

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة عمار ثليجي بالأغواط
Université Ammar Thelidji – Laghouat

كلية التكنولوجيا
Faculté de Technologie

قسم الهندسة الميكانيكية
Département de Génie Mécanique



THÈSE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Par :

BOUTESSOUNA Belkacem

Carbonituration et nitruration par les déchets organiques

Soutenu publiquement le :

Devant le jury

BENALIA MOKHTAR	Professeur	U. A. T. Laghouat	Président
DJEDID MEBROUK	MCA	U. A. T. Laghouat	Examineur
ZIDELMEL SAMI	MCA	U. A. T. Laghouat	Examineur
LAIDANI Yakhlef	MCA	U. Chlef	Examineur
HENINI Ghania	MCA	U. Chlef	Examineur
ALLAOUI Omar	Professeur	U. A. T. Laghouat	Directeur de Thèse

Année universitaire 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

La mémoire de mon père

- À ma mère pour son soutien indéfectible

Mes sœurs et frères

Ma femme, Mes filles, mes fils

- Tous les amis

Remerciement

Au terme de ce travail je tien à remercier en premier lieu الله le tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la volonté pour effectuer ce travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Pr. Hadj Omar ALLAOUI, Professeur à l'université de Laghouat, d'avoir accepté de diriger cette Thèse, et qu'il trouve aussi l'expression de ma très cardiale gratitude pour les conseils, le soutien et les encouragements qu'il m'a dispensé au cours de la réalisation ce travail.

Merci à Monsieur le docteur Hadj Laid ALLAOUI de l'école supérieurs des enseignants de Laghouat, pour avoir initié ce projet original et novateur, ainsi que pour sa disponibilité, son soutien et les connaissances qu'il m'a transmises.

Je tiens à remercier Monsieur Pr BENALIA Mokhtar, Professeur à l'université de Laghouat, d'avoir accepté la présidence de jury de cette Thèse. Mes vifs remerciements vont aussi aux membres du jury : Dr. DJEDID Mebrouk, Maitre de Conférences « A » l'université de Laghouat, Dr. ZIDELMEL Sami, Maitre de Conférences « A » l'université de Laghouat, Dr. LAIDANI Yakhlaf, Maitre de Conférences « A » l'université de Chlef et Dr. HENINI Ghania, Maitre de Conférences « A » l'université de Chlef d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement ces personnes, sans lesquelles je n'aurais pu mener à bien ce travail (Zohir HAMMOU ABDALLAH et Mohammed KARA OMAR) parce que ce travail est le fruit de collaboration.

Introduction Générale	01
Chapitre 1 : Etude Bibliographique sur la Cémentation et la Nitruration	
1 – 0 –	Introduction..... 05
1 – 1 –	La Cémentation..... 05
1 – 1 – 1	Définitions et principes..... 05
1 – 1 – 2	Procédés de réalisation de la Cémentation..... 07
1 – 1 – 2 – 1	Traitement en milieu solide : cémentation solide ou cémentation en caisse... 07
1 – 1 – 2 – 2	Traitement en milieu solide : cémentation et carbonitruration en bain de sels 09
a)	cémentation et carbonitruration en bain de sels cyanure..... 09
	Bains de sels cyanurés..... 09
	Mécanismes réactionnels dans les bains de sels cyanurés..... 10
b)	Cémentation et carbonitruration dans des bains de sels non cyanurés..... 12
	Bains à dispersion de particules de carbone.....
	Bains élaborés sans cyanure produisant des cyanures en cours de réaction (procédé Durofer de Durferrit)..... 13
1 – 1 – 2 – 3	Traitement en milieu gazeux: cémentation et carbonitruration gazeuses..... 14
1 – 1 – 3	Carbonitruration..... 15
1 – 1 – 4	Microstructures des aciers cémentés..... 16
1 – 1 – 5	Aciers de cémentation..... 21
1 – 2	La Nitruration..... 23
1 – 2 – 1	Définitions et principes..... 23
1 – 2 – 2	Techniques et procédés de nitruration et nitrocarburation..... 25
1 – 2 – 2 – 1	Nitruration en milieu solide..... 26
1 – 2 – 2 – 3	Nitruration en milieu gazeux..... 28
1 – 2 – 2 – 4	Nitruration ionique..... 29
1 – 2 – 3	Nitrocarburation..... 30
1 – 2 – 4	Microstructures des aciers nitrurés..... 32
1 – 2 – 4 – 2	Microstructures après nitruration..... 35

a)	Couche de combinaison ou couche blanche.....	36
b)	Couche de diffusion.....	37
1 – 2 – 4 – 3	Evolution microstructural de la couche de composé pendant la nitruration...	39
1 – 2 – 5	Matériaux employés pour la nitruration.....	42
1 – 3	Aperçu sur le traitement des déchets organiques en Algérie.....	45
1 – 4	Etat de l’art sur l’utilisation des déchets organiques dans les industries liées à la métallurgie.....	49
1 – 5	b ectifs visés dans ce travail	51
Chapitre 2 : Techniques et Procédures Expérimentales		
2 – 1	Introduction.....	52
2 – 2	Matières organiques et déchets utilisées.....	53
2 – 1 – 1	Le ang.....	53
2 – 1 – 2	Les Cornes.....	54
2 – 1 – 3	Les s	54
2 – 1 – 4	ciure de bois.....	55
2 – 1 – 5	La mélamine.....	56
2 – 1 – 6	Déchets des poulets	57
2 – 1 – 7	Les déchets de bétails	58
2 – 3 – 1	alorisation.....	59
2 – 3 – 1	Préparation des déchets organiques.....	59
2 – 3 – 1 – 1	Le procédé de Carbonisation physique	60
2 – 3 – 1 – 2	Le procédé de Carbonisation chimique	60
2 – 3 – 2	Comparaison entre le procédé physique et le procédé chimique.....	60
2 – 3 – 3	Préparation de la Mélamine.....	61
2 – 3 – 3 – 1	Broyage.....	62
2 – 3 – 3 – 2	Tamissage et classification en différentes ranulométries	63
2 – 4	Matériaux utilisés comme substrats pour les traitements de surface.....	64
2 – 4 – 1	Matériau utilisé pour la Cémentation.....	64
2 – 4 – 2	Matériau utilisé pour la Nitruration.....	65

2 – 5	Préparation des échantillons avant les traitements thermochimiques.....	66
2 – 6	Traitements thermochimiques de surface.....	66
2 – 6 – 1	Cémentation et Carbonitruration	66
2 – 6 – 1 – 1	Cémentation avec les sources du carbone obtenues des déchets	66
2 – 6 – 1 – 2	Carbonitruration avec les déchets des poulets et de bétails.....	67
2 – 6 – 2	Nitruration et Nitrocarburation.....	69
2 – 6 – 2 – 1	Nitruration et Nitrocarburation avec les déchets de poulets.....	69
2 – 6 – 2 – 2	Nitruration avec la Mélamine récupérée.....	69
2 – 6 – 2 – 2 – 1	Nitruration dans des creusets ouverts.....	70
2 – 6 – 3 – 2	Nitruration dans des creusets Soudés.....	71
2 – 7	Observation avec Microscope Optique.....	72
2 – 8	Observation avec Microscope Electrique à Balayage.....	73
2 – 9	Diffraction des rayons X.....	74
2 – 10	Essais de la dureté.....	75
Chapitre 3 : Résultats et Discussions		
3 – 1	Introduction	77
3 – 2	Préparation de ciments.....	77
3 – 3	Evaluation des charbons obtenus	78
3 – 4	Résultats de diffraction des rayons X.....	79
3 – 4 – 1	Charbon de sang.....	79
3 – 4 – 2	Charbon des cornes.....	80
3 – 4 – 3	Charbon des os.....	81
3 – 4 – 4	Charbon de la Sciure de bois	82
3 – 5	Résultats métallographiques.....	84
3 – 5 – 1	Résultats métallographiques de cémentation et de carbonitruration	84
3 – 5 – 1 – 1	Cémentation de référence.....	85
3 – 5 – 1 – 2	Cément préparé à partir du sang.....	86
3 – 5 – 1 – 3	Cément préparé à partir des cornes.....	89
3 – 5 – 1 – 4	Cément préparé à partir des os.....	92

Sommaire

3 – 5 – 1 – 5	Cément préparé à partir de la sciure de bois.....	94
3 – 6	Caractéristiques des couches cimentées après Trempe et Revenu.....	96
3 – 7	Résultats métallographiques de Carbonituration avec les déchets des poules et avec les déchets de bétail.....	102
3 – 8	Résultats métallographiques de Nitruration	103
3 – 8 – 1	Résultats métallographiques de Nitruration par les déchets de poulets.....	103
3 – 8 – 2	Résultats métallographiques de Nitruration par la mélamine récupérée.....	104
3 – 8 – 2 – 1	Résultats métallographiques de Nitruration par la mélamine récupérée de différentes granulométries	104
3 – 8 – 2 – 2	Nitruration avec la mélamine seule dans des creusets fermés pour des durées de maintiens prolongées	107
a)	Scellement par le plâtre	107
b)	Soudage de bout en bout	108
Conclusions		113
Perspectives		115
Références Bibliographiques		116

Chapitre 1

Figure 1.1	Evolution de la dureté en fonction de la teneur en carbone pour divers taux de martensite	06
Figure 1.2	Relation entre la profondeur totale de cémentation et la durée totale de l'opération à température constante après cémentation en caisses.	08
Figure 1.3	Effet du temps de cémentation sur un acier contenant 0,15% C après une cémentation par la technique des poudres à 940 °C pendant (a) 1 h, (b) 2 h et (c) 4 h et un refroidissement lent. Les flèches indiquent la profondeur totale la zone cémentée estimée à partir de la variation de la teneur en carbone des plans retirées des couches successives de 0,1 ou 0,2 mm d'épaisseur. (Attaque chimique : Picral, Grossissement 500×).	17
Figure 1.4	Effet du temps de cémentation en milieu gazeux à 925 °C sur la teneur en carbone en surface et sur la microstructure d'un acier au carbone (type 1018). (Attaque : Nital 1%). (a) Cémentation pendant 2 h, à une teneur en carbone de surface entre 0,60 et 0,70%, (b) Cémentation pendant 4 h, à une teneur en carbone de surface de entre 0,70 et 0,80%, (c) Cémentation pendant 6 h, à une teneur en carbone de surface entre 0,90 et 1,00%, (d) Cémentation pendant 16 h, avec un carbone de surface entre 1,00 et 1,10%, (e) Cémentation pendant 5 h dans un four avec une fuite d'air, four refroidi à 535 ° C, puis refroidi à l'air à température ambiante, (f) Mêmes conditions qu'en (e), mais la fuite d'air était plus grave.	19
Figure 1.5	Martensite trempée dans un acier 9310 cémenté en milieu gazeux. Les échantillons ont des teneurs en carbone de surface différentes en raison des variations du potentiel chimique de carbone de l'atmosphère du four. La teneur en carbone est la suivante : (a) 0,60% C, (b) 0,85% C, (c) 0,95% C, (d) 1,05% C, (e) 1,10% C, (f) 1,20% C. (Attaque chimique Nital à 2%, Grossissement 500 ×).	20
Figure 1.6	Diagramme d'équilibre Fer – Azote.	32
Figure 1.7	Structure cristalline du nitrure Fe_4N (Phase γ').	33
Figure 1.8	Structure cristalline du nitrure Fe_{2-3}N (Phase ϵ).	34
Figure 1.9	Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe concentration-pénétration à 570°C.	34
Figure 1.10	Coupe transversale schématique d'une région nitrurée d'un échantillon / composant ferritique à base de fer montrant la couche de composé et la zone de diffusion avec leurs constituants possibles	35
Figure 1.11	Profils de dureté obtenus avec le fer nitruré par bombardement ionique à 570 °C ((a) : nitruration suivie de trempe ; (b) : nitruration suivie de trempe et de revenu de 4h à 300°C)	37
Figure 1.12	Exemples de gradients de contraintes résiduelles pour différents traitements de nitruration de l'acier X 100 CrMoV5.	38
Figure 1.13	Illustration schématique des étapes microstructurales progressives de la formation et de l'évolution de la couche de composé lors de la nitruration du Fer α	41
Figure 1.14	Coupes transversales de Fer α pur nitruré (micrographies optiques, après attaque dans 1,0% vol Nital contenant 0,1% vol HCl). (a) Nitruré à 550 C pendant 5 h à $r_N = 2,37 \text{ atm}^{1/2}$. (b) Nitruré à 560 C (pendant 20 h à $r_N = 2,37 \text{ atm}^{1/2}$.	42
Figure 1.15	Composition des déchets ménagers en Algérie.	47
Figure 1.16	Production des déchets organiques en Algérie en fonction de la densité de la population.	48
Figure 1.17	Etapes suivies depuis la collecte jusqu'à la production des briquettes de charbon à partir des déchets organiques à Kinshasa (R.D Congo).	53

Chapitre 2

Figure 2.1	Image montrant la quantité de sang produite dans les abattoirs.	53
Figure 2.2	Image montrant les cornes collectées pour utilisation dans les traitements de surface.	54
Figure 2.3	Image montrant les os collectés pour utilisation dans les traitements de surface	55
Figure 2.4	Image montrant la sciure de bois collectée avant traitement pour la fabrication du charbon.	55
Figure 2.5	Images montrant certains produits fabriqués en Mélamine (a- et b-) et de la Mélamine récupérée à partir de produits déjà utilisés (c-).	56
Figure 2.6	Images montrant un poulailler (a-) et des déchets de poulets récupérés (b-)	58
Figure 2.7	Image montrant des déchets de bétails récupérés.	59
Figure 2.8	Images montrant le sigle de "GENERAL MELAMINE INDUSTRY" (a-) et quelques produits ménagers fabriqués par cette entreprise (b- et c-).	62
Figure 2.9	Images montrant le mortier pilon (a-) et broyeur mécanique (b-) utilisés pour le broyage de la Mélamine récupérée.	63
Figure 2.10	Images montrant les tamiseurs utilisés pour la classification des différentes granulométries de la Mélamine récupérée.	63
Figure 2.11	Images montrant les classes granulométriques de la Mélamine récupérée	64
Figure 2.12	Dimensions et forme des échantillons en acier inoxydable 304L utilisé pour les traitements de Nitruration.	65
Figure 2.13	Creuset contenant des échantillons en acier inoxydable 304L destinés pour les traitements de Nitruration plongés dans de la mélaminé récupérée.	70
Figure 2.14	Creuset contenant les échantillons destinés pour les traitements de Nitruration après soudage	71
Figure 2.15	Microscope Optique LIECA DMLM du Laboratoire de Génie des Procédés « LGP » utilisé pour métallographie des couches cémentées.	72
Figure 2.16	Microscope Electronique à Balayage « MEB » TESCAN du Laboratoire de Génie des Procédés « LGP » utilisé pour métallographie des couches nitrurées.	73

Chapitre 3

Figure 3.1	Diffractogramme du charbon du sang après carbonisation par procédé physique.	79
Figure 3.2	Diffractogramme du charbon du sang après carbonisation par procédé chimique.	80
Figure 3.3	Diffractogramme du charbon des cornes après carbonisation par procédé physique.	80
Figure 3.4	Diffractogramme du charbon des cornes après carbonisation par procédé chimique.	81
Figure 3.5	Diffractogramme du charbon des os après carbonisation par procédé physique.	81
Figure 3.6	Diffractogramme du charbon des os après carbonisation par procédé chimique.	82
Figure 3.7	Diffractogramme du charbon de la sciure de bois après carbonisation par procédé chimique.	82
Figure 3.8	Structure ferrito-perlitique de l'acier S235 avant les traitements de cémentation.	84
Figure 3.9	Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le ciment industriel à 920 °C pendant 4 heures	85
Figure 3.10	Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon du sang (Procédé physique) comme source de carbone et (BaCO ₃ +CaCO ₃) comme activateur.	86
Figure 3.11	Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon du sang (Procédé physique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.	87
Figure 3.12	Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon du sang (Procédé chimique) comme source de carbone et (BaCO ₃ +CaCO ₃) comme activateur.	88
Figure 3.13	Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon du sang (Procédé chimique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.	88
Figure 3.14	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des cornes (Procédé Physique) comme source de carbone et (BaCO ₃ +CaCO ₃) comme activateur.	90
Figure 3.15	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des cornes (Procédé Physique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.	90

Liste des Figures

Figure 3.16	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des cornes (Procédé Chimique) comme source de carbone et le $(\text{BaCO}_3+\text{CaCO}_3)$ comme activateur.	91
Figure 3.17	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des cornes (Procédé Chimique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur)	91
Figure 3.18	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des os (Procédé Physique) comme source de carbone et le $(\text{BaCO}_3+\text{CaCO}_3)$ comme activateur.	93
Figure 3.19	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des os (Procédé Physique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.	93
Figure 3.20	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon de sciure de bois (Procédé Chimique) comme source de carbone et le $(\text{BaCO}_3+\text{CaCO}_3)$ comme activateur.	95
Figure 3.21	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon de sciure de bois (Procédé Chimique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.	95
Figure 3.22	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de carbonituration avec un ciment composé de charbon de déchets des poulets additionné du carbonate de calcium et de baryum comme activateur à 920°C pendant 4 heures (Grossissement X 50).	98
Figure 3.23	Microstructure de l'acier S235 après un traitement de carbonituration avec un ciment composé de charbon des déchets de bétail additionné du carbonate de calcium et de baryum comme activateur à 920°C pendant 4 heures (Grossissement X 50).	102
Figure 3.24	Microstructure de l'échantillon après un traitement de 3 heures à 565 °C par les particules fines de la mélamine récupérée	102
Figure 3.25	Mélamine et éprouvettes en acier 304L après un traitement de nitruration.	103
Figure 3.26	a- Dépôts observés en surface des éprouvettes nitrurées par MEB avec un grossissement de plus de 11000x. b- Premières étapes de la diffusion d'azote et formations de nitrures.	104
Figure 3.27	Mélamine et éprouvettes en acier 304L après un traitement de nitruration de 3 heures à 565 °C	105
Figure 3.28	a- Dépôts observés en surface des éprouvettes nitrurées par MEB avec un grossissement de plus de 11000x. b- Premières étapes de la diffusion d'azote et formations de nitrures	106
Figure 3.29	Microstructure de l'acier 304L traité	107
Figure 3.30	Microstructure de l'acier 304L traité	107
Figure 3.31	Section transversale de l'acier 304L après une nitruration dans un creuset avec soudage de bout en bout.	108
Figure 3.32	Surface de l'acier 304L après nitruration dans un creuset avec soudage de bout en bout.	109
Figure 3.33	Microstructure de la couche nitrurée sur un acier 304L et le cycle thermique appliqué	109
Figure 3.34	Creuset de nitruration après déformation par gonflement.	110
Figure 3.35	L'échantillon en acier 304L après un traitement de nitruration.	110
Figure 3.36	Microstructure de l'échantillon après un traitement de 20 minutes à 570 °C par les particules fines de la mélamine récupérée.	111

Chapitre 1		
Tableau 1.1	les principales nuances utilisées dans la cémentation et la carbonituration.	22
Tableau 1.2	Aciers pouvant être nitrurés	38
Tableau 1.3	Structures cristallines et gammes de composition des phases Fe-N-C	44
Tableau 1.4	Caractéristiques des couches nitrurées de différentes familles d'aciers	44
Tableau 1.5	Composition des déchets dans les villes d'Alger et d'Oran	47
Chapitre 2		
Tableau 2.1	la mélamine et ces caractéristiques et (d'amine) c'est une des bases structurales de la protéine.	57
Tableau 2.2	Composition chimique typique des déchets des poulets.	58
Tableau 2.3	Déchets organiques, préparés par les procédés physique et chimique de carbonisation	61
Tableau 2.4	Composition chimique de l'acier S235 utilisé comme substrat dans les traitements de Cémentation et Carbonituration.	65
Tableau 2.5	Propriétés mécaniques de l'acier S235 utilisé comme substrat dans les traitements de Cémentation et Carbonituration.	65
Tableau 2.6	Composition chimique de l'acier inoxydable 304L utilisé comme substrat dans les traitements de Nitruration et Nitrocarburation.	66
Tableau 2.7	Compositions des ciments (source de carbone + activateurs) utilisés pour les traitements de surface de cémentation	67
Tableau 2.8	Conditions des traitements de carbonituration avec les déchets des poules ou de bétails.	68
Tableau 2.9	Conditions des Traitements de Nitrocarburation avec les déchets des poules ou de bétails.	69
Tableau 2.10	Granulométries utilisées et conditions des traitements Nitruration	71
Tableau 2.11	Conditions des traitements Nitruration dans des creusets soudés	72
Chapitre 3		
Tableau 3.1	Quantités du charbon obtenues après la préparation avec les processus chimique et physique des déchets organiques et leurs rendements	78
Tableau 3.2	Caractéristiques des charbons réalisés pour les ciments	83
Tableau 3.3	Microstructure de la couche cimentée, pourcentage approximative du Carbone et profondeur de la couche cimentée à partir de ciment industriel.	86
Tableau 3.4	Microstructure de la couche cimentée, teneur approximative du carbone et profondeur estimée obtenue par le charbon de sang en fonction du procédé (physique ou chimique) et la nature de l'activateur.	89
Tableau 3.5	Microstructure de la couche cimentée, teneur approximative du carbone et profondeur estimée obtenue par le charbon des cornes en fonction du procédé (physique ou chimique) et la nature de l'activateur.	92
Tableau 3.6	Microstructure de la couche formée, la teneur approximative du carbone et la profondeur estimée obtenue par le charbon des os après carbonisation par le procédé physique et la nature de l'activateur.	94
Tableau 3.7	Microstructure de la couche formée, la teneur approximative du carbone et la profondeur estimée obtenue par le charbon de la sciure de bois après carbonisation par le procédé physique et la nature de l'activateur.	96
Tableau 3.8	Séries de dureté, milieux de cémentation et conditions des traitements thermiques	97
Tableau 3.9	Valeurs de dureté (en HV) en fonction des zones et des et des traitements thermiques.	98
Tableau 3.10	Microstructure de la couche formée, la teneur approximative du carbone et la profondeur estimée obtenue par les différents charbons après la cémentation en fonction du procédé (physique ou chimique) et la nature de l'activateur	99
Tableau 3.11	Profondeurs des couches cimentées et duretés obtenues en fonction des conditions de cémentation de certains travaux tirés de littérature ainsi que ceux réalisés dans ce travail.	101

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction Générale

Au cours de ces dernières décennies, la communauté scientifique n'a consacré que très peu d'intérêt à ces procédés de traitement de surface historiques tels que la cémentation et la nitruration. Le développement de la cémentation s'est fait au milieu du 20^{ème} siècle. Ses évolutions, accompagnées de son adoption dans diverses et nombreuses applications industrielles sont intervenues à la fin du siècle dernier (entre les années 70 et 90) ce qui justifie l'ancienneté de la bibliographie présentée dans cette partie du travail.

La cémentation (il est admis que la carbonitruration est un traitement thermochimique de cémentation activé par l'azote) est la diffusion du carbone ou du carbone et de l'azote dans les couches superficielles de l'acier dans le domaine austénitique suivi d'une trempe.

Les éléments d'apport doivent satisfaire certaines conditions physiques et métallurgiques et ils doivent avoir une vitesse de diffusion à l'état solide relativement élevée pour permettre des temps de traitement relativement courts, ainsi qu'une solubilité suffisante dans le réseau de l'austénite pour pouvoir en modifier les propriétés. Les éléments de substitution ont des vitesses de diffusion trop faibles, et parmi les éléments d'insertion seuls le carbone et l'azote ont une solubilité conséquente, Le carbone resta longtemps le seul élément d'apport utilisé dans les traitements de cémentation, et ce n'est qu'à partir des années 1930 qu'on lui associa l'azote dans des traitements appelés «carbonitruration" dans l'espoir d'apporter une amélioration au procédé de cémentation lui-même et aux propriétés mécaniques des pièces traitées.

La nitruration d'aciers industriels permet d'atteindre en surface des meilleures caractéristiques mécaniques (augmentation de la dureté, de la limite d'endurance, ainsi

que de la résistance à la fatigue de surface et à l'usure). Ce traitement thermochimique consiste à enrichir la surface du matériau (alliage ferreux ou acier) en azote par réaction chimique et à le faire diffuser en phase ferritique. L'azote se combine avec les éléments d'alliages nitrurigènes en solution solide, Il en résulte la précipitation de nitrures, ce qui génère un durcissement important et engendre la mise en précontrainte de compression de la surface.

Ce traitement thermochimique se caractérise par la création d'un gradient de fraction massique en azote, conduisant à un gradient de dureté dans la couche nitrurée, avec le développement de contraintes résiduelles de compression. La nitruration offre des avantages par rapport aux traitements de cémentation et de carbonitruration, comme l'obtention directe des propriétés d'emploi et le maintien des propriétés mécaniques à des températures élevées.

Au cours de ces dernières années, les autorités ont commencé à donner de l'importance aux quantités importantes de déchets organiques générés par la société et ont encouragé les sociétés industrielles à considérer ces déchets comme des matières premières exploitables, ce qui a permis de lancer plusieurs projets dans le traitement des déchets organiques et leur valorisations ;

Les traitements de surface, en particulier, la boruration, la cémentation, la nitruration et le chromage ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au **laboratoire de Genie des Procédés « LGP » de l'université Amar Thlidji à Laghouat**.

Cependant la combinaison d'un traitement de surface avec une valorisation des déchets organiques présente un moyen de mise en œuvre nouvelle dans ce domaine. L'objectif de cette thèse était en fait double :

- ❖ Le premier est pragmatique, car il vise la valorisation des déchets organiques;
- ❖ Le second est plus prospectif puisqu'il s'agit du développement d'un milieu adéquat qui est à notre disposition avec des matières premières qui ne coûte presque rien et qui permet de réaliser des traitements thermochimiques.

En plus de l'introduction générale et la conclusion finale, cette Thèse est structurée en trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous abordons certaines notions essentielles sur les traitement thermochimiques, afin de mieux appréhender les différents aspects des traitements de surface en particulier, la cémentation, la carbonitruration, la nitruration et la nitrocarburation. Les définitions, les différents procédés et les particularités de ces traitements de surface seront présentés pour avoir une idée très claire sur les modifications portées sur les matériaux traités.

Vers la fin de ce chapitre, une partie sera réservée aux déchets organiques, leurs classifications et leurs transformations en charbons. Pour que ce travail soit complet, nous avons jugé utile de donner une idée sur le traitement des déchets organiques en Algérie.

Le chapitre II représente les différentes techniques et procédures expérimentales utilisées durant ce travail. Cela concerne:

- ❖ La présentation et la caractérisation des matières utilisées comme source de charbon;
- ❖ les différentes techniques expérimentales de caractérisation des ciments élaborés et des échantillons avant et après traitement de surface (diffraction des rayons X, microscopie optique, micro dureté...);
- ❖ Les traitements de cémentation et carbonitruration réalisés sur les différents échantillons à partir des ciments préparés au cours de ce travail;
- ❖ Le traitement de nitrurations réalisées par les ciments fabriqués soit à partir des déchets des avicoles ou de bétail ou encore de la mélamine récupérée.

Le chapitre III fait état des résultats acquis sur la caractérisation des propriétés des charbons réalisés et les pièces traitées (cémentation et carbonitruration). Les résultats de la nitruration par la mélamine récupérée obtenus seront présentés, commentés et discutés sur la base des travaux effectués par d'autres chercheurs.

La caractérisation physique se fait par deux méthodes:

- La diffraction des rayons X est utilisée pour la confirmation de la présence du carbone dans notre ciment et savoir de quel type s'agit-il (amorphe ou cristallin);

- L'analyse métallographique de la microstructure des couches obtenues à l'aide d'un microscope optique et l'identification des phases obtenues;
- La caractérisation mécanique des aciers traités est introduite pour contrôler le comportement de la dureté Vickers des couches cémentées.

Enfin, une conclusion générale est consacrée au bilan des résultats de la thèse, leurs interprétations et les perspectives vus dans cette étude.

CHAPITRE 1 :

ETUDE

BIBLIOGRAPHIQUE SUR

LA CEMENTATION ET

LA NITRURATION

1 – 0 – Introduction

La cémentation et carbonitruration sont deux traitements thermochimiques voisins. Dans les deux cas, l'élément de diffusion principal est le carbone ; l'azote n'intervient dans le cas de la carbonitruration que pour favoriser le durcissement par le carbone (amélioration du transfert et de la diffusion du carbone, élévation de la trempabilité de la couche cémentée grâce à l'enrichissement en azote).

Le durcissement est obtenu par trempe, les cycles de traitement thermique après diffusion sont conduits selon les mêmes principes et les aciers employés appartiennent aux mêmes familles.

Les applications sont comparables et le choix de l'un ou l'autre des procédés repose sur des considérations économiques globales (mise en œuvre du procédé, acier à traiter) et assez peu sur des considérations de performances mécaniques obtenues sur les pièces traitées.

Dans cette partie, nous allons présenter les principes et les définitions de ces deux traitements thermochimiques, ainsi que les procédés technologiques suivis pour la réalisation de ces traitements. Bien sûr, la nature et la qualité des couches de surface obtenues suite à ces deux traitements seront présentées.

1 – 1 – La Cémentation

1 – 1 – 1 – Définitions et principes

La cémentation est un traitement thermochimique superficiel qui consiste à augmenter la teneur superficielle en carbone d'une pièce, puis à durcir par trempe la structure ainsi obtenue [1].

Le traitement de cémentation appliqué aux aciers est un traitement thermochimique superficiel d'enrichissement en carbone réalisé en phase austénitique (généralement

entre 900 et 980°C). Il est destiné à obtenir après refroidissement un durcissement superficiel par trempe (Transformation Martensitique).

On sait que le durcissement superficiel d'un alliage « Fer– Carbone » par transformation martensitique est directement relié à sa teneur en carbone (Figure 1.1) [2, 3]. La recherche d'une dureté maximale conduit à obtenir des teneurs superficielles en carbone comprises entre 0,7 et 0,9 % de carbone.

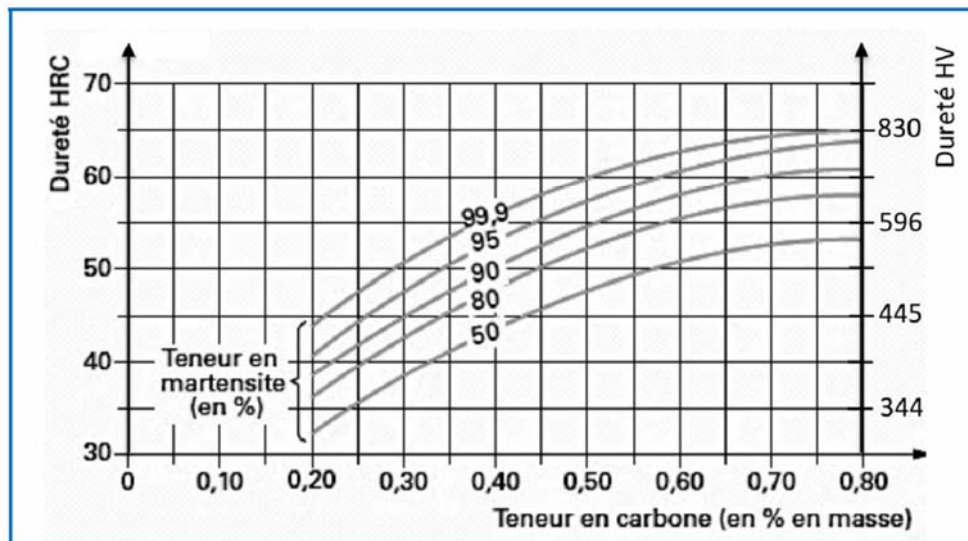


Figure 1.1 : Evolution de la dureté en fonction de la teneur en carbone pour divers taux de martensite [2, 3]

L'application de la cémentation sur un acier à faible teneur en carbone est considérée comme un bon moyen de durcissement superficiel qui permet d'assurer une forte mise en précontrainte de compression de la surface et une bonne résistance à l'usure grâce à l'obtention d'une martensite à haute teneur en carbone, tout en garantissant à cœur une bonne ductilité grâce à l'obtention d'une martensite à bas carbone (la transformation du cœur sera, selon la trempabilité de l'alliage et la section de la pièce à traiter, totale ou partielle). Les profondeurs de diffusion du carbone seront pratiquement limitées à 4 mm pour des raisons économiques évidentes.

Les profondeurs des couches cémentées les plus courantes varient entre 0,3 à 2,5 mm. Les fortes profondeurs seront réservées aux pièces de mécanique lourde.

Dans le cas où la cémentation ne porte que sur une partie de la pièce (cémentation partielle), alors les autres parties doivent être protégées par un dépôt électrolytique de

cuivre (0,02 à 0,01 mm) on par des enrobages spéciaux (argile réfractaire, sable, amiante pétrie avec du verre soluble) [3].

1 – 1 – 2 – Procédés de réalisation de la Cémentation

1 – 1 – 2 – 1 – Traitement en milieu solide : cémentation solide ou cémentation en caisse

Ce procédé n'est cité que pour mémoire, il n'est pratiquement plus utilisé à l'échelle industrielle. Le principe est de noyer les pièces à traiter dans un ciment solide à base de charbon de bois, le tout étant maintenu dans une caisse fermée portée à la température de cémentation (900 à 950 °C).

Le ciment est constitué de carbone amorphe, généralement du charbon de bois (provenant de bois sélectionnés, exempts d'écorces) additionné d'un activateur, le carbonate de calcium CaCO_3 ou le carbonate de baryum BaCO_3 . Il se présente soit sous forme de granulés reconstitués à partir d'un mélange de charbon de bois (60 à 75 %) et de carbonate de calcium ou carbonate de baryum (25 à 40 %) en poudre, soit sous forme de morceaux de charbon de bois finement concassés enrobés de carbonate de baryum en présence d'un lait de chaux comme fixateur.

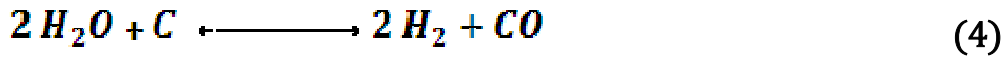
Le principe de la cémentation se ramène en fait à une cémentation gazeuse par suite des réactions de décomposition suivantes :



Dans le sens (1) formation de CO, la réaction se fait avec le carbone amorphe contenu dans le ciment ; dans le sens (2) de décomposition du CO, on obtient la réaction de cémentation, le carbone diffuse dans le fer.

Dans le cas du ciment enrobé, il s'ajoute un dégagement de vapeur d'eau dû au lait de chaux utilisé pour fixer le carbonate conduisant aux réactions d'équilibre du gaz à l'eau :





Le dégagement d'hydrogène est favorable à la réaction de carburation.

D'une manière pratique, les pièces sont placées dans des caisses en acier réfractaire au chrome sur un lit de ciment, convenablement espacées les unes des autres et recouvertes d'une couche de ciment de 2 à 3 mm d'épaisseur, avant de disposer un second étage de pièces et ainsi de suite. Une fois pleine, la caisse est fermée par un couvercle et éventuellement lutée à la terre.

Un passage de témoin de contrôle est ménagé à travers une des parois de la caisse (ou d'une des caisses de la fournée) de façon à vérifier la profondeur de cémentation avant défournement.

La maîtrise de la profondeur de cémentation est en effet assez difficile car la richesse du ciment peut être mal connue et surtout le temps réel de cémentation n'est pas bien déterminé car le temps de montée en température est imprécis.

En première approximation, avec un ciment de 0,9 % de potentiel carbone en surface, la pénétration du carbone est donnée par la figure 1.2.

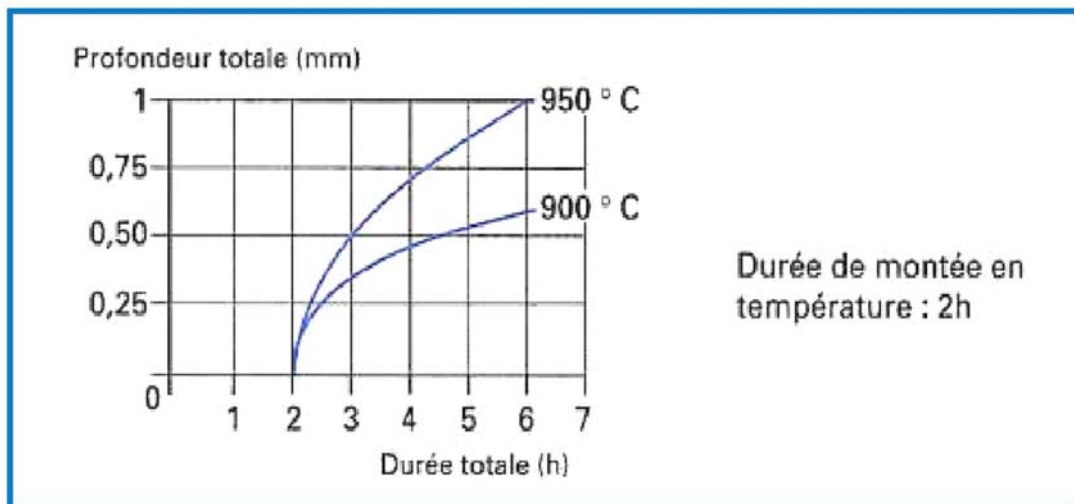


Figure 1.2 : Relation entre la profondeur totale de cémentation et la durée totale de l'opération à température constante après cémentation en caisse [3].

Aujourd'hui ce procédé est encore intéressant pour réaliser des cémentations sur des pièces unitaires ou en faible quantité dont les dimensions sont supérieures à celles des fours de cémentation gazeuse.

Cette technique a été toutefois très largement utilisée dans l'industrie de série, notamment l'industrie automobile qui s'était dotée pour cela d'installations adaptées à la production de masse : fours poussant ou fours à sole tournante, équipés de systèmes de déversement des caisses, de récupération, de recyclage du ciment avec ajout contrôlé de ciment neuf, de remplissage des caisses. Elle a été abandonnée après le développement de la cémentation gazeuse à partir des années 60.

Après cémentation, la trempe ne peut pas intervenir directement, les pièces sont refroidies lentement puis réchauffées sous atmosphère contrôlée pour être trempées. La cinétique est assez lente, le contrôle de carbone doit être fait sur échantillon ou sur pièce.

1 – 1 – 2 – 2 – Traitement en milieu solide : cémentation et carbonitruration en bain de sels

a) cémentation et carbonitruration en bain de sels cyanure

Le milieu liquide est un bain de sels en fusion riche en produits carburants ou carbonitrurants dans lequel on immerge les pièces à traiter. Ce procédé fortement développé jusqu'aux années 70 a beaucoup décru depuis ces dernières décennies.

Les raisons essentielles sont liées à l'environnement et aux conditions de travail et principalement à la nature cyanurée de ces bains. Des formulations sans cyanure ont été développées pour s'affranchir de cet aspect mais l'efficacité relative de ces formules et les contraintes des bains de sels même exempts de cyanures n'ont pas permis de maintenir la place de cette technique par rapport aux procédés gazeux.

❖ Bains de sels cyanurés

Dans ce type des bains le produit fournissant le carbone est toujours un cyanure alcalin, le cyanure de sodium NaCN étant plus économique et plus efficace que le cyanure de potassium KCN. La décomposition de ce cyanure est accompagnée souvent d'une libération d'azote. Il s'agit donc toujours d'une carbonitruration, la diffusion d'azote est cependant variable avec la composition du bain et principalement avec la teneur en cyanure alcalin.

Il existe trois types de bains :

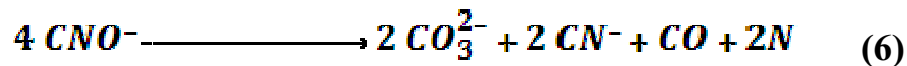
- ❖ Les bains non activés à haute teneur massique en cyanure (30 à 40 %) pour lesquels la diffusion d'azote est importante avec pour conséquence une limitation de la teneur en carbone. Ce sont les véritables bains de carbonitruration ; leur emploi est limité à 870°C ;
- ❖ les bains activés ou accélérés à moyenne teneur en cyanure (15 à 20 %) employés jusqu'à 900°C, bien adaptés aux faibles profondeurs, faciles à employer grâce à leur fluidité ;
- ❖ Les bains activés à faible teneur en cyanure (8 à 10 %) pour la cémentation profonde employés jusqu'à 950°C.

❖ Mécanismes réactionnels dans les bains de sels cyanurés

Au contact de l'air le cyanure de sodium s'oxyde en formant du cyanate NaCNO (Na^+CNO^-) :



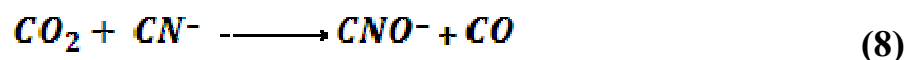
à la température de traitement le cyanate se décompose en carbonate et en cyanure et libère du monoxyde de carbone et de l'azote actif :



L'azote libéré diffuse dans le fer alors que le CO se décompose en surface des pièces.



Le dioxyde de carbone formé est immédiatement réduit en oxyde de carbone par le cyanure, avec transformation en cyanate qui est de fait le véritable agent actif du bain :



Le carbonate produit dans la réaction (6) est stable à la température d'emploi du bain, c'est un produit de fin de réaction dans lequel se décomposera tout le cyanure.

Il conviendra de contrôler la composition en carbonate du bain sous peine d'obtenir une perte d'activité. Une partie du CO formé lors de la réaction (6) vient brûler en surface et ne conduit pas à la réaction (7) de cémentation.

Si le bain est insuffisamment aéré, le cyanure se décompose en cyanamide avec formation de carbone.

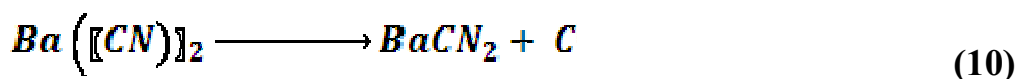


Cette réaction exclut la diffusion d'azote, elle devrait être recherchée si on cherche à privilégier la cémentation par rapport à la carbonitruration. Toutefois, elle est plus rapide que la réaction d'absorption et diffusion du carbone par l'acier et conduit à un épaississement du bain et à la formation d'une croûte importante en surface due aux remontées de carbone.

Lors de la sortie des pièces du bain, les particules de carbone se collent sur leur surface, gênent la trempe et sont souvent la cause de plages douces. Pour éviter ces inconvénients, on emploie des diluants et des activateurs.

Les diluants n'interviennent pas sur la réaction de carburation, ils agissent seulement sur la température de fusion et sur la viscosité du bain. Ce sont des chlorures alcalins (NaCl, KCl).

Les activateurs ont pour effet de favoriser et contrôler la réaction de décomposition du cyanure en cyanamide – réaction (9). C'est le plus souvent du chlorure de baryum (BaCl_2) additionné d'un peu de chlorure de strontium (SrCl_2). Le baryum complexe la radicale cyanamide et la réaction devient :

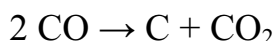


b) Cémentation et carbonitruration dans des bains de sels non cyanurés

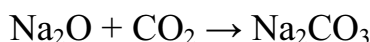
De nombreuses tentatives d'élaboration de bains de cémentation sans cyanure ont été faites sans qu'il y ait eu véritablement de développement industriel, sauf pour les bains à base de cyanates qui ne sont pas vraiment des bains sans cyanures. Citons simplement les principes de ces différents procédés.

❖ **Bains à base de carbonates et de carbure de silicium (produit de Castrol)**

Le carbonate et le carbure de silicium réagissent l'un sur l'autre pour former du mono-oxyde de carbone CO :



Le carbonate se reforme à partir de la réaction $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$:



Ces bains sont mal adaptés à la cémentation partielle ; d'une part, ils ont tendance dans ce cas à former des oxydations et (ou) des corrosions au niveau de la surface du bain et, d'autre part, il apparaît en fonctionnement une croûte épaisse superficielle également gênante pour des traitements superficiels.

❖ **Bains à base de carbure de calcium et d'halogénures fondus (CETIM)**

Le bain est constitué d'un mélange de carbure de calcium CaC_2 (1 à 7 %), de chaux CaO (1 à 15 %) et de chlorure de calcium CaCl_2 .

Les températures de fonctionnement dans ces bains se situent entre 850 et 950°C. L'agent de cémentation est le carbure de calcium. Les cinétiques de pénétration sont comparables aux bains cyanurés.

Ces bains nécessitent une protection superficielle par un couvercle balayé par un courant d'argon sous peine de voir apparaître une croûte épaisse et une

oxydation rapide du carbure de calcium, avec une montée correspondante de la teneur en chaux. C'est l'inconvénient majeur de ce procédé.

❖ **Bains à dispersion de particules de carbone**

Des particules de carbone sont dispersées dans un sel contenant majoritairement des carbonates alcalins. La réaction de cémentation se fait à partir du monoxyde de carbone CO formé par la réaction entre les particules de carbone dispersées et les carbonates. Le bain doit être agité pour maintenir en suspension homogène les particules dispersées de carbone. Les températures d'utilisation sont comprises entre 870 et 950°C.

Notons que tous ces procédés ne permettent pas la carbonitruration.

❖ **Bains élaborés sans cyanure produisant des cyanures en cours de réaction (procédé Durofer de Durferrit)**

Le principe est d'élaborer un bain à partir d'éléments non cyanurés de façon à s'affranchir des risques liés à la manipulation, au stockage et à la fabrication des cyanures, et de mettre en place un système de neutralisation des eaux résiduelles et de recyclage de sels usagés sans rejets de produits toxiques.

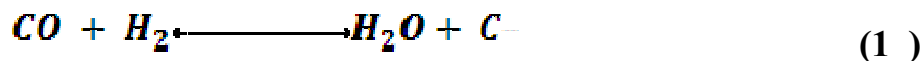
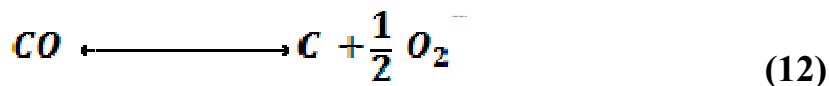
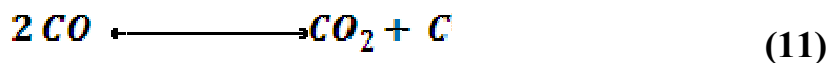
Le cyanure nécessaire à la cémentation est produit dans le bain fondu par réaction entre un polymère organique et les carbonates. Ce polymère dit sel régénérateur est introduit en continu par un distributeur automatique. Il conduit à la transformation des carbonates en cyanates qui se réduisent en cyanures. Ces bains ont également l'intérêt de ne pas produire les boues rencontrées régulièrement sur les bains cyanurés et cela grâce à l'élimination en continu des carbonates.

1 – 1 – 2 – – Traitement en milieu gazeux: cémentation et carbonitruration gazeuses

Le traitement en milieu gazeux est réalisé dans un four étanche dans lequel on maintient une atmosphère contrôlée constituée d'un gaz support auquel on ajoute si nécessaire, pour atteindre le potentiel en carbone souhaité, un gaz d'enrichissement en carbone et, en plus, en azote dans le cas de la carbonitruration.

À l'heure actuelle, la carburation gazeuse est très répandue. Il existe différents procédés pour obtenir une atmosphère appropriée dans les fours. On utilise d'une part un gaz porteur auquel on ajoute des gaz de carburation tels que le méthane, le propane ou autres gaz semblable. D'autre part, une carburation gazeuse sans gaz porteur est également possible. S'agissant du procédé d'égouttement, des liquides organiques et leurs mélanges sont directement égouttés dans la cuve du four chargée et chauffés à température de carburation. Ces liquides s'évaporent et sont scindés dans la chaleur du four. Lors de la scission, des produits de carburation diffusables sont générés. Aujourd'hui, il existe des installations modernes avec appareils de commande et de réglage qui permettent de garantir des atmosphères de four précises afin d'obtenir des couches cémentées irréprochables. La carburation gazeuse constitue une méthode de travail propre et écologique.

Les réactions principales de cémentation sont :



Les proportions des gaz CO et H₂ varient selon les conditions d'élaboration de l'atmosphère.

L'atmosphère est du type endothermique obtenue :

- ❖ Par craquage d'un alcane dans un générateur avec addition de méthane ou propane dans le four pour maintenir le potentiel carbone,
- ❖ Par injection d'un mélange méthanol – azote directement dans le four avec addition de méthane ou propane dans le four pour maintenir le potentiel carbone,
- ❖ Ou par injection d'un mélange alcane et air.

1 – 1 – – Carbonitruration

La carbonitruration est un traitement thermochimique de diffusion de carbone et d'azote. La présence de l'azote dans ce type de traitement n'est la réalisation d'une couche de nitrure, mais l'activation et l'accélération des atomes de carbone par la présence d'atomes d'azote en vue de réalisation de couches cémentées ayant une grande épaisseur pour des durées de traitement raisonnables.

L'azote comme le carbone diffusent en solution solide d'insertion dans le fer, toutefois l'azote n'est pas utilisé comme le carbone pour obtenir une solution sur saturée du type martensitique après refroidissement rapide, mais seulement pour modifier les cinétiques de réaction du milieu carburant et de diffusion du carbone dans l'acier ainsi que la cinétique de la transformation martensitique.

Selon Guy Murry [4], qui explique les transformations dans les aciers, on peut dire que le rôle de l'azote dans la carbonitruration est :

- ❖ Augmente le domaine de la solubilité du carbone dans l'austénite par abaissement des points de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$;
- ❖ Abaisse le point M_s et augmente la stabilité de l'austénite de la couche carbonitrurée par rapport à une couche cémentée à teneur en carbone équivalente, augmentant ainsi fortement la trempabilité.

De ces avantages découle l'inconvénient d'obtenir de l'austénite résiduelle après trempe, si la teneur en azote de la couche est trop élevée ou si les conditions de trempe sont défavorables.

En excluant les traitements effectués dans le domaine α pour lesquels on parlera de nitrocarburation et dans le domaine $\alpha + \gamma$: carbonitruration à basse température, on peut

considérer que la carbonitruration est un traitement thermochimique de cémentation activé par l'azote.

De ces considérations, il résulte un certain nombre d'avantages de la carbonitruration par rapport à la cémentation :

- ❖ Réduction du temps de traitement ;
- ❖ Abaissement de la température de traitement (780 à 875 °C) ;
- ❖ Augmentation de la trempabilité de la couche enrichie, permettant d'obtenir, à vitesse de refroidissement donnée, un meilleur durcissement (cas des aciers non alliés) ou permettant de réduire la vitesse de refroidissement (cas des aciers alliés).

De ces trois arguments découlent des intérêts technico-économiques évidents :

- ❖ Moindre coût grâce à la réduction des temps, à l'abaissement des températures et à la possibilité d'utiliser des nuances d'aciers non alliés ;
- ❖ Meilleure maîtrise des déformations grâce aux conditions de traitement moins sévères au chauffage et au refroidissement.

Toutefois, la carbonitruration sera limitée à l'obtention de couches peu profondes, inférieures à 0,6 mm. En effet, le maintien d'une teneur en azote actif dans le milieu carburant durant un temps très long conduirait à une teneur en azote trop élevée en surface et par conséquent à des difficultés de durcissement par une trop grande rétention d'austénite. Par ailleurs, l'influence de l'azote sur la cinétique de traitement est de moins en moins marquée au fur et à mesure que le temps de traitement augmente.

Lors d'un traitement de cémentation profonde en milieu gazeux, il est possible d'améliorer la capacité de durcissement superficiel en injectant de l'ammoniac en fin de cycle.

1 – 1 – 4 – Microstructures des aciers cémentés

La microstructure prévue d'un acier cémenté est essentiellement un de martensite durcie à haute teneur en carbone légèrement revenue avec une teneur décroissante en martensite et en carbone en fonction de la distance par rapport à la surface.

La profondeur de la martensitique dépend de la quantité de carbone qui peut diffuser à travers la surface de la pièce. Cela dépend des facteurs de la cémentation, en particulier, la teneur en carbone maintenue à la surface et des conditions de traitement (temps et température lors de la cémentation).

La figure 1.3 [5] montre la microstructure obtenue sur un acier à 0,15% en masse de C qui a été cémenté à 940 °C pendant différentes durées.

Après une exposition à haute température en milieu de cémentation, l'acier cémenté est ensuite durci, soit par trempe directe (à partir de la température d'austénitisation lors de la cémentation), soit par réchauffage et trempe.

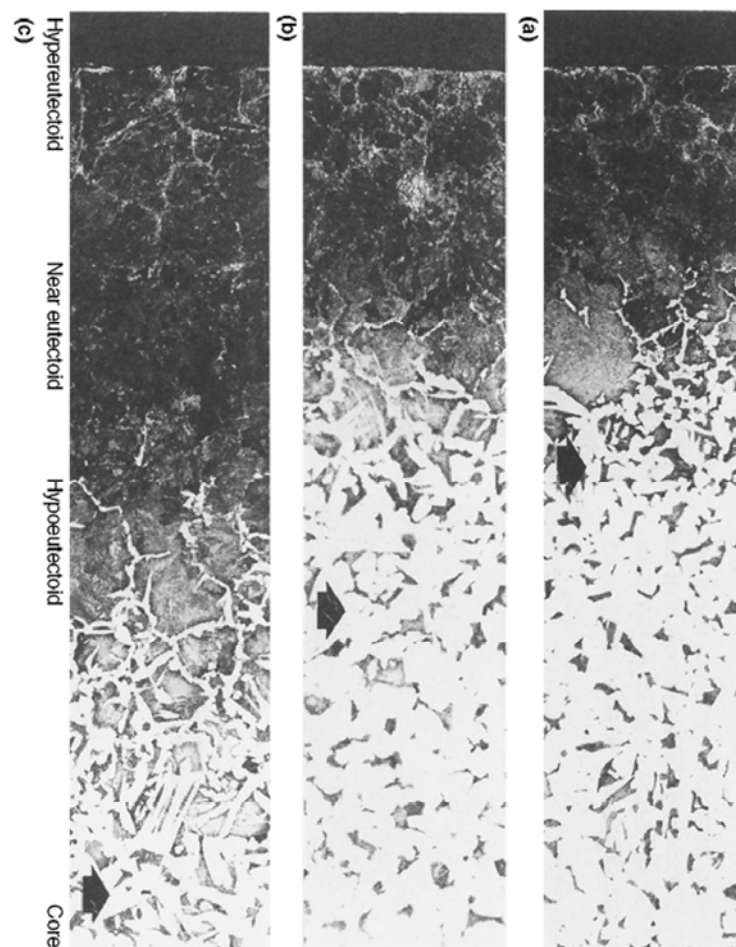


Figure 1. : Effet du temps de cémentation sur un acier contenant 0,15% C après une cémentation par la technique des poudres à 940 °C pendant (a) 1 h, (b) 2 h et (c) 4 h et un refroidissement lent. Les flèches indiquent la profondeur totale la zone cémentée estimée à partir de la variation de la teneur en carbone des plans retirées des couches successives de 0,1 ou 0,2 mm d'épaisseur. (Attaque chimique : Picral, Grossissement 500 ×) [5].

En général, les nuances d'acier au carbone et faiblement alliés sont trempées directement, tandis que les nuances plus alliées sont trempées par réchauffage. La quantité et la morphologie de la martensite dépendent de la teneur en carbone et de la cinétique de transformation.

D'autres constituants microstructuraux (par exemple, l'austénite résiduelle, les produits de transformation non martensitiques, les carbures, les inclusions,...) peuvent également être présents avec une influence sur les propriétés et les performances.

La profondeur et la quantité de diffusion de carbone dépendent de la source de carbone de surface et du temps de traitement à température. La méthode la plus courante est la carburation au gaz dans un four endothermique à des températures comprises entre environ 815 et 980 °C.

Les microstructures d'un acier 1018 après carburation au gaz à 925 °C sont illustrées dans la Figure 1.4 pour différents temps d'exposition dans un four étanche (Figure 1.4 (a) – (d)) et dans des fours avec quelques fuites (Figure 1.4 (e), (f)). La teneur en carbone à la surface peut être comparée qualitativement en termes de constituant eutectoïde (c'est-à-dire la perlite) et de constituants proeutectoïdes.

Selon la Figure 1.4, nous pouvons signaler les remarques suivantes :

- Pour l'échantillon cémenté pendant 2 heures, la structure est constituée de perlite avec de la ferrite proeutectoïde avec présence des limites des grains de l'austénite antérieure.
- Pour l'échantillon cémenté pendant 4 heures, certaines zones de ferrite délimitent des joints de grains antérieurs de l'austénite, mais la structure restante est presque entièrement en perlite.
- Pour l'échantillon cémenté pendant 6 heures, un film mince de carbure proeutectoïde (cémentite) délimite les joints de grains antérieurs à l'austénite; la matrice est de la perlite.
- Pour l'échantillon cémenté pendant 16 heures, la structure est identique à celle de (c), mais il y a une couche superficielle (légère) de carbure.
- Pour l'échantillon cémenté pendant 5 heures avec une faible fuite d'air, une fine couche décarburée (ferrite) provoquée par la fuite d'air recouvre la surface. Sous la surface, la structure est constituée de perlite et de carbure dans les joints de grains antérieurs de l'austénite.

Pour l'échantillon cémenté pendant 5 heures avec une grande fuite d'air, la couche superficielle décarburée est plus épaisse.

La figure 1.5 [6] montre la martensite trempée dans un acier 9310 cémenté en milieu gazeux. Le traitement de cémentation et le traitement thermique appliqué sont les mêmes pour tous les échantillons (Cémentation en milieu gazeux pendant 4 h à 925 à 940 °C, refroidissement dans le four, austénitisation à 815 à 830 °C, trempé à l'huile et revenu 4 h à 150 °C).

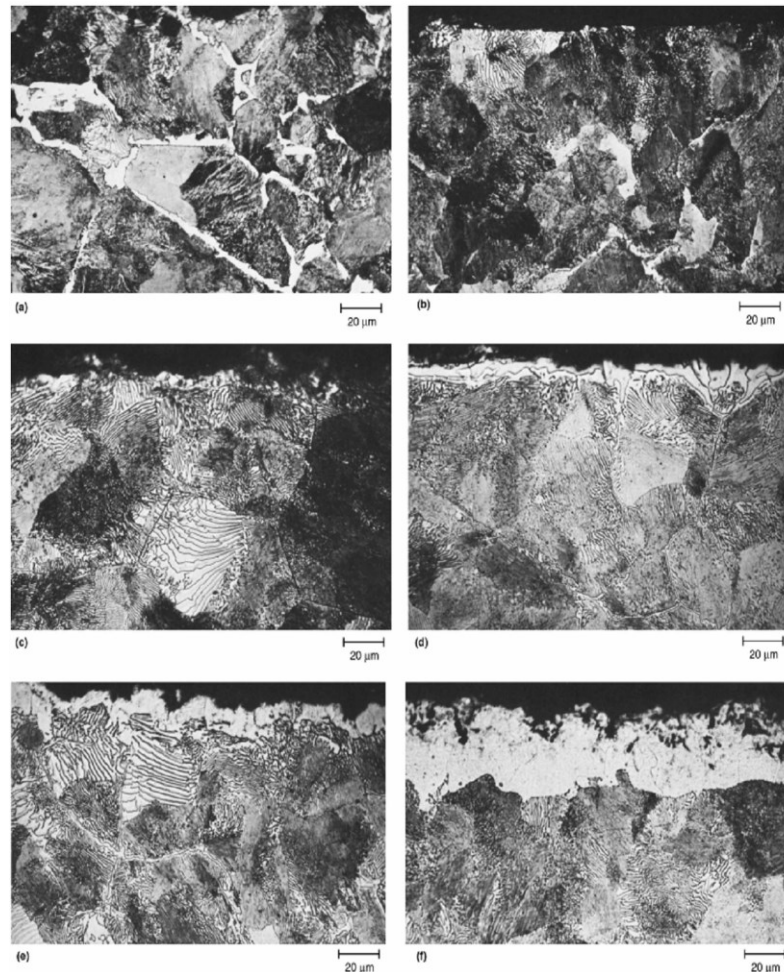


Figure 1.4 : Effet du temps de cémentation en milieu gazeux à 925 °C sur la teneur en carbone en surface et sur la microstructure d'un acier au carbone (type 1018) [6]. (Attaque : Nital 1%).

- (a) Cémentation pendant 2 h, à une teneur en carbone de surface entre 0,60 et 0,70%,
- (b) Cémentation pendant 4 h, à une teneur en carbone de surface de entre 0,70 et 0,80%,
- (c) Cémentation pendant 6 h, à une teneur en carbone de surface entre 0,90 et 1,00%,
- (d) Cémentation pendant 16 h, avec un carbone de surface entre 1,00 et 1,10%,
- (e) Cémentation pendant 5 h dans un four avec une fuite d'air, four refroidi à 535 °C, puis refroidi à l'air à température ambiante,
- (f) Mêmes conditions qu'en (e), mais la fuite d'air était plus grave.

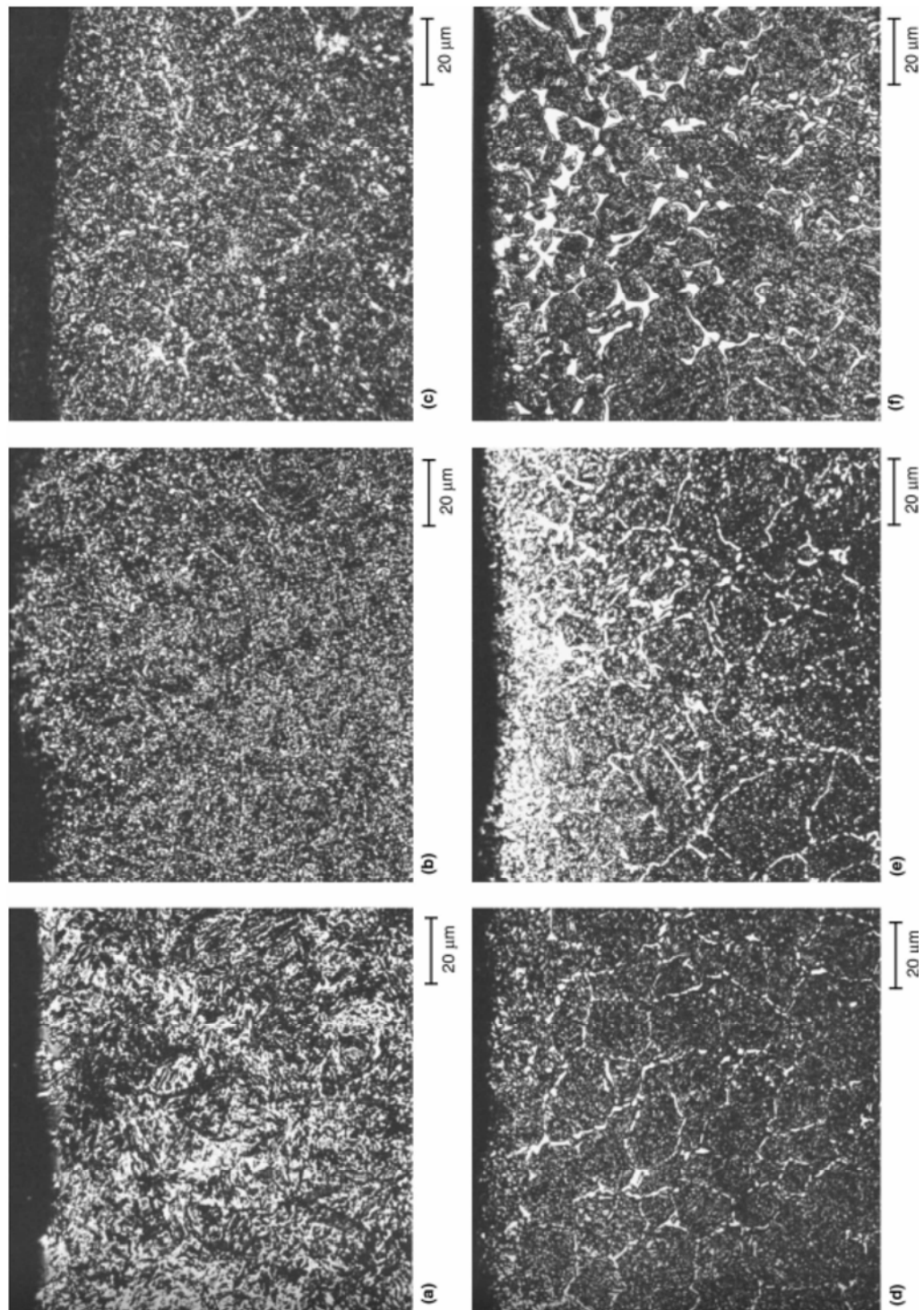


Figure 1.5 : Martensite trempée dans un acier 9310 cémenté en milieu gazeux. Les échantillons ont des teneurs en carbone de surface différentes en raison des variations du potentiel chimique de carbone de l'atmosphère du four. La teneur en carbone est la suivante : (a) 0,60% C, (b) 0,85% C, (c) 0,95% C, (d) 1,05% C, (e) 1,10% C, (f) 1,20% C. (Attaque chimique Nital à 2%, Grossissement 500 ×). [6].

1 – 1 – 5 – Aciers de cémentation

La caractéristique distinctive des aciers de cémentation est une faible teneur en carbone. Les aciers de cémentation ont généralement une teneur en carbone comprise entre 0,10 et 0,30 %, bien que des aciers à plus haute teneur en carbone soient parfois utilisés dans des applications spéciales. Les aciers de cémentation peuvent être des aciers au carbone ou alliés contenant de petites quantités d'éléments d'alliage, typiquement le manganèse, le chrome, le nickel et le molybdène.

Le choix de l'acier doit être basé sur la disponibilité locale et la capacité de satisfaire le cas et les exigences essentielles. Il existe généralement une qualité standard disponible pour répondre à la plupart des applications, mais dans de rares cas, l'application peut avoir des exigences particulières avec un coût supplémentaire lié à l'utilisation d'une qualité personnalisée.

De nombreuses nuances d'acier de cémentation ont été développées et leur composition diffère d'un pays à l'autre, en fonction de la disponibilité et du coût de certains éléments d'alliage. Dans le passé, la tendance générale pour les aciers de cémentation était de maintenir la teneur en carbone à moins de 0,2% (de préférence 0,15%) et d'ajuster la résistance du noyau de la section avec des éléments d'alliage ajoutés; la remise étant que de faibles teneurs en carbone du cœur produiraient des noyaux souples et résistants et favoriseraient de bonnes distributions de contraintes résiduelles. Plus récemment, cependant, et motivé par l'économie, il y a une certaine tendance à remettre en question les prémisses antérieures. Cela est possible, puisque les méthodes de traitement et de contrôle des processus de diffusion se sont améliorées, il y a une meilleure compréhension des comportements des matériaux et des mécanismes de défaillance,...

En conséquence, la nécessité d'utiliser de l'acier avec une teneur en carbone inférieure à 0,2% pourrait être remise en question pour certains types de composants. Ceci est illustré par Ghiglione et al., [7] qui ont évolué pour un pignon hypoïde d'essieu arrière, un acier qui a une plage de carbone de 0,26 / 0,31% pour produire une résistance élevée du noyau et une profondeur de carter minimale, mais adéquate. L'alternative aurait été d'utiliser un noyau à faible teneur en carbone avec une profondeur de boîtier plus profonde ou un alliage pour développer la résistance de noyau requise; les deux augmentant les coûts.

Les coûts sont évidemment importants. Cependant, tous les aspects doivent être pris en compte. Il est inutile de sélectionner une nuance d'acier bon marché si les économies sont ultérieurement sacrifiées par des coûts de traitement supplémentaires, par ex. si la qualité la moins chère nécessite une profondeur de cas plus profonde, ou si elle a des tendances de distorsion erratiques qui nécessitent un traitement supplémentaire, par ex. broyage, pour effectuer une correction.

La rationalisation elle-même devrait prendre en compte les tailles et les géométries des composants à fabriquer, puis sélectionner le nombre minimum d'aciers qui couvriront une large gamme de résistances de noyau sans trop de chevauchement ni de larges espaces entre les deux.

Le Tableau 1.1 groupe les principales nuances utilisées dans la cémentation et la carbonitruration [7].

Tableau 1.1 : Principales nuances pouvant être cémentées ou carbonitrurées

Nuances	C superficiel (% en masse) pour un potentiel carbone de 0,8 % (1)	Sensibilité à l'oxydation interne (2)
XC 10	0,80	+
XC 12	0,80	+
XC 18	0,80	+
16 MC 5	0,89	+++
20 MC 5	0,89	+++
18 CD 4	0,89	++
10 NC 6	0,85	++
16 NC 6	0,85	++
20 NC 6	0,85	++
14 NC 11	0,78	+
20 NCD 2	0,83	++
18 NCD 6	0,85	+
21 B 3	–	+
20 MB 5	–	+
19 NCDB 2	–	+
(1) Valeurs calculées à partir des compositions moyennes données par la norme NF A 35-551 et d'après F. Neuman et B. Person (Hart. Tech. Mitt. 23, 1968, Heft 4).		
(2) Notation : + peu sensible ; ++ sensible ; +++ très sensible Potentiel carbone : teneur en carbone à la surface d'un échantillon de fer pur en équilibre avec le milieu de cémentation dans les conditions retenues.		

1 – 2 – La Nitruration

1 – 2 – 1 – Définitions et principes

La nitruration ou apport d'azote par diffusion à des températures comprises entre 350 et 600 °C est à la base d'une famille de traitements qui diffèrent par la nature des éléments complémentaires d'apport (C, O, S,...) et les modes de mise en œuvre. Le durcissement de la couche traitée est obtenu par transformation in situ lors de la diffusion et, de ce fait, aucun traitement complémentaire n'est nécessaire.

Les propriétés d'emploi des pièces nitrurées ou nitrocarburées dépendent fortement des nuances d'acier utilisées et des microstructures obtenues par traitement. Le choix d'un procédé est donc conditionné par les possibilités de réalisation de la structure souhaitée et, bien entendu, par les critères économiques.

La Nitruration, la nitrocarburation, l'oxynitruration, l'oxynitrocarburation, la sulfo-nitruration, la sulfo-nitrocarburation... sont toutes des variantes d'une même famille de

traitements thermochimiques qui est souvent désignée sous le terme générique de «Nitrurations».

Ces nitrurations ont pour caractéristiques principales :

- ❖ D'être réalisées en phase ferritique sur les alliages ferreux (entre 350 °C et 590 °C selon les procédés) ;
- ❖ D'obtenir directement leurs propriétés d'emploi sans qu'il soit nécessaire, comme c'est le cas pour la cémentation ou la carbonituration, de réaliser un durcissement subséquent par trempe.

Les propriétés d'utilisation des pièces ayant subi ce genre de traitement thermochimique sont étroitement liées à la structure réalisée. Dans certains cas, on visera la réalisation d'une couche de combinaison d'environ 20 µm ayant un faible coefficient de frottement (de bonnes propriétés de glissement) et l'on se préoccupera peu des couches de diffusion qui auront de faibles caractéristiques de dureté (typiquement 300 à 500 HV).

C'est le cas, par exemple, pour de nombreuses pièces de l'industrie automobile qui sont obtenues par découpage de tôles d'acier extra-doux puis nitrocarburées. Dans d'autres cas, en revanche, pour des pièces mécaniques très sollicitées en roulement, on utilisera des aciers fortement alliés qui conduiront à des couches de diffusion de plusieurs dixièmes de millimètre avec des duretés très élevées (environ 1 200 HV) et la couche de combinaison sera éliminée, car considérée comme indésirable. Entre ces deux extrêmes il existe de nombreuses variantes qui permettent de résoudre beaucoup de problèmes parmi ceux qui sont posés aux mécaniciens.

Les différents procédés : **nitruration**, **nitrocarburation**, **oxynitrocarburation**, **sulfonitrocarburation**... présentent parfois des différences quant à la possibilité de réalisation des structures que nous venons d'évoquer. Certains auront tendance à favoriser une configuration structurale alors que d'autres, au contraire, permettront de réaliser toute la palette des possibilités.

Cela étant, il faut, lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de ces traitements, avoir constamment présent à l'esprit que des procédés qui conduisent à des structures identiques apportent des performances d'utilisation semblables.

Sur le produit traité, les traitements de nitrurations seront contrôlés par :

- La dureté Vickers superficielle qui, selon les charges d'essai employées, est représentative à la fois des caractéristiques de la couche de combinaison et de la zone de diffusion ;
- Les caractéristiques de la couche de combinaison :
 - Composition : teneur en azote et autres éléments éventuels,
 - Structure cristalline (nature du ou des nitrures formés),
 - Dureté,
 - Morphologie, taux de porosité,
 - Epaisseur ;
- Les caractéristiques de la zone de diffusion :
 - Structure liée aux éléments d'alliage, à la teneur en azote contenu et aux paramètres de nitruration (taille et répartition des précipités),
 - Gradient de dureté lié principalement au gradient de concentration en azote, aux paramètres de traitement et, à un degré moindre, au mode de refroidissement,
 - Gradient de contraintes résiduelles orientées en compression à partir de la surface.

Vu que l'objectif de ce travail, est de réaliser des traitements de nitruration et/ou de nitrocarburation par les déchets organiques, nous allons présenter le cas d'un apport d'azote seul (nitruration proprement dite), en premier lieu, puis nous allons citer le cas de la nitrocarburation.

1 – 2 – 2 – Techniques et procédés de nitruration et nitrocarburation

Comme tout traitement thermochimique, la nitruration ou la nitrocarburation peut être réalisée dans un milieu solide, gazeux ou liquide.

1 – 2 – 2 – 1 – Nitruration en milieu solide

Dans le processus de nitruration en milieu solide (dans des poudres), qui est similaire au processus de cémentation solide par la technique des poudres, les échantillons sont placés dans une caisse remplie d'un mélange de poudre qui se compose de matériaux organiques ou inorganiques azotés comme source d'azote et d'un activateur [8]. Lors du chauffage, les composés utilisés dans le procédé forment des produits de réaction qui sont relativement stables à des températures allant jusqu'à 570 °C.

Une décomposition lente des produits de réaction à la température de nitruration fournit une source d'azote. Des durées de nitruration de 2 à 16 h peuvent être utilisées. Les pièces sont emballées dans des récipients en verre, en céramique ou en aluminium avec le composé de nitruration, qui est souvent dispersé dans un milieu d'emballage inerte. Les conteneurs sont recouverts d'une feuille d'aluminium et chauffés par tout moyen pratique à la température de nitruration.

Des poudres contenant Cr_2N (avec une pureté de l'ordre de 99,8%) [9, 10], CaCN_2 [11], granulé solide de Fe_4KCN [12], ont été utilisées comme source d'azote pour le processus de nitruration en caisses avec succès.

1 – 2 – 2 – 2 – Nitruration en milieu liquide

La nitruration liquide (nitruration dans un bain de sel fondu) utilise la même plage de températures que la nitruration gazeuse, c'est-à-dire de 510 à 580 °C. Le milieu de cémentation est un bain de sel fondu contenant de l'azote et contenant soit des cyanures, soit des cyanates. Contrairement à la cémentation et à la cyanuration liquides, qui utilisent des bains de compositions similaires, la nitruration liquide est un processus de cémentation sous-critique (c'est-à-dire en dessous de la température de transformation critique); ainsi, le traitement des pièces finies est possible, car la stabilité dimensionnelle peut être maintenue. De plus, la nitruration liquide ajoute plus d'azote et moins de carbone aux matériaux ferreux que celle obtenue par des traitements de diffusion à plus haute température.

Le processus de nitruration liquide modifie plusieurs propriétés du matériau traité et est appliqué à une grande variété d'aciers au carbone, faiblement alliés, aciers à outils, aciers inoxydables et fontes.

Cette technique a été développée comme une alternative au procédé de nitruration gazeuse au milieu des années 1930 pour produire des couches plus uniformes et meilleures du point de vue métallurgique. Des sociétés chimiques notables ont mené de nombreuses expériences pour trouver une méthode alternative appropriée. Un liquide, pensaient les chercheurs, répondrait à l'exigence d'uniformité grâce au contact de surface du liquide avec l'acier. La profondeur et la qualité des couches seraient déterminées par la composition chimique du liquide. Une source de chaleur serait nécessaire pour conduire l'azote dans la surface de l'acier.

Des sels à base de cyanure, répondait aux exigences du procédé et la nitruration en bains de sels a commencé. La nitruration en bains de sels est essentiellement le même processus que la nitruration gazeuse; seul le support est différent. La nitruration en bains de sels offre une très bonne uniformité de la profondeur des couches réalisées.

Lorsqu'une pièce en acier est introduite dans le sel et chauffée à une température dans le sel fondu, des réactions similaires commencent à se produire comme dans la nitruration gazeuse; autrement dit, des quantités contrôlées d'azote sont libérées pour se diffuser dans la surface de l'acier.

Depuis le développement précoce du procédé de nitruration en bains de sels, de nombreux dérivés sont apparus [13, 14]). Les deux principales sociétés européennes qui ont été les pionnières du procédé au bain de sel étaient la division Cassel de « Imperial Chemical Industries (ICI) » en Angleterre et la division « Durfferit » de Degussa en Allemagne.

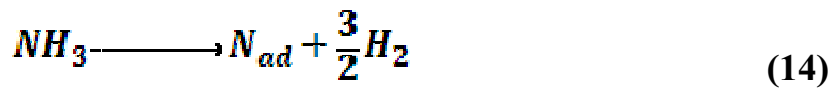
Au début, des sels à base de cyanure, tel que NaCN, ont été utilisés en mélange avec d'autres sels. Les mélanges typiques des sels de nitruration sont [15] :

<i>Composé</i>	<i>Pourcentage (%)</i>
<i>NaCN</i>	<i>60</i>
<i>KCl</i>	<i>24</i>
<i>Na₂CO₃ ou K₂CO₃</i>	<i>15</i>
<i>Humidité</i>	<i>1</i>

1 – 2 – 2 – – Nitruration en milieu gazeux

La nitruration gazeuse est un processus de cémentation par lequel de l'azote est introduit à la surface d'un alliage ferreux solide en maintenant le métal à une température appropriée (inférieure à A_{c1} , la température de formation de l'austénite, pour les aciers ferritiques) en contact avec un gaz azoté, généralement de l'ammoniac. La trempe n'est pas nécessaire pour la production d'une couche durcie. La température de nitruration pour tous les aciers est comprise entre 495 et 565 °C.

La nitruration gazeuse est réalisée avec de l'ammoniac gazeux qui se dissocie à la surface de l'acier lors du chauffage, selon les réactions suivantes:



Les composants atomiques azote et hydrogène représentés dans l'équation (14) sont instables et s'unissent avec d'autres atomes similaires pour former des molécules, comme le montrent les équations (15) et (16). C'est pendant qu'ils sont à l'état atomique que la diffusion a lieu. Les atmosphères de nitruration sont en déséquilibre à la température du procédé, ce qui signifie qu'à la surface de l'acier, un degré élevé d'activité d'azote se produit à partir de l'ammoniac. Il est habituel d'avoir un débit de 100% d'ammoniac dans le récipient à l'intérieur du four, ce qui signifie qu'une partie de l'ammoniac se dissocie en azote et hydrogène gazeux lorsqu'elle est soumise à la température du four, comme indiqué précédemment.

L'ammoniac qui ne se dissocie pas est connu sous le nom d'ammoniac non dissocié. L'ammoniac non dissocié est utilisé pour mesurer l'activité de nitruration qui a lieu dans le conteneur de traitement. Le degré de décomposition peut être exprimé comme suit:

$$\frac{\text{Quantité Décomposée de } NH_3}{\text{Quantité Ajoutée de } NH_3} \times 100$$

Le taux de décomposition du gaz ammoniac est généralement maintenu entre 10 et 35%, selon l'acier traité et le taux d'échange de gaz.

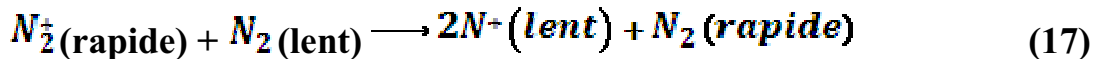
1 – 2 – 2 – 4 – Nitruration ionique

La nitruration et/ou la nitrocarburation ionique (souvent connues sous le nom nitruration et/ou la nitrocarburation assistées plasma) est un traitement thermochimique moderne qui est réalisé dans un mélange d'azote, d'hydrogène et, en option, d'un gaz carboné. Dans ce processus sous pression réduite, une différence de potentiel est appliquée entre les pièces et la paroi du four. Une décharge lumineuse avec un niveau d'ionisation (plasma) élevé est générée autour des pièces. Sur la zone de la surface qui est directement chargée par les ions, des nitrures riches en azote sont formés et se décomposent, libérant l'azote actif dans la surface. En raison de ce mécanisme, la protection est facilement réalisable en recouvrant les zones concernées avec un masque métallique. La nitruration ionique (plasma) permet la modification de la surface en fonction des propriétés souhaitées. Des couches et des courbes de dureté sur mesure peuvent être obtenues en adaptant le mélange de gaz : à partir d'une surface sans couche de combinaison avec de faibles teneurs en azote allant jusqu'à une couche de combinaison de 20 microns grâce à des teneurs en azote élevées et un ajout de gaz carboné (nitrocarburation ionique (plasma)). La vaste plage de températures applicables permet une multitude d'applications, au-delà des possibilités des processus au gaz ou au bain de sel.

Les avantages des processus de nitruration gazeuse peuvent être améliorés par la nitruration ionique (plasma). Particulièrement lorsqu'elle est appliquée aux aciers plus fortement alliés, la nitruration ionique (plasma) permet d'obtenir une dureté élevée de la surface favorisant une haute résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et au grippage. La résistance à la fatigue est augmentée principalement par le développement des contraintes compressives de surface. La nitruration ionique (plasma) est un choix intelligent lorsque les pièces doivent avoir des zones nitrurées et douces. La possibilité de produire une couche de diffusion sans couche de combinaison est souvent utilisée dans la nitruration ionique (plasma) avant un revêtement PVD ou CVD. Des couches et des courbes de dureté sur mesure peuvent être obtenues.

La nitruration ionique (plasma) est adaptée pour tous les matériaux ferreux, ainsi que les aciers frittés (grande porosité), les fers coulés et les aciers d'outillage fortement alliés, même avec des teneurs en chrome supérieures à 12 %. Les aciers inoxydables et les alliages à base de nickel peuvent être nitrurés par bombardement ionique et conserver presque toute leur résistance à la corrosion si des températures basses sont appliquées. Les applications spéciales sont la nitruration ionique (plasma) des alliages de titane et d'aluminium. Pour les charges lourdes sur des pièces de machine de grande taille, tel que les arbres et les broches, l'utilisation d'aciers spéciaux de nitruration avec alliage 'aluminium et chrome est très efficace, car la nitruration ionique (plasma) produit une dureté de surface de plus de 1000 HV.

Les collisions qu'ils subissent avec les éléments neutres peuvent donner lieu à des transferts du type :



Les ions et les éléments neutres rapides vont ainsi bombarder la cathode et la chauffer. Ce bombardement provoque une émission électronique secondaire ainsi que la pulvérisation de la surface.

Des études récentes ont permis de préciser les mécanismes de nitruration et, en particulier, ont montré que, dans le cas de plasma H₂-N₂, les espèces potentiellement réactives sont deux espèces neutres : l'azote fondamental vibrationnellement excité N₂, et l'azote atomique [16-19].

1 – 2 – – Nitrocarburation

La nitrocarburation ferritique est un autre type de durcissement de surface qui implique l'introduction de carbone et d'azote dans les aciers. Contrairement à la carbonitruration mais similaire au processus de nitruration, le carbone et l'azote sont ajoutés à la ferrite en dessous de la température A_{c1}. Les procédés de nitrocarburation ferritique peuvent être réalisés en milieux liquides et gazeux [20]. Le résultat bénéfique commun dans tous les procédés est à nouveau une très fine couche monophasique de carbonitride d'Epsilon (un composé ternaire hexagonal de fer, d'azote et de carbone) formée entre 450 et 590 °C [20].

La couche de composé de carbonitride d'Epsilon possède d'excellentes propriétés anti-usure et anti-éraflure et est produite avec une distorsion minimale. La couche peut être formée sur des aciers doux bon marché avec des microstructures ferrite-perlite, améliorant ainsi considérablement leur résistance à l'usure et à la fatigue. La figure 1.xx montre les profils de dureté de divers aciers soumis à un traitement de nitrocarburation ferritique gazeuse. La dureté très élevée et les faibles profondeurs de la couche produites par le procédé dans les aciers alliés sont évidentes, et même l'acier brut en profite considérablement. Une partie de la dureté accrue de la couche est due à une zone de diffusion sous la couche composée, en particulier dans les aciers les plus fortement alliés avec des éléments avantageant la formation de nitrure forts tels que les alliages de nitruration (1,00 à 1,30% Cr, 0,85 à 1,20% Al et 0,20 à 0,30% Mo). Dans cette zone de diffusion, des nitrures ou des zones de précipité similaires à ceux qui se forment à la suite de la nitruration se développent lorsque l'azote diffuse à l'intérieur de l'acier à partir de la couche de composé. En règle générale, la couche composée donne de bonnes propriétés tribologiques, mais une zone de diffusion importante est nécessaire pour une bonne résistance à la fatigue.

Somers et Mittemeijer [21] ont étudié la séquence complexe de couches formées par nitrocarburation du fer à 570 °C dans une atmosphère de 53,1% vol NH₃, 43,9 vol% H₂ et 3 vol% CO et ont trouvé qu'en partant de la surface les couches suivantes se forment :

- ❖ Un Carbonitride ε (Fe₂(N,C)_{1-x}),
- ❖ Une Cémentite (θ , ou Fe₃C) avec un degré élevé de porosité,
- ❖ Un Carbonitride ε avec une plus faible teneur en carbone,
- ❖ Et enfin un carbonitride γ' pauvre en carbone (Fe₄(N,C)_{1-x}) adjacent au fer du substrat.

Ces couches et les profils de concentration d'azote et de carbone produits par nitrocarburation 15 h sont montrés sur la figure 1.xx, et une structure en couches similaire produite par nitrocarburation 24 h est représentée sur la figure 1.xx.

Les travaux de Somers et Mittemeijer [21] montrent que la formation du composé commence par la nucléation de γ' et la formation de ε subséquente sur le γ' . La formation de la cémentite est causée par des pores produits par la recombinaison

d'atomes d'azote dissous et par une absorption préférentielle de carbone le long des canaux poreux. La cinétique de la formation de la couche de composé et d'autres mécanismes sur les structures de la couche de composé et de la zone de diffusion formées pendant la nitruration et la nitrocarburation sont également décrits par Somers [22].

1 – 2 – 4 – Microstructures des aciers nitrurés

1 – 2 – 4 – 1 – Diagramme d'équilibre Fer - Azote

La Figure 1.6 montre le diagramme d'équilibre « Fer – Azote » avec les domaines d'existence des différentes phases en fonction de la température et la concentration en azote.

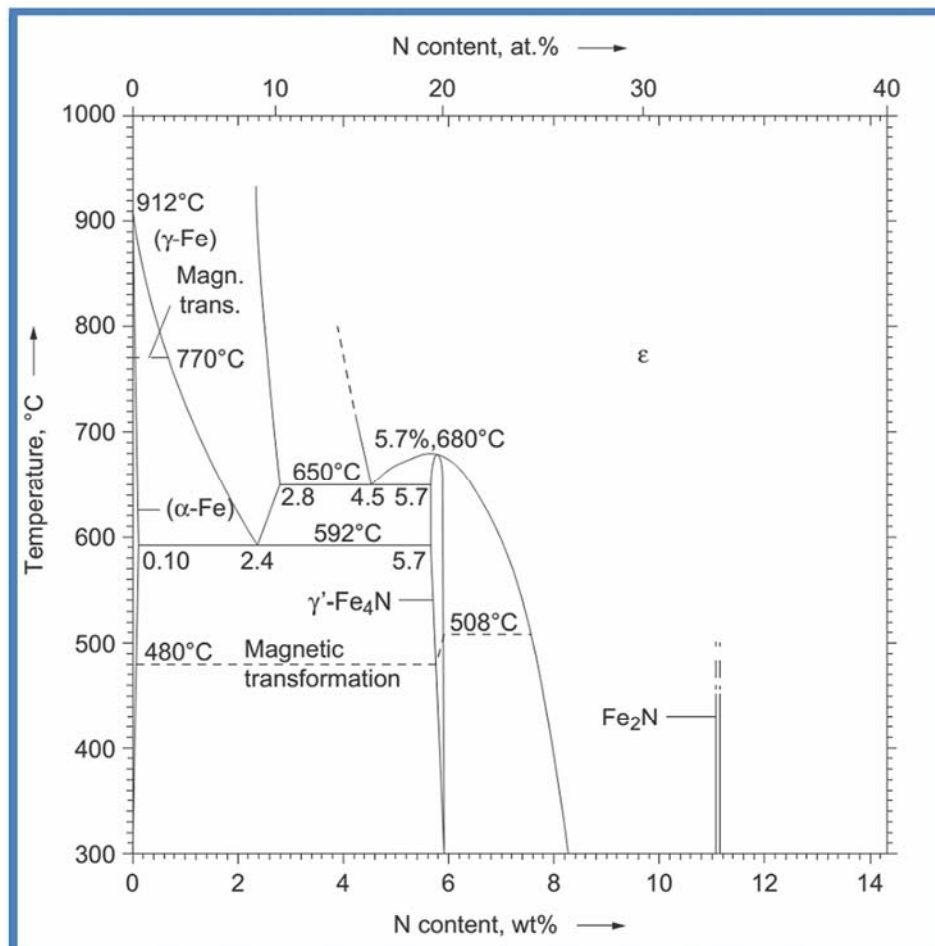


Figure 1.6 : Diagramme d'équilibre Fer – Azote. [23].

Pour plus de détail, et selon le diagramme Fe-N (Figure 1.6), nous pouvons dire que la combinaison entre le fer et l'azote conduit à la formation des phases et des constituants suivants :

- ❖ D'une solution solide d'azote dans le fer à très faible solubilité en azote ;
- ❖ Du nitrure de structure cubique à faces centrées (CFC) dans laquelle un atome d'azote occupe le site octaédrique situé au centre de la maille (Figure 1.7). Il y a donc 4 atomes de Fer et 1 atome d'Azote par maille élémentaire. Ce nitrure est stable dans un domaine de composition qui, à 590 °C, s'étend de 19 à 20,2 atomes % d'azote soit 5,5 à 5,75 % en masse. Sa dureté est de l'ordre de 800 HV

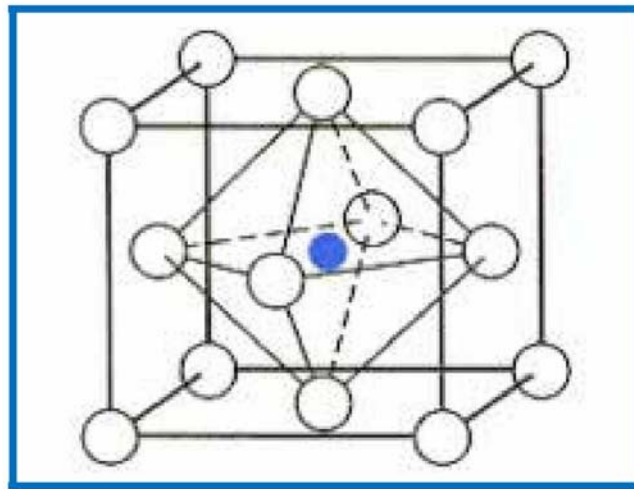


Figure 1.7 : Structure cristalline du nitrure Fe_4N (Phase γ'). [24].

- ❖ Du nitrure de structure hexagonale compacte (HC) dont les sites octaédriques sont occupés par des quantités d'atomes d'azote variables selon la composition du nitrure (Figure 1.8). Ce nitrure est une solution solide étendue d'azote dans le fer. Sa formule est du type Fe_{2-3}N (nitrure ϵ). Ce nitrure est stable à partir de 24 atomes % à 570 °C soit 7,35 % en masse. La limite d'existence du nitrure ϵ correspond à l'apparition du nitrure Fe_2N orthorhombique. Par ailleurs, il se révèle thermiquement instable lorsque sa teneur en azote dépasse 10 % en masse [25].

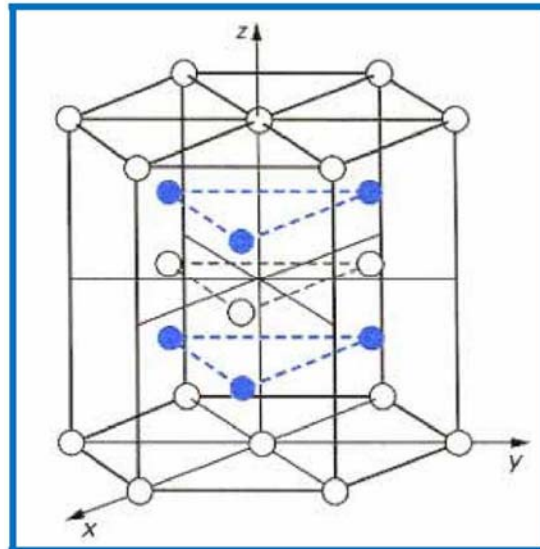


Figure 1.8 : Structure cristalline du nitruire $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ (Phase ϵ). [24].

La figure 1.9 illustre la relation entre la courbe concentration pénétration de l'azote et le diagramme d'équilibre Fe-N.

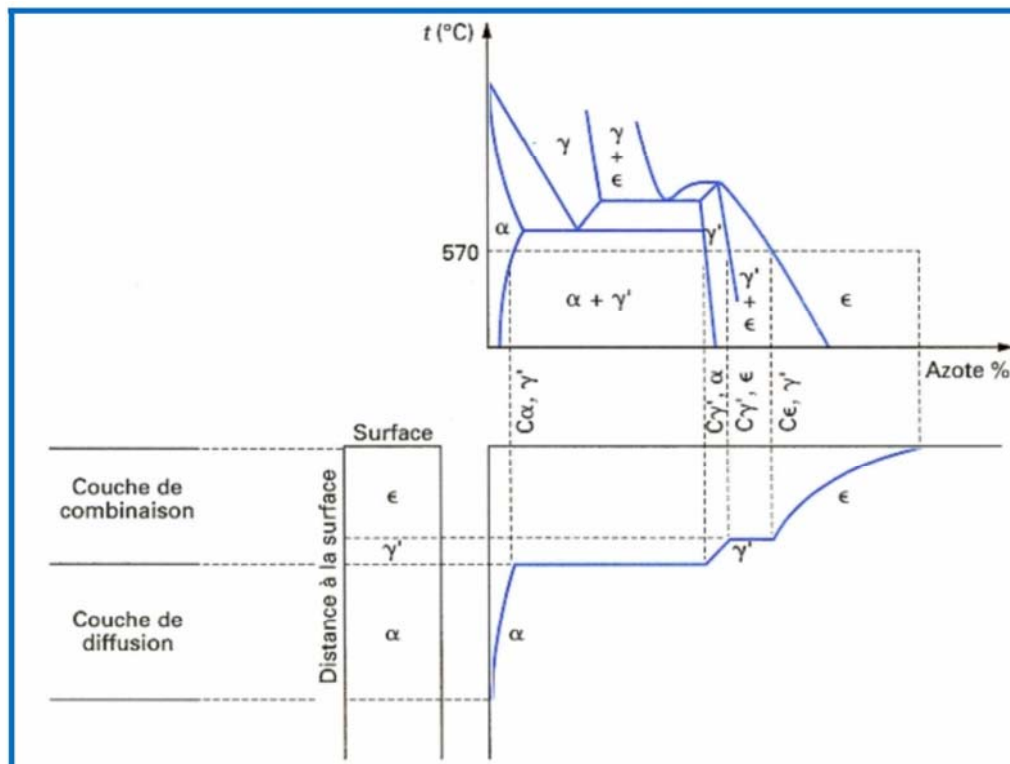


Figure 1.9 : Relation entre le diagramme d'équilibre Fe-N et la courbe concentration-pénétration à 570 °C. [25].

1 – 2 – 4 – 2 – Microstructures après nitruration

Le processus de nitruration implique généralement l'introduction d'azote dans la zone adjacente à la surface d'un composant, habituellement à une température comprise entre 500 et 580 °C. En fonction du «pouvoir» de nitruration de l'atmosphère de nitruration entourant le composant, il se dégage une zone nitrurée qui, notamment dans le cas des alliages ferritiques à base de fer ou des aciers ferritiques nitrurés à des températures inférieures à 590 °C, peut être subdivisée dans (Figure 1.10) :

- ❖ Une couche de combinaison composée de nitrures de fer en extrême surface dont l'épaisseur peut varier de 0 à 30 µm. Cette couche est composée en grande partie de nitrures de fer, comme γ' -Fe₄N_{1-x} and ϵ -Fe₂N_{1-z} (Voir le diagramme de phase « Fer – Azote » dans la Figure 1.6, et voir le Tableau 1.2).
- ❖ Une couche de diffusion dont l'épaisseur typique est de quelques dixièmes de millimètre, mais qui peut atteindre exceptionnellement des valeurs légèrement supérieures au millimètre, dans laquelle l'azote est en solution interstitielle ou combiné sous forme de nitrures qui peuvent conduire, selon les éléments d'alliage présents dans l'acier, à des durcissements importants.

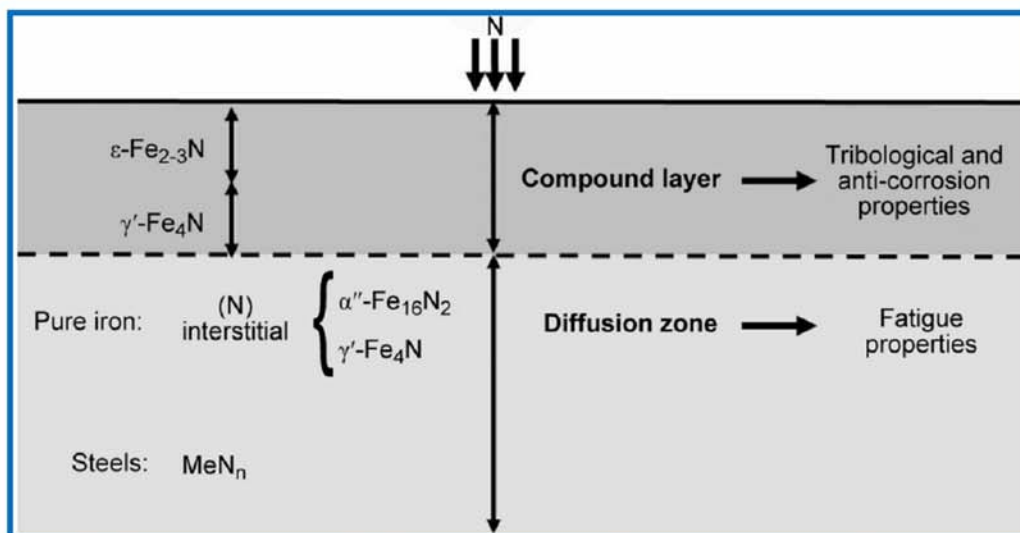


Figure 1.10 : Coupe transversale schématisée d'une région nitrurée d'un échantillon / composant ferritique à base de fer montrant la couche de composé et la zone de diffusion avec leurs constituants possibles [26].

a) – Couche de combinaison ou couche blanche

La couche de combinaison doit son nom au fait que l'azote est sous forme de nitrure, donc combiné. Dans sa version la plus complète, elle est constituée des nitrures ϵ et γ' . On l'appelle aussi couche blanche, car c'est avec cet aspect qu'elle apparaît lorsqu'on l'observe à la microscopie optique dans les conditions les plus courantes après attaque au Nital, (Figure 1.10).

Selon les conditions de nitruration et le matériau de base utilisé, on pourra obtenir :

- ❖ Une absence totale de couche blanche pour les faibles apports d'azote ;
- ❖ Une couche monophasée γ' (si la concentration en azote est maintenue à un niveau suffisamment faible) ou quasi monophasée ϵ (forte concentration en azote à 570 °C) ; on conçoit la difficulté d'obtenir de telles couches si le potentiel de nitruration est mal contrôlé ;
- ❖ Un mélange des phases ϵ et γ' dans des proportions qui varient selon les conditions opératoires.

Au cours du refroidissement, ces couches pourront être le siège de transformations partielles associées à l'évolution, avec la température, des limites de solubilité de l'azote dans les phases formées.

On observe parfois dans les couches ϵ des porosités dont la présence s'explique, d'après plusieurs chercheurs [25, 27], de la façon suivante : les pressions partielles d'azote moléculaire qui conduisent à la formation de nitrures à partir des milieux réactionnels habituels sont très élevées (plusieurs milliers de MPa). L'équivalent de ces pressions partielles est maintenu en cours de traitement à la surface du matériau. Toutefois, à l'intérieur des couches, ce n'est pas le cas, et il y a donc tendance à un retour à l'équilibre thermodynamique avec décomposition partielle des nitrures et production d'azote moléculaire. D'autres hypothèses ont été avancées pour expliquer la présence de ces porosités, parmi lesquelles :

- ❖ La déficience d'alimentation en fer lorsque la teneur en azote dans la couche de combinaison est trop élevée ; la cinétique de formation de la molécule est plus rapide que la croissance de concentration dans la solution solide ;

- ❖ L'attaque corrosive du fer par les agents présents dans le milieu nitrurant, phénomène reconnu dans les milieux liquides (bains de sels).

b) – Couche de diffusion

Dans le fer pur (ou l'acier non allié), l'azote qui diffuse en solution solide d'insertion conduit à un très faible durcissement selon l'enrichissement en azote. La solution solide est conservée si le métal est refroidi rapidement à partir de la température de nitruration. Si le refroidissement est lent ou si le métal est soumis à un revenu après trempe, des nitrures précipitent, conduisant, dans ce cas, à une seconde possibilité de durcissement par précipitation. En l'absence d'éléments d'alliage, ce durcissement n'excède pas 500 HV sur une profondeur très faible (Figure 1.11).

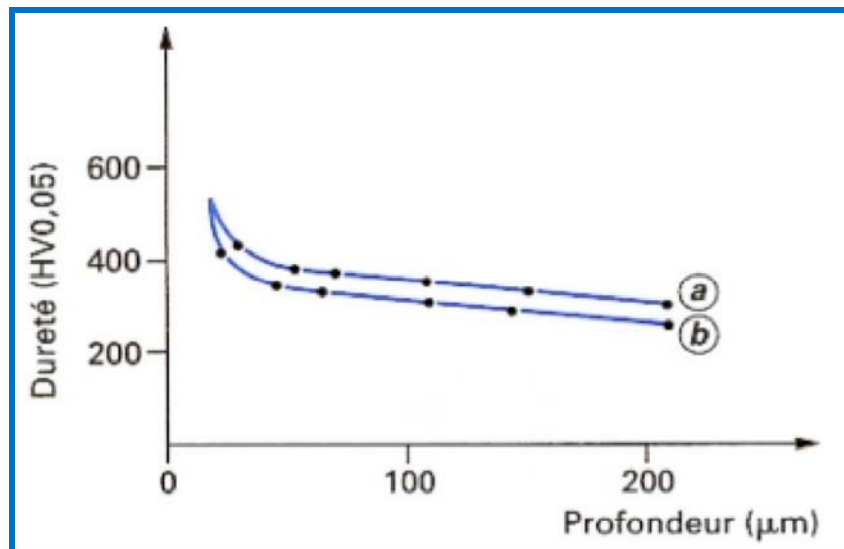


Figure 1.11 : Profils de dureté obtenus avec le fer nitruré par bombardement ionique à 570 °C ((a) : nitruration suivie de trempe ; (b) : nitruration suivie de trempe et de revenu de 4h à 300°C) [28].

Si le métal contient des éléments d'alliage et si ceux-ci présentent une affinité de combinaison avec l'azote, il se forme des précipités de nitrures finement dispersés dans la zone de diffusion.

Ces précipitations conduisent à un durcissement important avec apparition de contraintes de compression élevées (Figure 1.12). Les niveaux de dureté obtenus sont généralement compris, suivant les compositions chimiques et, dans une moindre mesure, selon les procédés mis en œuvre, entre 400 et 1 300 HV. La figure 1.12a donne

des exemples de gradients de dureté obtenus après nitruration d'aciers à différentes teneurs en chrome.

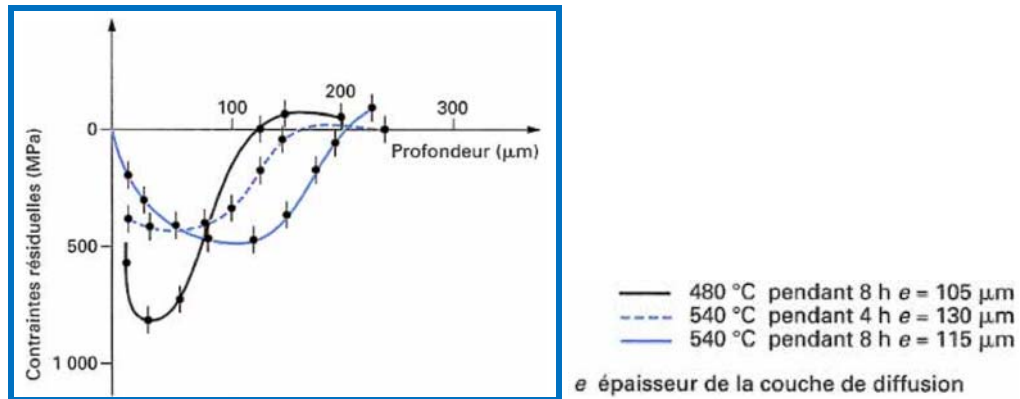


Figure 1.12 : Exemples de gradients de contraintes résiduelles pour différents traitements de nitruration de l'acier X 100 CrMoV 5 [29].

Le tableau 1.2 rassemble les structures cristallines et les gammes de composition des phases dans le système Fe-N-C.

Tableau 1.2 : Structures cristallines et gammes de composition des phases Fe-N-C

Phase	Structure cristalline	Teneur en azote, atm. %	Teneur en carbone, atm. %	Références de paramètres de la maille
$\alpha\text{-Fe[N,C]}$	Cubique centré Fe N et C désordonnés dans les interstices octaédriques	<0.4	<0.1	[30-33]
$\gamma\text{-Fe[N,C]}$	Cubique à faces centrés Fe N et C désordonnés dans les interstices octaédriques	<10.3	<9.1	[30-33]
$\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$	Tétragonal centré Fe sous-réseau N ordonné dans les interstices octaédriques	~12.5 (structural N vacancies can occur) [34]	...	[35]
$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}_{1-x}$	Cubique à faces centrés Fe sous-réseau N ordonnés dans les interstices octaédriques	19.4–20	<0.7	[36]
$\epsilon\text{-Fe}_3(\text{N,C})_{1+y}$	Sous-réseau hexagonal fermé de Fe, N et C plus ou moins ordonnés en interstices octaédriques	15–33	<8	[37] (uniquement pour $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1+y}$)
$\Theta\text{-Fe}_3\text{C}$	Sous-réseau orthorhombique de Fe, C dans les prismes trigonaux bicapés	~0	25	[38]

1 – 2 – 4 – 3 – Evolution microstructural de la couche de composé pendant la nitruration

Une présentation schématique du développement de la couche de composé lors de la nitruration de α -Fe est fournie sur la figure 1.13 [39-41]; des micrographies de la couche de composé à deux phases sont montrées sur la figure 1.14 pour les cas de porosité moindre (figure 1.14 a, température plus basse, temps plus court) et plus (figure 1.14 b, température plus élevée, temps plus long). Au début du processus de nitruration, l'azote est dissous dans la matrice de ferrite. Au moment où la solubilité de l'azote dans la ferrite (en surface) est égale et devient supérieure à celle compatible avec l'équilibre α/γ' , le nitru de fer γ' doit se former thermodynamiquement. Cela n'a pas besoin de se produire au début de la nitruration; un temps d'incubation apparent pour la formation de nitru se produit [42, 43]. Au bout d'un certain temps, la concentration d'azote dans le solide en surface est montée à un niveau permettant le développement de nitru de fer sous l'effet de la compétition de:

- Apport d'azote à la surface à partir du gaz par dissociation
- Élimination de l'azote dissous de la surface par diffusion à l'intérieur de l'échantillon / du composant
- Élimination de l'azote adsorbé à la surface par recombinaison et désorption de la surface.

Les particules de nitru γ' nucléées en surface ne forment pas initialement une couche fermée (Fig. 13a). Ils se développent en grande partie via l'apport d'azote à partir de la ferrite qui les entoure, plutôt que par diffusion d'azote à travers les particules, car la diffusion de l'azote à travers la ferrite est beaucoup plus rapide que celle à travers le nitru. Pourtant, après un certain temps, la croissance latérale des particules de nitru à la surface conduit à une couche fermée. En fonction du potentiel de nitruration appliqué, avant qu'une couche fermée ne se soit formée, le nitru de fer peut avoir nucléé au-dessus des particules γ' . Après la fermeture de la couche de surface de nitru, une croissance supplémentaire de la couche de composé ε/γ' nécessite une diffusion d'azote à travers la couche de haut en bas.

- ❖ Nucléation du nitrure γ' en surface suivie de sa croissance par l'apport d'azote via les noyaux γ' formés, mais en particulier aussi par l'apport d'azote via la ferrite qui les entoure, comme possibilité de contournement efficace utilisant la diffusion beaucoup plus rapide de l'azote à travers ferrite que par le nitrure.
- ❖ (b) En même temps, la phase ε peut se développer au-dessus des particules γ' avant que celles-ci n'aient produit, par croissance latérale, une couche fermée.
- ❖ (c) En conséquence, une double couche ε / γ' s'est formée et une croissance supplémentaire ne peut être établie que par le transport d'azote à travers les deux sous-couches.
- ❖ (d) La décomposition du nitrure de fer (en particulier ε) sous la surface de la couche de composé se produit pendant des étapes prolongées de nitruration, conduisant au développement de pores remplis de gaz N_2 aux joints de grains et même à l'intérieur des grains.
- ❖ (e) La coalescence des pores aux joints de grains (généralement orientés plus ou moins perpendiculairement à la surface) conduit à des canaux aux joints de grains en contact avec l'atmosphère de nitruration externe.

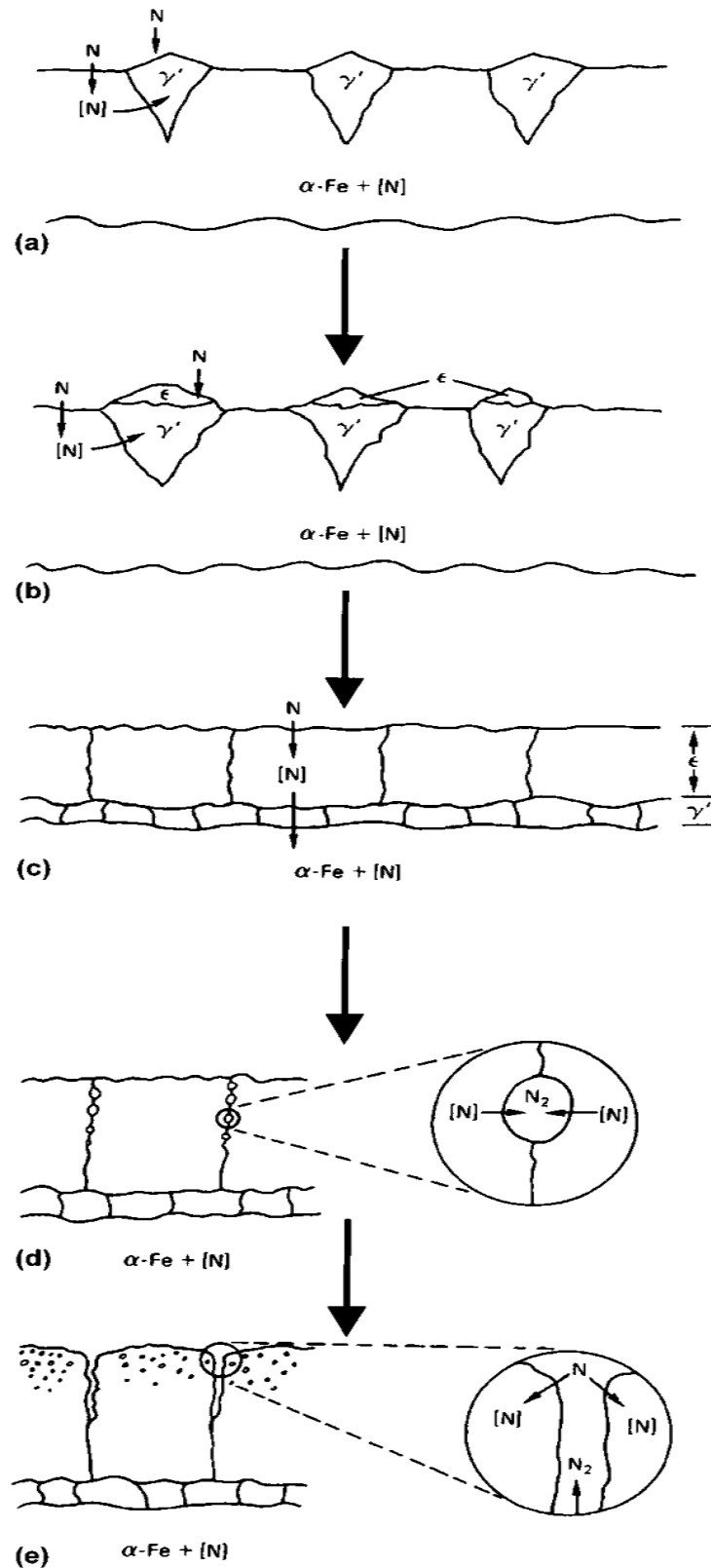


Figure 1.13 : Illustration schématique des étapes microstructurales progressives de la formation et de l'évolution de la couche de composé lors de la nitruration du Fer α [39, 41, 44].

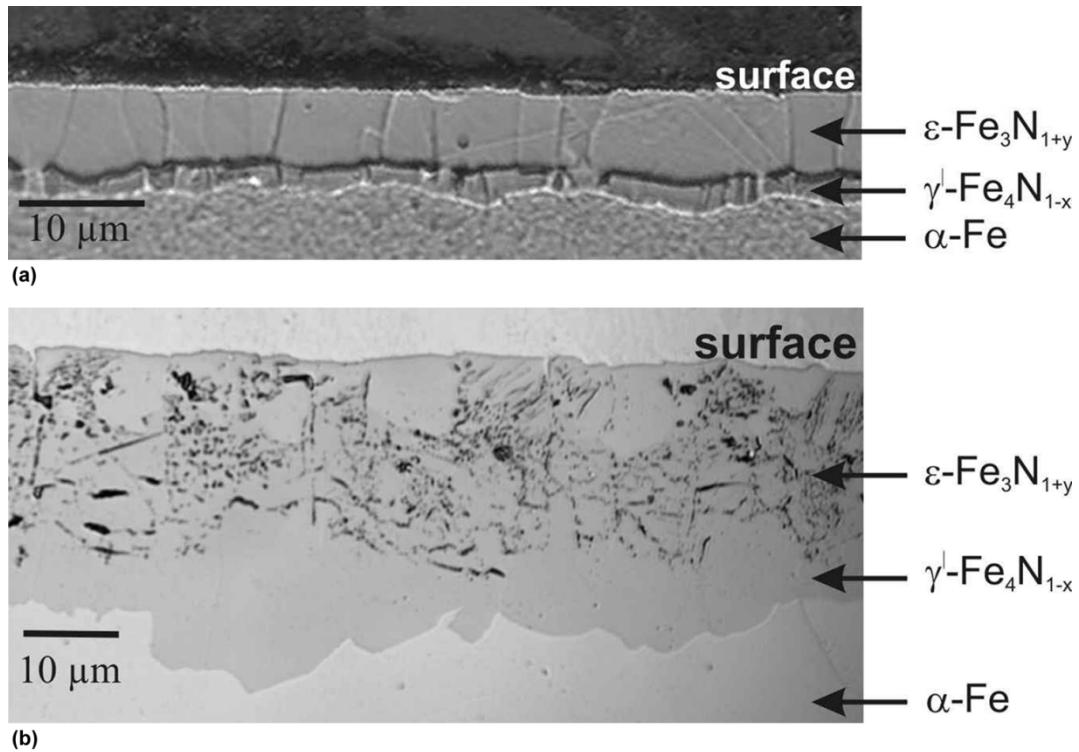


Figure 1.14 : Coupes transversales de Fer α pur nitruré (micrographies optiques, après attaque dans 1,0% vol Nital contenant 0,1% vol HCl). (a) Nitruré à 550 C pendant 5 h à $r_N = 2,37 \text{ atm}^{1/2}$. (b) Nitruré à 560 C (pendant 20 h à $r_N = 2,37 \text{ atm}^{1/2}$ [41].

Les taches et rayures sombres observées dans la sous-couche ϵ pour l'échantillon correspondant à (b) sont dues à une porosité se développant lors de la nitruration dans le nitru de fer sous la surface, en raison de sa métastabilité. Des pores inter et intragranulaires peuvent se former. [41]

1 – 2 – 5 – Matériaux employés pour la nitruration

Le principe du durcissement par nitruration permet de penser que tous les matériaux pouvant former des nitrures ou des carbonitrures sont susceptibles d'être nitrurés. Toutefois, même si quelques applications intéressantes ont été décrites pour le titane et ses alliages ou plus rarement pour l'aluminium, les nitrurations s'appliquent, dans la pratique industrielle, presque exclusivement aux aciers et aux fontes.

Les traitements de nitruration des aciers ont pour objet la création d'une couche durcie par introduction d'azote en phase ferritique, à des températures comprises entre 400 et 575 °C et sans nécessité d'effectuer une trempe finale.

L'azote peut durcir l'acier :

- ❖ Par effet de solution solide interstitielle. Il forme alors ce que l'on appelle une couche de diffusion dans laquelle, en présence d'éléments d'alliage convenables (Al, Cr, Mo, V,...), il est susceptible de précipiter finement sous forme de nitrures, voire de carbonitrures, précipitation qui apporte alors un durcissement complémentaire ;
- ❖ En s'alliant avec le fer, il peut former, à l'extrême peau, une couche de combinaison constituée de nitrures Fe_4N (γ') et/ou Fe_{2-3}N (ϵ). Cette couche mince ($< 30 \mu\text{m}$), qui peut être monophasée ou biphasée, possède une dureté élevée ; elle est suivie en profondeur d'une couche de diffusion.

Le domaine de température dans lequel est généralement exécutée la nitruration conduit souvent à réaliser ce traitement sur des aciers préalablement trempés et revenus, dans la mesure où celui-ci est exécuté à une température supérieure à la température de nitruration (dans certains cas, le traitement de nitruration peut aussi assurer le revenu).

On pourra donc nitrurer des aciers non alliés, mais les nuances les plus adaptées à la nitruration seront alliées avec des additions d'aluminium, de chrome, de molybdène, de vanadium (éléments qui ont une grande affinité pour l'azote). Ceux de ces éléments qui augmentent la trempabilité permettront, par ailleurs, d'améliorer les performances du métal en sous-couche par l'intermédiaire d'un traitement préalable, et ce d'autant plus qu'ils seront susceptibles d'engendrer un durcissement secondaire.

Ces aciers ne sont pas définis par une norme spécifique, mais on peut mettre en œuvre ainsi toutes les nuances qui peuvent satisfaire les deux points suscités.

Les tableaux 1.3 et 1.4 permettent d'avoir une idée sur les caractéristiques des couches nitrurées de différentes familles d'aciers et sur les aciers pouvant être nitrurés et d'apprécier [45].

Tableaux 1.3 : Aciers pouvant être nitrurés

Aciers de la norme NF EN 10083 pouvant être nitrurés						
Type d'acier	Couche de combinaison				Couche de diffusion	
	Configuration γ'		Configuration ε			
	Épaisseur (μm)	Dureté HV	Épaisseur (μm))	Dureté HV	Épaisseur (μm)	Dureté HV
Acier non allié.....	8 à 10	500 à 750	20 à 25	950 à 1 100	0,3 à 0,5	350
Acier au Mn.....	8 à 10	500 à 750	20 à 25	950 à 1 100	0,3 à 0,5	350
Acier au Cr	4 à 8	900 à 1 100	15 à 20	950à 1 100	0,3 à 0,5	600 à 750
Acier au Cr-Mo.....	4 à 8	950	15 à 20	950 à 1 100	0,3 à 0,5	600 à 800
Acier au Ni-Cr-Mo.....	≈ 5	5 à 15			≈ 0,3	600 à 900

Tableaux 1.4 : Caractéristiques des couches nitrurées de différentes familles d'aciers

		Familles d'aciers	Exemple de nuance d'acier (2)	Caractéristiques de la couche de combinaison		Caractéristiques de la couche de diffusion (3)	
				HV 0,1	e max (μm)	HV (4)	e (mm) (5)
Interaction acier azote	Faible	Aciers au carbone (6)	2 C 22 (XC 18)	$\varepsilon = 850$ à 1 100	30	300 à 400	0,05 à 0,3
			2 C 30 (XC 32)	$\gamma' = 500$ à 750	15		
	Moyenne	Aciers alliés (7)	20 M 5*...	$\varepsilon = 950$ à 1 100	20	400 à 600	0,1 à 0,5
			16 MC 5	$\gamma' = 900$ à 1 100	10	450 à 650	0,1 à 0,5
			38 Cr 2, 34 Cr 4...	$\varepsilon = 950$ à 1 100	20	500 à 750	0,1 à 0,5
			34 CrMo 4, 30 CrNiMo 8...	$\gamma' = 900$ à 1 100	10	500 à 800	0,1 à 0,5
			D1, D2...	$\varepsilon = 950$	20	600 à 800	0,1 à 0,5
				$\gamma' = 900$ à 1 100	10		
	Forte	Aciers alliés	30 CD 12*...	$\varepsilon = 950$ à 1 100	20	800 à 1 200	0,2 à 0,5
			40 CAD 6-12*...	$\gamma' = 950$	10	900 à 1 400	0,2 à 0,5
		Aciers à outils (8)	X 38 CrMoV 5...	ε, γ'	20 5	800 à 1 200	0,015 à 0,30
			X 100 CrMoV 5...	ε, γ'	20 5	900 à 1 400	0,015 à 0,15
			X 160 CrMoV 12...	ε, γ'	≤ 1	950 à 1 400	0,015 à 0,15
			HS 6.5.2...	ε, γ'	≤ 1	1 000 à 1 400	0,015 à 0,075
		Aciers inoxydables	X 30 Cr 13... (9)	—	—	700 à 1 200	0,015 à 0,15
			X 5 CrNi 18-10... (9)	—	—	700 à 1 200	0,015 à 0,15
			X 5 CrNiCuNb 16-4 (9)	—	—	700 à 1 200	0,015 à 0,15

(1) Ces caractéristiques sont données à titre indicatif et peuvent varier suivant le procédé et les paramètres de nitruration.
(2) Les nuances entre parenthèses sont les nuances de l'ancienne norme NF A 35-552 ayant une équivalence approchée avec les nuances de la norme NF EN 10083-1. Les nuances repérées par * sont les nuances de l'ancienne norme NF A 35-552 non retenues dans la norme NF EN 10083-1.
(3) Dureté donnée à titre indicatif. La mesure de dureté devra faire l'objet d'accords particuliers.
(4) Valeurs mesurées à l'aide de charges supérieures à 0,98 N.
(5) Épaisseur de la couche de diffusion couramment réalisée.
(6) NF EN 10083-1.
(7) NF EN 10083-1 et A 33-111 (nuances D1, D2).
(8) NF A 35-590.
(9) NF EN 10088-1.

1 – 3 – Aperçu sur le traitement des déchets organiques en Algérie

La gestion des déchets municipaux en Algérie est devenue une action prioritaire du ministère chargé de l'environnement ces dernières décennies. Pour cela, un ensemble de textes et d'organismes ont été adoptés et des moyens humains et techniques ont été engagés pour améliorer ce service.

En même temps la production de déchets n'a cessé d'augmenter suite à l'augmentation de la population et à la croissance économique. Ces quantités pourraient dépasser les 30 Millions de tonnes en 2025 si aucune politique de prévention n'est mise en œuvre et les mêmes tendances macroéconomiques se prolongent dans les années qui viennent.

L'adoption de l'enfouissement technique comme mode d'élimination de ces déchets a engendré des coûts supplémentaires aux collectivités. Le financement de ce service par une taxe forfaitaire reste inapplicable. La qualité de service rendu est un facteur très important pour inciter les ménages à participer financièrement pour couvrir les coûts de la collecte et de traitement de leurs déchets. Adopter un mécanisme de consigne peut être un dispositif qui permet la réduction à la source des déchets d'emballage. Une réorganisation des circuits de collecte influencera sur la baisse des coûts notamment celle liée à la distance de collecte.

La gestion des déchets consiste en toute opération relative à la collecte, au tri, au transport, au stockage, à la valorisation et à l'élimination des déchets, y compris le contrôle de ces opérations. À partir de cette définition, plusieurs opérations se distinguent dans le mode de gestion des déchets existant en Algérie :

- ❖ La collecte des déchets est l'opération de ramassage et/ou de regroupement des déchets en vue de les transférer vers un lieu de traitement.
- ❖ Le tri des déchets est la séparation des déchets selon leur nature en vue de leur traitement, par exemple le papier, les plastiques, les métaux,...
- ❖ La valorisation des déchets est la réutilisation, le recyclage ou le compostage des déchets. Le recyclage consiste à valoriser des produits usés ou des déchets. Le compostage est un processus biologique dans lequel les déchets organiques sont

transformés par les microorganismes du sol en un produit stable et hygiénique appelé compost.

- ❖ L'élimination des déchets comprend les opérations de traitement thermique, physico-chimique et biologique, de mise en décharge, d'enfouissement, d'immersion et de stockage des déchets, ainsi que toutes les autres opérations ne débouchant pas sur une possibilité de valorisation ou autre utilisation du déchet.
Immersion des déchets : tout rejet de déchets dans le milieu aquatique.
Enfouissement des déchets : tout stockage des déchets en sous-sol.
L'incinération est un processus d'oxydation de la partie combustible du déchet dans une unité adaptée aux caractéristiques variables des déchets. Ce processus permet une forte réduction de volume des déchets à éliminer (déchets concernés : hydrocarbures, huiles, peintures, déchets d'usinage...). Les déchets issus de l'incinération (cendres, mâchefer) sont ensuite éliminés en centre d'enfouissement technique.
- ❖ L'enfouissement technique : Les déchets spéciaux ultimes sont ceux qui ne sont plus susceptibles d'être traités dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par l'extraction de la part valorisable ou par réduction de leur caractère dangereux et polluant. Les déchets admis en centre d'enfouissement technique (CET) sont des déchets essentiellement solides, minéraux avec un potentiel polluant constitué de métaux lourds peu mobilisables. Ils sont très peu réactifs, très peu évolutifs, et très peu solubles.

Pour avoir une idée sur la nature des déchets produite dans le ménage en Algérie, nous avons cherché des données dans la littérature. La recherche bibliographique nous a permis de dire que les meilleures enquêtes réalisées à Oran et à Alger datent depuis (ANPE-1992 et 1995 [46, 47]). Selon ces études, les matières organiques, représentent plus des 2/3 de la masse totale des déchets.

Le Tableau 1.4 donne une idée sur la composition des déchets dans les villes d'Alger et d'Oran.

La Figure 1.15 fournit des données sur la composition des déchets solides produits en Algérie [48]. Les principaux composants sont les résidus alimentaires (organiques) avec

un taux moyen de 72 %, plastique 10 %, papier/carton 9,3 %, verre 1,36 %, métaux 3,2% et le chiffon et autres 4,14% (AND, 2007).

Tableau 1.4 : Composition des déchets dans les villes d'Alger et d'Oran

	Alger(1995) [46] %	Oran (ANPE) 1992 [47] %	Moyenne %
Matières organiques	66,6	69	68
Papiers cartons	11,5	16	14
Matières plastiques	7,3	2,5	5
Métaux	1,2	2,5	2
Autres	13,4	10	12

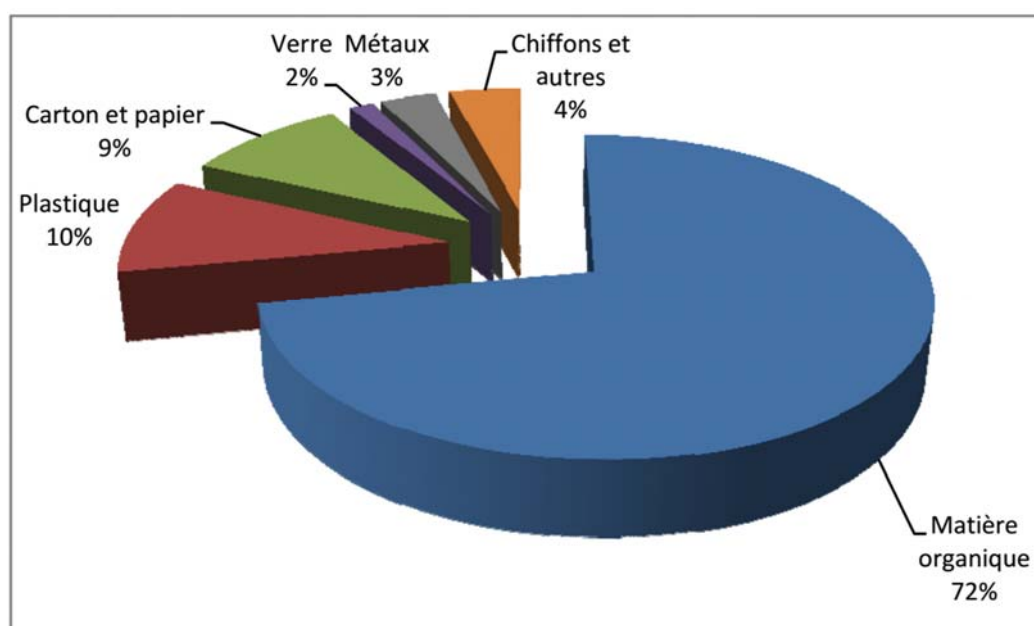


Figure 1.15 : Composition des déchets ménagers en Algérie [48].

Les déchets organiques solides urbains résultent de la consommation des ménages, des établissements publics (écoles, hôpitaux,...), locaux commerciaux et des entreprises. Les quantités de déchets organiques produites varient d'une ville à l'autre dans les pays en voie de développement, en fonction de plusieurs facteurs, dont le plus essentiel reste la croissance démographique.

À titre d'exemple, durant l'année 2007, l'entreprise **Net-Com** a procédé à la collecte de 763382 tonnes de déchets (ordures ménagères et assimilées) au niveau des 28 communes de la wilaya d'Alger pour lesquelles il assure la prestation.

Il est à souligner que les villes du littoral algérien, plus dense en population génèrent des quantités de déchets nettement supérieures à celles des Hauts Plateaux et du Grand Sud.

La Figure 1.17 donne une idée sur la production des déchets organiques en Algérie en fonction de la densité de la population [49].

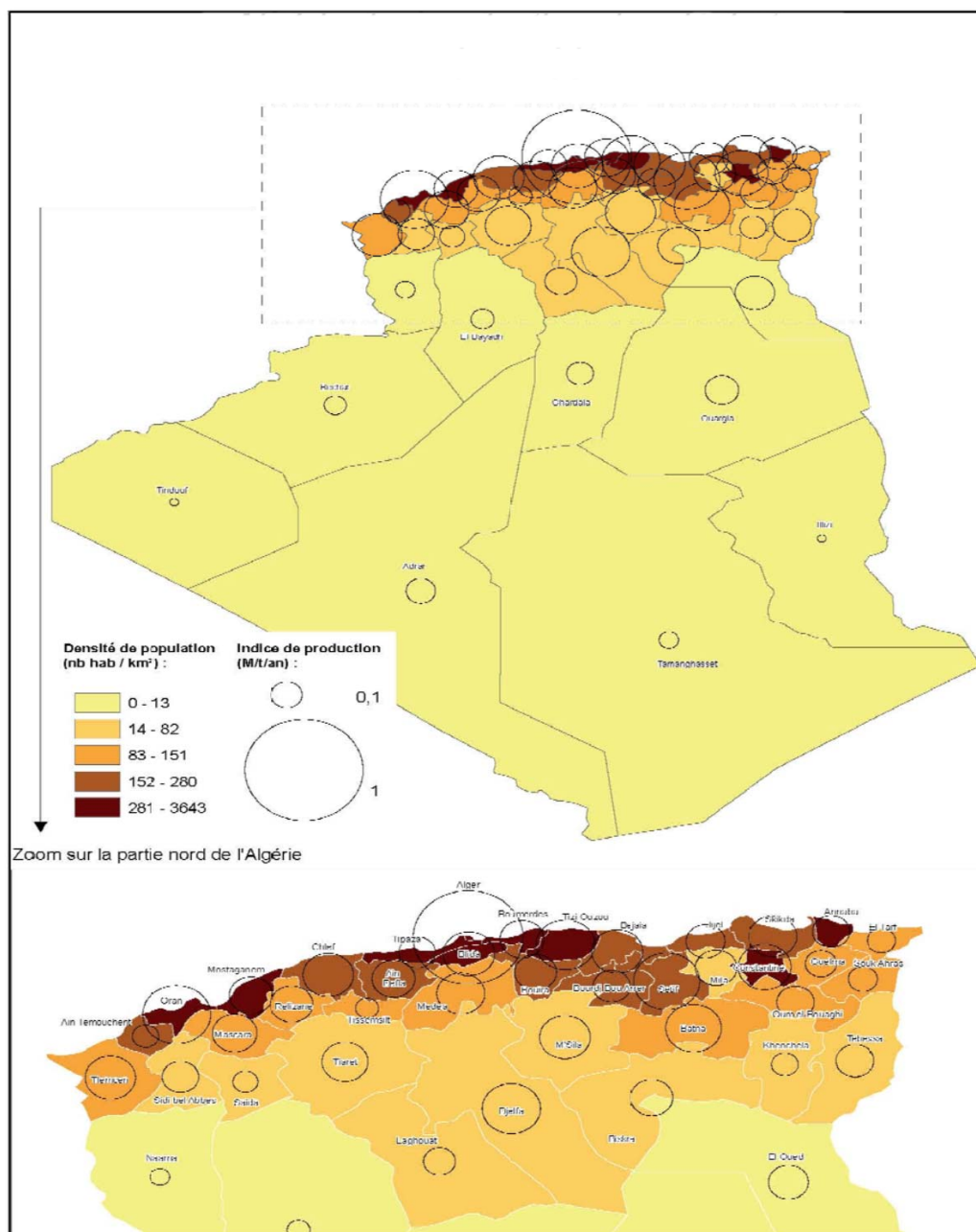


Figure 1.16 : Production des déchets organiques en Algérie en fonction de la densité de la population [49].

1 – 4 – Etat de l’art sur l’utilisation des déchets organiques dans les industries liées à la métallurgie

En dehors de la fabrication du carbone destiné comme source d’énergie (chaleur, électricité) dans certains pays africains [xx], les travaux liés à l’utilisation des déchets organiques dans le domaine de métallurgie, en particulier les traitements de surface restent très limités.

A titre d’exemple, le recyclage et la valorisation des déchets organiques à Kinshasa (R.D Congo) ont contribué à la baisse de la consommation du charbon de bois et ont contribué à la lutte contre la déforestation, qui est une des causes directes du réchauffement climatique [50]. La Figure 1.18 illustre sur les étapes suivies pour l’obtention de briquettes de charbon à partir des déchets organiques dans un projet pilote dans la République du Congo.



Figure 1.17 : Etapes suivies depuis la collecte jusqu’à la production des briquettes de charbon à partir des déchets organiques à Kinshasa (R.D Congo) [50].

Dans ce paragraphe, nous allons présenter quelques travaux de recyclage et récupération des déchets organiques en vue d’utilisation dans la métallurgie :

Dans une étude faite par Paul Anonda Ihom et Aniekan Offiong [51-52] sur la cémentation d’un acier doux (0,13% de C), par le charbon de bois comme source de carbone et les os de vaches comme activateur, il a été montré que les meilleurs résultats de cémentation sont obtenus avec 60% en poids de charbon de bois et 40% en poids d'os

de vache. La profondeur de la couche cémentée est d'environ 2,32 mm avec une dureté de l'ordre de l'ordre de 550 HV.

Dans une autre étude, Aondona et al. [53] ont essayé d'améliorer la dureté d'un acier doux (environ 0,25 % C) par des traitements de cémentation en utilisant quelques déchets organiques (la canne à sucre, les balles de riz, la coquille d'œuf, la coquille de melon, les excréments de fleurs, les plastiques, le polyéthylène) comme source de carbone. Après l'exploration de plusieurs mélanges dans un traitement de cémentation à 920 °C pendant 5 heures, des couches cémentées ayant une profondeur entre 0,65 et 0,75 mm en améliorant la dureté du substrat d'une dureté de 30 HRC à des duretés allant de 44 à 56 HRC.

De leur côté, Mansuri et al. [54] ont utilisé les CD incinérés comme source de carbone en vue de remplacer partiellement le charbon et le coke pendant la fabrication de l'acier. Les résultats obtenus ont montré une prise de carbone très rapide atteignant 4,12% C en 2 minutes avec une absence des oxydes et d'autres impuretés de cendres dans l'interface.

Dans un autre travail, Aramide et al. [55] ont réussi à augmenter la dureté d'un acier doux (0,19 % C) jusqu'à 67,5 HRC en utilisant les os comme ciment avec un maintien de 15 à 30 minutes à des températures variant de 850 à 950 °C.

Les déchets des sacs en plastiques ont été utilisés comme source de carbone pour la cémentation des aciers par Songyan et al. [56], selon un procédé qui permet la gazéification pyrolytique et la décomposition de ces déchets plastiques en petits produits gazeux d'hydrocarbures utilisables comme agents carburants pour les aciers. Les résultats obtenus ont montré qu'un court traitement d'environ 30 minutes à 1200 °C permet d'atteindre à la surface d'un acier, contenant initialement 0,39 % C, une teneur en carbone de l'ordre de 0,72 % et 0,50 % à une profondeur de 0,75 mm.

Farshid Pahlevani et al. [57] ont utilisé des déchets solides des automobiles après broyage comme ciment pour la modification des surfaces des aciers avec des traitements à 1200 °C pour des durées de 30 et 60 minutes. Selon les auteurs, la résistance à la compression et la résistance à l'usure des surfaces traitées ont été remarquablement améliorées. Les raisons des améliorations enregistrées, toujours selon les auteurs, sont dues à la formation de carbures, nitrures et siliciures en surface de l'acier traité.

1 – 5 – Objectifs visés dans ce travail

Des travaux de valorisation des déchets organiques ont été effectués au Laboratoire de Génie des Procédés « LGP » pour utiliser ces déchets comme source de carbone dans les traitements de cémentation des aciers en milieu solide et ont donnée des résultats très encourageants. C'est ce qui nous a encouragés, toujours dans le cadre des travaux du Laboratoire « LGP », d'essayé de réaliser des céments à partir des déchets organiques de l'abattoir comme le sang, les os, les cornes et la sciure de bois (déchet de la menuiserie) pour faire des traitement de carburation et de cabronitruration et encore les déchet de bétails, les fientes de poulets pour le traitement de la nitruration et nitrocarburation.

Pour des raisons de comparaison avec les travaux effectués par un chercheur Japonais (K. Sakoshi et al. [58]) des traitements de nitruration en milieu solide en utilisant la mélamine récupérée à partir de l'usine "GENERAL MELAMINE INDUSTRY" de GHARDAIA comme source de base pour l'azote nécessaire à la diffusion.

La nitruration est faite sur le même type d'acier utilisé K. Sakoshi et al., et ce pour pouvoir comparer nos résultats avec les travaux réalisés d'une façon objective.

CHAPITRE 2 :
TECHNIQUES ET
PROCEDURES
EXPERIMENTALES

2 – 1 – Introduction

Le carbone et l'azote sont des éléments très abondants puisqu'ils existent dans toutes les matières organiques, depuis les grains de blé jusqu'aux produits synthétisés en polymères. Or on sait que les traitements de cémentation et de nitruration sont des opérations d'enrichissement de la couche superficielle des matériaux traités par le carbone et l'azote.

L'objectif de ce travail est basé sur la possibilité d'utiliser des déchets organiques comme matières premières et sources des éléments diffusant dans les ciments utilisés pour les traitements thermochimiques des aciers (cémentation et de nitruration).

La partie expérimentale de ce travail consiste à fabriquer des ciments à partir des déchets organiques pour une valorisation dans les traitements de surface (cémentation et nitruration) des aciers.

Au cours de la première partie de ce chapitre, nous allons présenter les déchets traités dans ce travail en vue de l'obtention des sources riches en carbone et en azote nécessaires pour les traitements thermochimiques de cémentation et de nitruration.

La deuxième partie sera consacrée aux aciers utilisés comme matériaux de base dans les traitements de surface, aux conditions de réalisation des traitements de surface et aux moyens et techniques de caractérisation utilisés pour évaluer l'efficacité des ciments étudiés.

- ❖ Les différentes techniques expérimentales utilisées sont :
- ❖ Collection et Préparation des déchets organiques;
- ❖ Fabrications des charbons et des poudres nécessaires pour les traitements thermochimiques de cémentation et de nitruration;
- ❖ Préparation des échantillons avant les traitements de surface;
- ❖ Réalisation des Traitements Thermochimiques de Cémentation et de Nitruration;
- ❖ Traitement thermique ;
- ❖ Préparation des échantillons après les traitements de surface;
- ❖ Caractérisation des charbons fabriqués et des couches cémentées.

2 – 2 – Matières organiques et déchets utilisées

Dans ce travail, selon le cas, des déchets organiques (déchets des abattoirs et autres) sont transformés en charbons ou en poudres fines pour être utilisés comme ciment pour la cémentation, la carbonituration et la nitruration des aciers en milieu solide.

2 – 1 – 1 – Le Sang

Est un tissu conjonctif liquide formé de populations cellulaires libres, dont le plasma est la substance fondamentale présent chez la plupart des êtres vivants. Le sang est composé d'un liquide jaunâtre, appelé plasma, dans lequel baignent des millions de cellules, notamment les globules rouges qui lui donnent sa couleur. Ces cellules, qui constituent les éléments figurés, représentent environ 45 % du volume du sang total. Son odeur est très caractéristique.

Le sang a une densité relative comprise entre 1,056 et 1,066. L'organisme d'un adulte en bonne santé contient en moyenne entre 4,5 et 6 litres de sang, soit un onzième du poids du corps. La majeure partie du plasma est constituée d'eau, fluide dans lequel sont dissoutes les nombreuses substances composant le sang.

Dans cette étude, nous avons pris cinq litres de sang fourni par l'abattoir de la ville de Laghouat. Ils sont mis dans un récipient ouvert pour les sécher naturellement à l'air libre. Le temps de séchage a pris plus de dix jours, à cause des mauvaises conditions climatiques. Le sang est devenu quasi-solide (solide dans son enveloppe et pâteux à l'intérieur) avec une couleur noire. Après séchage total, les cinq litres n'ont permis d'obtenir que 500 g de masse solide du sang. La Figure 2.1 donne une idée sur la quantité de sang produite quotidiennement dans les abattoirs.



Figure 2.1 : Image montrant la quantité de sang produite dans les abattoirs.

2 – 1 – 2 – Les Cornes

Les Corne sont des excroissances dures, souvent paires, qui poussent sur le front ou la tête de différents mammifères ongulés, comme le rhinocéros, les cervidés, la girafe, la chèvre et les bovins. Les cornes sont généralement courbées et servent avant tout comme moyen de défense ou d'attaque ; chez certaines espèces, seul le mâle porte des cornes. Toutes les cornes sont faites de kératine, protéine fibreuse fabriquée par la couche externe de la peau ; la kératine est également le constituant des becs, cheveux, ongles, sabots, écailles, coquilles, griffes et plumes.

Les cornes utilisées dans ce travail, sont récoltées de la décharge publique, elles sont séchées à l'air libre. Elles sont ensuite lavées, bouillies pendant deux heures pour enlever la matière grasse, et enfin laissés sécher pendant vingt-quatre heures avant d'être broyées. La Figure 2.2 montre les cornes collectées dans ce travail.



Figure 2.2 : Image montrant les cornes collectées pour utilisation dans les traitements de surface.

2 – 1 – 3 – Les Os

Structure solide et dure, élément constitutif de la charpente du corps, le squelette. Les os sont constitués de sels minéraux (de 65 à 70 %) et de substances organiques variées (de 30 à 35 %). Leur dureté est due aux composants minéraux (essentiellement le phosphate tricalcique, mais aussi le carbonate de calcium en petites quantités, des fluorures, des sulfates et des chlorures). La composante organique est représentée par une protéine, le collagène par des traces d'élastine, par les différents composants biochimiques des cellules et par les lipides du tissu adipeux associé à l'os.

Comme les cornes, les os sont récoltés de la décharge publique, ils sont séchés à l'air avant d'être lavés, bouilli pendant deux heures pour enlever la matière grasse, et enfin laissés sécher pendant vingt-quatre heures avant d'être broyés. La Figure 2.3 donne une idée sur les os collectés et utilisés dans ce travail.



Figure 2.3 : Image montrant les os collectés pour utilisation dans les traitements de surface.

2 – 1 – 4 – Sciure de bois

La sciure de bois aussi appelée brin de scie désigne l'ensemble des résidus et des copeaux produits par le sciage de bois. Dans ce travail, nous avons utilisé uniquement les fines particules qui résultent du sciage de bois. La Figure 2.4 montre la sciure de bois collectée et utilisée pour la fabrication du charbon.



Figure 2.4 : Image montrant la sciure de bois collectée avant traitement pour la fabrication du charbon.

2 – 1 – 5 – La mélamine :

La mélamine est une base organique et un trimère de cyanamide, avec un squelette de 1,3,5-triazine. Comme la cyanamide, elle contient 67% d'azote en masse et, si elle est mélangée avec des résines, présente des propriétés ignifuges en raison de sa libération d'azote gazeux lorsqu'il est brûlé ou carbonisé et possède plusieurs autres utilisations industrielles. La mélamine est également un métabolite de la cyromazine, un pesticide. Elle se forme dans le corps des mammifères qui ont ingéré la cyromazine. Il a été rapporté que la cyromazine peut également être convertie en mélamine dans les plantes. La mélamine se combine avec de l'acide cyanurique et des composés apparentés pour former du cyanurate de mélamine et des structures cristallines apparentées, qui ont été impliquées comme contaminants ou biomarqueurs dans les adulations de protéines chinoises. La Figure 2.5 montre quelques produits fabriqués en Mélamine (a- et b-), ainsi que de la Mélamine récupérée.



Figure 2.5 : Images montrant certains produits fabriqués en Mélamine (a- et b-) et de la Mélamine récupérée à partir de produits déjà utilisés (c-).

Les principales propriétés physiques et chimiques de la Mélamine, ainsi que la teneur en éléments constitutants sont rassemblées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 : la mélamine et ses caractéristiques et (d'amine) c'est une des bases structurelles de la protéine.

Noms français	1,3,5-Triazine-2,4,5-Triamine ou Triamino-2,4,6 Triazine-1,3,5
Noms anglais :	Isomélamine
Principaux synonymes:	Cyanurotriamide
Formule moléculaire brute	C ₃ H ₆ N ₆
Masse moléculaire:	126.12 g/mol
Masse molaire global	C : 28.57% H : 4.8% N : 66.64%
PH = 7	8 (3,2 g/l, 20 °C)
Aspect	solide, poudre cristalline
Couleur:	Blanc
Odeur:	Inodore
Type de matière	NBR (Caoutchouc nitrile)
Propriétés physique :	Point de fusion : < 250°C Densité relative (eau = 1) : 1.6 Solubilité dans l'eau : faible

2 – 1 – 6 – Déchets des poulets

Les déchets des poulets sont des substances minérales et organiques, dans la plupart des cas déversés dans la décharge publique. Les déchets de volaille sont collectés d'une unité de production de viande blanche située dans la région de Laghouat. Ces déchets sont d'origine « Poulets ». Jusqu'à présent la valorisation des déchets de poulets est limitée à l'utilisation comme fertilisant dans les sols agricoles ou comme source d'énergie par fermentation ou méthanisation en vue de production du biogaz (bio-méthane). La richesse de ces produits par l'azote, nous a laissé penser sur la possibilité de les utiliser comme source d'azote en plus du carbone (carbonitruration). La Figure 2.6 montre un poulailler et des déchets de poulets récupérés.



Figure 2.6 : Images montrant un poulailler (a-) et des déchets de poulets récupérés (b-).

Le Tableau 2.2 donne une idée sur la composition chimique typique des déchets des poulets.

Tableau 2.2 : Composition chimique typique des déchets des poulets (2)

Composition	Fientes séchées de poules pondeuses	Fumier frais poulets et de dindes	Fumier stocké de poulets et dindes	Compost de fumier de volailles
Matière sèche (%)	80	57	39	63
Matière minérale (%)	22	9	13	19
Matière organique (%)	58	44	28	44
Azote total (%0)	40	25	16	23
NH ₄ (N ammoniacal) (%0)	4	6	3	6
N organique (%0)	36	19	13	17
P ₂ O ₅ (phosphore) (%0)	36	16	16	28
K ₂ O (potasse) (%0)	25	19	18	24
Cu (cuivre) mg / kg	68	54	45	124
Zn (zinc) mg /kg	422	92	120	288

2 – 1 – 7 – Les déchets de bétails

Comme les déchets des poulets, jusqu'à présent la valorisation de ces déchets est limitée à l'utilisation comme fertilisant dans les sols agricoles ou comme source d'énergie par fermentation ou méthanisation. Ces produits vont être aussi utilisés comme source d'azote en plus du carbone (carbonitruration). La Figure 2.7 montre des déchets de bétails récupérés.



Figure 2.7 : Image montrant des déchets de bétails récupérés.

2 – 3 – 1 Valorisation

Quelle que soit la voie de valorisation suivie, elle conduit à l'économie de matières et peut contribuer de façon directe ou indirecte à une réduction des impacts environnementaux et sanitaires. Les divers moyens dont on dispose sont le recyclage, le réemploi, la réutilisation ou la régénération des déchets. Ces procédés supposent en générale une collecte séparée ou un tri des déchets.

La carbonisation des déchets organiques et principalement le sang liquide (il est strictement interdit de le déverser dans les égouts ou les exutoires) est un moyen de récupération, car le résidu peut être utilisé comme une source riche en carbone pour les traitements de surface.

2 – 3 – 1 – Préparation des déchets organiques

La préparation des déchets organiques consiste à la transformation de ces produits à des concentrés très riche en carbone pour les produits destinés à la cémentation et en azote pour les produits destinés à la nitruration. Les produits riches en carbone et en azote en même temps peuvent être utilisés pour la carbonitruration ou la nitrocarburation. Cette opération s'effectue soit par **Carbonisation** où la matière organique est transformée en charbon sous l'effet de la chaleur, ou par **Calcination** où les composés sont chauffés en

dessous du point de fusion, dans le but d'éliminer les constituants volatils. Selon les déchets organiques traités, la calcination peut se faire par deux procédés :

2 – 3 – 1 – 1 – Le procédé de Carbonisation "physique":

Le procédé physique comporte trois étapes distinctes :

- ❖ Une première étape de séchage du matériau brut à une température d'environ 170 °C.
- ❖ Une carbonisation sous une atmosphère contrôlée entre 400 et 600 °C pendant 5 à 6 heures pour éliminer les matières organiques volatiles emprisonnées dans le squelette carboné.
- ❖ La troisième et la dernière étape consiste à une activation à une température comprise entre 800 et 1000 °C pendant 24 à 72 heures pour éliminer les substances goudroneuses accumulées au cours de la carbonisation [59].

2 – 3 – 1 – 2 – Le procédé de Carbonisation "chimique"

Dans le procédé chimique, le matériau est également séché à une température de l'ordre de 170 °C avec l'addition d'un réactif pour favoriser la déshydratation de la matière traitée. La carbonisation se fait à une température comprise entre 400 et 600 °C pendant 5 à 24 heures. Les agents déshydratants et/ou oxydants utilisés dans le procédé chimique sont souvent des acides comme : l'acide phosphorique, l'acide sulfurique,...

Pour avoir une idée sur le rendement des deux procédés physique et chimique, et se prononcer sur le procédé le plus convenable pour la préparation des charbons, nous avons travaillé avec les deux procédés.

2 – 3 – 2 – Comparaison entre le procédé physique et le procédé chimique

Au début et pour des raisons de comparaison entre les procédés physique et chimique de carbonisation, nous avons pris quatre béchers de 300 ml de volume, une pour le sang, l'autre pour l'os, la troisième pour les cornes et la dernière pour la sciure de bois. Les procédés de carbonisation physique et chimique ont été appliqués aux béchers préparés.

Pour le procédé physique, les béciers ont été placés dans le four à 170 °C, suivi d'un maintien sous atmosphère contrôlée à une température de 550 °C pendant 6 heures. Ceci a pour but d'éliminer les matières organiques volatiles emprisonnées dans le squelette carboné. Enfin, on a appliqué un maintien à 900 °C pendant 40 heures une étape d'activation.

Pour le procédé chimique, après le placement des béciers dans le four à 170 °C, on a ajouté l'acide sulfurique réactif pour favoriser la déshydratation. Enfin, la carbonisation se fait à une température de 600 °C pendant 12 heures.

Le Tableau 2.3 regroupe les déchets organiques, ainsi que les quantités préparés par les procédés physique et chimique de carbonisation.

Tableau 2.3 : Déchets organiques, préparés par les procédés physique et chimique de carbonisation.

Déchet Organique	Quantité (g)	Procédé de Carbonisation	
		Physique	Chimique
Sang séché	500	x	x
Os	820	x	x
Cornes	210	x	x
Sciure de bois	150	x	x

2 – 3 – 3 – Préparation de la Mélamine

Le problème des déchets de mélamine en Algérie, est qu'elle est considérée comme un produit non recyclable chez les fabricants de produits à base de cette matière. La perte causée par le stockage des déchets de la Mélamine et la vente de leurs produits à un prix très réduit est considérable.

L'objectif de ce travail est la valorisation de ces déchets en les utilisant comme ciments pour les traitements de nitruration et nitrocarburation. Dans ce sens, nous avons récupéré les déchets de la mélamine (défaut d'usinage où des produits cassé) utilisée dans la fabrication de ménagers de l'usine "GENERAL MELAMINE INDUSTRY" à la zone industrielle de GHARDAIA. La Figure 2.8 montre le sigle de "GENERAL

MELAMINE INDUSTRY" et quelques produits ménagers fabriqués par cette entreprise.



Figure 2.8 : Images montrant le sigle de "GENERAL MELAMINE INDUSTRY" (a-) et quelques produits ménagers fabriqués par cette entreprise (b- et c-).

2 – 3 – 3 – 1 – Broyage

Les opérations de broyage consistent à réduire une matière à une dimension donnée, correspondant à son emploi, ou facilitant la séparation de constituants hétérogènes.

La mise en dispersion et le broyage réalisés ont été fait par action mécanique de mortier pilon (Figure 2.9 a-) au début et finalisé par un broyeur mécanique (Figure 2.9 b-) ce qui a permis d'avoir des fragments homogènes.



Figure 2.9 : Images montrant le mortier pilon (a-) et broyeur mécanique (b-) utilisés pour le broyage de la Mélamine récupérée.

2 – 3 – 3 – 2 – Tamisage et classification en différentes Granulométries

Après l'opération de broyage, nous avons effectué une opération de tamisage en utilisant des tamiseurs avec différentes tailles d'ouvertures (Figures 2.10) pour séparer les déchets de mélamine des autres déchets et classer les particules broyées de la Mélamine en différentes catégories granulométriques.



Figure 2.10 : Images montrant les tamiseurs utilisés pour la classification des différentes granulométries de la Mélamine récupérée.

Après les opérations de broyage et de tamisage nous avons classé les fragments de la mélamine récupérée et broyée en trois différentes granulométries :

- ❖ Particules de mélamine fines : $\varnothing < 1 \text{ mm}$.
- ❖ Particules moyennes de mélamine : $1 \leq \varnothing < 3 \text{ mm}$.
- ❖ Particules grossières de mélamine : $\varnothing \geq 3 \text{ mm}$.

La Figure 2.11 montre les trois granulométries de la mélanine récupérée après l'opération de tamisage.



Figure 2.11 : Images montrant les classes granulométriques de la Mélanine récupérée.

2 – 4 – Matériaux utilisés comme substrats pour les traitements de surface

2 – 4 – 1 – Matériau utilisé pour la Cémentation

Pour les traitements de cémentation, nous avons utilisé l'acier au carbone de nuance S235 d'usage général de base. Ce type d'acier est très convenable aux traitements de cémentation à cause de sa faible teneur en carbone ($< 0,2\%$). La modification de la structure initiale de cet acier (ferrito-perlettique, avec prédominance de la ferrite) peut être facilement détectée après l'enrichissement en carbone.

Les échantillons destinés aux traitements de nitruration ont une forme cylindrique avec les dimensions suivantes :

$$\diamond \phi \times H = 20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$$

La composition chimique de l'acier S235 utilisé dans ce travail et ses principales caractéristiques mécaniques sont présentées dans les tableaux 2.4 et 2.5.

Tableau 2.4 : Composition chimique de l'acier S235 utilisé comme substrat dans les traitements de Cémentation et Carbonitruration.

Acier	Fe	C	Mn	S	P	N
S 235	≤ 98.33	≤ 0.17	≤ 1.40	0.045	0.045	≤ 0.009

Tableau 2.5 : Propriétés mécaniques de l'acier S235 utilisé comme substrat dans les traitements de Cémentation et Carbonitruration.

Acier	Limite d'écoulement R_e (N/mm ²)	Résistance à la traction R_m (N/mm ²)	Allongement à la rupture A (%)	Résilience K (Joule)
S 235	235	340-470	21-26	27

2 – 4 – 2 – Matériau utilisé pour la Nitruration

Pour des raisons de comparaison avec les travaux effectués par K. Sakoshi et al [58] sur la nitruration d'un acier inoxydable 304L, nous avons choisi de travailler sur le même type d'acier. De cette manière nos résultats peuvent être comparés d'une façon objective avec des résultats de la littérature.

La forme des échantillons destinés aux traitements de nitruration est cylindrique avec les dimensions suivantes : $\varnothing \times H = 15 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ (Figure 2.12).

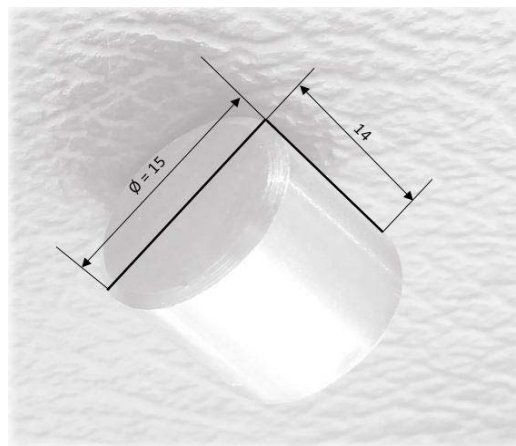


Figure 2.12 : Dimensions et forme des échantillons en acier inoxydable 304L utilisé pour les traitements de Nitruration.

La composition chimique de l'acier inoxydable 304L utilisé pour les traitements de Nitruration est donnée dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Composition chimique de l'acier inoxydable 304L utilisé comme substrat dans les traitements de Nitruration et Nitrocarburation.

Alliage	Cr	Ni	Mn	N	S	C	Si	P	Fe
AISI 304L	18	2	0.1	0.03	0.03	0.03	0.04	0.045	Balance

2 – 5 – Préparation des échantillons avant les traitements thermochimiques

Pour faciliter la diffusion du carbone et de l'azote durant les traitements de surface effectués dans ce travail, nous avons appliqué un plissage à la surface des échantillons destinés aux traitements, et ce pour éliminer toute contamination ou défaut qui peut gêner la diffusion. Des polissages avec du papier abrasif en carbures de silicium ayant des gardes allant de 180 à 1000 ont été appliqués à tous les échantillons avant d'être placés dans le creuset de traitement.

2 – 6 – Traitements thermochimiques de surface

2 – 6 – 1 – Cémentation et Carbonitruration :

2 – 6 – 1 – 1 – Cémentation avec les sources du carbone obtenues des déchets :

Comme pour tout traitement de surface en milieu solide, le ciment de carburation ou de carbonitruration est constitué d'une source des éléments diffusants et un activateur. Dans notre cas, la source de l'élément diffusant est le charbon préparé à partir des déchets organiques et l'activateur est soit le calcaire (poudre de marbre récupérée localement) soit un mélange de carbonates de baryum et de calcium.

Les pièces à traiter sont mises dans des caisses de formes cylindriques contenant du ciment qui les entourent complètement. Les caisses sont chauffé 860 °C. Le charbon porté au rouge donne de l'oxyde de carbone, avec l'oxygène de l'air logé entre les grains du ciment.

Pour avoir un moyen efficace de comparaison sur les ciments utilisés dans ce travail, nous avons pris un ciment commercial utilisé par la DML - Sonatrach de Laghouat comme référence de cémentation.

Les compositions des ciments (source de carbone + activateurs) utilisés pour les traitements de surface de cémentation sont données dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Compositions des ciments (source de carbone + activateurs) utilisés pour les traitements de surface de cémentation

Nom du Traitement	Composition chimique du Cément		Conditions du Traitement	
	Source de Carbone	Activateur	Température (T °C)	Temps (Heure)
Traitement Référence	Cément de Référence (DML - Sonatrach)		920	4
Cémentation par le Sang	Charbon de Sang (Procédé Chimique)	BaCO ₃ + CaCO ₃	920	4
	Charbon de Sang (Procédé Physique)	BaCO ₃ + CaCO ₃	920	4
	Charbon de Sang (Procédé Chimique)	Calcaire de Marbre	920	4
	Charbon de Sang (Procédé Physique)	Calcaire de Marbre	920	4
Cémentation par les Cornes	Charbon de Cornes (Procédé Chimique)	BaCO ₃ + CaCO ₃	920	4
	Charbon de Cornes (Procédé Physique)	BaCO ₃ + CaCO ₃	920	4
	Charbon de Cornes (Procédé Chimique)	Calcaire de Marbre	920	4
	Charbon de Cornes (Procédé Physique)	Calcaire de Marbre	920	4
Cémentation par les Os	Charbon des Os (Procédé Physique)	BaCO ₃ + CaCO ₃	920	4
	Charbon des Os (Procédé Physique)	Calcaire de Marbre	920	4
Cémentation par la Sciure de Bois	Charbon de Sciure de Bois (Procédé Chimique)	BaCO ₃ + CaCO ₃	920	4
	Charbon de Sciure de Bois (Procédé Chimique)	Calcaire de Marbre	920	4

2 – 6 – 1 – 2 – Carbonitruration avec les déchets des poulets et de bétails

Vu que les déchets des poulets et de bétails sont très riches en carbone et en azote en même temps, nous avons pensé que le traitement thermochimique avec ces déchets peut conduire à la diffusion de l'azote en plus du carbone, ce qui va permettre d'avoir une carbonitruration au lieu de la cémentation.

Pour éviter l'évaporation de l'azote gazeux durant les opérations de carburation ou de calcination, les déchets des poulets et de bétails n'ont subi aucun traitement de ce genre avant le traitement thermochimique.

La préparation du ciment à partir des déchets des poulets et de bétails nécessite un broyage mécanique qui permet d'avoir des particules très fines. De cette manière, la surface des particules du ciment devient très importante et facilite les réactions qui permettent la libération du carbone et de l'azote.

Dans cette étude, les déchets des poulets et de bétails ont été utilisés seuls et ajoutés à des activateurs.

Les pièces à nitrurer sont rangées dans des caisses de forme cylindrique contenant le ciment composé de déchets des poules ou de bétail placés dans un four électrique chauffé à 920 °C pour différentes durées de maintien. Le Tableau 2.8 donne des informations concernant les conditions des traitements avec les déchets des poules ou de bétail.

Tableau 2.8 : Conditions des traitements de carbonituration avec les déchets des poules ou de bétails.

Source de Carbone et de l'azote			Conditions du Traitement	
	Activateur	Pourcentage (%)	Température (T °C)	Temps (Heure)
Poudre des déchets des poulets broyée	BaCO ₃ + CaCO ₃	5	920	4/8
		10	920	4/8
	Calcaire de Marbre	5	920	4/8
		10	920	4/8
Poudre des déchets de bétails broyée	BaCO ₃ + CaCO ₃	5	920	4/8
		10	920	4/8
	Calcaire de Marbre	5	920	4/8
		10	920	4/8

2 – 6 – 2 – Nitruration et Nitrocarburation

2 – 6 – 2 – 1 – Nitruration et Nitrocarburation avec les déchets de poulets

Les traitements de Nitruration et de Nitrocarburation ont été réalisés avec les mêmes déchets des poules ou de bétails, mais à une température largement inférieure (550 °C) à celle choisie pour les traitements de carbonitruration. Les conditions des traitements de Nitruration et de Nitrocarburation avec les déchets des poules ou de bétail sont données dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9 : Conditions des traitements de Nitrocarburation avec les déchets des poules ou de bétails.

Source de Carbone et de l'azote	Activateur	Pourcentage (%)	Conditions du Traitement	
			Température (T °C)	Temps (Heure)
Poudre des déchets des poulets broyée	BaCO ₃ + CaCO ₃	5	550	4/8
		10	550	4/8
	Calcaire de Marbre	5	550	4/8
		10	550	4/8
Poudre des déchets de bétails broyée	BaCO ₃ + CaCO ₃	5	550	4/8
		10	550	4/8
	Calcaire de Marbre	5	550	4/8
		10	550	4/8

2 – 6 – 2 – 2 – Nitruration avec la Mélatamine récupérée

Au début de cette partie de travail, nous avons programmé de faire trois traitements, avec les trois granulométries sélectionnées initialement, à une température de 565 °C pour une durée de maintien de 3 heures, et ce pour pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus par Sakoshi et al. [58] qui ont utilisé la Mélatamine récupérée sans rien ajouter.

Les résultats obtenus nous ont obligés à travailler en ajoutant à la Mélatamine récupérée des activateurs pour augmenter l'activité des atomes d'azote dans le ciment utilisé (Mélatamine récupérée + Activateur).

Pour tous les traitements de Nitruration effectués, la quantité de Mélamine récupérée et broyée utilisée est d'environ 175 g. Cette quantité permet pratiquement de remplir le creuset. Les échantillons à nitrurer sont placés de façon à ce qu'ils soient entourés par une couche très épaisse de mélamine broyée.

2 – 6 – 2 – 2 – 1 – Nitruration dans des creusets ouverts

Dans cette série d'expériences, le traitement de Nitruration a été effectué dans un creuset ouvert (Figure 2.13). Le seul paramètre étudié dans cette série est la taille des particules de la Mélamine récupérée et broyée.



Figure 2.13 : Creuset contenant des échantillons en acier inoxydable 304L destinés pour les traitements de Nitruration plongés dans de la mélaminé récupérée.

Il faut signaler qu'au cours des traitements de Nitruration, il y avait un dégagement gazeux avec une odeur spéciale. Pour augmenter l'efficacité des traitements de Nitruration, nous avons ajouté à la Mélamine des activateurs.

Le Tableau 2.9 montre les granulométries utilisées et les conditions du traitement de Nitruration.

Tableau 2.9 : Granulométries utilisées et conditions des traitements Nitruration

Source de Carbone et de l'azote	Activateur	Pourcentage (%)	Conditions du Traitement	
			Température (T °C)	Temps (Heure)
Poudre de Mélamine broyée	NaF	1	550	4/8
		4	550	4/8
	NH ₄ Cl	1	550	4/8
		4	550	4/8
Poudre de Mélamine broyée	NaF	1	550	4/8
		4	550	4/8
	NH ₄ Cl	1	550	4/8
		4	550	4/8

2 – 6 – 3 – 2 – Nitruration dans des creusets Soudés

Dans une autre tentative, nous avons travaillé sur la Mélamine récupérée dans des creusets complètement soudés pour éviter l'échappement des gaz (Figure 2.14). Dans cette tentative, nous avons travaillé avec et sans activateurs.



Figure 2.14 : Creuset contenant les échantillons destinés pour les traitements de Nitruration après soudage.

Les conditions du traitement de Nitruration dans des creusets soudés sont données dans le Tableau 2.10.

Tableau 2.10 : Conditions des traitements Nitruration dans des creusets soudés

Source de Carbone et de l'azote	Activateur	Pourcentage (%)	Conditions du Traitement	
			Température (T °C)	Temps (Heure)
Poudre de Mélatamine broyée	NaF	1	550	4/8
		4	550	4/8
	NH ₄ Cl	1	550	4/8
		4	550	4/8
Poudre de Mélatamine broyée	NaF	1	550	4/8
		4	550	4/8
	NH ₄ Cl	1	550	4/8
		4	550	4/8

2 – 7 – Observation avec Microscope Optique

L'étude microscopique a été effectuée sur un microscope optique de type (LIECA DMLM) du Laboratoire de Génie des Procédés « LGP ». Ce microscope est équipé d'une source d'éclairage qui assure une lumière par réflexion et une caméra numérique de résolution 5.0 M pixels reliée à un micro-ordinateur pour l'acquisition des images (Figure II.21). Dans notre cas, la



Figure 2.15 : Microscope Optique LIECA DMLM du Laboratoire de Génie des Procédés « LGP » utilisé pour métallographie des couches cimentées.

2 – 8 – Observation avec Microscope Electronique à Balayage :

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) constitue un excellent moyen pour compléter les observations effectuées en microscopie optique. En effet, des grossissements pouvant atteindre 150 000 fois en modes imagerie sont possibles, sans parler de la profondeur de champ qui est de l'ordre de 100 fois celle de la microscopie optique pour un même grossissement.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans ce travail est de marque TESCAN WEGA 3 EasyProbe SBU du Laboratoire de Génie des Procédés à l'Université de Laghouat (Figure 2.16).

Le microscope est équipé d'un capteur pour les électrons secondaires (images de topographie) et un autre capteur pour les électrons rétrodiffusés (images de compositions) avec un pilotage complet par ordinateur. La présence d'une sonde EDX permet de faire des analyses chimiques semi quantitatives sur n'importe quel point de l'échantillon observé.



Figure 2.16 : Microscope Electronique à Balayage « MEB » TESCAN du Laboratoire de Génie des Procédés « LGP » utilisé pour métallographie des couches nitrurées.

2 – 9 – Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive permettant d'obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits naturels ou synthétisés. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé.

Le diffractogramme d'un matériau polycristallin ne présentant pas de contraintes de maille, et formé de particules de tailles supérieures à 500 nm, est constitué de pics très fins.

Les défauts de structure entraînent l'élargissement du profil de diffraction. Ainsi, plus la taille des cristallites diminue, et plus les pics de diffraction ne s'élargissent. Des variations dans la maille causées par des contraintes entraînent également l'élargissement des pics de diffraction [60].

La précision et la comparaison des résultats nécessitent une préparation soignée des échantillons. La quantité idéale de poudre est de 400 (mg). Placer la poudre sur le porte-échantillon, presser légèrement avec une lame de verre, et enlever le surplus de poudre.

Si l'on prend une phase pure, alors le diffractogramme (courbe $I = f(\theta)$) est toujours le même. Le diffractogramme diffère d'une phase à une autre. Il s'agit donc d'une véritable signature de la phase. Pour chaque phase, on peut ainsi constituer une fiche, une liste de pic (2θ -position, I -hauteur relative par rapport au pic le plus grand en %). Les pics sont désignés par trois nombre entiers h , k et l placés entre parenthèses, appelés «indice de Miller».

Si nous avons un produit inconnu, il suffit d'avoir son diffractogramme, puis de le comparer à la banque de fiches dont dispose le logiciel associé au diffractomètre. S'il s'agit d'un mélange de produit, on aura une superposition de différentes fiches.

Il se peut aussi que la signature du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur ou encore par une mauvaise préparation de l'échantillon.

L'échantillon est constitué d'une multitude de monocristaux, que l'on appelle «cristallites». Dans le cas d'une poudre, un grain de poudre peut être constitué de

plusieurs cristallites agglomérées. Dans le cas d'un solide non pulvérulent, les cristallites sont soudées entre eux.

La Matière Organique (MO) constitue une matrice particulièrement délicate à étudier et à identifier par diffraction des rayons X à cause du caractère non cristallin de la plupart des produits organiques.

Notre ciment est fabriqué par la carbonisation de quelques déchets organiques et l'élément essentiel pour la cémentation est le carbone qui est l'élément de base de la matière organique. Donc, il suffit de vérifier si la nature du carbone obtenu des déchets organiques est cristalline ou pas.

L'appareillage utilisé est un diffractomètre. Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source des rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode de cuivre. Le montage utilisé permet d'obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm. Le balayage est de $38-121^\circ$ (2 θ). Le pas de balayage est de 1° , pour un temps d'acquisition moyen de deux (02) heures pour l'identification des composés, 12 heures pour des études plus poussées.

L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Un logiciel de type (X PERT collector) permet d'étudier le spectre de diffraction des RX et d'identifier les phases cristallines de l'échantillon à analyser.

2 – 10 – Essais de la dureté

La dureté d'un métal est la résistance qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui, ou encore la résistance à une déformation permanente de sa surface. L'essai de dureté consiste à exercer, sur un poinçon appelé pénétrateur et appliqué sur la surface de l'échantillon, une force constante pendant un temps donné. Le pénétrateur provoque à la surface du matériau une déformation ou une empreinte qui permet de mesurer la dureté du matériau testé. Selon la nature du pénétrateur utilisé et la méthode de l'application de la charge et sa valeur, il existe plusieurs types d'essais de dureté normalisés (Brinell, Rockwell, Vickers, Knoop).

Les tests de dureté réalisés dans ce travail, ont été faits sur un duromètre de type "INNOVOTEST NEXSUS 700 Model 703A" [61] selon la méthode Vickers. En fonction des échantillons, les mesures de dureté ont été effectuées sur la surface à travers laquelle la diffusion a été faite, et sur les sections transversales à la surface. Pour des raisons de précision, pour chaque point de dureté, nous avons effectué trois (03) essais pour considérer la moyenne de ces trois essais comme la valeur de dureté du point testé.

CHAPITRE 3 :

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

3 – 1 – Introduction

Ce paragraphe est consacré à la présentation des résultats obtenus au cours de ce travail expérimental, depuis la préparation des charbons obtenus à partir des déchets organiques et utilisés comme source de carbone et d'azote dans les ciments (poudres) de traitements thermochimiques de surface, jusqu'à la caractérisation des couches réalisées en surface des aciers traités.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à la caractérisation des ciments élaborés (carbonisation chimique et physique) par diffraction des rayons X en vérifiant l'obtention du carbone atomique indispensable pour les traitements de surface envisagés dans ce travail.

Les traitements de cémentation, de carbonituration et de nitruration solide ont été faits à partir des ciments dont la source de l'élément diffusant a été extrait, en plus des déchets organiques, des restes de poulets et des bétails. La caractérisation des surfaces d'échantillons traités est faite par observations et analyse métallographique des couches formées en surface avant d'effectuer des tests de dureté et de microdureté pour valuer la modification portée à la surface.

Une autre série de traitements de surface pour réaliser des couches de nitrures sur la surface d'un acier a été effectuée en utilisant la mélamine de récupération comme source de l'azote nécessaire pour la nitruration. Cette partie a été faite en s'appuyant sur le travail de K. Sakoshi et al. [59], qui ont réussi à réaliser des couches de nitrures de plusieurs dizaines de μm d'épaisseur sur un acier inoxydable austénitique 304 à partir de déchets organiques constitués essentiellement de la mélamine.

3 – 2 – Préparation de ciments

La comparaison des deux processus chimique et physique des ciments a permis de noter qu'en dehors des os où il n'y a pas une grande différence, pour une même quantité de sang et de cornes (500 g), le poids des ciments obtenus par le processus chimique est toujours supérieur aux poids des ciments obtenus par le processus physique.

Le Tableau 3.1, rassemble les quantités du charbon obtenues après la préparation avec les processus chimique et physique des déchets organiques avec leurs rendements.

Table 3.1 : Quantités du charbon obtenues après la préparation avec les processus chimique et physique des déchets organiques et leurs rendements

Matière première utilisée pour le ciment	Poids initial de la matière traitée (g)	Poids du carbone après Carbonisation physique (g)	Rendement du processus physique (%)	Poids du carbone après Carbonisation chimique (g)	Rendement du processus chimique (%)
Sang	500	75	15	141.65	28.33
Cornes	210	150	71.43	125	83.33
Os	820	780	95.12	788	96.1
Sciure de bois	150	--	0	90	60

Les résultats obtenus dans le Tableau 3.1, nous permettent d'avancer les remarques et les constatations suivantes :

- ❖ Aucune quantité de charbon n'a été obtenue à partir de la sciure de bois par le processus physique, alors que le rendement du processus chimique est d'environ 60%. Donc, la présence d'un élément stabilisant est nécessaire pour éviter la combustion totale de la sciure de bois au cours de carbonisation.
- ❖ Le rendement du processus chimique est meilleur (presque le double) que celui du processus physique pour le traitement du sang.
- ❖ Les rendements des processus chimique et physique sont très voisins pour la préparation des cornes et des os.
- ❖ Le rendement du processus chimique est légèrement supérieur à celui du processus physique pour le traitement des cornes.

3 – 3 – Evaluation des charbons obtenus

L'évaluation des charbons obtenus à partir des sources citées dans le Tableau 3.1 a été faite de deux manières différentes :

- a. Une première évaluation basée sur l'identification de la qualité et la nature du charbon obtenu à l'aide de la diffraction des rayons X.
- b. Une deuxième évaluation basée sur l'observation métallographique et la mesure de l'épaisseur, la dureté et/ou la microdureté à travers la surface de l'acier S 235 après son traitement thermochimique par des ciments dont la source de l'élément

diffusant est l'une des poudres pr par e à partir des déchets présentés dans le Tableau 3.1.

3 – 4 – Résultats de diffraction des rayons X

Des analyses par diffraction des rayons X (sous les mêmes conditions de travail) ont été effectuées sur les charbons obtenus après carbonisation pour vérifier et confirmer la présence de carbone atomique nécessaire pour les traitements de cémentation. Le carbone exploré dans notre cas peut être cristallin ou amorphe.

3 – 4 – 1 – Charbon de sang

Les figures 3.1 et 3.2 présentent les diffractogrammes des charbons obtenus à partir du sang après carbonisation physique et chimique respectivement. Les pics représentatifs du carbone cristallin et amorphe sont bien apparents sur ces deux diffractogrammes. Cela signifie que le carbone atomique est bien existant dans le charbon de sang que soit après la carbonisation physique ou la carbonisation chimique. Donc, nous pouvons dire que ces deux charbons peuvent être utilisés comme source de carbone pour les traitent de cémentation envisagées.

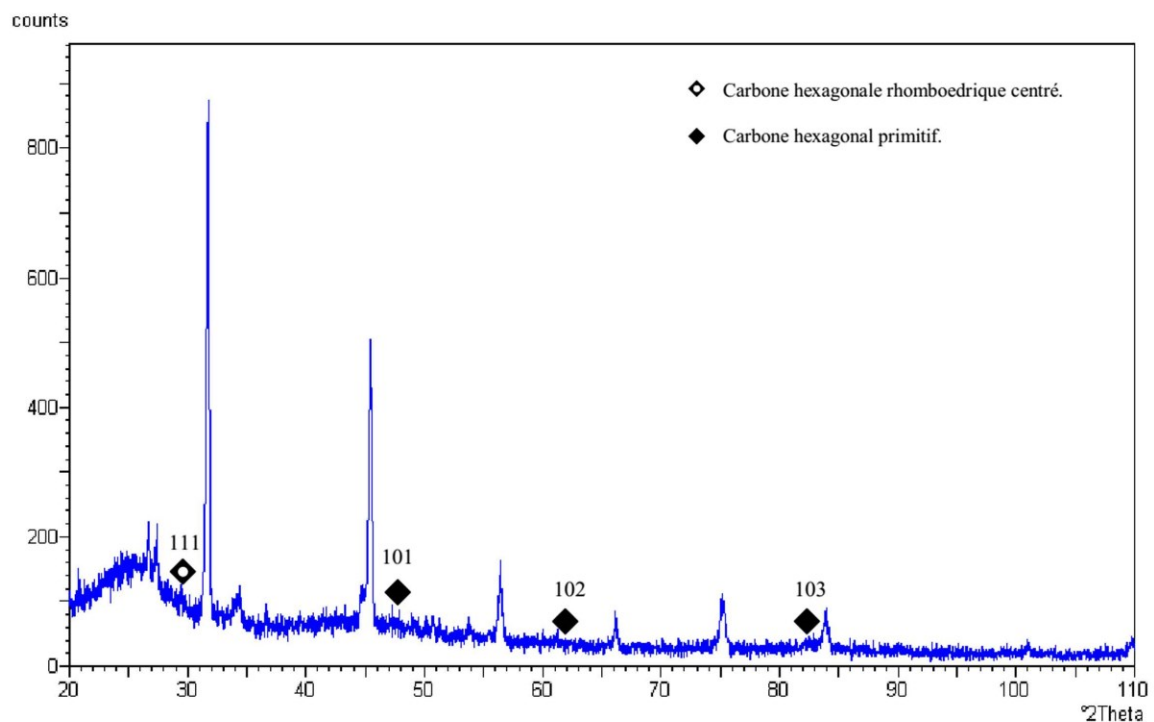


Figure 3.1: Diffractogramme du charbon du sang après carbonisation par procédé physique.

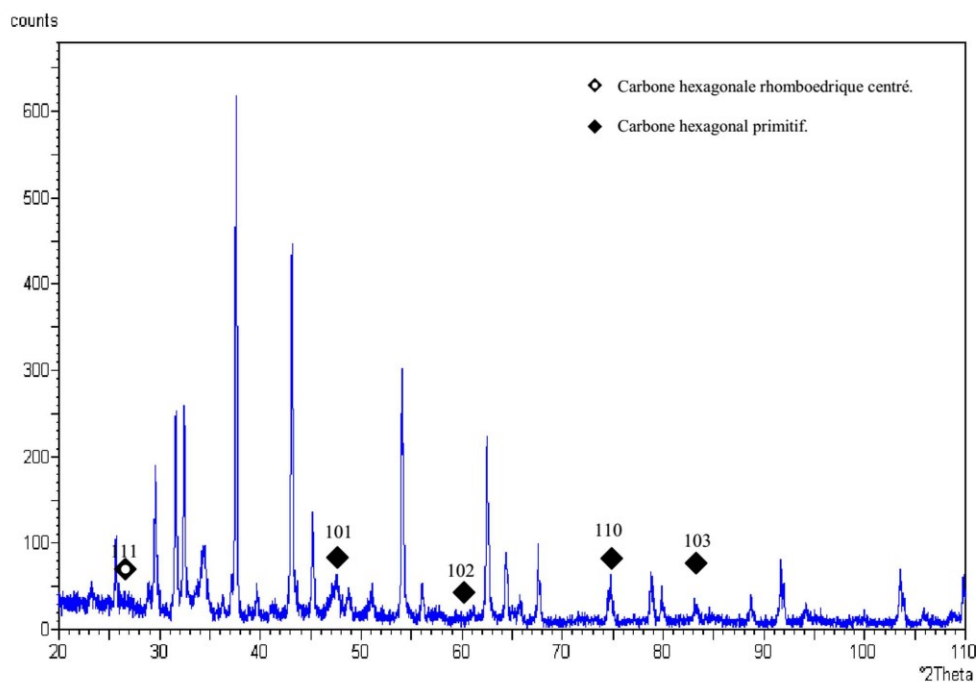


Figure 3.2: Diffractogramme du charbon du sang après carbonisation par procédé chimique.

3 – 4 – 2 – Charbon des cornes

Les figures 3.3 et 3.4 présentent les diffractogrammes des charbons obtenus à partir des cornes après carbonisation physique et chimique respectivement. Le carbone atomique est bien apparent sur ces diffractogrammes, ce qui signifie que ces deux charbon peuvent être utilisés comme source de carbone pour les traitent de cémentation.

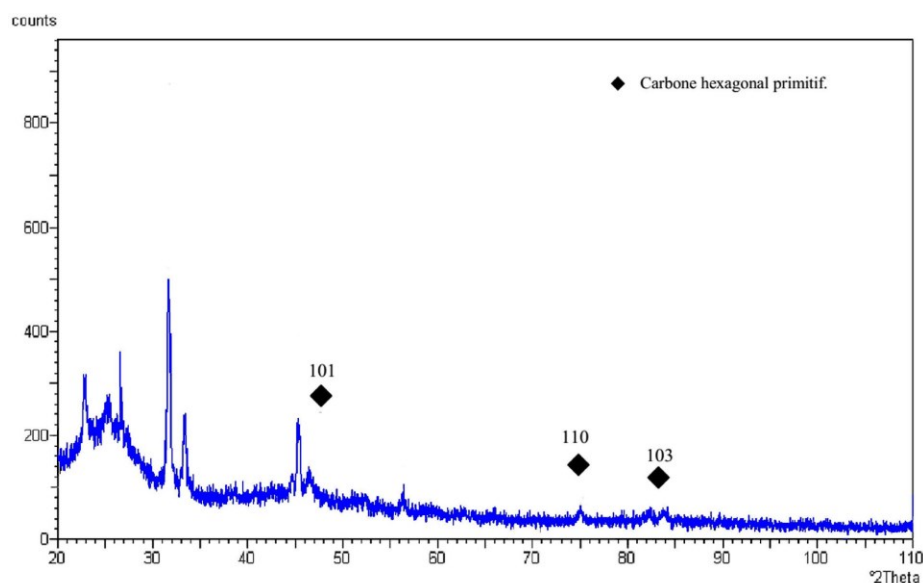


Figure 3.3: Diffractogramme du charbon des cornes après carbonisation par procédé physique.

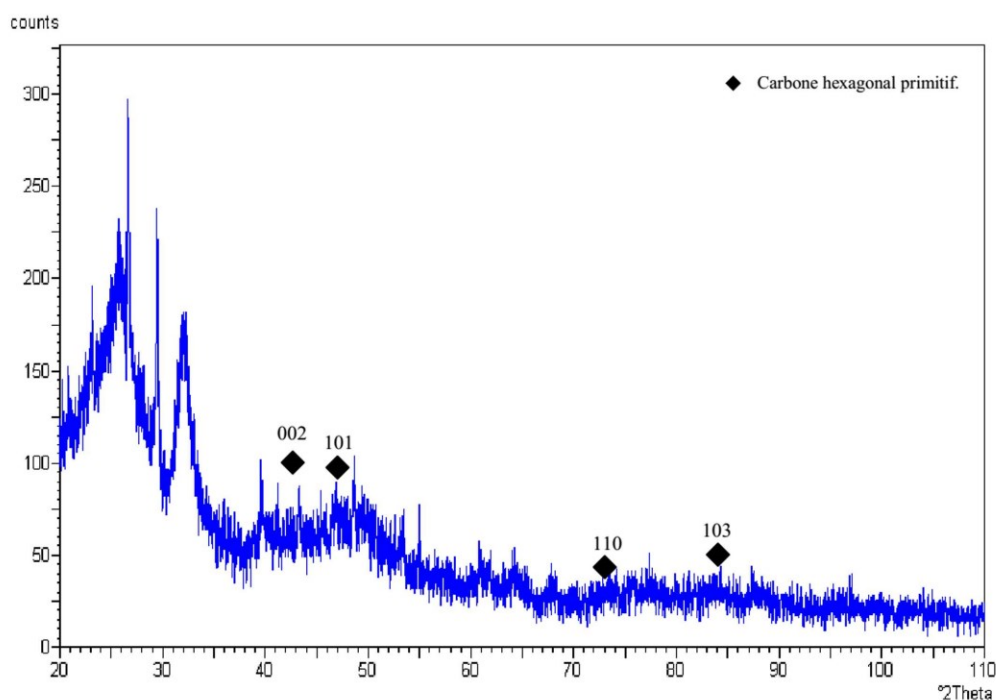


Figure 3.4: Diffractogramme du charbon des cornes après carbonisation par procédé chimique.

3 – 4 – 3 – Charbon des os

Les diffractogrammes dans les figures 3.4 et 3.5 des charbons obtenus à partir des os après carbonisation physique et chimique respectivement montrent clairement que le carbone atomique est bien présent. Donc ces deux charbons, peuvent être utiliser comme une source de carbone pour les traitements qui doivent être réalisée.

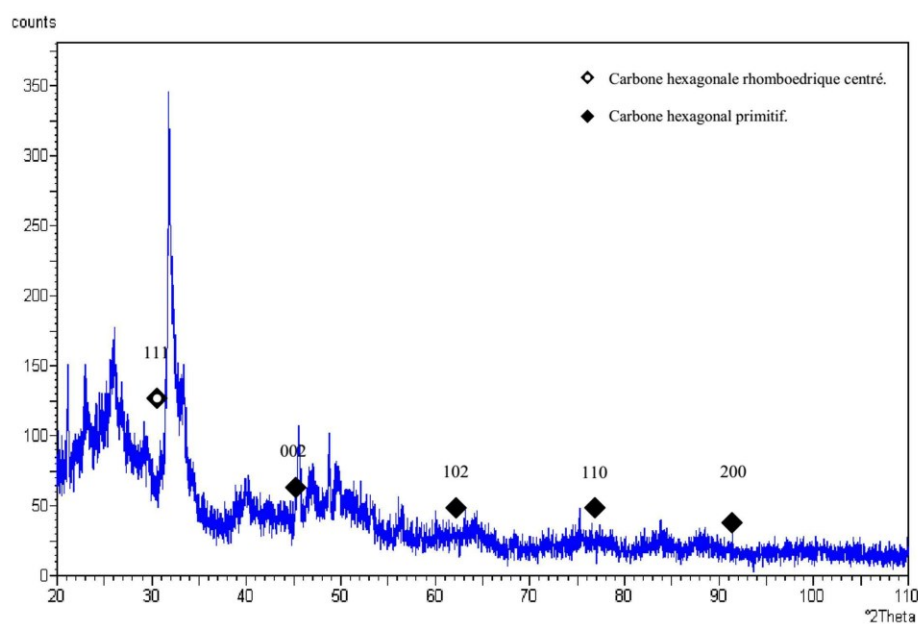


Figure 3.5: Diffractogramme du charbon des os après carbonisation par procédé physique.

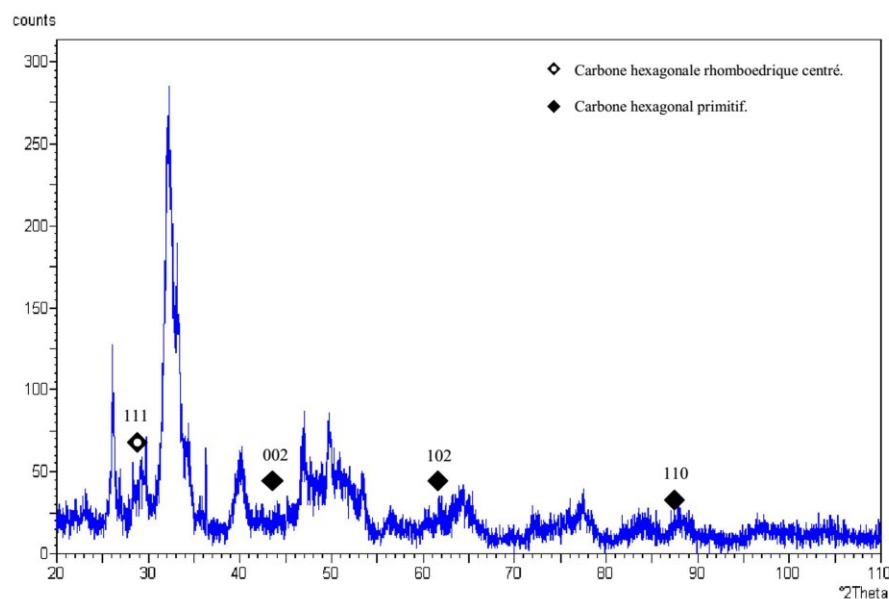


Figure 3.6: Diffractogramme du charbon des os après carbonisation par procédé chimique.

3 – 4 – 4 – Charbon de la Sciure de bois

La figure 3.7 présente le diffractogramme des charbons obtenus à partir de la sciure de bois après carbonisation chimique. Comme les charbons de sang, des cornes et des os, le carbone atomique est bien présent. Donc ce charbon peut être utilisé comme une source de carbone pour les traitements envisagés. Il faut signaler l'absence des diffractogrammes du charbon de la sciure de bois après carbonisation physique à cause de la disparition totale de ce charbon au cours de la carbonisation physique.

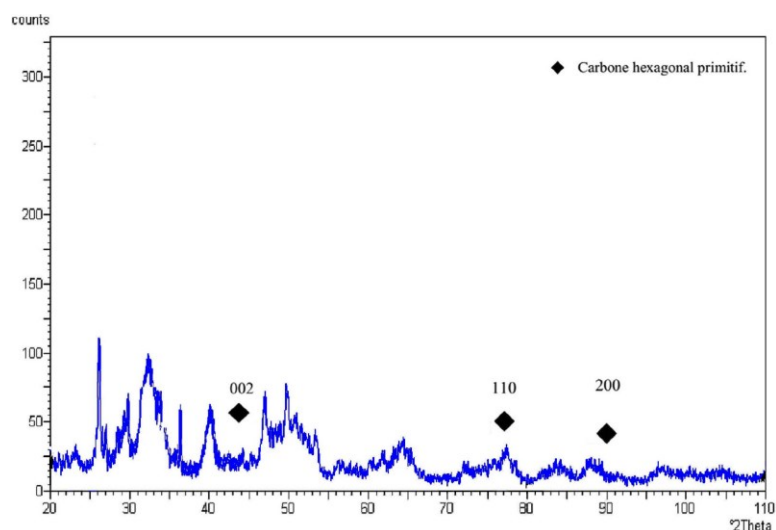


Figure 3.7: Diffractogramme du charbon de la sciure de bois après carbonisation par procédé chimique.

Les résultats de la diffraction des rayons X des charbons obtenus à partir des déchets organiques ont montré que tous les charbons laborés (à l'exception du charbon de la sciure de bois carbonisée physiquement), contiennent du carbone actif indispensable aux traitements de cémentation. Donc, tous ces charbons peuvent servir comme source de carbone dans les mélanges de cémentation.

Le tableau 3.2 rassemble les sources de charbon, le type de carbonisation, ainsi que le type de carbone atomique obtenu.

Tableau 3.2 : Caractéristiques des charbons réalisés pour les ciments

Source de carbone	Carbonisation		carbone
	physique	chimique	
Charbon du sang	❖ Séchage à 170 °C ❖ Calcination contrôlée pendant 6 H à 600 °C ❖ Activation pendant 40 H à 900 °C	❖ Séchage à 170 °C ❖ Ajout de l'acide sulfurique H₂SO₄ ❖ Carbonisation pendant 12 H à 600 °C	-Carbone hexagonale rhomboédrique centré -Carbone hexagonal primitif.
Charbons des cornes			Carbone hexagonal primitif.
Charbons des os			hexagonale rhomboédrique centré -Carbone hexagonal primitif
Charbon de la sciure de bois			Carbone hexagonal primitif.

3 – 5 – Résultats métallographiques.

3 – 5 – 1 – Résultats métallographiques de cémentation et de carbonitruration :

Le traitement de cémentations et de carbonitruration par le carbone et l'azote est réalisé à des températures relativement élevées pour permettre aux atomes de carbone et d'azote de diffuser à travers la surface des aciers traités. Le carbone et/ou l'azote diffusés à travers la surface enrichissent la phase austénitique « γ » jusqu'à atteindre sa limite de solubilité dans cette phase pour réagir avec le fer ensuite et forme avec lui des carbures de fer (Fe_3C et Fe_{23}C_6) soit des carbonitrides.

La figure 3.8 présente une micrographie au microscope optique de l'acier S235 avant le traitement de cémentation avec un grossissement de 200X. La microstructure observée montre clairement que c'est un acier hypo-eutectoïde avec des zones ferrito-perlitiques avec une prédominance des zones ferritiques. Une estimation de la teneur en carbone de cet acier, permet de dire que la concentration en carbone de l'acier S235 utilisé dans cette étude est bien inférieure à 0,2 % puisque la proportion de la perlite dans sa structure est inférieure à 25%.



Figure 3.8 : Structure ferrito-perlitique de l'acier S235 avant les traitements de cémentation.

3 – 5 – 1 – 1 – Cémentation de référence

La figure 3.9 montre le changement de la microstructure sur une coupe transversale d'un échantillon en acier S235 après un traitement de cémentation à partir d'un ciment commercial utilisé dans l'industrie (Sonatrach, DML de Laghouat) pour une durée de 4 heures à une température de 920 °C.

La première constatation que nous avons enregistrée est que la partie supérieure de l'acier traité a complètement changé avec l'apparition en surface d'une couche très riche en carbone complètement hypereutectoïde (Perlite+cémentite secondaire) ; alors qu'elle était avant ce traitement hypo-eutectoïde (Perlite < 25 % + ferrite > 75 %). Donc nous pouvons dire, sans aucun doute, qu'il y a eu diffusion de carbone du ciment dans la surface l'échantillon.



Figure 3.9 : Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le ciment industriel à 920 °C pendant 4 heures

La microstructure de la couche cémentée obtenue à partir de ciment industriel de référence, l'estimation de la teneur en carbone de cette couche, ainsi que son épaisseur approximative sont rassemblées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Microstructure de la couche cémentée, pourcentage approximative du Carbone et profondeur de la couche cémentée à partir de ciment industriel.

Source de carbone	Microstructure de la couche cémentée	Estimation Approximative du Carbone	Profondeur de la couche (mm)
Cément industriel	P + CS	> 0.8	0,72

P : Perlite ; CS : Cémentite Secondaire

3 – 5 – 1 – 2 – Cément préparé à partir du sang

Les Figure 3.10, 3.11, 3.12 et 3.13 montrent les microstructures des couches obtenues en surface de l'acier S235 à 920 °C pendant 4 heures dans un ciment où la source de carbone est le charbon de sang. La figure 3.10 correspond au procédé physique additionné de ($\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3$) comme activateur, alors que la figure 3.11 correspond toujours au procédé physique, mais cette fois ci, additionné au calcaire comme activateur.

Dans les figures 3.10 et 3.11, nous pouvons observer facilement la présence de cémentite secondaire à coté de la perlite, ce qui prouve que la diffusion du carbone dans ces zones a permis d'atteindre une teneur en carbone qui dépasse 0,8 % (comme si l'acier est devenu hypereutectoïde dans ces zones). Nous pouvons aussi constater que la distribution est décroissante en allant vers le cœur de l'échantillon traité.

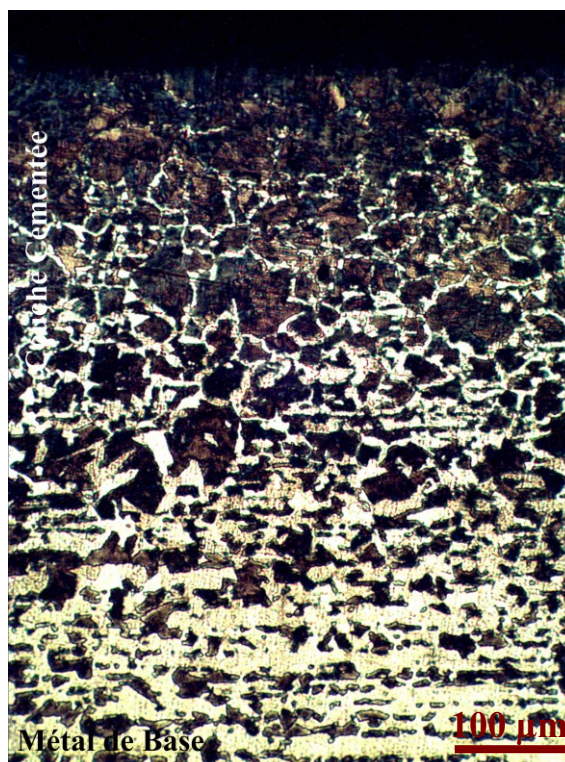


Figure 3.10 : Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon du sang (Procédé physique) comme source de carbone et ($\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3$) comme activateur.

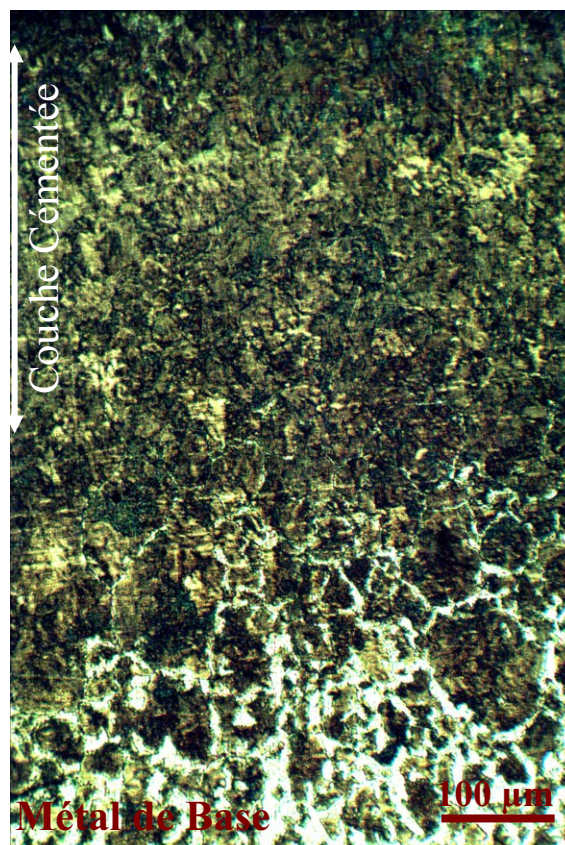


Figure 3.11 : Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon du sang (Procédé physique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.

La figure 3.12 correspond au procédé chimique additionné de ($\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3$) comme activateur, alors que la figure 3.13 correspond toujours au procédé chimique, mais cette fois ci, additionné au calcaire comme activateur.

Comme pour le procédé physique, nous pouvons facilement observer sur les figures 3.12 et 3.13, que la perlite dans la région supérieure de la surface est plus sombre que le reste de l'échantillon, ce qui signifie que la teneur en carbone dans ces régions est plus importante que dans le reste de l'échantillon. Selon la microstructure elle ressemble à la perlite pure (une teneur en carbone au alentour de 0,8 %).

Sur la Figure 3.13, nous pouvons constater que malgré la formation d'une couche cémentée en surface de l'échantillon traité, la profondeur de la couche cémentée, dans ce cas, reste relativement plus petite que celles formée dans les trois premiers cas.

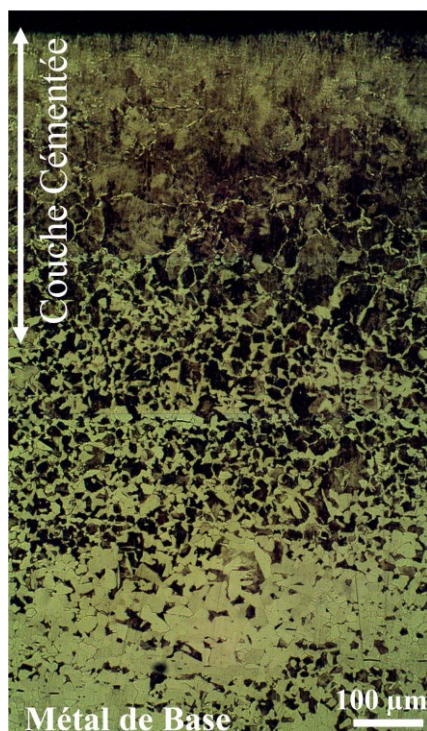


Figure 3.12 : Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon du sang (Procédé chimique) comme source de carbone et $(\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3)$ comme activateur.

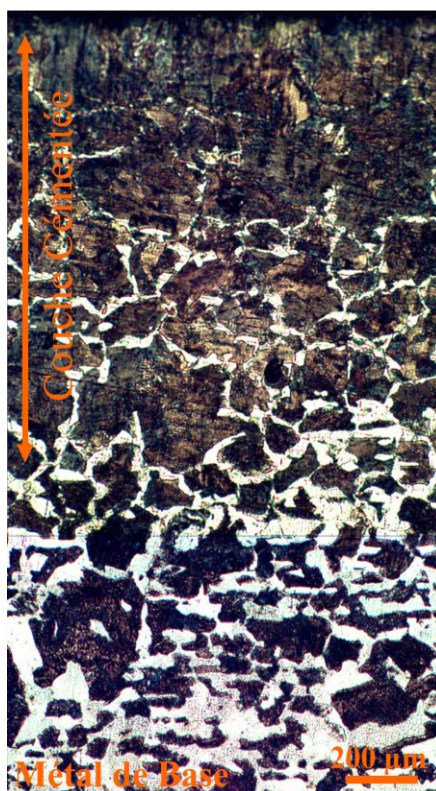


Figure 3.13 : Structure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon du sang (Procédé chimique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.

Le tableau 3.4 groupe la nature de la microstructure de la couche cimentée, l'estimation approximative du carbone dans la zone cimentée et la profondeur de la couche obtenue par le charbon de sang en fonction du procédé (physique ou chimique) et la nature de l'activateur.

Tableau 3.4 : Microstructure de la couche cimentée, teneur approximative du carbone et profondeur estimée obtenue par le charbon de sang en fonction du procédé (physique ou chimique) et la nature de l'activateur.

	Activateur	Microstructure de la couche cimentée	Estimation Approximative du Carbone	Profondeur de la couche (mm)
Procédé Physique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0,8	0,70
	Le Calcaire	P + CS	~ 0,8	0,55
Procédé Chimique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0,8	1,00
	Le Calcaire	P + CS	~ 0,8	0,50

P : Perlite ; CS : Cémentite Secondaire

Selon les micrographies des figures suscitées et le tableau 3.4, nous pouvons dire qu'il y a eu formation d'une couche cimentée, quels que soit le procédé et/ou l'activateur utilisé avec le charbon de sang comme source de carbone. Toutefois, il faut signaler que les couches obtenues avec le procédé chimique et l'activateur (BaCO₃+CaCO₃) sont meilleures que le reste des couches.

3 – 5 – 1 – 3 – Cément préparé à partir des cornes

Les Figures 3.14 et 3.15 présentent les couches cimentées obtenues à partir du charbon des cornes par le procédé physique comme source de carbone ajoutée au (BaCO₃+CaCO₃) et au calcaire respectivement comme activateur, alors que les Figures 3.16 et 3.17 présentent les couches cimentées obtenues à partir du charbon des cornes par le procédé chimique avec (BaCO₃+CaCO₃) et le calcaire comme activateur respectivement.

Nous pouvons facilement constater que pour tous les cas il y a eu formation d'une couche cimentée claire bien distinguée du reste de l'acier de base.

On se basant sur les figures métallographiques, on peut signaler les remarques suivantes :

- Le gradient de la teneur en carbone de couche cimentée réalisée est décroissant à partir de la surface de l'échantillon vers le cœur ;
- Les résultats sont pratiquement analogue aux résultats obtenue par le charbon du sang ;
- Les épaisseurs les plus profondes sont celle obtenues avec (BaCO₃ + CaCO₃) comme activateur, et les moins profonds sont celle obtenues avec le Calcaire comme activateur.

- L'utilisation de l'activateur ($\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3$) est plus efficace que l'utilisation du calcaire et les résultats le prouve ;

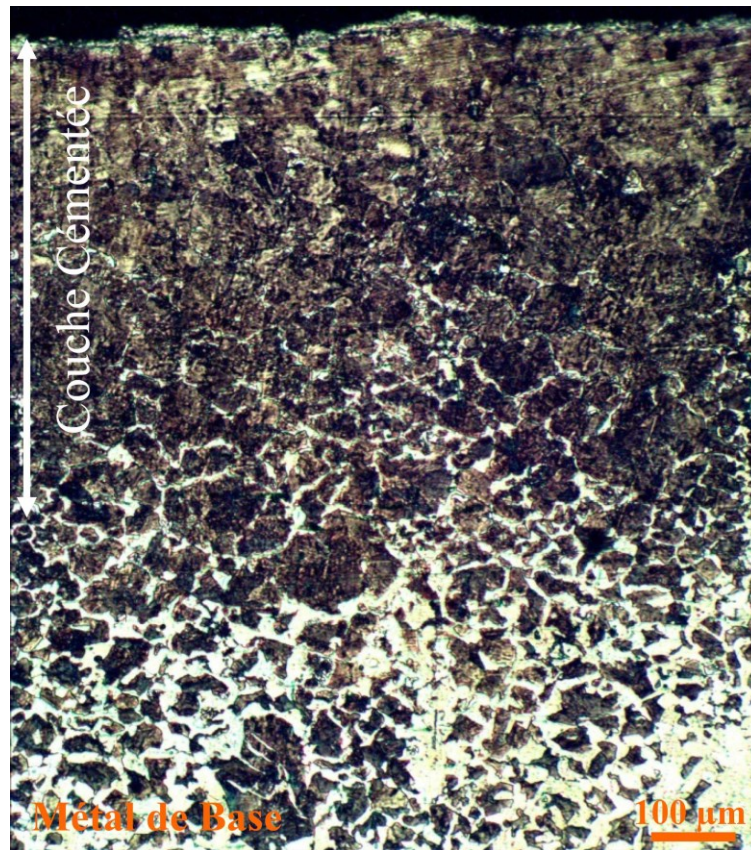


Figure 3.14 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des cornes (Procédé Physique) comme source de carbone et ($\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3$) comme activateur.

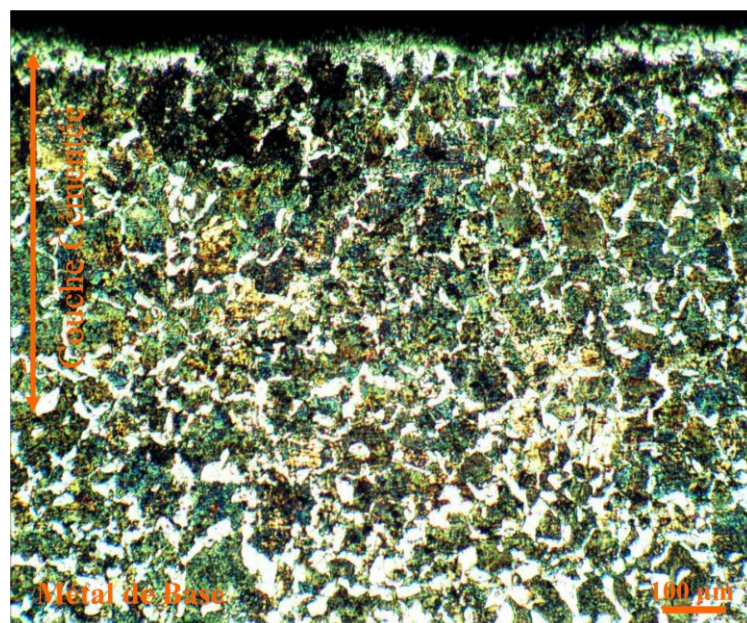


Figure 3.15 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des cornes (Procédé Physique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.

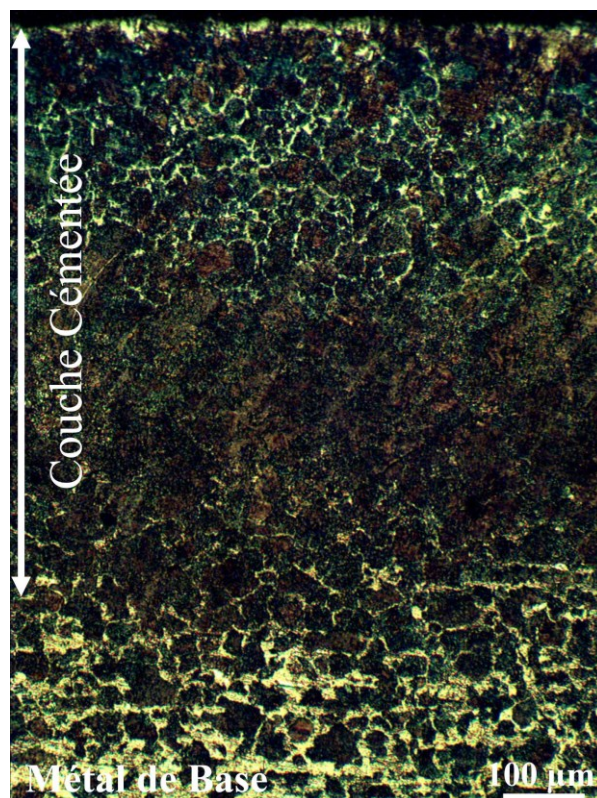


Figure 3.16 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des cornes (Procédé Chimique) comme source de carbone et le $(\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3)$ comme activateur.

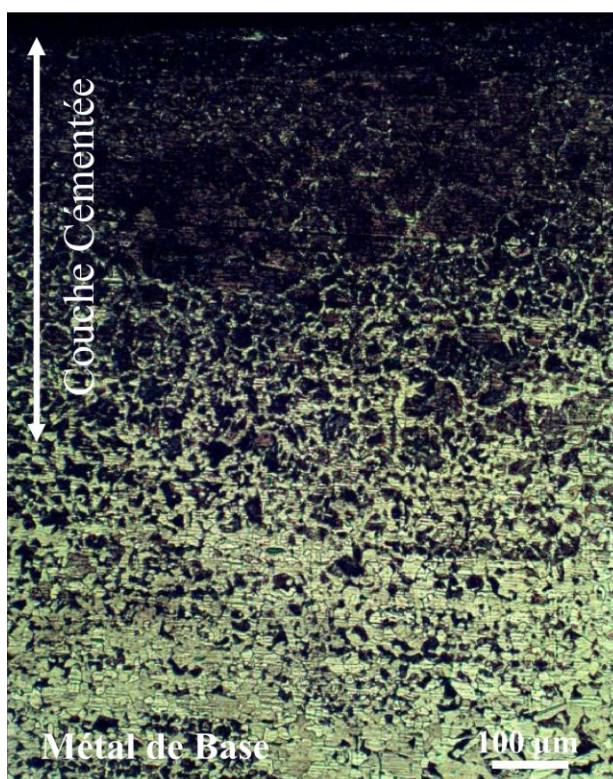


Figure 3.17 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des cornes (Procédé Chimique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.

La nature de la microstructure de la couche cimentée, sa teneur approximative en carbone et sa profondeur estimée obtenue par le charbon des cornes en fonction du procédé (physique ou chimique) et la nature de l'activateur utilisé sont groupées dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Microstructure de la couche cimentée, teneur approximative du carbone et profondeur estimée obtenue par le charbon des cornes en fonction du procédé (physique ou chimique) et la nature de l'activateur.

	Activateur	Microstructure de la couche cimentée	Estimation Approximative du Carbone	Profondeur de la couche (mm)
Procédé Physique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0.8	0,85
	Le Calcaire	P + CS	< 0.8	0.52
Procédé Chimique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0.8	0,70
	Le Calcaire	P + CS	< 0.8	0.40

P : Perlite ; CS : Cémentite Secondaire

Comme pour le charbon de Sang, nous pouvons dire que selon les micrographies des figures représentatives des couches cimentées par le charbon des cornes, et le tableau 3.5, il y a eu formation d'une couche cimentée, quels que soit le procédé et/ou l'activateur utilisé avec le charbon des cornes comme source de carbone. Toutefois, il faut signaler que les couches obtenues avec le procédé physique et le Calcaire comme activateur conduisent aux couches cimentées les plus courtes.

3 – 5 – 1 – 4 – Cément préparé à partir des os

Les traitements de cémentation avec le charbon des os comme source de carbone après carbonisation par le procédé chimique n'ont donné aucun changement au niveau de la microstructure de l'acier traité, que ce soit pour (BaCO₃ + CaCO₃) ou le Calcaire comme activateurs. Donc, nous allons nous limiter uniquement à l'étude du charbon des os après carbonisation physique.

Les Figures 3.18 et 3.19 montrent les couches cimentées obtenues à partir du charbon des os comme source de carbone et (BaCO₃+CaCO₃) et le Calcaire comme activateur respectivement. Selon ces Figures, nous ne pouvons pas dire qu'il y a eu formation d'une couche cimentée très bien distinguée du reste du substrat. La non présence de couches cimentées proprement dites sur les figures 3.18 et 3.19 ne signifie pas qu'il n'y a pas eu de diffusion de carbone à travers la surface de échantillons traités, mais que l'activité du carbone, dans ces cas, est insuffisante pour former une couche superficielle bien apparente. L'acier traité, malgré une légère augmentation de sa teneur en carbone, reste donc toujours hypoeutectode (teneur en carbone inférieure à 0.8%) ; et cela peut être

expliqué par la faible portion de matières organiques dans le charbon des os (< 30%), laisse supposer qu'il n'y a pas suffisamment de carbone dans le charbon des os, après la carbonisation physique, pour former une couche cémentée proprement dite.

D'un autre coté, il faut signaler que l'enrichissement de la surface en carbone est encore plus faible, lorsque le Calcaire est utilisé comme activateur.

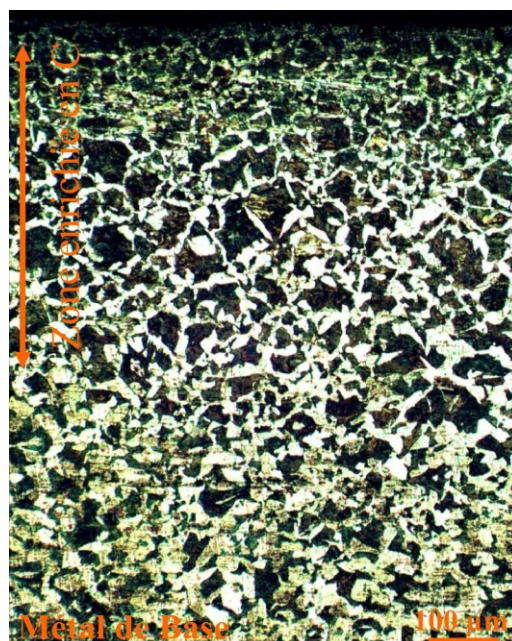


Figure 3.18 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des os (Procédé Physique) comme source de carbone et le ($\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3$) comme activateur.

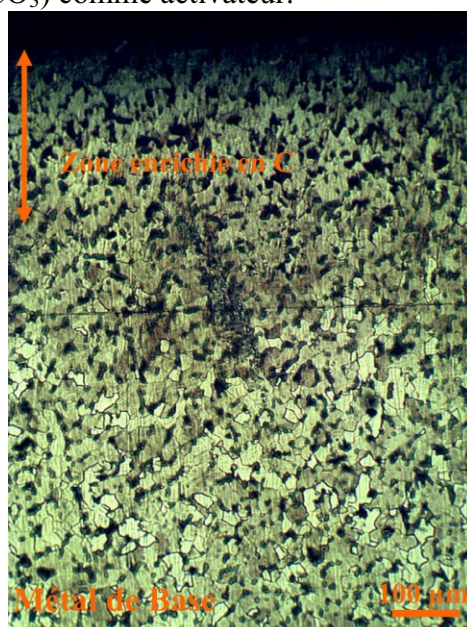


Figure 3.19 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon des os (Procédé Physique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.

La nature de la microstructure de la couche formée après cémentation, sa teneur approximative en carbone et sa profondeur estimée obtenue par le charbon des os après

carbonisation par le procédé physique et la nature de l'activateur utilisé sont groupées dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 : Microstructure de la couche formée, la teneur approximative du carbone et la profondeur estimée obtenue par le charbon des os après carbonisation par le procédé physique et la nature de l'activateur.

	Activateur	Microstructure de la couche cimentée	Estimation Approximative du Carbone	Profondeur de la couche (mm)
Procédé Physique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	F + P	< 0.8	--
	Le Calcaire	F + P	< 0.8	--

P : Perlite ; F : Ferrite

Contrairement aux charbons de Sang et des cornes, où il y a eu formation de couches cimentées très bien distinguées du reste du substrat, le charbon des os a permis de faire un petit enrichissement de la surface en carbone, mais il n'a pas conduit à la formation d'une couche proprement dite.

Il faut signaler aussi, que l'utilisation de (BaCO₃ + CaCO₃) comme activateur conduit à des enrichissements en carbone plus importantes que celles obtenues avec le Calcaire pour les mêmes conditions.

3 – 5 – 1 – 5 – Cément préparé à partir de la sciure de bois

Puisque la carbonisation physique du charbon de la sciure de bois a fait disparaître les déchets traités complètement, nous allons nous limiter uniquement à l'étude du charbon de la sciure de bois après carbonisation chimique.

Les Figures 3.20 et 3.21 montrent les couches cimentées obtenues à partir du charbon de la sciure de bois comme source de carbone et (BaCO₃+CaCO₃) et le Calcaire comme activateur respectivement. Selon ces Figures, nous pouvons dire qu'il y a eu formation d'une couche cimentée très bien distinguée du reste du substrat pour l'activateur (BaCO₃+CaCO₃), alors que pour le Calcaire comme activateur n'a pas permis l'obtention d'une couche cimentée proprement dite. La non présence d'une couche cimentée proprement dite sur la Figure 3.21 ne signifie pas qu'il n'y a pas eu de diffusion de carbone à travers la surface de l'échantillon traité, mais que l'activité du carbone, dans ce cas, est tellement faible qu'elle n'a pas permis d'obtenir une couche cimentée distinguée du reste de l'échantillon.

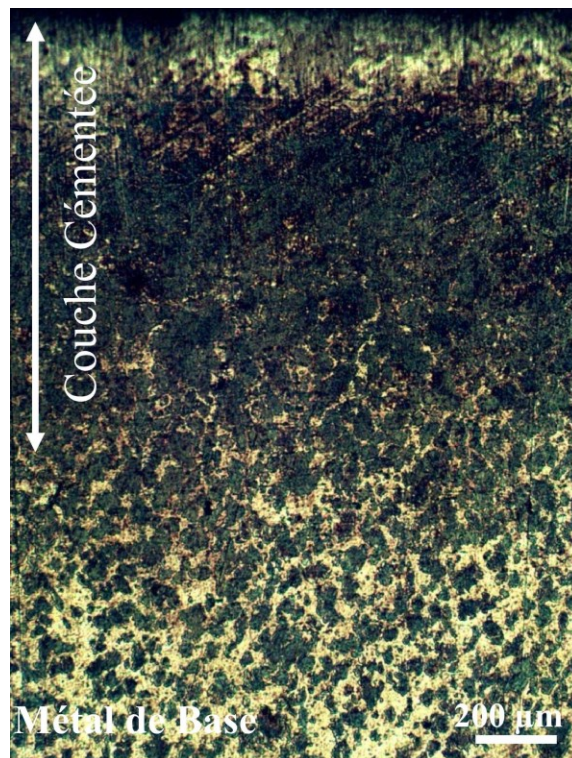


Figure 3.20 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon de sciure de bois (Procédé Chimique) comme source de carbone et le $(\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3)$ comme activateur.

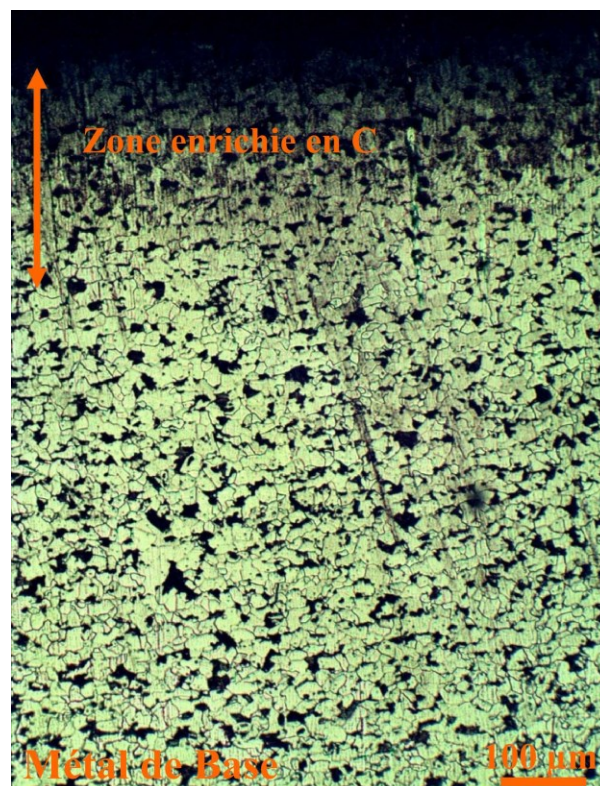


Figure 3.21 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de cémentation avec le charbon de sciure de bois (Procédé Chimique) comme source de carbone et le Calcaire comme activateur.

La nature de la microstructure de la couche formée après cémentation, sa teneur approximative en carbone et sa profondeur estimée obtenue par le charbon de la sciure de bois après carbonisation par le procédé chimique et la nature de l'activateur utilisé sont groupées dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Microstructure de la couche formée, la teneur approximative du carbone et la profondeur estimée obtenue par le charbon de la sciure de bois après carbonisation par le procédé physique en fonction de la nature de l'activateur.

	Activateur	Microstructure de la couche cémentée	Estimation Approximative du Carbone	Profondeur de la couche (mm)
Procédé Chimique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0.8	0,50
	Le Calcaire	F + P	< 0.8	0,11

P : Perlite ; F : Ferrite ; CS : Cémentite Secondaire

Contrairement au charbon des os, où il n'y a pas eu formation de couches cémentées très bien distinguées du reste du substrat, le charbon de la sciure de bois a permis de faire un petit enrichissement de la surface en carbone pour le Calcaire comme activateur, et une couche cémentée relativement mince pour (BaCO₃ + CaCO₃) comme activateur.

Les résultats obtenus ont montré que, d'une manière générale, tous les charbons obtenus après carbonisation, conduisent à couche cémentée plus ou moins épaisse, à l'exception du charbon des os et de la sciure de bois où on a enregistré soit une couche mince (après cémentation avec charbon de la sciure de bois et (BaCO₃ + CaCO₃)), ou un petit enrichissement de la surface en carbone.

3 – 6 – Caractéristiques des couches cémentées après Trempe et Revenu

Après l'étude de l'efficacité des ciments élaborés en fonction des épaisseurs des couches cémentées obtenues sur les différents échantillons traités, et après l'étude microstructurale des couches et des phases obtenues après cémentation (analyse métallographique), nous avons jugé très utile de faire une caractérisation mécanique sur les couches cémentées obtenues.

Vu que le moyen le plus simple et le plus efficace pour avoir une bonne idée sur l'apport d'un traitement de surface dans la zone modifiée est la dureté (microdureté), et vu la grande facilité de réaliser un tel essai, nous avons effectué des séries d'essais de dureté sur les différents échantillons traité par les différents charbons.

Vu qu'après la cémentation les pièces doivent subir un traitement de trempe + revenu pour durcir leurs surfaces. Nous avons jugé utile d'effectuer le même traitement pour les échantillons cimentés par les différentes sources de carbone dans ce travail.

Dans cette perspective, des profils de dureté à partir de la surface des pièces traitées vers le cœur ont été mesurés sur quelques échantillons où la cémentation a conduit à des structures perlitiques et/ou perlite-cémentite.

Les séries de dureté, le milieu de cémentation, ainsi que les différentes conditions de traitements thermiques que les échantillons ont subi sont rassemblés dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Séries de Dureté, Milieux de cémentations et conditions des traitements thermiques de trempe + Revenu appliqués aux différents échantillons.

Série	Traitement thermique	Charbon utilisé	Procédé
Série 1	Trempe étagée (880 °C -760 °C) à l'huile + Revenu (180 °C pendant 2 heures)	Cément industriel	--
Série 2		Charbon de sang	Physique
Série 3			Chimique
Série 4		Charbon de corne	Physique
Série 5			Chimique

Pour des raisons de comparaison, les profils de dureté ont été réalisés de la même manière et sur les mêmes profondeurs à partir de la surface des échantillons vers le cœur. Nous avons effectué des mesures de dureté sur cinq (05) points équidistants à partir de la surface avec des distances de 250 µm entre une zone et une autre.

La zone 1 correspond à la surface de l'échantillon (c'est-à-dire à 0 µm de la surface), donc la dureté a été mesurée directement sur la surface traitée. Par contre, pour les zones de 2 à 5, les mesures de dureté ont été effectuées sur la section transversale des échantillons tronçonnés. Pour cette raison, la zone 5 qui se trouve à une distance qui dépasse 1 mm de la surface est considérée comme la zone qui correspond au matériau de base (cœur de l'échantillon).

Les valeurs de dureté en fonction des zones où les mesures ont été effectuées et en fonction de la série des traitements thermiques sont données dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Valeurs de dureté (en HV) en fonction des zones et des et des traitements thermiques réalisés sur les différents échantillons.

	Dureté HV				
	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4	Série 5
Zone 1 (en surface)	442	619	539	504	576
Zone 2	395	554	489	454	492
Zone 3	288	480	393	333	396
Zone 4	174	333	249	241	318
Zone 5	159	182	180	154	151

Les valeurs de dureté enregistrées sur le tableau 3.9 montrent clairement que pour tous les échantillons traités les valeurs des duretés sont maximales en surface et que la valeur de cette dureté décroît en allant vers le cœur de l'échantillon jusqu' à atteindre la valeur initiale de l'acier avant cémentation. Cela justifie la présence d'un gradient de concentration de la teneur en carbone de l'acier à partir de la surface jusqu'au cœur de la pièce.

Pour bien illustrer la variation de la dureté en fonction de la profondeur de la couche cémentée, nous avons reporté les valeurs des duretés des couches testées en fonction de la profondeur sur des graphes (Figure. 3.22).

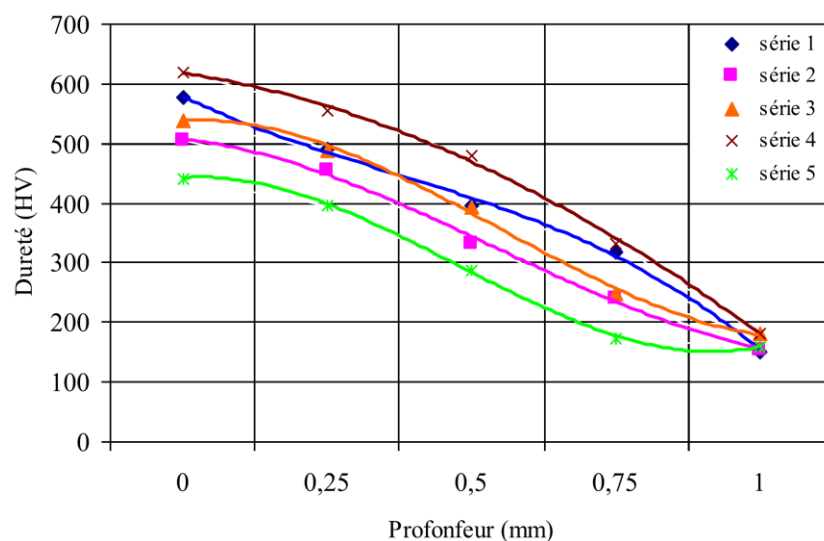


Figure 3.22 : Variation de la dureté des différents échantillons de l'acier S235 après cémentation en fonction de la profondeur à partir de la surface.

La nature de la microstructure de la couche obtenue après cémentation, sa teneur approximative en carbone et sa profondeur estimée obtenue par les différents charbons de en fonction de la nature de l'activateur utilisé et le procédé utilisé (physique ou chimique) sont groupées dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Microstructure de la couche formée, la teneur approximative du carbone et la profondeur estimée obtenue par les différents charbons après la cémentation en fonction du procédé (physique ou chimique) et la nature de l'activateur.

Source de carbone	Procédé	Activateur	Microstructure de la couche cémentée	Estimation Approximative du Carbone	Profondeur de la couche (mm)
Cément industriel (référence)	/	/	P + CS	> 0.8	0,72
Charbon du sang	Physique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0.8	0,70
		Le Calcaire	P + CS	< 0.8	0.55
	Chimique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0.8	1
		Le Calcaire	P + CS	< 0.8	0,5
Charbon des cornes	Physique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0.8	0,5
		Le Calcaire	P + CS	< 0.8	0,85
	Chimique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0.8	0.52
		Le Calcaire	P + CS	< 0.8	0,7
Charbon d'os	Physique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	--	< 0.8	Pas de couche cémentée
		Le Calcaire	--	< 0.8	
Charbon de sciure de bois	Chimique	(BaCO ₃ + CaCO ₃)	P + CS	> 0.8	0, 5
		Le Calcaire	--	< 0.8	0.11

P : Perlite ; CS : Cémentite Secondaire

La comparaison des résultats des traitements de cémentation obtenus à partir des différents charbons comme sources de carbone avec les travaux de la littérature des chercheurs ayant travaillé sur les déchets organiques comme sources potentielles pour les traitements de cémentation, nous permet de dire :

- ❖ A l'exception de la profondeur obtenue par Ihom et al. [52], avec le charbon comme source de carbone et les os des vaches comme activateur (une profondeur de l'ordre de 2.32 mm), le reste des profondeurs sont plus ou moins comparables aux résultats obtenus dans ce travail. Toutefois, il faut signaler que la durée de maintien du traitement réalisé par Ihom et al. [52] est le double par rapport aux traitements réalisés dans ce travail (8 heures à 900 °C contre 4 heures à 920 °C).
- ❖ Dans la quasi-totalité des traitements de cémentation effectués, les valeurs de duretés mesurées dans ce travail ont montré une amélioration remarquable par rapport aux duretés initiales de l'acier avant traitement.
- ❖ La plus grande dureté a été enregistrée par Ihom et al. [53] à partir du charbon des déchets des fleurs comme source de carbone et les coquilles d'œufs comme activateur. Cela peut être justifié par la teneur initiale en carbone de l'acier traité qui était de l'ordre de 0,25 %.
- ❖ L'utilisation du charbon de bois comme source de carbone sans activateur [III] ou avec Na_2CO_3 comme activateur a conduit aux couches cémentées les plus dures, malgré les conditions de traitement de cémentation (930 °C et 4 et 6 heures).

Les profondeurs des couches cémentées et les duretés obtenues en fonction des conditions du traitement de cémentation (source de carbone, activateurs, type d'acier, température du traitement et temps de maintien) de certains travaux tirés de littérature ainsi que ceux réalisés dans ce travail sont groupés dans le Tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Profondeurs des couches cémentées et duretés obtenues en fonction des conditions de cémentation de certains travaux tirés de littérature ainsi que ceux réalisés dans ce travail.

Constituants du Cément		Conditions du Traitement		Type d'acier	Dureté	Epaisseur	Références
Source de carbone	Activateur	t (h)	T (°C)				
Charbon (60%)	Os de vache (40%)	8	900	Acier doux (0,13% de C)	550 HV	2.32	[52]
Charbon de bois d'acajou (80%)	Na ₂ CO ₃ (20%)	4	930	Acier à bas carbone 0.17%	350 HV _{0.1}	0.6	[53]
Charbon de bois	--	6	930	Acier doux XC18 (0,16% de C)	260 HV	0.74	[54]
				Acier 16MnCr5 (0,14% de C)	300 HV	0.85	
Charbon des cannes à sucre	--	5	920	Acier doux (0.25% C)	45.1 HRC	--	[55]
	Coquilles d'œuf (CaCO ₃)				45.5 HRC	--	
Charbon des déchets de melon	--				47.8 HRC	--	
	Coquilles d'œuf (CaCO ₃)				52.6 HRC	0.65	
Charbon des déchets de fleurs	--				56.0 HRC	0.70	
	Coquilles d'œuf (CaCO ₃)				56.6 HRC	0.75	
Charbon des déchets de plastique	--				47.0 HRC	--	
	Ammoniac				43.8 HRC	--	
Cément industriel	--	4	920	Acier S235 (0.15 %C)	539 HV	0.72	Ce travail
Charbon de Sang (P.P.)	BaCO ₃ + CaCO ₃				442 HV	0.70	
	Calcaire				395 HV	0.55	
Charbon de Sang (P.C.)	BaCO ₃ + CaCO ₃				619 HV	1.00	
	Calcaire				554 HV	0.50	
Charbon de Cornes (P.P.)	BaCO ₃ + CaCO ₃				504 HV	0.85	
	Calcaire				454 HV	0.52	
Charbon de Cornes (P.C.)	BaCO ₃ + CaCO ₃				576 HV	0.70	
	Calcaire				492 HV	0.40	
Charbon de Cornes (P.C.)	BaCO ₃ + CaCO ₃				393 HV	0.50	
	Calcaire				333 HV	0.11	

3 – 7 – Résultats métallographiques de Carbonitruration avec les déchets des poules et avec les déchets de bétail :

On peut facilement constater à partir des figures 3.23 et 3.24 que le traitement de carbonitruration n'a pas conduit à la formation de couches en surface. En effet, la microstructure en surface est composée de la ferrite et de la perlite avec une prédominance de la ferrite (acier à faible carbone). Le non formation d'une couche cémentée en surface par les déchets de bétails et les déchets de poulet peut être expliqué par soit la difficulté de formation du carbone atomique nécessaire pour la diffusion soit par l'absence de l'activateur pour aider à la formation du carbone atomique.

On peut dire que l'opération de carbonitruration n'est pas possible par le charbon de poulets ou par le charbon de déchets de bétail utilisé directement sans aucune préparation.

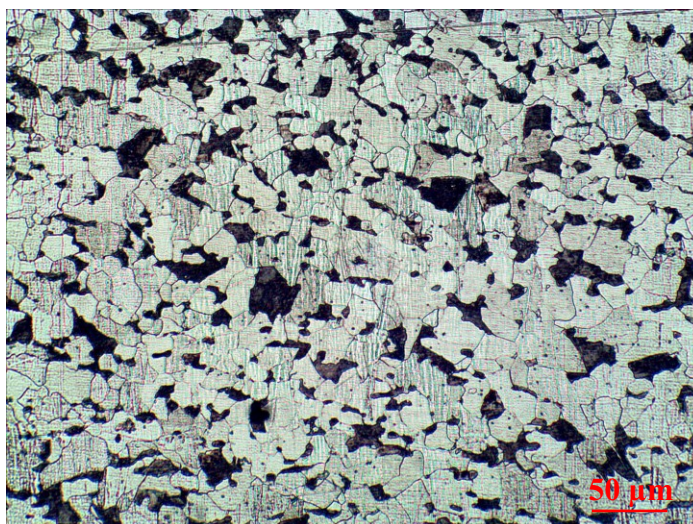


Figure 3.23 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de carbonitruration avec le charbon de poulets sans activateur.

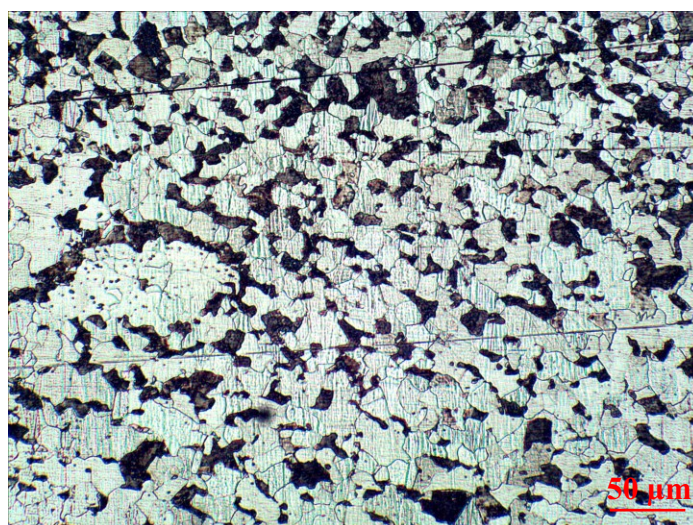


Figure 3.24 : Microstructure de l'acier S235 après un traitement de carbonitruration avec le charbon des déchets de bétail sans activateur.

3 – 7– Résultats métallographiques de la Nitruration

3 – 7– 1 – Résultats métallographiques de la Nitruration par les déchets de poulets

Le traitement de nitruration par l'azote est réalisé à des températures relativement moyennes pour permettre aux atomes d'azote de diffuser à travers la surface des aciers traités. L'azote diffusé à travers la surface enrichissent la phase ferritique « α » jusqu'à atteindre sa limite de solubilité dans cette phase pour réagir avec le fer ensuite, et forme avec lui des nitrures (couche de combinaison).

La figure 3.25 présente la micrographie de la pièce après un traitement de nitruration avec les déchets des poulets comme ciment de nitruration à 560 °C pour une durée de maintien de 8 heures. La Figure montre clairement qu'il n'y a pas eu formation de couche nitrurée en surface. La microstructure obtenue ressemble à celle du substrat avant le traitement de nitruration.

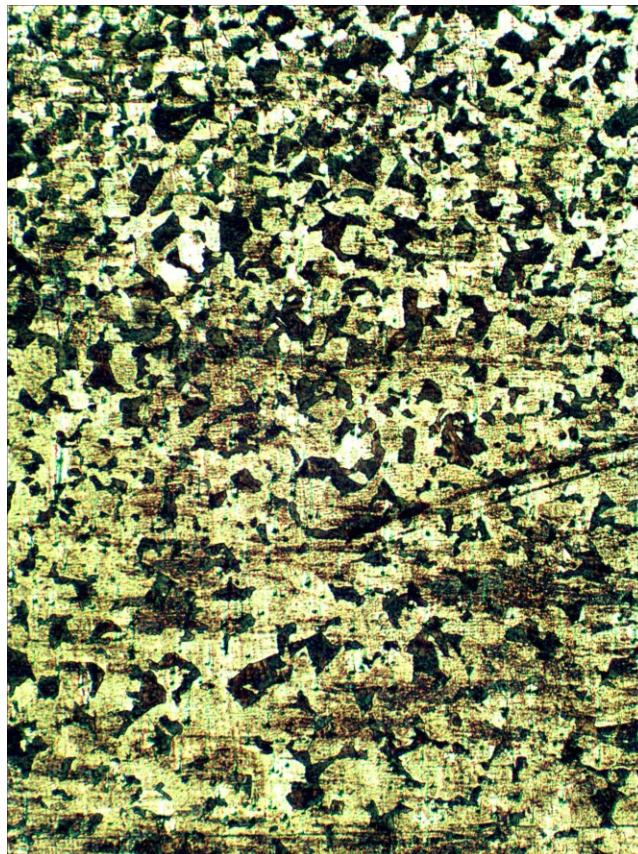


Figure 3.25: Microstructure de l'acier S235 après un traitement de Nitruration par les déchets de poulets à 550°C pendant 4 heures.

Le non obtention d'une couche nitrurée par les déchets de poulets peut être expliqué par :

- ❖ Soit par la disparition de l'azote, existant dans les déchets de poulets, au cours du traitement avec un creuset ouvert. Donc, il faut chercher un moyen qui permet de maintenir l'azote dans le mélange tout au cours du traitement.
- ❖ Soit, il faut ajouter des produits qui permettent à l'azote existant dans les déchets de poulets de réagir pour former l'azote atomique indispensable pour la diffusion et la formation de couches de nitrures.

3 – 7 – 2 – Résultats métallographiques de la Nitruration par la mélamine récupérée

3 – 7 – 2 – 1 – Nitruration avec la mélamine seule dans des creusets ouverts

Effet de la granulométrie de la mélamine

Pour étudier l'effet de la granulométrie des particules de la mélamine récupérée, nous avons commencé par des traitements de nitruration à une température de 565 °C pour une durée de maintien de 3 heures (mêmes conditions de travail de Sakoshi et al [61]) avec les trois différentes granulométries de mélamine (Fine, Moyenne et Grossière).

Les résultats obtenus par le traitement de nitruration par les particules fines n'ont pas permis d'obtenir des couches de nitrures sur la surface des échantillons traités. La figure 3.26 montre une section de l'acier 304L après un traitement de 3 heures à 565 °C par les particules fines de la mélamine récupérée.

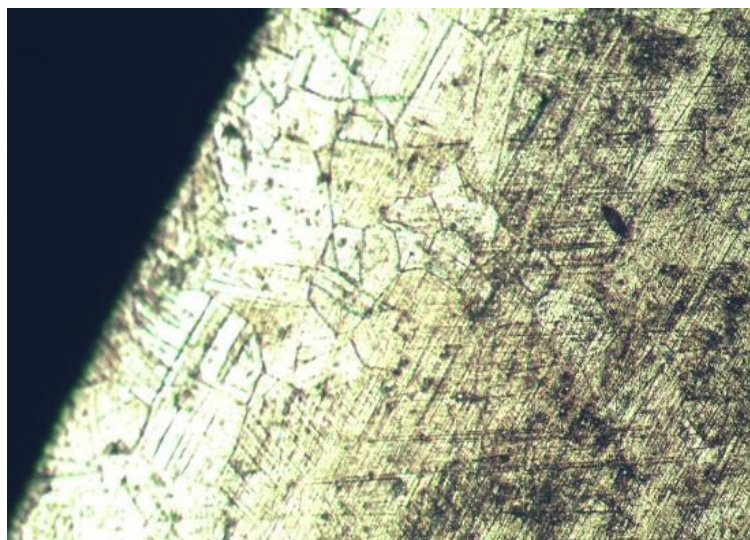


Figure 3.26 : Microstructure de l'échantillon après un traitement de 3 heures à 565 °C par les particules fines de la mélamine récupérée

L'observation de la microstructure de la figure 3.26 nous laisse dire sans doute qu'il n'y a pas eu formation de couche en surface de l'acier 304L. Le changement de la granulométrie de la mélamine récupérée (Moyenne et Grossière) n'a rien modifié concernant la formation des couches de nitrures sur la surface de l'acier traité.

Toutefois, nous devons signaler la modification de la coloration des éprouvettes après les traitements de nitruration où on a enregistré une couleur très sombre sur tous les échantillons qui ont subi le traitement (Figure 3.27).

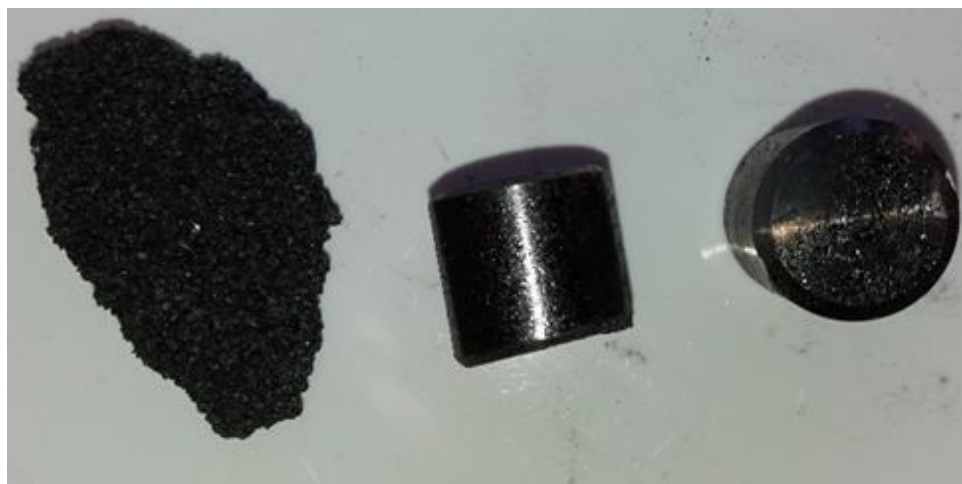


Figure 3.27 : Mélamine et éprouvettes en acier 304L après un traitement de nitruration de 3 heures à 565 °C.

Le fait qu'il n'y a pas eu formation de couches de nitrures sur l'acier 304L traité par la mélamine récupérée seule, nous a laissé supposer les possibilités suivantes :

- ❖ soit, les conditions opératoires, et surtout le fait d'avoir laissé le creuset ouvert pendant le traitement de nitruration, n'ont pas été favorables pour la formation de couches de nitrures en surface de l'acier 304L.
- ❖ soit, la température de traitement (565 °C) est relativement basse, et donc 3 heures de maintien paraît insuffisante pour la formation de nitrures en surface de l'acier 304L.

Une investigation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à un grossissement de l'ordre de 11,000 X, nous a permis de mettre en évidence des dépôts sur la surface traitée. La comparaison des dépôts observés en surface des éprouvettes nitrurées (Figure 3.28-a) avec la figure 3.28-b qui explique les étapes de diffusion et de formation des nitrures, nous laisse dire que la micrographie de la figure 3.28-a correspond bien aux premières étapes de diffusion de l'azote dans l'acier.

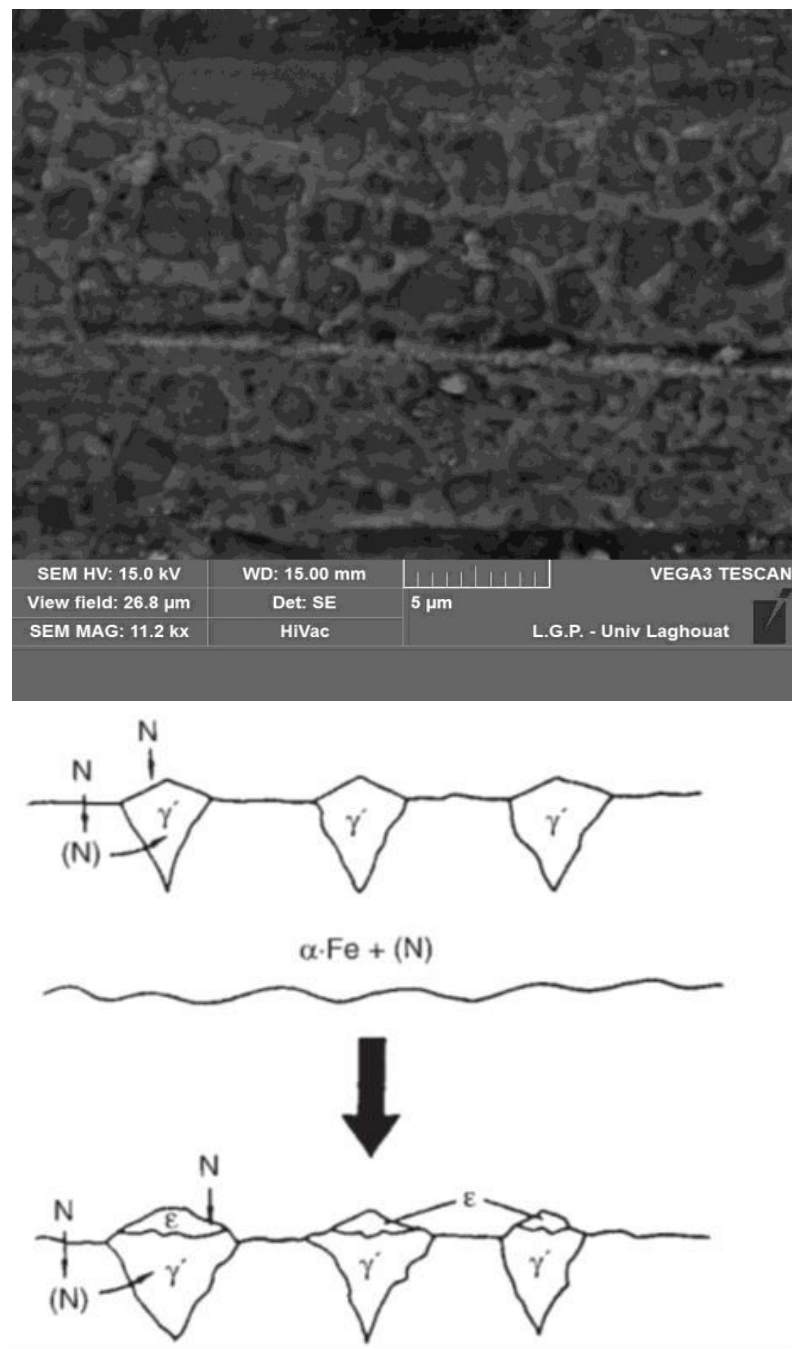


Figure 3.28 : a- Dépôts observés en surface des éprouvettes nitrurées par MEB avec un grossissement de plus de 11000x. b- Premières étapes de la diffusion d'azote et formations de nitrures [25].

Les remarques enregistrées après les trois premiers traitements (par la mélamine récupérée seule), nous ont poussés à faire d'autres traitements de nitruration, mais cette fois-ci en prenant en considération l'échappement de gaz et la durée de maintien des creusets de traitement dans le four.

3 – 7 – 2 – 2 – Nitruration avec la mélamine seule dans des creusets fermés pour des durée de maintien prolongées

a- scellement par le plâtre

Malgré le scellement du creuset par le plâtre dans ce traitement, il y eu échappement de gaz (moins important que dans le premier cas, mais toujours existant), qui à notre sens a influencé la diffusion de l'azote à travers la surface de l'acier 304L.

Les résultats obtenus dans ce cas, ont montré l'existence d'une mince couche en surface de l'acier traité (Figures 3.29 et 3.30).

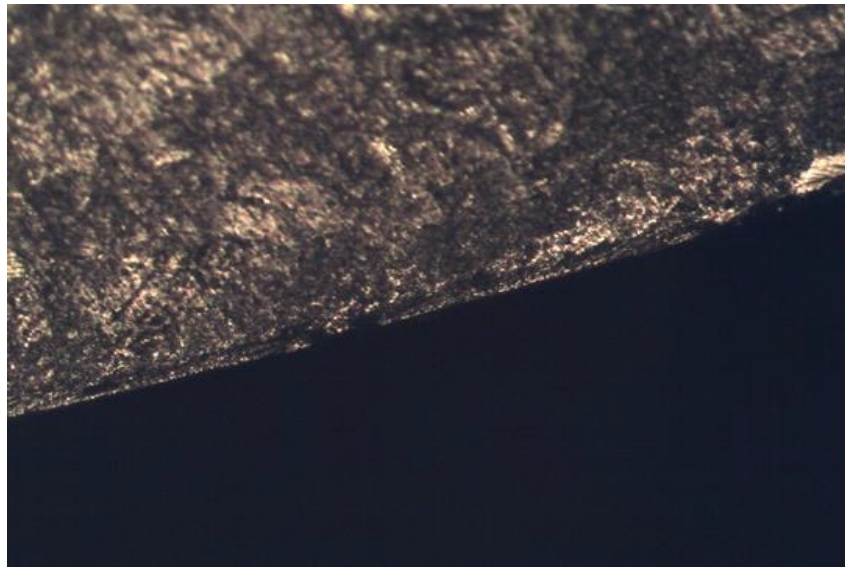


Figure 3.29: microstructure de l'acier 304L traité

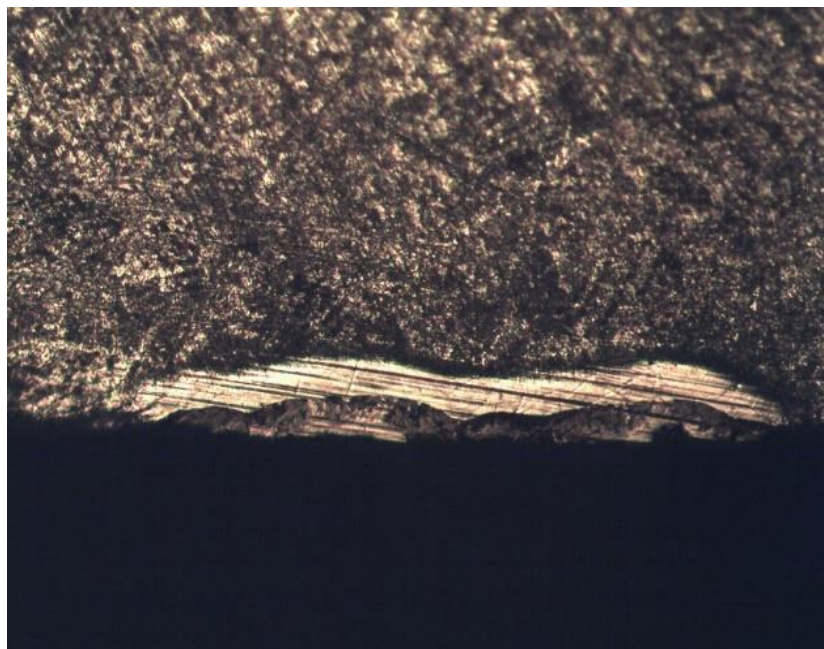


Figure 3.30: microstructure de l'acier 304L traité

L'observation des figures 3.29 et 3.30 indique que pour le quatrième traitement, il y a eu formation d'une couche plus ou moins discontinue en surface de l'acier 304L. Ce résultat encourageant, nous a poussés vers des traitements où les creusets cette fois-ci seront fermés avec un soudage de bout en bout.

b- soudage de bout en bout

La figure 3.31 montre une section transversale de l'acier 304L après un traitement de nitruration pendant 10 heures à 565 °C dans un creuset soudé de bout en bout. Selon cette micrographie, nous pouvons dire qu'il y a eu formation d'une couche plus ou moins régulière et homogène sur la surface traitée. L'épaisseur de la couche obtenue est d'environ 10 μm .

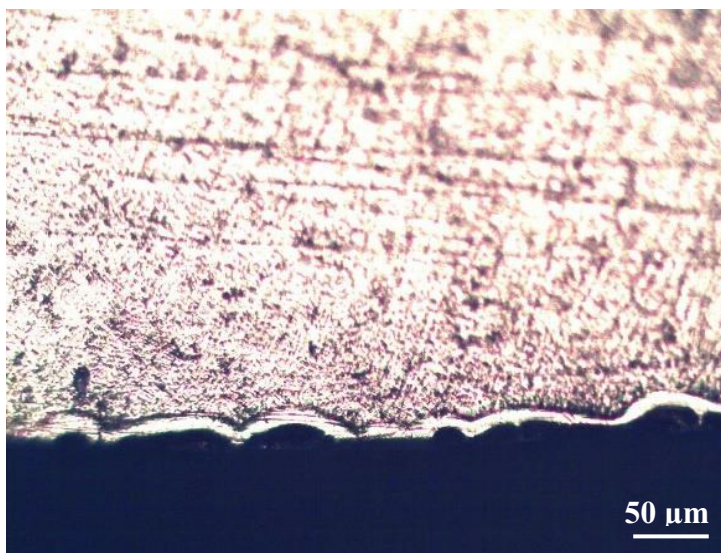


Figure 3.31 : Section transversale de l'acier 304L après une nitruration dans un creuset avec soudage de bout en bout.

La figure 3.32 montre une observation de la surface exposée à la diffusion de l'azote du même échantillon dans les mêmes conditions. Sur cette figure, nous pouvons constater la présence des ilots de surfaces sombres réparties sur la surface de l'échantillon traité, qui à notre avis, présentent des zones très riches en azote où ce dernier commence à diffuser à travers la surface.

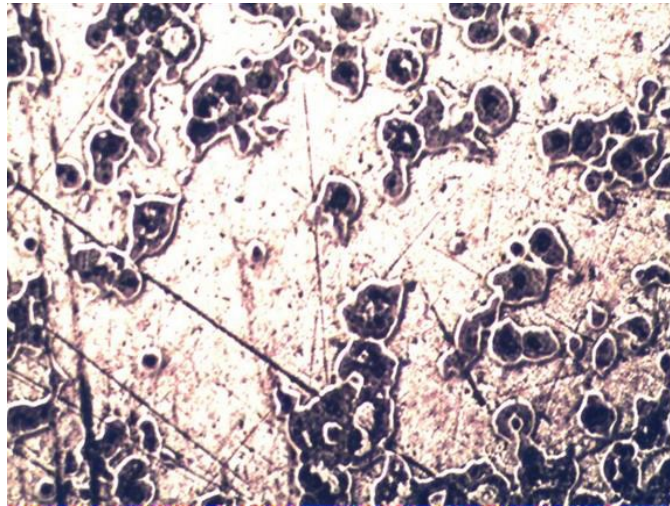


Figure 3.32 : Surface de l'acier 304L après nitruration dans un creuset avec soudage de bout en bout.

Les résultats obtenus après le traitement dans des creusets soudés sont meilleurs que ceux obtenus dans les traitements précédents (creusets ouverts et creusets celés par le plâtre). En effet, pour creusets soudés, nous avons obtenus une couche régulière à travers toute la surface, alors que pour les creusets ouverts et creusets celés par le plâtre, nous n'avons que des débuts de diffusion en surface. Toutefois, les résultats obtenus par les creusets soudés restent loin des résultats obtenus par K. Sakoshi et al. [61] (Figure 3.33).

La différence d'épaisseur obtenue dans notre travail et celle de K. Sakoshi et al. [61] peut être expliqué par le fait que même dans le cinquième traitement avec soudage de bout en bout, nous avons enregistré des fuites d'échappement de gaz.

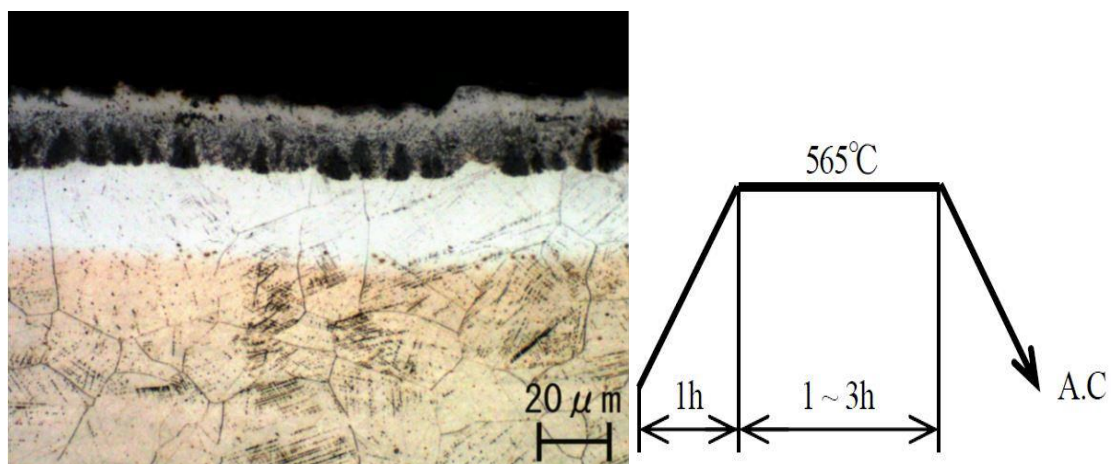


Figure 3.33: Microstructure de la couche nitrurée sur un acier 304L et le cycle thermique appliqué [61].

On se basant sur les faits déduits des expériences faites précédemment, et pour augmenter l'efficacité de la nitruration, nous avons essayé de fermer hermétiquement les creusets et ajouter un activateur à la mélamine broyée. Pour gagner du temps et éviter plusieurs expériences, nous avons programmé de laisser les creusets dans le four pendant 36 heures à une température de 570 °C.

Après une durée de maintien d'environ 20 minutes, nous avons constaté un gonflement du creuset dû à la dilatation des gaz dans le creuset fortement fermé, et nous tiré le creuset pour comprendre ce qui s'est passé.

Les figures 3.34 et 3.35 montrent le creuset après son gonflement et l'allure de l'échantillon traité après sa récupération du creuset.



Figure 3.34 : creuset de nitruration après déformation par gonflement



Figure 3.35 : l'échantillon en acier 304L après un traitement de nitruration

L'observation de l'échantillon récupérée après le gonflement du creuset a montré qu'il y a eu formation d'une mince couche superficielle de nitrure à la surface. L'épaisseur de la couche formée est de l'ordre de 5 μm . La faible épaisseur de la couche de nitrure obtenue

est justifiée par la courte durée de traitement (20 minutes) avant le gonflement (Figure 3.36).

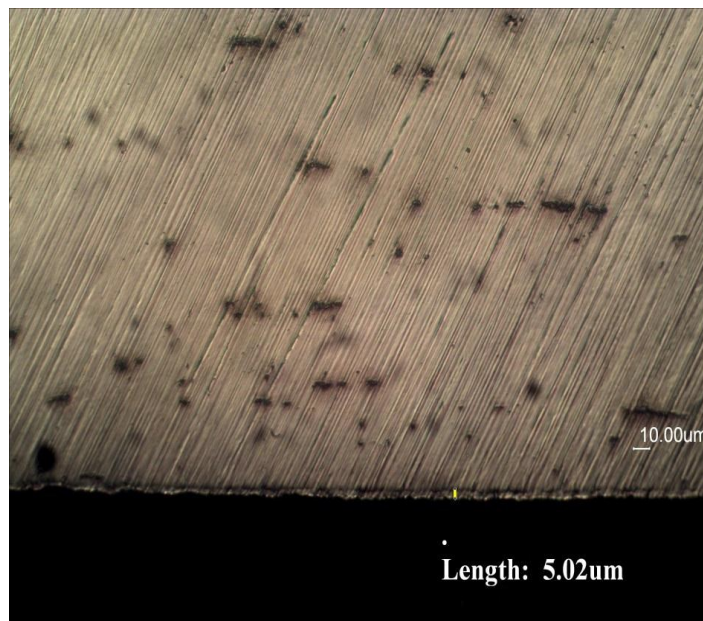


Figure 3.36: Microstructure de l'échantillon après un traitement de 20 minutes à 570 °C par les particules fines de la mélamine récupérée

Vers la fin de ce chapitre, nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ❖ Pour les traitements de nitruration avec les déchets de poulets et de bétails, nous avons constaté qu'aucune couche de nitrure n'a été formée sur la surface traitée malgré la richesse des ciments utilisés en azote. Cela, peut être justifié par l'absence d'un activateur convenable qui permet la libération de l'azote atomique, indispensable pour la diffusion et la formation des couches de nitrures en surface.
- ❖ Pour la mélamine récupérée seule avec creusets ouverts, malgré la non formation d'une couche de nitrure proprement dite en surface, nous avons enregistré les premiers stade de diffusion et de formation de la couche de nitrure sur la surface traitée. La variation de la taille des particules de la mélamine récupérée n'a aucune influence sur l'efficacité de la nitruration avec les conditions opératoires suivies dans ce travail. Le scellement du creuset et le prolongement de la durée de maintien ont permis d'obtenir des couches plus ou moins acceptables en surface de l'acier 304L.

- ❖ Pour la mélamine récupérée additionnée du NaF comme activateur avec des creusets soudés de bout en bout, une couche de nitrure d'une épaisseur de l'ordre de 5 μm a été obtenue pour un traitement de 6 heures à 560 °C.
- ❖ Lors du prolongement du maintien pour augmenter l'épaisseur de la couche de nitrure formée en surface, nous avons enregistré une grande pression dans le creuset ce qui a conduit à son gonflement. Pour éviter ce phénomène, il faut bien contrôler la quantité de la mélamine dans le creuset.

CONCLUSIONS

Conclusions

L'objectif principal de ce travail était de mettre en valeur quelques déchets organiques (déchets de l'abattoir et la sciure de bois et de la mélamine récupérée) et de réaliser ainsi un projet à double impact:

- ❖ Préserver l'environnement en évitant de mettre à la décharge publique ou dans les eaux usées les os, les cornes et le sang....;
- ❖ Mettre en valeur ces déchets organiques en les transformant en source de carbone pour être utilisés dans les traitements de surface (cémentation et nitruration en milieu solide).

Les résultats obtenus avec la cémentation nous laissent dire que l'objectif principal visé par ce travail a été réalisé et nous pouvons lancer les conclusions et les remarques suivantes :

Pour le traitement de cémentation et carbonitruration

- ❖ La quasi-totalité des déchets traités dans ce travail (transformation en charbon qui va servir de source de carbone dans les traitements de cémentation) ont permis d'obtenir une source de carbone plus ou moins efficace;
- ❖ Les moyens de caractérisation utilisés (diffraction des rayons X, microscopie optique, dureté...) ont permis de comparer les résultats des traitements de cémentation réalisés par les différentes sources de carbone ce qui nous a permis d'avancer une classification des différents ciments en fonction de leur efficacité :
 - Les épaisseurs les moins profondes ont été obtenues lorsque l'activateur est constitué de calcaire est utilisé comme activateur, et les épaisseurs les plus profondes ont été obtenues lorsque l'activateur est constitué d'un mélange de $\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3$;
 - Les épaisseurs les plus profondes obtenues dans ce travail sont comparable avec la profondeur obtenue par le ciment industriel (DML-Sonatrach-laghout) et avec quelques travaux faits dans ce domaine ;

- Les résultats des essais de dureté réalisés sur les échantillons cimentés ont tous permis de réaliser une amélioration de surface acceptée, En effet, la dureté de surface a passé de 120 HV jusqu'à 550 HV.

Pour le traitement de nitruration et nitrocarburation

Le travail dans les mêmes conditions faites par K. Sakoshi et al. [25, 61], nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ❖ La variation de la taille des particules de la mélamine récupérée n'a aucune influence sur l'efficacité de la nitruration où nous n'avons pas enregistré une couche de nitrure proprement dite en surface de l'acier 304L. Selon nos constatations, La durée de maintien de 3h est très courte pour la formation des couches des nitrures dans l'acier 304L à une température de 565 °C.
- ❖ Le scellement du creuset et le prolongement de la durée de maintien ont permis d'obtenir des couches plus ou moins acceptables en surface de l'acier 304L.

PERSPECTIVES

Perspectives

- ❖ continuer de faire des traînements de cémentation les déchets de l'abattoir En série dans les traitements de surface des pièces mécanique ;
- ❖ continuer de faire des traînements de nitruration et de nitrocarburation avec les déchets de poulets avec des conditions de traitement différentes car il y a un pourcentage assez important d'azote dans la composition chimique de ces déchets ;
- ❖ il faut mener le creuset de nitruration d'une soupape qui peut s'ouvrir lorsque la pression devienne très importante pour que le gaz formé peut sortir pour qu'il ne se déforme pas ;
- ❖ La quantité de mélamine peut être augmentée pour compenser la quantité perdue par évaporation ;
- ❖ Pour réussir une expérience, nous devons laisser le gaz hors du creuset et ne pas le fermer complètement, avec une durée de maintien très prolongée (environ de 24h jusqu'à 72h) ;
- ❖ Ajouter un activateur pour augmenter l'efficacité de la diffusion d'azote dans la surface de l'acier.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Mongis, C. Tournier et F. Lecroisey, « Les mécanismes généraux de durcissement des aciers », CETIM-Informations No 99, fév. 1987.
- [2] C. Leroux, « Cémentation par le carbone et carbonituration – Procédé », Techniques de l'Ingénieur [M1225] 2011.
- [3] T. Marray, « Carbonituration basse pression d'aciers et de pièces obtenues par la technologie MIM », Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers - ENSAM, Paris, 2012.
- [4] T. Marray, « Transformations dans les aciers », Techniques de l'Ingénieur, M 1115, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers - ENSAM, Paris, 2012.
- [5] L. Samuels, Chapter 12: Surface Oxidation, Decarburization, and Carburization, Light Microscopy of Carbon Steels, ASM International, 1999.
- [6] “Metallography and Microstructures of Case-Hardening Steel, Metallography and Microstructures”, Vol. 9, ASM Handbook, Edited By George F. Vander Voort, ASM International, 2004, p 627–643,
https://doi-org_proxy.dotlib.com.br/10.31399/asm.hb.v09.a0003762
- [6] “Metallography and Microstructures of Case-Hardening Steel, Metallography and Microstructures”, Vol. 9, ASM Handbook, Edited By George F. Vander Voort, ASM International, 2004, p 627–643, [DOI:https://doi-org_proxy.dotlib.com.br/10.31399/asm.hb.v09.a0003762](https://doi-org_proxy.dotlib.com.br/10.31399/asm.hb.v09.a0003762)
- [7] D. Ghiglione, C. Leroux, C. Tournier, « Aciers de cémentation et de carbonituration », Cémentation. Carbonituration, Techniques de l'Ingénieur, Traitements des métaux, M1227, 1994, pp. 30-35.
- [8] I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, M. Elias-Espinosa, R.C. Vega-Moron, D. Bravo-Barcenas, and U. Figueroa-Lopez, “The Powder-Pack Nitriding Process: Growth Kinetics of Nitride Layers on Pure Iron”, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 24, 2015 (9) 3241-3250. [DOI: https://doi.org/10.1007/s11665-015-1642-7](https://doi.org/10.1007/s11665-015-1642-7)
- [9] K.Y. Li, Z.D. Xiang, “Increasing surface hardness of austenitic stainless steels by pack nitriding process”, Surface & Coatings Technology Vol. 204 (2010) 2268–2272. [DOI: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.12.022](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.12.022)

- [10] D. Zeng, S. Yang, Z.D. Xiang, “Formation of hard surface layer on austenitic stainless steels via simultaneous chromising and nitriding by pack cementation process”, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5175–5178. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.167>.
- [11] O. A. Gómez-Vargas, J. Solis-Romero, U. Figueroa-López, M. Ortiz-Domínguez, J. Oseguera-Peña, A. Neville “Boro-nitriding coating on pure iron by powder-pack boriding and nitriding processes”; *Materials Letters* 176 (2016) 261–264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.135>
- [12] E.A. dos Santos de Almeida, J. C. G. Milana, C. E. da Costa, “Acquired Properties Comparison of Solid Nitriding, Gas Nitriding and Plasma Nitriding in Tool Steels”, *Materials Research*. 2015; 18(1): 27-35. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.255513>.
- [13] Liquid Nitriding, Heat Treating, Vol 4, ASM Handbook, ASM International, 1991, p 410–419.
- [14] J. Easterday, Salt Bath Nitriding Proceedings (Detroit), Kolene Corp., Oct 1995.
- [15] D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, 2003. DOI: <http://dx.doi.org/10.1361/pnfn2003p053>
- [16] J.P. Lebrun, "Nitruration ionique », *Matériaux & Techniques*, Vol. 69, N°10-11 (1981), pp. 411–416. DOI: <https://doi.org/10.1051/mattech/198169100411>
- [17] O'BRIEN (J.M.). – Plasma (ion) nitriding. *Metals Handbook*, vol 4 « Heat Treating » ASM international, p. 420 à 424 (1991).
- [18] RICARD (A.). – Proc. 17 Int. Conf. on Phenomena in ionized gases. Topical invited lecture. Budapest (Hongrie) (1985).
- [19] RICARD (A.). – Proc. 6 Symposium on Elementary process and chemical reaction in lowtemperature plasma. Invited Paper Jeslaval Tradak (Tchécoslovaquie) (1986).
- [20] T. Bell, “Ferritic Nitrocarburizing”, *Heat Treatment of Metals*, Vol. 2 (2), 1975, p 39–49.

- [21] M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer, “Formation and Growth of Compound Layer on Nitrocarburizing Iron: Kinetics and Microstructural Evaluation”, *Surface Engineering*, Vol 3 (No. 2), 1987, p 123–137. [DOI: https://doi.org/10.1179/sur.1987.3.2.123](https://doi.org/10.1179/sur.1987.3.2.123)
- [22] M.A.J. Somers, “Development of Compound Layer and Diffusion Zone during Nitriding and Nitrocarburizing of Iron and Steels”, *Thermal Engineering of Steel Alloy Systems*, G. Krauss, Ed., Elsevier, 2014, p 413–437. [DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01215-2](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01215-2)
- [23] T.B. Massalski, Ed. in Chief, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM International, 1996.
- [24] Influence de l’azote sur la température d’apparition de la martensite trait, therm.n°2595.(1992).
- [25] MICHEL.(H)et GANTOIS(M.).-Mécanismes de la nitruration des alliages ferreux et perspectives d’évolution des procédés de traitement .Journée ATTT « La nitruration», Paris, déc.(1993).
- [26] HISLER (G°),GERARDIN (D°,-Conditions de formation et propriétés de nouvelles couches de combinaisons obtenues par nitruration ionique d’aciers.17e Conference Internationale de traitements thermiques, Barcelone, 9-12 mai 1978.
- [27] *Metals Handbook-Vol.4, Heat Treating*.ASM International (1981).
- [28] MICHEL.(H).- Nitruration de surface métalliques, Journées d’études Oléron 87 ; Les Editions de Physique, p 465à486, juin 1998.
- [29] DUBUS (A) et PEYRE 5J.P.)- Traitement ionique des outillages et engrenages ,Rapport CETIM 12G122, sept.1980.
- [30] H.A. Wriedt and L. Zwell, Lattice Dilatation of Alpha-Iron by Nitrogen, *Trans.AIME*, Vol 224, 1962, p 1242–1246.
- [31] P. Ferguson and K.H. Jack, Quench Aging and Strain-Aging of Nitrogen-Ferrite, in *Proc. Heat Treatment ’81*, The Metals Society, London, p 158–163.
- [32] L. Cheng, A. Bottger, T.H. de Keijser, and E.J. Mittemeijer, Lattice Parameters of Iron-Nitrogen Martensites and Austenities, *Scr. Metall. Mater.*, Vol 24, 1990,p 509–514.

- [33] M. Onink, C.M. Brakman, F.D. Tichelaar, E.J. Mittemeijer, and S. van der Zwaag, The Lattice Parameters of Austenite and Ferrite in Fe-C Alloys as Functions of Carbon Concentration and Temperature, *Scr. Metall. Mater.*, Vol 29, 1993, p 1011–1016 (including thermal expansion data).
- [34] M.J. van Genderen, A. Boëtger, and E.J. Mittemeijer, Formation of a 0 0 Iron Nitride in Fe-N Martensite: Nitrogen Vacancies, Iron-Atom Displacements and Misfit Strain Energy, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol 28, 1997, p 63–77.
- [35] M.J. van Genderen, A. Boëtger, R.J. Cernik, and E.J. Mittemeijer, Early Stages of Decomposition in Iron-Carbon and Iron Nitrogen Martensites: Diffraction Analysis Using Synchrotron Radiation, *Metall. Trans. A*, Vol 24, 1993, p 1965–1973.
- [36] M.A.J. Somers, N.M. van der Pers, D. Schalkoord, and E.J. Mittemeijer, Dependence of the Lattice Parameter of γ -Fe-Nitride, $\text{Fe}_{40}\text{N}_{1-x}$, on Nitrogen Content; Accuracy of Nitrogen Absorption Data, *Metall. Trans. A*, Vol 20, 1989, p 1533–1539 (including thermal expansion data)
- [37] T. Liapina, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, and W. Kockelmann, The Lattice Parameters of ϵ -Iron Nitrides: Lattice Strains Due to a Varying Degree of Nitrogen Ordering, *Acta Mater.*, Vol 52, 2004, p 173–180.
- [38] P. Villars and L.D. Calvert, in *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, 1985, p 1520, 2162.
- [39] M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer, Verbindungsschichtbildung während des Gasnitrierens und des Gas- und Salzbadnitrocarburierens, *Haärt.-Tech. Mitt.*, Vol 47, 1992, p 5–12 (in German).
- [40] R. Hoffmann, E.J. Mittemeijer, and M.A.J. Somers, Verbindungsschichtbildung beim Nitrieren und Nitrocarburieren, *Haärt.-Tech. Mitt.*, Vol 51, 1996, p 162–169 (in German).
- [41] S.S. Hosmani, R.E. Schacherl, and E.J. Mittemeijer, Compound Layer Formation on Iron-Based Alloys upon Nitriding; Phase Constitution and Pore Formation, *HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung*, Vol 63, 2008, p 139–146.

- [42] M.A.J. Somers and E.J. **Mittemeijer**, Formation and **Growth** of Compound Layer on Nitrocarburizing iron: **Kinetics** and Microstructural Evolution, *Surf. Eng.*, Vol 3, 1987, p 123–137 [DOI: https://doi.org/10.1179/sur.1987.3.2.123](https://doi.org/10.1179/sur.1987.3.2.123)
- [43] M.A.J. Somers, P.F. Colijn, W.G. Sloof, and E.J. **Mittemeijer**, Microstructural and Compositional Evolution of Iron Carbonitride Compound Layers during Salt-Bath Nitrocarburizing, *Z. Metallkd.*, Vol 81, 1990, p 33–43.
- [44] T. Woehrle, A. Leineweber, and E.J. **Mittemeijer**, Influence of the Chemical Potential of **Carbon** on the Microstructural and Compositional Evolution of the Compound Layer Developing upon Nitrocarburizing of α -Iron, *HTM J. Heat Treat. Mater.*, Vol 65, 2010, p 243–248. [DOI: https://doi.org/10.3139/105.110069](https://doi.org/10.3139/105.110069)
- [45] J. H. **Kaspersma** & R. H. **Shay**, “Carburization of iron by CO-based mixtures in nitrogen at 925 °C”, *Metallurgical Transactions B*, Vol. 12b, 1981, p 77-83. [DOI: https://doi.org/10.1007/BF02674760](https://doi.org/10.1007/BF02674760).
- [46] J. H. **Kaspersma** & R. H. **Shay**, "Carburization of iron by CO-based mixtures in nitrogen at 925 °C", *Metallurgical Transactions B*, Vol. 12b, 1981, p 77-83.
- [47] M. Tabet - **Aoul** Types de Traitement des Déchets Solides Urbains Evaluation des Coûts et Impacts sur l'Environnement Revue **Energies** Renouvelables : Production et Valorisation – Biomasse, (2001) 97-102.
- [48] Document 'La Gestion Intégrée - Déchets Solides', Séminaire organisé par le Ministère de l'Environnement et la GTZ, Alger, 2000.
- [49] Document 'La Gestion Intégrée - Déchets Solides', Séminaire organisé par le Ministère de l'Environnement et la GTZ, Alger, 2000.
- [50] Selon Données de RGPH (RECENSEMENT GENERAL DE LA POPULATION ET DE L'HABITATION 2008.
- [51] FAO, "Résidus agricoles et sous-produits agroindustriels - États des lieux et perspectives pour l'élevage", p. 55.
- [52] A.P. Ihom, "Case hardening of mild steel using cowbone as energiser", *African Journal of Engineering Research*, Vol. 1 (2013), p. 97-101.
- [53] A.P. Ihom, **Aniekan** Offiong, “The Effect of Holding Time on the Hardness of Case Hardened Mild Steel”, *Materials Science and Metallurgy Engineering*, Vol. 2 (2014), p. 31-34.

- [54] A.P. Ihom, G.B. Nyior, O.O. Alabi, S. Segun, J. Nor Iv and J. Ogbodo, “The Potentials of Waste Organic Materials for Surface Hardness Improvement of Mild Steel”, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Vol. 3 (2012) p. 1-10.
- [55] I. A. Mansuri, R. Khanna, R. Rajarao and V. Sahajwalla, “Recycling Waste CDs as a Carbon Resource: Dissolution of Carbon into Molten Iron at 1 550 °C”, *ISIJ International*, Vol. 53 (2013), p. 2259–2265.
- [56] F. O. Aramide, S. A. Ibitoye, I. O. Oladele and J. O. Borode, “Pack Carburization of Mild Steel, using Pulverized Bone as Carburizer: Optimizing Process Parameters”, *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*, 2010, p. 1-12.
- [57] S. Yin, R. Rajarao, F. Pahlevani and V. Sahajwalla, “Sustainable Steel Carburization by Using Snack Packaging Plastic Waste as Carbon Resources”, *Metals* Vol. 78 (2018) p. 1-11.
- [58] F. Pahlevania, R. Dippnaard, N. Gorjizadah, S. T. Cholake, R. Hossain, R. Kumar, V. Sahajwalla, “Surface Modification of Steel Using Automotive Waste as Raw Materials”, *Procedia Manufacturing*, Vol. 7 (2017) p. 387-394.
- [59] Paul Aondona Ihom Case hardening of mild steel using cowbone as energizer *African Journal of Engineering Research* Vol. 1(4), pp. 97-101, October 2013.
- [60] Farshid Pahlevani, Rian Dippenaar, Narjs Gorjizadeh, Sagar Tcholohe Rumana Hassain, Surface Modification of Steel Using Automotive Waste as Raw Materials, *Procedia Manufacturing*, 2017 387-394.
- [61] K. Sakoshi, C. Kagaya, E. KAgaya, Development of Solid Nitriding Method Using Thermosetting Waste Plastic, *Solid State Phenomena*, Vol.118, 2006, PP. 121-130.

ملخص

تمثل مشكلة إعادة تدوير النفايات العضوية أهمية بيئية واقتصادية كبيرة. في هذا الاتجاه، تم تحضير مساحيق من النفايات العضوية مثل الدم والعظام والقرون ونشارة الخشب من أجل معالجات سطوح الصلب بالكربون و النيتروجين. تم استخدام فضلات الماشية وفضلات الدجاج والميلامين المسترجع في معالجة النتردة والنيتروكربنة.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معظم المساحيق المحضرة من النفايات العضوية تنتج طبقات صلبة عالية الجودة على الفولاذ المعالج. بالرغم من قلة سماكة طبقات النيتريد التي تم الحصول عليها بواسطة الميلامين المسترجع مع إضافة المنشط، فإن هذه النتائج تعتبر مشجعة للغاية.

Résumé

Le problème de valorisation des déchets organiques présente un enjeu environnemental et économique important. Dans ce sens, des ciments à partir des déchets organiques comme le sang, les os, les cornes et la sciure de bois ont été préparés pour faire des traitements de surface de cémentation et de carbonitruration. Les déchets de bétail, les fientes de poulets et la mélamine récupérée ont été utilisés pour le traitement de nitruration et nitrocarburation.

Les résultats obtenus montrent que la plupart des ciments fabriqués à partir des déchets organiques ont permis d'obtenir des couches cimentées de bonne qualité sur l'acier traité. Malgré la faible épaisseur des couches de nitrures obtenues par la mélamine récupérée additionnée d'un activateur, les résultats réalisés ont très encourageants.

Abstract

The problem of recycling organic waste presents an important environmental and economic stake. In this sense, cements from organic wastes such as blood, bones, horns and sawdust have been prepared for surface cementation and carbonitriding treatments. Livestock waste, chicken droppings and recovered melamine were used for nitriding and nitrocarburizing treatment.

The obtained results show that most of the cements made from organic waste produced good quality hardened layers on the treated steel. Despite the low thickness of the nitride layers obtained by the recovered melamine with the addition of an activator, the obtained results are very encouraging.