la couche nitrurée dépend de la chimie du substrat et du processus de nitruration, et des exemples de technologies de liquide, de gaz et de plasma (fig. II-6).

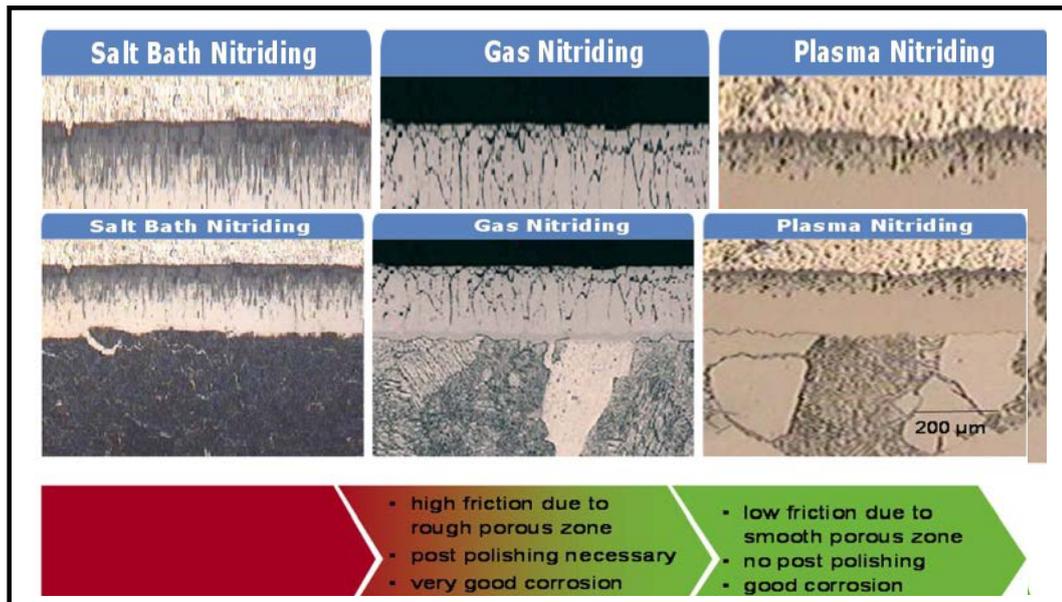


Figure II-6. Microstructures de l'acier après nitruration par sel liquide, gaz et au plasma, avec quelques caractéristiques alignées dans un sens d'amélioration.

II.2.2.2- Couche nitrurée et son effet sur les propriétés du substrat.

La nitruration modifie principalement les propriétés liées à la surface. Cependant, la présence d'un boîtier nitruré affecte également les propriétés du volume de matériau sous le boîtier nitruré et le composant entier.

a)- Profondeur du boîtier nitruré.

Le contrôle de qualité après nitruration est effectué en mesurant la dureté superficielle et son profil de profondeur déterminant la profondeur de la couche nitrurée et une évaluation de la microstructure en coupe transversale. Pour fournir des spécifications non ambiguës sur les dessins d'ingénierie, deux termes de profondeurs de cas nitrurés ont été introduits [48]. La profondeur totale du boîtier, parfois appelée simplement profondeur du boîtier, est définie comme la zone de sous-surface de gravure foncée déterminée par métallographie sur la section transversale du composant. Pour les alliages qui ne

répondent pas facilement à l'attaque chimique ou qui ne présentent pas la transition nette entre le matériau de base et la zone de diffusion, la profondeur totale est définie comme une profondeur sous la surface où la micro-dureté est supérieure de 10% à la base d'acier en dessous. La profondeur effective de boîtier est définie comme étant la profondeur de cas où la dureté est supérieure à certaines valeurs, définies soit par le dessin technique ou d'une norme. Pour les aciers nitrurés typiques, ce niveau de dureté est de 50 HRC, converti à partir de la micro-dureté, qui peut être mesurée directement sur la section transversale [48].

Pour le cas particulier nitruré, il peut y avoir des différences substantielles entre les profondeurs de cas efficace et totale (fig. II-7).

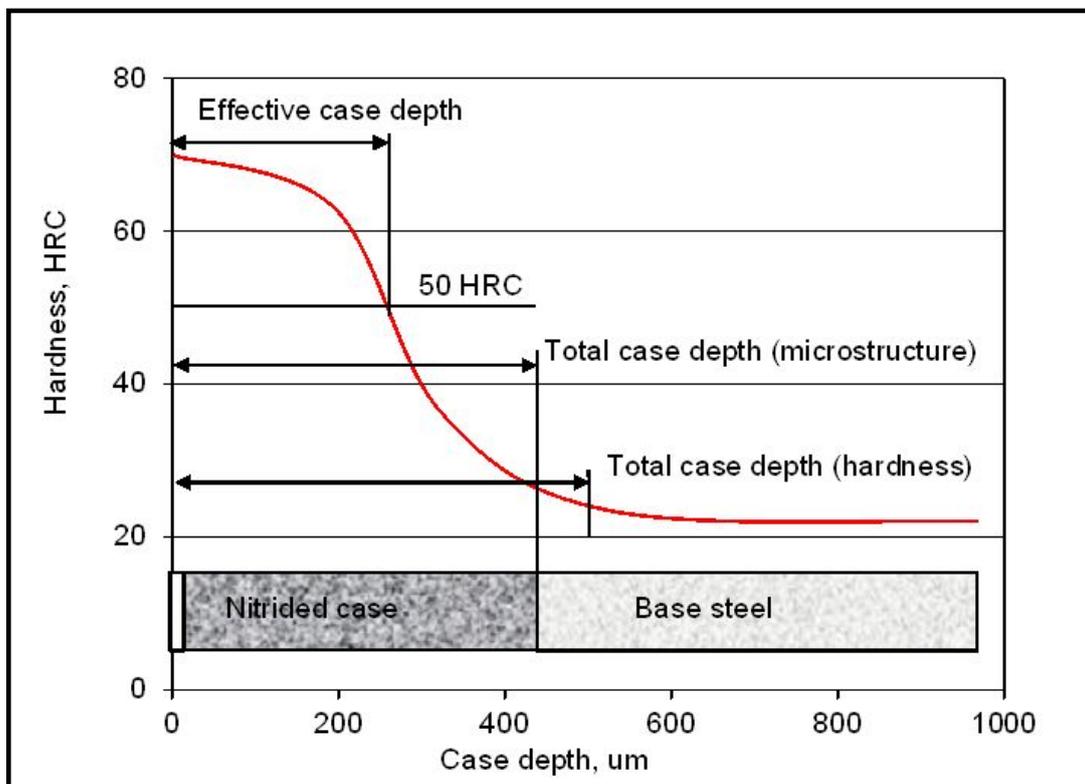


Figure II-7. Schéma expliquant les mesures de profondeurs totales et efficaces après nitruration [48].

b)- Rôle de la zone composée.

L'épaisseur de la couche de composé et son intégrité dans le cas nitruré, sont d'une importance primordiale pour la performance du composant. En raison de sa stabilité chimique, la couche de composé améliore la résistance à la corrosion. Dans le cas d'une concentration élevée en azote, la couche de composé peut être excessivement poreuse et cassante si souvent qu'elle peut également se détacher du substrat en augmentant

l'éraflure. Après l'épluchage, il peut causer des dommages à l'ajustement des couples d'usure ou la contamination des produits transformés. Ainsi, cela peut être indésirable. Pour des applications spécifiques, la couche de composé est préjudiciable à la vie des engrenages, en particulier lorsque les engrenages présentent un désalignement pendant le service [49]. Par conséquent, en fonction de la classe de nitruration, une certaine épaisseur de couche de composé est autorisée [48]. Par exemple, les applications aérospatiales sont soumises à des restrictions strictes lorsque seule une trace de la zone composée, inférieure à 2 µm, est acceptable [50]. Dans certaines applications, sa présence n'est pas autorisée du tout. Deux exemples d'aciers nitrurés sans la couche de composé (fig. II-8).

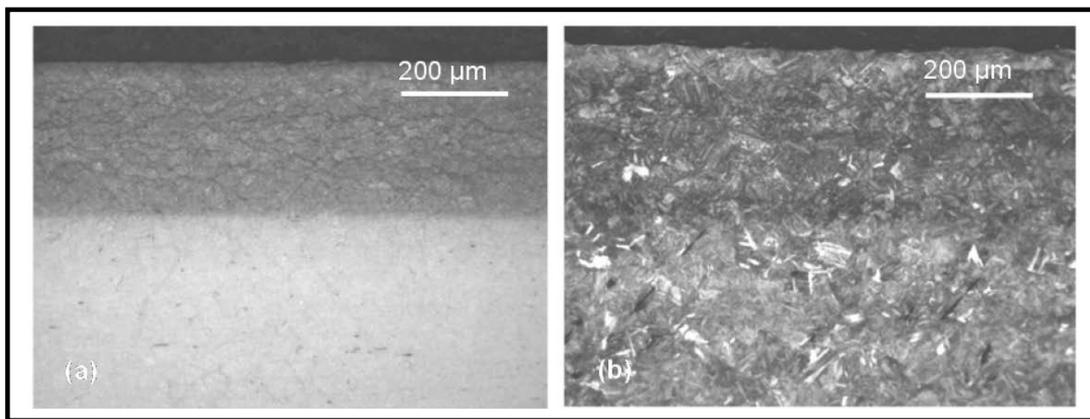


Figure II-8. Microstructure d'un boîtier nitruré sur un acier avec une couche de composé absente ou négligeable: (a) Acier à grain fin avec une interface claire avec l'acier de base; (b) Acier à grain grossier sans interface claire avec l'acier de base [50].

II.2.2.3- Nitruration gazeuse.

La nitruration gazeuse a été brevetée en 1913 et 1921 et est généralement réalisée à des températures de 550 à 580°C dans un four en caisson ou en lit fluidisé dans une atmosphère remplie d'ammoniac partiellement dissocié [51]. Les avantages du lit fluidisé sont l'uniformité quasi-idéale de la température à travers tout le volume de particules gazeuses et le taux de chauffage rapide [52]. Pour la nitruration gazeuse, la réaction fondamentale est la décomposition catalytique de l'ammoniac pour former l'azote élémentaire naissant :



Les paramètres de contrôle comprennent le temps, la température et le taux de dissociation du gaz. En environnement de production, ce dernier est périodiquement

mesuré et ajusté. La caractéristique inhérente à la nitruration gazeuse conventionnelle est que la concentration superficielle d'azote ne peut pas être surveillée avec précision. En conséquence, la structure de la couche nitrurée et l'ensemble du processus manquent souvent de prévisibilité et de répétabilité.

La nitruration contrôlée des gaz Nitreg utilise une atmosphère de gaz mixte composée d'ammoniac et d'un gaz additif [53]. Contrairement à la nitruration conventionnelle au gaz, le processus est contrôlé non pas par le taux de dissociation, mais par un paramètre différent, appelé potentiel de nitruration de l'atmosphère du four. Le potentiel de nitruration est exprimé par le rapport des pressions partielles d'ammoniac et d'hydrogène :

$$K_n = p_{NH_3} / \sqrt{(p_{H_2})^3} \quad (\text{II-5})$$

Où : p_{NH_3} est la pression partielle de l'ammoniac et p_{H_2} est la pression partielle de l'hydrogène.

L'avantage du contrôle efficace par le potentiel de nitruration, s'exprimant dans un cas nitruré plus uniforme pour des géométries complexes, s'accompagne d'inconvénients généraux du procédé gazeux tels que les difficultés de masquage pour empêcher la nitruration, nécessitant le cuivrage ou la peinture avec des pâtes protectrices et l'activation superficielle spéciale nécessaire pour les aciers inoxydables ou les alliages générant un film d'oxyde passif.

II.2.2.4- Nitruration de sel liquide.

La nitruration liquide, mise au point dans les années 1940, est réalisée dans un bain de sel fondu contenant des cyanures ou des cyanates. Un bain commercial typique est composé d'un mélange de 60 - 70% de sels de sodium (96,5% de NaCN, 2,5% de Na_2CO_3 , 0,5% de NaCNO) et 30 à 40% de sels de potassium (96% de KCN, 0,6% de K_2CO_3 , 0,75% de KCNO, 0,5% de KCl) [54]. L'équipement commercial pour la nitruration au sel, ainsi que les technologies du gaz et du plasma (fig. II-9). L'avantage majeur est le temps de cycle court dû au chauffage intense et à la haute réactivité du milieu. Plusieurs méthodes existent pour accélérer encore la vitesse de nitruration, telles que les additions au bain de soufre ou de pressurisation à l'état fondu.

Typiquement, pour les aciers faiblement alliés, le temps de cycle de 1,5 h à la température de fonctionnement de 565°C produit un boîtier de 0,3 mm d'épaisseur. La technologie du bain de sel a également un certain nombre de caractéristiques négatives, telles que la toxicité du bain et la mauvaise qualité de la surface nitrurée.

La nitruration en bain de sel comparativement à celle de la nitruration ionique, provoque à la surface en contact avec des sels la formation de pores, bien que leur présence n'est pas nécessairement un inconvénient car elles favorisent la sustentions du film d'huile en frottement lubrifié et facilitent le rodage, toutefois une proportion trop importante de porosités réduit la résistance à l'usure et rend la couche fragile. Cependant, le principal problème pour cette technique est le traitement des déchets et des effluents, et par conséquent elle entraîne une discontinuité de la couche nitrurée et une dégradation des propriétés de corrosion [41].

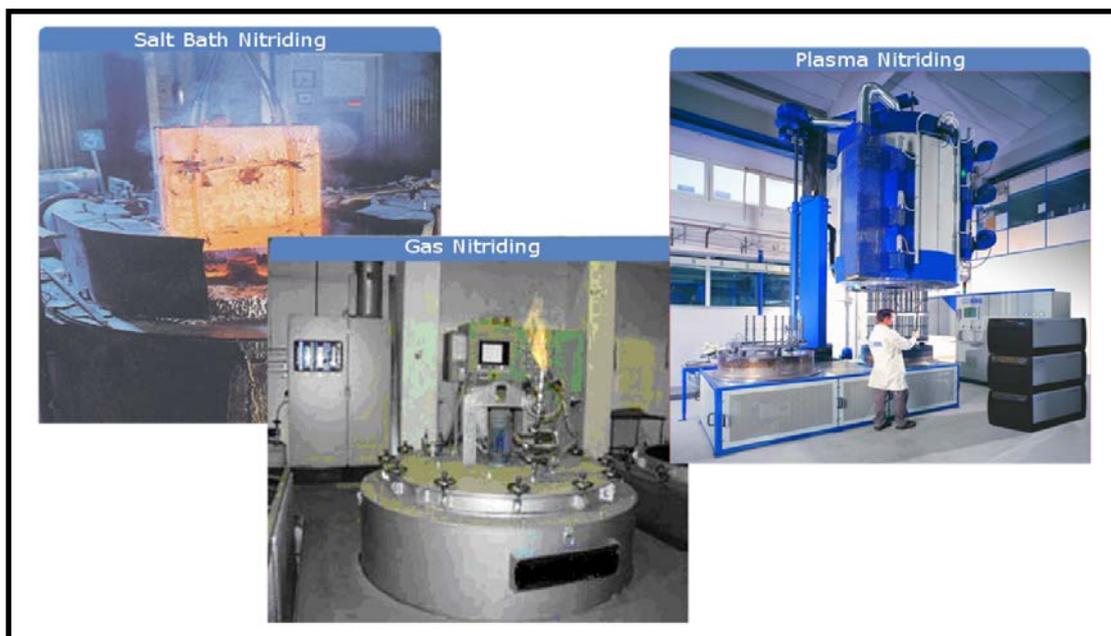


Figure II-9. Technologies commerciales du bain de sel liquide, de la nitruration au gaz et au plasma (avec l'autorisation de Rubig GmbH).

II.2.2.5- Plasma (ion) nitruration.

La nitruration au plasma, est appelée aussi nitruration ionique. Elle a été inventée par Wehneldt et Berghause en 1932, mais est devenue commercialement viable aussi tard qu'en 1970. Il utilise le phénomène de décharge lumineuse pour introduire l'azote naissant à la surface d'un alliage et sa diffusion subséquente dans les couches de subsurface [55]. Un exemple d'installation moderne (fig. II-10). Le plasma est formé

sous vide en utilisant une énergie électrique à haute tension pour accélérer les ions d'azote qui bombardent la surface de l'alliage [56] (fig. II-11a). Les avantages de la nitruration ionique incluent la basse température, le temps de saturation court et le masquage mécanique simple. L'avantage unique est la pulvérisation par activation de surface. En raison de l'effet de pulvérisation cathodique des ions positifs dans la décharge luminescente, l'oxyde protecteur inhérent aux surfaces des aciers inoxydables, de l'aluminium ou des alliages de titane, est éliminé. Ainsi, les atomes d'azote peuvent être déplacés du plasma à la sous-surface matérielle. Dans le système à courant continu classique, le composant nitruré est soumis au fort potentiel de cathode et le plasma se forme directement sur la surface du composant. Cela peut créer des désavantages tels que la non-uniformité de la température avec une possibilité de surchauffe, la sensibilité à la géométrie de la pièce, l'effet de bord et la possibilité d'endommagement de la surface dû aux arcs électriques.



Figure II-10. Ligne moderne commerciale de nitruration au plasma (avec l'autorisation de Rubig GmbH).

Pour surmonter cette dernière limitation, Une autre technique, appelée nitruration au plasma active, a été inventée en 1999 et a quelques applications commerciales [58].

Une naissance du nouveau procédé consiste à appliquer le potentiel cathodique élevé à un écran entourant la partie nitrurée qui devient la vraie cathode, remplaçant dans ce rôle la partie nitrurée (fig. II-11b). Par conséquent, le plasma se forme sur l'écran actif, le

réchauffant. Ensuite, un rayonnement de l'écran chauffe la pièce nitrurée à la température requise [59]. Le plasma, se formant sur l'écran, est composé d'un mélange d'ions, d'électrons et d'autres espèces de nitruration actives qui sont forcées de s'écouler sur la partie nitrurée par la circulation de gaz conçue. Ainsi, les géométries complexes obtiennent la couche nitrurée uniforme et même les trous borgnes sont affectés par la diffusion et efficacement nitrurés.

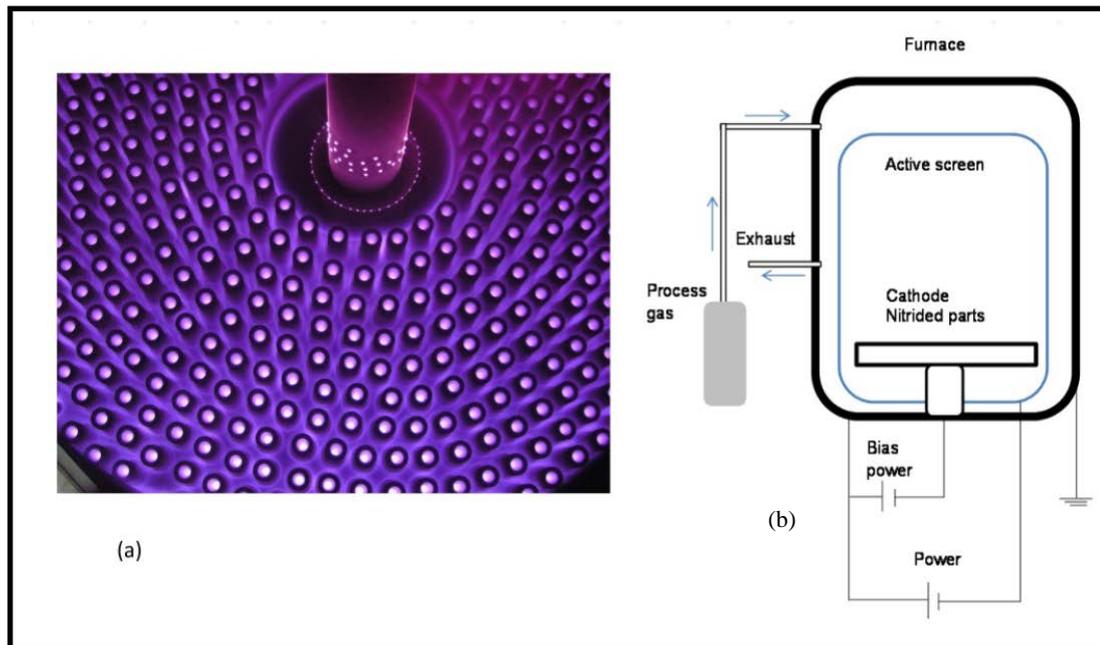


Figure II-11. Nitruration au plasma : (a) Vue des composants pendant le processus Ultraglow. (b) Schéma montrant un concept de nitruration active au plasma sur écran.

II.2.2.6- Nitruration laser.

Au cours des deux dernières décennies, la nitruration au laser a été étudiée comme méthode alternative de nitruration [60]. Au cours d'une synthèse laser directe, un matériau est placé dans l'environnement gazeux réactif et irradié avec la lumière laser (fig. II-12). L'azote est introduit par une buse dans le bain de fusion. Sur une échelle de temps de centaines de nanosecondes, l'irradiation par laser pulsé à haute intensité de $I \approx 108 \text{ W/cm}^2$ dans l'atmosphère d'azote ambiante est capable de générer une couche nitrurée épaisse de 1 à $1,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

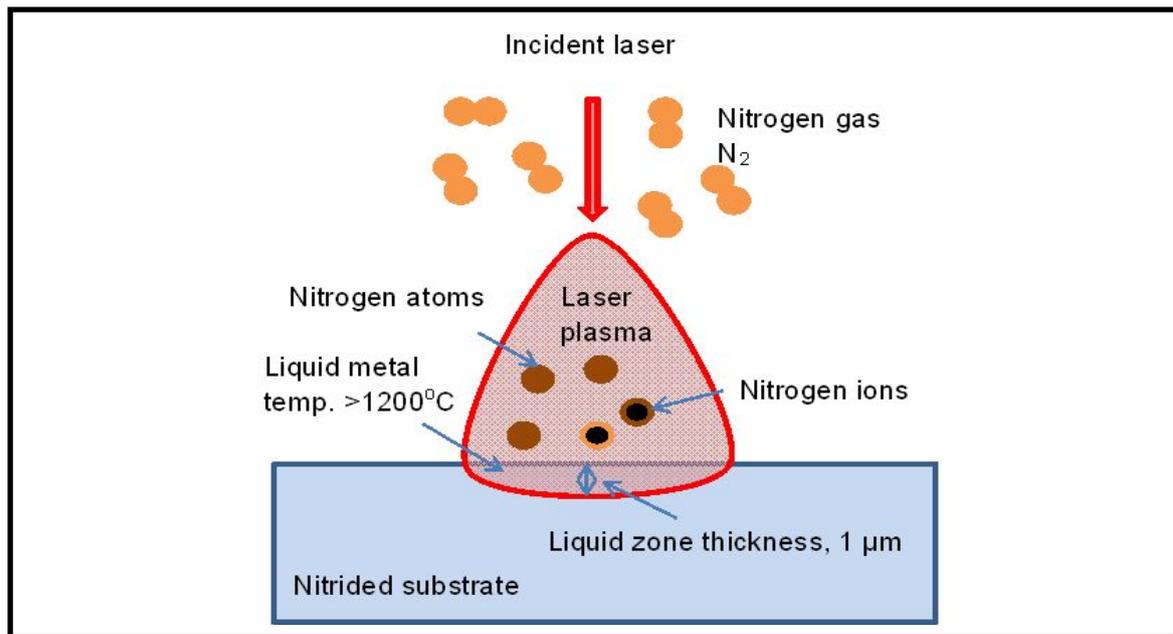


Figure II-12. Principes de la nitruration au laser [60].

II.2.3- Nitrocarburation.

Elle met en jeu la diffusion simultanée d'atomes d'azote et le carbone à la surface d'un matériau [61]. Pour ce processus de traitement thermochimique, le diagramme d'équilibre à 570°C du système fer-carbone-azote (fig. II-13) indique que le carbone favorise la formation de la phase nitrure (ϵ), ce qui est souvent mis à profit dans la pratique en associant le carbone à l'azote comme élément réactif par addition d'un agent carboné dans le milieu nitrurant. Par rapport à la nitruration, ce traitement conduit, d'après le diagramme d'équilibre, à des possibilités d'obtention de phase (ϵ) réellement monphasée. L'action du carbone se situe essentiellement au niveau de la couche de combinaison, il a peu d'action sur la couche de diffusion [62].

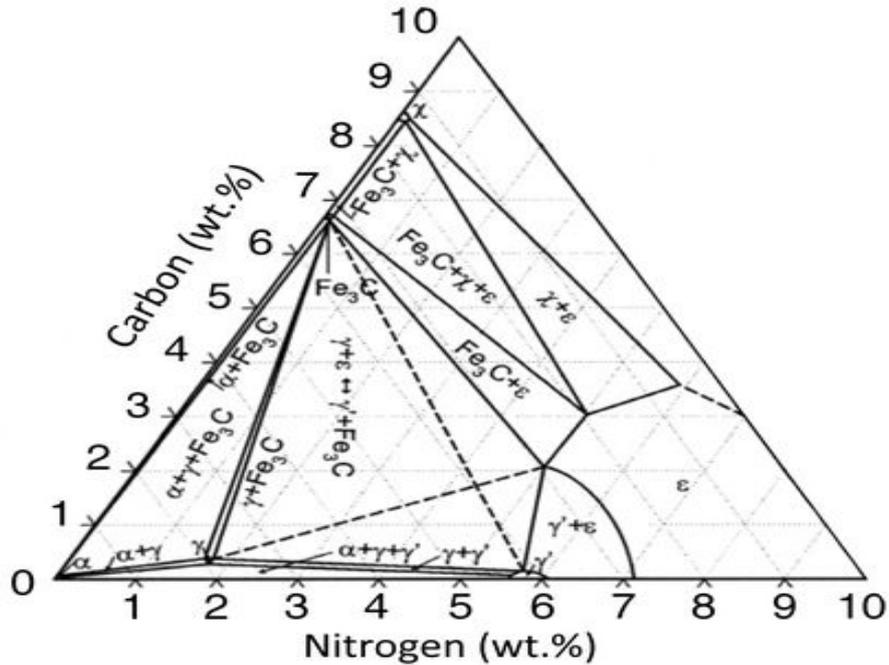


Figure II-13. Diagramme d'équilibre du système Fer - Azote - Carbone à 570°C [63].

Une différence majeure entre la nitrocarburation et la nitruration réside dans le fait que la phase (ϵ) se forme dans une large mesure dans le premier cas. Il existe une large plage de concentration pour l'azote ainsi que pour le carbone dans la phase (ϵ). Il en résulte que la force motrice pour la diffusion, [concentration à la surface] moins [concentration à la couche de composé d'interface / zone de diffusion], peut être élevée [39]. L'effet de la température plus élevée lors de la nitrocarburation doit également être pris en compte, car les coefficients de diffusion de l'azote ainsi que du carbone augmentent.

La stabilité thermodynamique de la phase électrique augmentera également à la température la plus élevée. Par conséquent, le taux de croissance de la couche composée peut également être élevé. Il est alors important de noter que la concentration à la surface est donnée par les concentrations d'azote et de carbone dans l'atmosphère. Ces concentrations varient énormément d'une atmosphère à l'autre. Cela fait partie des raisons pour lesquelles les mêmes temps et température de traitement peuvent avoir des épaisseurs de couche de composé, une porosité et une microstructure très différentes.

L'augmentation de la teneur en alliage de l'acier entraîne une diminution de l'épaisseur de la couche de composé, comme pour la nitruration en phase gazeuse (fig. II-

14). La diminution de la teneur en carbone de l'acier diminue également l'épaisseur de la couche de composé [39].

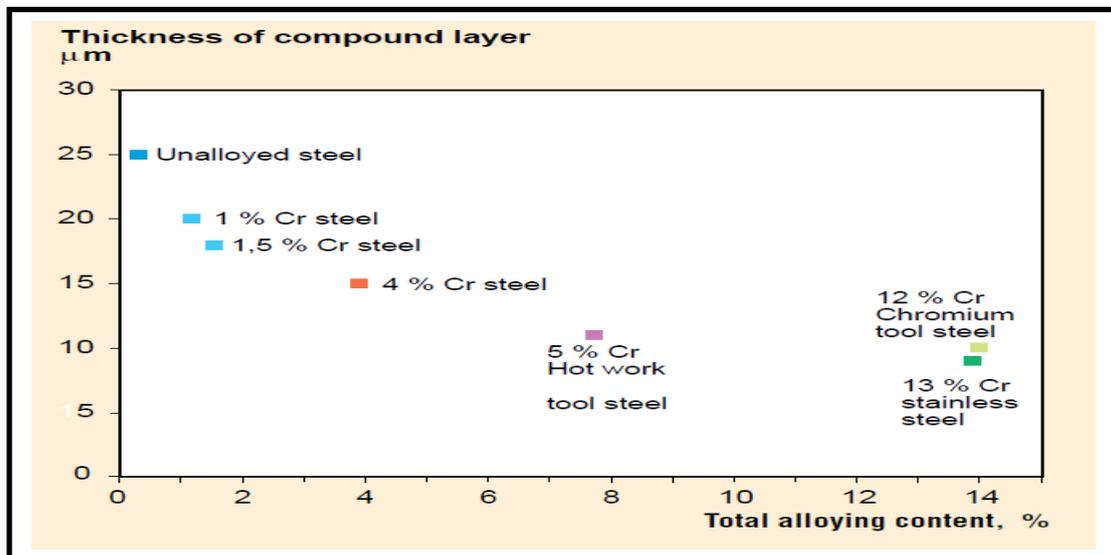


Figure II-14. L'épaisseur de la couche de composé diminue avec l'augmentation de la teneur en alliage de l'acier traité pour une durée de traitement donnée [39].

La partie extérieure de la couche de composé est quelque peu poreuse. Les pores se forment à des discontinuités (joints de grains, inclusions) en raison de l'étape de dénituration:



Les pressions d'équilibre de l'azote gazeux étant très élevées, la pression est suffisamment élevée pour créer une porosité. La profondeur de la zone de diffusion suit les mêmes règles que pour la nitruration.

Les atmosphères nitrocarburantes présentent une composition plus complexe contenant NH_3 , H_2 , CO , CO_2 et H_2O . L'analyse des gaz dans une telle atmosphère est difficile en fonction de la précipitation de carbonate d'ammonium obstruant les conduites de gaz à analyser (fig. II-15). Le chauffage des lignes de prélèvement de gaz est un moyen de résoudre ce problème [39].

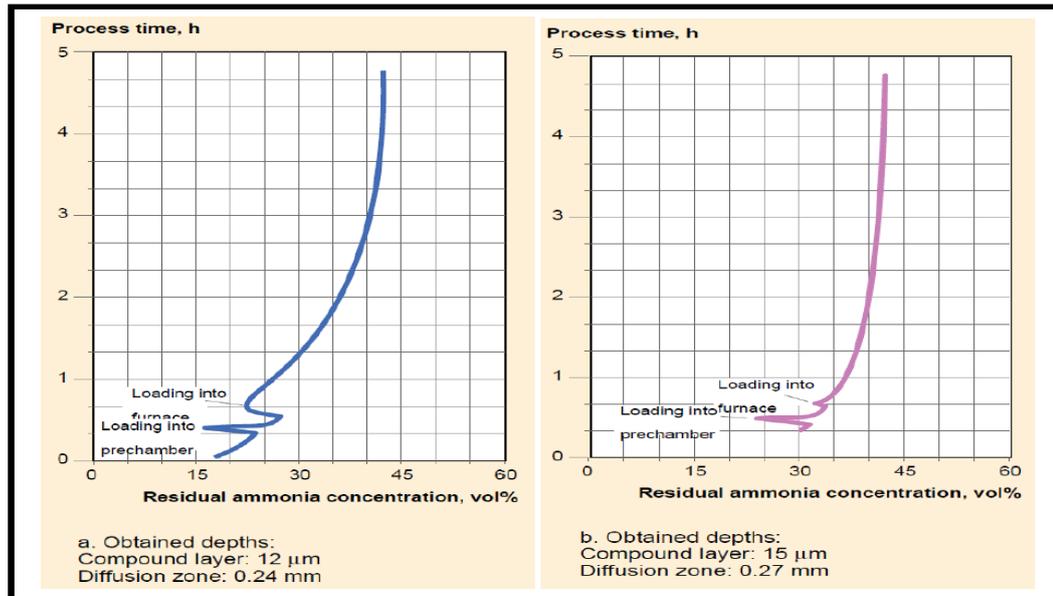


Figure II-15. Exemples de variations de la concentration en ammoniac résiduel au cours de cycles de nitrocarburation dans un four de refroidissement hermétique. Le cycle (b) était le même que le cycle (a), à l'exception du fait que le four était préconditionné avec une atmosphère active dans le cycle (b) [39].

II.2.3.1- Nitrocarburation ferritique.

Pendant la nitrocarburation, de l'azote et du carbone sont fournis à la surface de l'acier à l'état ferritique à des températures généralement comprises entre 500 - 580°C. La classification générale des traitements thermochimiques impliquant l'azote et / ou le carbone est montrée sur la figure II-16. Selon certaine terminologie, l'équivalent à haute température de nitrocarburation ferritique est appelé nitrocarburation austénitique. Il existe également un terme de carburation ferritique, décrivant le processus de cémentation à des températures de l'état ferritique.

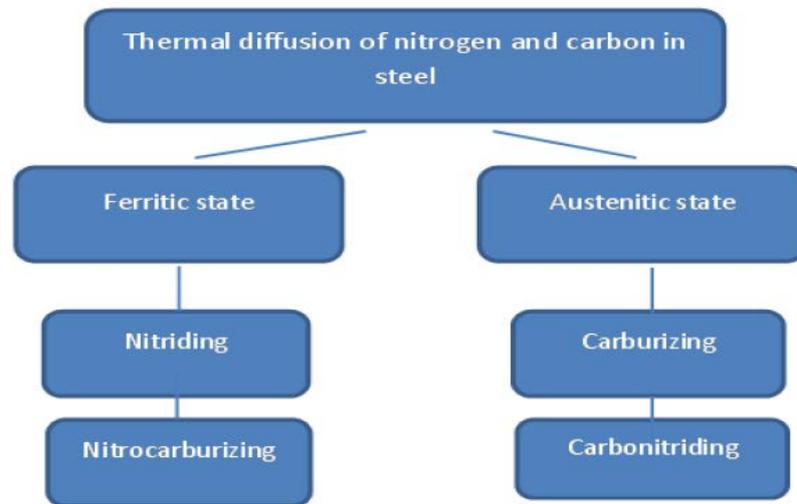


Figure II-16. Classification des traitements thermochimiques de base impliquant l'azote et le carbone.

II.2.3.2- Technologie du processus.

Les bains de sels pour les traitements de nitrocarburation sont composés principalement de cyanate et carbonate de métaux alcalins et de petite quantité de sulfure. La nitrocarburation en bain de sel par Tufftride® est réalisée dans un mélange de cyanate alcalin et de carbonate alcalin dans la plage de température de 480 - 630°C [64]. La nitrocarburation gazeuse a été développée comme une alternative plus propre à la technologie du bain de sel. Outre l'ammoniac nécessaire à l'apport d'azote naissant, les atmosphères de nitrocarburation contiennent des additifs carbonifiants comme les gaz exothermiques et endothermiques CO₂, CO et H₂ comme produits de la dissociation du méthanol. Il existe également un traitement hybride, intégrant la nitruration au plasma à basse température et des ajouts d'espèces carburantes sur les milieux plasmatiques pour provoquer l'incorporation simultanée d'azote et de carbone. Cependant, en utilisant la décharge lumineuse du plasma contenant des espèces d'azote et de carbone, il est difficile de produire une seule couche de composé en phase ε -Fe₂₋₃(N, C) sur les aciers mécaniques [65]. Au lieu de cela, la nitrocarburation au plasma génère une couche composée avec des phases mixtes de ε -Fe₂₋₃(N, C) et γ' -Fe₄(N, C), connues pour être nuisibles dans les applications tribologiques, en particulier sous des charges d'impact. A l'exclusion de l'acier à faible teneur en carbone ou, dans certaine mesure, de l'acier non allié à moyenne teneur en carbone, la nitrocarburation des gaz ne produit pas de couches de composé ou de diffusion plus rapides que la nitruration gazeuse [66]. De plus, les

propriétés des pièces nitrocarburrées ne sont pas toujours supérieures à celles obtenues par nitruration et le procédé de nitrocarburation est plus difficile à contrôler.

Parmi les différentes techniques de nitrocarburation, une attention particulière est accordée aux procédés à basse pression, réalisés dans un mélange de NH_3 et de CO_2 . Comme le gaz contenant du CO_2 a un potentiel élevé en oxygène, particulièrement dans des conditions de basse pression, les atomes d'oxygène accélèrent la formation de $\text{Fe}_3(\text{N}, \text{C})$ et contribuent à la croissance de couches nitrocarburrées adhérentes [67].

Le procédé appelé Nitreg - ONC est basé sur la technologie Nitreg mais génère une couche de composé complexe modifiée qui contient une concentration accrue de carbone, d'oxygène et de soufre [68]. En conséquence, la surface conserve sa haute résistance à l'usure, ses propriétés anti-éraflures et anti-grippantes. Un autre avantage est la résistance à la corrosion sensiblement accrue qui, pour les aciers au carbone, atteint un niveau comparable à celui des aciers inoxydables. La résistance accrue à la corrosion est associée à la structure d'oxyde superficielle qui n'est pas pénétrable par les fluides corrosifs. En général, le traitement est considéré comme une alternative supérieure au chromage.

La composition chimique du bain est maintenue dans les limites suivantes :

Cyanate : $36 \pm 2\%$; carbonate : $19 \pm 2\%$; cyanide : environ 0.8%.

L'élément nitrurant est le cyanate CNO qui se décompose suivant une double réaction de dismutation et d'oxydation.

Réaction de dismutation ;



Réaction d'oxydation ;

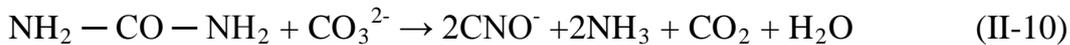


L'oxygène est apporté à la surface par l'air ambiant et par l'air comprimé introduit dans les bains. Il s'y ajoute une réaction de carburation par le monoxyde de carbone produit.



L'azote et le carbone à l'état naissant (atomique et actif) diffusent dans l'acier à travers la surface (fig. II-17) [64].

L'épuisement des cyanates abouti à la formation de carbonates qu'il faut reconvertir en cyanates par régénération à l'aide d'un sel spécial dont la nature exacte constitue le savoir faire des procédés commercialisés sous les marques : SURSLF et TENIFER TF 1. Le principe est d'utiliser un composé du type amine, comme l'urée, qui donnerait la réaction :



Cette réaction doit être contrôlée de façon à limiter les teneurs en vapeur d'eau et en ammoniac dans le bain. La vapeur d'eau conduit à une augmentation du pouvoir oxydant du bain avec une tendance à former des oxydes avec les sels, entraînant une pollution du bain et une mauvaise qualité des couches (porosité importante) [41].

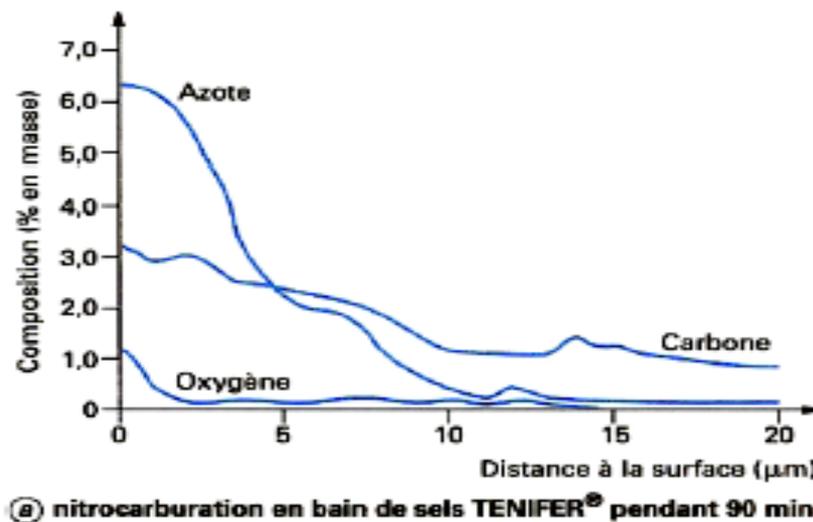


Figure II-17. Evolution des teneurs en azote, carbone et oxygène dans la couche de combinaison après nitrocarburation en bain de sels [41].

II.2.3.3- Structure de la couche de surface.

Lors du traitement de nitrocarburation du fer, l'évolution microstructurale de la couche de composé commence par la formation de cémentite riche en carbone et se développe dans la direction des phases azotées et carbonées de (ϵ) et (γ') [70]. Les deux étapes sont la conséquence d'une solubilité plus élevée de l'azote dans α -Fe que du carbone et d'une plus faible vitesse de transfert d'azote du gaz dans la phase solide. La couche de composé est typiquement composée de carbonitrides de fer ϵ -Fe₃(N, C)_{1+x} et γ' -Fe₄(N, C)_{1-z} avec la cémentite θ -Fe₃C (tableau II-1) [71, 72]. Comme lors de la

nituration, sous la couche de composé, la zone de diffusion se forme avec le carbone et l'azote dissous dans la matrice ferritique. Il est bien documenté que les meilleures propriétés sont obtenues lorsque la couche composée contient principalement la seule phase (ϵ) (fig. II-18a).

Tableau II-1. Caractéristiques des phases du système Fe - N - C à 580 - 590°C [71, 72].

Phase	N (at. %)	C (at. %)	Cristallographie	Arrangement atomique
α -Fe	0 - 37	0 - 0.02	Fe bcc,	N, C dans les sites octaédriques
θ -Fe ₃ C	0	25	Fe orthorhombique compliqué	C en prismes trigonaux bi-couronné
γ' -Fe ₄ N _{1-z}	19.4 - 20	< 0.7	Fe cfc,	N ordonné dans les sites centraux octaédriques
ϵ -Fe ₃ (N,C) _{1-z}	15 - 33	0 - 8	Fe hcp,	N ordonné dans les sites octaédriques

La couche de composé, typiquement dans la gamme de 20 μm , conduit à des améliorations significatives de la dureté, de l'usure et de la résistance à la corrosion. La présence d'ammoniac dans l'atmosphère de nitrocarburation gazeuse affecte la structure de la couche composée et la présence de cémentite Fe₃C. Lors de la cémentation ferritique du fer à une température de 550°C dans des atmosphères gazeuses contenant une certaine quantité de NH₃, des couches massives de cémentite Fe₃C peuvent être cultivées [73]. Afin de générer des couches plus épaisses, le processus de nitrocarburation est effectué à des températures dépassant le point eutectoïde Fe - N de 590°C. Après nituration au plasma austénitique à 700°C d'un acier à 0,45% C pendant 3h, la couche contient principalement la phase ϵ -Fe₂₋₃(N, C) mais contrairement au procédé de nitrocarburation ferritique, la couche d'austénite se forme entre la phase ϵ et la zone de diffusion (fig. II-18b) [65].

La résistance à la corrosion de surface présente des avantages après la combinaison du nitrocarburation et de l'oxydation du plasma [74]. L'acier SKD61 carbonitruré avec une couche de 10 μm d'épaisseur (principalement ϵ -Fe₂₋₃(N, C) et de faibles proportions de γ' -Fe₄(N, C)) et une couche de diffusion de 200 μm d'épaisseur soumise à une oxydation par plasma à 500°C pendant 1h, on crée une couche de magnétite Fe₃O₄ de 1 - 2 μm

d'épaisseur sur la couche de composé [75]. Selon le test de polarisation anodique, une amélioration significative de la résistance à la corrosion de l'acier est obtenue.

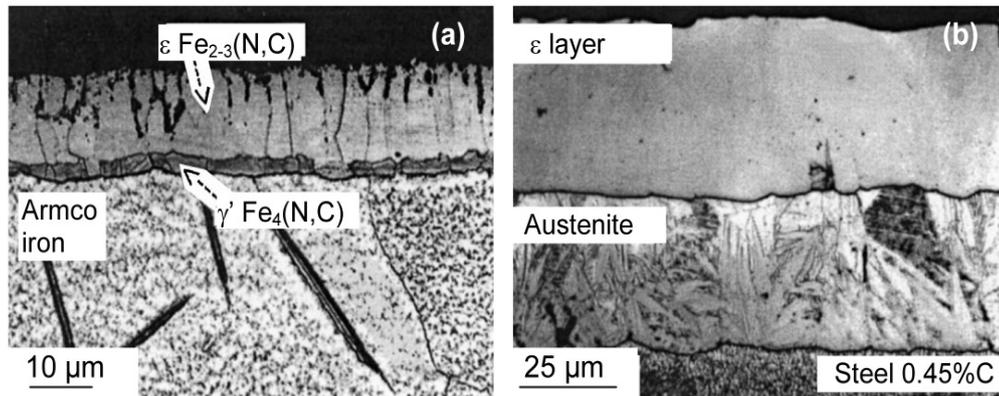
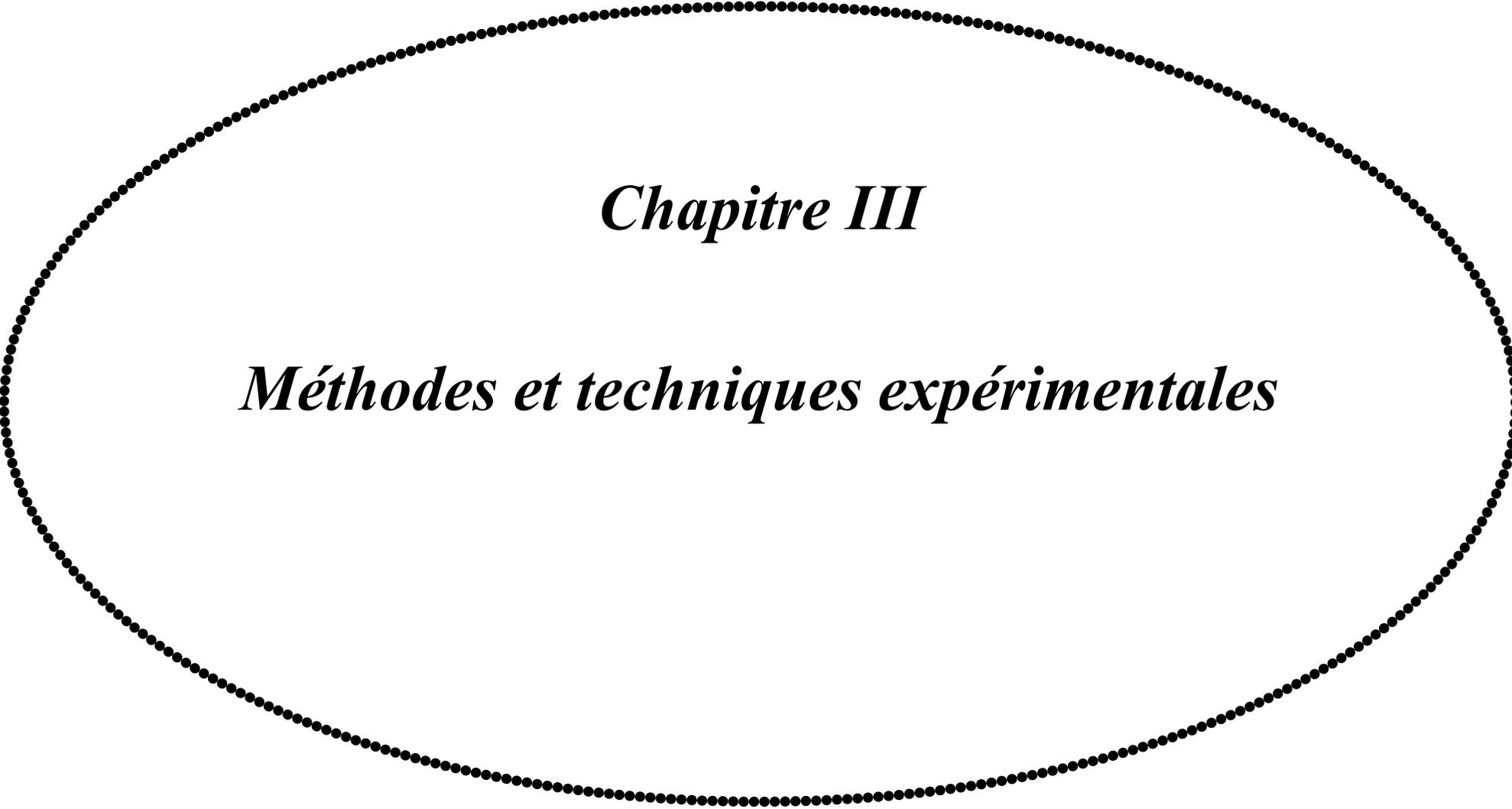


Figure II-18. Différences de microstructure après nitrocarburation au plasma à basse et à haute température dans l'atmosphère de 87% N_2 + 8% H_2 + 5% CO_2 : (a) Fer Armco, 570°C pendant 3h; (b) Acier à 0,45%C, 700°C pendant 3h (avec la permission d'Elsevier Science) [65].



Chapitre III

Méthodes et techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous allons présenter d'abord les différentes étapes d'élaboration et de caractérisation de la poudre de fer réduite à partir de Fe_2O_3 (hématite pure) ainsi que des poudres des autres éléments d'alliages qui entrent dans la composition des aciers frittés. Ensuite, nous décrirons les différentes techniques de caractérisation après compactage et frittage des poudres d'acier élaboré.

III.1- Matériaux utilisés.

III.1.1- Réduction de l'hématite (Fe_2O_3) avec l'hydrogène.

La poudre de fer est obtenue par réduction de l'hématite pure avec de l'hydrogène H_2 . Les essais de réduction ont été réalisés à l'unité Carbures de l'Entreprise de Seriana (Batna).

L'analyse spectrale de l'hématite (Fe_2O_3) est présentée dans le tableau III-1. L'hématite se présente sous forme de poudre de granulométrie inférieure à $45 \mu\text{m}$; elle est composée essentiellement de Fe_2O_3 avec une teneur en fer total de 69,47 %.

Tableau III-1. Composition chimique de l'hématite.

Composants	Fe_2O_3	Fe_{tot}	insolubles	Pertes au feu	Granulométrie
Hématite	99.24	69.47	≤ 0.1	≤ 0.4	$\leq 45 \mu\text{m}$

III.1.2- Mode opératoire et appareils de réduction.

Le mode opératoire suivi pour réaliser les essais de réduction, dans un four industriel, de l'hématite avec l'hydrogène est le suivant :

- 1- Réduire l'hématite pure dans un four à l'échelle industrielle comme le montre la figure III-1. La poudre d'hématite ($\leq 45 \mu\text{m}$) est mise dans des plateaux en acier inoxydable (380 x 270 x 40 mm). Chaque plateau contient presque 3.5 Kg de poudres.
- 2- Les plateaux sont introduits dans le four et la réduction se fait par circulation de l'hydrogène sur le lit de matière d'une manière spontanée. La réduction se fait en deux étapes avec trois paliers de températures (250, 550 et 950°C) pour chacune des étapes. Le temps de réduction est de 30 minutes pour la première étape et de 15 minutes pour la deuxième étape.

La réduction est faite dans un four à l'échelle industriel afin d'obtenir une quantité de poudre de fer réduite suffisante pour réaliser tous les échantillons nécessaires pour notre

travail. Ces échantillons (compacts crus) vont subir, par la suite, un traitement de frittage pour élaborer les aciers frittés.

Une fois la réduction est terminée, la poudre de fer réduite est refroidie jusqu'à 100°C par circulation d'eau dans la zone de refroidissement du four. On récupère la poudre de fer obtenue et on prend un échantillon pour analyse granulométrique.



Figure III-1. Four de réduction des oxydes à l'échelle industriel avec trois paliers de températures (Eris Batna).

III.1.3- Classification granulométrique par tamisage à sec.

La granulométrie de la poudre de fer réduite à partir de l'hématite est obtenue par tamisage à sec d'un échantillon de 100g à l'aide d'un tamiseur vibreur de type FRITSCH composé par des tamis en acier inoxydable. Pour cela, la séparation de la poudre de fer en fractions granulométriques est réalisée en secouant une colonne de tamis à fonds en toiles métalliques, disposés par ordre croissant de dimensions d'ouvertures de mailles (180, 150, 106, 75, 63 et 45 μm) (tableau III-2). Après on passe au pesage des fractions retenues sur chaque tamis et de la fraction passant par le tamis le plus fin (fig. III-2).

Tableau III-2. Analyse granulométrique en % et densité apparente des poudres de fer.

Mailles (μm)	> 150	106-150	45-106	≤ 45	Densité apparente (g/cm^3)
Poudre de fer Hématite(Fe_2O_3)	0.5	1.30	39.30	59.40	1.73



Figure III-2. Tamiseur vibreur de type FRITSCH (Eris Batna).

III.1.4- Détermination de la densité apparente.

Pour déterminer la densité apparente de la poudre de fer, on doit faire passer une quantité de poudre de fer de fractions inférieures ou égales à $150\ \mu\text{m}$ à travers un crible pour remplir un récipient de volume de $10\ \text{cm}^3$ se trouvant à une distance fixe au dessous du crible. La densité apparente est égale au rapport de la masse par le volume. Une valeur moyenne est obtenue à partir de trois déterminations indépendantes (tableau III-2).

III.1.5- Etape de compactage et de frittage.

Avant compactage, les poudres doivent être sélectionnées et préparer pour obtenir des alliages homogènes qui serviront d'élaborer des compacts crus de différentes nuances et qui seront par la suite frittés (aciers frittés). Ces derniers subiront des tests physiques et mécaniques tels que la densité à vert, la densité après frittage, dureté, la résistance à la traction, résilience et la résistance en flexion.

III.1.5.1- Préparation des poudres d'acier pour le pressage.

Pour entamer l'opération de compactage des poudres d'acier il faut tout d'abord sélectionner les granulométries convenables. Les granulométries des différentes poudres sont : poudre de fer réduite ($50\ \mu\text{m}$), poudre de nickel carbonyle ($10\ \mu\text{m}$), poudre de cuivre ($< 90\ \mu\text{m}$), poudre de molybdène ($< 2.61\ \mu\text{m}$) et poudre de graphite ($1-2\ \mu\text{m}$).

Les poudres vont subir, par la suite, une opération de malaxage pour obtenir un mélange homogène. Cette opération, primordiale, est réalisée à l'aide d'un Mélangeur à soc Modèle LÖDIGE M5R-MK (voir la figure III-3) pendant une durée contrôlée de dix (10) heures. On obtient un mélange homogène de poudres de Fe, Cu, C, Ni et Mo. On ajoute à ce mélange une cire synthétique (liant) à raison de 100 ml par kg de poudre. Ce

liant joue le rôle de lubrification lors de l'opération de compactage et augmente la densité à vert qui améliore à son tour la résistance des pièces après compactage et facilite leur manipulation avant le frittage [76]. Ensuite le mélange de ces poudres est chauffé dans un four d'étuve à une température d'environ 300°C.



Figure III-3. Mélangeur à soc Modèle Lödige M5R-MK (Eris Batna).

Les substances de lubrification ajoutées dans la charge permettent de réduire les forces de frottements des couples (particule/particule) et (particule/paroi) lors de la compression en assurant une meilleure transmission des contraintes au sein du volume occupé par la poudre qui donne une réduction des hétérogénéités de densité sur les agglomérés obtenus.

III.1.5.2- Pressage de la poudre.

Une matrice en aciers spéciaux (figure III-4) a été conçue pour réaliser le compactage des échantillons. Une presse hydraulique de pression nominale 1000 KN (figure III-5) est utilisée pour compacter les poudres d'acier en exerçant l'effort sur le poinçon supérieur (compression uni-axiale). La compression uni-axiale signifie que la pression appliquée est maintenue sur la poudre le long de l'axe de compression. Tous les échantillons des poudres d'aciers sont compactés sous une pression de 500 MPa.

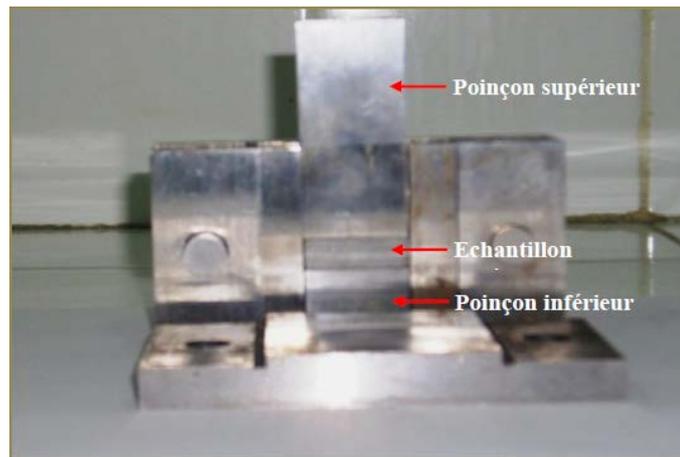


Figure III-4. Matrice utilisée pour le compactage des poudres d'acier sous forme éclatée (Eris Batna).

La forme de la matrice utilisée pour le compactage des échantillons est rectangulaire, elle doit permettre de réaliser des comprimés de dimensions 30 x 12 mm et d'épaisseurs variables. Les échantillons destinés pour étudier les essais de résilience et de résistance à la flexion sont compactés à 500 MPa. Différents échantillons de types Fe-C, Fe-C-Cu, Fe-C-Cu-Ni et Fe-C-Cu-Ni-Mo sont préparés. Des éprouvettes sont réalisées avec des dimensions selon la norme ISO relative aux matériaux métalliques frittés : traction 90x18x5 mm [77], résilience 55x10x10 mm [78] et la résistance en flexion 30x5x5 mm [79]. Les compacts crus seront par la suite frittés à haute température dans un four de frittage.



Figure III-5. Presse hydraulique de pression nominale 1000 KN Utilisée pour compacter les poudres d'acier (Eris Batna).

III.2- Frittage des compacts d'acier.

Après compactage, les compacts à vert des poudres d'acier sont frittés dans un four de frittage (figure III-6) à 1250°C pendant 2 h 25 minutes sous atmosphère d'hydrogène. Ce dernier crée une atmosphère réductrice dans le four qui permet à la fois d'éliminer les oxydes présents à la surface des grains et de protéger ceux-ci d'une oxydation ultérieure au cours du frittage et lors du refroidissement. Les échantillons sont mis dans des nacelles en graphite remplies de poudre d'alumine (figure III-7), puis sont introduits dans le four de frittage. Après refroidissement, les échantillons sont retirés du four et stockés dans des conditions hermétiques avant leur utilisation.



Figure III-6. Four utilisé pour le traitement de frittage des compacts d'acier (Eris Batna).



Figure III-7. Nacelles en graphite utilisées dans le four de frittage remplies par la poudre d'alumine pour protéger les éprouvettes en acier au cours de frittage (Eris Batna).

III.2.1- Cycle de frittage.

Le four de frittage des compacts d'acier peut se programmer selon les besoins en trois zones :

- 1- La première zone à 450°C pendant 1h. Evaporation du lubrifiant utilisé lors du compactage
- 2- Deuxième zone à 1250°C pendant 2h 45 mn (zone de frittage)
- 3- Zone de refroidissement (jusqu'à la température ambiante)).

Les différentes zones du four de frittage sus-citées représentent le cycle suivi lors du traitement de frittage des compacts d'acier. Ce cycle est schématisé dans la figure III-8.

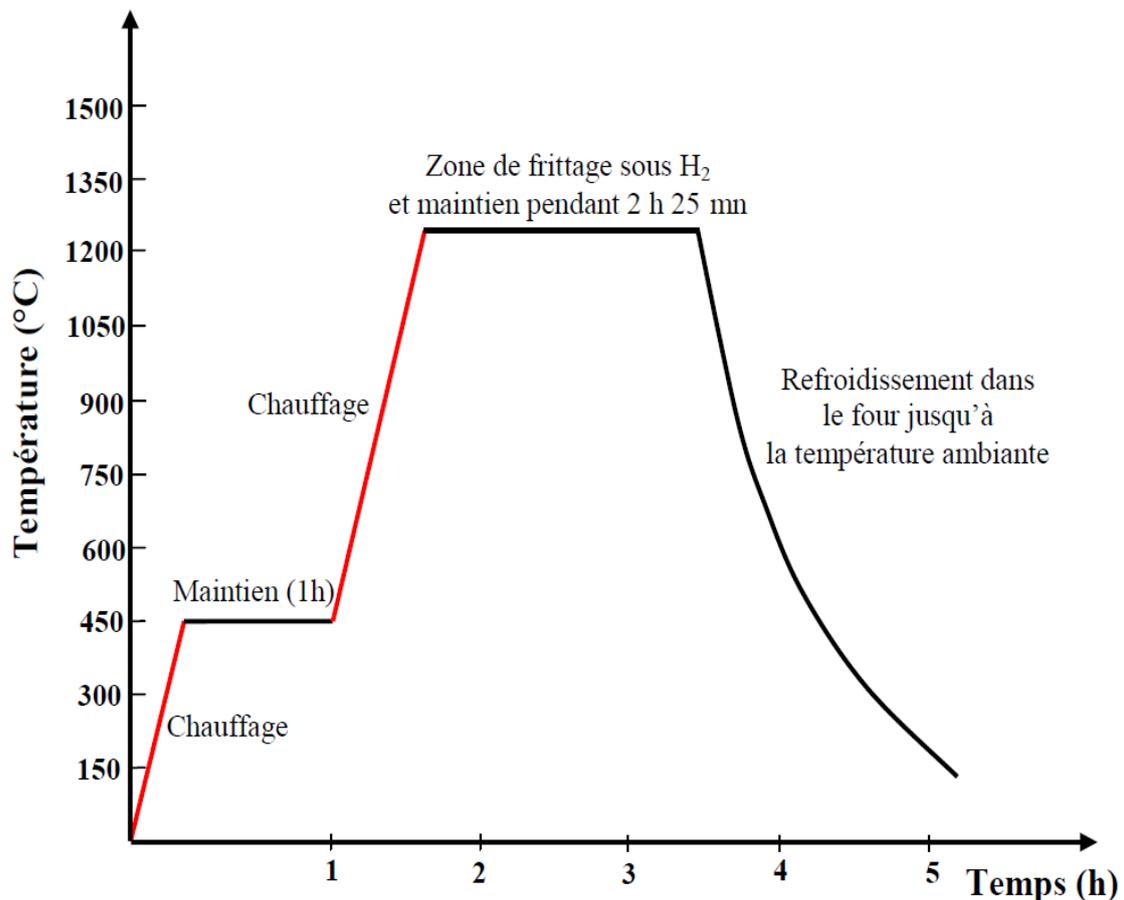


Figure III-8. Cycle suivi lors de frittage des compacts d'acier (Eris Batna).

III.2.2- Caractérisations physiques du matériau.

La densité à vert et celle après frittage est déterminée par des mesures dimensionnelles. La densité après frittage est aussi mesurée par le pycnomètre à hélium de type Micromeritics modèle 1302 présenté dans le schéma descriptif qui décrit les différentes parties qui le constituent (fig. III-9). C'est le moyen le plus efficace pour mesurer avec précision le volume absolu des échantillons solides compact ou en poudre.

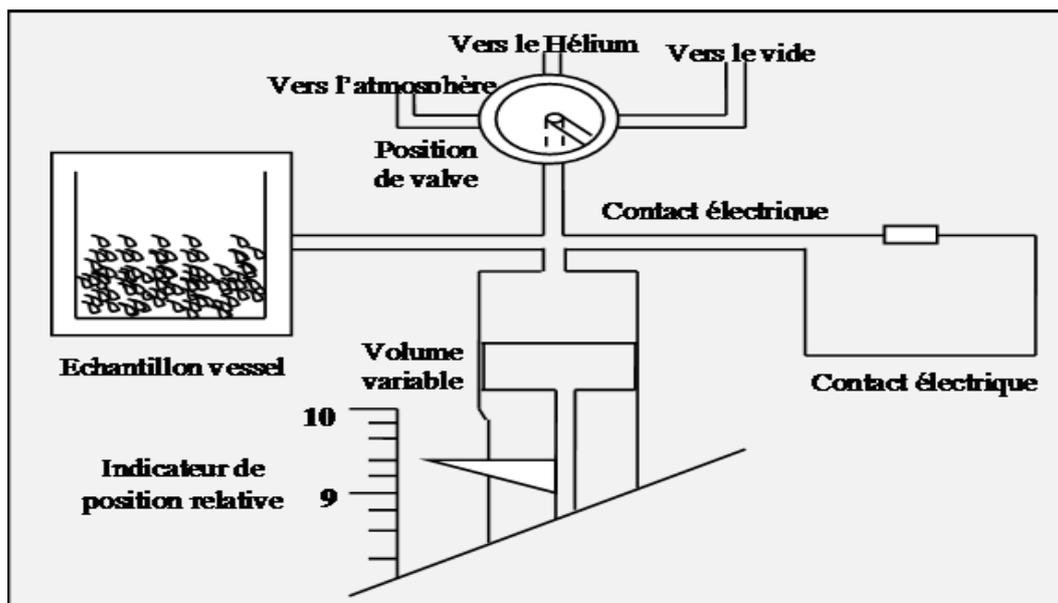


Figure III-9. Schéma du circuit de fonctionnement de pycnomètre à hélium de type Micromeritics modèle 1302 pour mesurer la densité des échantillons d'acier.

Dans la cellule est placé l'échantillon de volume inconnu, à l'aide d'une vanne toutes les entrées sont contrôlées ; un vide primaire est effectué dans le circuit de la chambre de volume variable et dans la cellule (porte échantillon) ; cette séquence dure une dizaine de minutes.

L'hélium est ensuite injecté à une pression de 0,3 bars dans la chambre de volume variable et dans la cellule pour une durée de quelques secondes, puis on introduit pour quelques secondes de l'air ambiant de manière à placer le circuit et le manocontact à la pression atmosphérique, ensuite on place la vanne sur jauge. A l'aide d'une poignée rotative on exerce une pression sur le piston de façon à augmenter le volume variable de telle sorte que le volume du système diminue, la pression augmente jusqu'à ce que le contact soit coupé entre le soufflet et le contacteur électrique du régulateur de pression, à cet instant le voyant lumineux s'éteint. Pour atteindre l'équilibre entre la pression et la température dans la chambre de volume variable et la cellule, on maintient la vanne sur la position jauge pour plusieurs dizaines de secondes, puis on exerce un mouvement de rotation sur la poignée jusqu'à éteindre le voyant lumineux. La valeur affichée sur le cadran à cet instant précis correspond à la valeur de l'objet dans la cellule (fig. III-10).



Figure III-10. Pycnomètre à hélium de type Micromeritics modèle 1302 pour mesurer la densité (Alger).

A l'aide des relations suivantes on calcule le volume absolu de l'échantillon.

$$\alpha = \frac{V_{\text{std}}}{R_2 - R_1} \quad (\text{III-1})$$

Où α est le facteur de calibration,

V_{std} volume de l'étalon standard égal à $16,758 \text{ cm}^3$,

R_2 est la valeur obtenue avec le pycnomètre qui correspond au volume maximum de la cellule,

R_1 est la valeur obtenue avec l'étalon standard.

Le volume calibré de l'échantillon étalon est déterminé à partir de la relation suivante :

$$V_x = \alpha (R_2 - R_x) \quad (\text{III-2})$$

R_x est la valeur obtenue par le pycnomètre avec l'échantillon étalon.

Le volume de l'échantillon inconnu est calculé à partir de la relation suivante :

$$V_s = \alpha (R_2 - R_s) \quad (\text{III-3})$$

R_s est la valeur obtenue par le pycnomètre avec l'échantillon inconnu.

La densité réelle (D_r) de l'échantillon est déterminée par le rapport de deux grandeurs, le poids (P) de l'échantillon obtenu à l'aide d'une balance à $0,0001 \text{ g}$ et le volume V_s calculé.

$$D_r = \frac{P}{V_s} \quad (\text{III-4})$$

III.2.2.1- Préparation de l'échantillon.

Avant d'introduire l'échantillon d'acier dans la cellule, un séchage est préalablement employé dans une étuve à une température de 100°C pendant 12 heures. Cette façon d'opérer permet de déshumidifier l'air emprisonné dans l'échantillon et faciliter l'introduction de l'hélium à remplir au maximum les pores. Cette technique consiste à mettre sous pression d'hélium la cellule contenant l'échantillon d'acier.

La variation de pression du gaz due à la présence de l'échantillon d'acier de masse connue permet de calculer son volume exact et donc sa densité réelle.

La norme ISO 3878 [80] relative aux matériaux métalliques frittés est utilisée pour déterminer la dureté des échantillons frittés. Les essais de résilience et de résistance à la flexion (appelée aussi résistance à la rupture transversale) ont été réalisés, respectivement, suivant les normes ISO 5754-1978 et ISO 3325-1996 précédemment citées. Une description de ces deux types d'essais est présentée ci-dessous :

III.2.3- Caractérisations mécaniques.

III.2.3.1- Essai de résilience.

L'essai de résilience est un complément à l'essai de traction. Il s'agit de rompre en un seul coup une éprouvette entaillée afin de mesurer l'énergie nécessaire pour effectuer cette rupture. Cet essai est réalisé sur un mouton à pendule (Mouton Charpy) (figure III-11 (a, b, c)). Officiellement le terme de résilience est réservé à l'énergie de rupture obtenue avec une éprouvette à entaille en U et divisée par la section sous entaille. Après avoir été exprimée en kgm/cm^2 , elle a été notée KCU et exprimée en J/cm^2 . Certains puristes voulaient réserver l'appellation Charpy à l'éprouvette avec entaille en U, mais les normes actuelles considèrent que cette appellation s'applique aussi bien aux éprouvettes avec entaille en U qu'en V. Malgré cela, parler de résilience quand il s'agit d'une valeur en joules obtenue avec une éprouvette entaillée en V est un abus de langage. Pour éviter tout malentendu il vaut donc mieux renoncer à employer le terme de résilience. C'est loin d'être le cas dans la pratique, où du fait de la généralisation de l'essai sur éprouvette à entaille en V, on parle encore beaucoup d'essai de résilience Charpy V et de résilience KV. Pour réconcilier les « anciens » et les « modernes », on peut considérer que la résilience est une qualité de l'acier, dont le synonyme était la

ténacité avant l'avènement de la mécanique de la rupture, et que sa mesure est l'énergie de rupture.

L'éprouvette entaillée est placée sur deux appuis (figure III-12 (a, b)). Le pendule est lâché d'une hauteur déterminée de façon à frapper l'éprouvette avec une vitesse entre 1 et 4 m/s (figure III-11 c). La hauteur de remontée du pendule après le choc permet de déterminer l'énergie nécessaire pour rompre l'éprouvette.

La norme ISO 5754-1978 fixe les dimensions d'une éprouvette entaillée en U pour l'essai de résilience des matériaux métalliques frittés (figure III-12). Après compactage des poudres d'acier à 500 MPa et frittage, on obtient l'éprouvette puis ramenée aux dimensions indiquées par usinage.

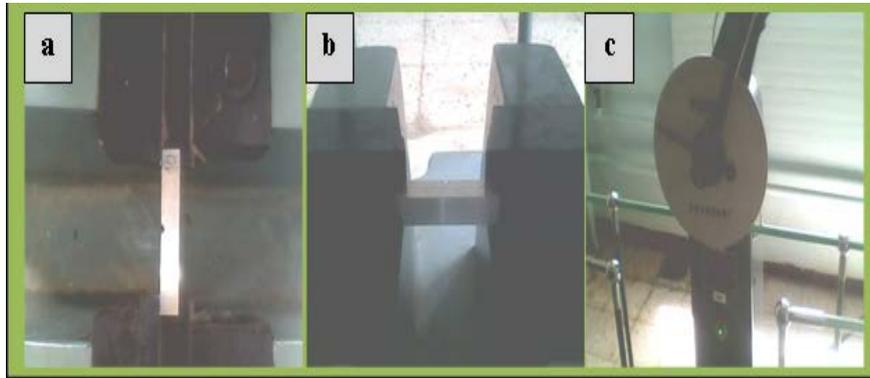


Figure III-11. Différentes étapes de réalisation de l'essai Charpy sur l'éprouvette de résilience en acier fritté (Eris Batna).

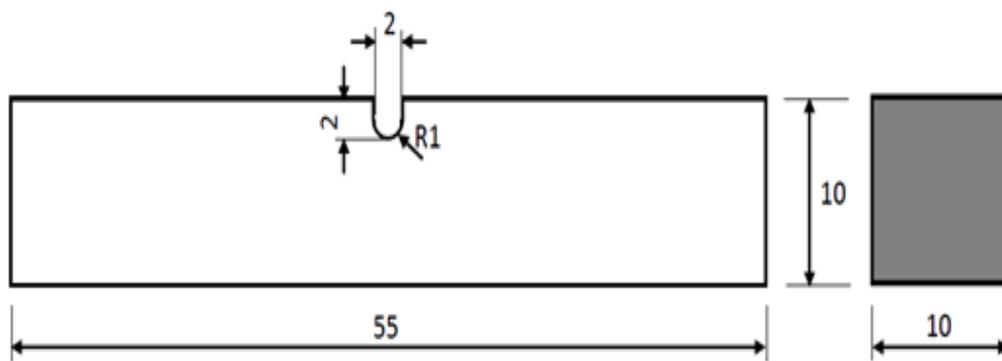


Figure III-12. Dimensions de l'éprouvette de résilience avec entaille en U.

III.2.3.2- Essai de résistance en flexion.

La résistance en flexion d'un matériau est la déformation de l'objet qui se traduit par une courbure. Dans le cas d'une poutre, elle tend à rapprocher les deux extrémités de la poutre. Dans le cas d'une plaque, elle tend à rapprocher deux points diamétralement opposés sous l'action. Les mesures des déformations et des contraintes sont réalisées à partir de jauges d'extensomètres et affichées sur un banc de mesure. L'essai de flexion d'une poutre est un essai mécanique utilisé pour tester la résistance en flexion. On utilise la flexion dite « trois points » et la flexion dite « quatre points ».

La norme ISO 3325-1996 prescrit une méthode pour la détermination de la résistance à la rupture transversale (résistance en flexion) des matériaux métalliques frittés qu'ils aient ou non été soumis à un traitement thermique après frittage, ainsi qu'aux matériaux calibrés ou matricés après frittage.

Le calcul de la résistance à la rupture transversale, R_{tr} , en newtons par millimètre carré, est donné par la formule :

$$R_{tr} = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (III-5)$$

Où

F : est la charge, en newtons, nécessaire à la rupture;

L : est la distance, en millimètres, entre les supports;

b : est la largeur, en millimètres, de l'éprouvette perpendiculairement à sa hauteur;

h : est la hauteur (épaisseur), en millimètres, de l'éprouvette parallèlement au sens d'application de la charge d'essai.

L'éprouvette est obtenue par compactage de la poudre d'acier à 500 MPa, puis frittée et ensuite réduite par usinage aux dimensions 40 mm x 5 mm x 5 mm.

Le principe de l'essai consiste à rompre une éprouvette reposant librement sur deux supports ou deux cylindres placés à une distance fixe l'un de l'autre et un cylindre d'application de la charge (rouleau) au milieu de la portée, dans des conditions de charges statique appliquée brièvement (fig. III-13). Les deux supports doivent être montés parallèlement et la distance entre leur centre doit être de 25,0 mm \pm 0,2 mm. Le dispositif de l'essai proprement dit (fig. III-14a). Le cylindre d'application de la charge

doit être monté à mi-distance des cylindres supports. On enregistre la valeur correspondant à la baisse soudaine de charge due à la première fissure (fig. III-14b).

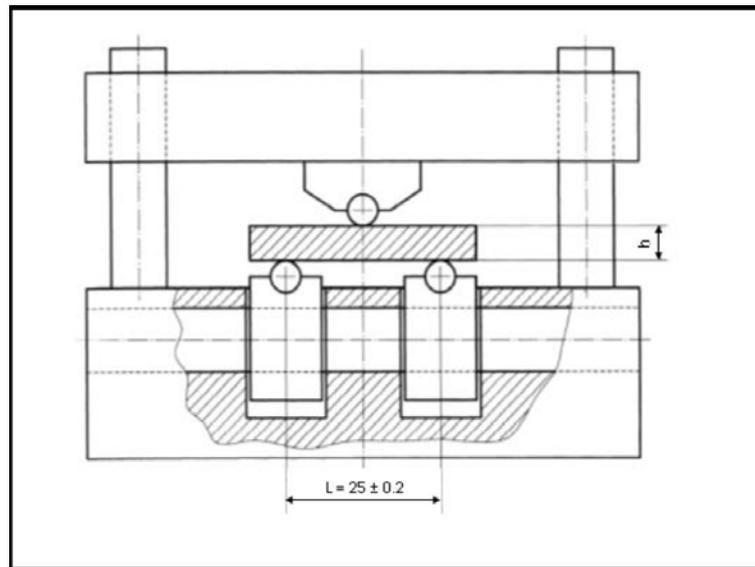


Figure III-13. Dispositif d'essai pour la détermination de la résistance à la rupture transversale.

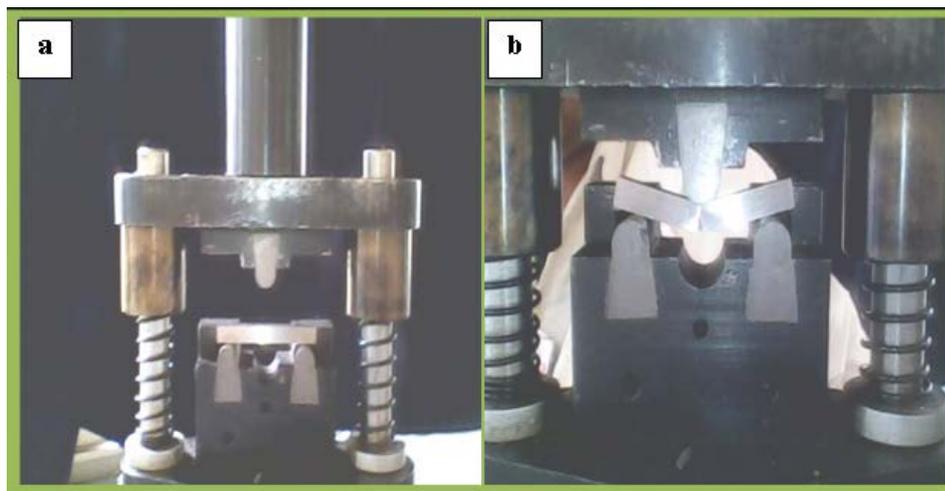


Figure III-14. Dispositif de l'essai proprement dit de détermination de la résistance à la rupture transversale (résistance en flexion) (Eris Batna).

III.2.3.3- Essai de traction.

Cet essai consiste à placer une petite barre du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction afin de mesurer le degré de résistance à la rupture d'un matériau. On enregistre l'allongement et la force appliquée, que l'on convertit ensuite en déformation et contrainte.

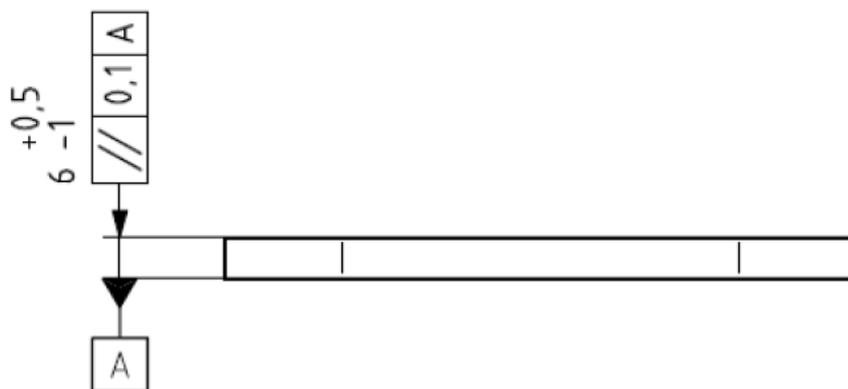
L'essai de traction donne plusieurs valeurs importantes :

- 1- Le module de Young E , ou module d'élasticité longitudinale ;
- 2- La limite élastique R_e ou σ_e , qui sert à caractériser un domaine conventionnel de réversibilité ;
- 3- La limite à la rupture R_m ou σ_m ;
- 4- L'allongement à la rupture A , qui mesure la capacité d'un matériau à s'allonger sous charge avant sa rupture, propriété intéressante dans certaines applications ;

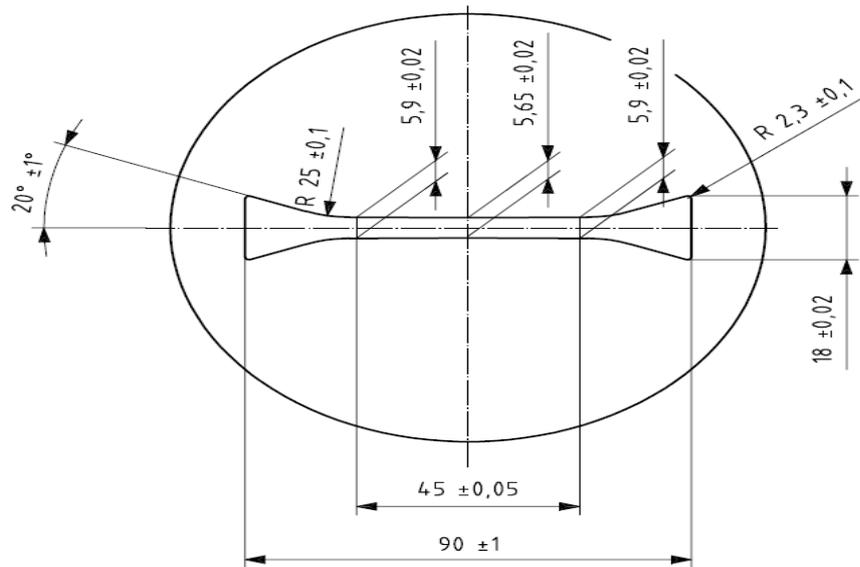
Le coefficient de poisson, qui chiffre la variation de volume induite par la déformation des matériaux dans le domaine élastique.

L'épaisseur des éprouvettes de l'essai de traction doit être comprise entre 5 mm et 6,5 mm. Une tolérance de 1,5 mm sur l'épaisseur permet de tenir compte de la variété des masses volumiques apparentes des poudres métalliques. Lors de l'essai, une éprouvette plus mince a moins de chance de glisser dans les mors qui l'agrippent et est davantage susceptible de se casser près du centre de la longueur entre repères.

Si nécessaire, pour mesurer l'allongement, des traits repères peuvent être tracés symétriquement à 25 mm l'un de l'autre, de part et d'autre de la ligne médiane (figure III-15 (a, b)). Entre ces traits repères, l'épaisseur ne doit pas varier de plus de 0,04 mm. La longueur entre repères doit être tracée de manière à ne pas affecter les caractéristiques de traction.



(a) Eprouvette d'essai de traction.



(b) Matrice pour compression d'éprouvettes.

Figure III-15. Epreuve et matrice pour epreuve d'essai de traction Mors lisses.

III.2.4- Etude des faciès de rupture.

Les faciès de rupture des métaux peuvent être classés en deux catégories, rupture fragile ou ductile, qui elles-mêmes peuvent être séparées en plusieurs sous-catégories (fig. III-16). Ces faciès apportent des indications sur les mécanismes à l'origine de la rupture.

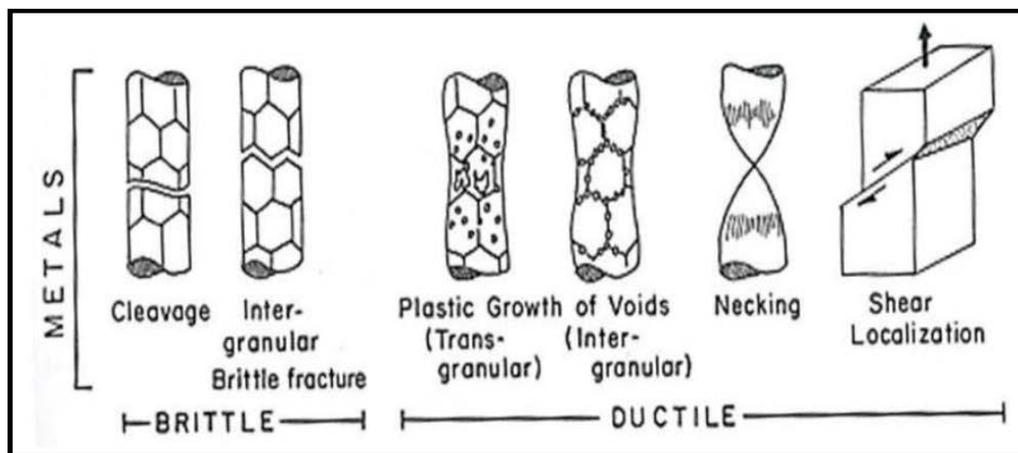
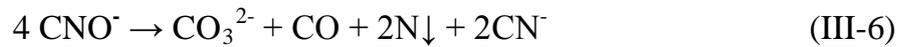


Figure III-16. Classification schématique des faciès de rupture [81].

III.3- Nitrocarburation en bain de sels des aciers.

Les traitements thermochimiques de nitrocarburation en bain de sels des échantillons en aciers ont été réalisés dans la section des traitements de surface des pièces mécaniques au niveau du Complexe Moteurs Tracteurs (CMT) de Constantine.

Ces traitements ont été effectués selon le procédé « TENIFER ». Il consiste à diffuser simultanément de l'azote et du carbone à partir d'un mélange de cyanures et cyanates selon les réactions :



Le pourcentage de cyanates dans le bain est maintenu à $36 \pm 2 \%$ avec injection de l'air dans le bain durant le traitement.

Les échantillons ont été préchauffés à 350°C ensuite suspendus à l'aide des petits paniers dans le bain liquide à une température de 580°C à deux régimes différents (3h et 5h) comme le montre dans la figure III-17. Par la suite, ils ont été refroidis dans un bain d'huile et lavés dans une eau alcaline afin d'éliminer tous les résidus de sels.



Figure III-17. Installation utilisée pour le traitement thermochimique de nitrocarburation en bain de sels (Complexe Moteurs Tracteurs Constantine).

II.3.1- Rugosimétrie.

Un rugosimètre ou profilomètre est un instrument utilisé pour mesurer le relief d'une surface, notamment dans le but d'en évaluer la rugosité ou la micro-géométrie. Les profilomètres sont à leur origine dotés d'une pointe très fine en diamant qui lit l'altitude lorsqu'on la déplace le long de la surface. Le modèle utilisé dans ce travail s'appelle TESA-rugosurf 10-G, (fig. III-18).



Figure III-18. Rugosimètre utilisé pour mesurer le relief de la surface des échantillons en acier élaboré avant et après nitrocarburation.

La rugosité est une caractéristique de l'état de surface d'un matériau solide. C'est aussi un paramètre d'un écoulement se produisant sur ce matériau.

Les rugosimètres servent à détecter et déterminer de façon rapide les profondeurs de la rugosité des surfaces de matériaux. Ils montrent la profondeur de la rugosité moyenne Rz et la valeur de rugosité moyenne Ra en μm et entrent en contact avec la surface en quelques secondes et montrent directement en Ra ou en Rz. Ils permettent la réalisation de la mesure de la rugosité d'une façon très simple. Les normes suivantes s'occupent du contrôle de la rugosité: DIN 4762, DIN 4768, DIN 4771, DIN 4775.

III.3.1.1- Paramètres de la rugosité.

Les paramètres de la rugosité, présentés et expliqués dans la figure III-19 sont :

Ra: La valeur moyenne de la rugosité en μm , est la valeur moyenne arithmétique des valeurs absolues des distances du profil de rugosité de la ligne intermédiaire de la longueur de mesure. La valeur moyenne de la rugosité, est égale à la hauteur d'un rectangle dont la longueur est égale à la longueur totale l_m et le reste est à la fois égal à la surface de la somme qui existe entre le profil de rugosité et la ligne intermédiaire.

Rz: Hauteur maximal du profil, distance entre la ligne des saillies et la ligne des creux Moyenne de la profondeur de la rugosité en μm (moyenne arithmétique à cinq profondeurs singulières consécutives dans la longueur de mesure).

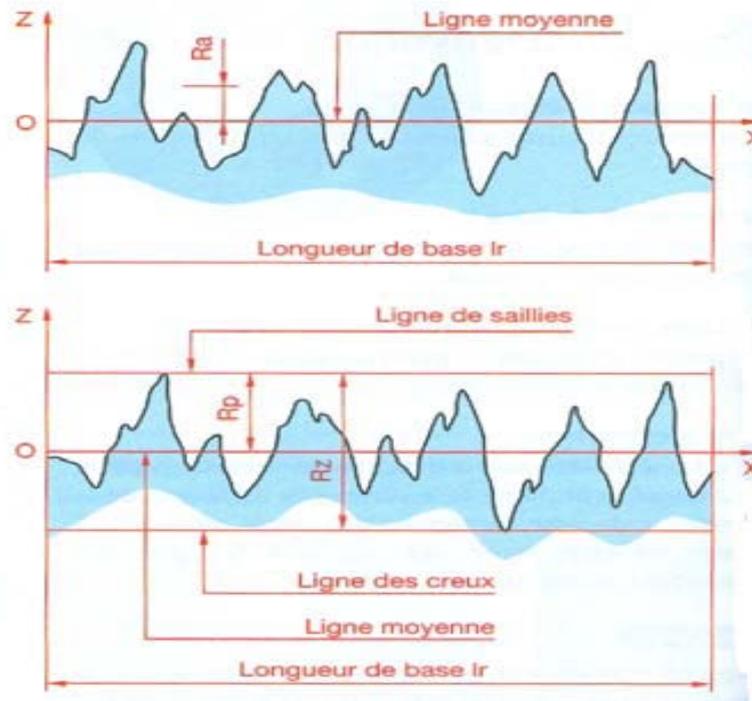


Figure III-19. Paramètres expliquant le phénomène de la rugosité de surface. Ecart moyen arithmétique de rugosité R_a et rugosité moyenne R_z Norme DIN 4768 [82].

III.3.2- Tribométrie.

Le tribomètre permet de mesurer le frottement de glissement entre une plaque et un bloc. La plaque est fixée sur un chariot guidé par deux rails. Le chariot est tiré par un fil en nylon qui s'enroule sur une poulie entraînée par un moteur pas à pas. Le bloc est relié au dynamomètre par un fil en nylon et un ressort. Le dynamomètre est un capteur à jauge de déformation.

Le moteur pas à pas est piloté par une carte Arduino munie d'un circuit de commande de moteur pas à pas. L'alimentation 24 V fournit le courant au moteur. La carte Arduino, reliée à l'ordinateur, est alimentée par son port USB. La force en fonction du temps est effectuée par une carte d'acquisition. L'enregistrement vidéo du mouvement est fait avec une caméra à une cadence de 120 images par seconde. Pour obtenir la synchronisation entre l'enregistrement vidéo et celui de la force, une LED rouge est placée dans le champ de vision. Juste après le démarrage du moteur, l'arduino allume la LED et déclenche simultanément l'acquisition (entrée SYNCHRO EXT).

La commande du moteur consiste à envoyer des impulsions, chacune déclenchant l'avancement d'un pas (ou d'une fraction de pas). Le programme de commande permet

de choisir le nombre de tours à effectuer et la durée d'un tour. Connaissant le diamètre $d=48,5$ mm de la poulie, on en déduit la vitesse du chariot.

Le traitement de la vidéo, effectuée par un logiciel qui consiste à sélectionner la partie pendant laquelle la LED est allumée et à ajouter un chronomètre.

La fréquence d'échantillonnage pour l'acquisition de la force est de 12 kHz. Après un filtrage passe-bas, elle est ramenée à 2,4 kHz.

L'équipement utilisé dans ce travail pour déterminer le coefficient de frottement est un tribomètre Bille Disque et Pion-Disque « modèle TRB6-S-DE-0000, Marque CSM Instrument » dans le laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure de Mine et Métallurgie (ENSMM-Annaba), il sert à étudier la tenue à l'usure des surfaces, (fig. III-20).

Ce dispositif possède deux mouvements possibles, un mouvement alternatif et un mouvement de rotation classique employé pour notre étude. Le bras supérieur (porte-bille) peut être motorisé par un système de positionnement vertical et un système sur tribomètre, la force de frottement dynamique et le coefficient de frottement instantané ont été mesurés en fonction de la durée des tests.

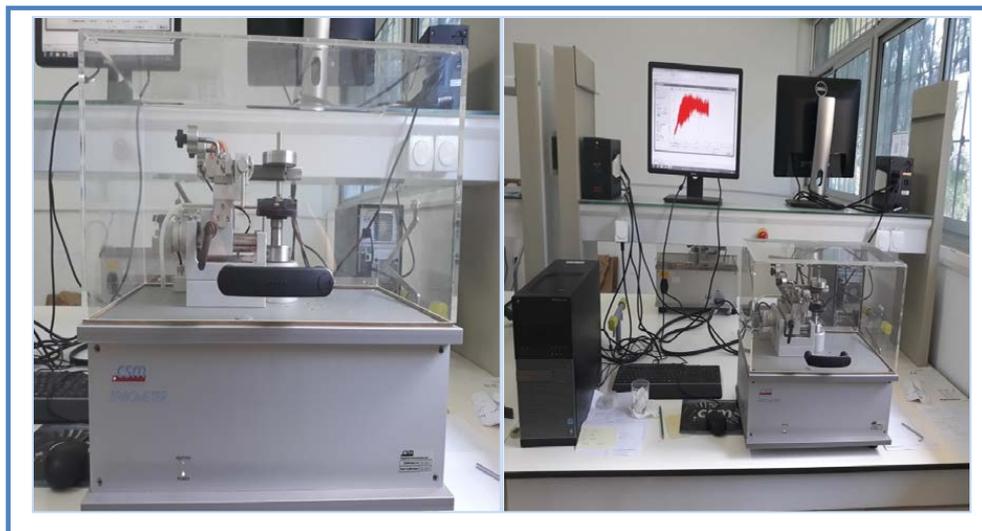


Figure III-20. Tribomètre Bille Disque et Pion-Disque
« Modèle TRB6-S-DE-0000, Marque CSM Instrument », ENSMM-Annaba.

Les propriétés tribologiques d'usure (mouvement rotatif) pour les différents échantillons ont été évaluées sur le système TRB6-S-DE-0000 à l'air, avec une température de 25 - 30°C et un état non lubrifié. La bille d'acier en Alumine (Al_2O_3) de 6 mm de diamètre, de dureté 832 HV et module d'Young 0000 a été choisie comme

antagoniste pour éviter des réactions chimiques supplémentaires. Les conditions de déroulement des essais sont récapitulées dans le tableau III-3.

Tableau III-3. Récapitulation des données de déroulement des essais.

<i>Acquisition</i>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Rayon : 2,30 mm et 5,70 mm. ➤ Vitesse linéaire : 2,00 [cm/s]. ➤ Force normale : 5,00 et 10,00 [N]. ➤ Condition d'arrêt : 50,00 [m]. ➤ Taux d'acquisition : 31,0 [hz].
<i>Partenaire statique</i>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Substrat : Al₂O₃. ➤ Dimension : 6 mm. ➤ Géométrie : Ball.
<i>Environnement</i>	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Température : 25,00°C. ➤ Atmosphère : Air. ➤ Humidité : 40 à 50 [%].

Cependant ce processus nous a permis de trouver empiriquement la valeur de coefficient de frottement μ .

III.3.3- Techniques de caractérisation.

Les méthodes de caractérisation permettent une étude approfondie des différentes propriétés et de la structure d'un matériau (cristallographiques, microstructurales, électroniques...). Elles constituent une part importante de la science des matériaux car elles permettent de qualifier l'état d'un échantillon. Nous avons donc caractérisé les alliages par différentes méthodes : la microscopie électronique à balayage (MEB) et optique (MO) afin de préciser les microstructures existantes, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse des rayons X par dispersion de longueurs d'ondes (XRF) et d'énergies (EDX) pour connaître la composition chimique globale ou bien locale des échantillons et enfin la spectroscopie Auger pour l'analyse des surfaces.

III.3.3.1- Microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM).

La microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE, ou ESEM pour Environmental scanning electron microscopy) est un mode d'analyse permettant d'étudier des échantillons non-conducteurs généralement sans préparation préalable, conservant ainsi un état plus naturel. La différence essentielle avec la microscopie électronique conventionnelle est la présence d'un gaz (généralement de la vapeur d'eau) dans la chambre à échantillon du MEBE, ce qui permet d'éviter les contraintes sous vide.

Les détails de la microstructure ont été examinés avec un Microscope électronique à balayage de type Philips XL30-FEG du centre de recherche nucléaire d'Alger (fig. III-21). Cet appareil est muni d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy) permettant une analyse locale de la composition chimique. Ce microscope fonctionne à des tensions d'accélération variant entre 1 et 30KV. Deux types d'images peuvent être formés, soit avec les électrons secondaires (SE pour Secondary Electrons), soit avec les électrons rétrodiffusés (BSE pour Back Scattered Electrons).

Les électrons rétrodiffusés : ils sont issus de l'interaction élastique des électrons incidents avec l'échantillon et possèdent des énergies comparables à ses électrons primaires. Le taux de rétrodiffusion est directement croissant avec le numéro atomique de l'échantillon. Un élément lourd donnera donc un signal intense (clair), un élément léger un signal faible (sombre). Ces électrons possèdent une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Les électrons secondaires : Ils sont issus de l'interaction inélastique des électrons incidents avec les électrons de l'échantillon. Leur énergie est inférieure à 50 eV et proviennent de la surface de l'échantillon (0.5 à quelques nm). Ces électrons sont sensibles à la topographie de la surface et donnent des images dont le contraste vient du relief de l'échantillon.

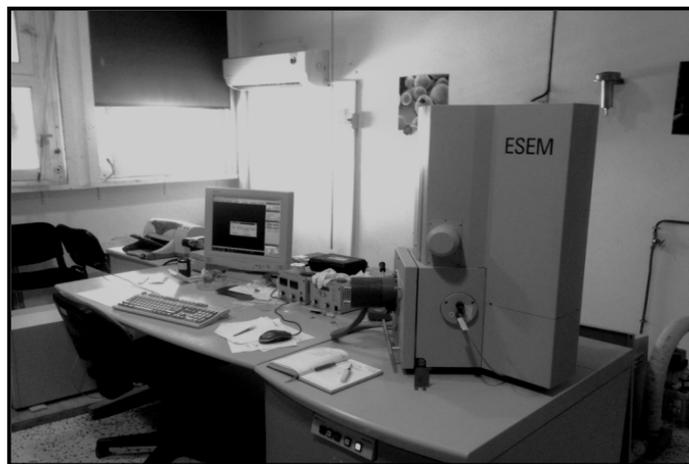


Figure III-21. Photographie du microscope électronique à balayage
Modèle ESEM XL30 FEG (ENSMM Annaba).

a)- Principe.

La microscopie à balayage (MEB) utilise un faisceau d'électron très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteurs appropriés :

électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons diffusés, électrons transmis, émission de rayon X,...captée de façon synchrone avec le balayage du faisceau sur l'échantillon, l'intensité de chacun de ces signaux module la luminosité d'écrans de télévision donnant des images en noir et blanc que l'on peut mixer entre elles. Grace aux progrès d'informatique, ces images peuvent être traitées en fausses couleurs pour une meilleure exploitation ; elles sont généralement photographiées sur l'écran de télévision, mais elles sont de plus en plus numérisées pour faire du « traitement et de l'analyse d'images » à l'aide d'algorithmes de calcul : ceux-ci permettent des calculs automatisés tels que des comptages de population de particules, des mesures de distances ou de surfaces. Un autre avantage majeur des SEM est la possibilité de réaliser l'analyse des échantillons et une image de la répartition de leurs éléments chimiques constitués.

b)- Images et contrastes.

Le microscope électronique à balayage est utilisé essentiellement pour obtenir des images de la surface de l'échantillon. Ces images sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés). Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sur son relief (contraste topographique) mais aussi sur la répartition des phases en présence (contraste « de numéro atomique » à l'aide des électrons rétrodiffusés). D'autres contrastes peuvent également selon les cas être observés, en particulier des contrastes chimiques (présence et distribution des éléments chimiques) et cristallins (structure cristallographique et texture). Le microscope électronique à balayage peut également donner une analyse chimique précise locale pouvant même être quantitative.

c)- Contraste topographique en émission électronique secondaire.

Par rapport à la microscopie optique, l'apport essentiel de la microscopie électronique à balayage réside, non seulement dans son pouvoir séparateur, mais aussi dans sa très grande profondeur de champ (de l'ordre de 100 à 1000 fois plus grande), ce qui permet l'observation d'échantillons présentant un relief très faible ou important (exemple dans la fig. III-22). On distingue trois origines distinctes au contraste topographique :

- 1- Le contraste d'inclinaison ;
- 2- Le contraste d'ombrage ;

3- Le contraste d'arête ou de pointe.

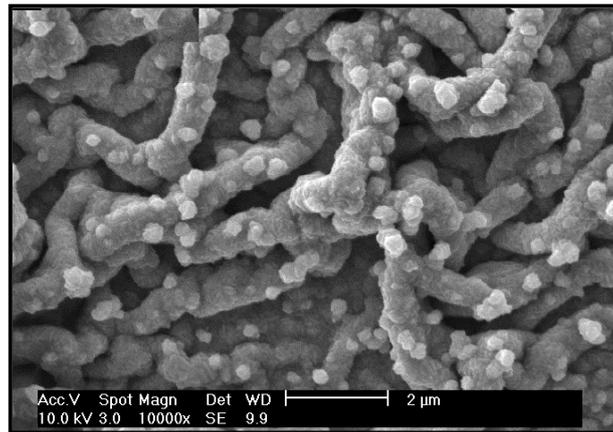


Figure III-22. Origine du contraste d'inclinaison en émission électronique secondaire et contraste d'arêtes.

d)- Contrastes en émission électronique rétrodiffusée.

Le mode BSE est souvent utilisé dans la caractérisation des matériaux dont le domaine de prédilection est la métallurgie mais aussi la caractérisation des minéraux. En effet, sa sensibilité au numéro atomique des composés d'un matériau permet de matérialiser les différentes phases existantes : observation de leur forme et leur répartition (fig. III-23).

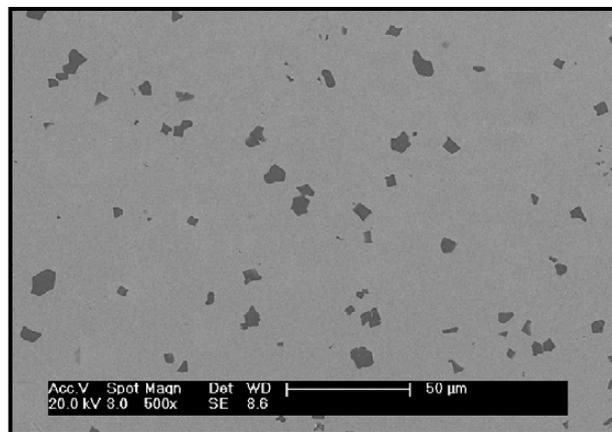


Figure III-23. Image en électrons rétrodiffusés en contraste topographique distribution des particulaires de TiC dans un alliage 304 [83].

III.3.3.2- Analyseur de rayons X par dispersion d'énergie.

Le microscope électronique est couplé à un système EDS. L'information recueillie par le microscope peut être transférée sous forme d'images numérisées ou sous forme de spectres. Les signaux provenant du détecteur de rayons « X » sont d'abord pré amplifiés de quelques micros Volts à quelques Volts. Ces impulsions sont ensuite amplifiées afin de faire correspondre le voltage de l'impulsion à l'énergie du rayons « X ». La magnitude

d'une impulsion de 1kV correspond donc à l'énergie d'un rayon X de 1keV. Ces signaux analogiques sont convertis en signaux digitaux qui représentent chacune des impulsions comptées toute les 12 microsecondes. Cette constante de temps (time constant) représente la durée d'une impulsion pour le type de détecteur utilisé. La valeur numérique de chaque impulsion est classée dans un des 1024 canaux de l'analyseur. La quantité d'impulsions (coups) reçues dans chaque canal produit le spectre des éléments chimiques de l'échantillon analysé durant un temps de comptage prédéterminé (on utilise la plupart du temps, 100 secs de comptage).

Le spectre de distribution normale représente tous les rayons « X » émis des couches K, L, et M de tous les éléments chimiques entre 0 et 30 keV d'énergie selon l'échelle choisie. La tension au filament (30 kV) ne permet pas l'excitation des rayons « X » de très haute énergie.

Le spectre des rayons X est constitué de deux parties : les raies caractéristiques des niveaux profonds des atomes excités par les électrons primaires et le fond continu composé du rayonnement de freinage et de fluorescence. Le rayonnement correspondant au fond continu n'a pas d'utilité pratique. Seules les raies caractéristiques donnent des renseignements sur la nature des éléments constituant le corps analysé.

La concentration des éléments est déterminée par le rapport du nombre d'impulsions pour l'élément dans l'échantillon et celui d'un standard de composition similaire analysé dans les mêmes conditions instrumentales. Les résultats obtenus sont semi-quantitatifs, leur degré de précision se situant autour de 5%.

Cette méthode est basée sur un calcul des concentrations d'un standard théorique analysé aux mêmes conditions instrumentales. Les variables instrumentales sont la tension au filament, le diamètre du faisceau incident, la distance entre l'échantillon et le détecteur et l'inclinaison de l'échantillon. La qualité du polissage des échantillons et des standards ainsi que la qualité du revêtement conducteur augmente la précision analytique. Le calcul de la concentration des éléments doit tenir compte aussi de quatre corrections afin d'en maximiser la précision.

- 1- Une correction pour la fluorescence secondaire du détecteur « SiLi ». Cette correction permet d'éliminer les pics de silicium qui sont produits par des rayons X de haute énergie ayant réagit avec le cristal de « SiLi » ;

- 2- Une correction pour le bruit de fond. Cette correction permet de soustraire du spectre le bruit de fond spectral ;
- 3- Une correction pour l'influence commune des pics d'énergie voisine.

Finalement, une correction ZAF permet de tenir compte de l'influence du numéro atomique des éléments sur l'efficacité de l'excitation et de la détection (facteur Z), de la probabilité qu'un rayon X soit réabsorbé avant même d'être détecté (facteur A) et de la contribution des rayons X émis d'un élément suite à l'absorption d'un rayon X émis par un autre élément (fluorescence secondaire, facteur F) [84].

III.3.3.3- Microscopie optique (MO).

L'examen micrographique au microscope optique a pour but principal, la mise en évidence des phases minéralogiques. La différence de pouvoir réflecteur des différentes phases obtenues fournit le moyen de les discerner. Toutefois, cette technique n'est pas toujours commode car, elle dépend de l'appréciation de l'œil et exige de ce fait une grande expérience.

L'observation des échantillons en acier fritté et nitrocarbure est assurée par un microscope optique au niveau du centre de recherche nucléaire de Draria de type ZEISS équipé par des objectifs permettant d'avoir des grossissements allant jusqu'à 1000 fois qui permet d'observer des détails jusqu'au micron, couplé avec une caméra numérique « Axio Cam » permettant l'acquisition directe d'images. L'ensemble est assisté par un micro-ordinateur (fig. III-24).

Avant d'examiner les échantillons, ils sont d'abord polis. Pour cela, on les enrobe dans une résine polymérisable afin de faciliter le polissage successif sur du papier abrasif au carbure de silicium dont la finesse varie de 180 à 2400. Le passage progressif d'un papier à l'autre nécessite un lavage à l'eau de l'échantillon pour éliminer les grains abrasifs pouvant subsister à travers les pores.



Figure III-24. Microscope optique de type ZEISS (ALGER).

III.3.3.4- Diffraction des rayons X.

La caractérisation par DRX a été réalisée par un diffractomètre de modèle Philips type X'Pert Pro du centre de recherche nucléaire d'Alger par la méthode des poudres (fig. III-25). La source de rayon X est une anticathode de cuivre qui donne lieu à une onde monochromatique ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

L'interaction de cette onde avec l'échantillon donne des résultats sous formes de spectres constitués de pics caractéristiques des phases présentes et d'un fond continu.

La diffraction des rayons X est habituellement utilisée pour l'analyse des revêtements durs, les couches nitrurées, cémentées et borurées à cause de son caractère non destructif et sa simplicité. Elle est effectuée sur différents aciers étudiés, frittés et nitrocarbures vise la détermination des phases en présence dans les différentes couches superficielles obtenues après traitement.

L'attribution des pics est facilitée par un logiciel (X'Pert High Score Plus) comprenant une banque de données des fiches JCPDS. Ces outils permettent d'identifier la structure d'un matériau et les phases existantes dans ce dernier [85].

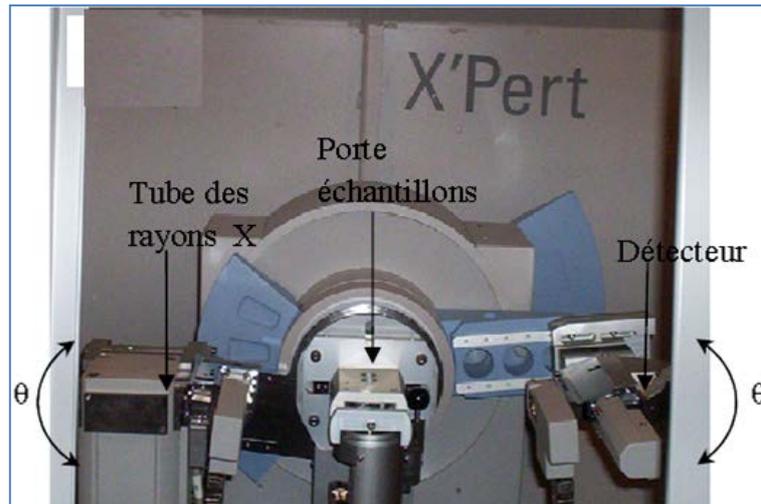


Figure III-25. Photo du diffractomètre utilisé, Modèle Philips (ALGER).

III.3.3.5- Analyse des phases.

L'angle de faible incidence permet d'effectuer la diffraction sur des plans cristallographiques non parallèles à la surface et de sonder une faible profondeur. Pour les couches nitrurées (couche de combinaison et de diffusion) nous avons utilisé un angle d'incidence ($\omega = 1^\circ$) et les 2θ varient de 1.5 à 100° .

Les métaux purs comportent souvent plusieurs formes allotropiques dont la structure cristallographique est différente. Par ailleurs, les alliages sont des matériaux monophasés ou polyphasés. Dans les deux cas, la structure cristallographique dépend de la température, de la pression et de la composition. La diffraction des rayons X permet d'identifier les différents états structuraux des phases présentes, leurs proportions volumiques et les valeurs des paramètres de leurs mailles.

Le polissage de finition se fait à l'aide d'une pâte diamantée répartie avec un diluant sur le disque. Les échantillons sont en fin de polissage, soumis à une attaque à 2% Nital puis lavé à l'eau et séché à l'air chaud.

III.3.3.6- Identification des phases.

Chaque phase cristalline produit des spectres de diffraction des rayons X caractéristiques de la structure de sa maille ; angles de diffraction et intensité réfléchi. Il est donc possible de l'identifier. La méthode la plus simple est celle du diagramme de poudre ou méthode Debye-Scherrer. (cf. optique cristalline- Diffraction par les cristaux). Les rayons X diffractés par l'échantillon pulvérulent sont enregistrés sur un film

photographique. On en tire les distances inter-réticulaires à partir des angles de Bragg et les intensités par la mesure de la densité optique.

Ces valeurs sont comparées aux valeurs réunies dans une fiche (ASTM) et obtenues à partir des phases pures ou isolées. Si un échantillon contient plusieurs phases, le diagramme de diffraction comporte les réflexions de chacune d'elles qu'il est possible de trier.

Cette méthode est facile et efficace dans les cas simples : nombre de phases limité, composition connue. Elle est inextricable si les phases sont très nombreuses et si leur composition s'écarte de la composition du corps qui a servi à établir la carte du fichier.

III.3.3.7- Spectroscopie Auger (Sonde Auger).

La spectroscopie Auger (fig. III-26) permet d'obtenir des informations sur les premières couches atomiques d'un échantillon. Elle est ainsi particulièrement intéressante pour les analyses de surface. D'un point de vue qualitatif, l'interprétation des spectres Auger est aisée. Par contre l'analyse quantitative s'avère plus complexe. D'une part parce que les électrons Auger des différents atomes ont des libres parcours inégaux et d'autre part parce qu'il est difficile de relier l'intensité du signal Auger avec la concentration de l'élément observé. Seule la conception de modèles structuraux décrivant l'échantillon peut s'avérer satisfaisante.

Les analyses par cette méthode concernent les couches d'oxydes formées lors d'essais d'oxydation. Elles sont réalisées à l'aide d'une sonde Auger de Perkin Elmer de type PHI-600. Elle est constituée d'un microscope électronique à balayage et d'un spectromètre d'électrons Auger. La petite taille de la sonde électronique (35 nanomètres) et la faible profondeur de fuite des électrons Auger (de 1 à 2 nanomètres) permettent d'effectuer des analyses de surface de tous les éléments (à l'exception de H et He) issus de quelques couches atomiques avec une sensibilité d'environ 0,5 %.

Le profil en profondeur peut être réalisé au moyen de l'érosion contrôlée de la surface par bombardement d'ions d'argon et analyses successives des profondeurs ainsi atteintes. Le dispositif permet aussi d'effectuer l'analyse des échantillons après les avoir soumis à des essais de rupture sous vide.



Figure III-26. Spectroscopie d'électrons Auger - multisonde à balayage Auger (PHI-600) (ALGER).

III.3.4- Caractérisation mécanique.

III.3.4.1- Essais de dureté.

L'essai de dureté est un essai non destructif qui permet de quantifier les propriétés mécaniques du matériau à la température ambiante. On distingue la dureté et la microdureté en fonction de la charge appliquée. Généralement les essais de microdureté sont effectués à l'aide de charges inférieures ou égales à 5N. Les essais de dureté sont réalisés par un duromètre de Marque WOLPERT, en utilisant une charge de 49N, (fig. III-27).



Figure III-27. Duromètre utilisé pour les essais de dureté (ALGER).

III.3.4.2- Essais de Micro-dureté Vickers.

Elle permet de mesurer la dureté d'un matériau (fritté, oxydés, nitrurés ou nitrocarbures) sans les endommager. Les essais de Micro-dureté Vickers consistent à étudier les longueurs des diagonales de l'empreinte laissée à la surface de l'échantillon après application d'une charge constante d'un pénétrateur en forme de pyramide droite à base carrée en diamant (fig. III-28).

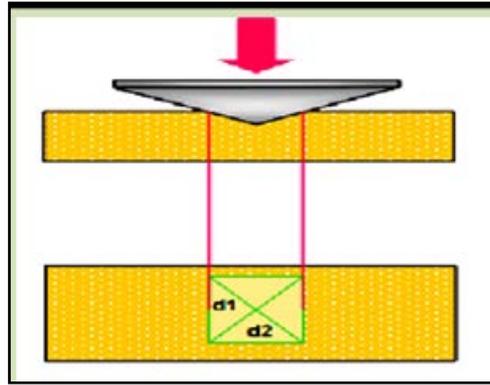


Figure III-28. Principe de l'essai Micro-dureté Vickers.

L'essai de dureté est choisi dans notre travail comme moyen de caractérisation mécanique des différents échantillons (fritté, oxydés, nitrurés ou nitrocarbures).

Les valeurs de micro dureté de nos échantillons d'acier est mesurées a l'aide d'un micro-duromètre de Marque MHT - 10 PAAR PHYSICA (Alger), (fig. III-29).



Figure III-29. Micro-duromètre utilisé pour les essais de micro-dureté Vickers (ALGER).

Le temps de mise en charge est de 5 secondes et une vitesse de 0.9N/s, tout comme le temps de maintien de la charge. L'empreinte est d'autant plus grande que le matériau est mou. La dureté Vickers est donnée par la formule :

$$Hv = \frac{F}{S}, s = \frac{1}{2} \frac{d^2}{\sin\left(\frac{136}{2}\right)} \text{ donc } Hv = 18.9 \frac{F}{d^2} \quad (\text{III-11})$$

Avec ; $d = \frac{d1+d2}{2}$

d (μm) : La diagonale moyenne de l'empreinte.

F (N) : La charge appliquée au pénétrateur.

S : La surface indentée en μm^2 .

L'obtention de l'empreinte, se fait par l'application progressive de la force en fonction du temps selon le profil schématisé (fig. III-30).

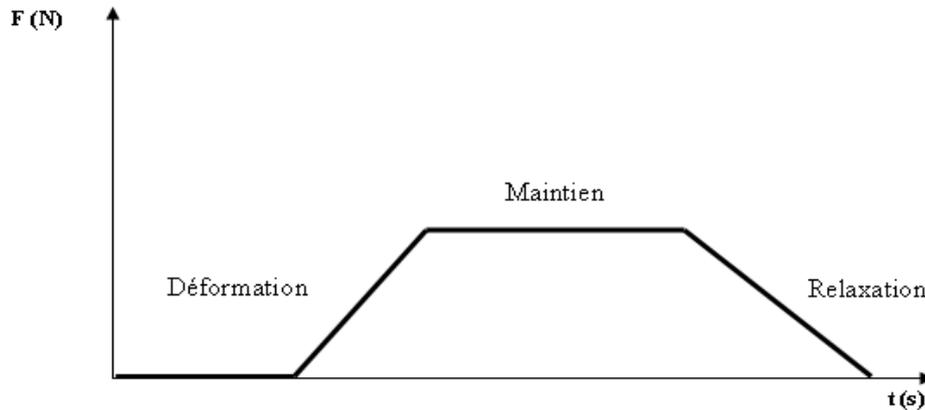


Figure III-30. Profil de progression de la force de pénétration.

La formule empirique utilisée pour la détermination de la dureté est la suivante :

$$HV = 1,8544 * 10^3 * F / dm^2 \quad (III-12)$$

Avec ;

F : est la force en kilo Newton.

dm : est le diamètre moyen en μm , exprimé par $dm = (d_1 + d_2) / 2$.

Le choix des paramètres de réglage a été optimisé suite à une série d'essai :

- 1- La charge est fixée à ($F = 4 \text{ N} = 409 \text{ g}$).
- 2- Le temps de maintien est fixé à 5 s.
- 3- La vitesse d'indentation est la plus grande à 0,999 N/s.

Selon la nature du matériau et la plage d'essai les deux diagonales (d_1, d_2) peuvent être différentes (figure III-31). Dans ce cas, on considère le moyen dm.

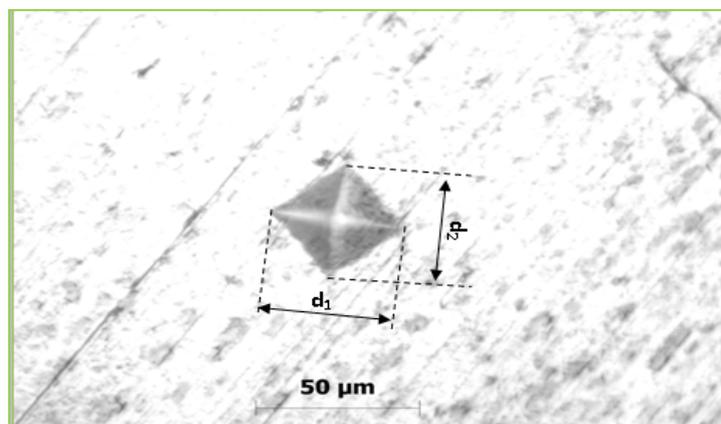
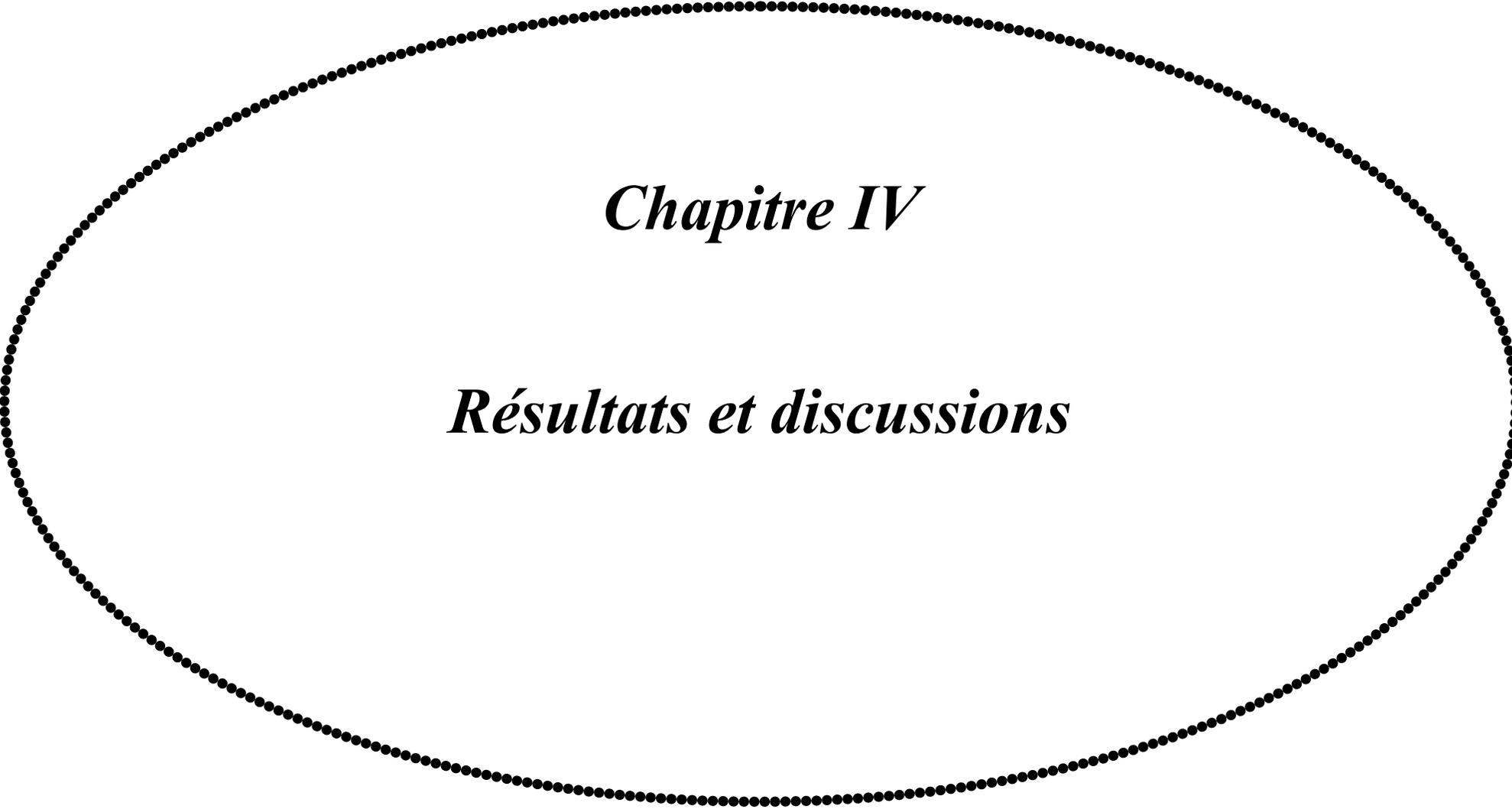


Figure III-31. Empreinte de la micro-dureté sur le métal de base.



Chapitre IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, Nous allons passer en revue les différentes étapes suivies et l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations lors de la réalisation de ce travail. La première étape est celle d'élaboration des aciers frittés faiblement alliés contenant les éléments d'alliage suivants ; cuivre, nickel, molybdène avec X% Carbone. Ces aciers frittés ont été, par la suite, caractérisés par les différentes techniques de caractérisation. La deuxième étape est réservée aux aciers frittés qui ont subi le traitement thermochimique (nitrocarburation ferritique en bain de sels à 580°C) afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Nous présentons aussi tous les résultats de caractérisation obtenus propre aux aciers frittés nitrocarbures.

IV-1- Caractérisation des aciers frittés.

IV-1-1-Densités à vert et frittées et compositions chimiques des aciers faiblement alliés.

a)- Densités à vert et frittées.

Les différents types de poudres d'alliages sont compactés sous formes d'échantillons parallélépipédiques. Cette forme facilite le calcul des dimensions des échantillons afin de déduire par la suite le volume. Le poids des échantillons permet de calculer la densité avant et après frittage (à vert et frittées). Les mêmes échantillons d'aciers frittés élaborés ont subi des mesures de densité par la technique de pycnomètre à hélium. Les densités mesurées ne diffèrent pas beaucoup de celles calculées (tableau IV-1).

Tableau IV-1. Valeurs des densités des échantillons d'aciers à vert et après frittage.

<i>Echantillons d'aciers</i>	<i>Densités à vert (g/cm³)</i>	<i>Densités frittées (g/cm³)</i>	<i>Densité par pycnomètre (g/cm³)</i>
<i>Fe0,6C</i>	6,25	6,38	6,40
<i>Fe2Cu0,4C</i>	6,35	6,50	6,45
<i>Fe2Cu0,6C</i>	6,38	6,53	6,48
<i>Fe2Cu2Ni0,4C</i>	6,45	6,60	6,52
<i>Fe2Cu2Ni0,6C</i>	6,47	6,62	6,54
<i>Fe2Cu2Ni0,7Mo0,4C</i>	6,50	6,67	6,60
<i>Fe2Cu2Ni0,7Mo0,6C</i>	6,55	6,70	6,65
<i>Fe2Cu2Ni0,7Mo0,9C</i>	6,67	6,80	6,75
<i>Fe2Cu2Ni0,7Mo1,4C</i>	6,67	6,85	6,80

La densité des frittés est légèrement supérieure à la densité des échantillons à vert. Cette différence est due aux changements dimensionnels (rétrécissement des échantillons), échappement du lubrifiant emprisonné dans les pores après le pré-frittage puis rapprochement des particules par consolidation après le frittage final.

b)- Compositions chimiques des échantillons d'aciers frittés.

La composition chimique des différents types d'échantillons frittés, réalisée par fluorescence X, est présentée dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2. Compositions chimiques des échantillons d'aciers après frittage.

Echantillons d'aciers	Eléments chimiques (%)								
	C	Ni	Cu	Mo	Si	Mn	P	V	S
Fe0,6C	0,6	-	-	-	0,083	0,125	0,029	0,017	0,0022
Fe2Cu0,4C	0,4	-	1,852	-	0,928	0,159	0,012	0,018	-
Fe2Cu0,6C	0,6	-	1,848	-	0,076	0,125	0,029	0,017	0,0023
Fe2Cu2Ni0,4C	0,4	1,985	1,852	-	0,928	0,159	0,012	0,018	-
Fe2Cu2Ni0,6C	0,6	1,994	1,855	-	0,087	0,125	0,029	0,017	0,0020
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,4C	0,4	1,983	1,852	0,697	0,928	0,159	0,012	0,018	-
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,6C	0,6	1,980	1,860	0,695	0,090	0,125	0,029	0,017	0,0024
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,9C	0,9	1,990	1,782	0,651	0,946	0,152	0,003	0,020	-
Fe2Cu2Ni0,7Mo1,4C	1,4	1,898	1,589	0,682	0,593	0,141	0,017	0,018	-

Dans notre étude, le frittage des échantillons d'aciers a été réalisé à une température assez élevée, 1250°C pendant une durée de 2 h 25 minutes. Cela a permis au carbone de diffuser d'une façon complète avec une dispersion homogène à travers la pièce.

La distribution des éléments chimiques dans les pièces frittées est un des problèmes de la métallurgie des poudres. Pour cela, une analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été réalisée sur les échantillons frittés. Cette analyse nous permet de déterminer en quelques sortes la composition élémentaire de points individuels et/ou pour ressortir par cartographie, la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. Sachant que cette analyse est faite sur des endroits sélectionnés arbitrairement.

La figure IV-1 représente une distribution élémentaire en masse et atomique de l'alliage d'acier fritté Fe-0,6C. Concernant les nuances Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C et Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C, la concentration en nickel dans la région de l'austénite est environ 1 à 2% et la cartographie révèle également que la région riche en nickel est riche en cuivre pour les deux types d'acier (fig. IV-2 et fig. IV-3).

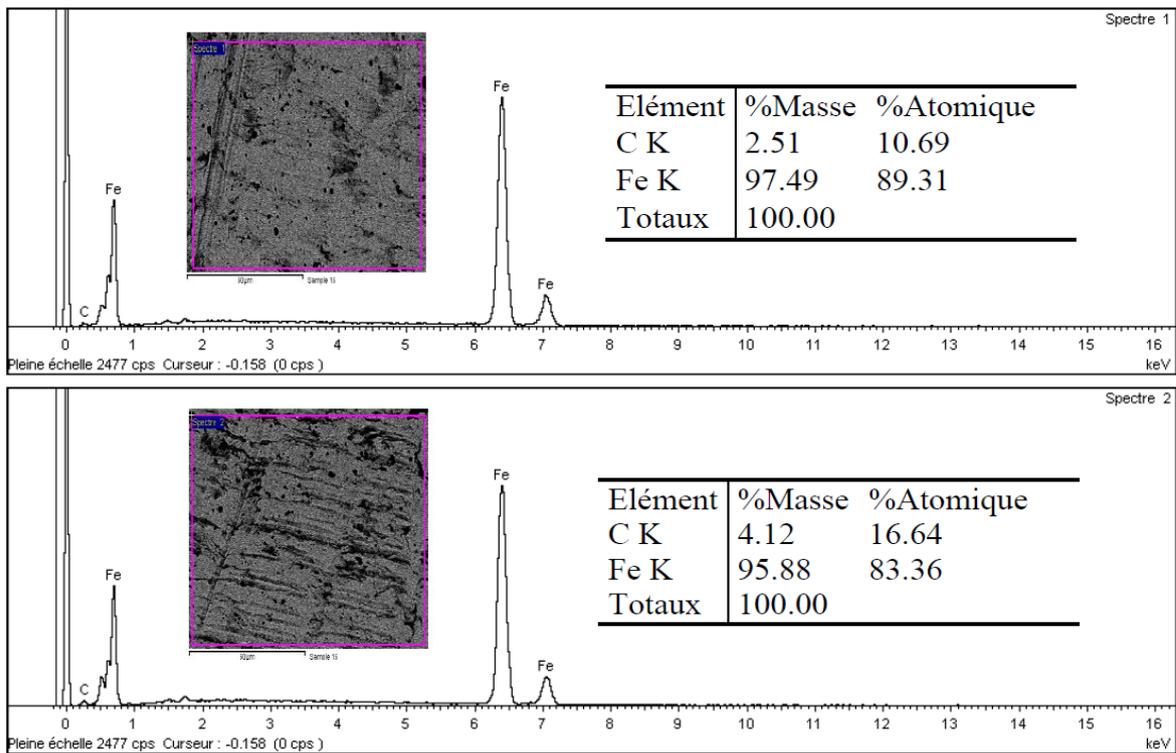


Figure IV-1. Cartographie et analyse par EDS effectuée sur des régions choisies arbitrairement de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-0,6C.

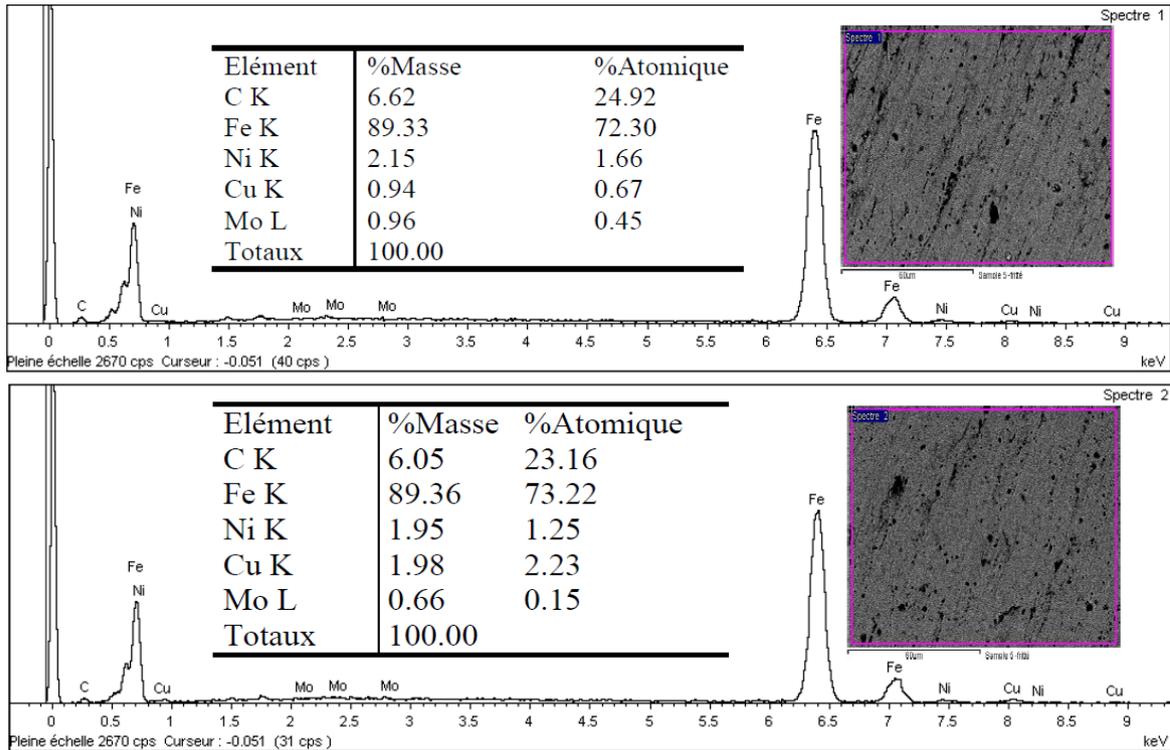


Figure IV-2. Cartographie et analyse par EDS effectuée sur des régions choisies arbitrairement de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C.

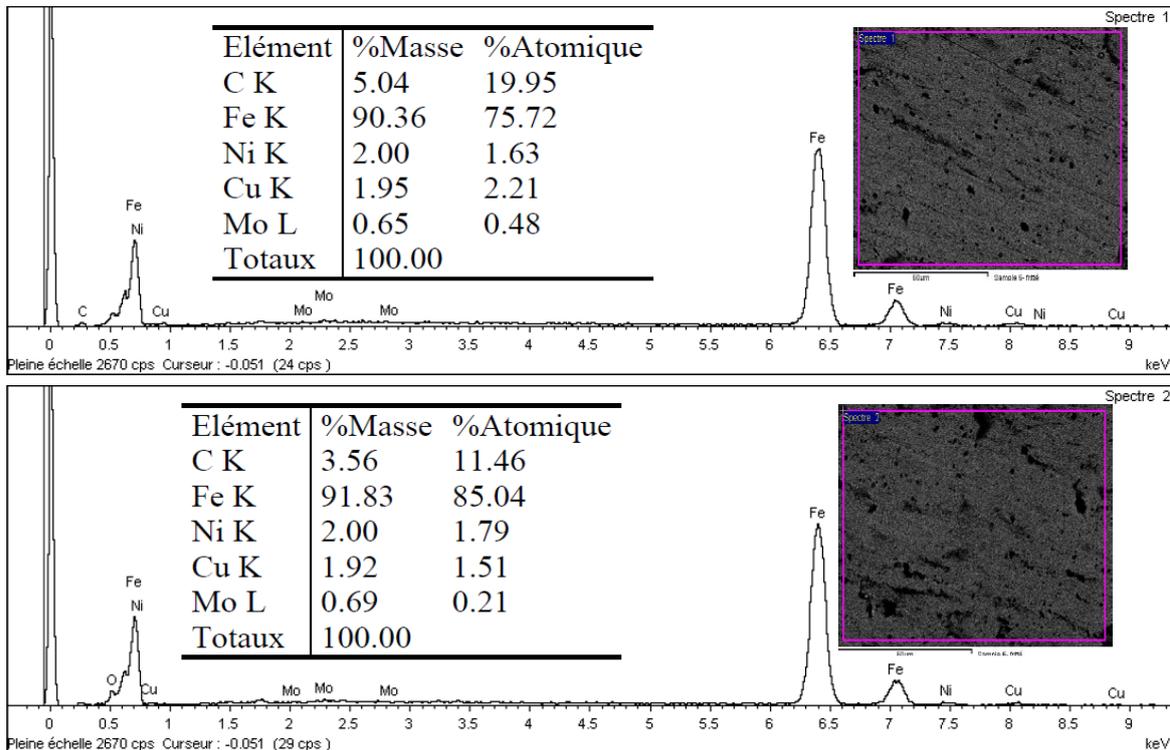


Figure IV-3. Cartographie et analyse par EDS effectuée sur des régions choisies arbitrairement de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C.

IV-1-2- Caractérisation microstructurale des échantillons d'aciers frittés.

L'analyse métallographique des échantillons à différentes compositions et dans différents états montre clairement la présence de pores sur l'échantillon non attaqué (fig. IV-4a). La fermeture et la sphéroïdisation des pores résultent du déroulement des mécanismes de frittage avec diminution du volume des pores avec la formation des phases de ferrite, perlite et des zones molles d'austénite riche en nickel (fig. IV-4b) [86]. On observe également sur toute la microstructure une nette apparition des joints de grains (fig. IV-4c).

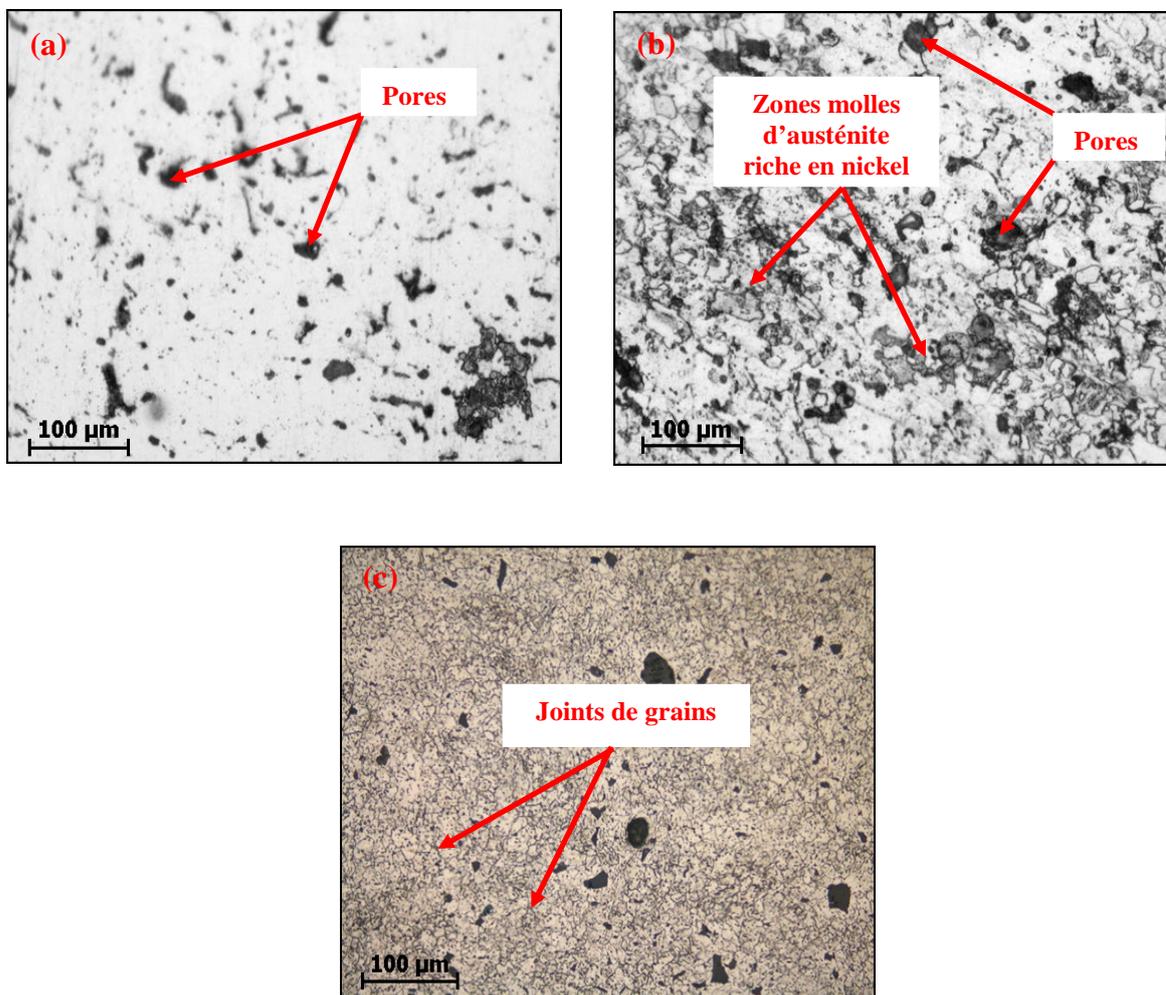


Figure IV-4. Microstructures de l'échantillon d'acier fritté de type $Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C$; a) Sans attaque, b) Attaqué avec 2% de Nital, et c) Attaqué avec 3% de Nital.

Les microstructures de l'acier fritté $Fe_{0,6}C-2Cu-2Ni-0,7Mo$ (fig. IV-5), sont constituées de perlite, de ferrite et aussi de zones molles d'austénite riche en nickel qui se

retrouvent principalement autour des particules initiales de poudres de fer en raison de présence de nickel à 2% dans les deux compositions.

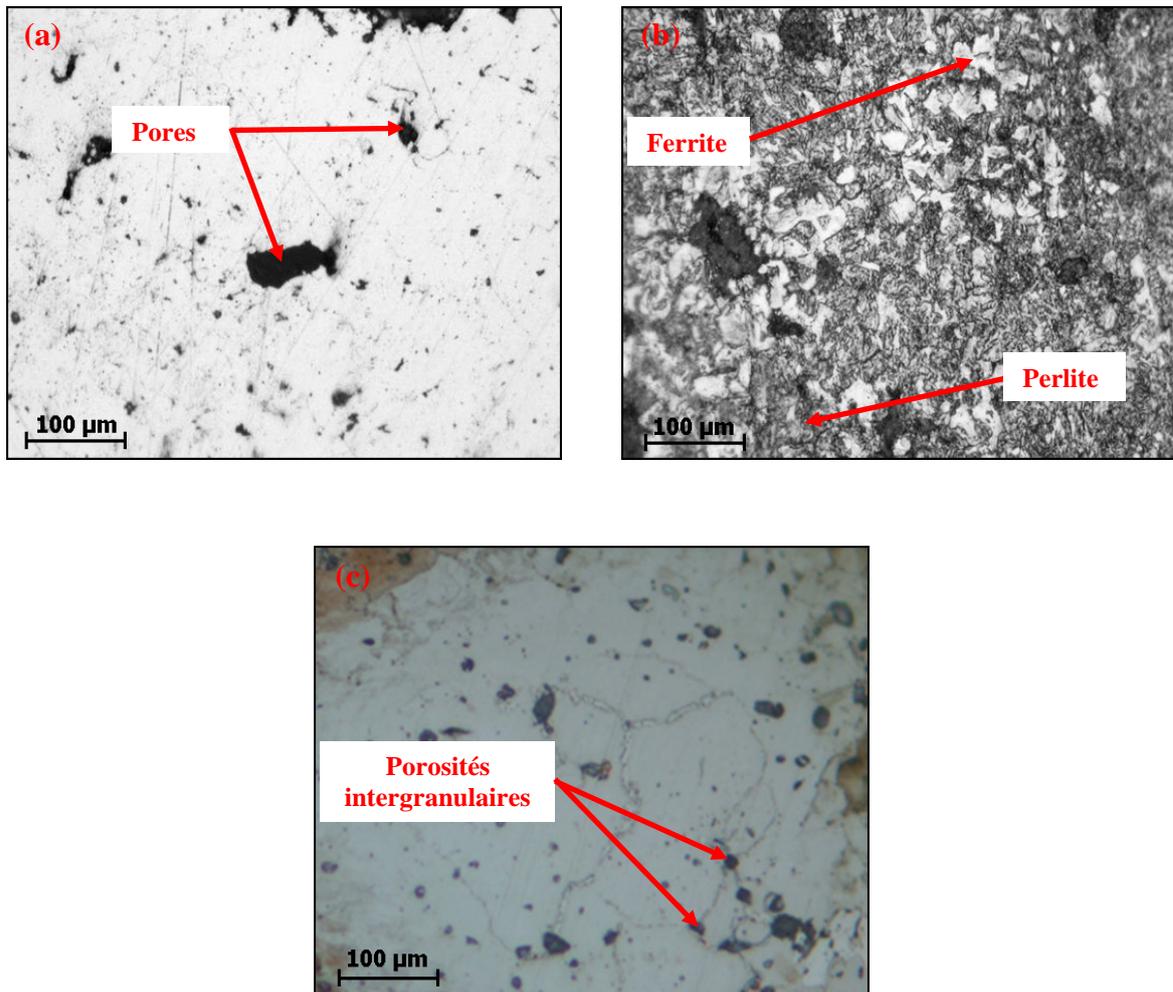


Figure IV-5. Microstructures de l'échantillon d'acier fritté de type $Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C$; a) Sans attaque, b) Attaqué avec 2% de Nital, et c) Attaqué avec 3% de Nital.

IV-1-3- Analyse par diffraction des rayons X des échantillons d'aciers frittés.

Les échantillons d'aciers frittés ont été analysés par diffraction des rayons X pour obtenir des informations concernant les phases probables qui peuvent exister à cet état.

Nous pouvons voir ces phases dans l'ensemble des figures ; (fig. IV-6, fig. IV-7, fig. IV-8 et fig. IV-9), où nous avons constaté l'existence des phases ordinaires de l'échantillon d'acier fritté qui n'a subi aucun traitement, le fer α , le carbone à l'état libre sous forme de graphite et la cémentite (Fe_3C).

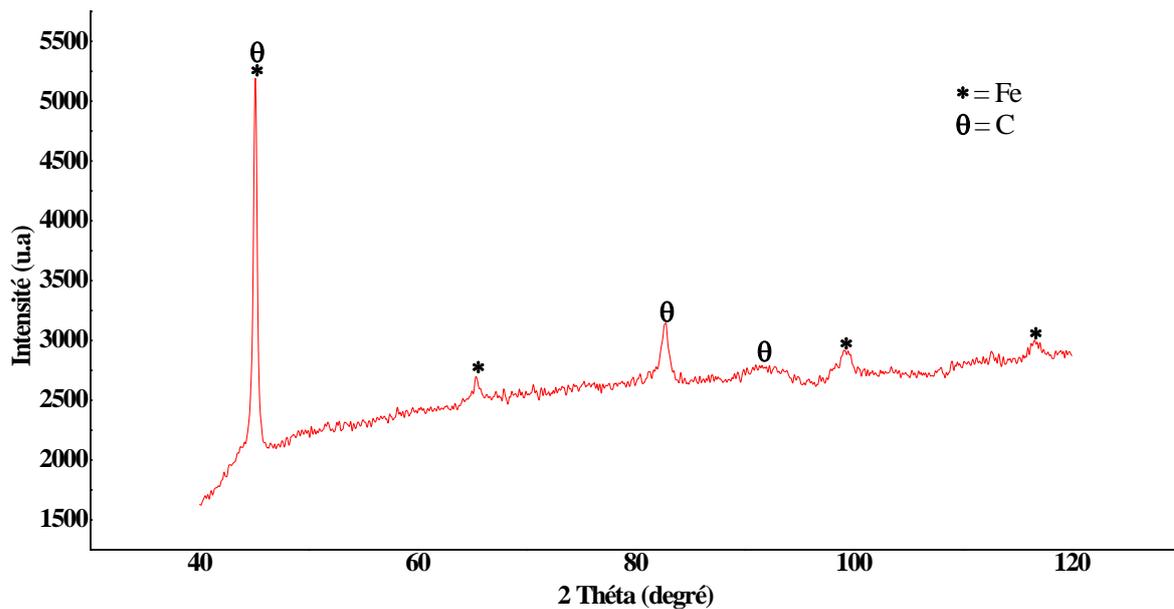


Figure IV-6. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C.

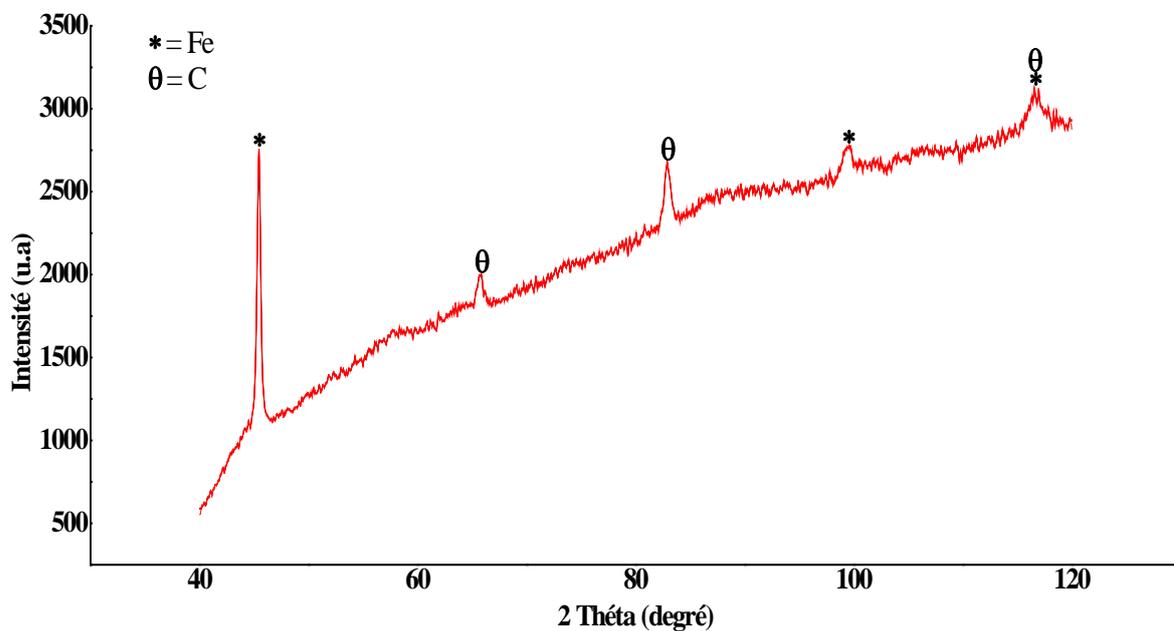


Figure IV-7. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C.

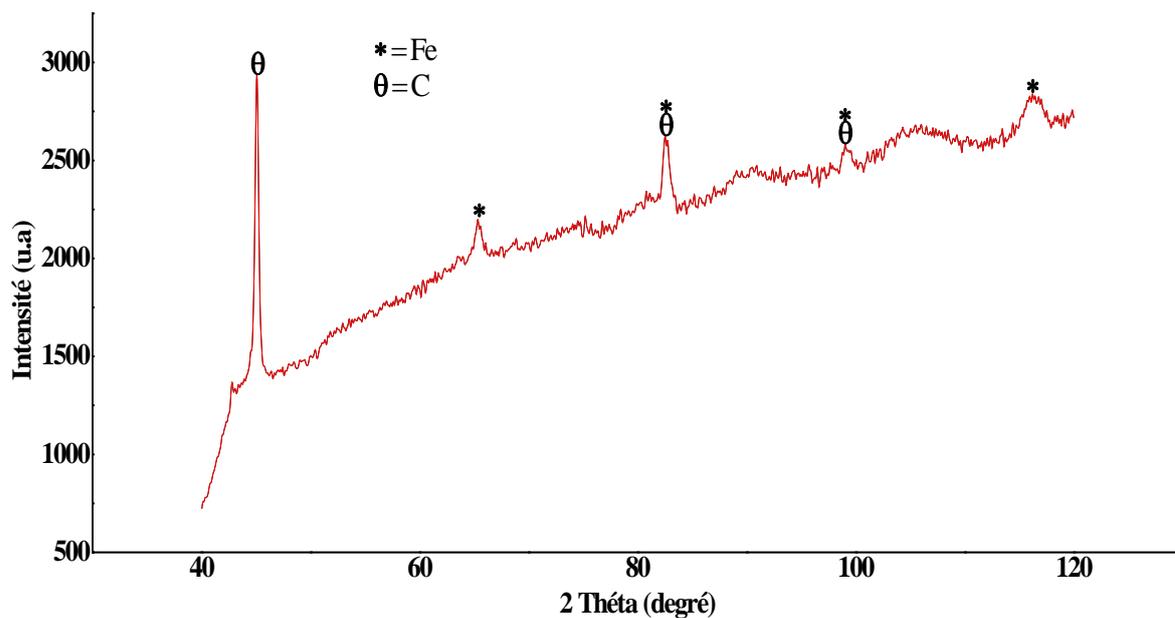


Figure IV-8. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,9C.

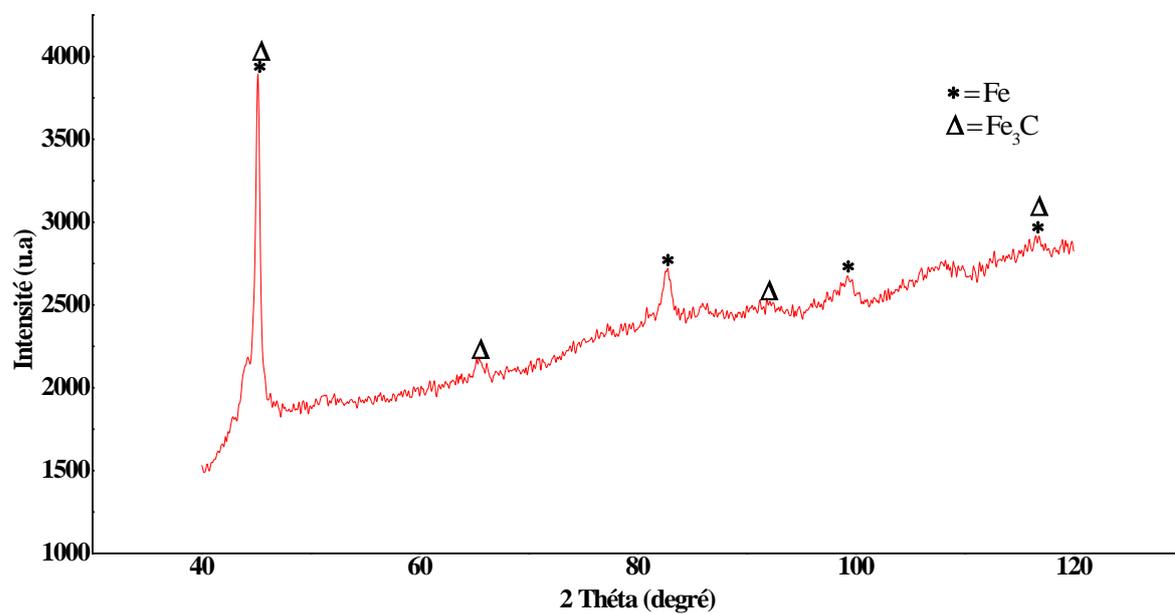


Figure IV-9. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-1,4C.

IV-1-4- Propriétés mécaniques des échantillons d'aciers frittés.

a)- La résistance à la traction.

L'augmentation de la teneur en carbone dans les échantillons d'aciers frittés de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC, (avec X = 0,4%C, 0,6%C, 0,9%C et 1,4%C), améliore leur résistance à la traction, respectivement, de 215 à 341 MPa et diminue leur allongement de 0,9 à 0,2%. Ceci est dû à la présence de la perlite qui est une phase assez dure que celle de la ferrite [87].

La résistance à la traction a été améliorée d'une manière significative avec l'augmentation de la teneur en carbone à l'état fritté pour l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC (avec X = 0,4%C, 0,6%C, 0,9%C et 1,4%C), (tableau IV-3).

L'évolution de cette propriété mécanique en fonction de la teneur en carbone a été illustrée sous forme de courbe (fig. IV-10).

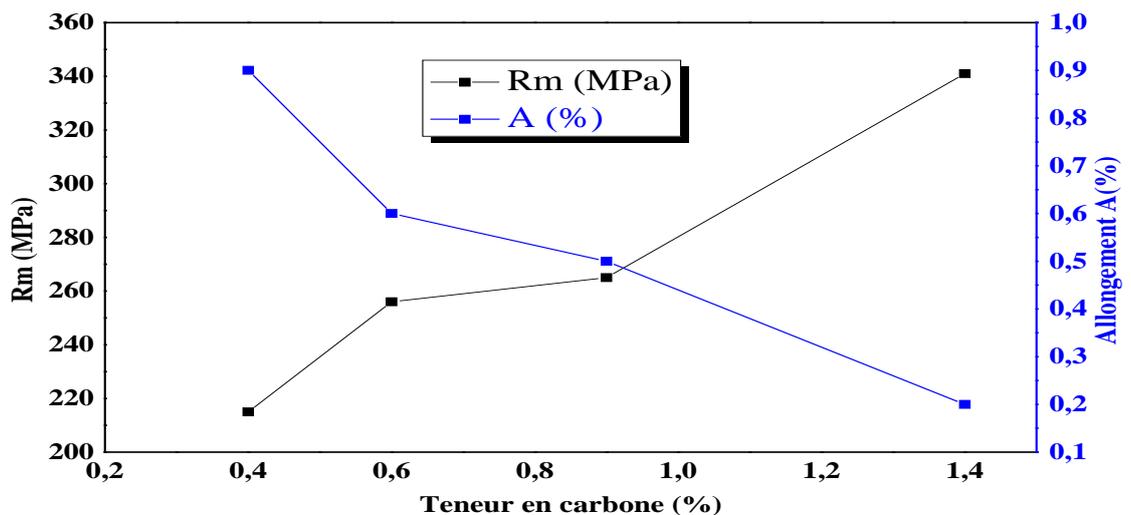


Figure IV-10. Evolution de la résistance à la traction de l'échantillon d'acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone.

b)- Résilience et résistance en flexion.

Des essais mécaniques telles que la résilience et la résistance en flexion, réalisés pour caractériser nos échantillons, sont appliquées sur les mêmes types d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC (avec X = 0,4%C, 0,6%C, 0,9%C et 1,4%C). Ces deux propriétés s'améliorent aussi avec l'augmentation de la teneur en carbone (fig. IV-11 et fig. IV-12). Elles augmentent respectivement de 21 à 35 kJ/m² et de 898 à 2018 N/mm² pour le cas de l'acier fritté (tableau IV-3).

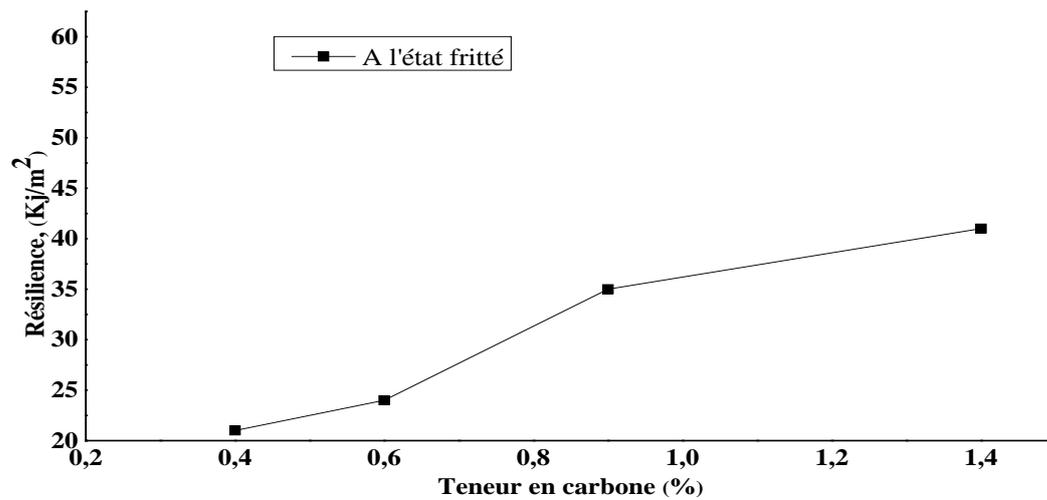


Figure IV-11. Evolution de la résilience des échantillons d'aciers frittés de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone.

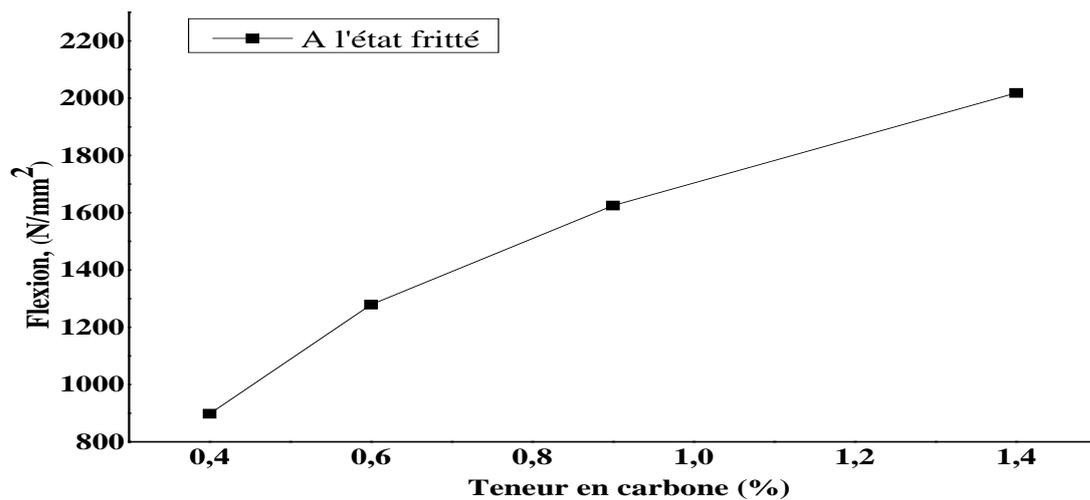


Figure IV-12. Evolution de la résistance en flexion des échantillons d'aciers frittés de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone.

Tableau IV-3. Récapitulation des propriétés mécaniques des échantillons d'aciers à l'état fritté.

<i>Echantillons d'aciers</i>	<i>R_m</i> (MPa)	<i>A</i> (%)	<i>Résilience</i> (Kj/m ²)	<i>Résistance en flexion</i> (N/mm ²)	<i>Dureté Vickers</i> (HV _{0,2})
<i>Fe2Cu0,4C</i>	180	0,6	27	743	200
<i>Fe2Cu0,6C</i>	185	0,7	36	796	210
<i>Fe2Cu2Ni0,4C</i>	190	0,8	34	820	212
<i>Fe2Cu2Ni0,6C</i>	195	0,7	36	850	220
<i>Fe2Cu2Ni0,7Mo0,4C</i>	215	0,9	21	898	235
<i>Fe2Cu2Ni0,7Mo0,6C</i>	256	0,6	24	1279	239
<i>Fe2Cu2Ni0,7Mo0,9C</i>	265	0,4	30	1625	240
<i>Fe2Cu2Ni0,7Mo1,4C</i>	341	0,2	35	2018	242

Les éléments d'alliage ajoutés dans l'acier fritté tels que ; nickel, molybdène et le cuivre jouent un rôle très important sur le processus de frittage et surtout sur ses propriétés mécaniques. Le cuivre favorise la diffusion, améliore la qualité des ponts de frittage [88-90], améliore la contrainte à la traction, augmente la durée de vie en fatigue [91, 92], représente un gonflement au frittage [93] et améliorant ainsi la dureté et augmentant la résistance de nos aciers de 180 à 341 MPa (tableau IV-3).

Le retrait au frittage présenté par le nickel compense les changements dimensionnels engendrés par le cuivre [94] et contribue à la formation de zones locales riches en nickel [95].

IV-2- Caractérisation des aciers nitrocarbures.

IV-2-1- Traitement de nitrocarburation.

Le durcissement superficiel des aciers frittés par traitement de nitrocarburation est réalisé, généralement, pour améliorer des propriétés telles que l'usure, le frottement et la corrosion. Les traitements de nitrocarburation sont réalisés en raison des bienfaits de la couche de combinaison epsilon (ϵ). Le but de ces traitements est la caractérisation sur l'épaisseur de la couche superficielle qui varie en fonction du temps de nitrocarburation, ainsi que sur les nouvelles propriétés mécaniques obtenues.

IV-2-2- Microstructures des échantillons d'aciers nitrocarbures (3h, 5h).

L'étude métallographique des différents échantillons nitrocarbures à 580°C dans les deux régimes (3h, 5h) a montré l'effet du temps de diffusion sur la formation des couches traitées. L'élévation du temps de traitement a entraîné une augmentation de la profondeur efficace de la couche. Cette dernière est conforme à la loi d'obtention de la profondeur de

nituration (ε) en fonction du temps de traitement (t) : ($x = k\sqrt{Dt}$). Plus on augmente le temps de traitement plus la profondeur de diffusion de l'azote et du carbone augmente [96]. La profondeur de la couche de diffusion peut être estimée pour chaque temps de maintien par métallographie. Les figures ; (fig. IV-13 et fig. IV-14) représentent les différents compartiments des microstructures observées par microscope optique. Elles montrent clairement l'évolution des couches formées au niveau de la surface des échantillons d'aciers nitrocarburés respectivement pendant les deux régimes, (couche de combinaison, couche de diffusion, limites entre les deux couches ainsi leurs épaisseurs).

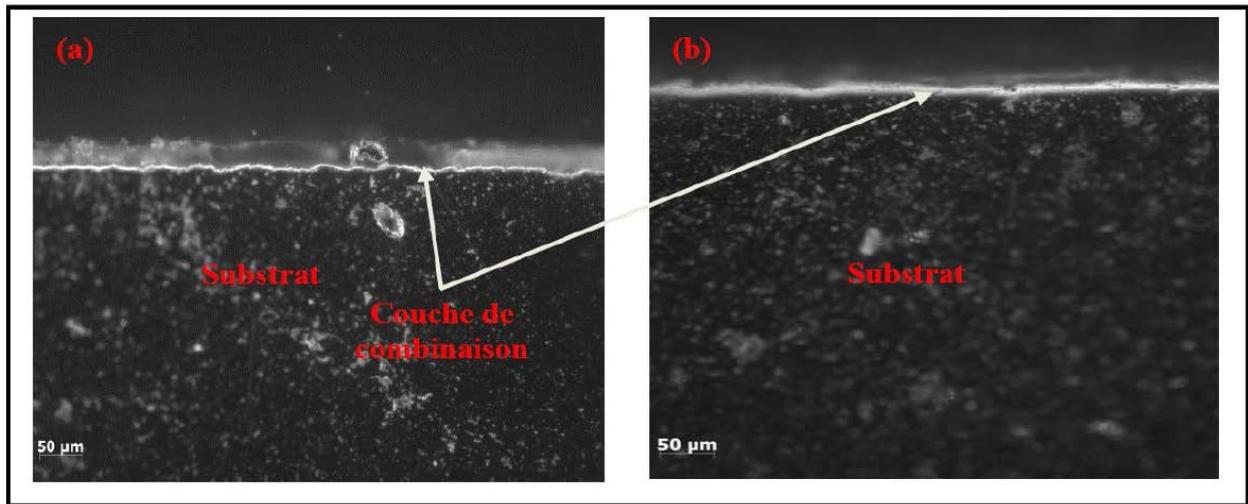


Figure IV-13. Micrographies optiques montrant les microstructures des échantillons d'aciers nitrocarburés (3h), ainsi que la couche formée au niveau de la surface ; (a) Fe-2Cu-2Ni-0,4C et (b) Fe-2Cu-2Ni-0,6C.

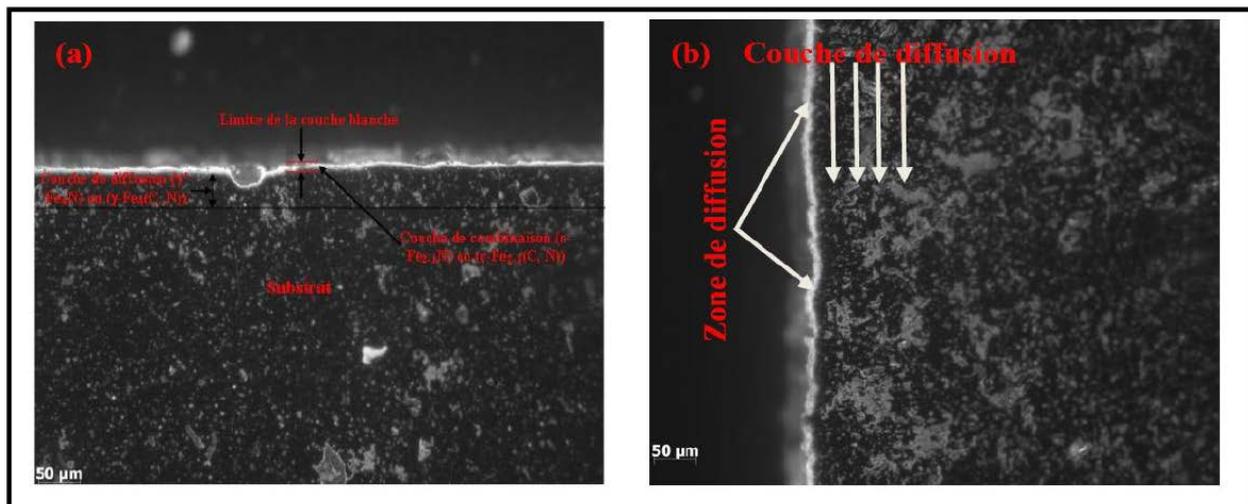


Figure IV-14. Micrographies optiques montrant les microstructures des échantillons d'aciers nitrocarburés (5h), ainsi que la couche formée au niveau de la surface ; (a) Fe-2Cu-2Ni-0,4C et (b) Fe-2Cu-2Ni-0,6C.

a)- Microstructure des couches par microscopie électronique à balayage.

Les modifications de la surface de nos échantillons par le traitement de nitrocarburation ferritique à 580°C dans les deux régimes appliqués, ont révélés des changements structuraux par microscopie électronique à balayage avec trois zones distinctes ;

1- Une zone de couleur blanche qui s'appelle aussi couche de combinaison en raison de son aspect métallographique après attaque au Nital. Cette zone est pauvre en carbone parce que, ce dernier, diffuse suite à la transformation des carbures en nitrures [97]. Cette couche est caractérisée par la présence de porosités (fig. IV-15), elle est constituée de nitrures $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ ou $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ et $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ou éventuellement $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{C}, \text{N})$ où l'azote se trouve combiné, située en extrême surface [98]. La porosité présentée dans la couche superficielle est partielle. Elle est expliquée par les pressions partielles d'azote moléculaire qui conduisent à la formation de nitrures par l'attaque corrosive du fer par les agents présents dans le milieu nitrurant [99, 100]. Ce phénomène reconnu dans les milieux liquides, bains de sels [99]. Si la teneur en azote est élevée dans la couche de combinaison, ceci à conduit à une insuffisance d'alimentation en fer et la cinétique de formation des molécules qui devient plus rapide que la croissance de concentration dans la solution solide, ce qui explique la présence des porosités [101]. La présence d'une proportion importante de porosités réduit la résistance à l'usure et rend la couche fragile [99].

2- Une zone qui représente la deuxième couche. Elle s'appelle, couche de diffusion.

Dans le premier moment du traitement de nitrocarburation ferritique, la couche de diffusion se forme. Dans cette étape, on voit la diffusion de l'azote en solution solide d'insertion qui forme par son tour des précipités de nitrures ou nitrocarbures finement dispersés. Ces derniers peuvent être l'origine d'un durcissement important avec l'apparition des contraintes de compression élevées [102-104]. Cet endroit est constitué essentiellement des nitrures, de la ferrite et de cémentite (Fe_3C).

3- Une troisième zone qui représente la matrice, le substrat en acier fritté.

On peut mesurer l'épaisseur moyenne de notre couche de combinaison formée au niveau de surface des échantillons d'aciers élaborés dans les deux régimes étudiés (3h, 5h), (fig.

VI-15). Elle est augmentée respectivement en fonction du temps de maintien dans le bain, on prend comme exemple sur les deux images qui ont été observées par microscopie électronique à balayage de l'échantillon de type Fe-2Cu-2Ni-0,6C. L'épaisseur de la couche est $3,87\mu\text{m}$ pour le premier régime (3h) (fig. IV-15a) et $8,11\mu\text{m}$ pour le deuxième régime (5h) (fig. IV-15b).

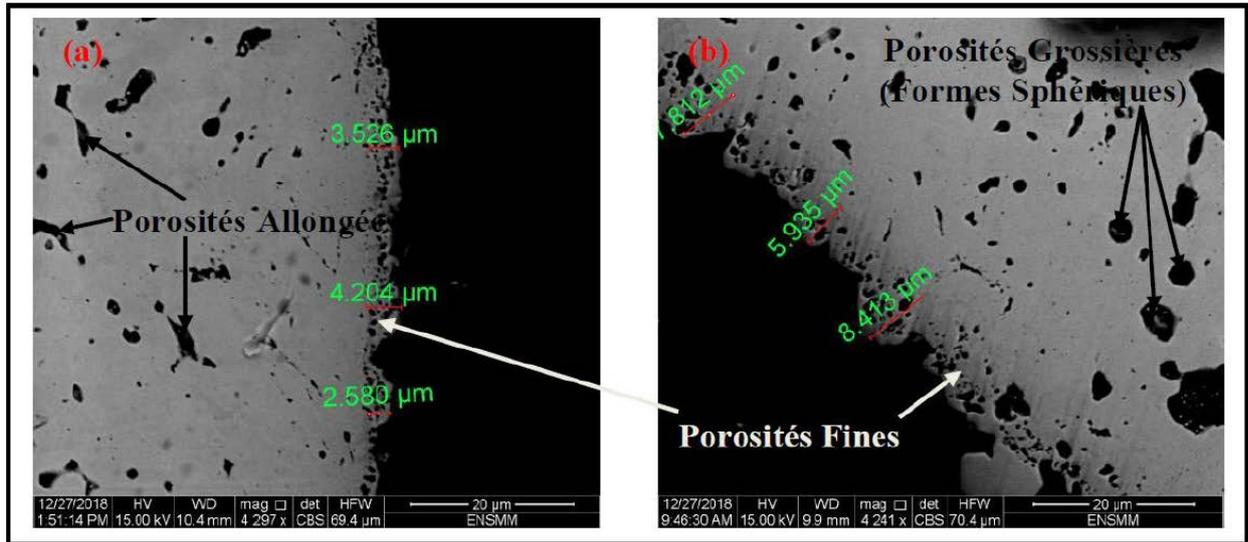


Figure IV-15. Images MEB montrant l'évolution de l'épaisseur de la couche de combinaison en fonction du temps de maintien dans le bain ;
(a) Fe-2Cu-2Ni-0,6C (3h) et (b) Fe-2Cu-2Ni-0,6C (5h).

b)- Microanalyse par EDAX au MEB des échantillons d'aciers nitrocarburés (3h, 5h).

L'analyse locale par EDAX au microscope électronique à balayage des échantillons d'aciers de types ; Fe-0,4C, Fe-2Cu-2Ni-0,4C et Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C de la zone de combinaison dans des endroits sélectionnés arbitrairement a montré que le profil de concentration des éléments est constitué principalement de ; Fe, Ni, Cu, Mo, N, C et O.

Ces analyses sont présentées respectivement dans les figures ; (fig. IV-16, fig. IV-17 et fig. IV-18) pour les échantillons d'aciers traités (3h) et dans les figures ; (fig. IV-19, fig. IV-20 et fig. IV-21) pour les échantillons d'aciers traités (5h).

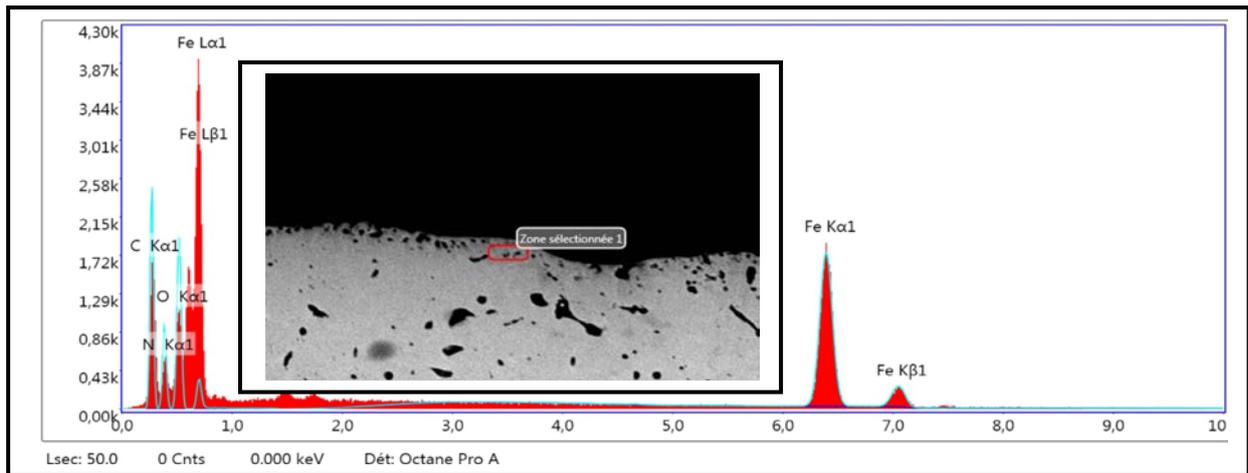


Figure IV-16. Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-0,4C nitrocarburé en bain de sels (3h).

Résultats quantitatifs								
Elément	Masse (%)	Atomique (%)	Intensité totale	Erreur (%)	K ratio	Z	A	F
C K	27.80	34.66	199.36	7.32	0.1434	1.0473	0.4923	1.0000
N K	19.11	20.43	80.66	11.17	0.0349	1.0199	0.1789	1.0000
O K	45.95	43.00	306.33	10.79	0.0691	0.9963	0.1509	1.0000
Fe K	7.13	1.91	495.31	5.22	0.0663	0.7386	1.1857	1.0607

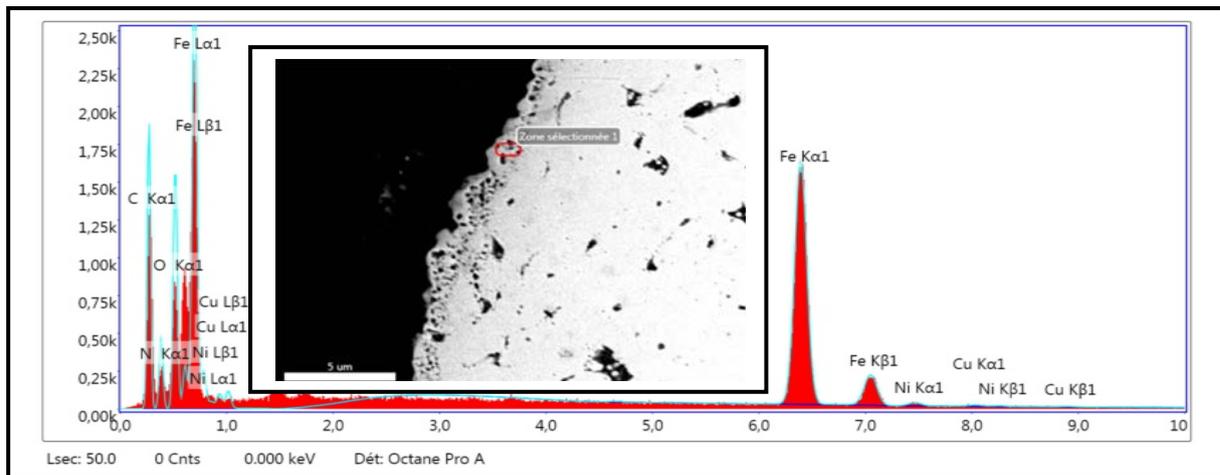


Figure IV-17. Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,4C nitrocarburé en bain de sels (3h).

Résultats quantitatifs								
Elément	Masse (%)	Atomique (%)	Intensité totale	Erreur (%)	K ratio	Z	A	F
C K	15.68	16.52	39.91	12.14	0.0272	1.0165	0.1706	1.0000
N K	46.58	42.98	208.76	10.78	0.0754	0.9929	0.1631	1.0000
O K	5.93	1.57	458.79	6.69	0.0619	0.7358	1.3249	1.0723
Fe K	0.12	0.03	6.50	34.38	0.0012	0.7368	1.1764	1.1101
Ni K	0.07	0.02	2.80	66.84	0.0006	0.6958	1.1689	1.1424
Cu K	15.68	16.52	39.91	12.14	0.0272	1.0165	0.1706	1.0000

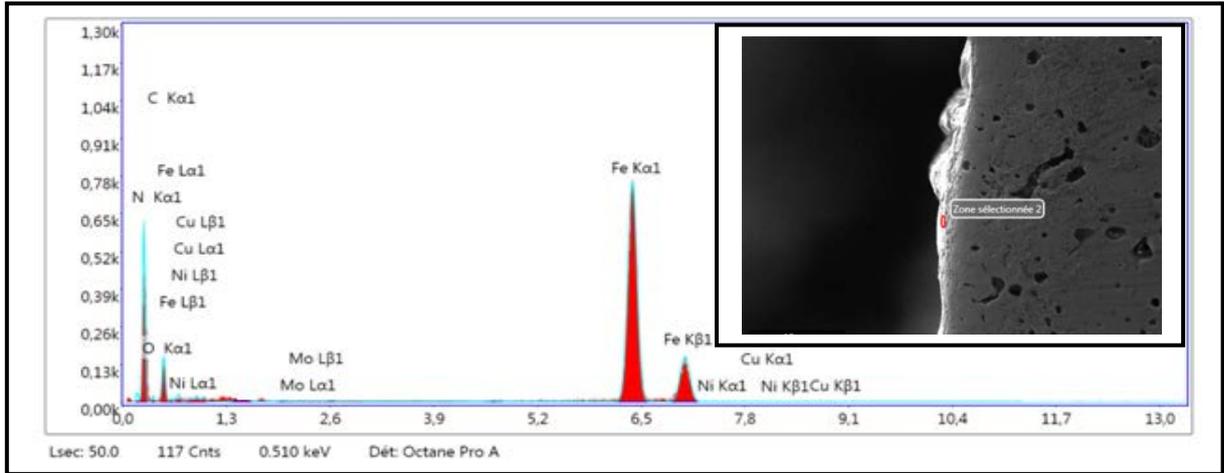


Figure IV-18. Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarbure en bain de sels (3h).

Résultats quantitatifs								
Elément	Masse (%)	Atomique (%)	Intensité totale	Erreur (%)	K ratio	Z	A	F
C K	46.24	67.29	49.19	10.56	0.1265	1.0911	0.2507	1.0000
N K	3.08	3.85	1.96	23.50	0.0029	1.0670	0.0896	1.0000
O K	9.64	10.53	15.89	13.57	0.0127	1.0459	0.1258	1.0000
Mo L	0.03	0.01	0.20	66.40	0.0002	0.7297	0.9889	1.0007
Fe K	24.49	7.66	212.75	2.82	0.2079	0.8052	1.0368	1.0173
Ni K	0.04	0.01	0.25	87.23	0.0003	0.8128	0.9615	1.0308
Cu K	0.06	0.02	0.32	87.47	0.0005	0.7713	0.9741	1.0421

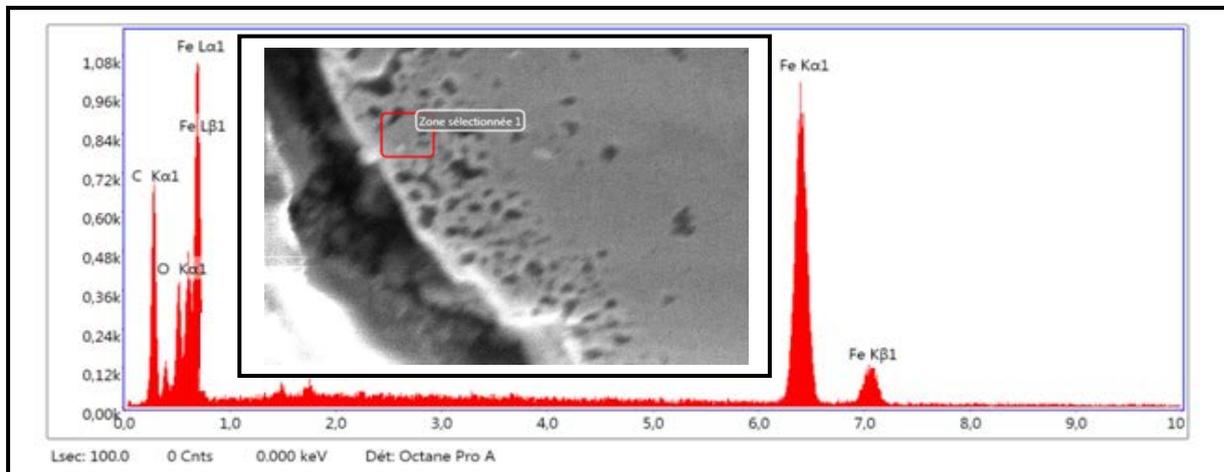


Figure IV-19. Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-0,4C nitrocarbure en bain de sels (5h).

Résultats quantitatifs								
Elément	Masse (%)	Atomique (%)	Intensité totale	Erreur (%)	K ratio	Z	A	F
C K	47.53	61.90	39.52	8.45	0.2277	1.0677	0.4487	1.0000
O K	33.56	32.81	30.37	11.67	0.0541	1.0169	0.1584	1.0000
Fe K	18.78	5.26	129.23	4.87	0.1657	0.7576	1.1380	1.0234

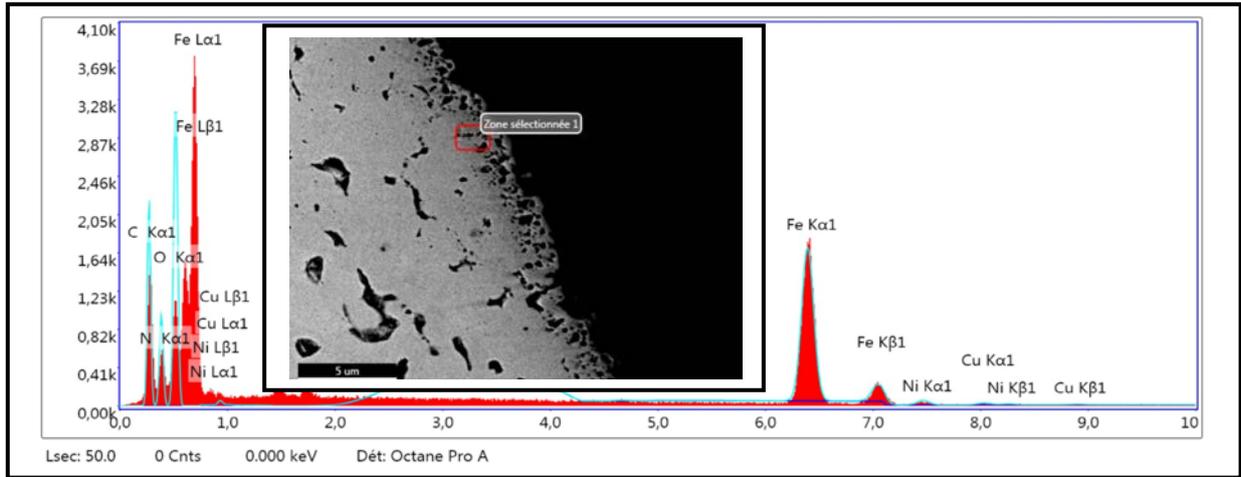


Figure IV-20. Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,4C nitrocarburé en bain de sels (5h).

Résultats quantitatifs								
Elément	Masse (%)	Atomique (%)	Intensité totale	Erreur (%)	K ratio	Z	A	F
C K	25.44	31.09	175.63	7.10	0.1378	1.0398	0.5210	1.0000
N K	19.62	20.56	84.86	10.82	0.0410	1.0124	0.2066	1.0000
O K	51.81	47.53	338.77	10.36	0.0876	0.9887	0.1710	1.0000
Fe K	3.05	0.80	485.19	8.37	0.0366	0.7318	1.4750	1.1130
Ni K	0.05	0.01	5.66	43.11	0.0006	0.7327	1.3195	1.1731
Cu K	0.03	0.01	2.98	66.64	0.0004	0.6918	1.2945	1.2233

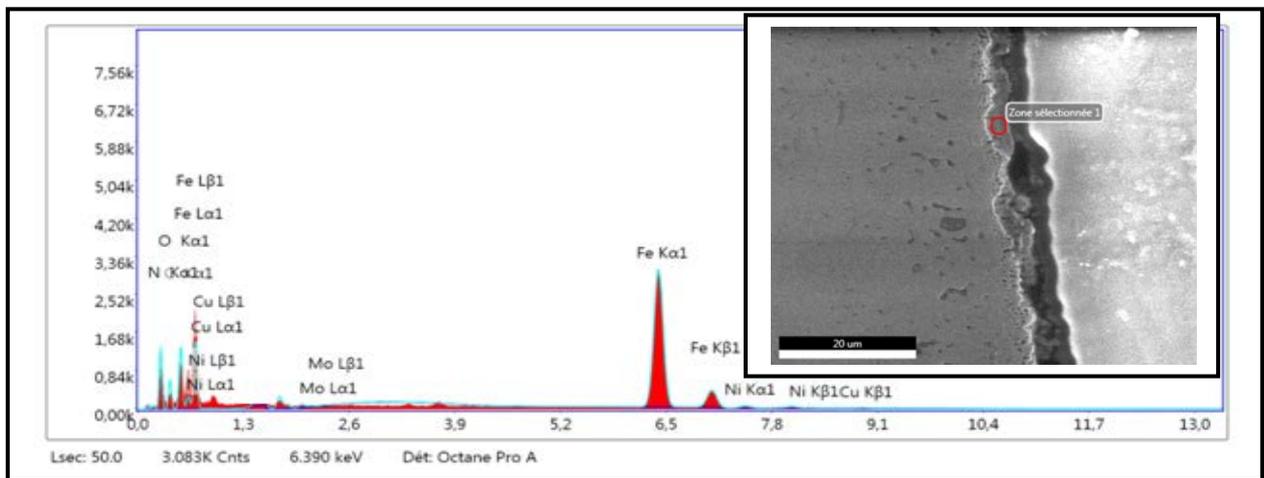


Figure IV-21. Microanalyse EDAX de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé en bain de sels (5h).

<i>Résultats quantitatifs</i>								
<i>Elément</i>	<i>Masse (%)</i>	<i>Atomique (%)</i>	<i>Intensité totale</i>	<i>Erreur (%)</i>	<i>K ratio</i>	<i>Z</i>	<i>A</i>	<i>F</i>
<i>C K</i>	27.19	38.95	106.63	10.07	0.0690	1.0791	0.2352	1.0000
<i>N K</i>	15.26	18.74	56.45	11.64	0.0215	1.0547	0.1334	1.0000
<i>O K</i>	22.09	23.75	152.38	10.88	0.0298	1.0334	0.1305	1.0000
<i>Fe K</i>	11.69	3.60	852.95	2.85	0.1030	0.7925	1.0699	1.0388
<i>Ni K</i>	0.19	0.06	10.55	25.12	0.0016	0.7997	1.0002	1.0602
<i>Cu K</i>	0.20	0.05	9.22	32.29	0.0016	0.7586	1.0111	1.0782
<i>Mo K</i>	0.07	0.01	2.54	29.28	0.0005	0.7195	0.9364	1.0001

IV-2-3- Diagrammes de diffraction des échantillons d'aciers nitrocarburés (3h, 5h).

L'examen par diffraction des rayons X (fig. IV-22, fig. IV-23, fig. IV-24, fig. IV-25, fig. IV-26, fig. IV-27, fig. IV-28, fig. IV-29, fig. IV-30 et fig. IV-31) des échantillons d'aciers traités à 580°C pendant deux régimes (3h, 5h), a montré que la couche de combinaison créée par ce type de traitement de nitrocarburation ferritique est composée exactement par des pics qui représentent des nitrures et nitrocarbures de fer ε -Fe₂₋₃N, ε -Fe₂₋₃(C, N) et γ' -Fe₄N, γ' -Fe₄(C, N) qui se diffractent en plusieurs angles. Ceci peut être expliqué par la faible solubilité du carbone dans (γ') que dans (ε). On remarque aussi, la présence en sous couche, d'une couche de diffusion constituée du fer α (la ferrite), sur des pics de faible intensité accompagnée de la phase de cémentite (Fe₃C) conformément au diagramme d'équilibre. Il est difficile de déterminer si les phases existantes sur la couche de composé sont des nitrures ou des nitrocarbures, étant donné que l'espacement de réseau dans les nitrures de fer ou les nitrocarbures est presque le même [105].

Lorsque la couche de diffusion arrive à sa phase de saturation en azote, elle limite la diffusion de l'oxygène et les éléments d'additions en présence [106]. Tandis que la couche de combinaison en extrême surface devenue une barrière contre l'oxydation [107].

Il est à noter aussi d'après tout les spectres de diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons d'aciers nitrocarburés dans les deux régimes (3h, 5h), qu'il y a l'existence des phases d'oxydes formées ; l'hématite Fe₂O₃ et la magnétite Fe₃O₄. Parfois, elles apparaissent sur le spectre à angles de diffraction différents et d'autres fois sur le même spectre [108], comme donné dans les figures ; (fig. IV-22, fig. IV-23, fig. IV-24, fig. IV-25, fig. IV-26, fig. IV-27, fig. IV-28, fig. IV-29, fig. IV-30 et fig. IV-31).

L'apparition de ces oxydes de fer (Fe_2O_3 et Fe_3O_4) dans la couche superficielle des échantillons traités dans le bain de sels est due essentiellement au soufflage du bain par l'oxygène. Cette action assure l'homogénéité de la composition du bain liquide et accélère le mécanisme de diffusion [109, 110]. Donc, Il est parmi les paramètres indispensables de ce procédé, pour éviter toutes sources de problèmes engendrés par hétérogénéité du bain liquide. Ceci affecte la cinétique de la nitrocarburation et la composition des phases de nitrures et nitrocarbures instables $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ ou $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C}, \text{N})$ et stables $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ou $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{C}, \text{N})$ [111].

La teneur en carbone dans l'acier est un facteur essentiel pour permettre son traitement, ainsi pour définir le pourcentage d'existence des deux phases de nitrures de fer (ε) et (γ') dans la couche formée en surface. Les aciers qui ont une faible teneur en carbone, entraînent l'apparition de nitrure de fer $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ et de nitrocarbure de fer $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{C}, \text{N})$. Ce dernier est connu par sa stabilité, il est présenté dans les diagrammes (fig. IV-22 et fig. IV-23).

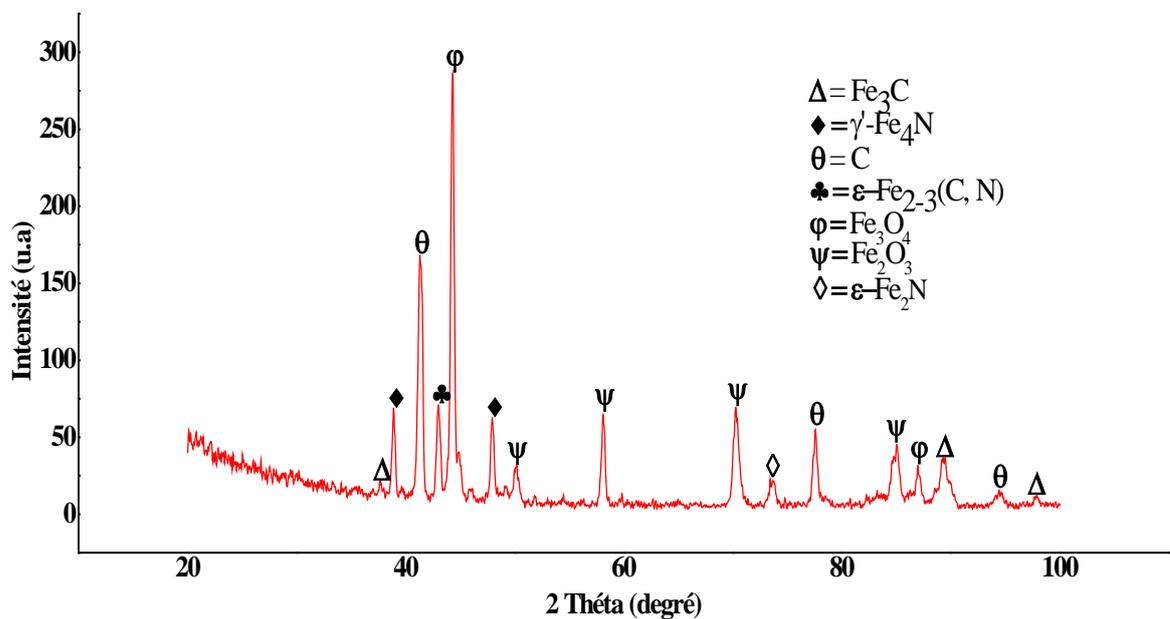


Figure IV-22. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé (3h).

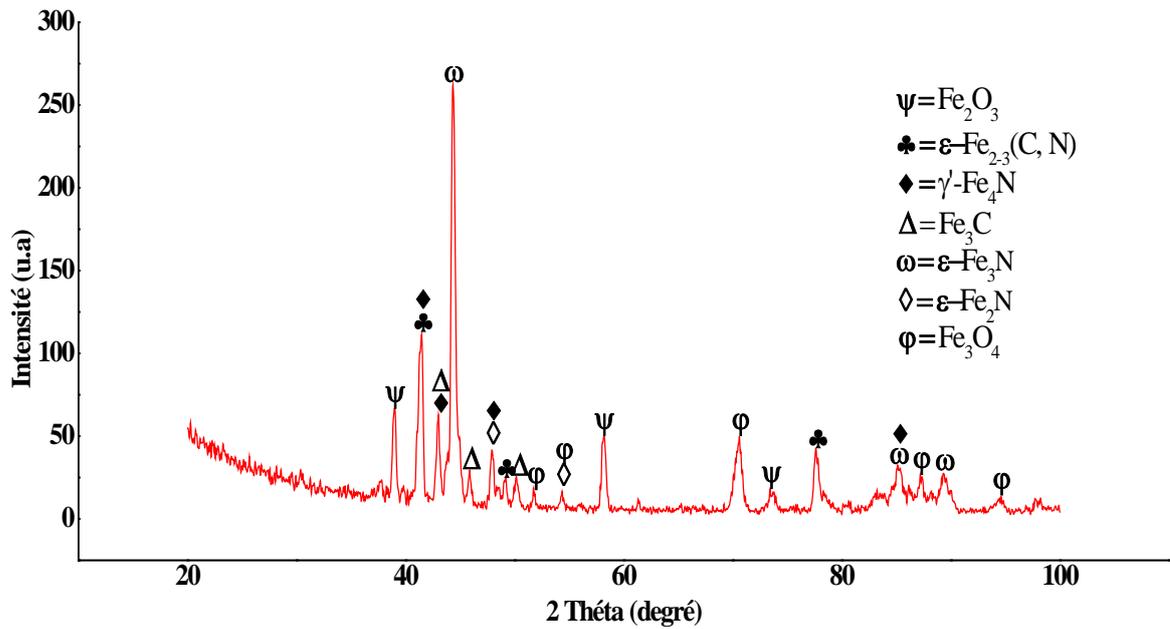


Figure IV-23. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C nitrocarburé (5h).

Tandis que, dans les aciers qui ont une teneur en carbone élevée, favorisent la domination de la formation de nitrure de fer $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ et de nitrocarbure de fer $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}(\text{C}, \text{N})$, cette hypothèse est bien confirmée par l'existence de ces phases dans les diagrammes des échantillons d'aciers traités dans les deux régimes (3h, 5h). Ceci est aussi montré clairement (fig. IV-22, fig. IV-23, fig. IV-24, fig. IV-25, fig. IV-26, fig. IV-27, fig. IV-28, fig. IV-29, fig. IV-30 et fig. IV-31).

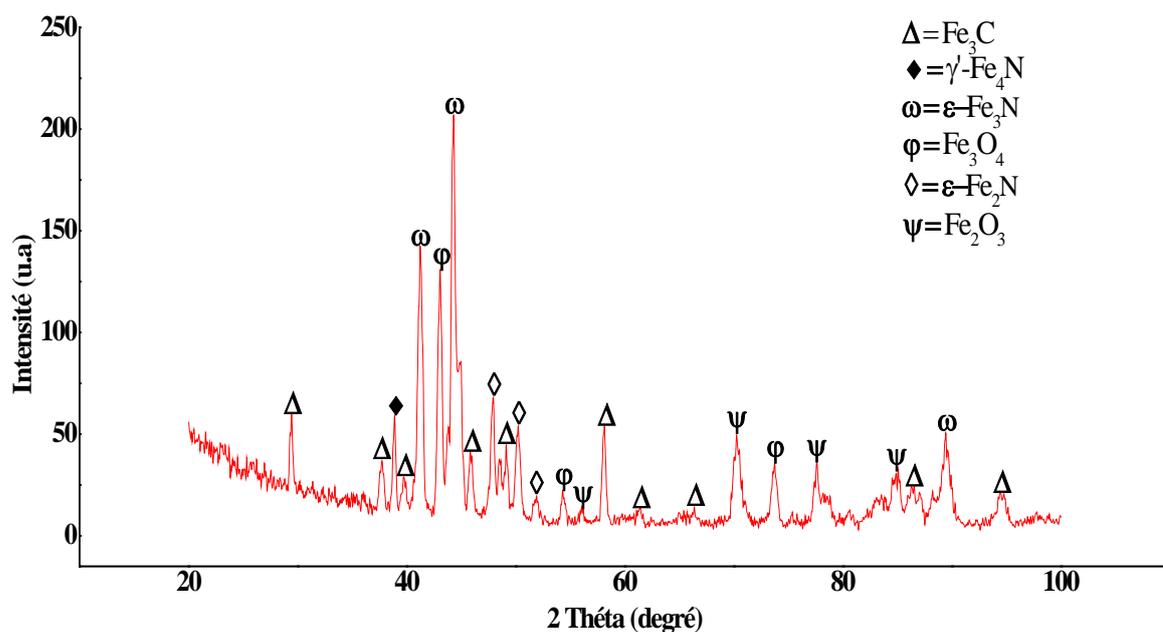


Figure IV-24. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C nitrocarburé (3h).

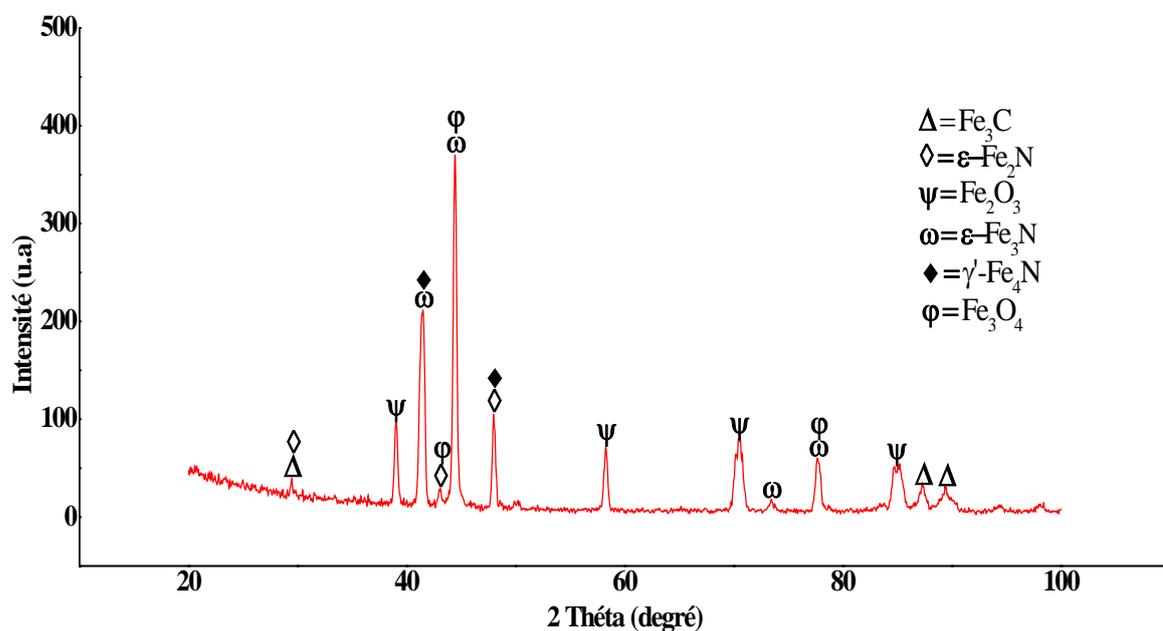


Figure IV-25. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C nitrocarburé (5h).

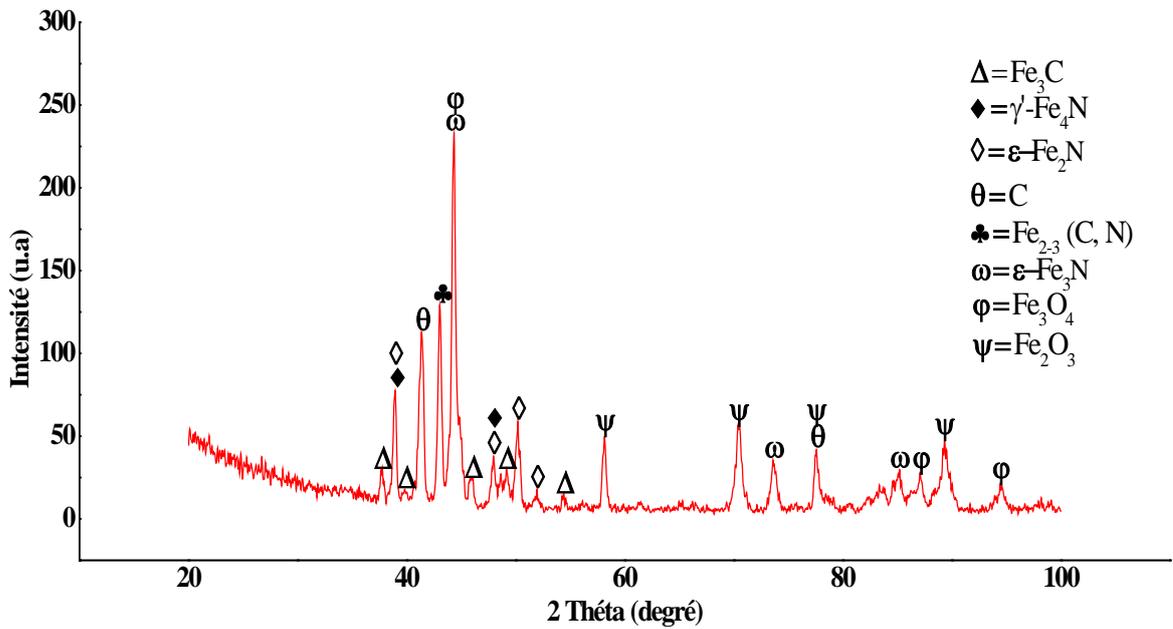


Figure IV-26. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,9C nitrocarburé (3h).

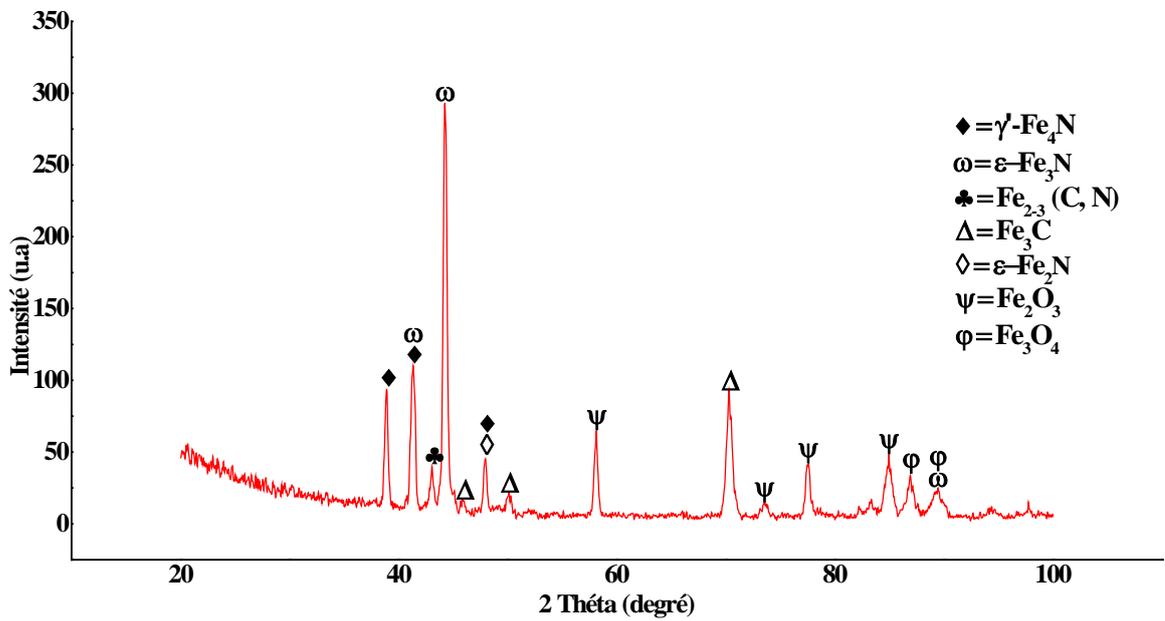


Figure IV-27. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,9C nitrocarburé (5h).

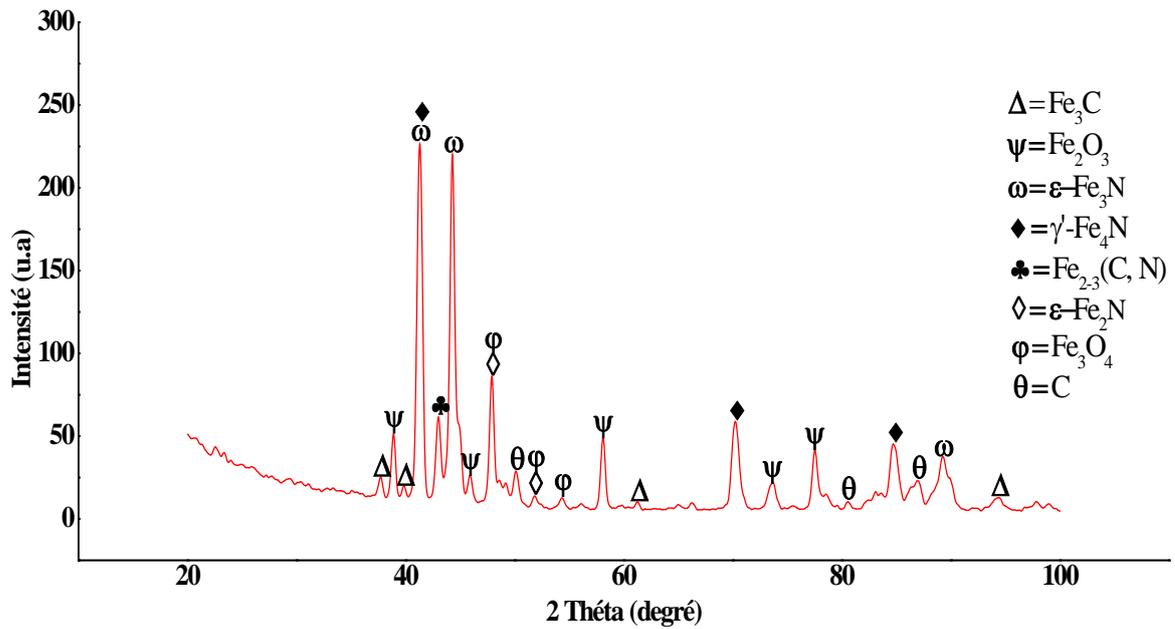


Figure IV-28. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-1,4C nitrocarburé (3h).

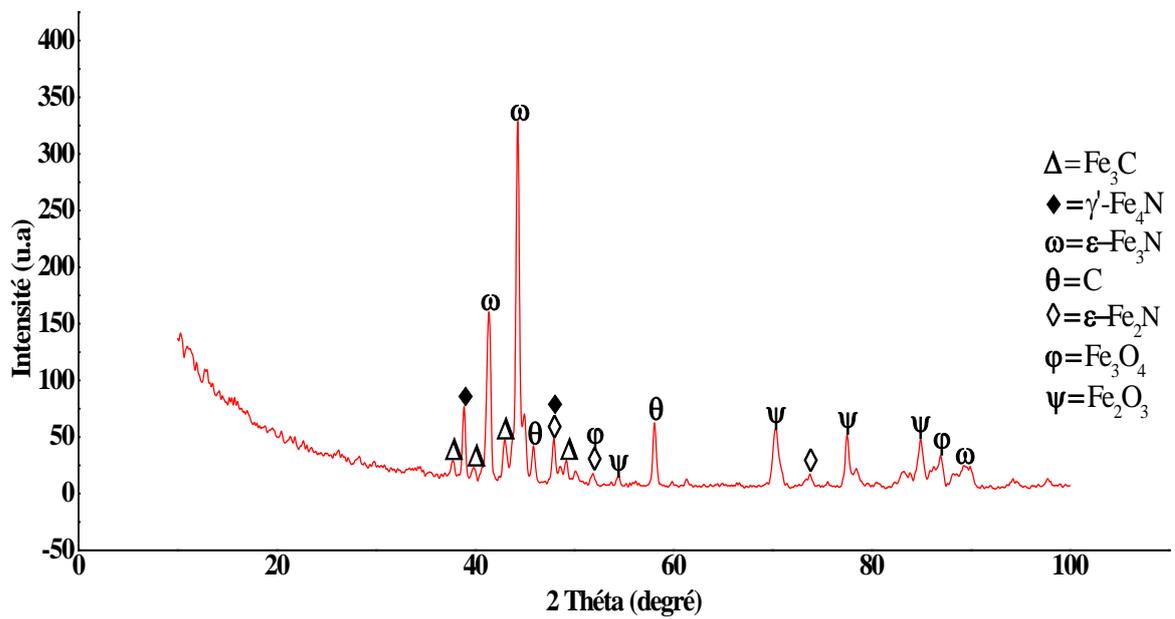


Figure IV-29. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-1,4C nitrocarburé (5h).

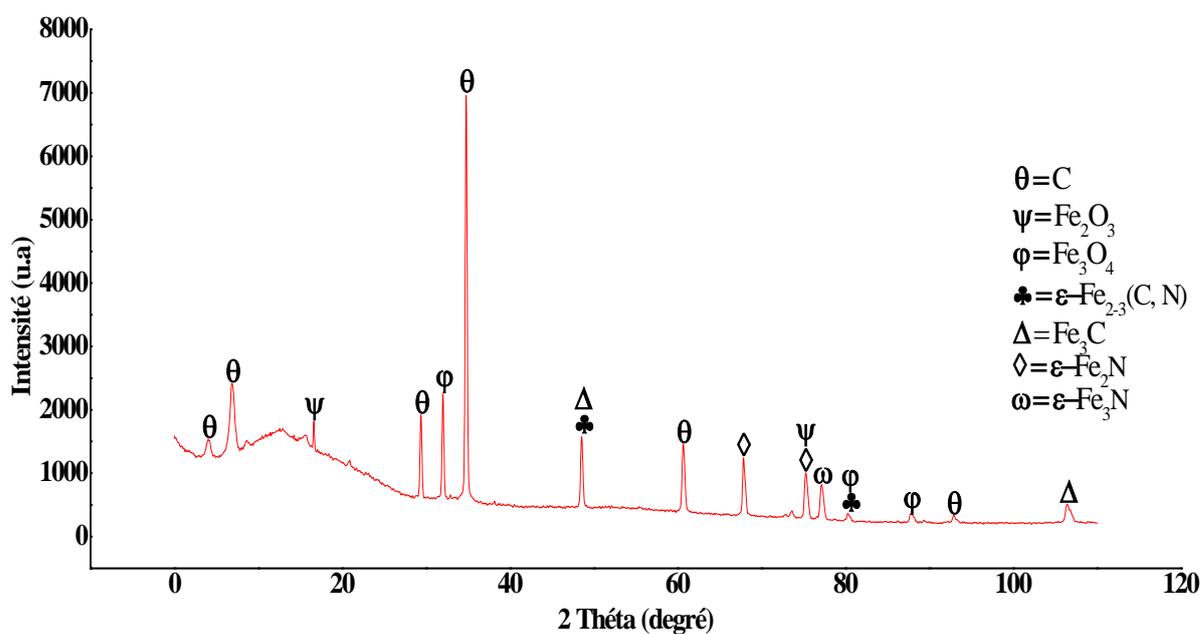


Figure IV-30. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-0,6C nitrocarburé (5h).

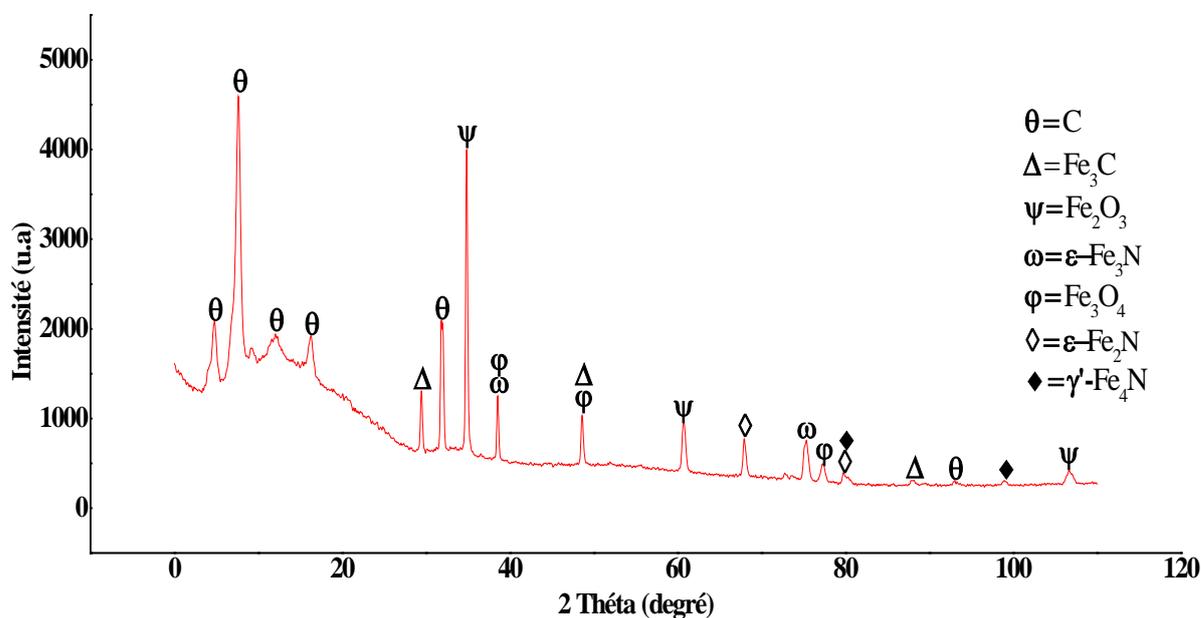


Figure IV-31. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) de l'échantillon d'acier Fe-2Cu-0,6C nitrocarburé (5h).

IV-2-4- Propriétés mécaniques des échantillons d'aciers nitrocarbures (3h, 5h).

a)- La résistance à la traction.

Le traitement de nitrocarburation en bain de sels, pendant deux temps de maintien (3h, 5h), du même type d'aciers frittés déjà cités améliore aussi leur résistance à la traction (fig. IV-32). Cette dernière augmente, respectivement, de 235 à 354 MPa pour un temps de maintien de (3h) et de 243 à 367 MPa pour un temps de maintien de (5h). L'allongement quant à lui diminue, respectivement, de 0,8 à 0,2% et de 0,7 à 0,1% pour les deux temps de maintien (3h et 5h). Ceci peut être expliqué par l'apparition d'une nouvelle couche blanche au niveau de la surface d'échantillons d'aciers traités. Elle est constituée très probablement d'un ensemble de phases de natures et caractéristiques différentes ; nitrures de fer, nitrocarbures de fer, oxydes de fer (Fe_2O_3 et Fe_3O_4) et carbure de fer (Fe_3C). Ces phases ont tendance à protéger et à durcir les aciers superficiellement (tableau IV-4).

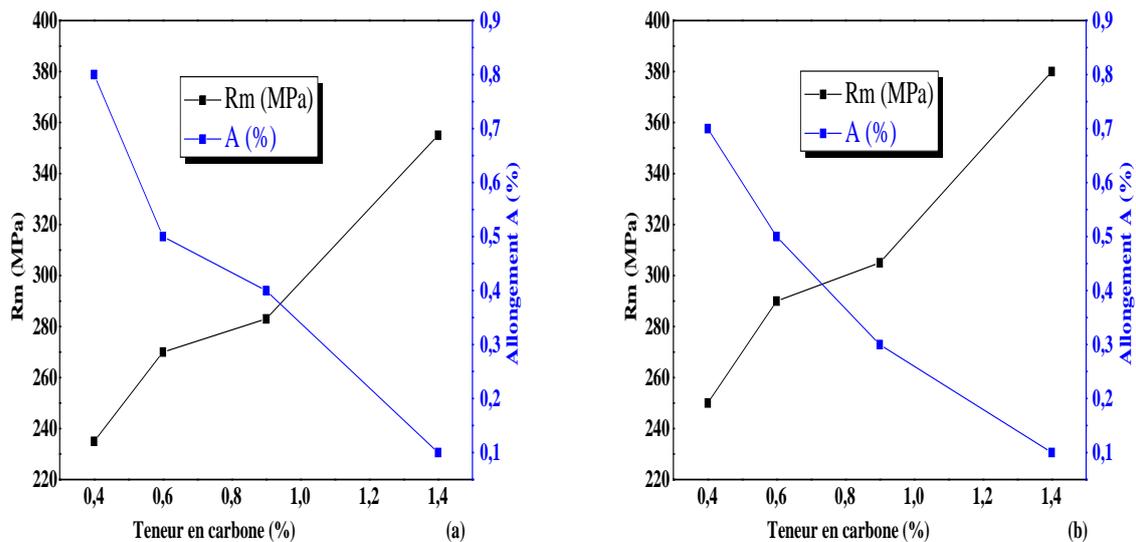


Figure IV-32. Evolution de la résistance à la traction de l'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction des régimes de nitrocarburation en bain de sels; Immersion dans le bain pendant, (a) 3 heures et (b) 5 heures.

La superposition des courbes de résistance à la traction en fonction de la teneur en carbone à différents états (fritté et traité (3h, 5h)) montre clairement l'évolution de cette propriété (fig. IV-33).

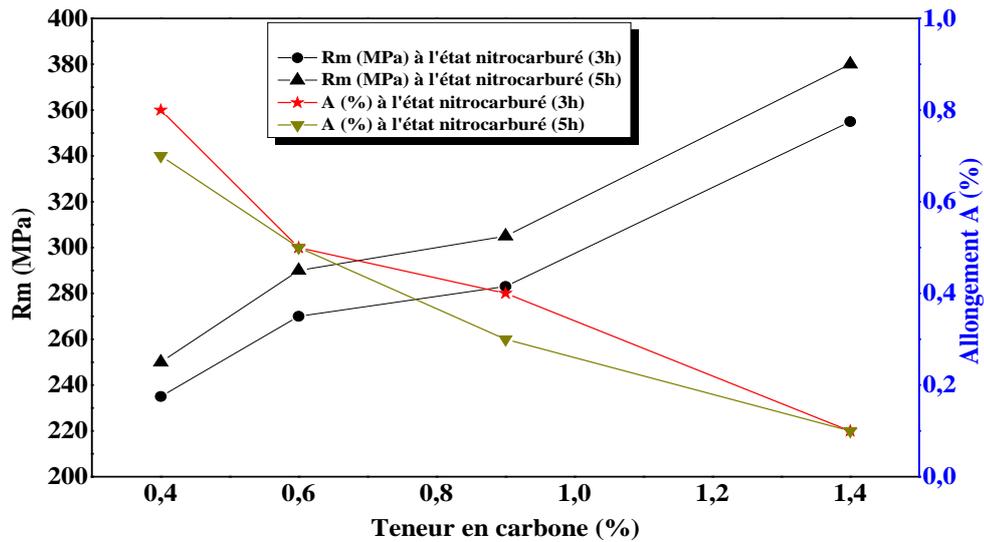


Figure IV-33. Superposition des courbes de la résistance à la traction à différents états (fritté et nitrocarburé (3h, 5h)).

b)- Faciès de rupture.

Les faciès de rupture des échantillons d'aciers nitrocarbures sont examinés au MEB après les essais de traction (fig. IV-34). Les surfaces observées sont très irrégulières du fait de la porosité. Les micrographies révèlent des cupules de différentes tailles ainsi que des rivières de clivage ce qui met en avant une rupture mixte (fig. IV-34a et fig. IV-34c).

Les cupules apparaissent après la nucléation et la coalescence de micro-vides dans des régions de discontinuités locales de déformation. Ces cupules sont généralement et souvent liés à une décohésion autour des inclusions. Cet aspect du à une rupture ductile précédée par une déformation plastique importante.

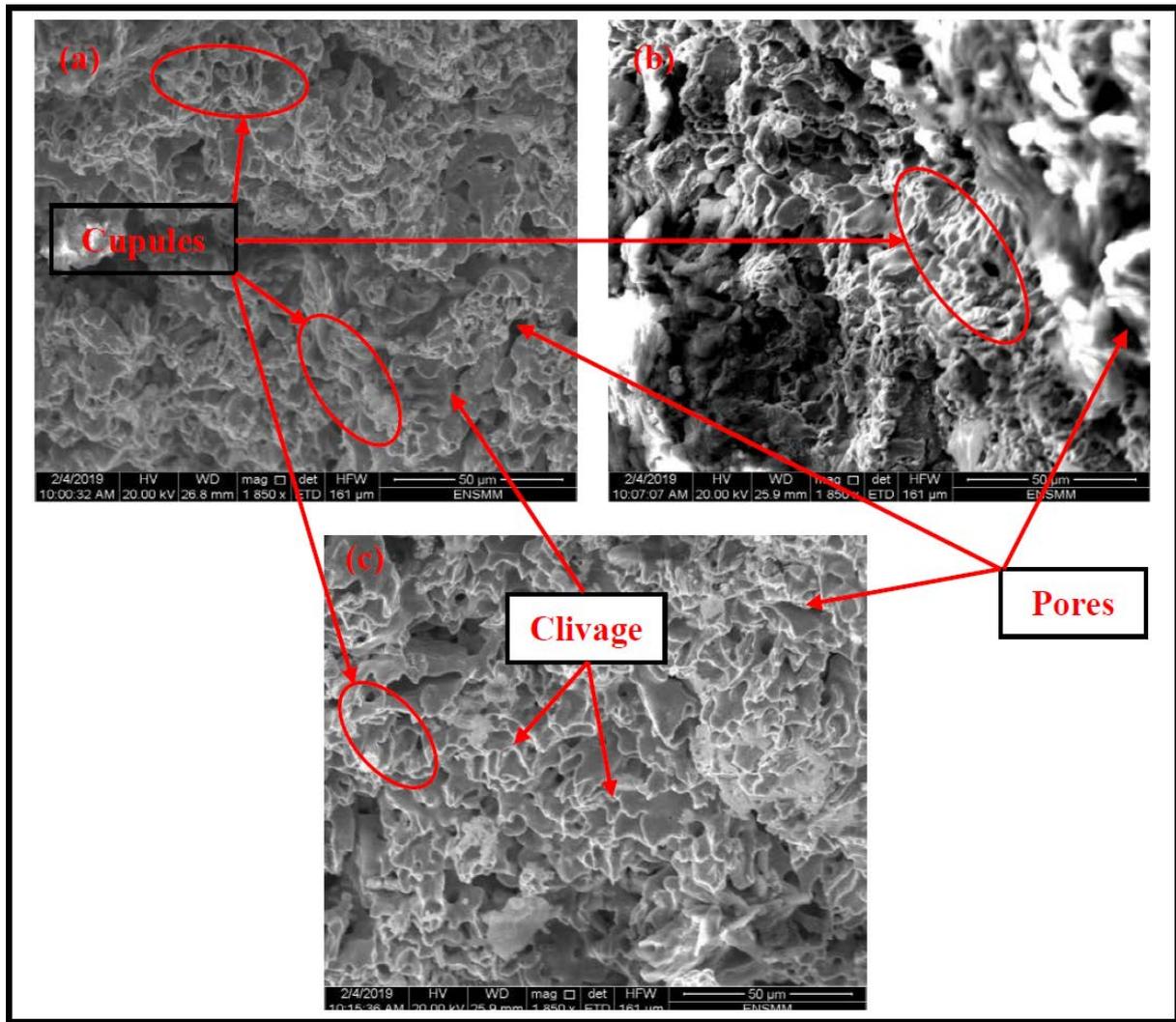


Figure III-34. Faciès de rupture examinés au MEB après essais de traction des échantillons d'aciers nitrocarburés en bain de sels a) Fe-2Cu-0,9C nitrocarburé (5h), b) Fe-2Cu-2Ni-1,4C nitrocarburé (5h) et c) Fe-0,6C nitrocarburé (3h).

c)- Résilience et résistance en flexion.

L'amélioration de ces deux propriétés est aussi constatée dans le cas des aciers traités pendant les deux temps de maintien (3h, 5h) (fig. IV-35 et fig. IV-36). La résilience augmente respectivement de 43 à 52 kJ/m² et de 50 à 61 kJ/m² et la résistance en flexion augmente de 1046 à 2110 N/mm² et de 1195 à 2190 N/mm². Les résultats de l'ensemble des propriétés citées ci-dessus sont récapitulés au tableau IV-4.

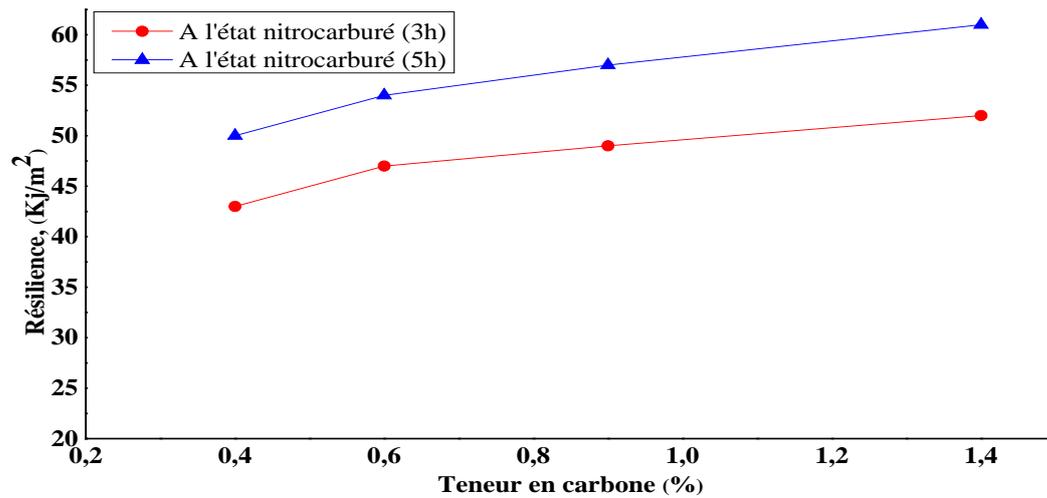


Figure IV-35. Evolution de la résilience de l'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone à l'état nitrocarburé (3h, 5h).

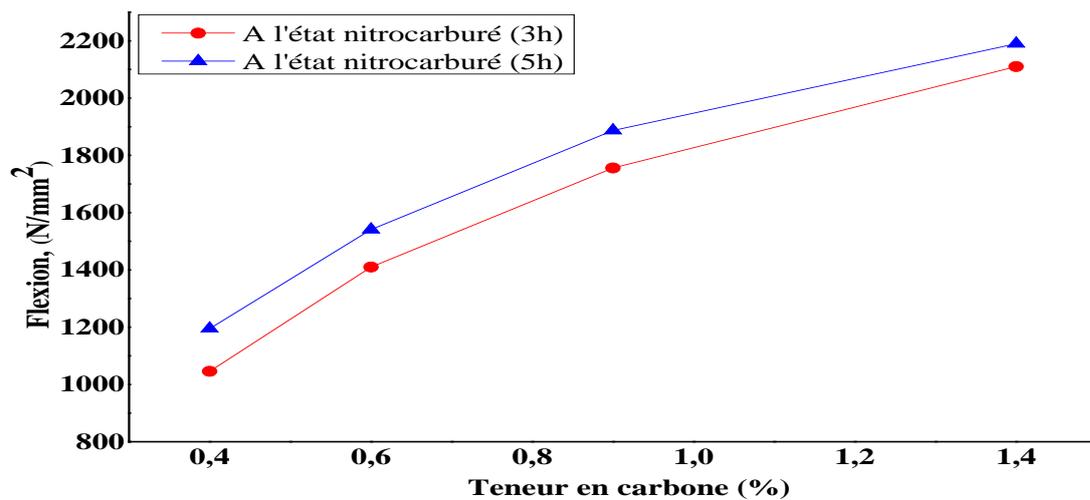


Figure IV-36. Evolution de la résistance en flexion de l'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC en fonction de la teneur en carbone à l'état nitrocarburé (3h, 5h).

Tableau IV-4. Récapitulation des propriétés mécaniques des échantillons d'aciers nitrocarburés en bain de sels (3h et 5 h).

Echantillons d'aciers	Rm (MPa)	A (%)	Résilience (Kj/m ²)	Résistance en flexion (N/mm ²)	Dureté Vickers (HV _{0,2})
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,4C ⁽¹⁾	235	0.8	43	1046	245
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,6C ⁽¹⁾	270	0.6	47	1410	247
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,9C ⁽¹⁾	283	0.4	49	1756	245
Fe2Cu2Ni0,7Mo1,4C ⁽¹⁾	354	0.2	52	2110	247
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,4C ⁽²⁾	243	0.7	50	1195	260
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,6C ⁽²⁾	285	0.5	54	1541	265
Fe2Cu2Ni0,7Mo0,9C ⁽²⁾	294	0.3	57	1887	270
Fe2Cu2Ni0,7Mo1,4C ⁽²⁾	367	0.1	61	2190	275

⁽¹⁾ à l'état nitrocarburé (3h), ⁽²⁾ à l'état nitrocarburé (5h).

Ceci est dû à la modification de la couche superficielle formée après traitement de nitrocarburation en bain de sels. Ce dernier favorise la formation des nitrures de fer, qui augmentent la dureté de l'acier [112].

d)- Profil de micro-dureté.

L'évolution de la micro-dureté en fonction de la profondeur obtenue sur les différentes nuances d'aciers frittées et nitrocarburées sont illustrés sur les courbes, (fig. IV-37, fig. IV-38, fig. IV-39 et fig. IV-40). Ces courbes montrent qu'il y a une évolution de la micro-dureté en fonction du temps de maintien (3h et 5h). Ceci peut être expliqué par le mécanisme de diffusion, c'est-à-dire que l'élévation de la micro-dureté dépend essentiellement de l'augmentation de la diffusion du carbone, de l'azote et de l'oxygène. Comme nous avons constaté que la micro-dureté de l'échantillon en acier fritté de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C, qui a subi un traitement de nitrocarburation pendant (3h), passe de 245 HV_{0,2} au cœur pour atteindre son maximum en surface à 330 HV_{0,2} (fig. IV-37). De la même manière nous avons aussi presque les mêmes constatations concernant de l'échantillon avec 0,6%C qui a subi le même régime (3h), (fig. IV-38).

Cependant, dans les mêmes conditions de traitement et après un prolongement du temps de maintien dans le bain de (3h) à (5h), on constate que la micro-dureté au cœur du même type d'acier, Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C s'améliore par rapport au régime de (3h) avec une valeur 275 HV_{0,2} pour atteindre son maximum en surface de 625 HV_{0,2}, (fig. IV-37). Ainsi, on remarque qu'après un régime de traitement de (5h), la micro-dureté évolue presque deux fois par rapport à un régime de (3h). Cela se produit en raison des

changements dans les phases formées (nitrures de fer précipités ou nitrocarbures de fer), qui sont induits par les réactions de diffusion des éléments du bain liquide (C, N), [113].

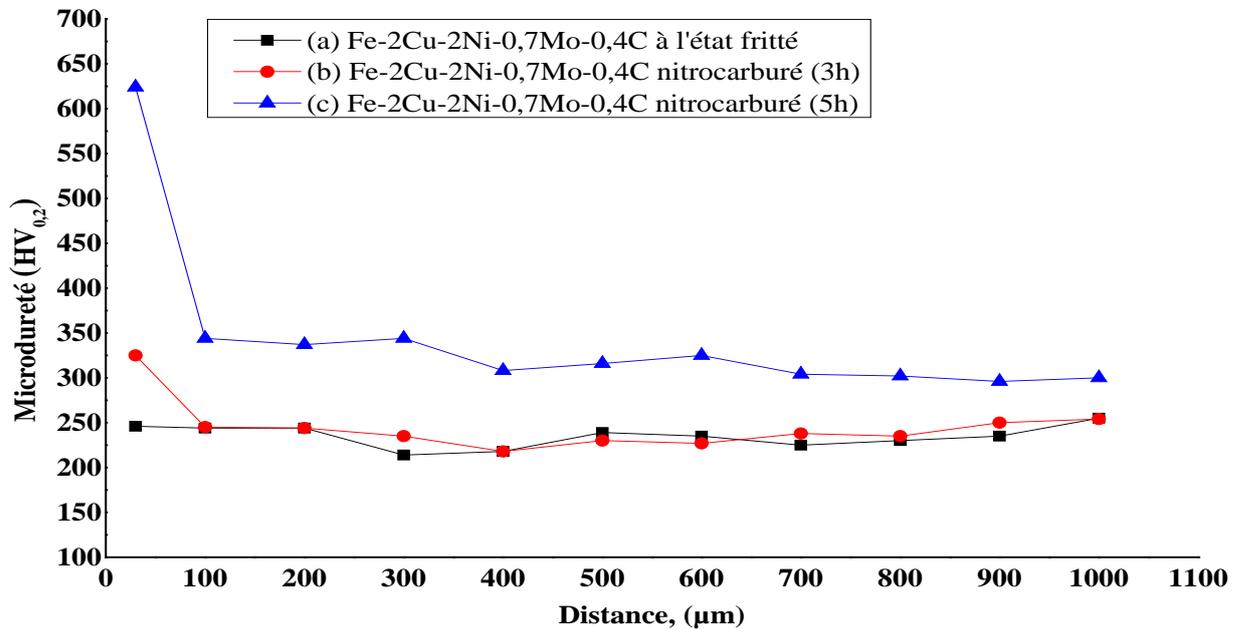


Figure IV-37. Profil de micro-dureté Vickers de surface au centre de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C ; (a) Fritté, (b) Nitrocarbure (3h), (c) Nitrocarbure (5h).

De même, nous avons constaté une évolution de la micro-dureté de l'acier fritté Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C et nitrocarbure pendant (5h) (fig. IV-38).

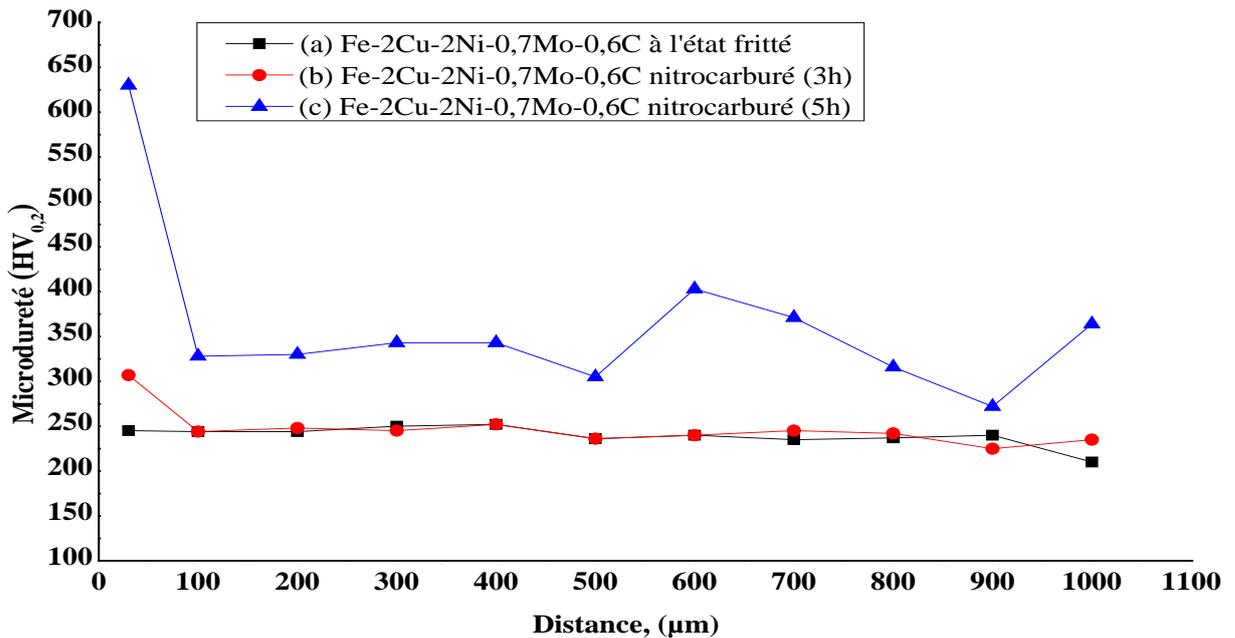


Figure IV-38. Profil de micro-dureté Vickers de la surface au centre de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C ; (a) Fritté, (b) Nitrocarburé (3h), (c) Nitrocarburé (5h).

L'augmentation de la micro-dureté en surface est expliquée par la présence de la phase ϵ de composition Fe_{2-3}N favorisée par la diffusion simultanée de l'azote et du carbone. La contribution de la phase Fe_{2-3}N dans la résistance à l'usure est significative [114].

L'évolution des valeurs de micro-dureté des aciers de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-XC (pour X=0,9 et 1,4%C) est illustrée dans les figures ; (fig. IV-39 et fig. IV-40). Le traitement de nitrocarburation de ces aciers, pendant (5h), donne des valeurs de micro-dureté au cœur et jusqu'à la surface, respectivement, de 290 HV_{0,2} à 395 HV_{0,2} (pour X = 0,9%C) et de 320 HV_{0,2} à 480 HV_{0,2} (pour X = 1,4%C). Ceci peut être expliqué par le fait que la teneur en carbone est assez élevée pour les deux échantillons, ce qui favorise la probabilité de formation de la phase cémentite (Fe_3C), qui a répandue assez dure d'une part, et par l'excès en carbone à l'état libre sous forme de graphite (Gr), qui est fragile d'autre part.

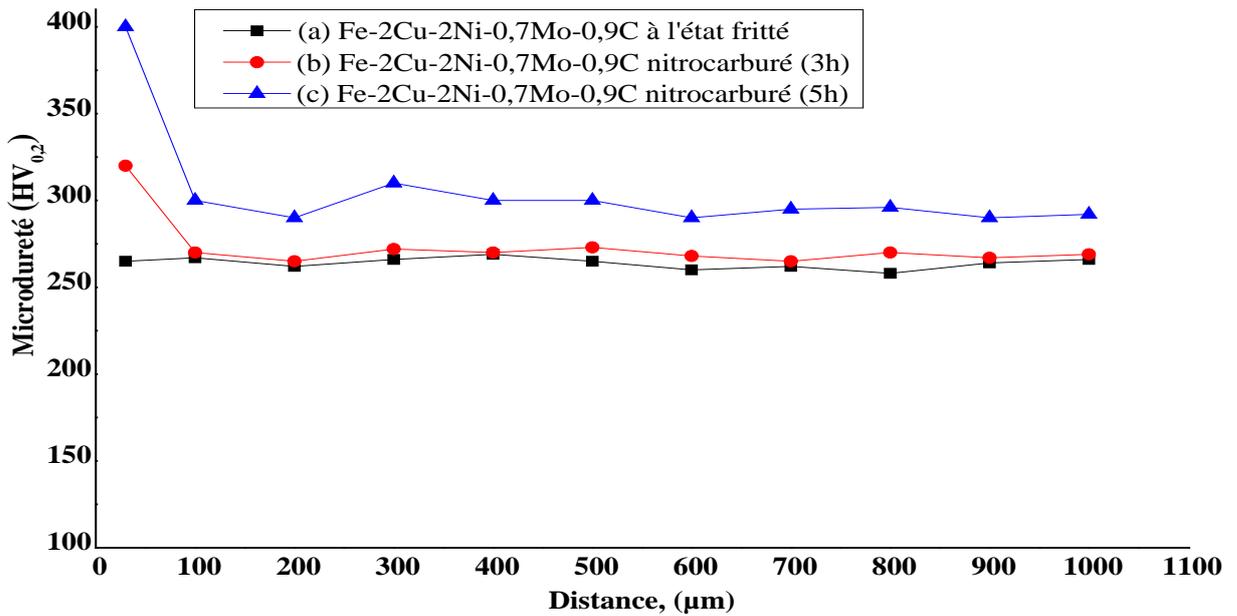


Figure IV-39. Profil de micro-dureté Vickers de la surface au centre de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,9C ; (a) Fritté, (b) Nitrocarburé (3h), (c) Nitrocarburé (5h).

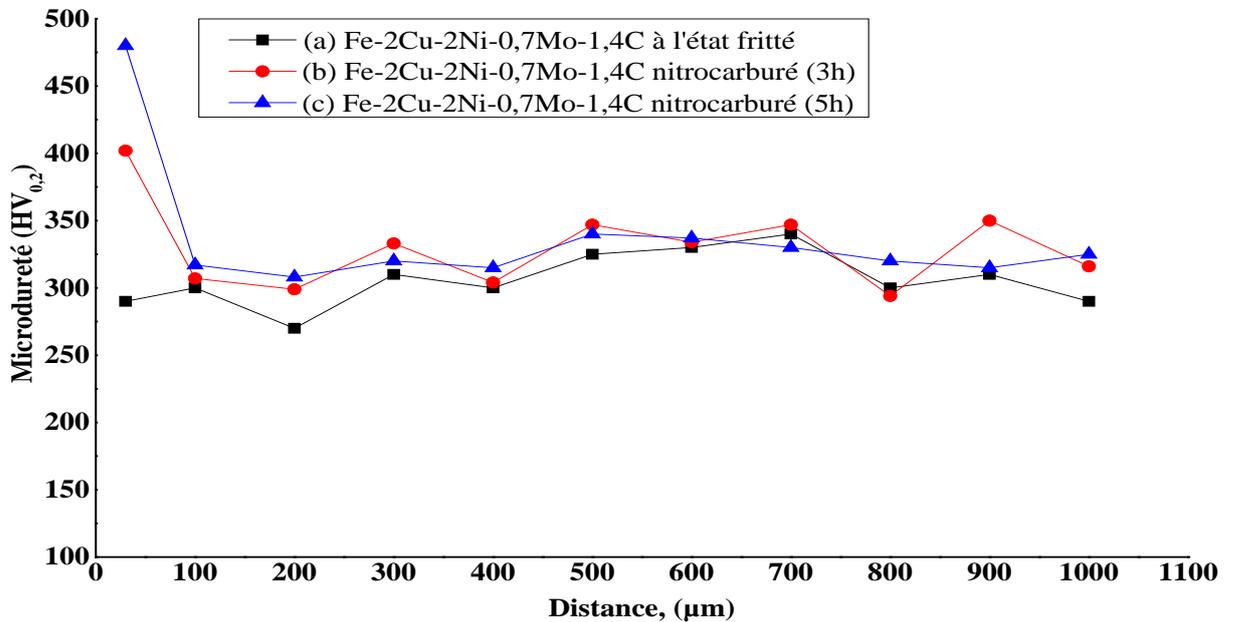


Figure IV-40. Profil de micro-dureté Vickers de surface au centre de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-1,4C ; (a) Fritté, (b) Nitrocarburé (3h), (c) Nitrocarburé (5h).

IV-2-5- Nature de l'état de surface par la technique de profilométrie (Rugosimètre).

L'apparition de la rugosité en surface des couches formées est claire après traitement de nitrocarburation en bain de sels [115]. Ainsi, pour déterminer la variation de la rugosité en surface en fonction du temps de traitement, nous avons fait à l'aide d'une profilométrie linéaire (rugosimètre) une étude en tenant compte des conditions de traitement (temps de maintien). Nous avons constaté que les surfaces des échantillons d'aciers traités deviennent de plus en plus rugueuses par rapport aux celles frittés (fig. IV-41).

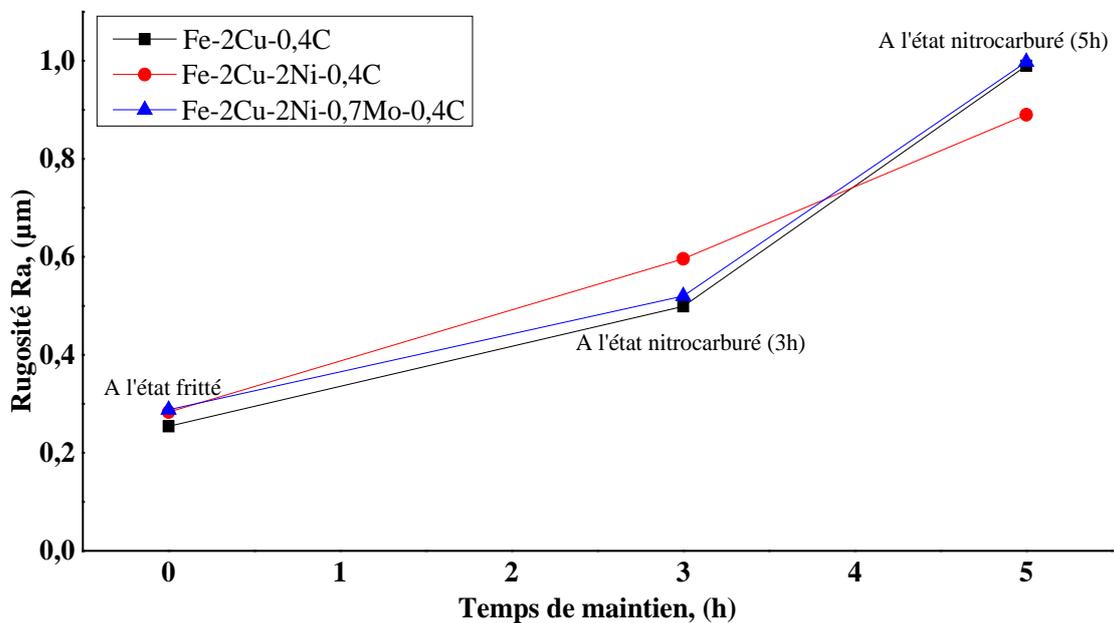


Figure IV-41. Variation de la rugosité en surface des échantillons d'aciers en fonction du temps de maintien dans le bain liquide.

La rugosité en surface de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-0,4C atteint la valeur de ($Ra = 0,499 \mu\text{m}$) après trois heures (3h) de maintien alors qu'elle correspondait à $0,254 \mu\text{m}$ à l'état fritté. Tandis que pour un séjour dans le bain pendant (5h) de diffusion, elle atteint la valeur de ($Ra = 0,990 \mu\text{m}$). Celle de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,4C, sa rugosité en surface augmente de ($Ra = 0,596 \mu\text{m}$) à ($Ra = 0,890 \mu\text{m}$) et pour l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C, elle augmente de ($Ra = 0,520 \mu\text{m}$) à ($Ra = 0,998 \mu\text{m}$) dans les mêmes conditions. On constate que la variation de la rugosité est presque identique pour les trois échantillons d'acier. Ces valeurs obtenues sont confirmés par des travaux réalisés auparavant [116, 117].

IV-2-6- Etude tribologique des échantillons d'aciers frittés et nitrocarbures (3h, 5h).**a)- Coefficient de frottement et comportement à l'usure des échantillons d'aciers.**

L'objectif de ces essais est d'étudier l'influence de la dureté, la vitesse de glissement et de la charge appliquée de contact sur le comportement au frottement et à l'usure du couple tournant acier 100C6 des échantillons frittés et nitrocarbures. Les essais ont été réalisés, à sec, sur un tribomètre de type CSM de l'école nationale des mines et métallurgie Annaba, avec bille/échantillon spécialement conçu et réalisé à cet effet. Les paramètres utilisés dans cette étude sont, deux charges appliquées de contact, deux vitesses de glissement et deux parcours (tableau IV-5).

Tableau IV-5. Paramètres appliqués pour étudier le comportement au frottement et à l'usure des échantillons d'aciers (frittés et nitrocarbures).

Vitesses de glissement (m/s)	$V1 = 0.03$ et $v2 = 0.05$
Charges appliquées (N)	$P1 = 5$ et $P2 = 10$
Parcours de glissement (m)	20 et 50

Le comportement tribologique des matériaux étudiés dépendra principalement de l'état des aciers frittés (procédés d'élaboration, composition chimique, porosités et traitements appliqués auparavant) et des paramètres de traitements thermo-chimiques appliqués (nature du milieu, temps et température du bain de traitement) [118].

Des essais préliminaires pour un parcours de 20 m et une charge de 5N ont été réalisés dans le but d'optimiser les paramètres concernant l'étude du comportement tribologique pour notre étude.

Les courbes illustrant l'évolution du coefficient de frottement des aciers frittés sont présentées sur les figures ; (fig. IV-42 et fig. IV-43). Un essai similaire a été réalisé pendant la première étape allant de (0 - 10M) considérée comme étape de rodage. Cette dernière se distingue par un accroissement brusque de (C_f) de (0.3 à 0.55 - 0.65) lié à l'écrasement des aspérités de surface et également à la pénétration de la bille en Al_2O_3 dans la matrice métallique par déformation plastique. Au delà de (10M), la surface s'érouie et par conséquent durcie ce qui engendre une stabilisation du coefficient de frottement.

D'autre part, les perturbations enregistrées sur les courbes des échantillons d'aciers frittés de types Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C et Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C, confirment l'existence en surface du cycle ϵ_p - écrouissage - rupture fragile.

L'impact de la nitrocarburation liquide de la surface des frittés apparaît clairement à travers les valeurs du coefficient de frottement (fig. IV-42) avec de faibles valeurs au début de l'essai (0 - 5M), le coefficient de frottement des échantillons d'aciers nitrocarbures (3h) de types Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C et Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C, accuse une augmentation monotone sans stabilisation visible. D'autre part l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C contenant 0,6%C montre une courbe fortement perturbée à partir de 12M de glissement. Ce phénomène peut être expliqué par la dégradation fragile de la couche nitrocarburee et la formation d'un troisième corps sous forme de particules d'oxydes ou de nitrures détachées de la surface.

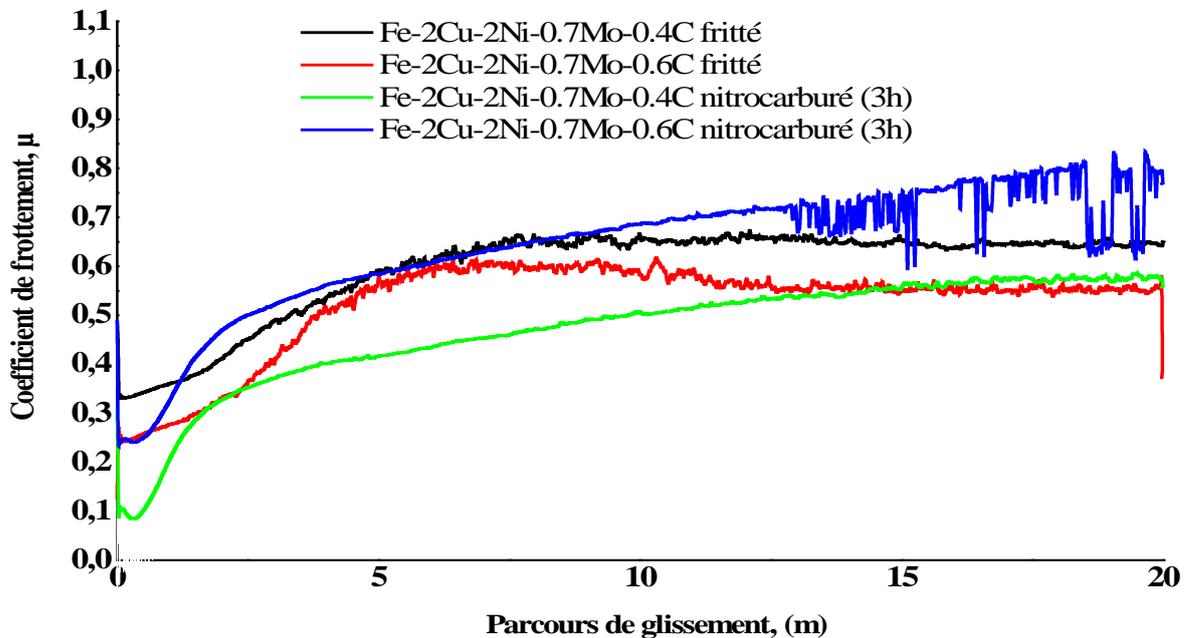


Figure IV-42. Evolution du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement des échantillons d'aciers à l'état fritté et à l'état nitrocarbure (3h).

Par contre, l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C moins riche en carbone montre une courbe plus lisse sans perturbations visibles, ce qui témoigne d'une dégradation par abrasion sans détachement des particules. Le coefficient de frottement, se stabilise à partir de 15 M sans détérioration sensible de la surface.

Lorsque les échantillons d'aciers de types Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C et Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C subissent une nitrocarburation plus prolongée (5h), le comportement des courbes traitées change. On note un coefficient de frottement très faible au début ($C_f =$

0.1), qui augmente sensiblement à partir d'une distance de glissement de (15M) pour atteindre 0.6. Le caractère abrasif de la dégradation de la surface est prédominant pour les courbes des échantillons d'aciers nitrocarburés, du fait de la présence des phases dures (oxydes et nitrure de Fe), (fig. IV-43).

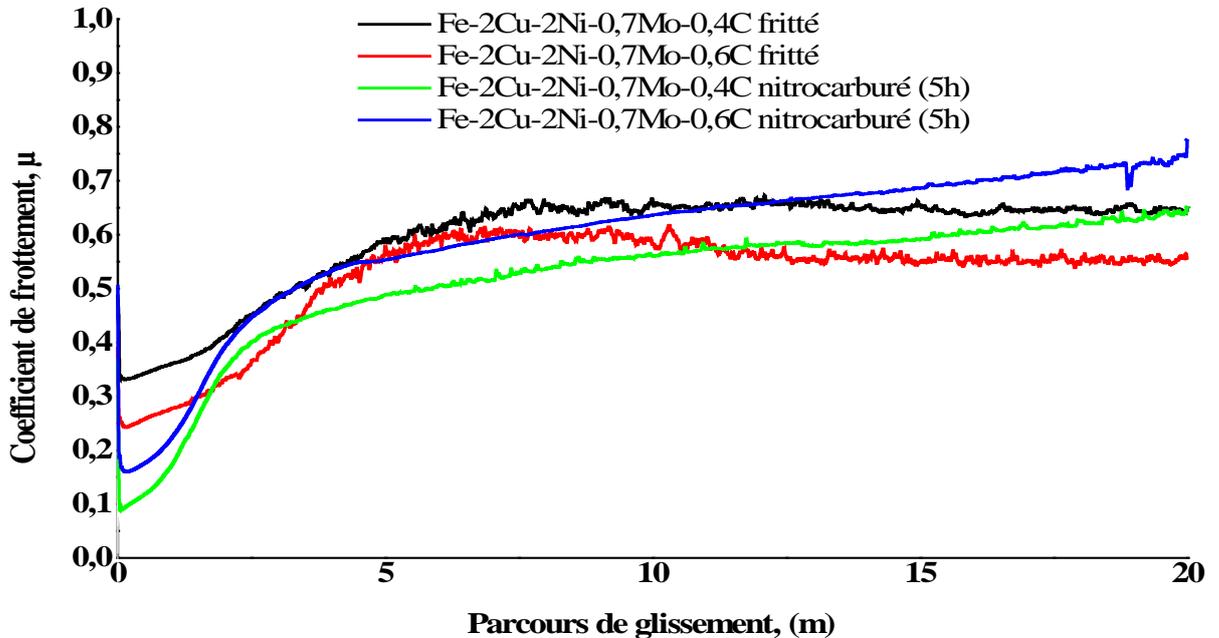


Figure IV-43. Evolution du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement des échantillons d'aciers à l'état fritté et à l'état nitrocarburé (5h).

Pour mieux évaluer le coefficient de frottement et le comportement à l'usure de nos échantillons d'aciers dans les deux états (frittés et nitrocarburés), nous avons procédé à des variations typiques du coefficient de frottement sur une distance de 50 mètres qui conduit à deux différentes charges normales appliquées de (5 à 10N), (fig. IV-44, fig. IV-45, fig. IV-46, fig. IV-47, fig. IV-48 et fig. IV-49). Ces aciers dans les deux états, frittés et nitrocarburés, présentent un comportement similaire pour tous les types d'acier et cela au cours du premier stade de l'essai de glissement.

Le coefficient de frottement évolue d'une façon pratiquement linéaire pour tous les types d'aciers examinés et surtout pour la charge appliquée (5N), (fig. IV-45a, fig. IV-46a, fig. IV-47a, fig. IV-48a et fig. IV-49a). Cette élévation du (C_f) est constatée durant la période de glissement de (0 à 10M), qui est considérée comme étape de rodage, comme révélé auparavant par les essais préliminaires. Cette étape est caractérisée par une

augmentation brusque de ($C_f = 0.1$ à $0.2 - 0.55$) due à l'évolution du microrelief de surface suite l'écrasement des aspérités.

Le comportement au frottement des couches nitrocarburées en bain de sels de nos aciers apparaît clairement peu avec une charge de (10N), (fig. IV-45b, fig. IV-46b, fig. IV-47b, fig. IV-48b et fig. IV-49b). L'existence des couches nitrocarburées au niveau de la surface, engendrent des comportements à l'usure caractérisés par l'élévation du coefficient de frottement à partir des premières distances de parcours. Ceci est peut être expliqué par la faible adhérence due de l'existence en extrême surface des phases d'oxydes durs qui s'écaillent rapidement du fait de leur fragilité. Il s'agit des oxydes suivants ; l'hématite de composition Fe_2O_3 et la magnétite de composition Fe_3O_4 , identifiées sur les diagrammes de diffraction des aciers nitrocarburés pendant (3h et 5h).

Au-delà des 10 mètres de glissement, les couches superficielles durcissent, et entraînent une stabilisation du (C_f). Le coefficient de frottement se stabilise ($C_f = 0.5, 0.6$ et 0.65) pour les deux différents régimes (3h, 5h), (fig. IV-44 et fig. IV-45) attribués aux aciers de types Fe-2Cu-0,4C et Fe-2Cu-2Ni-0,4C.

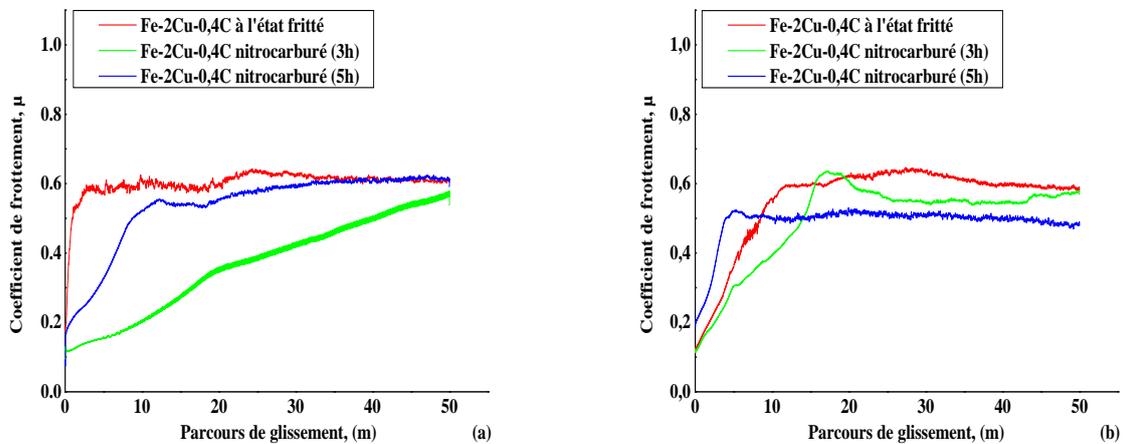


Figure IV-44. Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-0,4C fritté et nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.

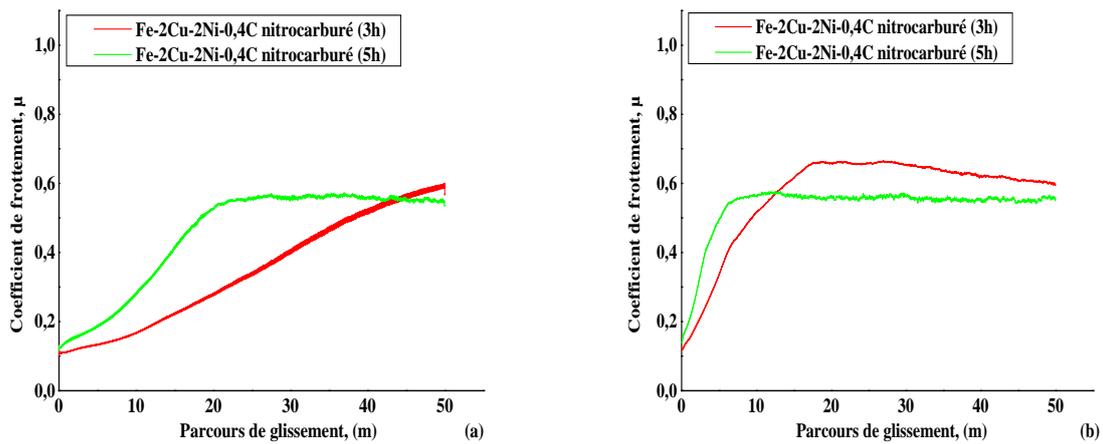


Figure IV-45. Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,4C nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.

Cependant, que le coefficient de frottement de l'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C commence à se stabiliser pour les deux régimes (3h et 5h), à partir de 40M de glissement et atteint respectivement les valeurs (0.75 et 0.7), (fig. IV-46).

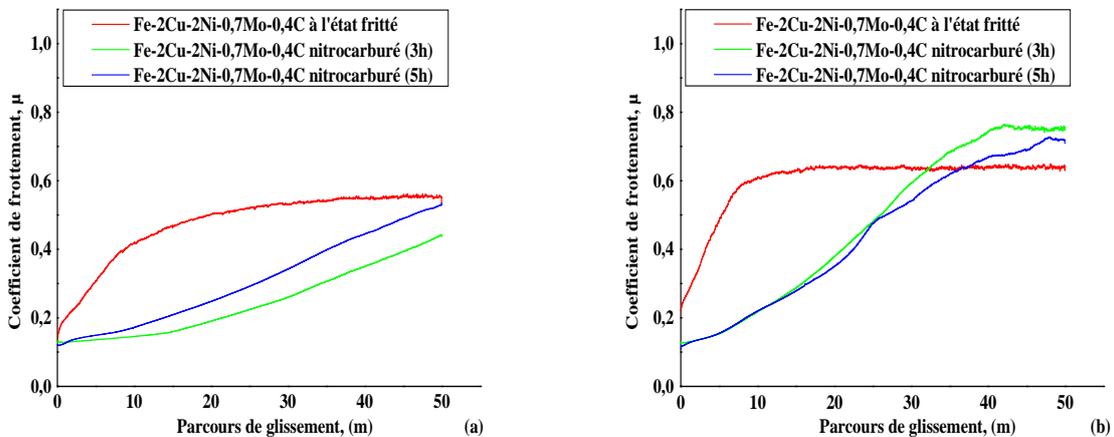


Figure IV-46. Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C fritté et nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.

Ceci est peut être expliqué par l'existence du graphite libre dans la structure, favorisée à la présence d'éléments graphitisants tels que le Ni et le Cu [119]. Ces éléments par leur action sur l'activité thermodynamique du carbone, accélèrent la graphitisation en créant des nodules de graphite qui joue le rôle de lubrifiant.

D'autre part, les perturbations enregistrées sur les courbes confirment l'existence en surface du cycle ε_p - écrouissage - rupture fragile.

Outre cela, et d'après les courbes des tests d'usure enregistrées pour les aciers contenant 0,6%C, on constate qu'ils ont la même allure que celles de 0,4%C bien que les valeurs du coefficient de frottement (C_f) soient peu élevées ($C_f = 0.8$ à 0.83) et surtout pour les aciers nitrocarburés pendant (3h) (fig. IV-47, fig. IV-48 et fig. IV-49).

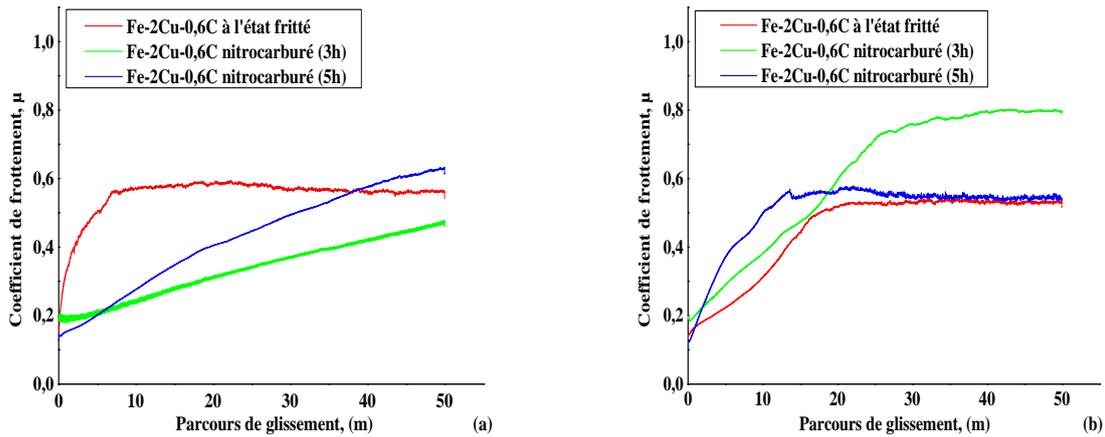


Figure IV-47. Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-0,6C fritté et nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.

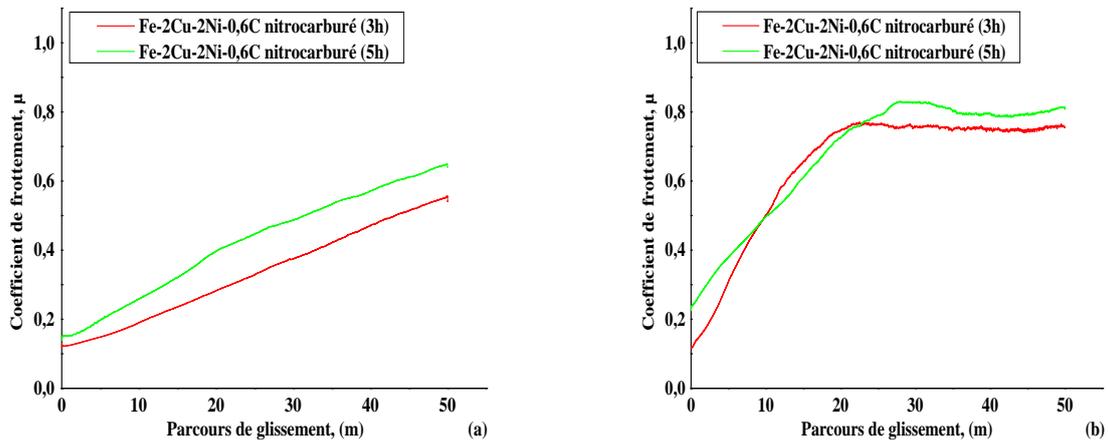


Figure IV-48. Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,6C nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.

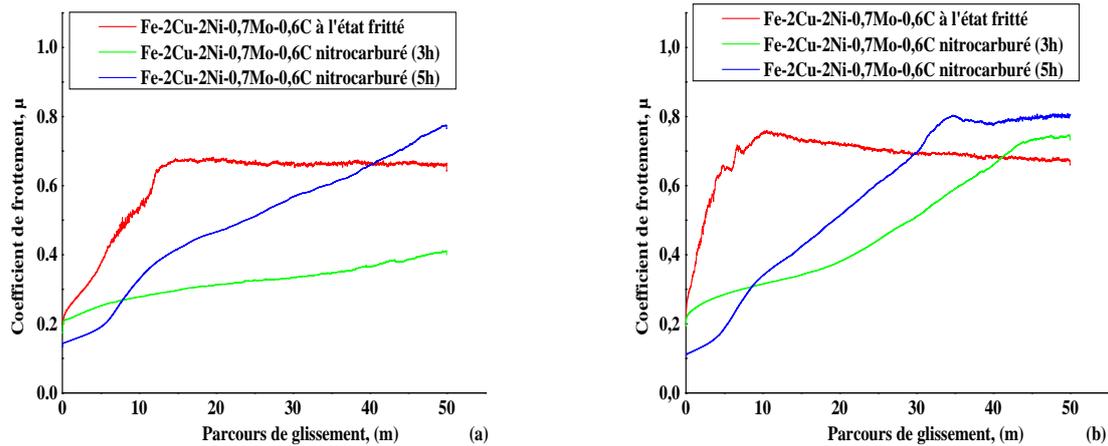


Figure IV-49. Variation du coefficient de frottement (C_f) en fonction du parcours de glissement (50m) de l'échantillon d'acier de type Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C fritté et nitrocarburé (3h et 5h) pour deux charges différentes du pion ; a) 5N et b) 10N.

Ces phénomènes trouvent leurs explications dans la dégradation fragile de la couche traitée. Ils sont aussi dus à la création d'un troisième corps sous forme de particules d'oxydes ou de nitrures détachés de la surface [120].

A travers les résultats de l'évolution du coefficient de frottement, on peut résumer le comportement à l'usure des aciers nitrocarburés dans les deux régimes (3h, 5h) en trois principaux stades lors du test tribologique du couple acier fritté ou nitrocarburé - bille en fonction du parcours de glissement comme suit :

- 1- Stade I : phase de rodage transitoire ; premier contact des aspérités de surface avec la bille et qui dure, au cours de laquelle le coefficient de frottement varie d'une manière arbitraire selon la rugosité de la piste entre 0.2 à (0.55 - 0.6), (fig. IV-44, fig. IV-45, fig. IV-46 et fig. IV-47).
- 2- Stade II : phase perturbée qui dure environ une vingtaine de mètres pendant laquelle les aspérités des antagonistes s'enchevêtrent on augmentant ainsi le contact et l'adhésion (usure par adhésion, $\mu = 0.6$ à 0.65). Les pics du disque, plus durs que la contre face s'enfoncent dans la surface du métal du pion, labourant cette dernière le long de contact et en arrachant de la matière qui forment des bourrelets au bords de la surface, (fig. IV-44 et fig. IV-45) [121]. La déformation plastique entraîne inévitablement une élévation de la température à l'interface [122].

3- Stade III : il représente le régime stationnaire, durant cette longue phase représentant le reste de la durée de test, l'état d'équilibre est établi par la stabilité des conditions de fonctionnement à l'interface. Dans cette zone, le coefficient de frottement diminue puis se stabilise entre ($C_f = 0.5$ à 0.6), (fig. IV-44 et fig. IV-45) et de ($C_f = 0.7$ à 0.75), (fig. IV-46), selon le type d'acier étudié et la piste choisie.

Le coefficient de frottement augmente alors et atteint la valeur ($C_f = 0.8$) puis se stabilise une fois qu'il arrive à un parcours de glissement de 30 à 40 mètres, (fig. IV-46, fig. IV-47, fig. IV-48 et fig. IV-49). Le caractère abrasif de la dégradation de la surface est prédominant en raison de présence des corps sous forme de particules ou des phases dures détachées de la surface du matériau traité tels que, les nitrures de fer ($Fe_{2-3}N$ et Fe_4N), les carbonitrures de fer ($Fe_{2-3}(C, N)$ et $Fe_4(C, N)$) ou les oxydes de fer (Fe_2O_3 , Fe_3O_4).

Dans le même contexte, nous avons étudié la morphologie des pistes d'usure formés selon les paramètres (tableau IV-6).

Les courbes des essais de frottement citées auparavant, (fig. IV-44, fig. IV-45, fig. IV-46, fig. IV-47, fig. IV-48 et fig. IV-49) montrent que le coefficient de frottement se stabilise pour tous les aciers étudiés, quand on applique la charge de (10N). L'observation au MEB des pistes de pion de tribomètre, (fig. IV-50, fig. IV-51, fig. IV-52 et fig. IV-53) montre la présence de sillons de labourage correspondant à un même mécanisme d'usure.

Tableau IV-6. Conditions utilisées pour étudier le phénomène des pistes d'usure.

Vitesse (cm/s)	2
Charges appliquées (N)	5 et 10
Distance de glissement (m)	50

Cependant, on remarque pour les échantillons usés par une charge de (10N), que les rayures semblent être plus profondes alors que celles des échantillons usés à (5N) sont seulement superficielles. C'est-à-dire que les rayures en parallèles à la direction de glissement, ont tendance à s'élargir quand la force normale augmente. Aussi, on constate des débris générés à l'interface qui peuvent être dus à l'usure par fatigue (fig. IV-50 et fig. IV-51).

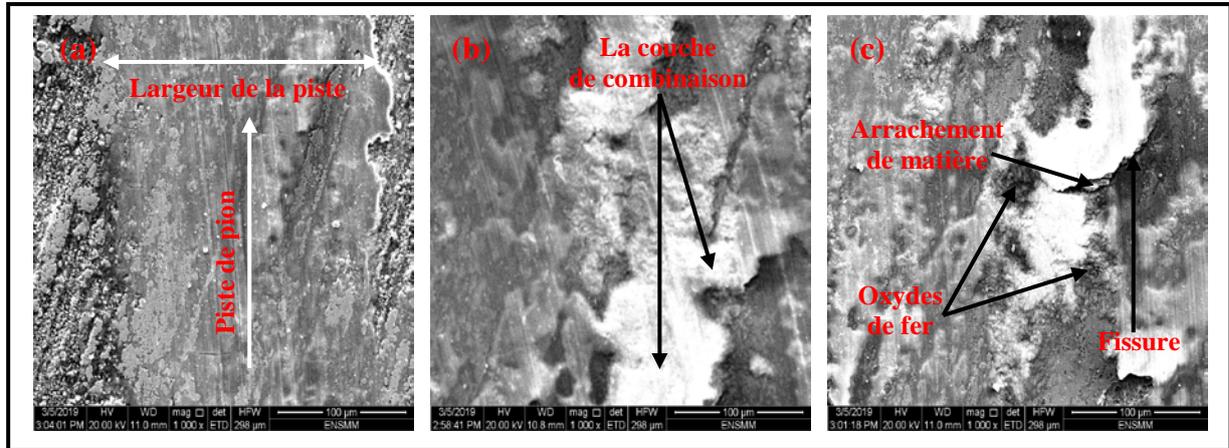


Figure IV-50. Images en MEB de l'échantillon d'acier de type $Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C$ nitrocarbure (3h), montrant les pistes des pions de tribomètre après essai de frottement (X1000), (a, b et c).

Ces débris s'empilent autour du pion en arrachant la matière (le métal). Cette matière arrachée est plus probablement l'action des oxydes de la couche de combinaison, c'est une conséquence de l'augmentation de la charge appliquée et de la température lors de la déformation plastique.

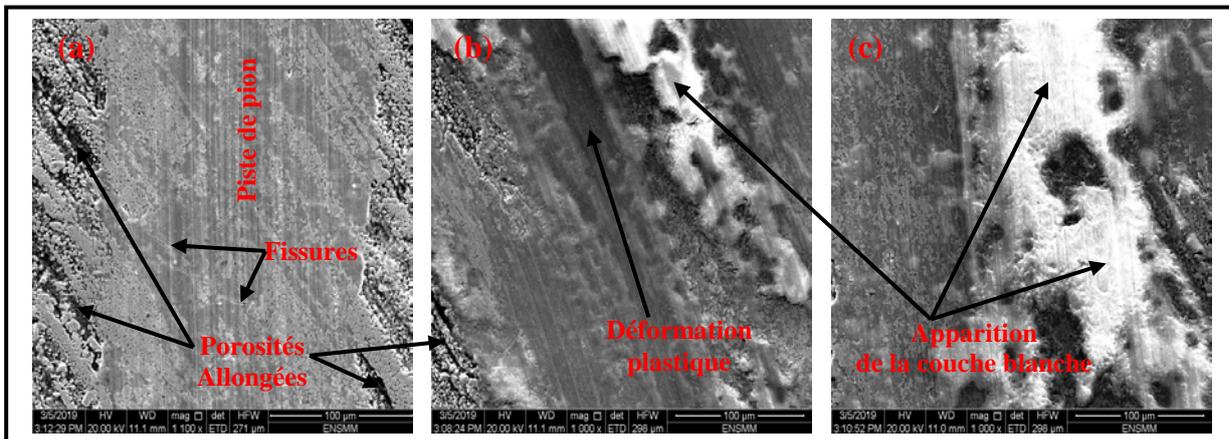


Figure IV-51. Images en MEB de l'échantillon d'acier de type $Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C$ nitrocarbure (3h), montrant les pistes des pions de tribomètre après essai de frottement (X1100, X1000), (a, b et c).

Aussi, en raison de la charge exercée par le pion, nous avons constaté des fissures sur toute la surface de contact (fig. IV-50c, fig. IV-51a et fig. IV-53a).

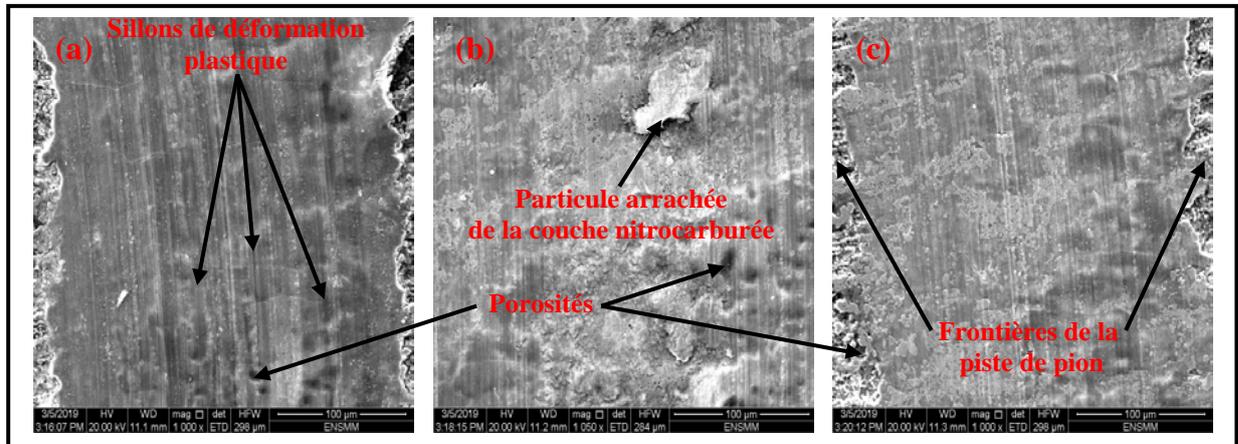


Figure IV-52. Images en MEB de l'échantillon d'acier de type $Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,4C$ nitrocarburé (5h), montrant les pistes des pions de tribomètre après essai de frottement (X1000, X 1050), (a, b et c).

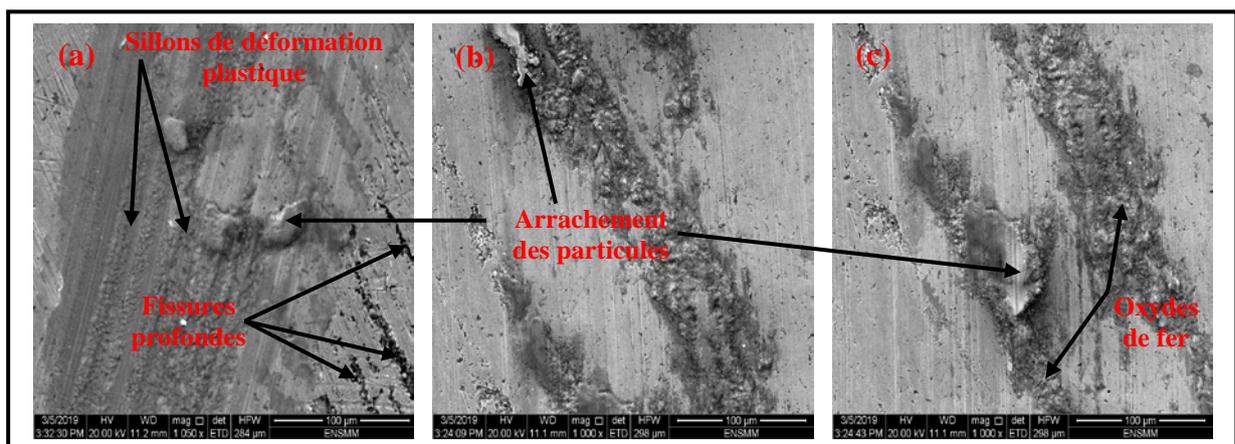
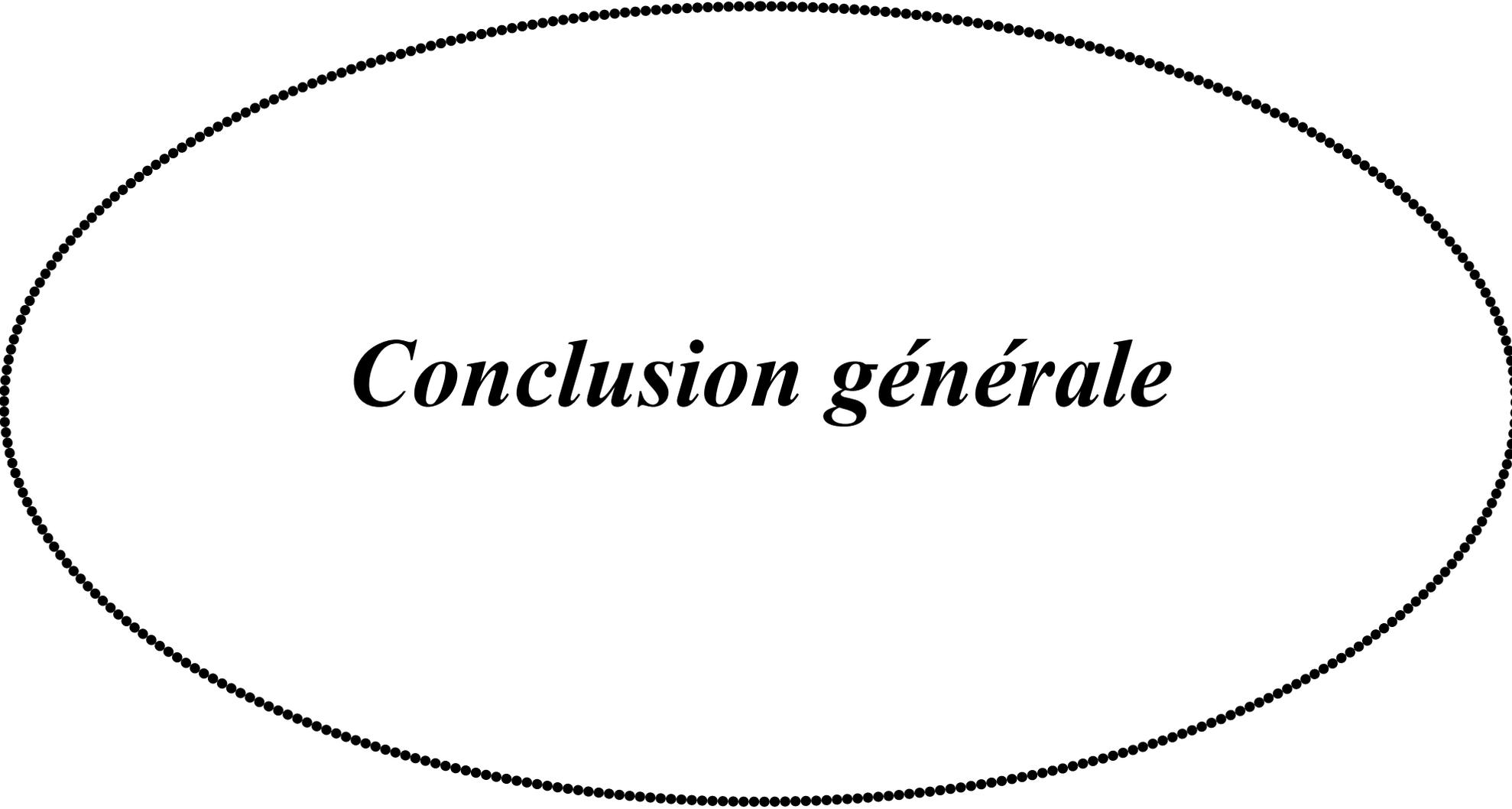


Figure IV-53. Images en MEB de l'échantillon d'acier de type $Fe-2Cu-2Ni-0,7Mo-0,6C$ nitrocarburé (5h), montrant les pistes des pions de tribomètre après essai de frottement (X1050, X1000), (a, b et c).



Conclusion générale

Conclusion générale.

Le travail réalisé dans le cadre de cette thèse nous a permis une meilleure compréhension de l'influence des paramètres d'élaboration des aciers frittés par métallurgie des poudres avec des propriétés mécaniques meilleures. La première étape d'élaboration des aciers frittés commence par l'obtention de la poudre de fer résultant de la réduction de l'hématite Fe_2O_3 par l'hydrogène H_2 pur. Ceci a été réalisé en collaboration avec l'entreprise militaire de réalisations industrielles de Seriana (Eris Batna).

Après avoir obtenu le fer pur, nous avons élaboré un ensemble d'alliages en poudre de compositions chimiques de type, $Fe_2Cu_2Ni_{0.7}MoXC$. Ces alliages ont été compactés et frittés en utilisant des appareils de la même entreprise cité plus haut. Les aciers frittés ont été caractérisés par différentes techniques destructives et non destructives. Les diverses techniques de caractérisation microstructurale ont permis de déterminer l'influence des paramètres d'élaboration sur la porosité et la microstructure. Les essais de dureté, de flexion et de résilience ont mis en évidence l'influence de la porosité et de la microstructure sur les propriétés mécaniques des aciers élaborés par métallurgie de poudres

Les aciers frittés ont subi, par la suite, un traitement de nitrocarburation. L'objectif principal de ce traitement est d'étudier l'influence de la nitrocarburation sur l'évolution des propriétés mécaniques des aciers telles que les essais tribologiques.

Les paramètres d'élaboration des aciers frittés faiblement alliés tels que, l'influence des éléments d'alliages au cours du processus de compactage, la teneur en carbone sur la microstructure et l'influence de la nitrocarburation en bain de sels ont permis de connaître les principaux facteurs d'amélioration de leurs propriétés mécaniques. Ainsi, à la lumière de ce travail, nous pouvons faire ressortir les résultats suivants :

- Une porosité minimale peut se faire par l'utilisation de poudres très fines de l'ordre de 40 à 50 μ m, afin d'accélérer le processus de diffusion soit au cours du compactage ou même au frittage, ce qui améliore la densité des frittés, surtout lors du frittage à haute température pendant une durée de maintien prolongée.

Conclusion générale

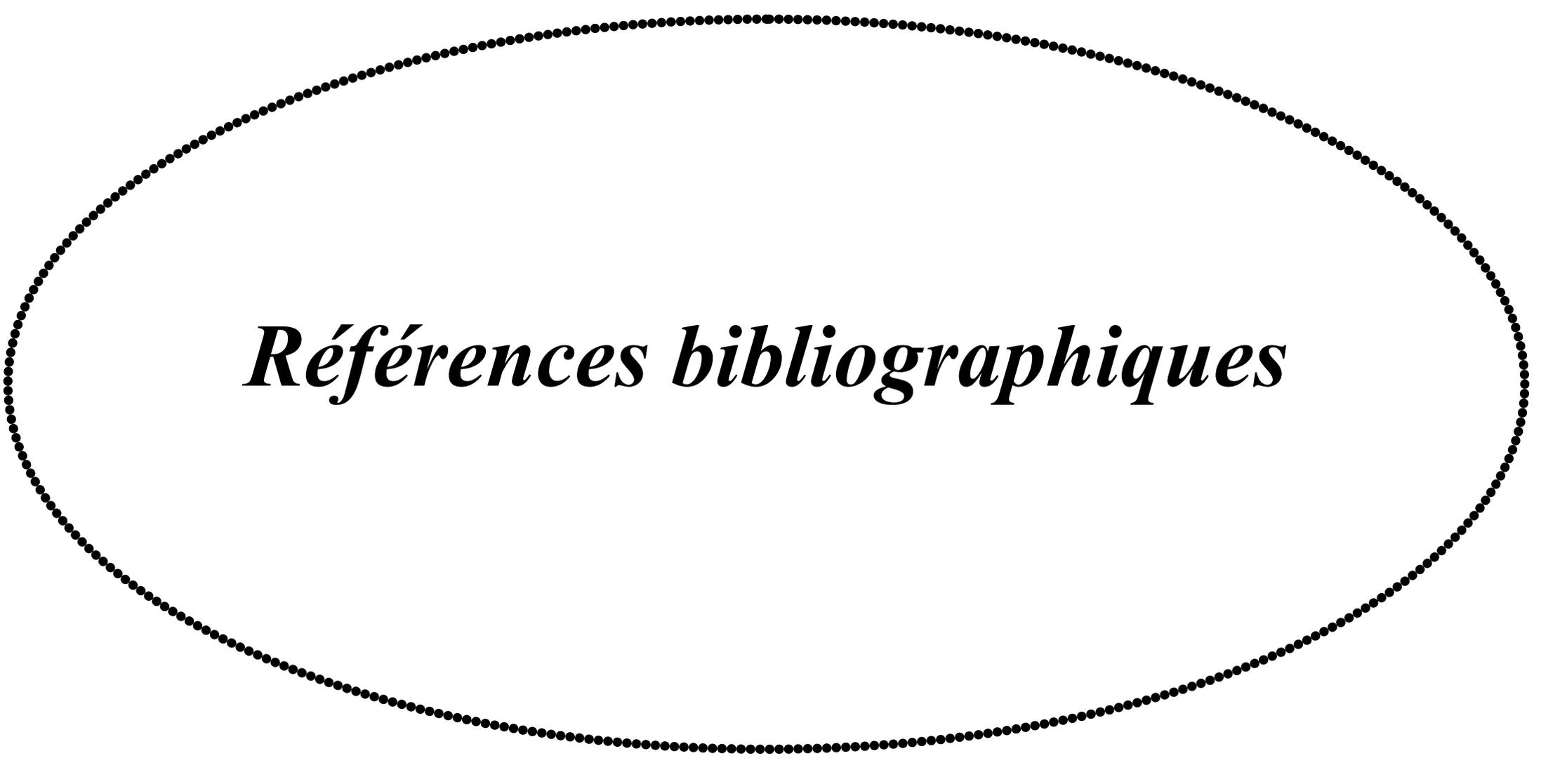
- Une température de frittage élevée à 1250°C, favorise l'homogénéisation du matériau par une meilleure diffusion des éléments d'alliage qui provoque une élimination des pores de faible dimension et l'émoussement des pores.
- Les essais mécaniques réalisés sur les aciers frittés faiblement alliés tels que, dureté, résistance à la traction, résilience et résistance en flexion ont mis en évidence l'influence de la microstructure sur leurs propriétés mécaniques.
- La nitrocarburation des aciers frittés dans les deux régimes (3h, 5h) a montré l'effet du temps de diffusion sur les couches formées.
- L'influence de la microstructure des couches formées lors de la nitrocarburation, composées essentiellement de nitrures de fer, oxydes de fer et carbure de fer (Fe_3C) sur les propriétés mécaniques des aciers.
- Sur le plan structural la présence d'une homogénéité après le frittage et les réactions de diffusion en phase solide du groupe (C, N, O) au cours de la nitrocarburation permet de modifier la nature et les proportions des phases formées, suite à une diffusion sélective.
- Le produit obtenu est constitué d'une matrice métallique de solutions solides dans laquelle il y a l'existence de deux couches au niveau de la surface, l'une de combinaison et l'autre de diffusion composées principalement de nitrures ϵ et γ' . Les couches de surface dépendent de la teneur en carbone de l'acier qu'on va traiter. Ainsi, l'acier à teneur en carbone élevée favorise la domination de la formation de nitrure de fer $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$. Et dans le cas inverse, si l'acier a une teneur en carbone plus faible il y a apparition de nitrure de fer $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ qui est connu par sa stabilité.
- La présence de nitrocarbures, oxydes et intermétalliques résultants du traitement thermochimique, améliore la dureté des aciers en fonction de la teneur en éléments ajoutés dans le bain de traitement.
- L'évolution du coefficient de frottement apparait d'une façon linéaire à tous les types d'aciers examinés pour la charge appliquée de 5N.
- La première étape de glissement est caractérisée généralement par une variation arbitraire du coefficient de frottement avec des valeurs importantes, en raison de présence du phénomène d'écrasement des aspérités.

- Le comportement au frottement des couches nitrocarburées en bain de sels des aciers, apparait clairement lorsqu'on augmente la charge de 5 à 10N.
- La stabilité du coefficient de frottement de nos aciers traités pour les deux régimes (3h et 5h) commence à partir de 40M de glissement.
- Ainsi, à la lumière des résultats cités auparavant sur le comportement d'usure de nos aciers, on peut déduire qu'il passe par trois principales phases ; phase de rodage transitoire, phase perturbée et phase de l'état d'équilibre.

En perspectives, nous envisageons d'élargir cette étude sur les mêmes alliages pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques et structurelles. Parmi les points importants sur lesquels il faut travaillé dans le futur on peut citer :

- La forme des particules des poudres ;
- La variation de la pression de compactage ;
- Un traitement thermique (trempe + revenu) qui améliore encore mieux, la dureté et la résistance à la flexion. Cette amélioration est due à l'augmentation de l'homogénéité des structures de ces alliages, à la diminution de la concentration de contrainte associée à la porosité ouverte ;

Enfin, des tests de corrosion sur les aciers frittés sont à envisager dans l'avenir.



Références bibliographiques

Références bibliographiques.

- [1] Choe, H.B.; Lee, H.S.; Shin, J.H. « *Experimental study on the electrochemical anti-corrosion properties of steel structures applying the arc thermal metal spraying method* ». *Materials*, 7, 7722 – 7736, 2014,
- [2] Lee, J.G.; Lim, C.H.; Kim, H.S.; Hong, S.J.; Kim, M.T.; Kang, B.C.; Park, D.K.; Lee, M.K.; Rhee, C.K. « *Highly dense steel components prepared by magnetic pulsed compaction of iron-based powders* ». *Powder Techno*, 228, 254 – 257, 2012.
- [3] S. Touimi. « *Procédé de nitruration de films minces de molybdène dans des plasmas (N₂-H₂) étendus activés par microsonde, Diagnostic du plasma et du matériau* ». Thèse, 2011.
- [4] J. Michaski. D.C. « *glow discharge in a gas under lowered pressure in ion nitriding of Armco iron* ». *Journal of Materials Science Letters* 19, pp. 1411 - 1414, 2000.
- [5] J. Barralis, G. Maeder. « *Précis de Métallurgie* ». *Elaboration, Structures - Propriétés, Normalisation, Afnor - Nathan*, pp. 46 - 126, 1997.
- [6] R. M. German: *Powder Metallurgy of Iron and Steel*, (Wiley, New York, NY, C1998).
- [7] Gagnon, G., *Le formage, l'usinage et la métallurgie des poudres*, Chapitre 6, 1991.
- [8] Chtourou, R. « *Modélisation par éléments finis du procédé de compression des poudres métalliques de l'acier inoxydable 316-L* ». Thèse de doctorat, *Faculté des sciences et de Génie, Université Laval, Juillet 1996*.
- [9] CETIM, *Transformation des poudres*, Journée technique CETIM, 5 Décembre 2002.
- [10] Thèse Doctorat. « *Modélisation de la compression haute densité des poudres métalliques ductiles par la méthode des éléments discrets* ». *Université Joseph Fourier de Grenoble : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie ; 2009*.
- [11] Arnaud Franchon : *Métallurgie des poudres*, *Institut des Matériaux Industriels (IMI), canada ; Novembre 2002*.
- [12] German, R.M., *Powder Metallurgy Science*, *Metal Powder Industries Federation, Princeton N.J., 1994*.
- [13] Gethin, D., Ariffin, A., Tran, D. et Lewis, R. « *Compaction and ejection of green powder compacts* ». *Powder metallurgy*, 37(1):42 - 52. 1994.
- [14] Pavier, E. et Dorémus, P. « *Triaxial characterization of iron powder behavior* ». *Powder Metallurgy*, 42(4):345 - 352, 1999.

- [15] Fleck, N. A., & Smith, R. A. « *Effect of Density on Tensile Strength, Fracture Toughness, and Fatigue Crack Propagation Behavior of Sintered Steel* ». *Powder Metallurgy*, 24(3), 121 - 125, 1981 A.
- [16] German, R. M. *Powder metallurgy science (2nd edition)*. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation. 1994.
- [17] Chawla, N., & Deng, X. « *Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels* ». *Materials Science and Engineering A*, 390(1-2), 98-112. 2005.
- [18] Deng, X., Piotrowski, G., Chawla, N., & Narasimhan, K. S. « *Fatigue crack growth behavior of hybrid and prealloyed sintered steels* ». Part I. *Microstructure characterization*. *Materials Science and Engineering A*, 491(1-2), 19-27. 2008 A.
- [19] Danninger, H., Spoljaric, D., & Weiss, B. « *Microstructural features limiting the performance of P/M steels* ». *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, 33(4), 43-53. 1997.
- [20] Piotrowski, A., & Biallas, G. « *Influence of sintering temperature on pore morphology, microstructure, and fatigue behaviour of MoNiCu alloyed sintered steel* ». *Powder Metallurgy*, 41(2), 109-114. 1998.
- [21] Polasik, S. J., Williams, J. J., & Chawla, N. « *Fatigue crack initiation and propagation of binder-treated powder metallurgy steels* ». *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 33(1), 73-81, 2002.
- [22] Bernier F, Boilard P, Bailon J.-P, L'Espérance G. « *Machinability and dynamic properties of sinter-hardened steel parts* ». *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials -2005*, (Vol. 10, pp. 201-210). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 2005.
- [23] Saritas, S., Causton, R., James, W. B., & Lawley, A. « *Rotating-bending fatigue of prealloyed and hybrid P/M steels* ». *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, 41(3), 63 - 70, 2005.
- [24] Gething, B. A., Heaney, D. F., Koss, D. A., & Mueller, T. J. « *The effect of nickel on the mechanical behavior of molybdenum P/M steels* ». *Materials Science and Engineering A*, 390(1-2), 19 - 26, 2005.
- [25] Julien B & L'Espérance G. « *Evaluating Hardenability and compressibility for the development of an optimum sinter hardening powder* ». *Advances in Powder Metallurgy*

and Particulate Materials - 1999, (Vol. 7, pp. 217 - 227). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1999.

[26] Duchesne, E., L'Esperance, G., & de Rege, A. « Sinter-hardening and hardenability ». *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, 36(1), 49 – 60, 2000.

[27] King, P. Patel, S., Shah, S., Falleur, J. & Wewers, G. « Lower Molybdenum Steels for High Performance ». *Powder Metallurgy Applications, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 2006, (Vol. 7, pp. 81 - 95). Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 2006.*

[28] German, R. M., Messing, G. L., & Cornwall, R. G. *Sintering Technology*. New York: Marcel Dekker, 1996.

[29] B.L. Branfitt. *Structure/property. Relation-ships in Irons and steels. Metals Handbook. Desk Edition, 2nd ed., ASM International, 1998.*

[30] Habibi, S. M., Janghorban, K., Khorsand, H., Yoozbashizade, H., & Jahromi, S. A. J. « Axial fatigue behavior of MoNiCu alloyed sintered steel ». *Proceedings of the 3rd International Powder Metallurgy Conference - 2002, (pp. 398 - 347). Ankara, Turkey: Turkish Powder Metallurgy Association, 2002.*

[31] Liu Pu, Xia Xiao-hui. « Web Mining Technology in Competitive Intelligence System Research ». July 2009.

[32] Wu, M. W., Hwang, K. S., Huang, H. S., & Narasimhan, K. S. « Improvements in microstructure homogenization and mechanical properties of diffusion-alloyed steel compact by the addition of Cr-containing powders ». *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 37(8), 2559 - 2568, 2006 A.

[33] Sager, E. A., Stephens, R. I., & Prucher, T. « Influence of density and sintering temperature on monotonic, cyclic, and low cycle fatigue behavior of FL4405 high strength PM steel ». *Powder Metallurgy*, 41(2), 103 – 108, 1998.

[34] J.M. Georges - *Frottement, usure et lubrification: la tribologie ou science des surfaces - Editions Eyrolles - Paris, 2000.*

[35] C.A. Coulomb - « *Théorie des machines simples* ». Editions Bachelier - Paris - 1821.

[36] MathsRevision.Net - *Revision Notes for Students of GCSE and A- Level Mathematics. « Coefficient of Friction», Web. 29 Dec. 2010.*

- [37] O. Barrau. « Etude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud ». Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III, 2004.
- [38] Elisabeth Weidmann, Anne Guesnier. « Préparation métallographiques des composants nitrurés et carbonitrurés ». Application Notes, Struers A/S, Copenhagen, Denmark.
- [39] Torsten Holm, Lars Sproge. Nitriding and Nitrocarburizing. AGA AB Report: REIM - 91083 AGA AB, S-181, 81. STOCKHOLM SWEDEN.
- [40] Frank. Czerwinski. Thermochemical treatment of metals, Chapter 5, 1 - 41, Septembre 2012.
- [41] D. Ghiglione, C. Louroux, C. Tournier. « Pratique des traitements thermochimiques de nitruration ». Nitrocarburation et dérivés. Technique de l'ingénieur M 1227, 2002.
- [42] H. Wriedt, et al. « Bulletin of Alloy Phase Diagrams », Vol. 8, p. 355, 1997.
- [43] N. Kardonina, A. Yurovskikh and A. Kolpakov. « Transformations in the Fe - N system ». Metal Science and Heat Treatment, Vol. 52, N°. 9, pp. 457 - 467, 2010.
- [44] T. Woehrle, A. Leineweber and E. Mittemeijer. « The shape of Nitrogen concentration depth profiles in gamma prime layers growing on Alfa iron substrates ». The thermodynamics. Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 43A, pp. 610 - 618, 2012.
- [45] B. Kooi, M. Sommers and E. Mittemeijer. « An evaluation of the Fe - N phase diagram considering long range order of N atoms in gamma prime Fe_4N and epsilon Fe_2N ». Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 27A, pp. 1996 - 1061, 1996.
- [46] T. Gressman, et al. « Elastic anisotropy of gamma prime Fe_4N and elastic grain interaction in gamma prime $Fe_{4n(1-n)}$ layers on alfa iron: first-principles calculations and diffraction stress measurements ». Acta Materialia, Vol. 55, pp. 5833 - 5843, 2007.
- [47] S. Meka, et al. « Unusual precipitation of amorphous silicon nitride upon nitriding Fe-2at%Si alloy ». Philosophical Magazine, Vol. 92, N°. 11, pp. 1435 - 1455, 2012.
- [48] Aerospace Materials Specification 2759 - 10A. « Automated gaseous nitriding controlled by nitriding Potential », 2006.
- [49] J. Davis, Gear Materials, « Properties and Manufacture », Materials Park, Ohio: ASM International, 2005.

- [50] S. E. D. Engineering Directorate. *Process specification for ion nitriding*, NASA. PRC 2004 REV A, 2006.
- [51] D. Pye, *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2003.
- [52] A. Turk, O. Ok and C. Bindal. « *Structural characterization of fluidized bed nitrided steels* ». *Vacuum*, Vol. 80, N°. 4, pp. 332 - 342, 2005.
- [53] M. Korvin, W. K. Liliental, C. D. Morawski and G. J. Tymowski. « *Design of nitrided and nitrocarburized materials* ». In *Handbook of Metallurgical Process Design* Edited by G.E. Totten, K. Funatani and L. Xie, New York, Marcel Dekker Inc., pp. 545 - 590, 2005.
- [54] J. Dossett and H. Boyer, *Practical Heat Treating*, Materials Park, Ohio: ASM International, 2006.
- [55] *Aerospace Materials Specification 2759 - 8A, Ion Nitriding*, 2007.
- [56] Frank Czerwinski. *Heat Treatment - Conventional and Novel Applications* « *Thermochemical Treatment of Metals* ». Chapter 5, September 2012.
- [57] A. Ricard, J. Deschamps, J. Godard, L. Falk, H. Michel and A. Eng. « *Nitrogen atoms in ArN₂ flowing microwave discharge for steel surface nitriding* ». *Materials Science and Engineering A*, Vol. 139, pp. 9 - 14, 1991.
- [58] J. Georges. « *US Patent, Nitriding process and nitriding furnace therefore*, Plasma Metal SA ». Patent 5, 989, 363, 1999.
- [59] C. Li, T. Bell and H. Dong. « *A study of active screen plasma nitriding* ». *Surface Engineering*, Vol. 18, N°. 3, pp. 174 - 181, 2002.
- [60] P. Schauf. « *Iron nitrides and laser nitriding of steel*. *Hyperfine Interactions*, Vol. 111, pp. 113 - 119, 1998.
- [61] C. Jaoul, T. Belmonte, T. Czerwec, N. David, C. Tixier, P. Tristant, « *Traitements de nitrocarburation assistées par une post-décharge micro-ondes : Contrôle de la composition de la couche de combinaison* ». *Matériaux*, Dijon, France, 2006.
- [62] D. Ghiglione, C. Leroux, C. Tournier, *T.I Nitration, nitrocarburation et dérivés*, M 1227, 2003.
- [63] *ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams, Vol 3*, ASM International, 2002.

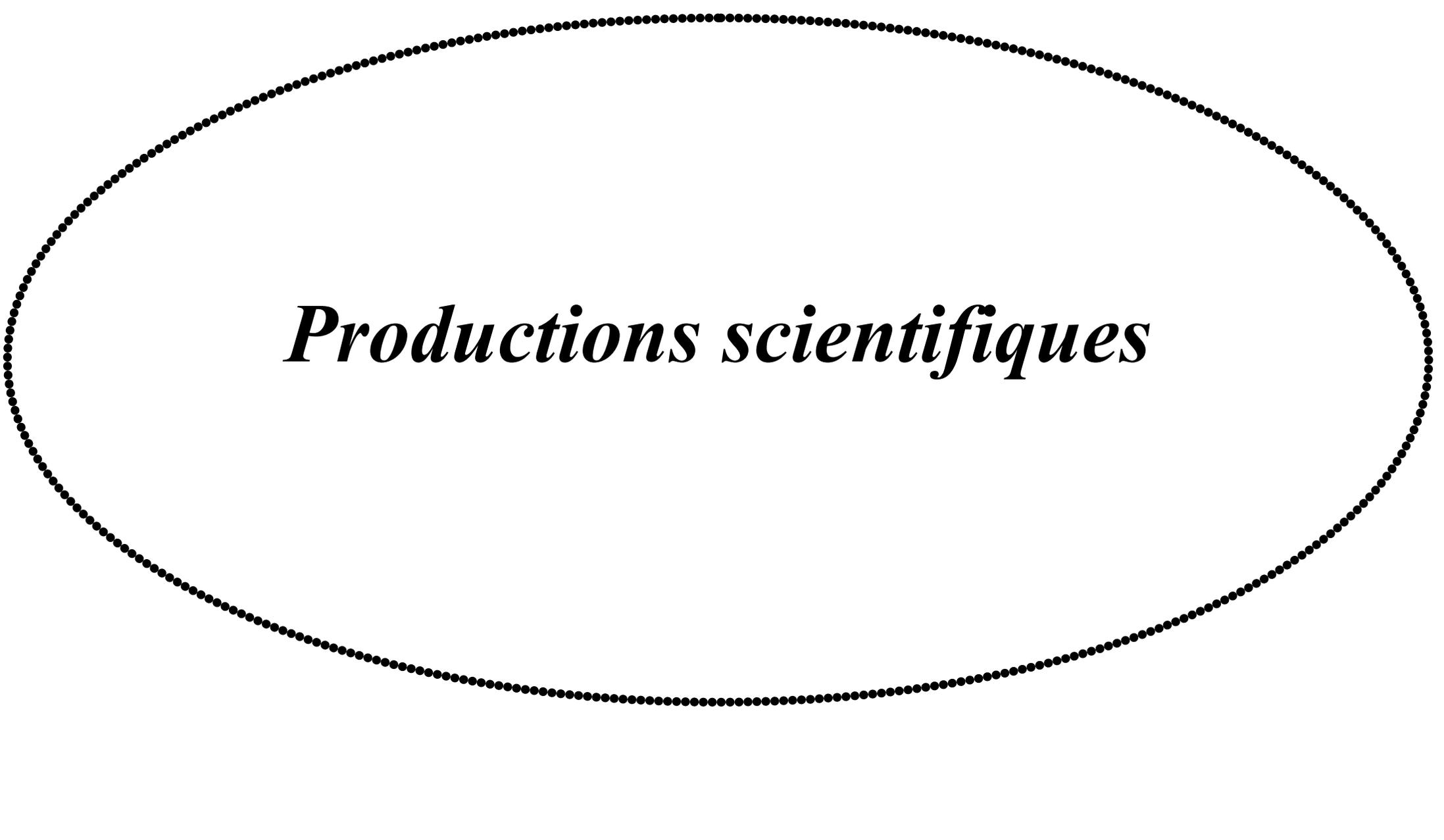
- [64] Franjo Cajner, Darko Landek, Ema Stupnisek Lisac. « Improvement of properties of steels applying salt bath nitrocarburizing with post-oxidation ». *MTAEC9*, 37(6)333, 2003.
- [65] T. Bell, Y. Sun and A. Suhadi. « Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburizing ». *Vacuum*, Vol. 59, pp. 14 - 23, 2000.
- [66] W. Liliental, L. Maldzinski, T. Tarfa and G. Tymowski. Nitrocarburizing vs nitriding in industrial applications. *Nitrex Metal*, Vol. www.Nitrex.com, pp. 1 - 6, 1999.
- [67] M. Nikolova, P. Danev, I. Dermendjiev and D. Gospodinov. « Vacuum Oxy-nitrocarburization of ultra-fine electrolytic iron ». *Procedia Engineering*, 2011.
- [68] N. M. T. Inc., « Nitrex Metal Technologies ». *Metal Treating Institute*, September 2012.
- [69] N. Krinshnaraj. « Scuffing resistance of salt bath nitrocarburised medium carbon steel ». *Wear* 238, 1997.
- [70] T. Woehrle, A. Leineweber and E. Mittemeijer. « Microstructural and phase evolution of compound layers growing on alpha iron during gaseous nitrocarburizing ». *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 43, pp. 2401 - 2413, 2012.
- [71] E. Mittemeijer and M. Sommers. « Thermodynamics, kinetics and process control of nitriding ». *Surface Engineering*, Vol. 13, N° 6, pp. 483 - 487, 1997.
- [72] M. Sommers and E. Mittemeijer, *Surface Engineering*, Vol. 3, pp. 123 - 137, 1987.
- [73] T. Gressmann, M. Nikolussi, A. Leineweber and E. Mittemeijer. « Formation of massive cementite layers on iron by ferritic carburizing in the additional presence of ammonia ». *Scripta Materialia*, Vol. 55, pp. 723 - 726, 2006.
- [74] S. Hoppe. « Fundamentals and applications of the combination of plasma nitrocarburizing and oxidizing ». *Surface and Coatings Technology*. Vol. 98, N°. 1 - 3, pp. 1199 - 1204, 1998.
- [75] I. Lee and K.-H. Jeong, « Plasma post oxidation of plasma nitrocarburized SKD 61 steel », *Journal of Materials Science and Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 136 - 138, 2008.
- [76] P. Lemieux, Y. Thomas, P.E. Mongeon, S. Pelletier and S. ST - Laurent. « Combining electrostatic die wall lubrication and warm compaction to enhance green and sintered properties of P/M components ». *Powder Metallurgy Technology*. China, 24(3), 227 - 232, 2006.

- [77] « Eprouvette pour essai de traction », Norme ISO 2740. Quatrième Edition, 2007.
- [78] « Eprouvette Non Entaillée pour Essai de Résilience », Norme ISO 5754. First Edition, 1978.
- [79] « Détermination de la Résistance à la Rupture Transversale », Norme ISO 3325. Second Edition, 1996.
- [80] « Essai de dureté Vickers », Norme ISO 3878. Deuxième Edition, 1983.
- [81] Meyers M, Chawla K. « *Mechanical Behavior of Materials* ». Cambridge University Press. Second Edition, 2008.
- [82] Marie-Line Zani; *La mesure de rugosité? Quelques normes... et plusieurs dizaines de paramètres*, Octobre 2003.
- [83] ZiFei Ni et al, « *Microstructure and properties of austenitic stainless steel reinforced with in situ TiC particulate* ». *Materials and Design* 32, 1462 - 1467, 2011.
- [84] Jacky RUSTE, *Techniques de l'ingénieur*. « *Microanalyse X par sonde électronique* ». Applications et développements, p886, 2009.
- [85] J.P Eberhart. Livre, *Analyse structurale et chimique des matériaux*. « *Diffraction des rayons X, électron et neutrons, Spectrométrie des rayons X, électron et ions, Microscopie électronique* ». Dunod., 1986.
- [86] F. Chagnon and Linda Tremblay of QMP. « *Effect of post-sintering cooling rate on properties of diffusion bonded steel materials* ». Québec, Canada, PM 2004 World Congress & Exhibition, Vienna, Austria, October 2004.
- [87] S. M Habibi, K. Janghorban, H. Khorsand and S.A.J. Jahromi. « *Axial fatigue behavior of MoNiCu alloyed sintered steel* ». *Proceedings of the 3rd International Powder Metallurgy Conference*. Ankara, Turkey: Turkish Powder Metallurgy Association, 398 - 347, 2002.
- [88] George E and TOTTEN. *Steel Heat Treatment Handbook, Second Edition. Metallurgy and Technologies*. s.l. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
- [89] Höganäs-3. *Design and Mechanical Properties*. s.l.: Höganäs Handbook for Sintered Components, 2004.
- [90] Höganäs-2. *Production of Sintered Components - Handbook*. s.l.: Höganäs AB, 2004.

- [91] Chawla, Nikhilesh & Babic, D & J. Williams, J & J. Polasik, S. « Effect of copper and nickel alloying additions on the tensile and fatigue behavior of sintered steels ». *Adv. in Powder Met & Part Mater* 5, 2002.
- [92] Lowhaphandu, P. & Lewandowski, J.J. « Fatigue and fracture of porous steels and Cu-infiltrated porous steels ». *Metall and Mat Trans A*, 30: 325, 1999.
- [93] Felege Nekatibeb, A. Raja Annamalai, Anish Upadhyaya. « Effect of copper and graphite addition on sinterability of iron ». *Transactions of the Indian Institute of Metals* 64(1):81 - 84, February 2011.
- [94] Ian Bailon-Poujol, Julie Campbell-Tremblay, Lydia Aguirre. « Influence of the Particle Size Distribution and Morphology of Ni and Cu Powders on the Dimensional Change of Sintered Parts ». *Rio Tinto Metal Powders, Canada* 2015.
- [95] Bernard Tougas, Carl Biais, François Chagnon and Sylvain Pelletier. « Effects of additions of nickel nanoparticles on the sintering response of PM hybrid low-alloy steels ». *QMP Rio Tinto, Sorel-Tracy, Conseil National de Recherche Canada, Boucherville, Québec, Canada, Powder Metallurgy, Juin* 2012.
- [96] H. Michel, M. Gantois. « Mécanismes de nitruration des alliages ferreux et perspectives d'évolution des procédés de traitement ». *ATTT, La nitruration, Recueil de conférences, Paris*, 1993
- [97] D. Girton, JY. Moraux. « L'acier 32CrMoV13 nitruré pour application aéronautique ». 2002.
- [98] M. Nikolussi, A. Leineweber, E. Bischoff, E. J. Mittemeijer. « Examination of phase transformations in the system Fe-N-C by means of nitrocarburizing reactions and secondary annealing experiments; The $\alpha+\epsilon$ two-Phase equilibrium ». *Int. J. Mater*, pp. 1086 - 1092, 2007.
- [99] E. Rolinski, A. Konieczny, G. Sharp. « Nature of surface changes in stamping tools of gray and ductile cast iron during gas and plasma nitrocarburizing ». *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2009.
- [100] R. Leveque. « Guide pour le traitement thermique des aciers à outils ». *Technique de l'ingénieur, M4*, 2000.
- [101] D. Ghiglione, C. Leroux, C. Tournier, *Nitruration, nitrocarburation et dérivés, Technique de l'ingénieur, M 1227, pp.1 - 44*, 2003.

- [102] H. Michel, M. Gantois. « Mécanismes de la nitruration des alliages ferreux et perspectives d'évolution des procédés de traitement ». Journées ATTT, 1993.
- [103] G. Scanino, G. Uberltalli, M. Rosso, R.L. Colombo. « La nitruration à haute température ». Revue de traitement thermique, 1993.
- [104] L. Barralier. « Etude de la modélisation des contraintes résiduelles dans les couches nitrurées ». E.N.S.A.M. D.E.A mécanique et matériaux, 1989.
- [105] Maliska AM, de Oliveira AM, Klein AN, Muzart JLR. « Surface porosity sealing effect of plasma nitrocarburizing on sintered unalloyed iron ». Surf Coat Tech; 141 (2 - 3):128 - 34, 2001.
- [106] S. Han, D. J. Young. « Simultaneous inter oxidation and nitridation of Ni-Cr-Al alloys ». Plenum Publishing Corporation, pp. 223 - 242, 2001.
- [107] Z. L. Zhang, T. Bell. « Structure and corrosion resistance of plasma nitrated stainless steel ». Surface Engineering, pp. 131 - 136, 1985.
- [108] C. Daffos. « Endommagement des outillages de forge traités par Nitruration ». Etude et modélisation, Thèse, 2004.
- [109] WM De Silva, R. Binder and JDB. de Mello. « Abrasive wear of steam treated sintered iron ». Wear 258, 166-177, 2005.
- [110] R. Hoffmann and K. H. Weissohn. « The use of oxygen probes in nitriding and nitro-carburizing ». N°267, 39 - 43, 1993.
- [111] D. Ghiglione, C. Louroux and C. Tournier. « Pratique des traitements thermochimiques de nitruration, nitrocarburation et dérivés ». Technique de l'ingénieur M 1227, 2002.
- [112] E. Dudrova, M. Kabatova, R. Bidulsky and A.S. Wronski. « Industrial processing microstructures and mechanical properties of Fe-(2-4)Mn-0.85Mo-(0.3-0.7)C sintered steels ». Powder Metallurgy. 47, 181 - 190, 2004.
- [113] A. Basu, J. Dutta Majumdar, J. Alphonsa, S. Mukherjee and I. Manna. « Corrosion resistance improvement of high carbon low alloy steel by plasma nitriding ». Materials Letters 62, 3117 - 3120, 2008.
- [114] Ru. JuanZhanab, Cu. Wangb, Xiaohui. Wen.b, Xiaoding. Zhu.ab. « Plasma nitriding in low pressure in an ECR microwave plasma ». Vol 105, Issues 1 - 2, Pages 72 - 755, 1998.

- [115] Y.H. Qiang, S. R. Ge, Q.J. Xue. « *Microstructure and tribological behaviour of nitrocarburizing quenching duplex treated steel* ». *Tribology, International* 32, pp. 131 - 136, 1999.
- [116] E. Rolinski, A. Konieczny, G. Sharp. « *Nature of surface changes in stamping tools of gray and ductile cast iron during gas and plasma nitrocarburizing* ». *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2009.
- [117] M. Zlatanovic, N. Popovic, Z. Bogdanov. « *Formation of magnetite over layer on nitrocarburized low-alloy steel by plasma post-oxidation* ». *Surface and Coatings Technology*, pp.188 - 189, 2004.
- [118] H. C. Pavanati, G. Strafellini, A. M. Maliska, A. N. Klein. « *Dry sliding of plasma-sintered iron – the influence of nitriding on wear resistance* ». *Wear* 265, 301 - 310, 2008.
- [119] N. Candela, F. Velasco and J.M. Torralba. « *Fracture mechanisms in sintered steels with 3.5%(wt.) Mo* ». *Materials Science and Engineering: A* 259 (1), 98 - 104, 1999.
- [120] P. Belkin, S. Kusmanov, A. Naumov and Y. Parkaeva. « *Anodic plasma electrolytic nitrocarburizing of low-carbon steel* ». *Adv. Mater. Res.* 704, 31 - 36, 2013.
- [121] Youcef Mouadji. « *Effets du courant électrique sur le mécanisme de croissance de la couche d'oxyde à l'interface des contacts électrodynamiques cuivre-graphite et graphite-graphite* ». *Thèse de doctorat. Université les Frères Mentouri Constantine*, 2013.
- [122] T. Leppert. « *Effect of cooling and lubrication conditions on surface topography and turning process of C45 steel* ». *International Journal of Machine Tools and Manufacture* ; 51, 2 ; 120 - 126, 2011.



Productions scientifiques

Publications.

1. **Salim SERRAI**, Saïd MECHACHTI, Omar BENCHIHEUB. « Characterization of alloy steel produced by sintering type $Fe_2Cu_2Ni_{0.7}MoxC$ ». Vol. 160, Issue 4 of SYLWAN Journal (ISSN: 0039 - 7660) 2016.
2. **Salim SERRAI**, Saïd MECHACHTI, Omar BENCHIHEUB, Saïd BOUDEBANE, Mamoun FELLAH, and Med Zine TOUHAMI « Effect of Liquid Salt Bath Nitrocarburizing on Mechanical Properties of Low Alloy Sintered Steels ». The International Research Journal 'Metallofizika i Noveishie Tekhnologii' (« MFiNT », i.e. 'Metalphysics and Advanced Technologies'), Received on 28 December 2017. 40, No. 4: 515 - 527 (2018), DOI: 10.15407/MFiNT.40.04.0515.

Communications nationales et internationales.

1- Communications nationales.

S. SERRAI, S. MECHACHTI, O. BENCHIHEUB. « Elaboration des aciers frittés et étude de leurs propriétés mécaniques ». 1^{er} Séminaire National de Génie Mécanique (SNGM). 07 - 08 Décembre, Biskra 2011.

2- Communications internationales.

1. O. BENCHIHEUB, S. MECHACHTI, **S. SERRAI** et Autres. « Elaboration de la poudre de fer par réduction de la calamine ». Conférence Internationale sur la Métallurgie et son impact sur l'Environnement. (Cime). 23 - 25 Avril, Annaba 2007.
2. **S. SERRAI**, O. BENCHIHEUB, S. MECHACHTI., M. G. KHALIFA. « Réduction des croutes de laminage pour l'obtention de poudre de fer pur ». Colloque International, Caractérisation et Modélisation des Matériaux et Structures (CMMS08). Tizi - Ouzou 2008.
3. S. MECHACHTI, O. BENCHIHEUB, **S. SERRAI**, M. G. KHALIFA, S. ALLEG. « Elaboration de la poudre de fer par réduction de la calamine ». Sixième Conférence Internationale sur la Science des Matériaux (CSM6). Beyrouth, 16 - 18 Juillet 2008.
4. **S. SERRAI**, O. BENCHIHEUB, S. MECHACHTI, M. G. KHALIFA. « Elaboration et caractérisation de poudre de fer recyclée de déchets de laminage du complexe Mittal - Steel ». 1^{ère} Conférence Internationale de Métallurgie (ICM'09). Biskra 2009.

Liste des productions scientifiques

- 5.S. MECHACHTI, O. BENCHIHEUB, S. SERRAI. « Caractérisation des poudres de fer élaborées avec les gaz ». 1^{ère} Conférence Internationale sur les Mines et la Métallurgie. Annaba 2008.
- 6.S. MECHACHTI, O. BENCHIHEUB, A. HADJI, S. SERRAI. « Réduction des croûtes de laminage pour l'obtention de poudre de fer pur ». 1^{er} Colloque sur Matériaux & phénomènes physicochimiques (MPPC). Taza, Maroc 2010.
- 7.O. BENCHIHEUB, S. MECHACHTI, S. SERRAI. « Elaboration of iron powder from mill scale ». 5th International Metallurgy et Materials Congress. (IMMC10), 11 - 13 Novembre/Kasim. Istanbul - Turkey 2010.
- 8.S. SERRAI, O. BENCHIHEUB, S. MECHACHTI. « Elaboration et caractérisation d'un produit recyclé ». 2^{ème} Conférence Internationale sur les Matériaux et l'Environnement (CIME'2). 06 - 07 Décembre, Annaba 2010.
- 9.S. SERRAI, S. MECHACHTI, O. BENCHIHEUB. « Elaboration et caractérisation des aciers frittés ». 15th International on Metallurgy and Materials Congress (IMMC) Turkey 2011.
- 10.S. MECHACHTI, S. SERRAI, O. BENCHIHEUB. « Etude et caractérisation des propriétés mécaniques des aciers frittés après élaboration de types (Fe_{0.4}C, Fe_{0.6}C, Fe_{0.9}C et Fe_{1.4}C) ». VII^{ème} Journées d'Etudes Techniques (JET12). The International Congress for Applied Mechanics. La mécanique et les matériaux, moteurs du développement durable, 02 - 04 Mai, Marrakech - Maroc 2012.
- 11.S. MECHACHTI, S. SERRAI, O. BENCHIHEUB. « Characterisation of alloy steels produced by sintering Fe_{0.4}C₂Cu₂Ni_{0.7}Mo and Fe_{1.4}C₂Cu₂Ni_{0.7}Mo ». 2^{ème} Conférence Euro-méditerranéenne sur les Matériaux et les énergies Renouvelables (EMCMRE-2). Istres, Marseille 2013.
- 12.O. BENCHIHEUB, S. MECHACHTI, S. SERRAI and A. Boucif. « Obtaining of iron powder by gaseous (H₂) reduction of mill scale ». International Conference on Metallurgical Engineering (METECH'13). September 11 - 14 Yildiz Technical University. Istanbul, Turkey 2013.
- 13.S. MECHACHTI, S. SERRAI, O. BENCHIHEUB. « Characterisation of Alloy Steel Produced by Sintering Fe_{0.4}C₂Cu₂Ni_{0.7}Mo and Fe_{1.4}C₂Cu₂Ni_{0.7}Mo ». (CHEMTEC'14). Istanbul, Turkey 2014.

Liste des productions scientifiques

- 14.O. BENCHIHEUB, S. MECHACHTI, S. SERRAI, A. BOUCIF.** « Production de poudre de fer par réduction de la calamine avec de l'hydrogène ». *The 3rd International Workshop on Waste Management and Sustainable Development. Tangier - Morocco 2015.*
- 15.S. MECHACHTI, O. BENCHIHEUB, S. SERRAI, A. ABIDI.** « Influence de la porosité sur la profondeur de saturation des aciers frittés après nitruration ». *Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés (STPMF'15). Nancy - France 2015.*
- 16.O. BENCHIHEUB, S. MECHACHTI, S. SERRAI, A. BOUCIF.** « Obtention et caractérisation de poudre de fer par réduction gazeuse de la calamine ». *9^{ème} Edition des Journées d'Etudes Techniques (JET'16), Hammamet - Tunisie 2016.*
- 17.S. MECHACHTI, S. SERRAI, O. BENCHIHEUB.** « Caractérisation de poudre de fer produite par réduction de la calamine avec l'hydrogène ». *3^{ème} Journées Scientifiques Franco - Maghrébines (JSFM-CMC'16). Thiais Paris - France 2016.*
- 18.S. MECHACHTI, S. SERRAI, O. BENCHIHEUB.** « Elaboration and characterization of low alloyed sintered steels Fe₂Cu₂Ni_{0.7}MoxC types ». *8th International Conference on Innovations in Thin Processing and Characterization. (ITFPC'17) Nancy - France 2017.*