

50376  
1992  
159

63270

50376  
1992  
159

N° d'ordre 941

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES  
DE LILLE I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DES MATERIAUX

par

Avraam MASTORAKIS

MISE EN ALLIAGE MECANIQUE DE NITRURES

ET DE SOLUTIONS SOLIDES A L'AZOTE



Soutenue le 3 Juillet 1992 devant la commission d'examen:

Président:	J. FOCT	Professeur à l'U.S.T.L., Lille
Rapporteurs:	G. LE CAER	Directeur de Recherche au C.N.R.S. Ecole des Mines de Nancy
	J.P. MORNIROLI	Professeur à l'E.N.S.C.L., Lille
Examineur:	P. ROCHEGUDE	Professeur à l'Ecole Centrale de Lille

*A ma famille*

*Στην οικογένεια μου*

## REMERCIEMENTS

Le travail a été effectué au Laboratoire de Métallurgie Physique de l' Université de Lille I, sous la direction de Monsieur le Professeur Jacques FOCT.

Que Monsieur le Professeur J. FOCT, directeur du Laboratoire, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence de mon jury de thèse. Je le remercie, tout particulièrement, pour l'accueil qu'il m'a réservé, le soutien qu'il m'a toujours accordé, l'intérêt qu'il a porté à la réalisation de mon travail et ses conseils importants à la rédaction de la thèse.

Je prie Monsieur le Professeur G. LE CAER, directeur de recherche au C.N.R.S., d' accepter ma reconnaissance, pour avoir bien voulu être rapporteur au jury de thèse, malgré ses lourdes charges à l' Ecole des Mines de Nancy.

Je voudrais également exprimer ma reconnaissance envers Monsieur J.P. MORNIROLI, Professeur à l' E.N.S.C.L., qui a accepté d' être rapporteur de ma thèse.

Que Monsieur P. ROCHEGUDE, Professeur à l' Ecole Centrale de Lille, trouve ici l' expression de mes plus vifs remerciements, pour l'intérêt qu'il a manifesté à mon travail, ses suggestions expérimentales et sa participation au jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Monsieur P. PERROT, Professeur à l' Université de Lille I, pour nos discussions fructueuses en Thermodynamique, très utiles pour la réalisation des mes expériences.

Je remercie vivement Monsieur G. PAPADIMITRIOU, Professeur à l'Ecole des Mines d'Athènes, qui m a incité et aidé à poursuivre mes études en France.

Je remercie chaleureusement Madame C. CORDIER-ROBERT, Maître de conférence à l' I.U.T. de Béthune, qui m' a toujours donné ses conseils judicieux pour tous les problèmes concernant la spectrométrie Mössbauer.

Je voudrais remercier, tout particulièrement, Monsieur J.B. VOGT, Maître de conférence à l' E.N.S.C.L., et Monsieur G. REUMONT pour l' aide qu' ils m' ont fournie en Microscopie Electronique à Balayage.

J' ai profondément apprécié l' accueil qui m' a été réservé par tous les enseignants et le personnel du Laboratoire de Métallurgie Physique. Qu' ils trouvent ici l' expression de mes remerciements les plus sincères.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers La Fondation des Bourses d' Etat Grec (I.K.Y.), dont je suis boursier, pour avoir apporté le soutien financier nécessaire pour l'accomplissement de ce travail.

Enfin, rien dans cette étude n' est le fruit d' un travail solitaire. Devant les omissions que je commets, je prie ceux qui méritent ma reconnaissance sans les citer de m' excuser.

## INTRODUCTION

La fabrication des aciers à forte teneur en azote, essentiellement basée sur des procédés à haute pression, est actuellement très coûteuse et, par conséquent, des méthodes alternatives d'élaboration sont étudiées.

Parmi les méthodes non classiques de fabrication d'alliages, la voie mécanique (mechanical alloying), appelée aussi attrition et mécanosynthèse, se révèle extrêmement fructueuse, notamment pour élaborer des superalliages, des amorphes et même des mélanges de métaux «non miscibles». Avec le développement des nouveaux aciers à forte teneur en azote, la formation d'alliage par voie mécanique nous a semblé attrayante dans le cas des solutions solides à l'azote et des nitrures, en particulier dans les matrices ferreuses.

Bien que la synthèse de composés interstitiels par des réactions classiques, chimiques ou thermochimiques, soit difficile, la synthèse de carbures par voie mécanique, à partir de poudres de carbone et de métal, est très prometteuse. Dans le cas des nitrures, la nature gazeuse de l'azote, ne permet pas le même procédé. Ceci nous a amené à utiliser des poudres de nitrures de faible stabilité, tels les nitrures de fer  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\epsilon$   $\text{Fe}_3\text{N}$  et  $\zeta$   $\text{Fe}_2\text{N}$ .

En plus des perspectives industrielles qu'ouvre cette fabrication d'alliages à l'azote, l'étude du comportement de l'azote lors du processus est de nature à éclaircir les mécanismes mis en jeu par l'attrition. Le fait que, dans ces alliages, l'azote se trouve à un potentiel chimique très supérieur à sa valeur dans la phase gazeuse pose la question d'un départ éventuel des atomes d'azote, pendant le processus, de la phase solide vers l'atmosphère gazeuse. La réponse apportée dans cette étude conduira ainsi à mieux imaginer les phénomènes mis en jeu lors des chocs.

Dans le présent travail, nous examinons la possibilité de traiter les nitrures par broyage et de fabriquer par mécanosynthèse des nouveaux nitrures et alliages à l'azote. Nous étudions, en particulier, l'effet du broyage mécanique sur, des mélanges de phases  $\text{FeN}_x$  et de métaux de transition (Fe, Ni, Mn), ou d'acier inoxydable 316L.

Une difficulté que soulève l'étude de la mise en alliage par voie mécanique, tient à la caractérisation des produits. Dans le cas où un élément résonnant convenable est

présent, ici  $^{57}\text{Fe}$ , la spectrométrie Mössbauer se révèle une méthode puissante, comme l'ont prouvé, en particulier, les études sur des carbures préparés par attrition. Avec la diffractométrie des rayons X et la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie Mössbauer constitue ainsi la technique privilégiée de caractérisation de cette étude.

Nous présentons donc dans le chapitre I de ce mémoire, la technique de l'attrition, son développement et ses applications.

Dans le chapitre II, nous nous intéressons à l'attrition dans le système Fe-N. Après avoir prouvé que, lors du broyage des nitrures, il n'y a pas de départ d'azote vers l'extérieur, nous examinons la possibilité de fabriquer des aciers à forte teneur en azote par mécanosynthèse.

Dans le chapitre III, nous présentons les phases obtenues par broyage mécanique des mélanges de poudres de  $\text{FeN}_x$  et de nickel, élément de transition moins nitrurigène que le fer.

Enfin, dans le chapitre IV, nous étudions la mécanosynthèse dans un système tel que le Fe-Mn-N, où le manganèse est un élément plus nitrurigène que le fer.

# CHAPITRE I

MISE EN ALLIAGE PAR

VOIE MECANIQUE

## SOMMAIRE

I.1. Introduction

I.2. Description du procédé

I.3. Applications de l'attrition

I.3.1. Les alliages de type O.D.S.

I.3.2. Phases métastables - Phases amorphes

I.4. Bibliographie

## I.1. INTRODUCTION

Le procédé de mise en alliage par voie mécanique («Mechanical Alloying»), appelé aussi attrition et mécanosynthèse constitue une méthode d'élaboration d'alliages en poudre, au même titre que les autres méthodes d'élaboration physique ou chimique, plus communes à la métallurgie des poudres.

Si les opérations de concassage et broyage (grinding) sont utilisées en métallurgie extractive depuis des temps reculés, ce n'est que relativement récemment que l'on a reconnu les effets d'alliage inhérents aux broyages effectués à suffisamment haute énergie.

L'attrition, étant une méthode très puissante, a permis, depuis sa première ou prétendue telle, application en 1970, la fabrication d' alliages très difficiles ou même impossibles à obtenir par les méthodes classiques de fabrication, notamment des superalliages, des amorphes, des alliages nanocristallins et même des alliages des métaux réputés non miscibles.

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement cette nouvelle technique de fabrication d' alliages. Les articles bibliographiques citées à la fin du chapitre permettent une meilleure compréhension du «Mechanical Alloying».

## I.2. DESCRIPTION DU PROCEDE

L'attrition s'effectue dans les broyeurs à billes ou autres outils (hélices, anneaux,barres...). La figure I.1 présente les principaux types de broyeurs à billes utilisés pour le «Mechanical Alloying» [1]. Dans ces broyeurs à haute énergie, un mélange de poudres ou une seule poudre est soumise à des chocs mécaniques. Les impacts entre les parois du mortier et les billes ou entre les billes elles-mêmes soumettent les grains de poudre à des chocs répétés à froid. Des surfaces atomiques nouvelles sont créées par ces chocs. Lorsque les surfaces atomiques entrent en contact leur soudage a lieu. Les poudres sont soumises à des alternances de concassage et de soudage à froid. Pour éviter l'oxydation des nouvelles surfaces, l'attrition s'effectue en général sous atmosphère d'azote ou d'autres gaz inertes.

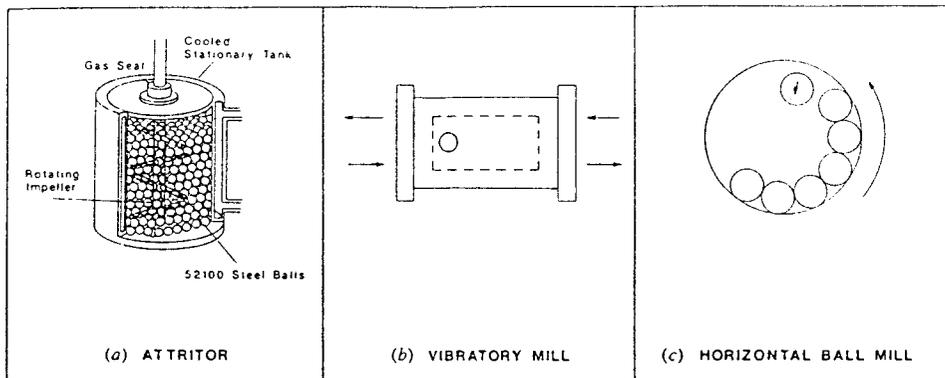


Figure I.1

Les principaux types de broyeurs à billes utilisés pour la mise en alliage par voie mécanique. Un «attriteur» (a) est utilisé pour produire de quantités moyennes de poudre avec un temps de broyage moyen. Un broyeur du type planétaire (b) contient des billes (typiquement 2 à 40) en acier dur. Il est mis en mouvement à grande vitesse dans trois directions orthogonales et peut produire de faibles quantités de poudre pour un temps de broyage relativement court. Un broyeur «horizontal» (c) peut produire de grandes quantités de poudre pour un temps de broyage long [1].

La figure I.2 présente les différents stades de fracture et d'agglomération caractéristiques de l'attrition [2]. La «fracture dynamique» est favorisée par des impacts «normaux». Lorsque l'angle de l'impact change, d'autres modes de fracture peuvent intervenir, comme la fracture «par forgeage» et «par cisaillement». De la même façon l'«agglomération directe» est favorisée par les impacts «normaux». Pour des angles d'impact différents, l'«agglomération indirecte» (précédée par déformation ou par glissement) est favorisée.

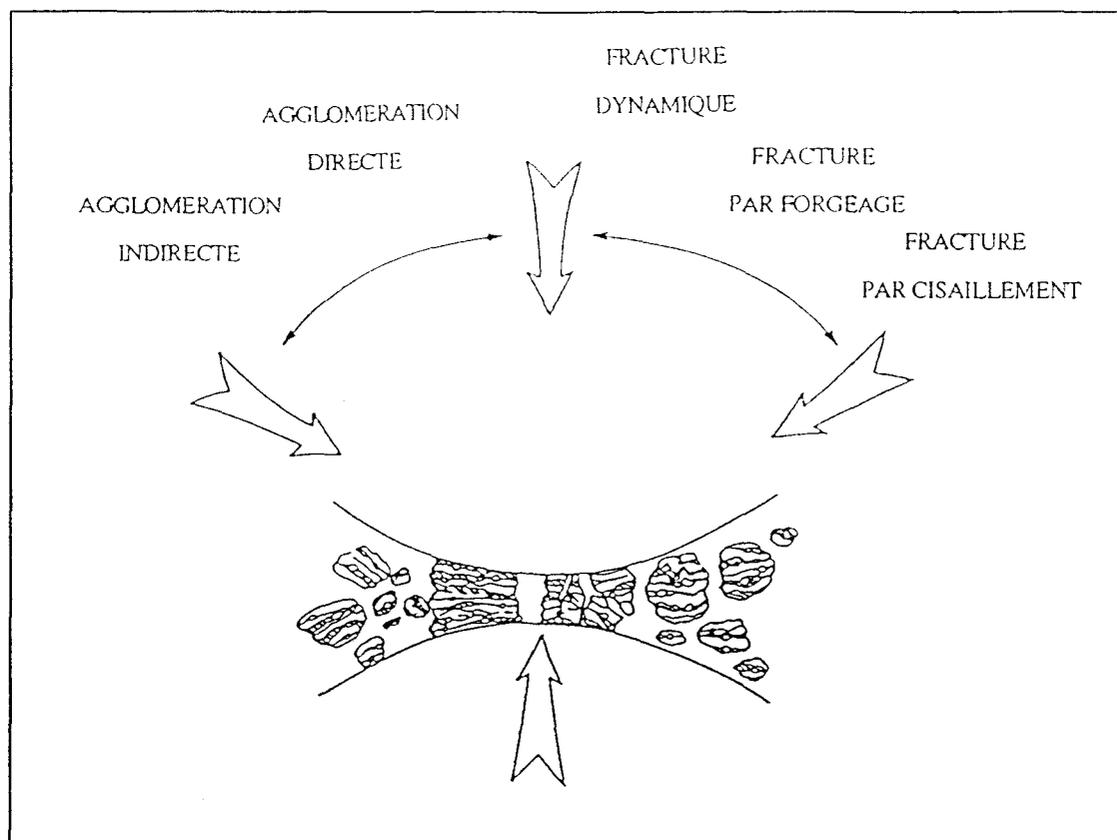


Figure I.2

*Les différents modes de fracture et d'agglomération lors d'une collision «bille-poudre-bille» [2].*

Afin de maintenir l'équilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage, qui constituent le mécanisme fondamental de l'attrition [3], (voir figure I.3), on est souvent amené à ajouter des additifs ou à travailler dans des conditions cryogéniques. Dans le cas des mélanges contenant de l'aluminium et du magnésium, par exemple, les particules de

ces éléments ont tendance à se souder à froid et à former de grosses particules. Pour équilibrer le soudage et la fracture des apports de lubrifiants organiques sont fait afin de favoriser la fracture au dépens du soudage.

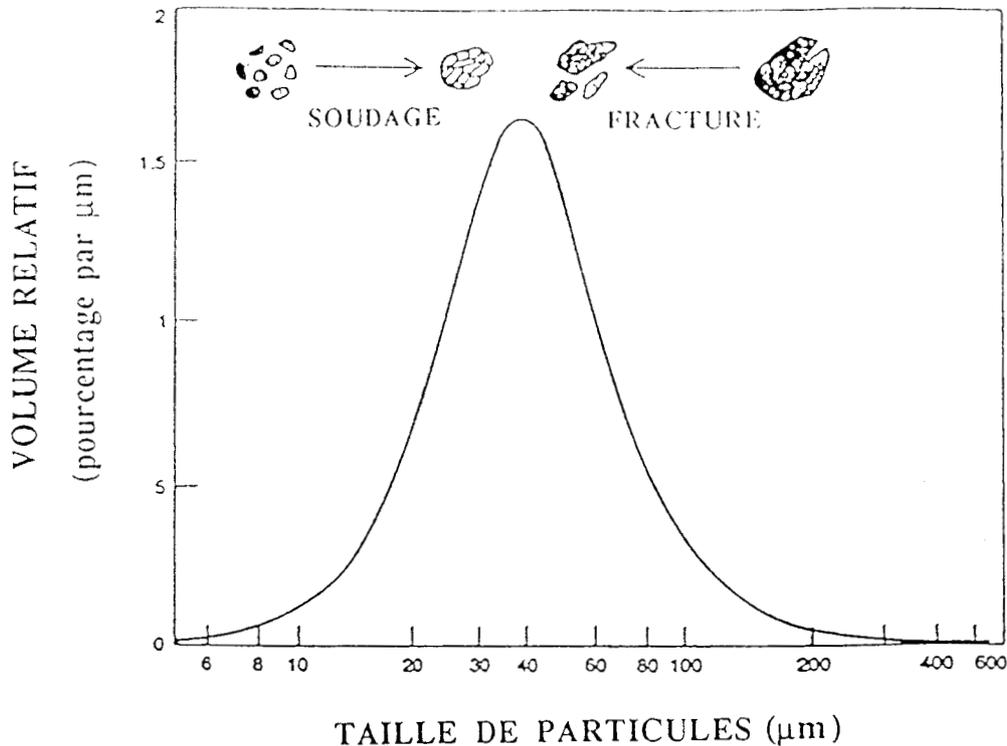


Figure I.3

*Equilibre entre les phénomènes de fracture et de soudage lors de l'attrition [3].*

P.S. Gilman et J.S. Benjamin [2] ont distingué trois étapes successives conduisant à la mise en alliage lors du broyage de poudres. L'évolution d'un mélange de poudres lors de l'attrition est présentée à la figure I.4 [2].

Dans un premier stade, caractérisé par un écrouissage intense, les particules sont composées des couches alternées des constituants de départ. La composition des particules ainsi que leur taille sont très variable. Dans ce stade des fragments de particules de départ non soudées peuvent encore exister. Dans un deuxième stade, de concassage et écrouissage modérés, l'alternance de fracture et soudage conduit à un affinement considérable des particules composites. Dans cette étape intermédiaire, l'interdiffusion des éléments de départ est favorisée par les petites distances de diffusion, la forte densité des défauts de réseau et l'échauffement produit lors des chocs mécaniques.

Cette interdiffusion conduit à un mélange très fin des constituants de la poudre qui donne une véritable mise en alliage (étape finale). Dans l'état stationnaire obtenu la composition des particules individuelles converge vers la composition globale du mélange initial. Les caractéristiques de la poudre, en particulier la taille, atteignent des valeurs de saturation qui n'évoluent pas avec un prolongement du broyage. Ce mécanisme proposé pour le processus de l'attrition est valable du moins pour la fabrication des alliages O.D.S. (Oxide Dispersion Strengthened), notamment lorsque les constituants de départ sont des matériaux ductiles.

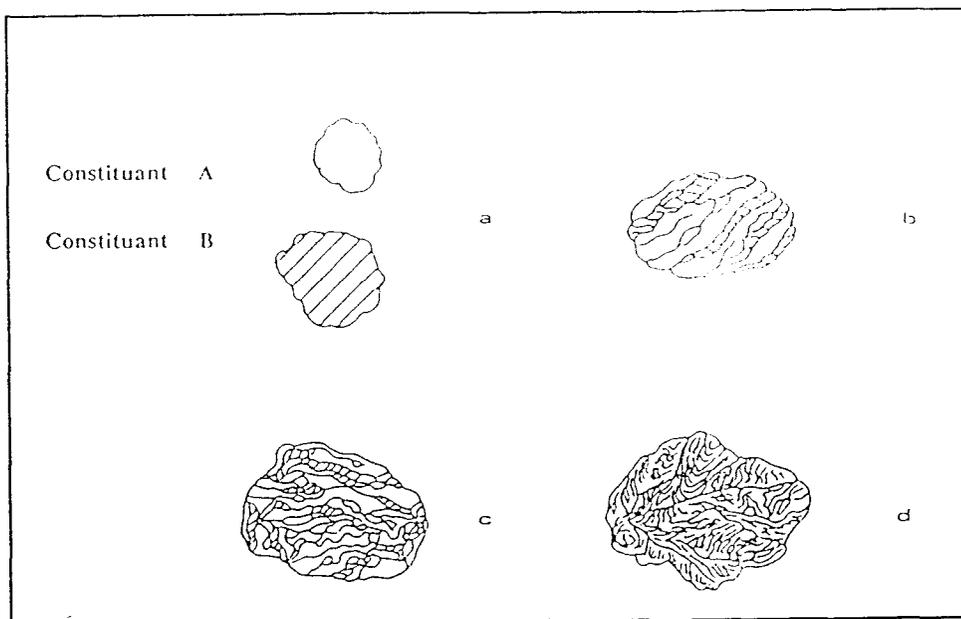


Figure I.4

*Evolution d'un mélange des poudres A et B lors de la mécanosynthèse [2].*

*a: état initial*

*b: étape d'écrasement intense*

*c: étape de concassage et écrasement modérés*

*d: état stationnaire*

Lorsque, dans les constituants de départ, il y a aussi des poudres fragiles, le mécanisme de la mise en alliage est différent, dans la mesure où les particules fragiles ont tendance à être entourées par les particules ductiles plutôt que de former des particules composites présentant des couches alternées des constituants initiaux.

Les poudres fabriquées par mécanosynthèse subissent ensuite une opération de «consolidation» par frittage afin d'obtenir des pièces de forme finale donnée [4, 5]. Pour

retenir une microstructure très fine ou des constituants métastables, il est nécessaire de diminuer le temps de «consolidation» à température élevée ou de développer des techniques de «consolidation» à température ambiante [4]. Les techniques de «consolidation» utilisées actuellement sont l'extrusion à chaud, le forgeage à chaud, la pression isostatique à chaud, le soudage à froid et la consolidation à haute pression.

### I.3. APPLICATIONS DE L'ATTRITION

En 1970, J.S. Benjamin a élaboré pour la première fois par «Mechanical Alloying» (M.A.) des alliages de type O.D.S. Depuis, les applications de l'attrition se sont rapidement diversifiées, couvrant des domaines très variés.

Par la suite nous essayons de présenter brièvement, d'une part les applications actuelles et d'autre part les perspectives qu'ouvre cette méthode sur le domaine de la fabrication de nouveaux matériaux. Notre intérêt est focalisé sur les deux applications principales du procédé, la fabrication des alliages O.D.S. et des alliages amorphes, qui sont susceptibles d'éclaircir les mécanismes mis en jeu lors de l'attrition.

Malheureusement, un nombre limité d'études a été effectué sur l'effet de l'attrition sur le système Fe-Mt, où Mt est un métalloïde (C, N, B, Si...), [6-13]. G. Le Caër et al [6] ont étudié les systèmes Fe-C et Fe-V, et T. Nasu et al [7] le système Fe-C. Le système Fe-Si a été étudié par V.E. Martin et al [9] et par A. Garcia et al [10].

#### I.3.1. Les alliages de type O.D.S.

Les alliages O.D.S. présentent des caractéristiques mécaniques très élevées à haute température dues à la dispersion des particules d'un oxyde stable à haute température. Par attrition, on obtient une distribution plus fine et plus homogène de l'oxyde par rapport à celle obtenue par d'autres méthodes. De plus, les alliages O.D.S. obtenus par attrition peuvent combiner le durcissement propre à l'effet dispersoïde (ancrage des dislocations) et l'excellent comportement en corrosion, à haute température, avec le durcissement à des températures intermédiaires dû à la précipitation  $\gamma'$  (phase ordonnée des superalliages au nickel).

La figure I.5 montre la succession des étapes observées en M.A. dans le cas où l'on cherche à obtenir un alliage de type O.D.S. à base de nickel [3]. On peut alors observer successivement :

- a. dans une première étape, des couches alternées des constituants de départ (typiquement après 1 heure),
- b. dans une deuxième étape le repli et à l'affinement des lamelles (après 4 heures),
- c. enfin à l'étape finale une fine distribution des constituants (oxyde et métal) avec un espacement interlamellaire inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .

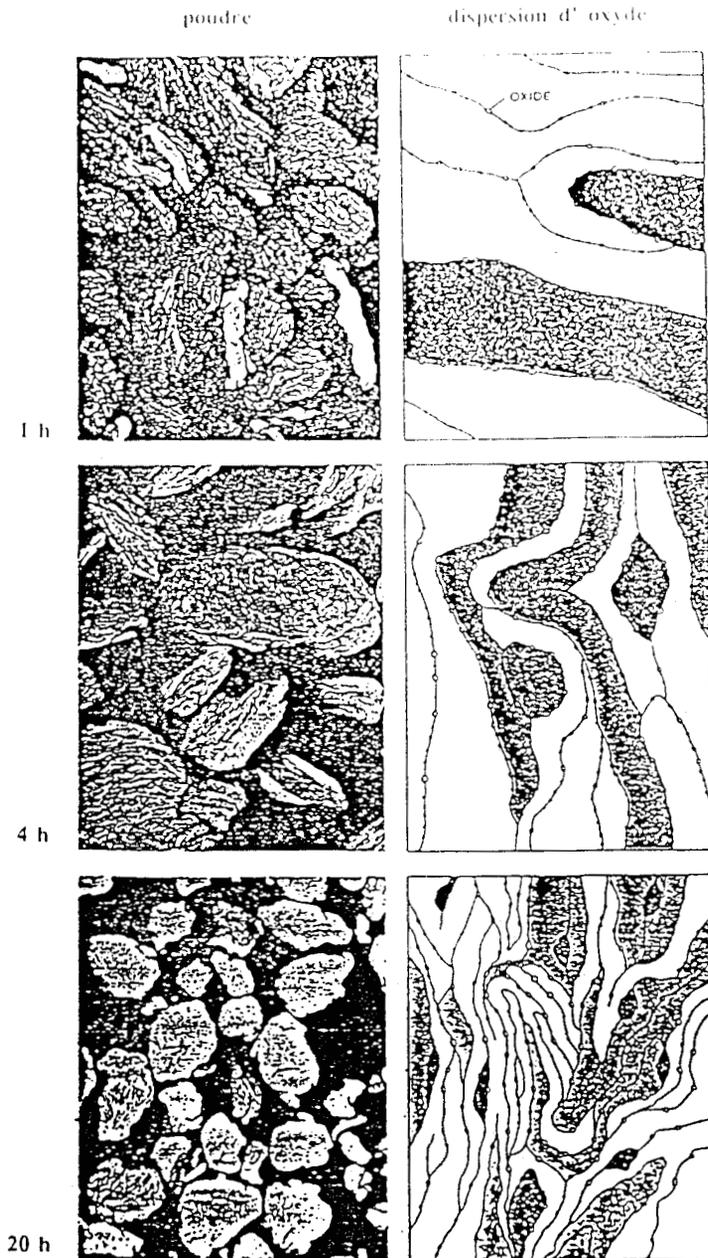


Figure I.5

*Succession des étapes obtenues en attrition pour un superalliage O.D.S. à base de nickel [3]. Après une première étape de formation de couches alternées des constituants de départ (1 heure de processus) et une deuxième correspondant à leur affinement (4 heures de processus) on obtient une très fine distribution de l'oxyde dans une matrice métallique (typiquement après 20 heures d'attrition).*

Dans la littérature, on trouve plusieurs références concernant la fabrication des alliages O.D.S. par mécanosynthèse [14-21]. Actuellement, plusieurs superalliages O.D.S. à base de nickel, fer et aluminium sont préparés par cette méthode. Les oxydes utilisés sont le plus souvent le  $\text{ThO}_2$ , le  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et le  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [17-21].

Récemment, des travaux sur l'utilisation des carbures stables ont été effectués [22-24]. Dans ces cas, on a obtenu une dispersion de carbures tels que SiC et TiC dans les matrices métalliques (aluminium et acier respectivement). Après l'utilisation des oxydes et des carbures pour obtenir le durcissement à haute température, il est possible, qu'à l'avenir, on soit amené à utiliser aussi les nitrures stables tels que AlN ou TiN.

### I.3.2. Phases métastables - Phases amorphes

La fabrication des phases métastables constitue actuellement l'application principale de la mécanosynthèse. Effectivement, ce procédé a permis l'obtention de phases métastables, difficiles à élaborer par d'autres méthodes. Sans se montrer exhaustif, on citera les alliages amorphes, les alliages nanocristallins, les solutions solides sursaturées, les alliages magnétiques, les alliages de systèmes «non miscibles»... Les articles bibliographiques [25-63] présentent les études effectués dans ce domaine, et notamment en ce qui concerne l'élaboration des phases amorphes.

En 1983, C.C. Koch et al ont obtenu la première phase amorphe ( $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ ) par broyage d'un mélange des poudres élémentaires Ni et Nb [25]. Depuis, de nombreuses études ont été réalisées sur ce sujet et une pléiade de systèmes a été complètement ou partiellement amorphisée par attrition (Fe-Zr [26], Ni-Zr [27], Ni-Ti [28], Cu-V [29], Si-Sn [30]... etc).

Dans un premier stade, les similarités entre les phases amorphes obtenues par «M.A» et celles obtenues par interdiffusion des multicouches ont montré que l'amorphisation par M.A est un processus de réaction à l'état solide [26-28]. La figure I.6 présente les conditions énergétiques et cinétiques pour l'amorphisation par réaction à l'état solide [31]. L'enthalpie libre de l'état cristallin d'équilibre  $G_c$  est toujours inférieure à celle de l'état amorphe  $G_a$ , pour un système métallique au-dessous de la température de fusion.

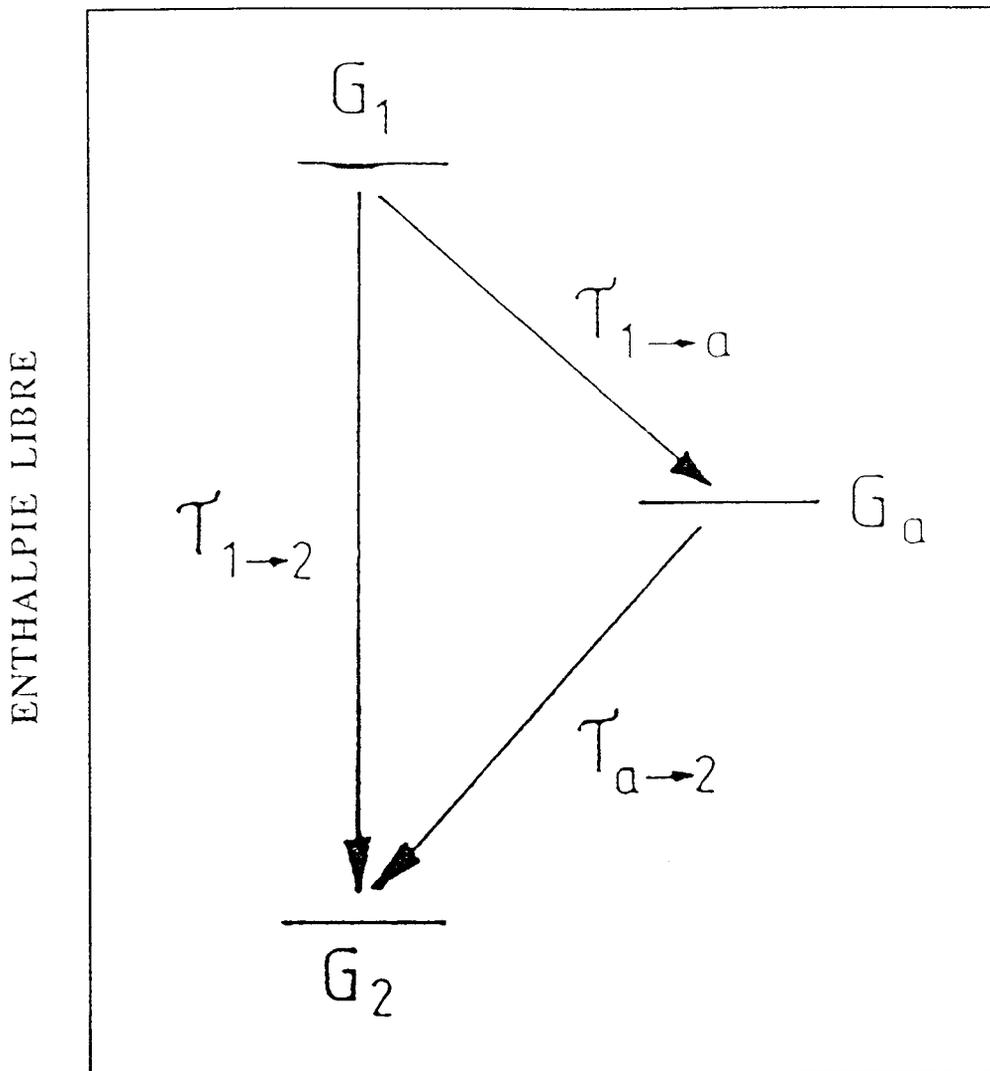


Figure I.6

*Conditions énergétiques et cinétiques pour l'amorphisation par une réaction à l'état solide [31].*

Afin d'obtenir la phase amorphe métastable, par une réaction à l'état solide, il est indispensable de créer un état cristallin initial  $G_1$  avec une enthalpie libre très élevée. A partir de cet état  $G_1$ , l'enthalpie libre du système pourra diminuer, soit par la formation de la phase amorphe métastable, soit par la formation de la phase intermétallique cristalline. Cette dernière est, évidemment, énergétiquement favorisée, mais c'est la cinétique de la formation de phases qui décide de la phase qui se formera. Dans ce cas, la formation de la phase amorphe est possible si la réaction  $G_1 \rightarrow G_a$  est beaucoup plus rapide par rapport à la réaction  $G_1 \rightarrow G_2$  relative à la formation de la phase cristalline

$$(\tau_{1 \rightarrow a} \ll \tau_{1 \rightarrow 2})$$

où  $\tau_{i \rightarrow j}$  est le temps pour la réaction  $i \rightarrow j$ . Pendant cette réaction la phase amorphe ne devrait pas se cristalliser.

$$(\tau_{1 \rightarrow a} \ll \tau_{a \rightarrow 2})$$

De nombreux auteurs ont suivi ce modèle pour expliquer l'amorphisation par attrition de poudres élémentaires. Il faudra noter que, pendant les premières années de l'application de la méthode, les systèmes étudiés remplissaient les deux conditions d'amorphisation à l'état solide :

- a. le système de deux éléments A et B présente, en valeur absolue, une très grande enthalpie de mélange ( $\Delta H_{\text{mel}} < 0$ )
- b. la diffusivité d'un élément dans l'autre et dans la phase solide est beaucoup plus grande, comparée à celle de l'autre élément ( $D_A \gg D_B$ ).

Ces systèmes disposaient donc de la condition thermodynamique  $G_1 > G_a$ . La formation de la phase amorphe a été interprétée comme une conséquence de l'interdiffusion rapide (ou plutôt de la diffusion d'un élément dans l'autre) et des restrictions cinétiques, à la température relativement basse de l'attrition, qui empêchent la nucléation et la croissance du composé intermétallique cristallin. L'interdiffusion à basse température est favorisée par la forte densité de défauts du réseau due à la déformation plastique apportée par les chocs mécaniques.

A partir de ce mécanisme, L. Schultz [26, 32], R.B. Schwarz [28, 33], P. Nash et R.B. Schwarz [34] ont tenté de prévoir le domaine d'amorphisation, à l'aide d'un diagramme enthalpie libre-composition, en négligeant la courbe ( $\gamma$ ) correspondant à la phase intermétallique (voir figure I.7). L'accord des résultats expérimentaux sur les systèmes Fe-Zr, Ni-Zr et Co-Zr avec les prévisions théoriques (domaine d'amorphisation situé au centre de la composition) est satisfaisant.

Plus tard, R.B. Schwarz et C.C. Koch [35] ont mis en évidence la formation d'une phase amorphe par broyage mécanique d'un composé intermétallique ou d'un mélange de composés intermétalliques. Puisque la force motrice thermodynamique est absente dans un tel système, la formation de la phase amorphe a été attribuée à l'augmentation de l'énergie du système due aux défauts introduits par le broyage. Effectivement, la forte densité de défauts du réseau, de dislocations, de joints de grains ...etc, désordonne et déstabilise la phase intermétallique, favorisant la formation de la phase amorphe.

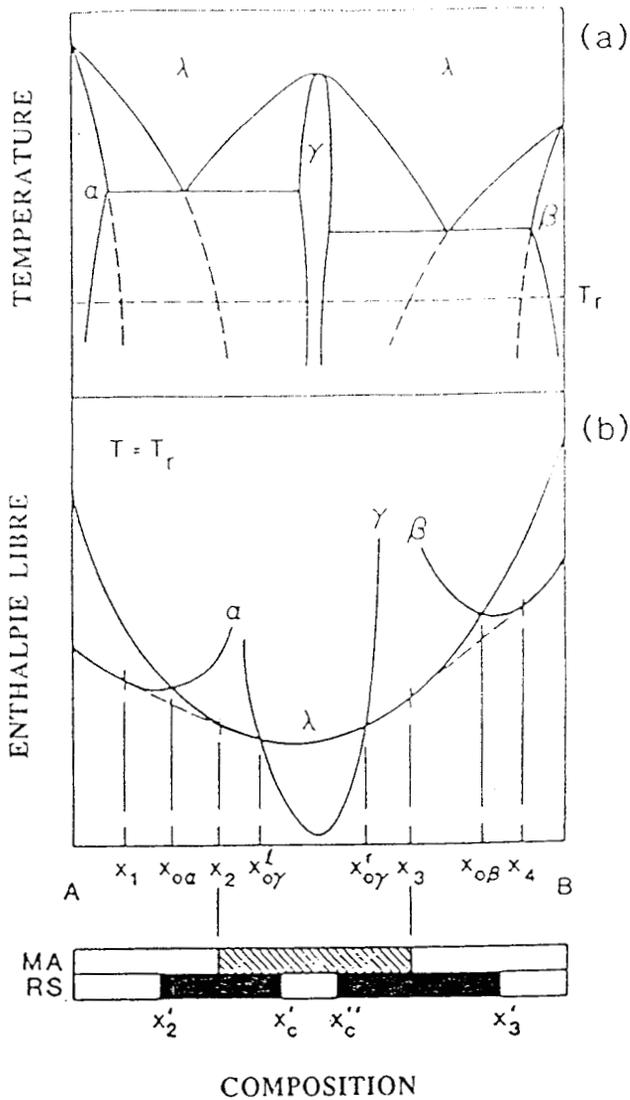


Figure I.7

Diagramme de phases schématique (a) pour un système binaire AB, présentant une enthalpie de mélange négative, et le diagramme enthalpie libre-composition correspondant (b), à la température de réaction  $T_r$ . En négligeant la courbe ( $\gamma$ ) correspondant à la phase intermétallique, on pourrait prévoir le domaine d'existence de la phase amorphe ( $\lambda$ ) et des solutions solides ( $\alpha$  et  $\beta$ ). Le domaine d'amorphisation obtenu par «Mechanical Alloying» (M.A.) est comparé avec celui obtenu par la technique de solidification rapide (R.S.), [34].

En plus, R.B. Schwarz et C.C. Koch [35] ont remarqué que l'on pourrait obtenir la phase amorphe  $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$ , soit par attrition des poudres élémentaires, soit par broyage du composé intermétallique  $\text{NiTi}_2$  (voir figure I.8). Les vitesses de ces réactions, en outre, étaient comparables. Ils ont conclu que les deux réactions dépendent forcément de la vitesse de formation de défauts lors du processus. Cette remarque prouve que dans le cas du broyage de poudres élémentaires, le phénomène de l'interdiffusion, qui donne naissance à la phase amorphe, est contrôlée par la vitesse de formation de défauts plutôt que par la force motrice thermodynamique ( $\Delta H_{\text{mel}} < 0$ ).

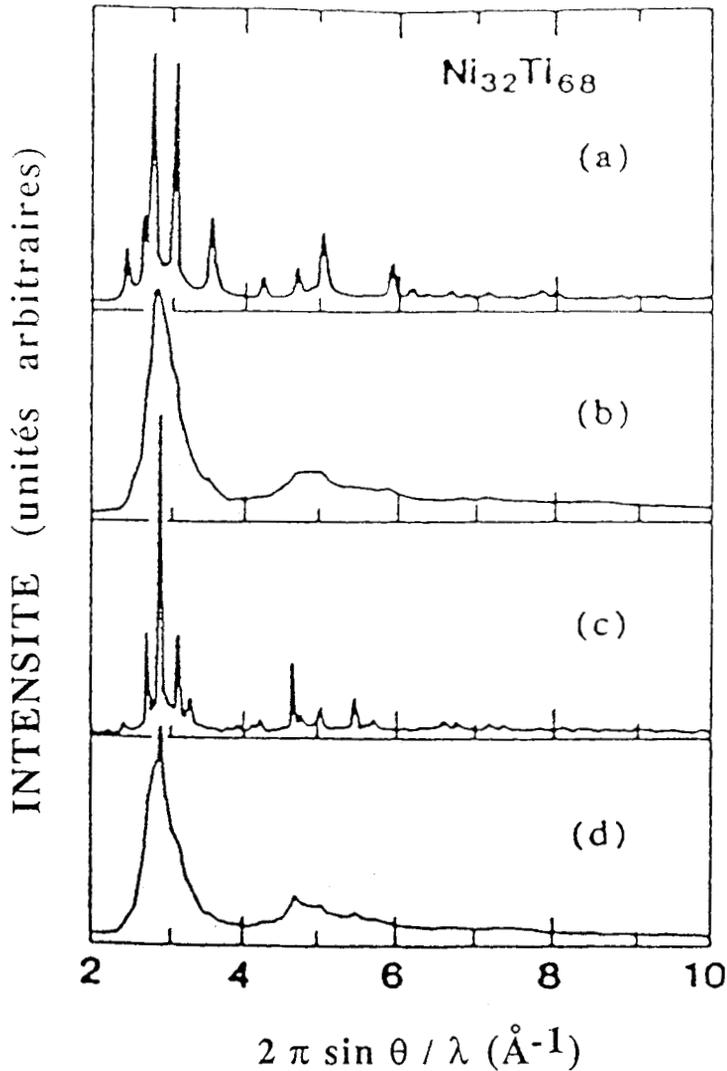


Figure I.8

*Diffractogrammes présentant les différentes voies d'élaboration de la phase amorphe  $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$  par attrition [35].*

*a: mélange initial de poudres (Ni + 2 Ti)*

*b: poudre amorphe  $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$  obtenue après 16 heures d'attrition du mélange initial*

*c: poudre de la phase cristalline  $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$  avant broyage*

*d: poudre amorphe  $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{68}$  obtenue après 12 heures de broyage de la poudre c.*

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été effectués sur l'amorphisation des systèmes présentant une enthalpie libre de mélange légèrement inférieure à zéro ou même positive. La formation de phases amorphes dans ces systèmes (Cu-V, Cu-Ta, Si-Sn, Si-Zn, Cu-W, Co-B) met en évidence le rôle majeur des défauts du réseau dans le processus d'amorphisation par attrition [29,30] et [36-41].

La figure I.9 résume les interactions possibles observées lors de l'attrition. On constate que par attrition d'un mélange de poudres élémentaires, on peut obtenir directement la phase amorphe qui, par un broyage prolongé, se transforme en composé intermétallique. Le passage de la phase amorphe à une phase cristalline est attribué à une augmentation de la température qui dépasse celle de la recristallisation de la phase amorphe ou (et) à la diminution de l'énergie du système (annihilation des dislocations due à la diminution de leur écart mutuel). Dans certains cas, on obtient d'abord la phase intermétallique et ensuite la phase amorphe. La formation de la phase intermétallique peut s'expliquer par l'augmentation de la température qui favorise la phase énergétiquement la plus stable. Ce phénomène a été rencontré dans le cas d'utilisation des broyeurs à très haute énergie. Le broyage prolongé déstabilise le composé intermétallique et le transforme en une phase amorphe.

Une observation importante, l'obtention des produits variés avec des conditions énergétiques différentes, a amené G. Martin et E. Gaffet [42] à tracer un diagramme d'équilibre dynamique pour la phase amorphe  $N_{10}Zr_7$  (voir figure I.10).

Récemment, A.R. Yavari et P.J. Desre [43] ont proposé un mécanisme différent pour expliquer l'amorphisation par M.A dans les systèmes qui ne présentent ni une enthalpie libre négative, ni une différence de diffusivité (systèmes non amorphisables par des réactions à l'état solide). Selon A.R. Yavari et P.J. Desre il y a une épaisseur critique ( $x_c$ ) des couches de la phase amorphe, formée au sein des particules, au-delà de laquelle cette phase devient instable. La valeur de  $x_c$  est proportionnelle à  $\Delta H_{mel}$  et à  $D_A / D_B$ . Pour les alliages avec  $\Delta H \approx 0$  et des diffusivités comparables,  $x_c \approx 2$  nm et l'amorphisation par une réaction à l'état solide n'a pas lieu. Lors de l'attrition, la croissance des couches amorphes est accompagnée par une fracture simultanée. Cela permet à l'épaisseur de la couche d'amorphe de rester au dessous de sa valeur critique  $x_c$ , tant que sa fraction volumique augmente.

Des alliages ayant une structure nanocristalline ont été aussi élaborés par Mechanical Alloying [44-52]. Les autres applications du procédé comprennent l'élaboration de quasicristaux [53], d'alliages présentant des propriétés catalytiques

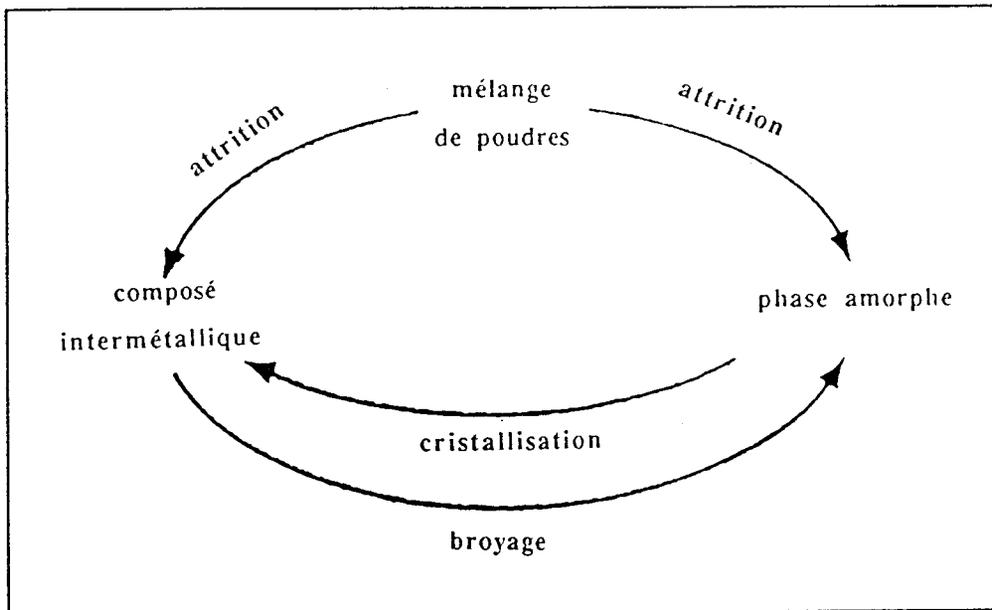
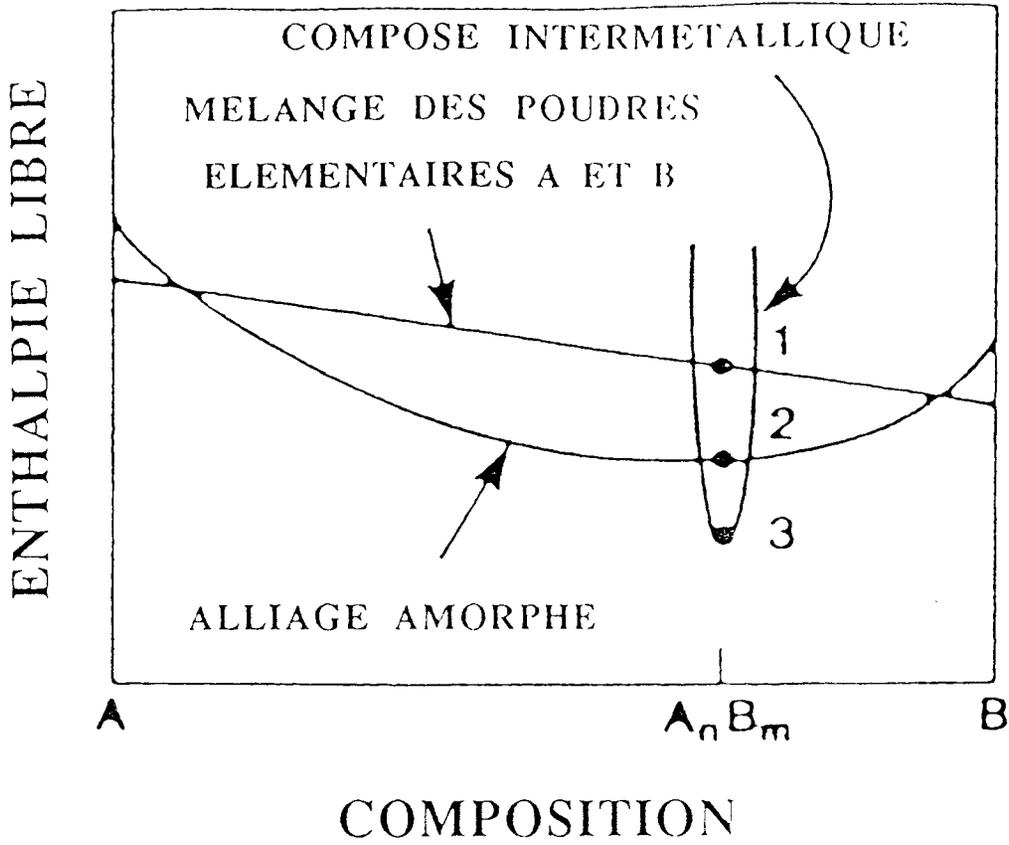


Figure I.9

Transformations possibles entre un mélange de poudres élémentaires (1), une phase amorphe (2) et un composé intermétallique (3) lors de la mécanosynthèse [26, 35].

( $\text{Fe}_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ ), [54], d' alliages magnétiques (Fe-Nb-B, Co-Zr, Co-Nb, Co-Ti, Fe-B-Si), [55-59], de composés intermétalliques à haut point de fusion [60] et de solutions solides sursaturées [61-63].

L'attrition est actuellement reconnue comme une méthode très puissante permettant la fabrication des phases métastables. Elle a permis non seulement d' accroître les possibilités d' élaboration d'amorphes mais, rappelons le, aussi d'obtenir de nouvelles phases impossibles à préparer par d'autres méthodes.

Il semble ainsi qu'à l'avenir, cette méthode très prometteuse permette non seulement d'améliorer les caractéristiques des matériaux actuels (superalliages O.D.S, C.D.S, alliages amorphes, alliages magnétiques ...) mais également de fabriquer de nouveaux matériaux ayant des structures complètement inconnues aujourd'hui.

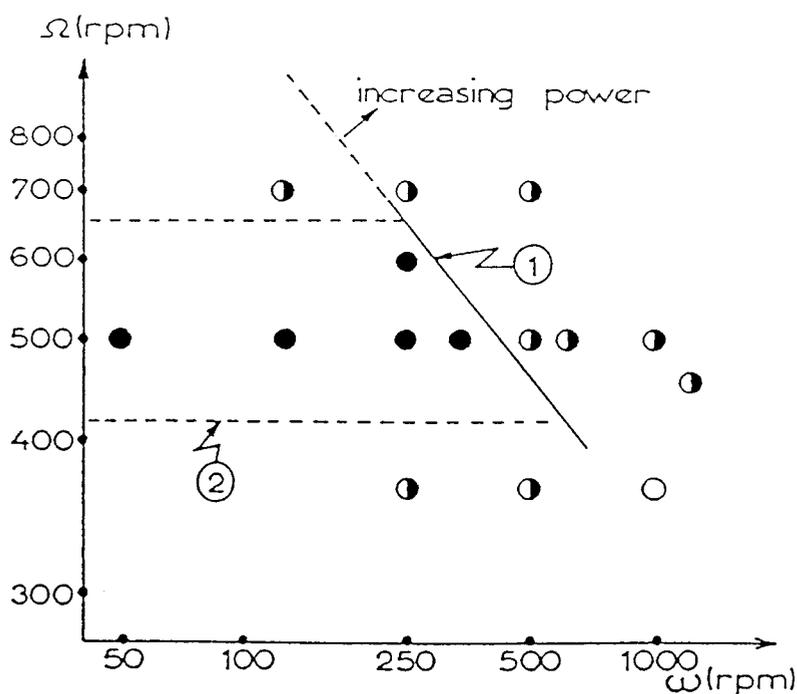


Figure I.10

Diagramme d' équilibre dynamique pour une poudre  $\text{N}_{10}\text{Zr}_7$  broyée par un broyeur planétaire [42].

- produit complètement amorphe
- mélange de phase cristalline et amorphe
- $\Omega$ : vitesse de rotation du plateau
- $\omega$ : vitesse de rotation du broyeur

#### I.4. BIBLIOGRAPHIE

- [1] D.R. MAURICE and T.H. COURTNEY  
Met. Trans. A, 21A, 289-302 (1990)
  
- [2] P.S. GILMAN and J.S. BENJAMIN  
Ann. Rev. Mater. Sci., 13, 279-300 (1983)
  
- [3] J.S. BENJAMIN  
Sci. Am. 234, 40-48 (1976)
  
- [4] E.Y. GUTMANAS  
"New Materials by Mechanical Alloying Techniques"  
Calw-Hirsau (FRG), 129-142 (1988)
  
- [5] D.G. MORRIS and M.A. MORRIS  
"New Materials by Mechanical Alloying Techniques"  
Calw-Hirsau (FRG), 143-1155 (1988)
  
- [6] G. LE CAER, P. MATTEAZZI, E. BAUER-GROSSE,  
B. FULTZ and A. PIANELLI  
Colloque C4, suppl. n° 14, 51, 151-155 (1990)
  
- [7] T. NASU and C.C. KOCH  
K. NAGAOKA and N. ITOH  
M. SAKURAI and K. SUZUKI  
Mat. Sci. and Eng., A134, 1385-1388 (1991)
  
- [8] T. OGASAWARA  
A. INOUE and T. MASUMOTO  
Mat. Sci. and Eng., A134, 1338-1341 (1991)
  
- [9] V.E. MARTIN, A. GARCIA-ESCORIAL, A. MARTIN, F. CARMONA,  
F. CEBOLLADA, P. ADEVA and J.M. GONZALEZ  
Colloque C4, suppl. n° 14, 51, 197-203 (1990)

- [10] A. GARCIA-ESCORIAL, P. ADEVA and M.C. CRISTINA  
A. MARTIN, F. CARMONA, F. CEBOLLADA, V.E. MARTIN  
Mat. Sci. and Eng., A134, 1394-1397 (1991)
- [11] P. ROCHEGUDE et. J. FOCT  
C.R. Acad. Sci. Paris, t. 309, Série II, 1545-1549 (1989)
- [12] J. FOCT, P. ROCHEGUDE and A. MASTORAKIS  
Proc. "HNS 90", Aachen-Germany, 72-77 (1990)
- [13] J. FOCT and A. MASTORAKIS  
Proc. "Sintering 91", Vancouver-Canada,  
Edit. A.C.D. CHAKLADER and J.A. LUND  
Trans. Tech. Publication, 581-588 (1992)
- [14] F.H. FROES  
Advanced Materials & Processes, 1/90, 55-56 (1990)
- [15] F.H. FROES  
JOM, 25-26, January 1989
- [16] M.J. FLEETWOOD  
Mater. Sci. and Techn., Vol 2, 1176-1182 (1986)
- [17] J.S. BENJAMIN  
Metall. Trans., 1, 2943-2951 (1970)
- [18] J.S. BENJAMIN and R.D. SCHELLENG  
Metall. Trans. A, 12A, 1827-1832 (1981)
- [19] R.D. SCHELLENG  
JOM, 32-35, January 1989
- [20] J.S. BENJAMIN and M.J. BOMFORD  
Metall. Trans A, 8A, 1301-1305 (1977)
- [21] P.S. GILMAN and W.D. NIX  
Metall. Trans. A, 12A, 813-823 (1981)

- [22] S.J. HONG and P.W. KAO  
Mater. Sci. and Eng., A148, 189-195 (1991)
- [23] S.I. BOROVIKOVA, E. Ja. KAPUTKIN, A.A. KOLESNIKOV  
Structural Applications of M.A., Proc. of ASM Inter. Conf.,  
237-241, Mars 1990
- [24] O.V. ROMAN, A.A. KOLESNIKOV, V.M. SHELEKHINA  
Structural Applications of M.A., Proc. of ASM Inter. Conf.,  
283-286, Mars 1990
- [25] C.C. KOCH, O.B. CAVIN, C.G. McKAMEY, and J.O. SCARBROUGH  
Appl. Phys. Lett., 43(11), 1017-1019 (1983)
- [26] L. SCHULTZ  
J. of Less Common Metals, 145, 233-249 (1988)
- [27] R. SCHULTZ, M. TRUDEAU, and J.Y. HUOT  
A. Van NESTE  
Phys. Rev. Lett., 62(24), 2849-2852 (1989)
- [28] R.B. SCHWARTZ  
Mater. Sci. and Eng., 97, 71-78 (1988)
- [29] T. FUKUNAGA, M. MORI, K. INOU and U. MIZUTANI  
Mater. Sci. and Eng., A134, 863-866 (1991)
- [30] E. GAFFET, M. HARMELIN  
Structural Applications of M.A., Proc. of ASM Inter. Conf.,  
257-264, Mars 1990
- [31] W.L. JOHNSON  
Mater. Sci. and Eng., 97, 1-13 (1988)
- [32] L. SCHULTZ  
Mater. Sci. and Eng., 97, 15-23 (1988)

- [33] R.B. SCHWARTZ  
Proc. of Sixth Inter. Conf. on Rapidly Quenched Mater.,  
Montreal-Canada, 1987
- [34] R.B. SCHWARTZ and P. NASH  
JOM, 27-31, January 1989
- [35] R.B. SCHWARTZ and C.C. KOCH  
Appl. Phys. Lett., 49(3), 146-148 (1986)
- [36] E. GAFFET, C. LOUISON, M. HARMELIN and F. FAUDOT  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1380-1384 (1991)
- [37] G. VELTL, B. SCHOLZ and H.D. KUNZE  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1410-1413 (1991)
- [38] K. SAKURAI, Y. YAMADA, C.H. LEE, T. FUGUNAKA  
and U. MIZUTANI  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1414-1417 (1991)
- [39] E. GAFFET and M. HARMELIN  
Colloque C4, suppl. n° 14, 51, 139-150, (1990)
- [40] A. CORRIAS, G. ENNAS, G. LICHERI, G. MARONGIU  
and G. PASCHINA  
Mater. Sci. and Eng., A145, 123-125 (1991)
- [41] C.H. LEE, T. FUKUNAKA and U. MIZUTANI  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1334-1337 (1991)
- [42] G. MARTIN and E. GAFFET  
Colloque C4, suppl. n° 14, 51, 71-77, (1990)
- [43] A.R. YAVARI and P.J. DESRE  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1315-1322 (1991)

- [44] W. SCHLUMP, H. GREWE  
"New Materials by Mechanical Alloying Techniques"  
Calw-Hirsau (FRG), 307-318 (1988)
- [45] P.H. SHINGU, B. HUANG, J. KUYAMA, K.N. ISHIHARA  
and S. NASU  
"New Materials by Mechanical Alloying Techniques"  
Calw-Hirsau (FRG), 319-326 (1988)
- [46] A. INOUE and T. MASUMOTO  
"New Materials by Mechanical Alloying Techniques"  
Calw-Hirsau (FRG), 327-342 (1988)
- [47] C. COCCO, S. ENZO, L. SCHIFFINI and L. BATTEZZATI  
"New Materials by Mechanical Alloying Techniques"  
Calw-Hirsau (FRG), 343-348 (1988)
- [48] Y.D. DONG, W.H. WANG, L. LIU, K.Q. XIAO,  
S.H TONG and Y.Z. HE  
Mater. Sci. and Eng., A134, 867-871 (1991)
- [49] D.G. MORRIS and M.A. MORRIS  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1418-1421 (1991)
- [50] M.L. TRUDEAU and R. SCHULZ  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1361-1367 (1991)
- [51] M. OEHRING and R. BORMANN  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1330-1333 (1991)
- [52] E. HELLSTERN, H.J. FECHT, Z. FU and W.L. JOHNSON  
J. Mater. Res., 4(6), 1292-1295 (1989)
- [53] J. ECKERT and L. SCHULTZ  
K. URBAN  
Appl. Phys. Lett., 55(2), 117-119 (1989)
- [54] Zh. J. CHUI, L. WANG, Q.H. SONG, J.T. WANG and K. LU  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1037-1040 (1991)

- [55] T. NAKAMURA, A. INOUE, K. MATSUKI, T. MASUMOTO  
Journal of Mater. Sci. Lett., 8, 13-16 (1989)
- [56] L. SCHULTZ, J. WECKER and E. HELLSTERN  
J. Appl. Phys., 61(8), 3583-3585 (1987)
- [57] L. SCHULTZ, K. SCHNITZKE and J. WECKER  
"New Materials by Mechanical Alloying Techniques"  
Calw-Hirsau (FRG), 229-304 (1988)
- [58] H. KIMURA, F. TAMADA, W.N. MYUNG  
Mater. Sci. and Eng., 97, 125-128 (1988)
- [59] S. SURINACH, M.D. BARO, J. SEGURA and  
M.T. CLAVAGUERA-MORA  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1368-1371 (1991)
- [60] A.P. RADLINSKI and A. CALCA  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1376-1379 (1991)
- [61] M. OEHRING and R. BORMANN  
Colloque C4, suppl. n° 14, 51, 169-174, (1990)
- [62] I.S. POLKIN, E.Ja. KAPUTKIN, A.B. BORZOV  
Structural Applications of M.A., Proc. of ASM Inter. Conf.,  
251-256, Mars 1990
- [63] K. UENISHI and K.F. KOBAYASHI  
K.N. ISHIHARA and P.H. SHINGU  
Mater. Sci. and Eng., A134, 1342-1345 (1991)

## CHAPITRE II

L' ATTRITION DANS LE

SYSTEME Fe-N

## SOMMAIRE

### II.1. Introduction

### II.2. Rappels bibliographiques sur les nitrures de fer

#### II.2.1. Structures des nitrures de fer

#### II.2.2. L' austénite $\gamma$

#### II.2.3. Le nitrure $\gamma'$ $\text{Fe}_4\text{N}$

#### II.2.4. Le nitrure $\epsilon$

#### II.2.5. Le nitrure $\zeta$ $\text{Fe}_2\text{N}$

### II.3. Résultats et discussion

#### II.3.1. Broyage mécanique du $\gamma'$ $\text{Fe}_4\text{N}$

#### II.3.2. Attrition des phases binaires Fe-N

#### II.3.3. Fabrication des aciers à forte teneur en azote par mécanosynthèse

### II.4. Conclusion

### II.5. Bibliographie

## II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement de l' azote lors de la mise en alliage mécanique, dans le système Fe-N. Trois séries d' expériences ont été réalisées, qui nous semblent correspondre à une complexité croissante:

- a. broyage du nitrure de fer  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N,
- b. broyage du nitrure de fer  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N avec le fer,
- c. broyage du nitrure de fer  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N avec un acier inoxydable 316L.

Les expériences effectuées pour le système Fe-N sont présentées au tableau II.1.

Tableau II.1  
*Expériences effectuées pour le système Fe-N.*

Mélange initial	Attrition ou broyage				Traitement thermique
$\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N	2 h				160 h à 190°C
$\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N + $\alpha$ Fe	6 h	48 h			
$\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N + 316L	4 h	12 h	24 h	48 h	1 h à 200°C

Les produits de départ (poudres de fer, de  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N et de 316L) ainsi que les conditions expérimentales de broyage sont présentés dans l' annexe A.

## II.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES NITRURES DE FER

### II.2.1. Structures des nitrides de fer

Le diagramme fer-azote est établi en présence d'une phase gazeuse  $\text{NH}_3$ . A l'air les alliages fer-azote sont métastables. Comme nous le montre la figure II.1 [1, 2], le diagramme Fe-N a quelques caractéristiques qui le différencient du diagramme Fe-C.

Le fer et l'azote forment quatre types de nitrides: de structure tétragonale centrée  $\alpha'' \text{Fe}_8\text{N}$ , de type cubique à faces centrées  $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$  de type hexagonale,  $\epsilon \text{Fe}_3\text{N}-\text{Fe}_2\text{N}$  et de type orthorhombique  $\zeta \text{Fe}_2\text{N}$ . Le nitride  $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$  est métastable sous vide à chaud ( $T \geq 300^\circ\text{C}$ ) et donne du fer et de l'azote et la phase  $\alpha'' \text{Fe}_8\text{N}$  se décompose en  $\alpha$  fer et en  $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$ .

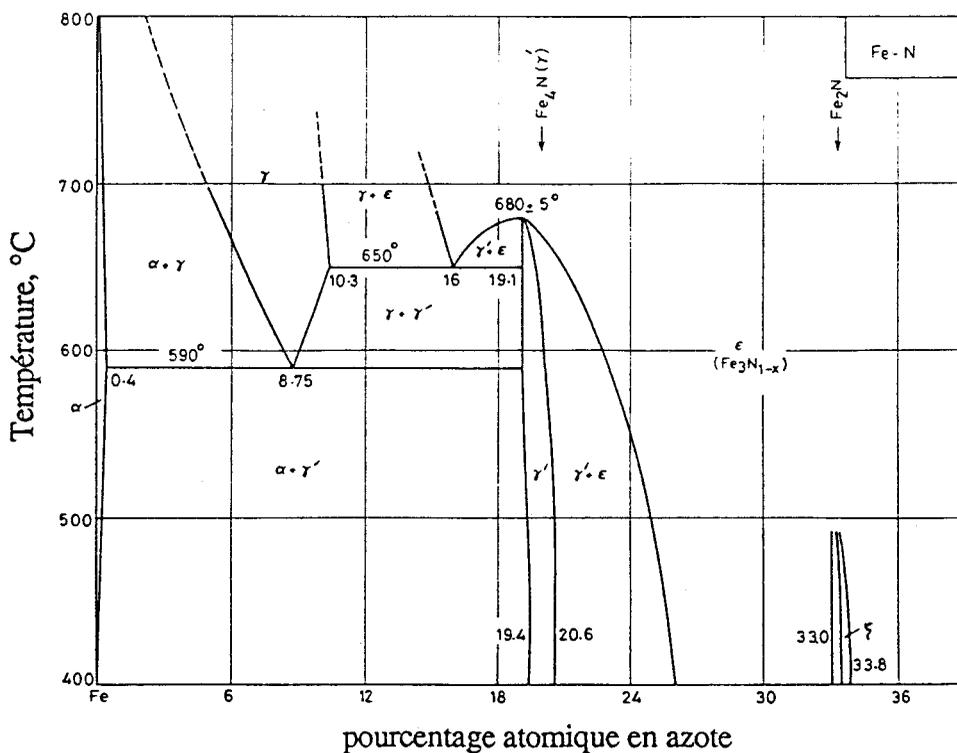


Figure II.1

Diagramme de phases Fe-N [1, 2]

La solubilité de l'azote dans le fer dépend de la nature de la phase considérée et le calcul des relations thermodynamiques a été effectué par O. Kubaschewski et J.A. Caterall [3] et par M. Hillert et M. Jarl [4] plus récemment. L'équilibre entre  $N_2$  gazeux et la ferrite c.c. entre 973 K et 1173 K ( $\alpha$  fer) et entre 1165 K et 1809 K ( $\delta$  fer) mesuré expérimentalement par plusieurs auteurs [5-8], est en accord avec les calculs thermodynamiques. Pour la réaction

$1/2 N_2 + Fe \rightleftharpoons N_{\alpha, \delta(fer)}$ , la solubilité est fournie par:

$$\log (\% \text{ at. en N}) = -1700 \cdot T^{-1} - 0,30 \cdot (300 - 1,809K) \quad [9]$$

La solubilité de l'azote dans le fer  $\gamma$  à l'équilibre avec  $N_2$  sous 1 bar a été mesurée par de nombreux auteurs.[6-11]. Il y a quelques différences entre les résultats obtenus suivant les auteurs. D'après O. Kubaschewski [9] pour

$1/2 (N_2) \rightleftharpoons (N)_{\gamma}$  on a:

$$\log (\% \text{ at. en N}) = 155 \cdot T^{-1} - 1,1$$

Bien que cette réaction semble satisfaisante entre 863 K et 1323 K, les solubilités de l'azote à l'équilibre, sous une pression de  $N_2$  de 1 bar sont un peu plus grandes que celles observées à 1323 K et 1665 K [9]. La solubilité de l'azote dans le fer liquide à l'équilibre avec  $N_2$  gaz (1 bar) a été calculée par M. Hansen [12]. Les résultats peuvent être représentés par l'équation:

$$\log (\% \text{ at. en N}) = 475 \cdot T^{-1} - 0,5$$

La solubilité de l'azote dans le  $\alpha$  fer (c.c.) à l'équilibre avec  $Fe_4N$  a été déterminée par L.J. Dijkstra [13] et par M. Sakamoto et al [14]. Le maximum de solubilité est obtenu à 590°C et vaut de 0,4 at % d'azote.

### II.2.2. L' austénite $\gamma$

La structure de l' austénite est cubique à faces centrées. Les atomes d' azote se trouvent dans les sites octaédriques de cette structure. La phase  $\gamma$  est isomorphe à l'austénite  $\gamma$  de Fe-C. La présence d' azote interstitiel dans ce réseau cristallin entraîne des modifications du paramètre de maille. La figure II.2 [1] représente la modification du paramètre  $a_{\gamma}$ , mesurée par plusieurs auteurs, en fonction du pourcentage atomique d'azote

dans cette phase. A partir des résultats de V.G. Paranjpe et al [15] et de K.H. Jack [16], T. Bell et W.S. Owen [17] relie le paramètre  $a_\gamma$  à la concentration en azote suivant

$$a_\gamma = 3,564 + 0,0077 x_N (\text{\AA})$$

où  $x_N$  est le nombre d'atomes d'azote pour 100 atomes de fer.

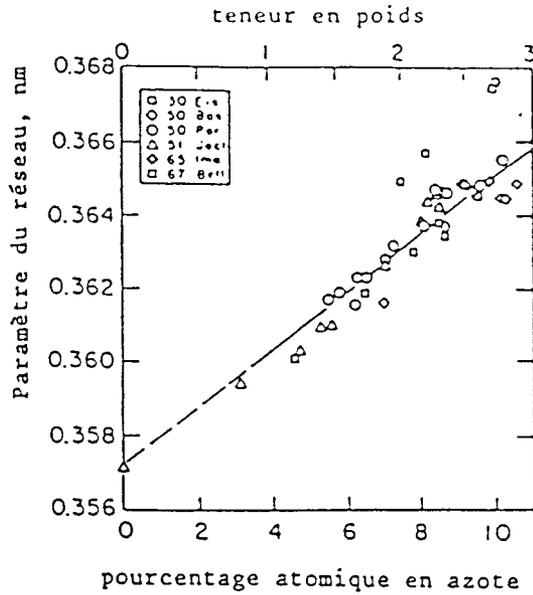


Figure II.2

Paramètre du réseau de la phase austénitique  $\gamma$  (quatre fers pour un azote), [1].

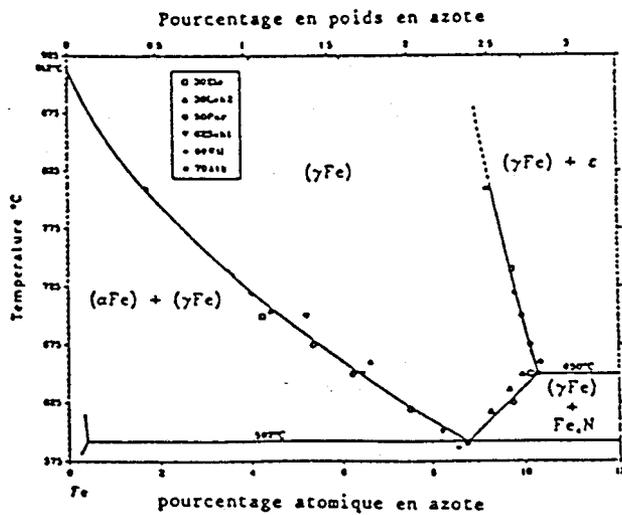
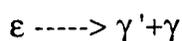


Figure II.3

Diagramme de phase Fe-N détaillé dans la zone  $\gamma$  [1].

La valeur de  $a_\gamma$  est déterminée par diffraction des rayons X à partir des distances  $d_{111}$  et  $d_{200}$  dans  $\gamma$ . La teneur en azote dans cette phase peut aller de 0 à 10,3 % at de N, son symbole de Pearson est cF4, son groupe spatial Fm3m et la désignation de sa structure A1 [1]. Comme le montre la figure II.3 [1] à 592°C, nous avons une réaction eutectoïde où  $\gamma$  fer donne  $\alpha$  fer et  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N.

Cette réaction est tout à fait comparable à la réaction perlitique de Fe<sub>2</sub>C; en revanche, on n'observe pas d'eutectique mais un autre eutectoïde à 650°C:



Sur le spectre Mössbauer de l'austénite à 9N/100 fers, figure II.4 [18], un doublet caractéristique d'une phase paramagnétique est mis en évidence. L'absence de levée de dégénérescence par le champ magnétique interne entraîne une absorption résonnante au voisinage de la vitesse zéro. La dissymétrie du doublet indique la présence d'au moins deux environnements différents pour les atomes de fer. L'examen des spectres de l'austénite révèle la présence de ces deux environnements 0 $\gamma$  et 1 $\gamma$  correspondant aux atomes de fer qui ont respectivement zéro et un seul premier voisin interstitiel azote. La dégénérescence est partiellement levée par le gradient de champ électrique créé par l'interstitiel.

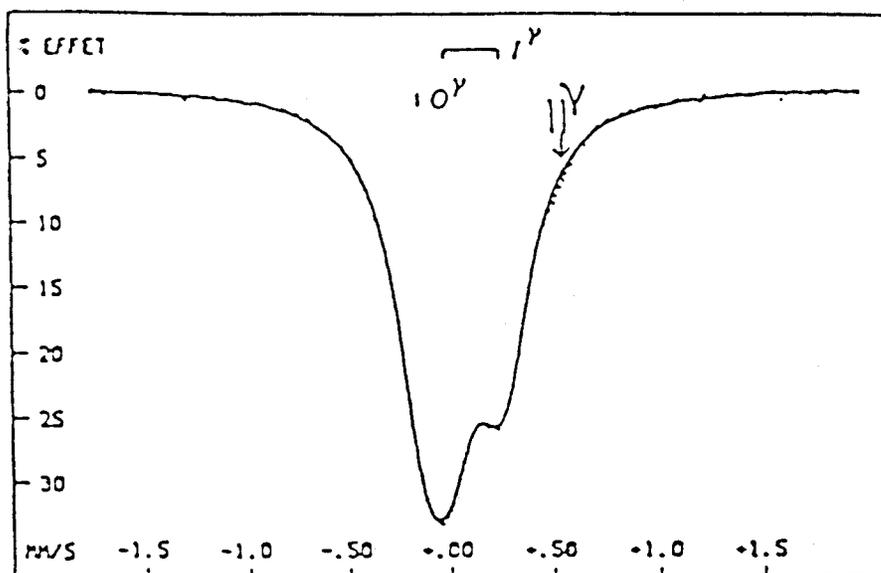


Figure II.4

Spectre Mössbauer effectué sur l'austénite  $\gamma\text{FeN}_{0,1}$  à température ambiante [18].

D'après J. Foct [19], il y a deux distributions extrêmes des interstitiels dans les sites octaédriques du réseau de l'austénite  $\text{FeN}_x$ :

- La distribution aléatoire pour laquelle les densités d'environnements  $E_i^\gamma$ , où  $i$  est le nombre d'interstitiels premiers voisins, sont:

$$P_i^\gamma = C_6^i \cdot x^i \cdot (1-x)^{6-i}$$

- Une distribution «ordonnée» qui exclut les environnements  $E_i$ , avec  $i > 1$ , pour laquelle les densités d'environnements sont:

$$P_0^\gamma = 1-6x, \quad P_1^\gamma = 6x$$

L'écart entre les abondances calculées et mesurées laisse envisager l'existence d'un environnement supplémentaire, différent de «0» ou «1» [19]. Les fortes valeurs de l'effet quadrupolaire obtenues montrent bien l'influence des interstitiels premiers voisins qui détruisent la symétrie des sites du fer et les déplacements isomériques sont cohérents avec un transfert d'électrons vers la couche 3d.

### II.2.3. Le nitrure $\gamma'$ $\text{Fe}_4\text{N}$

L'existence du nitrure  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$  en tant que composé stoechiométrique avec une structure ordonnée c.f.c. est limitée à un domaine de composition étroit. D'après les mesures de plusieurs auteurs, la composition se situe entre 19,6 % et 19,95 % atomique d'azote à 500°C [17, 20]. La désignation de cette structure est L1.

Dans la structure parfaite, les atomes d'azote sont en sites octaédriques. Il y a donc quatre atomes de fer, en (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2) et (0, 1/2, 1/2) et un atome d'azote en (1/2, 1/2, 1/2), par maille élémentaire (voir figure II.5), soit 5,9% en poids ou 20% atomique en azote. Le paramètre cristallin est compris entre 3,788 Å et 3,803 Å. Le diamètre de l'atome de fer dans cette structure est 2,68 Å et l'espace libre dans le site octaédrique a pour valeur 1,11 Å. Ce réseau donne en diffraction X les pics caractéristiques suivants, avec la raie  $K_\alpha$  du cobalt (voir tableau II.2).

Tableau II.2

Angles de diffraction, avec la raie  $K_{\alpha}$  du cobalt, correspondants aux plans caractéristiques du réseau  $\gamma'$  c.f.c. [21].

Plans	(111)	(200)	(220)
$2\theta$ (Co, $K_{\alpha}$ )	48,3	56,4	83,8

Le spectre Mössbauer de cette phase présente trois ou quatre environnements suivant qu'il est stoechiométrique ou non. Les sites baptisés  $0\gamma'$ ,  $II\gamma'$ ,  $II\gamma'_{bis}$  et  $I\gamma'$ . ce dernier n' existant qu' en sous stoechiométrie (voir figure II.6) Le couplage est de type ferromagnétique; en effet les moments magnétiques déterminés par diffraction de neutrons sont de  $3 \mu_B$  au sommet et  $2 \mu_B$  au centre de face alors que l' aimantation à saturation  $m_B$  est voisine de  $6 \mu_B$ . J. Foct [19] a montré que le site  $II\gamma'$  est dédoublé en deux environnements  $II\gamma'$  et  $II\gamma'_{bis}$  dont les champs H et les déplacements isomériques sont pratiquement identiques; en revanche les effets quadrupolaires sont dans le rapport -2.

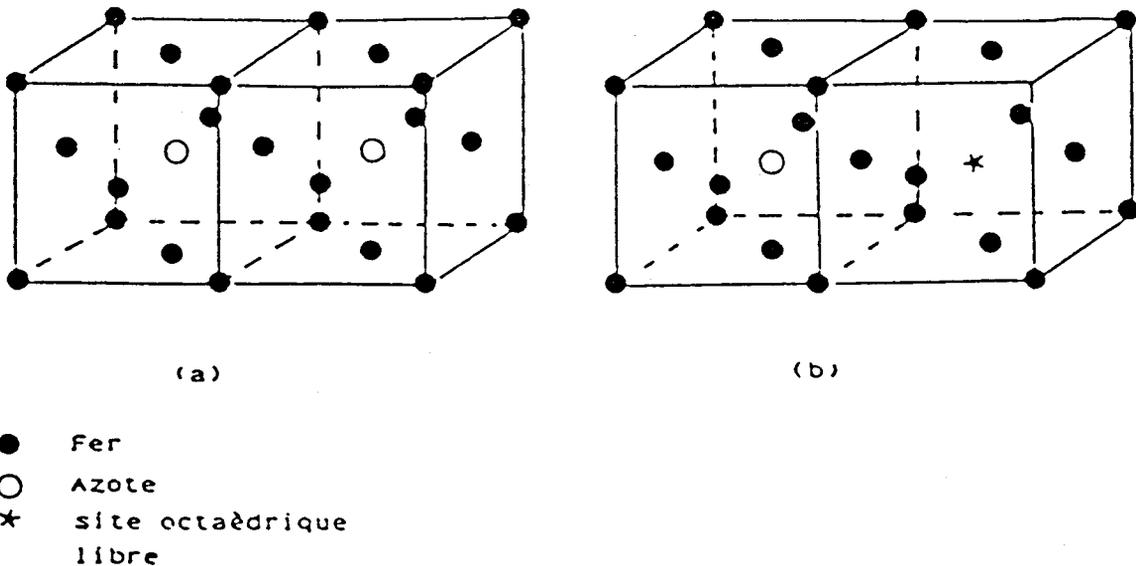


Figure II.5

Structure  $\gamma'$  stoechiométrique (a) et sous-stoechiométrique (b), [18].

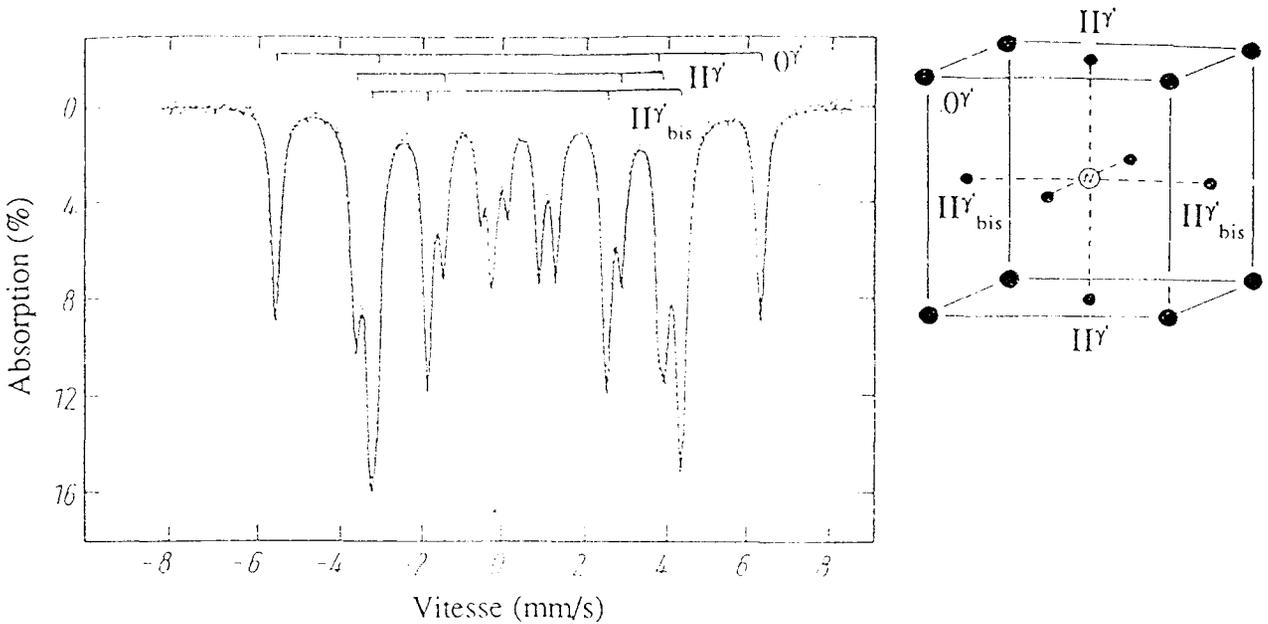


Figure II.6  
Spectre Mössbauer à 4 K et structure du  $\gamma'$   $Fe_4N$ .

#### II.2.4. Le nitrure $\epsilon$

L'existence de cette phase a été déterminée par G. Hägg [22] et par H. Osawa et S. Iwaisumi [23]. Son domaine de solubilité s'étend de 15 % à 33 % at. en azote. Une investigation cristallographique complète et détaillée de la solution  $\epsilon$   $FeN_x$  a été réalisée par K.H. Jack [24] dans le domaine  $x=0,25-0,493$ .

L'arrangement des atomes de fer est hexagonal compact dans tout le domaine précédent, définissant un réseau hexagonal simple  $a'=a$ ,  $c'=c/2$  des sites octaédriques interstitiels disponibles pour les atomes N,  $a$  et  $c$  étant les paramètres du réseau des atomes métalliques. La forte différence entre les rayons des sites octaédriques et tétraédriques exclut le peuplement de ces derniers par les atomes d'azote. La figure II.7 [18] montre la maille hexagonale compacte, formée par les atomes de fer et les sites octaédriques susceptibles d'être occupés par des atomes interstitiels.

Au voisinage de 33,3 interstitiels pour 100 atomes de fer, les raies de surstructure sont, en effet, interprétées dans une maille hexagonale de paramètres  $a\sqrt{3}$  et  $c$ . Pour les structures intermédiaires voisines de  $Fe_4N$  ou entre  $Fe_3N$  et  $Fe_2N$ , K.H. Jack a mis en évidence des raies supplémentaires indexables dans la maille  $2a\sqrt{3}$ ,  $c$ , traduisant un degré d'ordre élevé de la distribution des atomes d'azote, également observé dans les phases  $\gamma'$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$  [24,25].

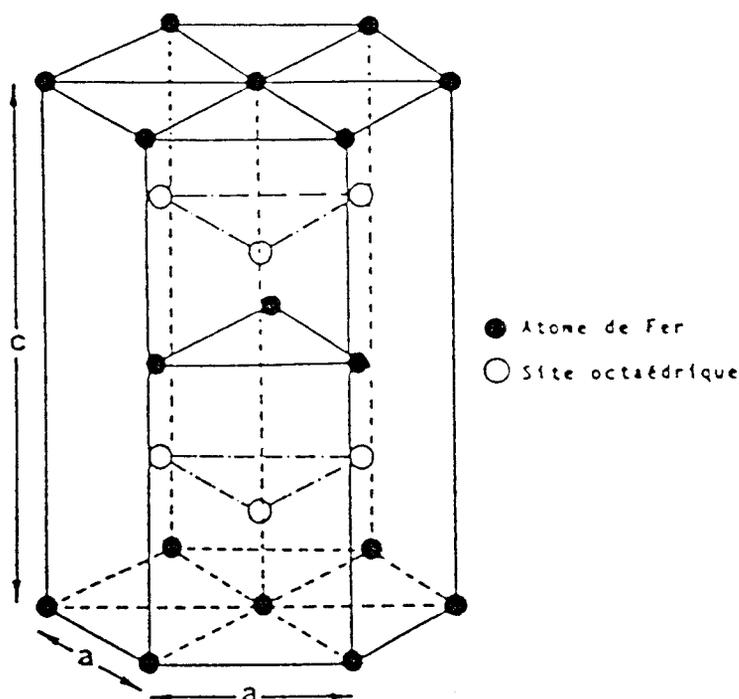


Figure II.7

*Position dans la maille hexagonale compacte, formée par les atomes de fer, des sites octaédriques susceptibles d'être occupés par des atomes interstitiels [18].*

Les atomes d'azote sont disposés sur le réseau interstitiel suivant un principe d'éloignement maximum: deux atomes interstitiels dans un même plan de base sont toujours séparés par une distance au moins égale à  $a\sqrt{3}$  et deux atomes à la verticale (axe  $c$ ) par une distance au moins égale à  $c$ , ce qui est cohérent avec la décroissance du rapport  $c/a$  avec  $x$  (1,633 au voisinage de  $x=0,25$  et 1,6 au voisinage de  $x=0,50$ ). Les principaux pics de diffraction des rayons X sont donnés par le tableau II.3.

Tableau II.3.

*Angles de diffraction, avec la raie  $K_\alpha$  du cobalt, correspondants aux plans caractéristiques du réseau  $\epsilon$  hexagonal [21].*

Plans	(100)	(002)	(101)	(102)
$2\theta$ (Co, $K_\alpha$ )	45,0	48,1	51,0	67,9

D'après P.Rochegude et J.Foxt [26], la mesure des paramètres  $a$  et  $c$  du nitrure  $\epsilon$  par la radiocristallographie permet par une loi de Végard de relier le volume par atome de fer  $v$  à la valeur  $x$  dans  $\text{FeN}_x$ . D'après la figure II.8, on obtient:

$$v = 12,01 + 5,5 \cdot x,$$

avec  $v = 0,433 \cdot a^2 \cdot c$  en  $10^{-3} \text{ mm}^3$  pour la solution hexagonale.

Les travaux ultérieurs en spectrométrie Mössbauer ont permis de confirmer l'occupation des seuls sites octaédriques et de mettre en évidence les divers environnements interstitiels des atomes de fer, spécialement sur des échantillons  $\epsilon$  dans l'état brut de trempe. On trouve ainsi dans le cas du  $\epsilon \text{ Fe}_4\text{N}$  [27], seulement des entourages d' atomes de fer à 1 ou 2 voisins, avec d' égales abondances, ce qui traduit un caractère répulsif important pour l' interaction N-N.

En spectrométrie Mössbauer, suivant la teneur en azote, le spectre est caractérisé par deux ou trois environnements. On observe presque toujours les sites I<sup>e</sup> et II<sup>e</sup> mais 0<sup>e</sup> n' existe que pour des faibles teneurs.

L' étude thermomagnétique détaillée des nitrures et carbonitrures de fer a été réalisée par R. Bridelle [28] pour  $x \geq 0,33$  mettant en évidence le caractère ferromagnétique des solutions  $\epsilon \text{ FeN}_x$  ainsi qu' une chute de la température de Curie de  $294^\circ\text{C}$  à  $-170^\circ\text{C}$  lorsque  $x$  croît de 0,33 à 0,49. Cet auteur a également montré que ces nitrures sont stables jusqu' à une température d' environ  $420^\circ\text{C}$ ; à une température supérieure, les paramètres  $a$  et  $c$  décroissent puis au dessus de  $580^\circ\text{C}$  il y a formation du nitrure  $\gamma' \text{ Fe}_4\text{N}$ .

### II.2.5. Le nitrure $\zeta \text{ Fe}_2\text{N}$

L' existence de cette phase a été déterminée par G. Hägg [22]. Son domaine de solubilité est très restreint, 33,2% à 33,7% atomique de N suivant les auteurs [1] et une température inférieure à  $500^\circ\text{C}$ .

Le groupe spatial de cette structure est Pbcn et le symbole de Pearson est oP12. Les atomes de fer forment un réseau orthorhombique centré contenant quatre atomes de fer par maille élémentaire [1]. Les atomes d' azote sont en sites octaédriques.

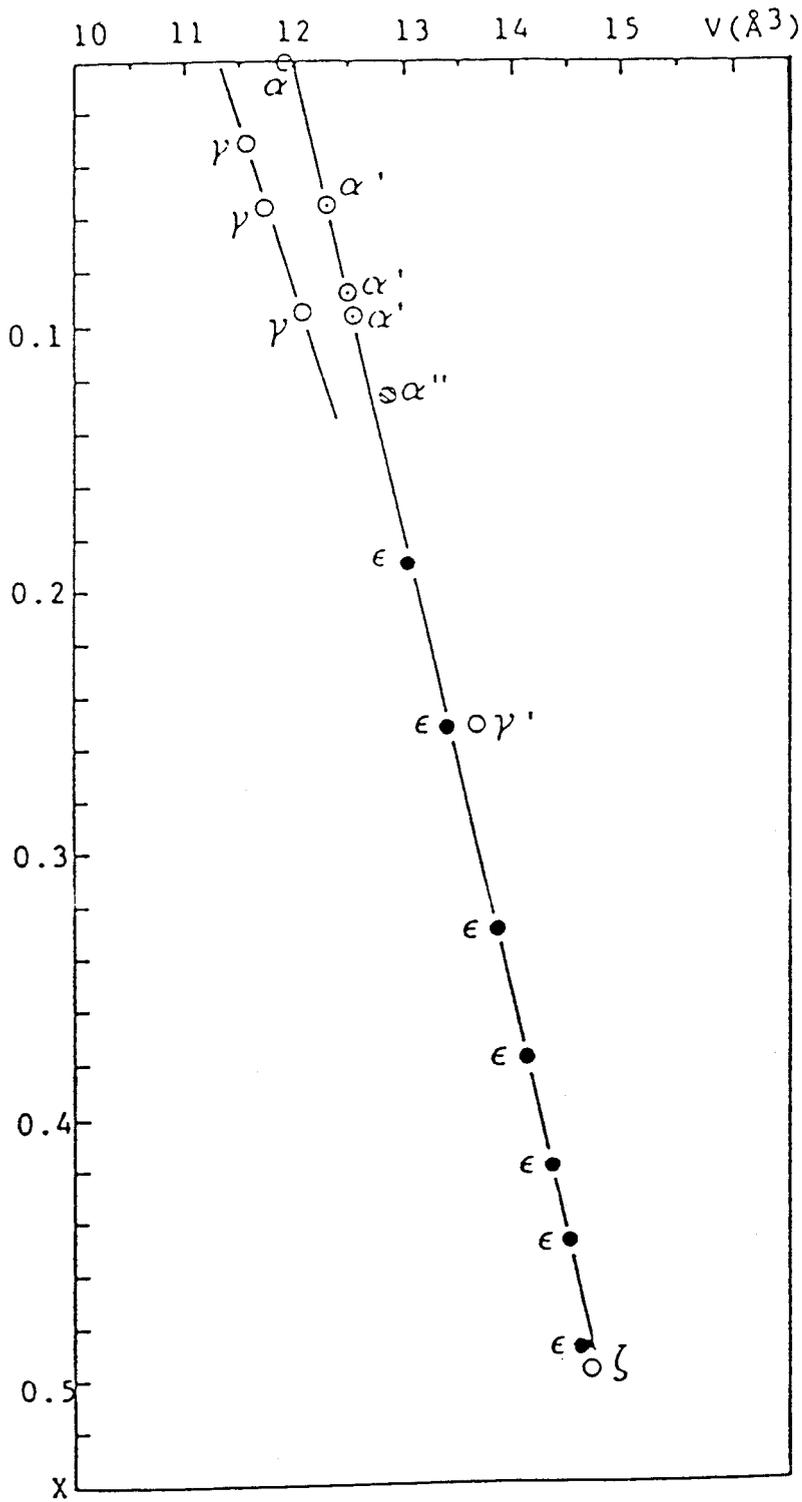


Figure II.8

Corrélation entre le volume  $v$  par atome de fer et la concentration interstitielle  $x$  dans les phases  $\text{FeN}_x$  [26].

## II.3. RESULTATS ET DISCUSSION

### II.3.1. Broyage mécanique du $\gamma'$ Fe<sub>4</sub>N

Avant l'étude du comportement de l'azote lors de la mise en alliage par voie mécanique, des expériences avec un seul nitrure ont été effectuées. Ces expériences correspondent à un broyage (grinding) plutôt qu'à une mise en alliage.

Le spectre Mössbauer de la poudre initiale  $\gamma'$  FeN<sub>0,25</sub> est constitué de trois sextuplets liés aux environnements 0 $\gamma'$ , II $\gamma'$  et II $\gamma'$ <sub>bis</sub>. Les environnements 0 $\gamma'$  et II $\gamma'$  correspondent aux atomes de fer ayant 0 et 2 atomes d'azote premiers voisins. La différence entre II $\gamma'$  et II $\gamma'$ <sub>bis</sub> est due à l'angle entre le champ magnétique et l'axe du gradient du champ électrique, qui peut être 0 ou  $\pi/2$ . Selon la structure de type pérovskite du  $\gamma'$  FeN<sub>0,25</sub>, les abondances 0 $\gamma'$ , II $\gamma'$  et II $\gamma'$ <sub>bis</sub> sont 25%, 25% et 50%, rapports qui sont évalués à partir des aires des pics du spectre Mössbauer (voir figure II.9.A).

Après 2 heures de broyage le spectre Mössbauer prouve que la structure du nitrure  $\gamma'$  est complètement détruite et celle du nitrure  $\epsilon$  apparaît. Le spectre initial relatif à la phase  $\gamma'$  cubique à faces centrées est remplacé après broyage par un spectre caractéristique de la phase  $\epsilon$  FeN<sub>x</sub>, constitué de trois environnements 0 $\epsilon$ , I $\epsilon$  et II $\epsilon$  (voir figure II.9.B). Contrairement à une poudre  $\epsilon$  FeN<sub>0,25</sub> conventionnelle, préparée par nitruration gazeuse, constituée de deux environnements I $\epsilon$  et II $\epsilon$ , la poudre  $\epsilon$  préparée par broyage est beaucoup moins ordonnée. La distribution des atomes d'azote est pourtant différente de la distribution aléatoire pour laquelle les probabilités dans FeN<sub>x</sub> sont:

$$\begin{aligned} P_0^* &= (1-2x)^3 & P_1^* &= 3 \cdot (2x) \cdot (1-2x)^2 \\ P_2^* &= 3 \cdot (2x)^2 \cdot (1-2x) & P_3^* &= (2x)^3 \end{aligned}$$

pour 0 $\epsilon$ , I $\epsilon$  II $\epsilon$  et III $\epsilon$ .

Bien que la relation entre les valeurs expérimentales et le taux d'interstitiel x

$$\sum_i P_i = 6x$$

n' a pas été vérifiée avec précision, à cause de l'incertitude sur les aires des pics, il est évident que la valeur élevée de P<sub>2</sub> est une conséquence de l'absence de l'environnement III $\epsilon$  et résulte du mécanisme qui gouverne la transformation  $\gamma' \rightarrow \epsilon$ .

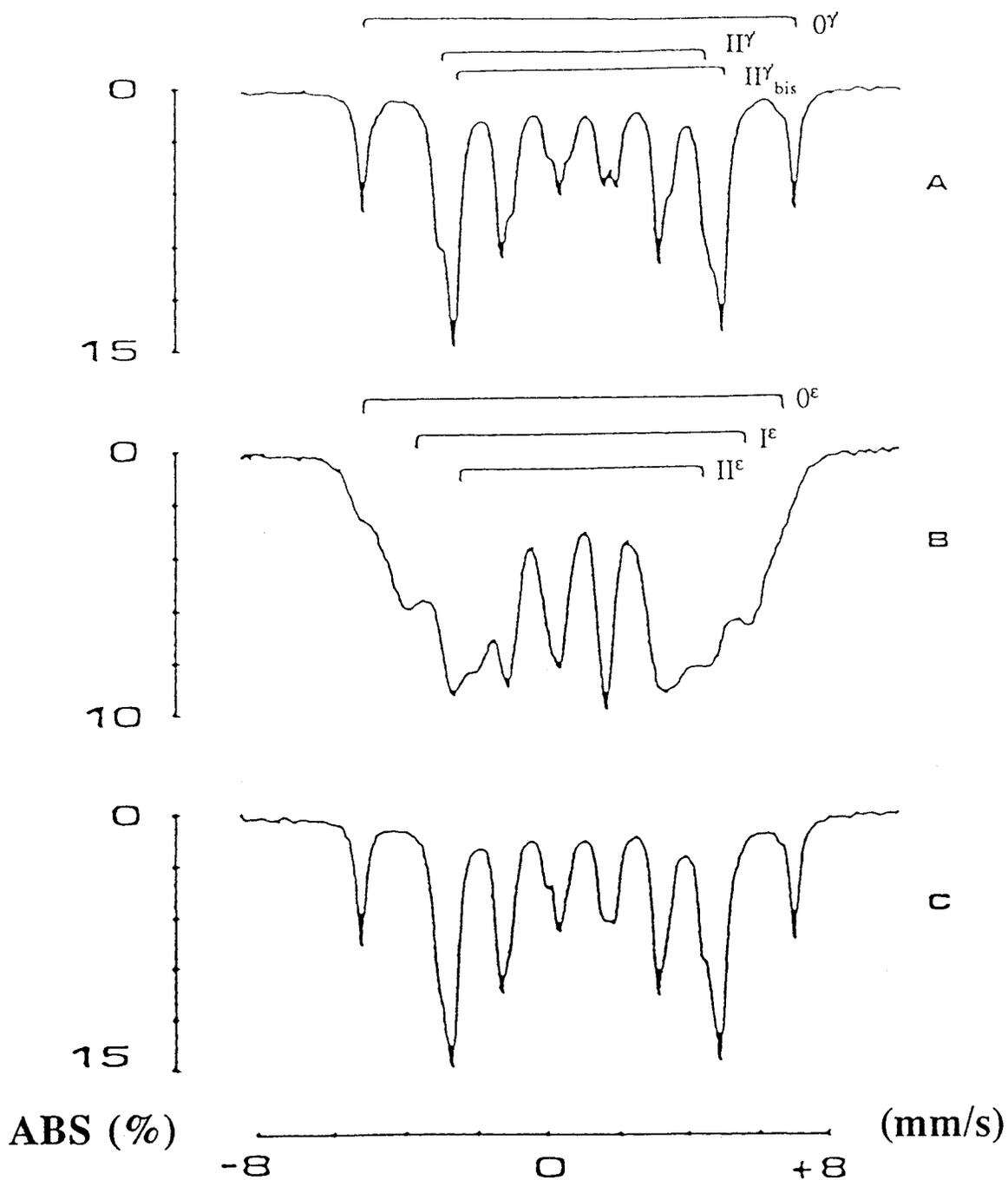


Figure II.9

Evolution du spectre Mössbauer, à  $20^\circ\text{C}$ , d'une poudre de  $\gamma'$   $\text{FeN}_{0.25}$  lors du broyage mécanique:

A: avant broyage

B: après 2 heures de broyage

C: après 2 heures de broyage et un recuit de 160 heures à  $190^\circ\text{C}$ .

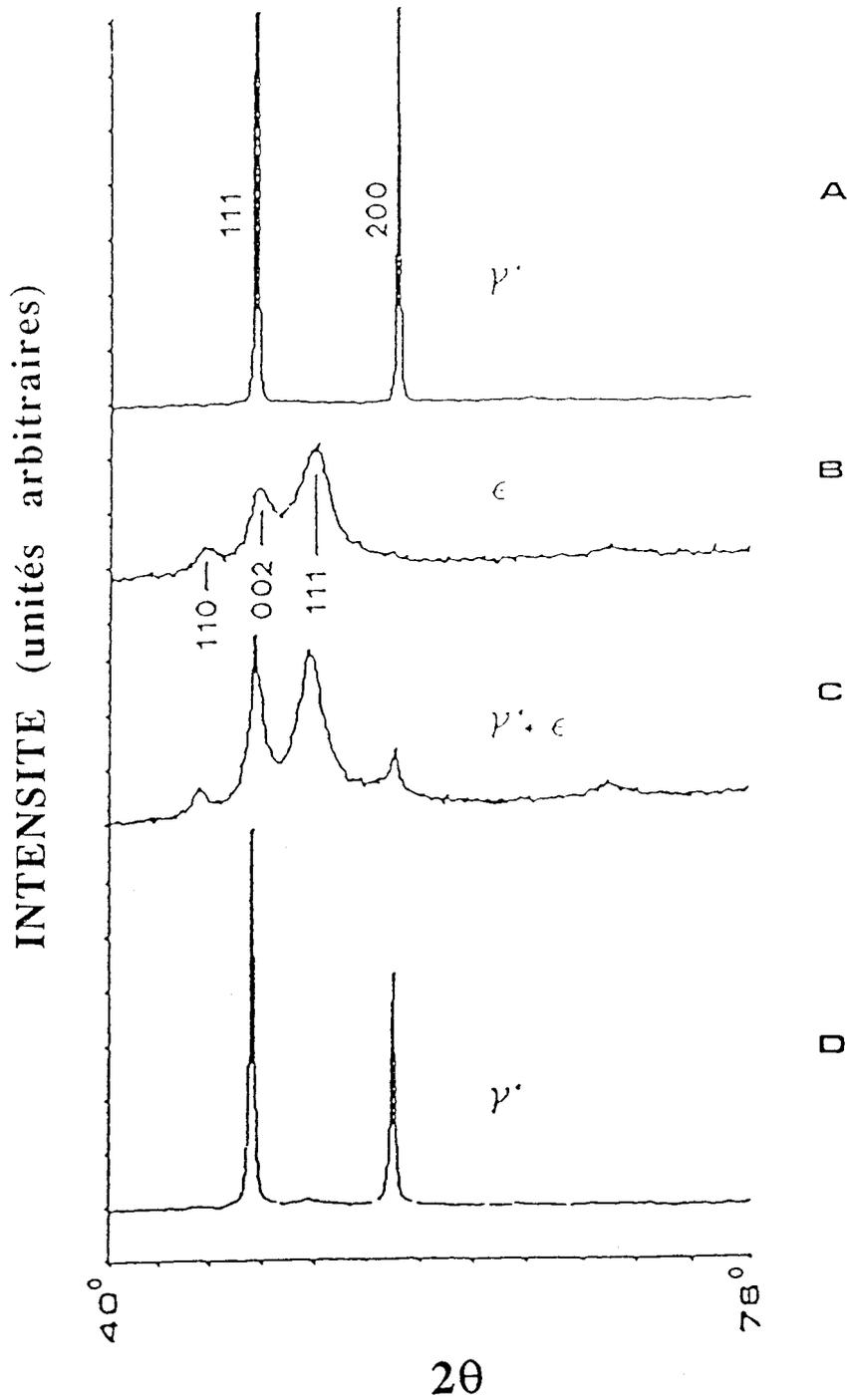


Figure II.10

Diffractogramme d'une poudre  $\gamma' \text{FeN}_{0,25}$

A: dans l'état initial,

B: après broyage de 2 heures,

C: après broyage de 2 heures et un recuit sous vide à  $190^\circ\text{C}$ ,

D: après broyage de 2 heures et un recuit de 160 heures à  $190^\circ\text{C}$ .

La transformation rapide de la phase  $\gamma'$  en  $\epsilon$  suggère que le mécanisme impliqué est essentiellement lié à la plasticité; des fautes d'empilement se forment en raison du déplacement des dislocations partielles [29]. Le mouvement des dislocations dissociées dans le  $\gamma'$ , sous l'action des chocs, transforme le nitrure  $\gamma'$  c.f.c. en h.c. et ce mécanisme est compatible avec la présence de seulement trois environnements  $0^\epsilon$ ,  $I^\epsilon$  et  $II^\epsilon$  observés par spectrométrie Mössbauer.

La diffraction X met aussi en évidence la transformation  $\gamma' \rightarrow \epsilon$  (voir figure II.10). L'élargissement des pics de diffraction  $(110)_\epsilon$ ,  $(002)_\epsilon$  et  $(111)_\epsilon$  lorsque le temps de broyage augmente est probablement lié à la décroissance de la taille d'au moins une fraction des particules, bien que les spectres Mössbauer ne mettent pas en évidence l'existence des particules superparamagnétiques, même pour des temps de broyage supérieurs à 20 heures.

Par microscopie électronique à balayage, nous observons une modification de la forme des particules (voir figure II.11), qui de régulières et pratiquement sphériques au départ deviennent anguleuses après 2 heures de broyage. En même temps que l'éclatement de certaines particules, se produisent des phénomènes de coalescence et d'agglomération.

Bien que quelques fois il semble que le rôle du processus mécanique de l'attrition ne consiste qu'à favoriser les contacts entre les particules, les résultats expérimentaux montrent que l'enthalpie libre  $G$  du système augmente de  $\Delta G^{MA}$ :

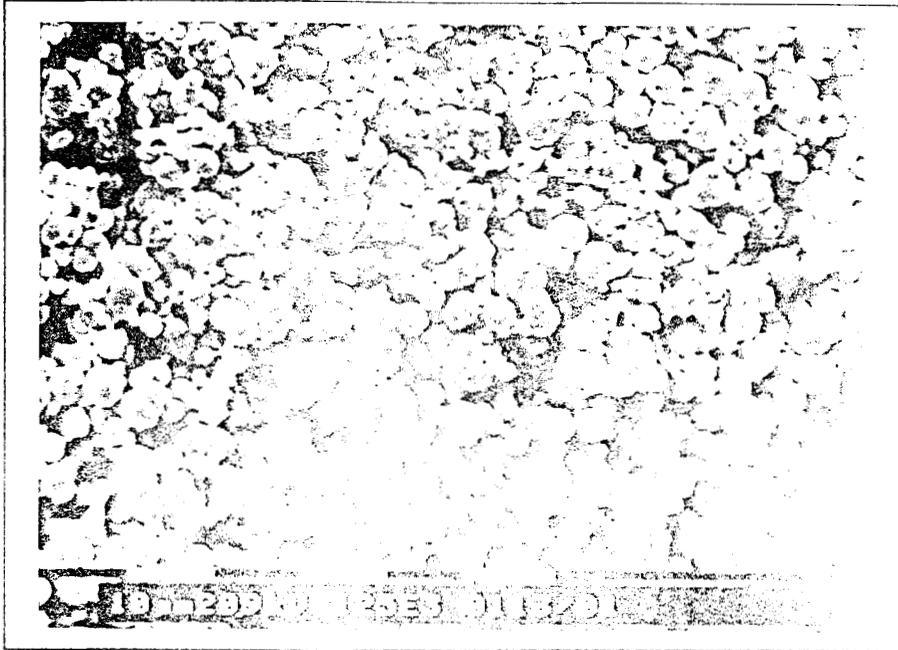
$$\Delta G^{MA} = \Delta G_{\gamma', \epsilon} + \Delta G_{\text{déformation}} + \Delta G_{\text{surface}}$$

$\Delta G_{\gamma', \epsilon}$  résulte de la transformation de  $\gamma'$  en  $\epsilon$ .  $\Delta G_{\text{déformation}}$  résulte de l'énergie de déformation emmagasinée.  $\Delta G_{\text{surface}}$  correspond à l'augmentation de la contribution de l'énergie de surface lorsque la taille  $d$  d'une particule est réduite.

$$\Delta G_{\text{surface}} = (V/d) \cdot \gamma \quad (V: \text{volume molaire}, \gamma: \text{énergie de surface})$$

La formation de nouvelles surfaces sous l'action des chocs ainsi que l'échauffement susceptible d'apparaître au cours du broyage posent de façon très aiguë la question d'un départ éventuel de l'azote. La concentration  $x = 0,25$  du matériau correspond à un potentiel chimique de l'azote élevé qui, pour être en équilibre avec la phase gazeuse, nécessiterait des pressions de quelques milliers d'atmosphères.

A



B

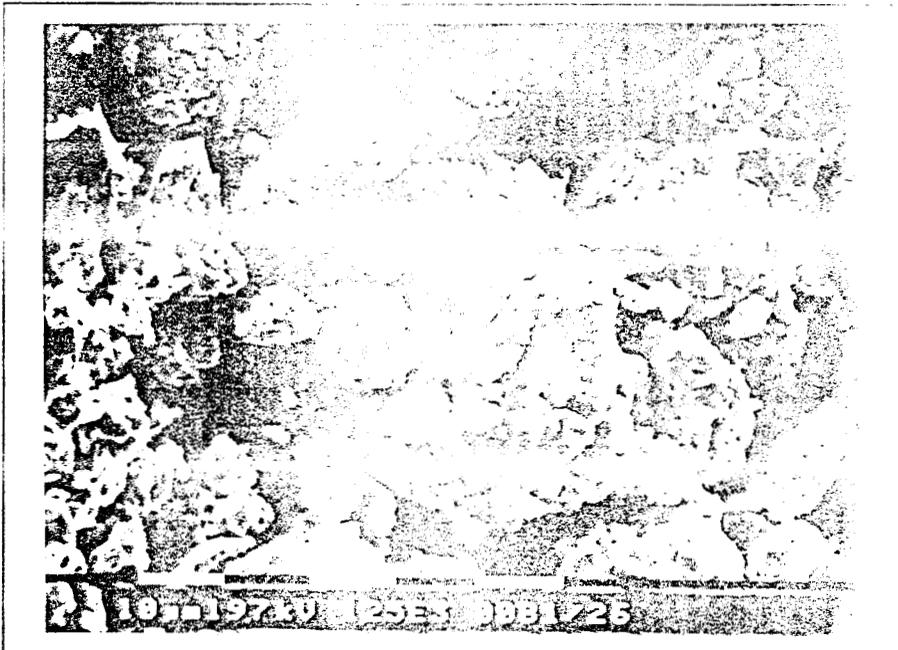


Figure II.11

*Image de MEB, en électrons secondaires, d'une poudre  $\gamma'$  FeN<sub>0,25</sub> à l'état initial (A) et après un broyage de 2 heures (B). Le phénomène de diminution de la taille de plusieurs particules est accompagné des phénomènes d'agglomération et de coalescence.*

Un échauffement qui ne serait pas confiné par des phases solides conduirait, vraisemblablement, à un départ de l' azote, qui n' est pas observé expérimentalement , comme le prouve la réversibilité de la transformation du  $\gamma'$  en  $\epsilon$  après un recuit de 160 heures à 190°C. Cette réversibilité, clairement établie par la comparaison des spectres Mössbauer (voir figure II.9.B et C) est vérifiée également par diffraction des rayons X (voir figures II.10.B,C et D) où l' on ne remarque qu' une légère modification des intensités relatives des pics, indice d' une modification mineure de la texture [30].

### II.3.2. Attrition des phases binaires Fe-N

Après avoir étudié l' effet du broyage sur le nitrure  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N et avant d' explorer la possibilité de fabriquer des aciers à forte teneur en azote par mécanosynthèse, l' étude de l' attrition d' un simple mélange binaire  $\alpha$  Fe +  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N nous semble indispensable.

Dans le mélange initial, la quantité des atomes métalliques a été choisie égale dans les deux poudres de départ, conduisant à une stoechiométrie (Fe<sub>4</sub>N + 4 Fe) selon laquelle le produit final serait un alliage FeN<sub>0,125</sub>, au moins si aucune perte d' azote n' avait lieu lors de l' attrition. Cette composition dépasse légèrement la limite supérieure de solubilité de l' azote dans l' austénite  $\gamma$  et correspond au nitrure de Jack  $\alpha''$  Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> obtenu par vieillissement de la martensite à environ 200°C.

Les résultats des rayons X ne nous permettent pas de suivre très clairement l' évolution du mélange lors de l' attrition. Après 6 heures de broyage nous n' observons que les pics de diffraction correspondant aux distances inter-réticulaires les plus grandes (voir figure II.12). Un broyage prolongé entraîne un élargissement des pics et après 48 heures de processus, le spectre de diffraction (voir figure II.12.C) présente un seul pic, très large, qui couvre un domaine de  $d_{hkl}$  d' environ 0,2 à 0,216 nm qui correspond grossièrement aux distances inter- réticulaires  $(110)_{\alpha}$ ,  $(111)_{\gamma}$  et  $(111)_{\gamma'}$ .

Contrairement à la diffraction des rayons X, la spectrométrie Mössbauer permet une meilleure interprétation des mécanismes mis en jeu lors de l' attrition. Sur le spectre d' une poudre broyée pendant 48 heures, des pics au voisinage des vitesses  $\pm 5$  mm/s sont clairement visibles. Ce domaine de vitesse correspond aux environnements de type I (atomes de fer ayant un atome d' azote premier voisin) qui sont pratiquement absents dans les phases  $\alpha$  Fe et  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N. Ce résultat prouve sans ambiguïté qu' un processus de mise en alliage a eu lieu lors du broyage (voir figure II.13),[29].

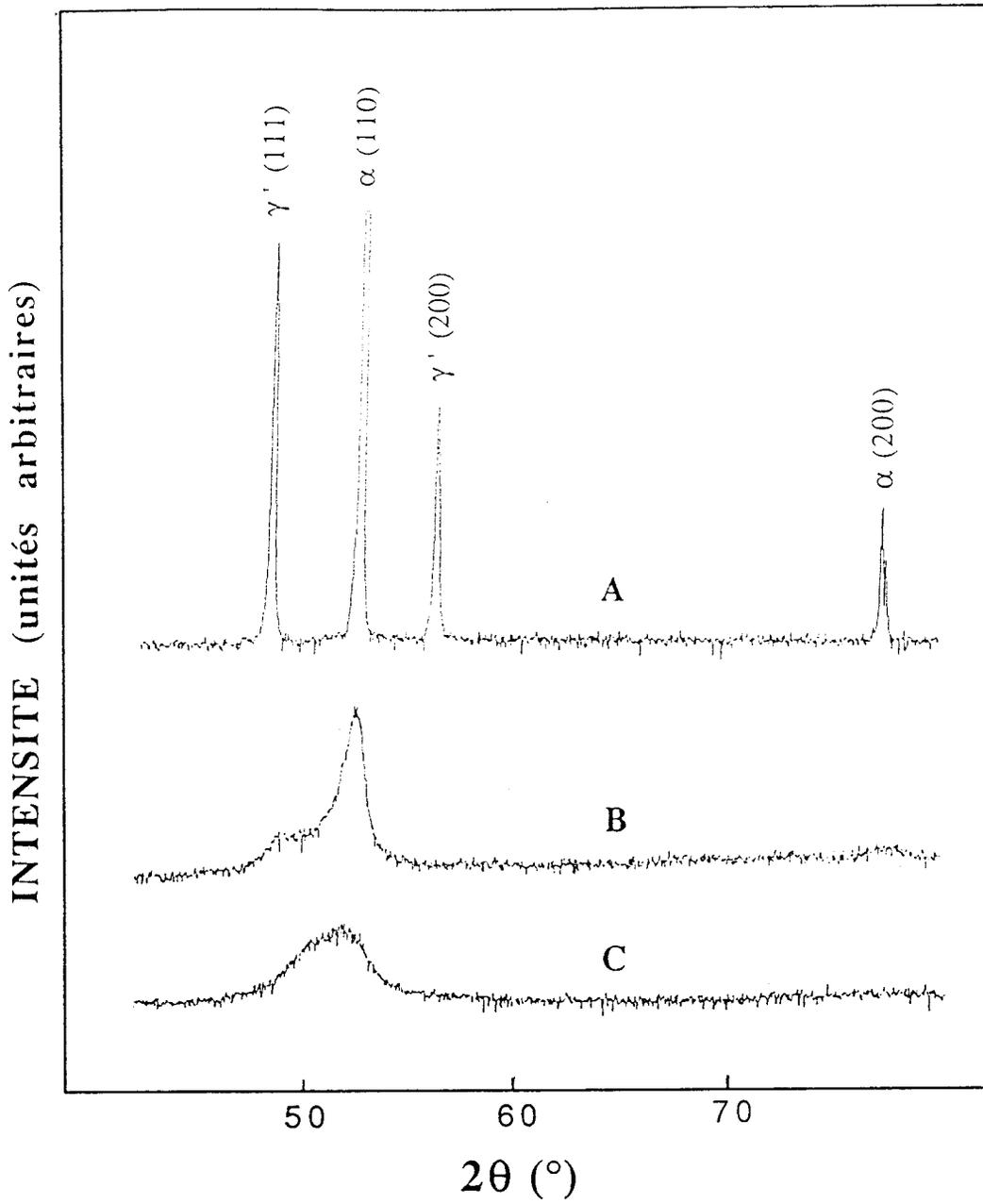


Figure II.12

*Diffractogramme, avec la radiation  $K_{\alpha}$  du cobalt, du mélange  $\gamma' Fe_4N + 4 (\alpha Fe)$  avant broyage (A), après 6 heures d'attrition (B) et après 48 heures d'attrition (C).*

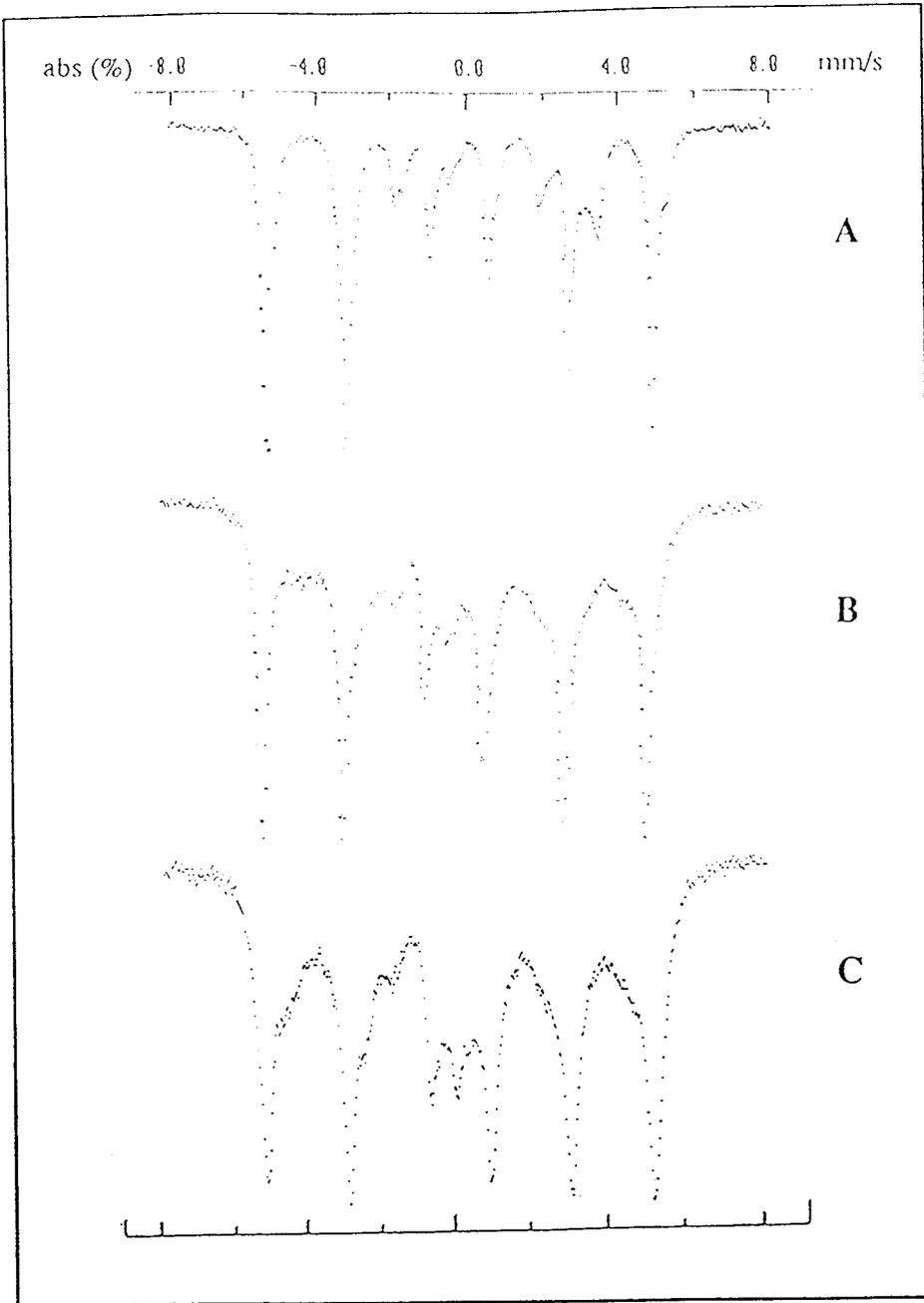


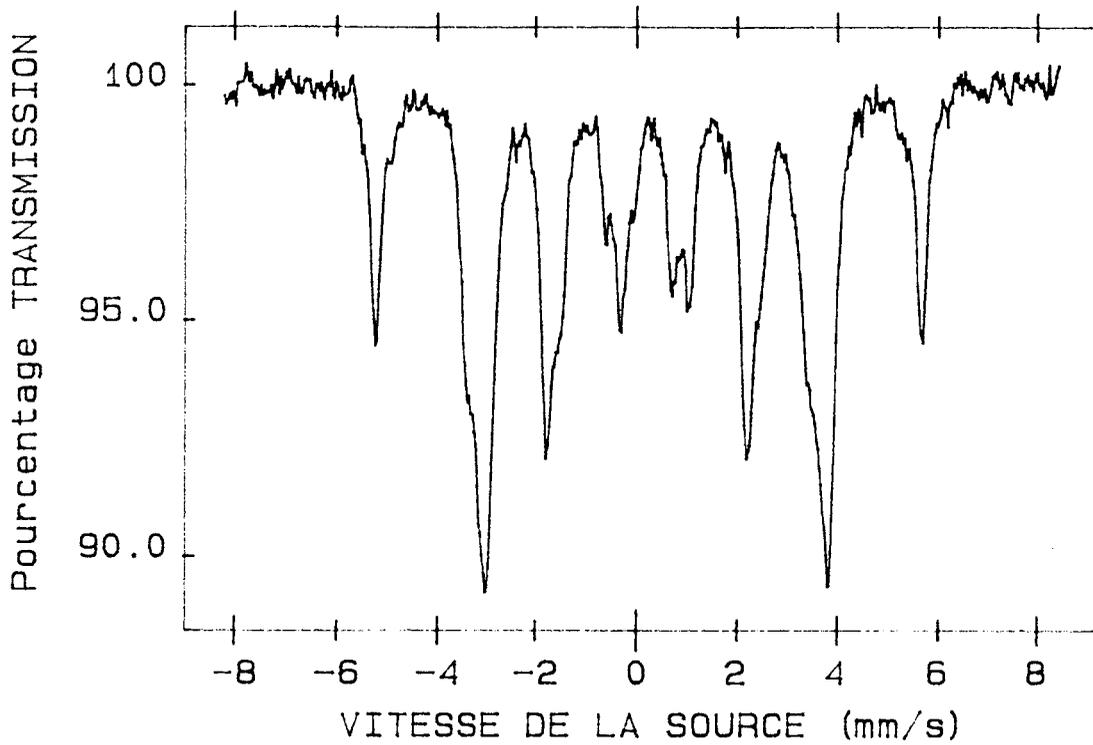
Figure II.13

*Spectre Mössbauer (20°C) du mélange  $\gamma' Fe_4N + 4 (\alpha Fe)$  à l'état initial (A), après 6 heures d'attrition (B) et après 48 heures d'attrition (C).*

Une analyse plus détaillée des spectres montre qu'à côté des environnements 0 et I, des pics correspondant à l'environnement II apparaissent après broyage. Il semble que ces environnements 0, I et II n'appartiennent à aucune des phases  $\alpha''$ ,  $\alpha'$ ,  $\epsilon$  ou  $\gamma$  mais à une nouvelle phase, qui sera appelée  $\delta'$ . Sur le spectre Mössbauer après 48 heures d'attrition, on voit apparaître un pic central au voisinage de la vitesse -0,1 mm/s. La présence de ce pic suggère que presque 10% du produit final se trouve dans l'état austénitique  $\gamma$ .

Pour ce dernier spectre, nous avons calculé la distribution du champ magnétique interne (voir figure II.16). Pour effectuer le dépouillement du spectre, nous avons supposé une relation linéaire entre le champ magnétique et le déplacement isomérique et nous avons imposé une valeur fixe pour l'effet quadripolaire.

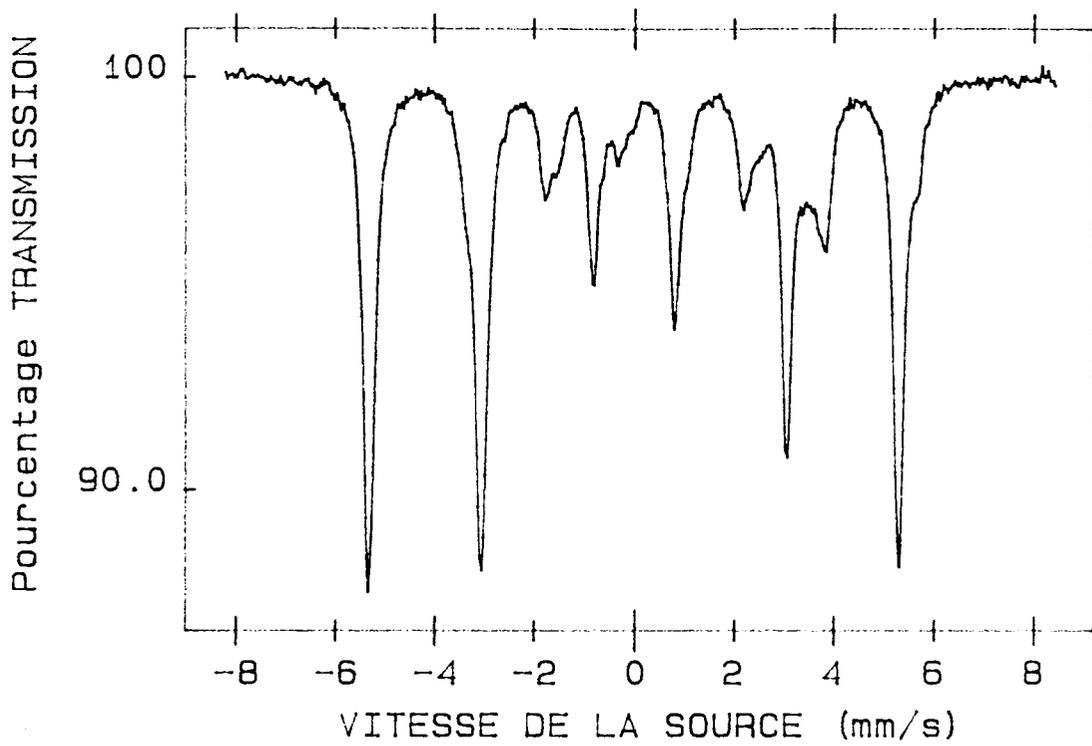
Les clichés du microscope électronique à balayage mettent en évidence la modification morphologique de la poudre lors de l'attrition. La poudre initiale est composée de particules pratiquement sphériques du  $\alpha$  Fe et du  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N d'un diamètre moyen de 2 à 6  $\mu\text{m}$  (voir figure II.17). Après 6 heures de «Mechanical Alloying», l'agglomération due au soudage intense lors du processus, donne naissance à des particules d'un diamètre de 20 à 30  $\mu\text{m}$  entourées de particules beaucoup plus fines, comme nous le montre la figure II.17.B. La poudre finale, après 48 heures d'attrition (voir figure II.17.C), présente une très large distribution de la taille de particules, variant de quelques nanomètres à 50  $\mu\text{m}$ .



Site	H (kOe)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	L (mm/s)	A (%)
$0\gamma'$	338,7 ± 0,1	0,00 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,30 ± 0,02	24,70
$II\gamma'$	216,3 ± 0,2	-0,17 ± 0,02	0,31 ± 0,02	0,32 ± 0,02	26,84
$II\gamma'_{bis}$	214,2 ± 0,2	0,09 ± 0,01	0,32 ± 0,02	0,32 ± 0,02	48,46

Figure II.14

*Spectre Mössbauer, à température ambiante, d'une poudre  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N préparée par nitruration gazeuse d'une poudre de fer.*



Site	H (kOe)	EQ (mm/s)	IS (mm/s)	L (mm/s)	A (%)
$0\gamma'$	339,4 $\pm 0,1$	0,00 $\pm 0,01$	0,24 $\pm 0,01$	0,30 $\pm 0,02$	11,59
$0\alpha$	330,4 $\pm 0,1$	0,00 $\pm 0,01$	0,00 $\pm 0,01$	0,28 $\pm 0,01$	52,57
$II\gamma'$	218,0 $\pm 0,2$	-0,16 $\pm 0,01$	0,33 $\pm 0,02$	0,32 $\pm 0,02$	11,84
$II\gamma'_{\text{bis}}$	216,1, $\pm 0,2$	0,09 $\pm 0,01$	0,33 $\pm 0,02$	0,30 $\pm 0,02$	24,00

Figure II.15

Spectre Mössbauer (20°C) du mélange de poudre  $\gamma' Fe_4N + 4 (\alpha Fe)$  avant broyage.

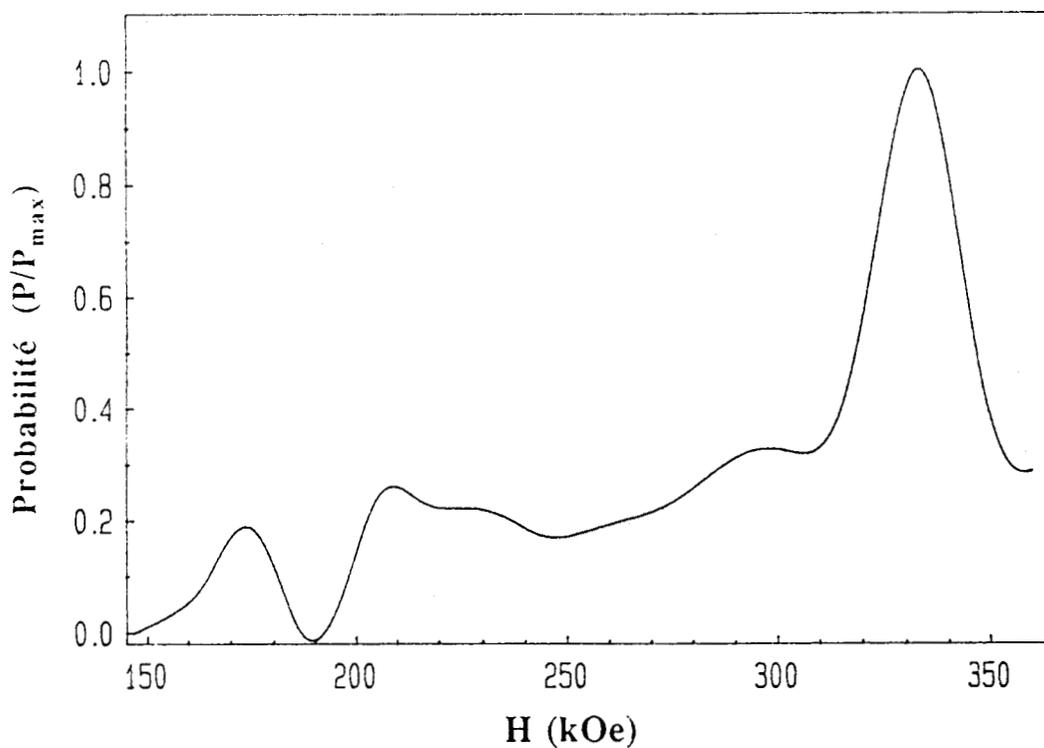
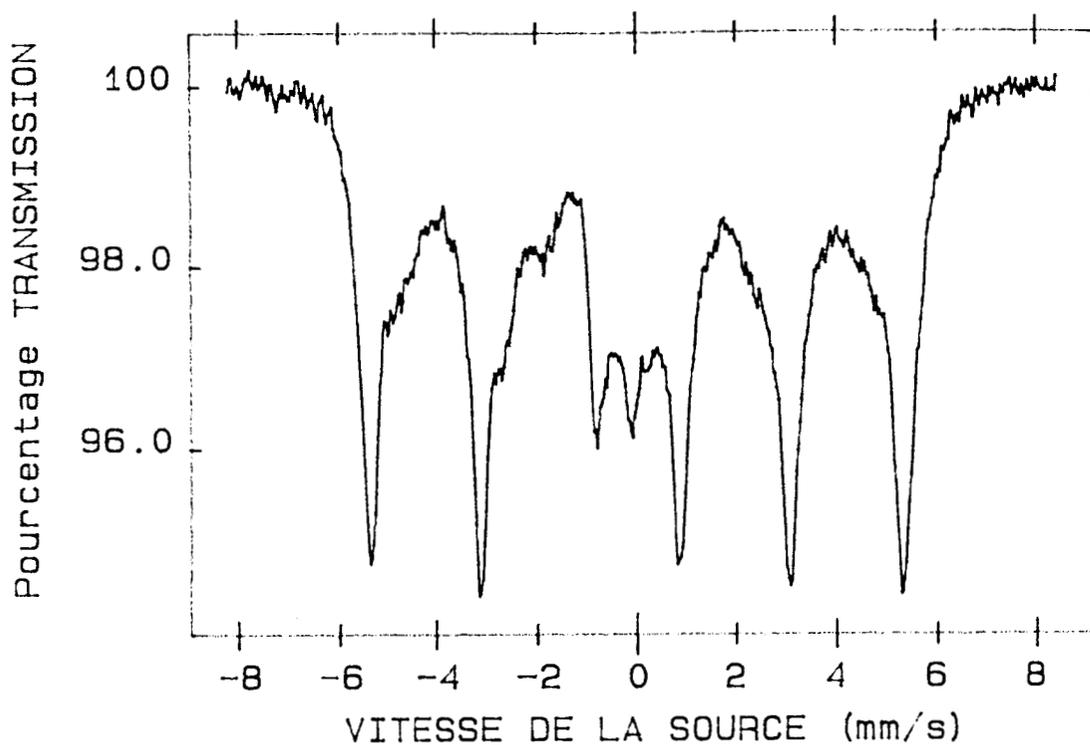
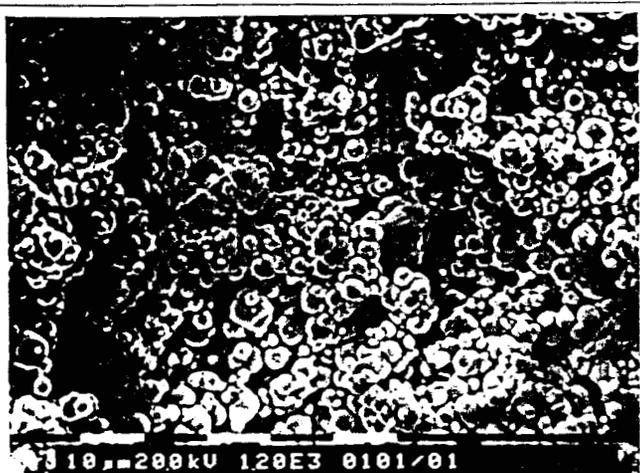


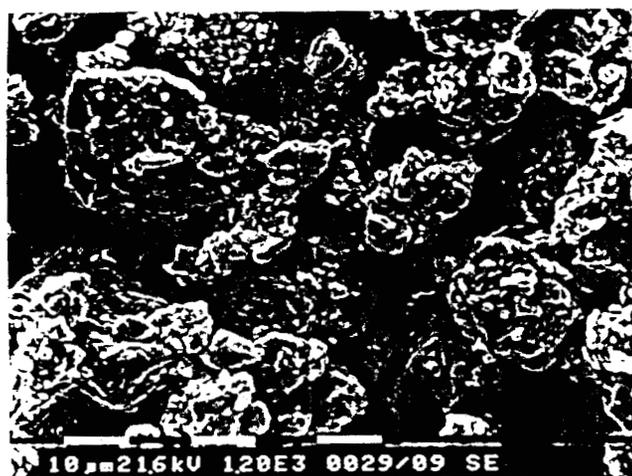
Figure II.16

*Distribution du champ magnétique interne, obtenue à partir du spectre Mössbauer du mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 4 ( $\alpha$  Fe) après 48 heures d'attrition.*

A



B



C

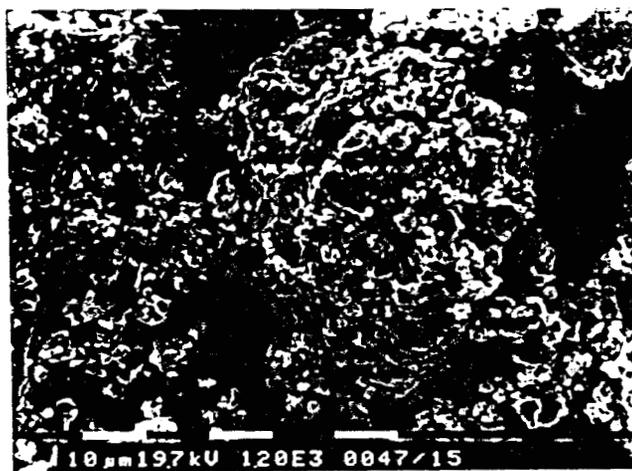


Figure II.17

Images de MEB, en électrons secondaires, montrant l'évolution du mélange de poudres  $\gamma' \text{Fe}_4\text{N} + 4 (\alpha \text{Fe})$  lors de la mécanosynthèse:

A: avant broyage,

B: après 6 heures d'attrition,

C: après 48 heures d'attrition.

### II.3.3. Fabrication des aciers à forte teneur en azote par mécanosynthèse

Afin de fabriquer un acier à forte teneur en azote par attrition, un mélange des poudres  $\gamma'$  FeN<sub>0,25</sub> et 316 L (acier inoxydable) a été soumis à un traitement de broyage mécanique. La quantité atomique du fer a été choisie égale dans les deux constituants de départ et compte tenu de la composition du 316 L (voir annexe A) la stoechiométrie du mélange initial était: Fe<sub>4</sub>N + 6 (316 L)

Afin de suivre l'évolution de la poudre lors de la mise en alliage par voie mécanique, des prélèvements de petites quantités de broyats ont été effectués après 4, 12, 24 et 48 heures de processus. Pour compléter la caractérisation du produit final, un traitement de vieillissement de 1 heure à 200°C a été réalisé. Ce traitement thermique à basse température ne permet, compte tenu des coefficients de diffusion de N et Fe, que des redistributions d'azote interstitiel ou des réarrangements à courte distance des atomes métalliques.

Par diffraction des rayons X, nous constatons que la réaction de l'attrition a eu lieu avant 4 heures de processus. Effectivement, le cliché de diffraction de la poudre broyée pendant 4 heures (voir figure II.18.B) montre que les pics du mélange initial, correspondant aux plans (111)<sub>γ</sub>, (200)<sub>γ</sub> et (220)<sub>γ</sub>, ont disparu et que seul le pic correspondant au plan (111)<sub>γ</sub> est présent. L'élargissement de ce pic après 12 heures de broyage indique une diminution de la taille des particules et sa quasi-disparition après 24 heures de «Mechanical Alloying» met en évidence la destruction de la structure cristalline de la poudre. Lorsque le broyage se poursuit, un stade de «reconstruction» apparaît, donnant naissance à un nouvel acier à forte teneur en azote, qui sera appelé «H.N.M.S.» (High Nitrogen Mechanical Steel). Sur le cliché de diffraction (voir figure II.18.E) on voit clairement la réapparition du pic (111)<sub>γ</sub> après 48 heures d'attrition. La poussée de ce dernier, après un vieillissement de 1 heure à 200°C, prouve que la poudre se restaure très rapidement à basse température.

La spectrométrie Mössbauer, méthode très sensible à l'ordre local, fournit des informations importantes sur les mécanismes impliqués par l'attrition. Sur le spectre du mélange initial (voir figure II.19.A) le pic central, correspondant à la phase paramagnétique 316L est clairement visible, bien que son amplitude soit réduite par la taille de cette poudre (100 μm) qui est sensiblement supérieure à celle de l'absorbeur parfait (10 μm).

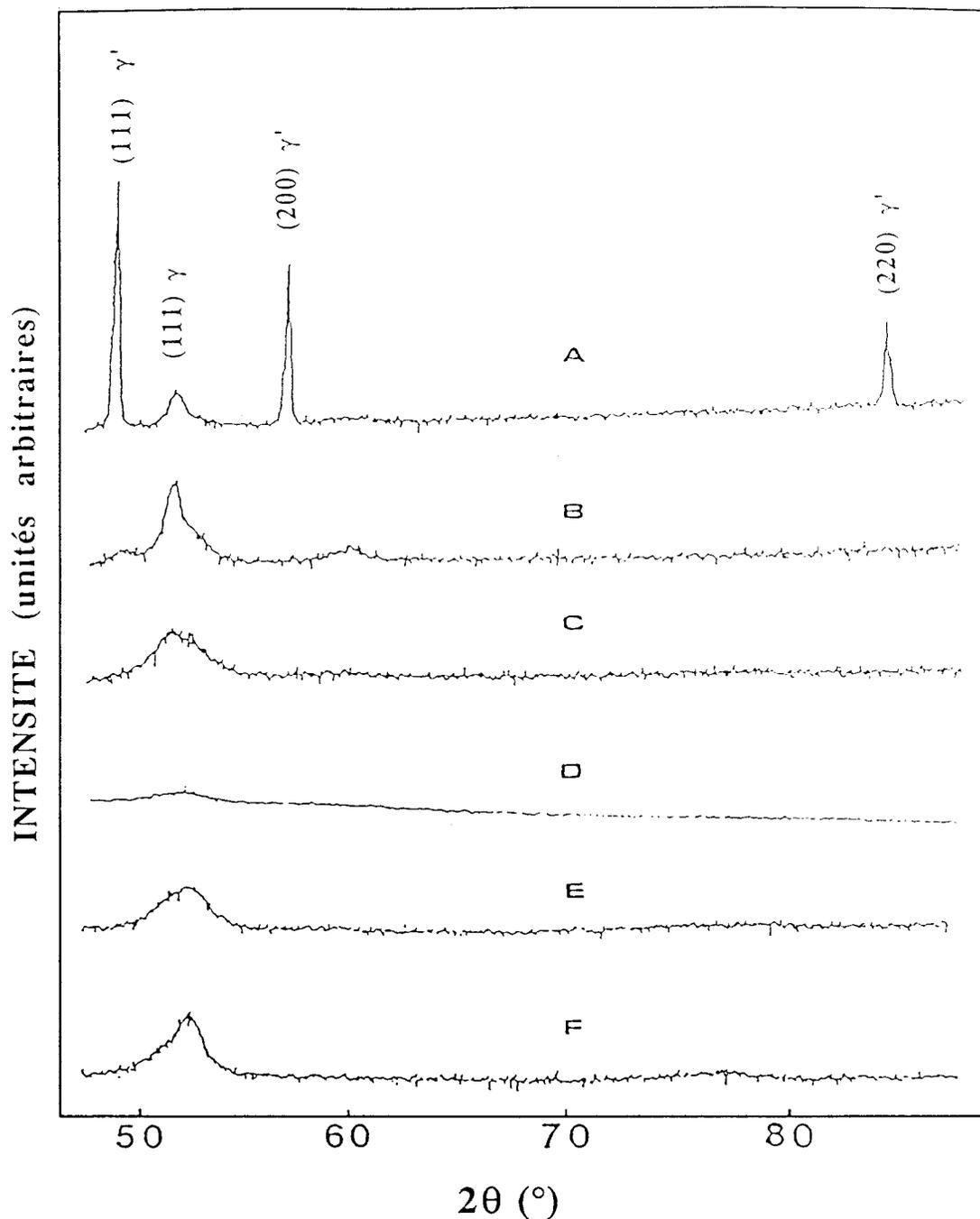


Figure II.18

*Diffractogrammes présentant l'évolution du mélange  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 316L lors de l'attrition.*

*A: mélange de poudres avant broyage,*

*B: après 4 heures d'attrition,*

*C: après 12 heures d'attrition,*

*D: après 24 heures d'attrition,*

*E: après 48 heures d'attrition,*

*F: après 48 heures d'attrition et un vieillissement de 1 heure à 200°C.*

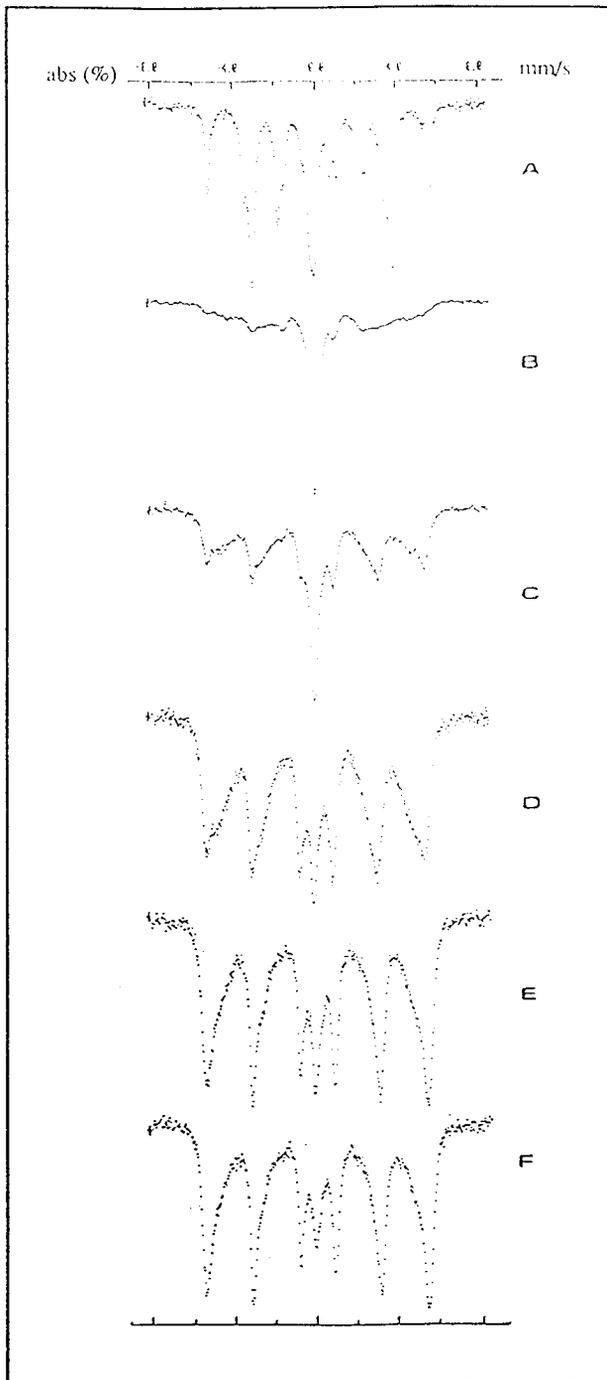


Figure II.19

*Spectres Mössbauer (20°C) du mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 316L avant broyage (A), après un broyage de 4 heures (B), de 12 heures (C), de 24 heures (D), de 48 heures (E) et après le traitement précédent et un vieillissement d'une heure à 200°C (F).*

Le spectre Mössbauer (voir figure II.19.B) montre qu' après moins de 4 heures de broyage l' ordre local est complètement détruit. Un nouvel ordre local commence alors à se reformer jusqu' à 24 heures de broyage (voir figure II.19.D), même si l' ordre cristallin mesuré par diffraction X diminue [29,31]. Après 48 heures d' attrition le système est composé d' une phase magnétique et d' une phase austénitique. Les pics de l' environnement I de la phase magnétique correspondent à une valeur du champ magnétique d' environ 300 kOe. Bien qu' environ 10% des atomes métalliques soient des atomes de Cr et ne contribuent pas à ces pics, une légère perte d' azote a probablement eu lieu lors de la mise en alliage par voie mécanique. Le spectre Mössbauer (voir figures II.19.F et II.24) montre, qu' après un vieillissement de 1 heure à 200°C les pics de l' environnement I sont légèrement réduits.

Les résultats de la diffraction des rayons X sont confirmés par les observations effectués par microscope électronique à balayage. A l' aide des images de MEB (voir figure II.25.B), nous constatons la disparition des particules très fines du  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N après seulement 4 heures d' attrition. Effectivement, dans ce stade de l' attrition les grosses particules de 316L subissent une forte diminution de leur taille et leur soudage avec les fines particules de  $\gamma'$  entraîne la formation de grosses particules mixtes ( $\gamma' + 316L$ ). Cette constatation est compatible avec la disparition des pics du  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N observée par diffraction X.

Entre 4 et 12 heures d' attrition, la fracture est le phénomène prédominant du processus, entraînant une forte diminution de la taille des particules (voir figure II.26.A). La poudre est composée des amas de petites particules. La diminution de la taille des particules se poursuit jusqu' à 24 heures de «Mechanical Alloying» et après 48 heures de processus un équilibre entre fracture et soudage intervient. La poudre est maintenant constituée de particules relativement grosses (10 à 30  $\mu\text{m}$ ) entourées de particules d' une taille allant de quelques nanomètres à quelques microns, comme le montrent la figure II.26.B. Le traitement thermique (1 heure à 200°C) favorise l' affinement et l' homogénéisation de la poudre.

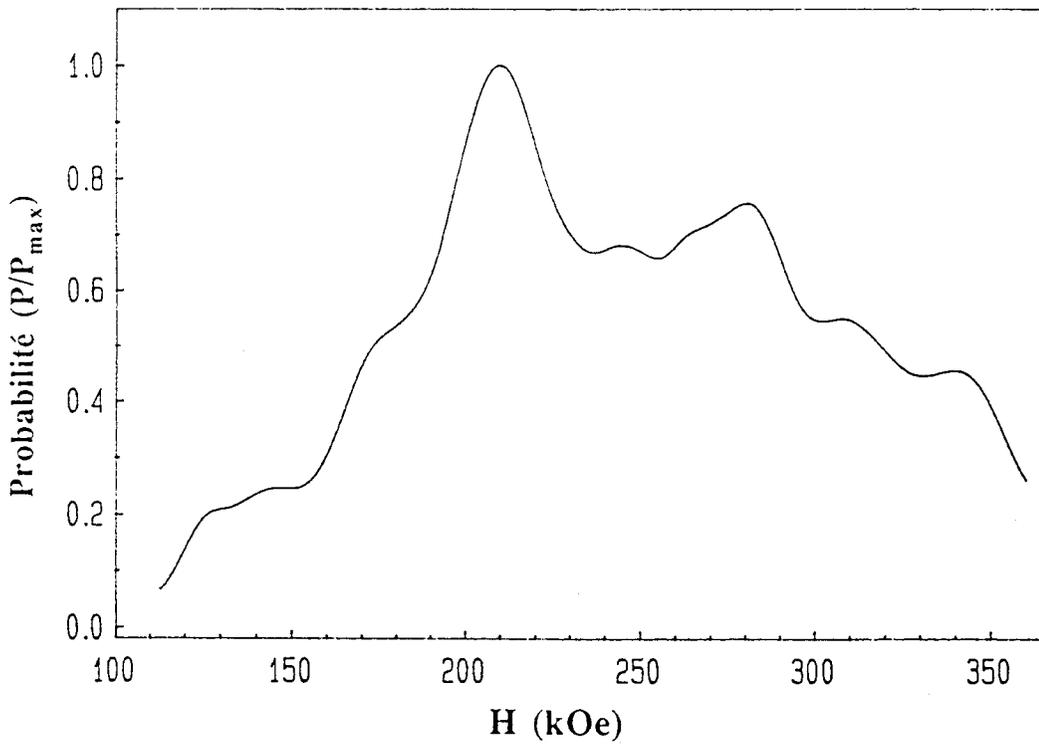
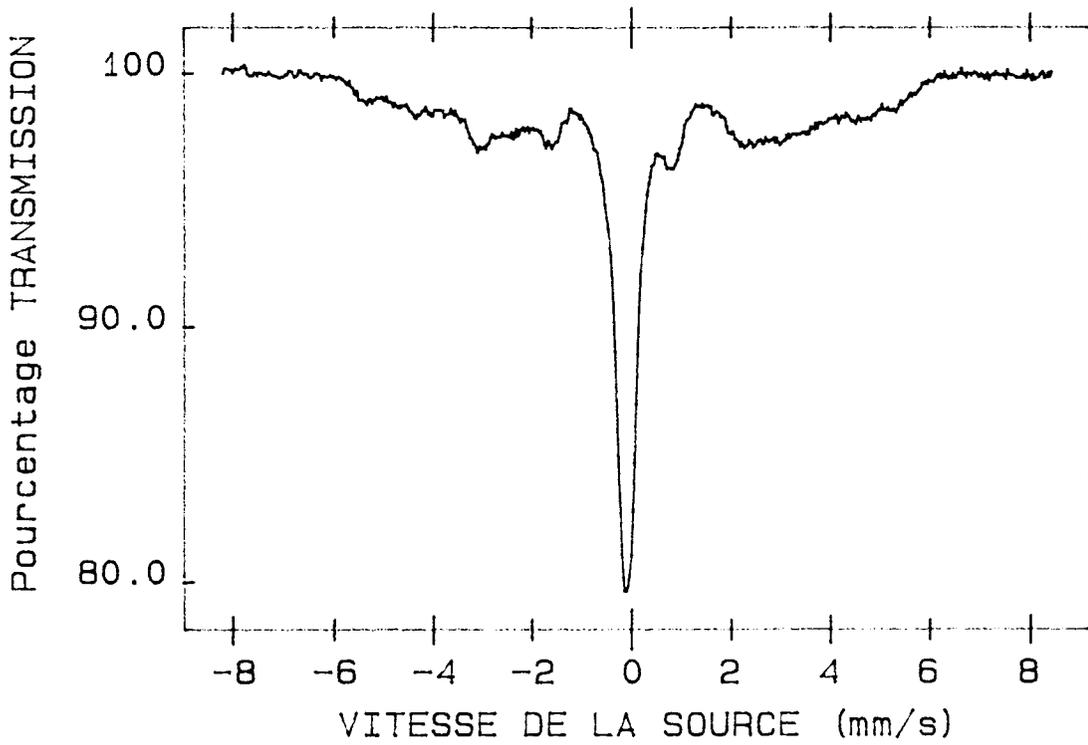


Figure II.20

*Distribution du champ magnétique pour le mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 316L broyé pendant 4 heures.*

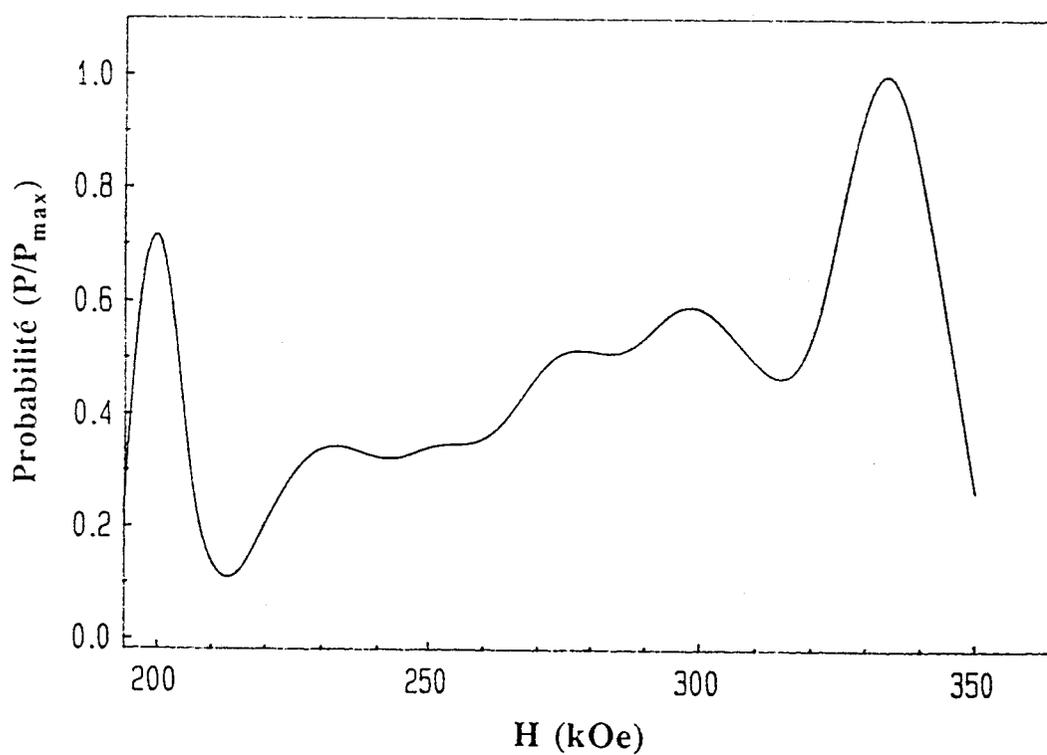
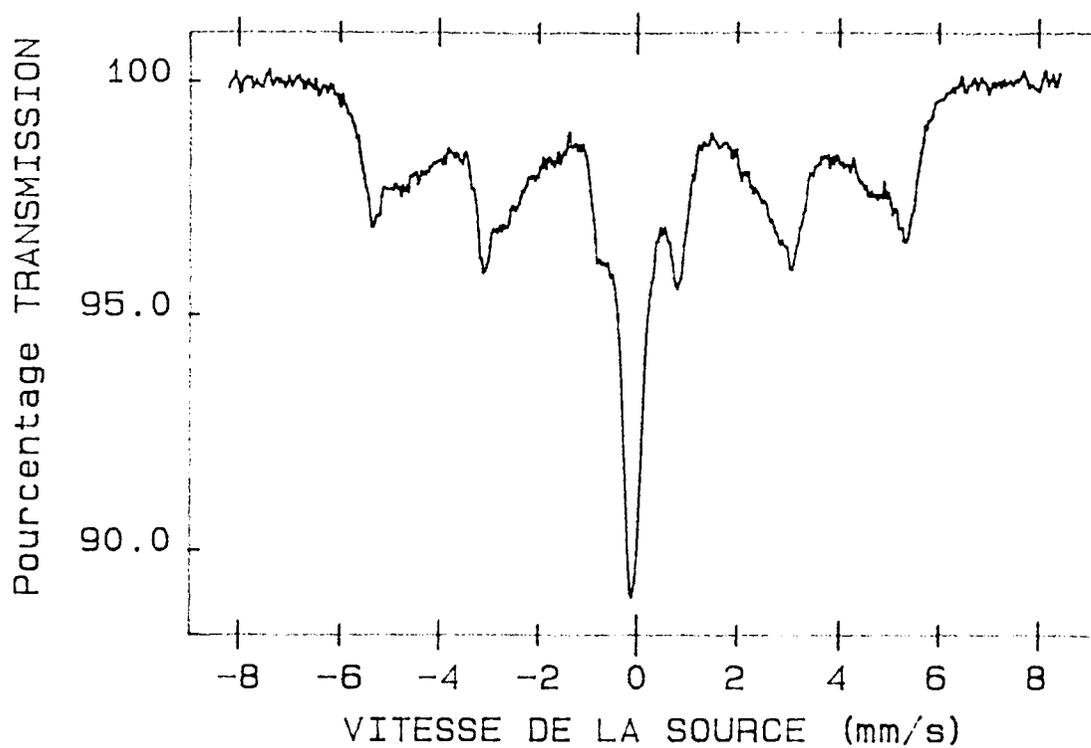


Figure II.21

*Distribution du champ magnétique pour le mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 316L après 12 heures d'attrition.*

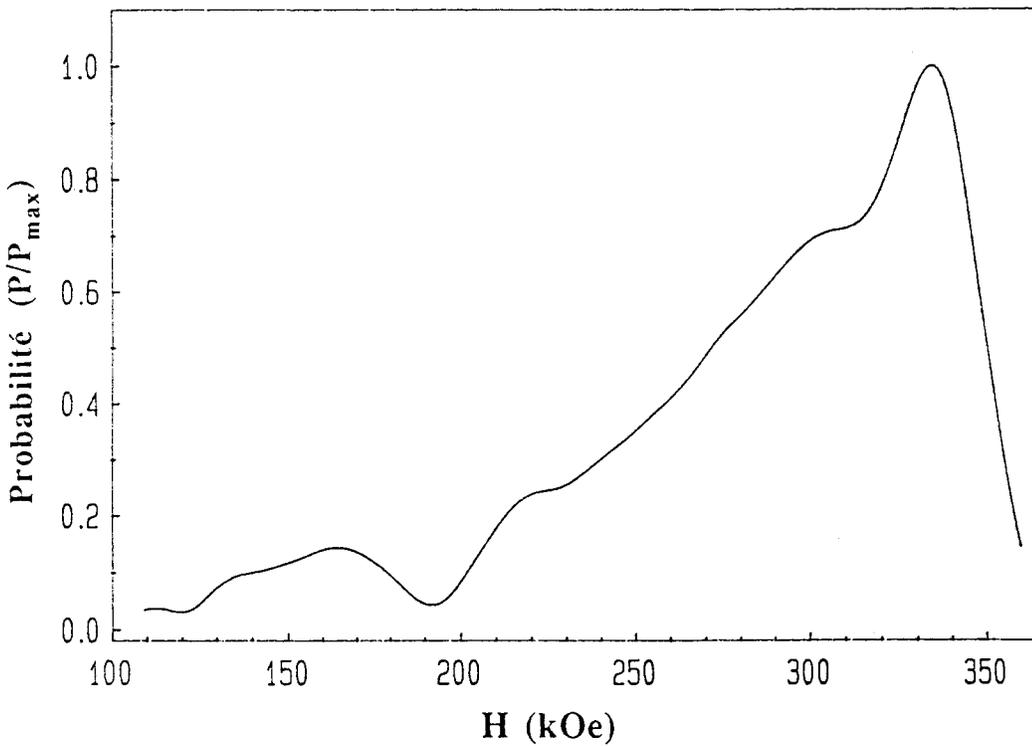
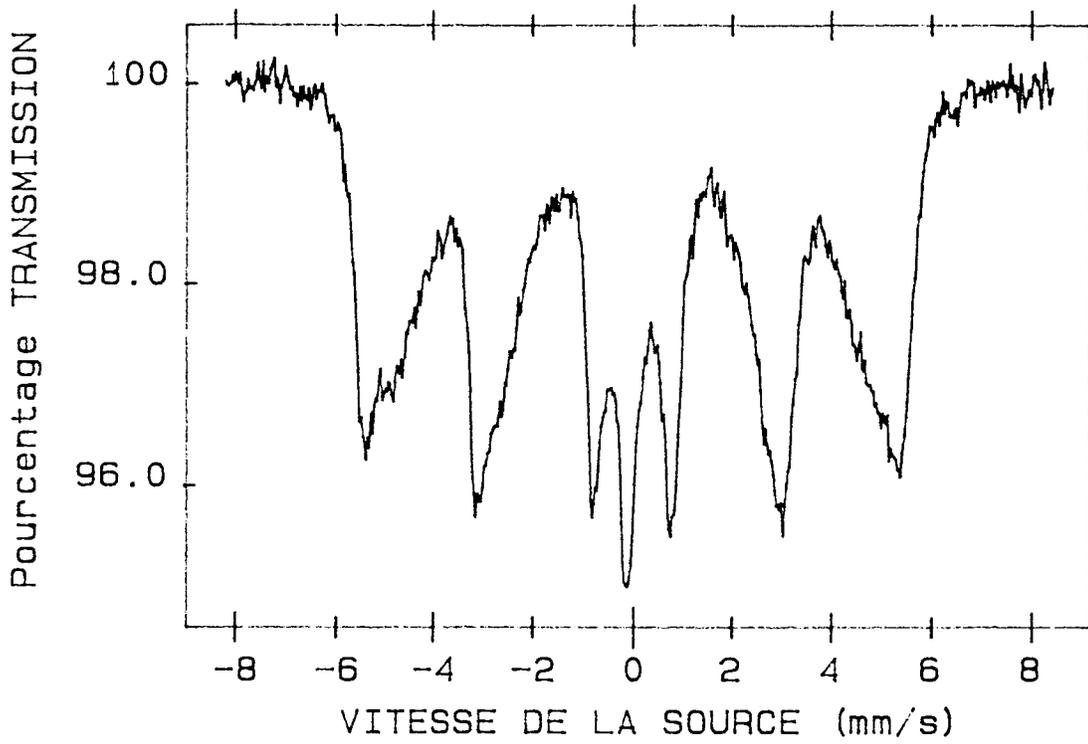


Figure II.22

*Distribution du champ magnétique pour le mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 316L après 24 heures de broyage.*

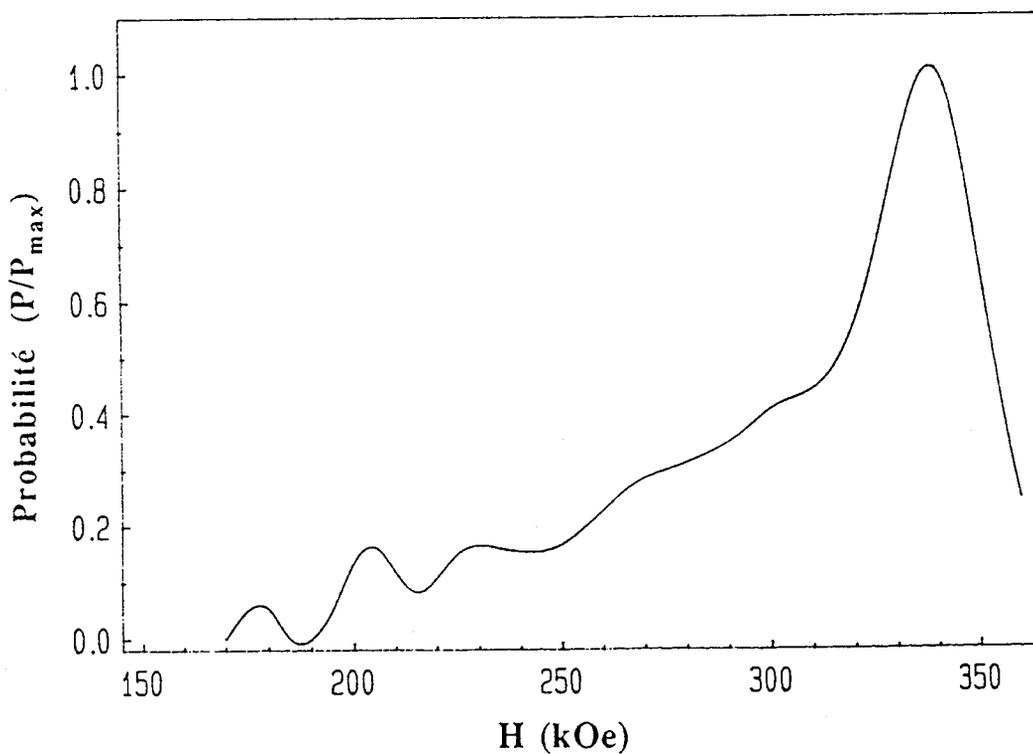
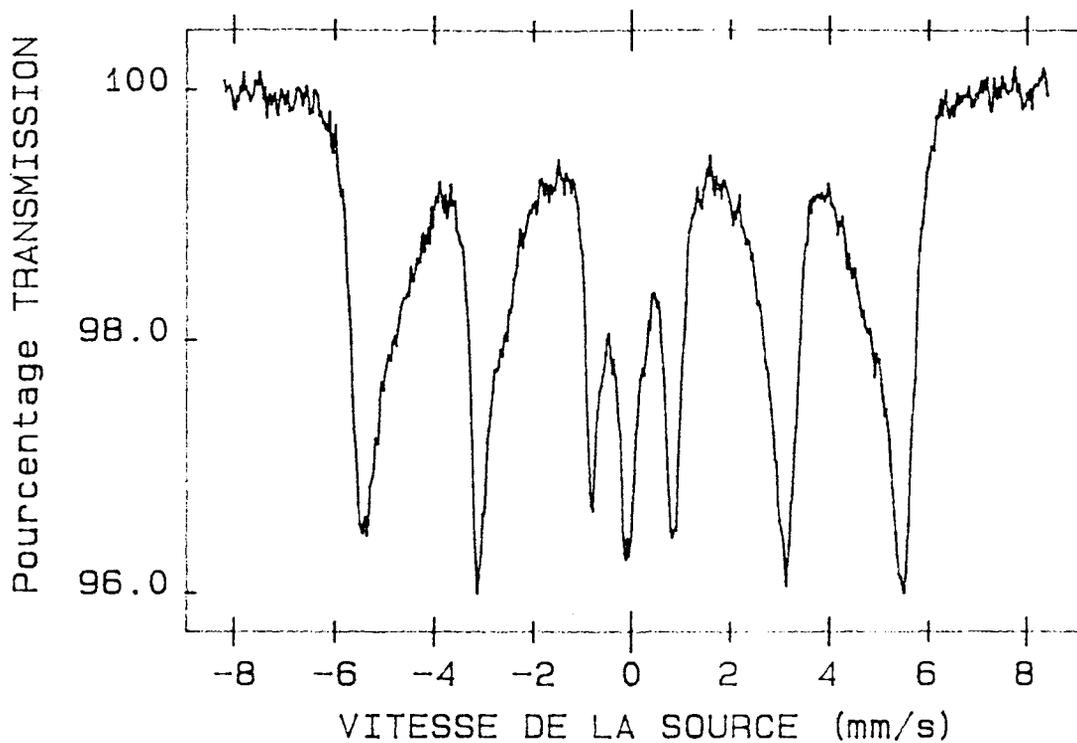


Figure II.23

*Distribution du champ magnétique pour le mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 316L après 48 heures d'attrition.*

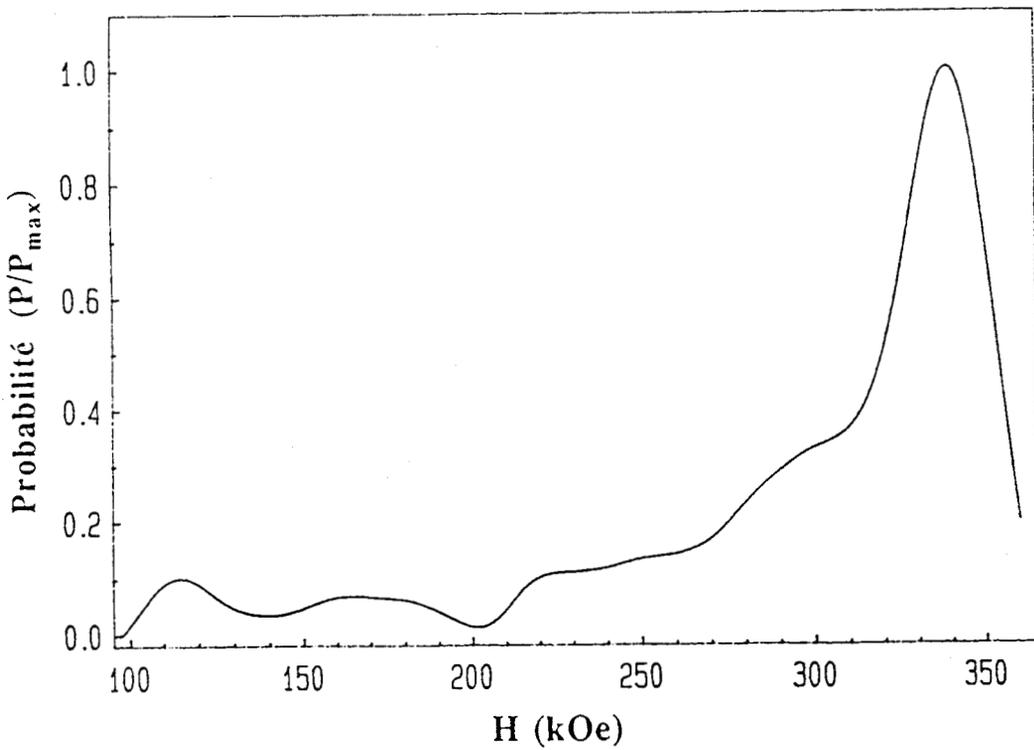
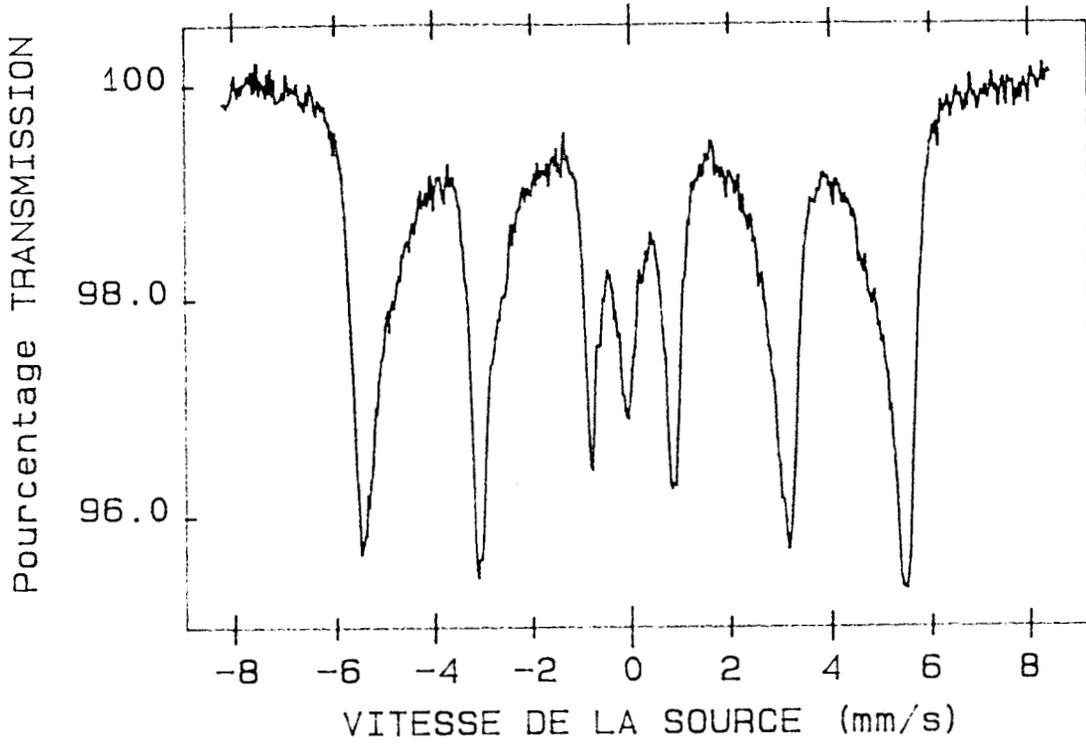
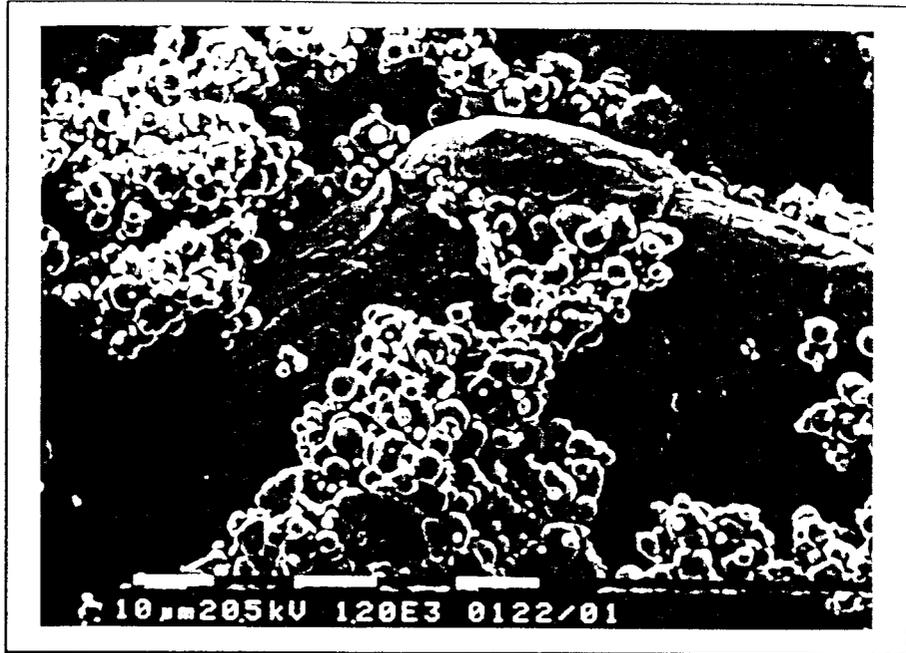


Figure II.24

*Distribution du champ magnétique pour le mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 316L après broyage de 48 heures et un traitement thermique d'une heure à 200°C.*

A



B

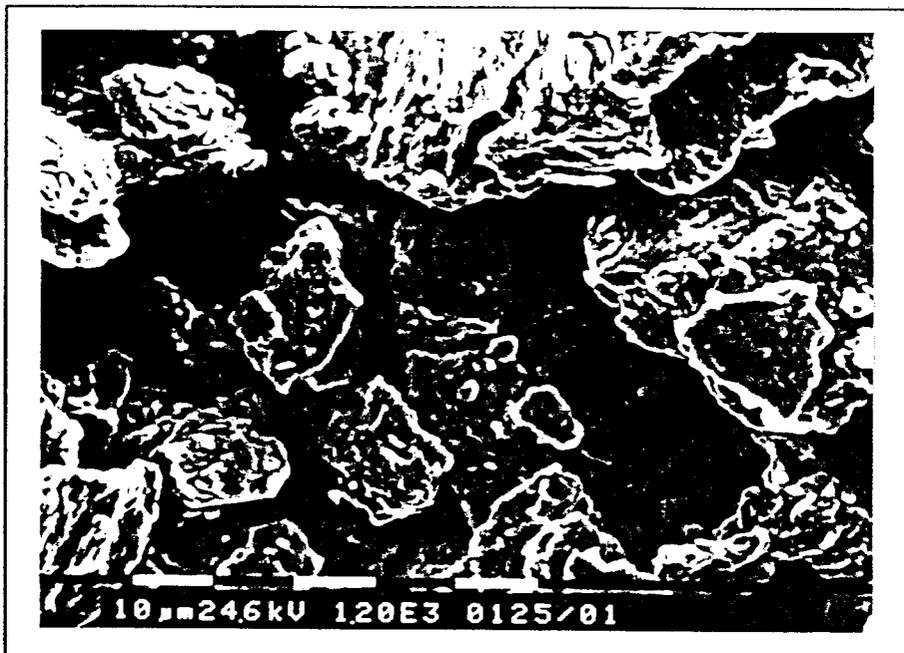
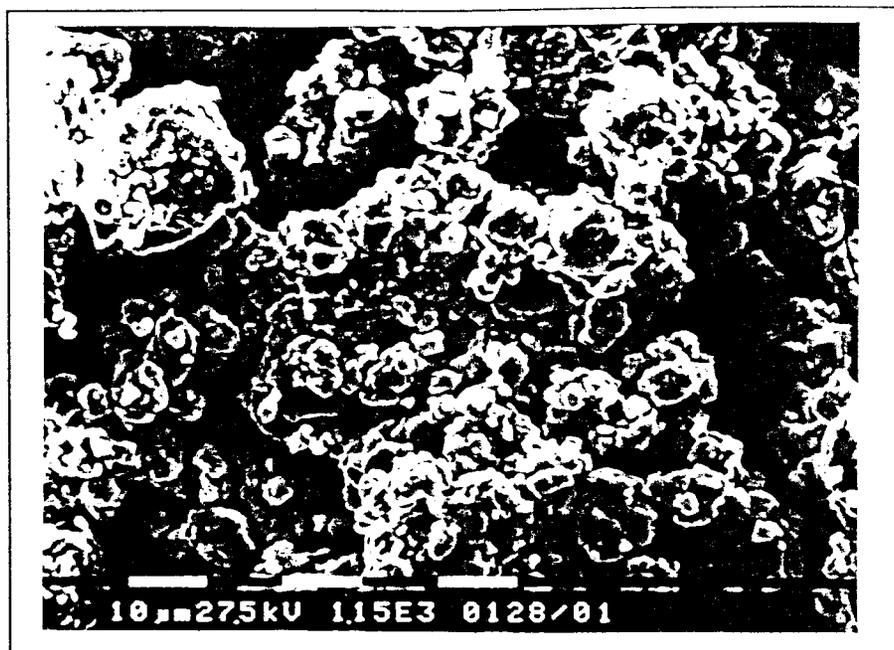


Figure II.25

Images de microscopie électronique à balayage, en électrons secondaires, du mélange de poudres  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$  + 316L avant broyage (A) et après 4 heures de broyage (B). Nous observons la forte diminution de la taille des grosses particules de 316L et leur soudage avec les fines particules de  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$ .

A



B



Figure II.26

*Images de microscopie électronique à balayage, en électrons secondaires, du mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 316L après 12 heures (A) et 48 heures d'attrition (B). Le concassage intense entre 4 et 12 heures d'attrition donne naissance à des fines particules (A). L'équilibre entre soudage et concassage conduit après 48 heures de broyage à une large distribution de la taille de particules (B).*

## II.4. CONCLUSION

La transformation de la phase  $\gamma'$  en  $\epsilon$  lors du broyage mécanique peut évidemment, en partie du moins, s'expliquer par la formation de fautes d'empilement liées au déplacement des dislocations partielles sous l'action des chocs mécaniques. Bien que le passage de la structure cubique à faces centrées de  $\gamma'$  à la structure hexagonale  $\epsilon$  soit loin d'être surprenant, il nous semble important de noter que le caractère légèrement plus dense du  $\epsilon$   $\text{FeN}_{0,25}$  par rapport au  $\gamma'$   $\text{FeN}_{0,25}$  est également révélateur du rôle que peut jouer lors des chocs entre particules un champ de contraintes de compression favorisant la formation des phases les plus compactes, sans que ne soit sous-estimé le rôle de la très forte densité de défauts sur l'enthalpie libre.

Le fait que l'azote des réactants soit dans le cas étudié ici retrouvé dans les produits montre que les mécanismes diffusionnels opèrent de particule à particule lors de l'attrition. Sous l'action des chocs, des gradients d'enthalpie se forment et la diffusion est accélérée par la très forte densité de défauts de réseau: joints de grains, interphases et interfaces, macles, fautes d'empilement, dislocations, défauts ponctuels...A ces gradients d'origine mécanique, peut s'ajouter un gradient de potentiel chimique de l'azote engendré par la nature des réactants. Cette remarque confirme ainsi la voie d'une «mise en alliage mécanique réactive» où la source d'entropie purement mécanique est orientée par l'enthalpie d'une réaction de type chimique.

La spectrométrie Mössbauer a mis en évidence la formation d'une nouvelle phase lors de l'attrition d'un mélange des poudres  $\alpha$  Fe +  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$ . Quoique des observations de microdiffraction ainsi que la comparaison des résultats obtenus avec des différents mélanges  $f_1$  ( $\alpha$  Fe) +  $f_2$  ( $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$ ) sont nécessaires pour déterminer sa structure, le produit de l'attrition du  $\alpha$  Fe +  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$  sera appelé  $\delta'$ ; par analogie avec  $\delta$  qui apparaît par solidification de la phase liquide désordonnée,  $\delta'$  apparaît après un processus de réorganisation lors de l'attrition. Bien que la structure de  $\delta'$   $\text{FeN}_x$  soit inconnue et pourrait être amorphe, il paraît probable qu'elle soit liée à une ferrite sursaturée fortement désordonnée. Dans ce cas les aires relatifs des  $0^\delta$ ,  $I^\delta$  et  $II^\delta$  sont compatibles avec un taux d'interstitiel  $x = 0,10$  plutôt que  $x = 0,125$ . Cela suggère que la formation de quelques molécules gazeuses  $\text{N}_2$  pourrait avoir lieu lors de l'attrition.

La contamination de la poudre par l'atmosphère, les billes ou les parois du mortier, clairement observé par diffraction des rayons X, au cours de cette expérience,

pose de façon très aiguë ce problème, qui intervient très souvent lors du processus de la mise en alliage par voie mécanique. L' utilisation préalable du mortier dans des conditions similaires à celles de notre étude semble être indispensable pour minimiser la contamination solide-solide.

Lors du broyage mécanique d' un mélange des poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N et 316 L, l'apparition d' un nouvel acier à forte teneur en azote (H.N.S.) est précédée par une destruction, en deux étapes, des structures initiales, correspondant respectivement à l'ordre local et cristallin.

L' ordre local, comme l' indique la spectrométrie Mössbauer, est détruit dès les premières heures du broyage (moins de 4 heures). La destruction de l' ordre cristallin est progressive et est accomplie après 24 heures de processus. Cette étape correspond très probablement à la valeur  $\Delta G^{MA}$  la plus élevée et le système se trouve dans l' état de la plus grande métastabilité. Entre 4 et 24 heures d' attrition, la diminution de l' ordre cristallin du système est accompagnée d' une augmentation de son ordre local. Un stade de «reconstruction» entre 24 et 48 heures d' attrition amène le système à l' état stationnaire comprenant une phase magnétique et une phase paramagnétique de type  $\gamma$ .

La légère réduction de l' environnement I après un vieillissement montre que la redistribution de l' azote entraîne probablement la formation des particules de nitrure dispersées et par conséquent un nouveau «N.D.S.» (Nitride Dispersed Steel) avec des particules nanocristallines.

## II.5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.A. WRIEDT, N.A. GOKCEN, R.H. NAFZIGER  
Bulletin of alloy phase diagrams, Vol 8,n° 4, 355 (1987)
  
- [2] V. RAGHAVAN  
"Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys"  
Indian Institute of Technology, Delhi, (1987)
  
- [3] O. KUBASCHEWSKI, J.A. CATERALL  
"Thermochemical Data of alloys"  
London New York: Pergamon (1956)
  
- [4] M. HILLERT, M. JARL  
Metall. Trans., 6A, 553 (1975)
  
- [5] J.D. FAST and M.B. VERRIJP  
J. Iron Steel Inst., 180, 337 (1955)
  
- [6] N.S. CORNEY and E.T. TURKDOGAN  
J. Iron Steel Inst., 180, 344 (1955)
  
- [7] A. SIEVERTS, G. ZAPF and H. MORITZ  
Z. Phys. Chem. (A), 183, 19 (1938)
  
- [8] H. ZITTER and L. HABEL  
Arch. Eisenhüttenwes., 44, 181 (1973)
  
- [9] O. KUBASCHEWSKI  
"Iron Binary Phase Diagrams"  
Springer-Verlag Berlin Heidelberg  
New York Verlag Stahleisen m.b.H.  
Düsseldorf (1982)
  
- [10] D. ATKINSON and C. BODSWORTH  
J. Iron Steel Inst., 208, 587 (1970)

- [11] H. SCHENCK, M.G. FROHBERG and F. REINDERS  
Stahl Eisen., 83, 93 (1963)
- [12] M. HANSEN  
"Constitution of binary alloys", (1967)
- [13] L.J. DIJSTRA  
Trans. AIME, 185, 252 (1949)
- [14] M. SAKAMOTO, T. MASUMOTO and Y. IMAI  
J. Jpn. Inst. Met., 37, 343 (1973)
- [15] V.G. PARANJPE, M. COHEN, M.B. BEVER and C.F. FLOE  
Trans. AIME, 188, 261 (1950)
- [16] K.H. JACK  
Proc. Roy. Soc.A, 208, 200 (1951)
- [17] T. BELL and W.S. OWEN  
J.I.S.I., 205, 428 (1967)
- [18] C. CORDIER-ROBERT  
Thèse de doctorat, Lille 1989
- [19] J. FOCT  
Thèse de docteur ès-Sciences Physiques, Nancy (1973)
- [20] J.B. HENDRICKS and P.S. KOSTING  
Z. Krystallogr., 74, 511 (1930)
- [21] P. ROCHEGUDE  
Thèse de docteur ès-Sciences Physiques, Lille (1986)
- [22] G. HÄGG  
Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis, 4, 7(1), 6 (1928)
- [23] H. OSAWA and S. IWASUMI  
Z. Krystallogr., 69, 26 (1928)

- [24] K.H. JACK  
Acta Cryst., 5, 404 (1952)
  
- [25] K.H. JACK  
Proc. Roy. Soc.A, 193, 34 (1951)
  
- [26] P. ROCHEGUDE, J. FOCT  
Phys. Stat. Sol. (a) 88, 137 (1985)
  
- [27] J. FOCT  
Cr. Acad. Sci., sér. C, 276, 21 (1973)
  
- [28] R. BRIDELLE  
Thèse de doctorat, Lille (1954)
  
- [29] J. FOCT and A. MASTORAKIS  
Proc. "HNS 90", Aachen-Germany, 72-77 (1990)
  
- [30] P. ROCHEGUDE et J. FOCT  
C.R. Acad. Sci. Paris, t 309, Série II, 1545-1549 (1989)
  
- [31] J. FOCT and A. MASTORAKIS  
Proc. "Sintering 91", Vancouver-Canada,  
Edit. A.C.D. CHAKLADER and J.A. LUND  
Trans. Tech. Publication, 581-588 (1992)

## CHAPITRE III

# L' ATTRITION DANS LE SYSTEME Fe-Ni-N

## SOMMAIRE

### III.1. Introduction

### III.2. Rappels bibliographiques sur le système Fe-Ni-N

#### III.2.1. Systèmes binaires

#### III.2.2. Composés binaires et ternaires

#### III.2.3. Sections isothermes

#### III.2.4. Solubilité de l'azote dans les phases liquides Fe-Ni

#### III.2.5. Solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Ni

#### III.2.6. Solubilité de l'azote dans la ferrite Fe-Ni

### III.3. Résultats et discussion

#### III.3.1. Nitrures du type $(\text{Fe}_3\text{Ni})_x\text{N}$

#### III.3.2. Nitrures du type $(\text{FeNi})_x\text{N}$

#### III.3.3. Nitrures du type $(\text{FeNi}_3)_x\text{N}$

### III.4. Conclusion

### III.5. Bibliographie

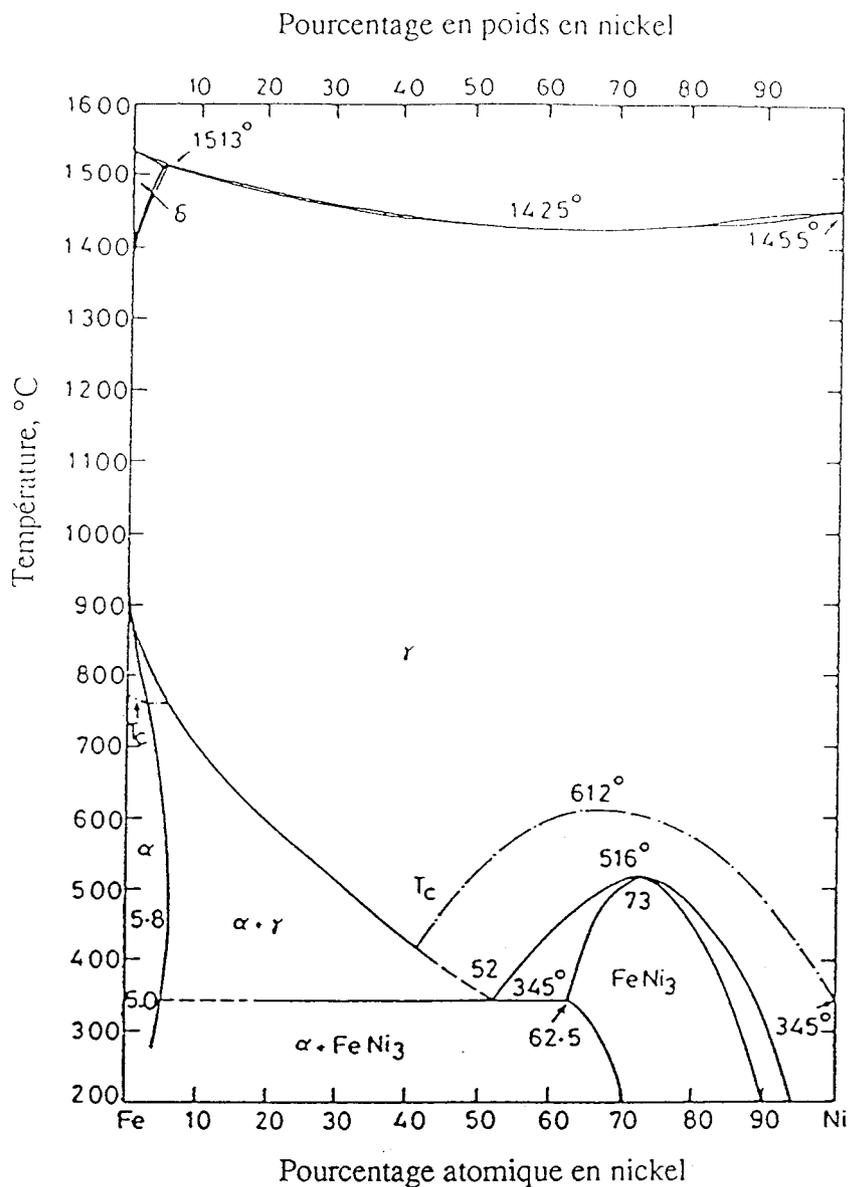


Figure III.1

*Diagramme de phases Fe-Ni [3]*

### III.2.2. Composés binaires et ternaires

Le composé  $\text{FeNi}_3$  a une structure ordonnée du type  $\text{AuCu}_3$  et existe sur une large gamme de composition. Le seul nitrure de nickel qui a été établi,  $\text{Ni}_3\text{N}$ , présente un arrangement (h.c) pour les atomes métalliques, les atomes d'azote occupant les sites interstitiels. Aucun domaine de composition n'a été rapporté pour ce composé. Il se décompose à basse température (entre 200°C et 400°C).

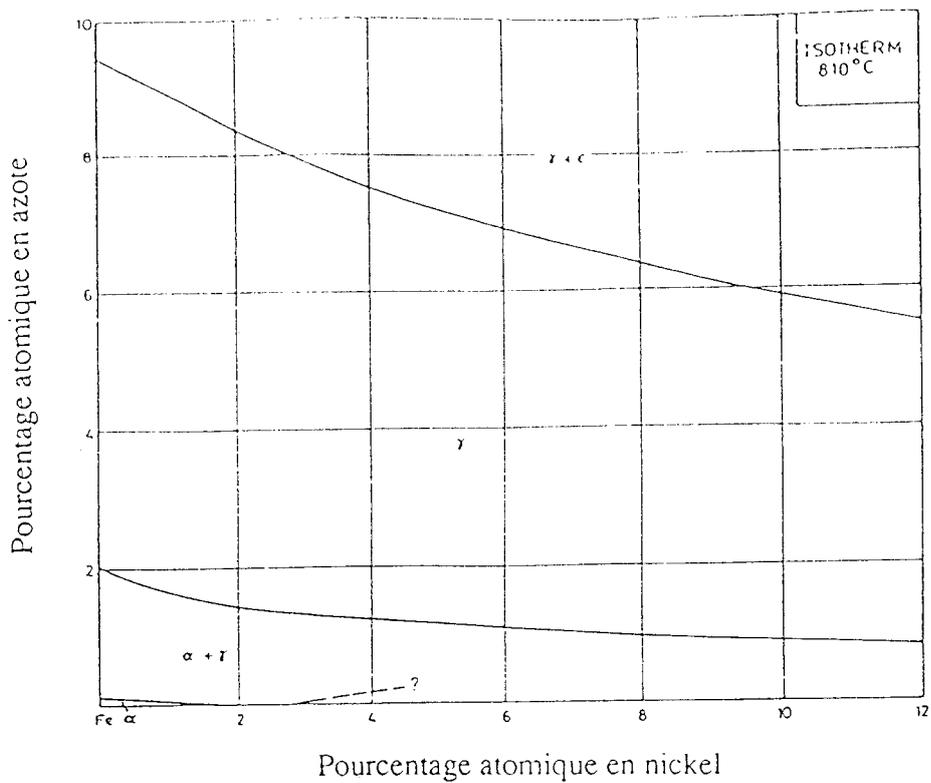


Figure III.2  
Section isotherme Fe-Ni-N à 810°C [1]

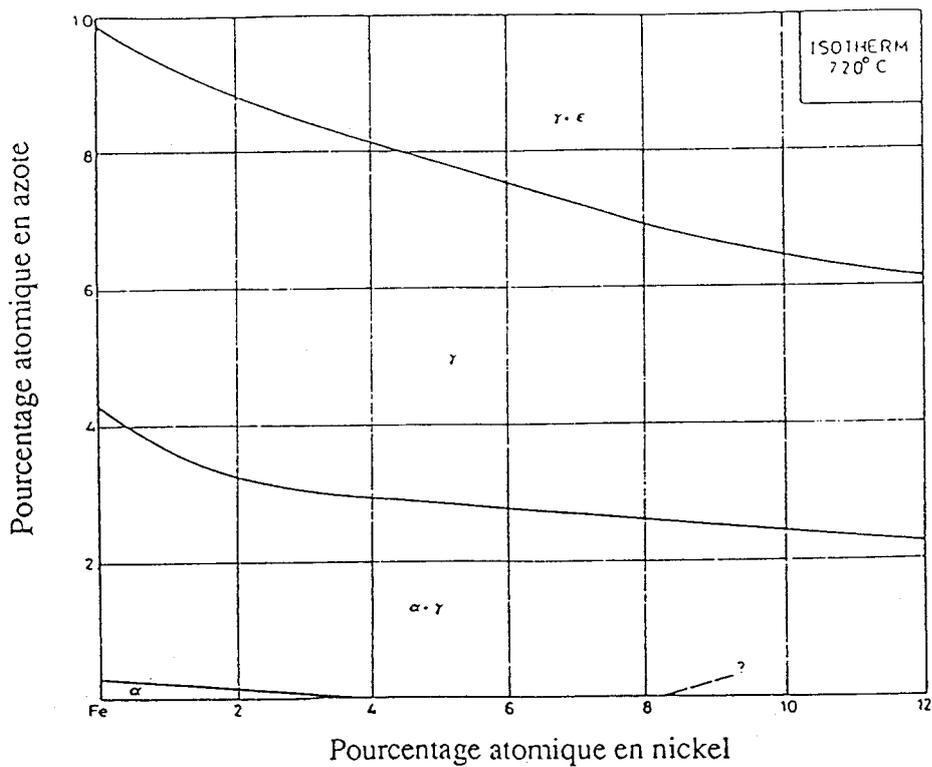


Figure III.3  
Section isotherme Fe-Ni-N à 720°C [1]

Pour des compositions supérieures à 15 % en poids de nickel, l'équation empirique suivante peut être utilisée :

$$\log (\% \text{ en poids N}) = -1,2931 - 0,0154 (\% \text{ en poids Ni})$$

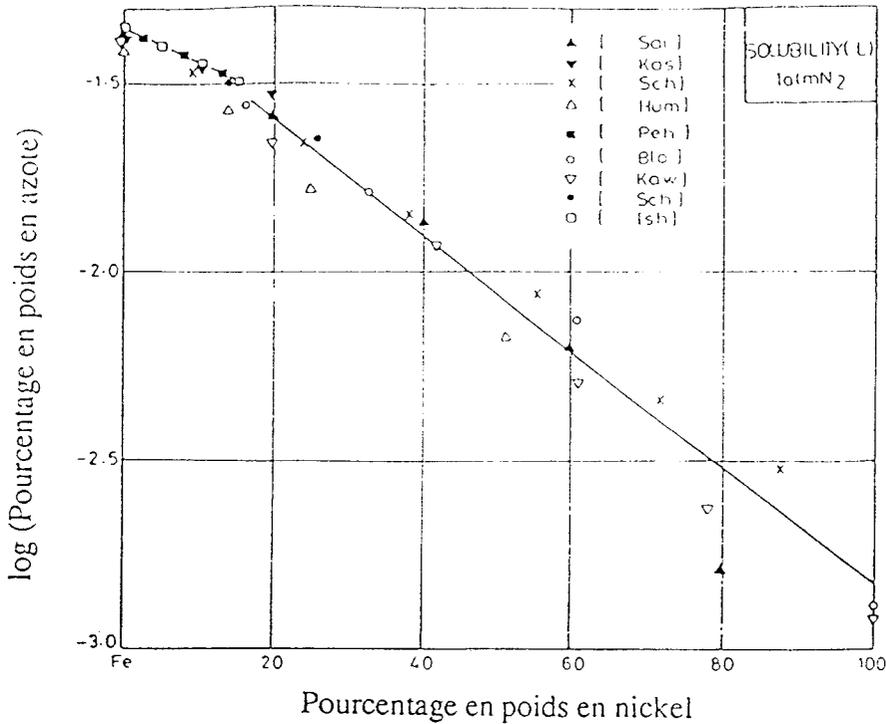


Figure III.5

*Solubilité de l'azote dans les phases liquides Fe-Ni à 1600°C [34]*

### III.2.5. Solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Ni

La solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Ni a été mesurée systématiquement [24-29]. Tous les résultats prouvent que le nickel augmente le coefficient d'activité de l'azote dans l'austénite entraînant une diminution de sa solubilité pour une pression donnée. La figure III.6 présente les résultats de H.A. Wriedt et O.D. Gonzalez [24] à 918°C, 999°C et 1217°C.

Il est connu que le coefficient de température de la solubilité de l'azote est négatif pour la phase austénitique du fer. Ce coefficient augmente avec la teneur en Ni, devient nul à 35 % en poids Ni et reste positif au delà de cette teneur [24].

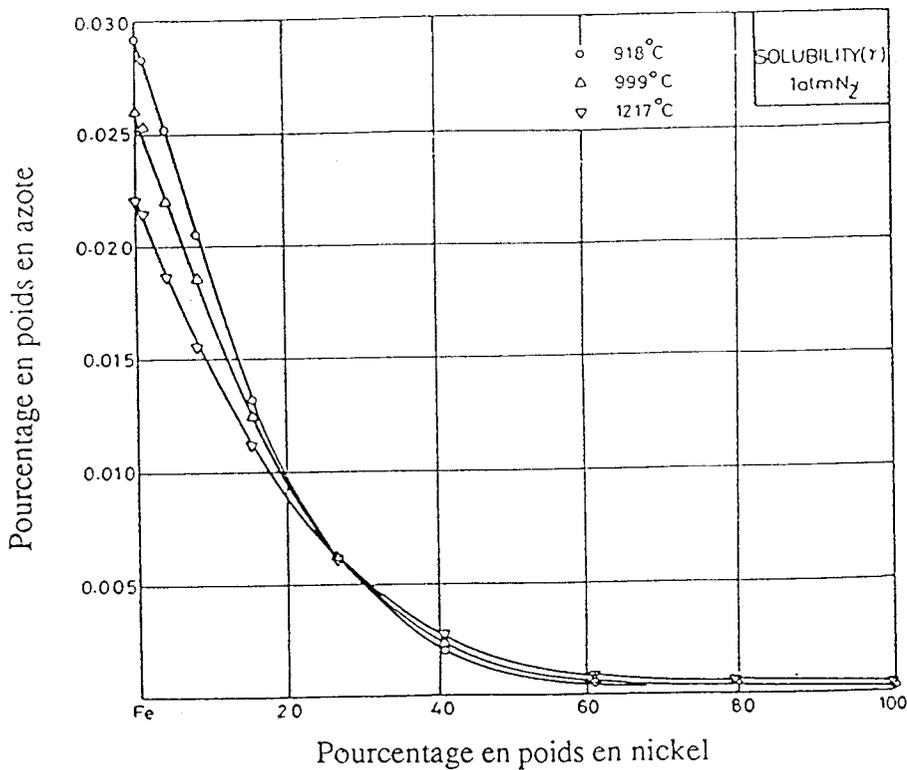


Figure III.6

*Solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Ni à 918, 999, et 1217°C [24]*

A.J. Heckler et J.A. Peterson [28] ont mesuré la solubilité de l'azote dans l'austénite à des températures entre 600°C et 1200°C. Ils ont proposé l'équation

$$e_N^{\text{Ni}} = 32,4 \pm 3,5/T - 0,0056 \pm 0,0027$$

où  $T_i$  est en K, applicable entre 600°C et 1200°C et jusqu'à 35 % en poids Ni. Les résultats antérieurs de Wriedt et Gonzalez [24] et de T. Mori [25] ont montré que les effets de deuxième ordre deviennent significatifs pour des valeurs de Ni supérieures à 10 % en poids. Des études thermodynamiques de la solubilité dans l'austénite ont été effectuées par S.R. Srinivasan et H.J. Pehlke [30], M. Jarl [31] et H.J. Grabke [32].

### III.2.6. Solubilité de l'azote dans la ferrite Fe-Ni

Y. Imai et al [2] et M. Sakamoto et al [33] ont calculé la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite Fe-Ni. Les alliages ont été nitrurés par un mélange gazeux  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ .

Les échantillons nitrurés ont été vieillis à des basses températures et la teneur en azote de la ferrite, en équilibre avec le précipité de nitrure, a été déterminée par des mesures de frottement interne.

Les limites d'existence des phases  $\alpha / (\alpha + \text{Fe}_4\text{N})$  déterminées à partir des résultats de Imai et al [2] à 300°C, 400°C et 500°C sont présentées à la la figure III.7. La limite de solubilité diminue avec la teneur en Ni, mais augmente avec la température. Cet effet du nickel diminue progressivement, probablement causé par la formation du précipité  $(\text{Fe},\text{Ni})_4\text{N}$ .

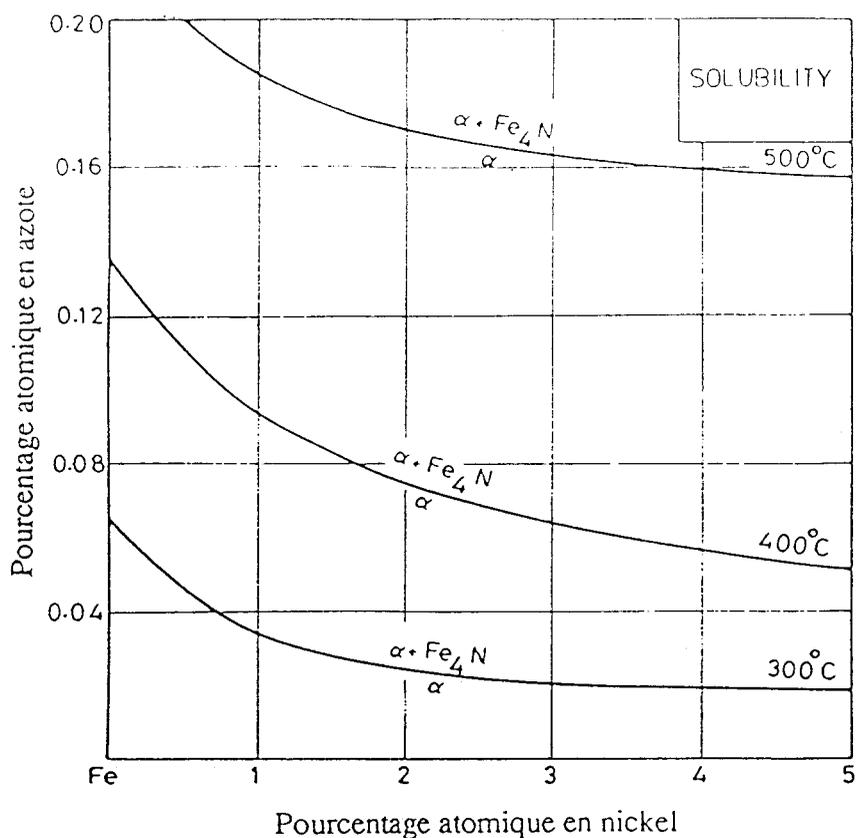


Figure III.7

Limites d'existence des phases  $\alpha / (\alpha + \text{Fe}_4\text{N})$  à 300, 400, et 500°C [2].

Les résultats de Sakamoto et al [33] ont couvert un domaine de basses températures, où le précipité qui se forme est le  $\text{Fe}_8\text{N}$ . Ils ont noté que la limite de solubilité augmente avec la teneur en Ni et la température.

Ici, l'effet du nickel est contraire à celui observé par Imai et al [2], à plus hautes températures, où le précipité est le  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Les raisons de cette anomalie apparente ne sont pas claires. Si les résultats de Sakamoto et al sont corrects, cette anomalie pourrait être attribuée à la présence de Ni dans le précipité  $\alpha''$  ( $\text{Fe}_8\text{N}$ ), le rendant moins stable.

### III.3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### III.3.1. Nitrures du type $(\text{Fe}_3\text{Ni})_x\text{N}$

L'attrition d'un mélange de poudres (3 Fe + Ni), pendant 8 heures, conduit à la phase  $\alpha \text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}$ .

Dans le cas de l'élaboration des nitrures de type  $(\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_x\text{N}$ , nous obtenons après 8 heures d'attrition la phase hexagonale  $\epsilon$ , comme le montrent clairement les spectres Mössbauer, III.8.A pour  $x=3$  et III.8.B pour  $x=4$ .

Après un recuit du nitrure  $\epsilon (\text{Fe}_{0,75}\text{Ni}_{0,25})_4\text{N}$  de 100 heures à  $306^\circ\text{C}$ , nous obtenons la phase  $\gamma'$  nettement identifiée par spectrométrie Mössbauer (voir figure III.8.C). Il s'agit, comme pour les alliages élaborés par nitruration gazeuse (P. Rohegude [35]), d'un nitrure de fer du type  $\gamma'$  substitué au nickel.

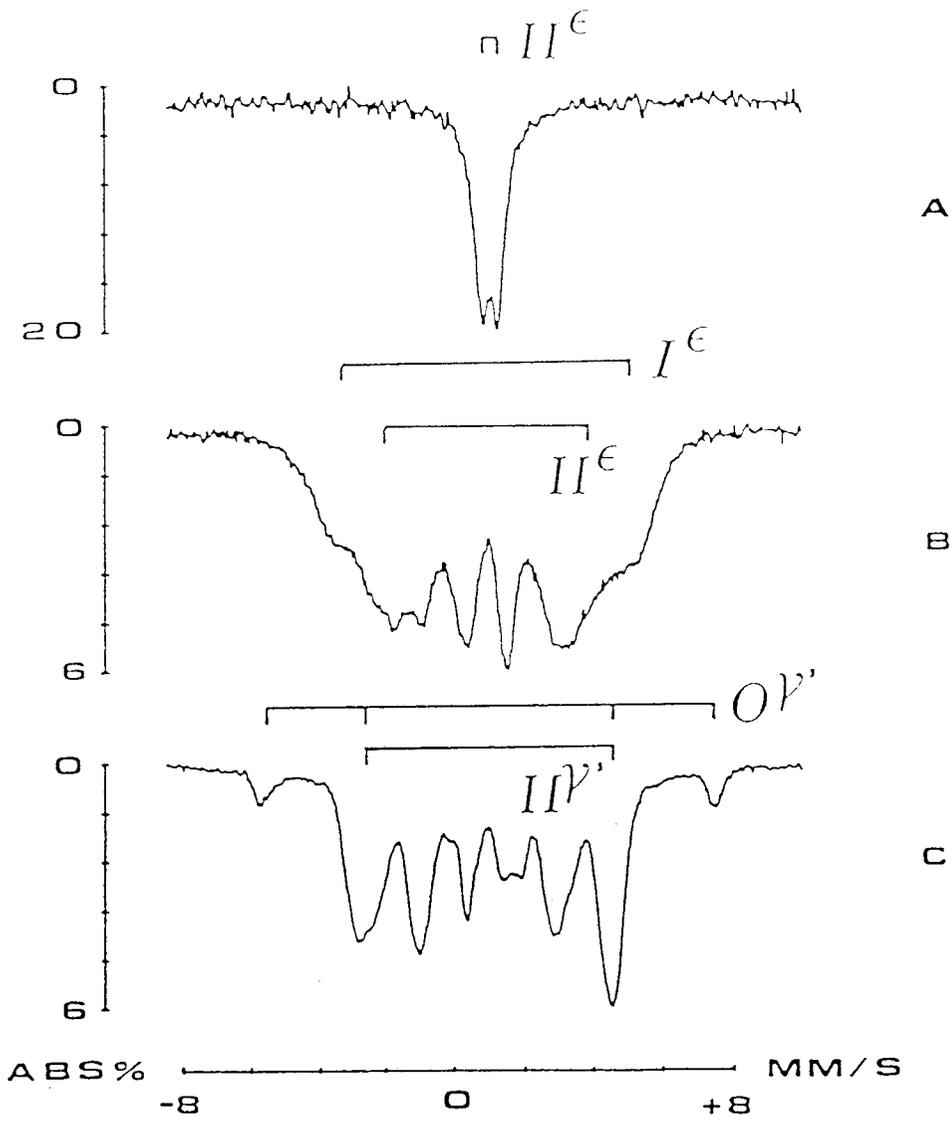


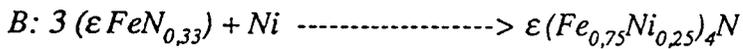
Figure III.8

Spectres Mössbauer pour les nitrures du type  $(Fe_3Ni)_xN$  correspondant aux conditions de préparation suivantes:

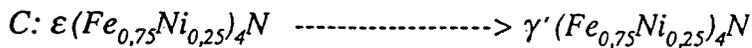
8 h M.A.



8 h M.A.



100 h à 306°C



### III.3.2. Nitrures du type $(\text{FeNi})_x\text{N}$

Dans le cas des nitrures du type  $(\text{FeNi})_x\text{N}$ , le procédé d'attrition appliqué pendant 8 heures sur un mélange de poudres  $\epsilon \text{FeN}_{0,46} + \text{Ni}$  a conduit à un alliage biphasé ( $\epsilon + \gamma$ ), identifié par diffraction des rayons X.

La spectrométrie Mössbauer nous suggère des environnements du type de ceux de la phase  $\gamma'$ . La valeur du champ hyperfin ( $H=177 \text{ Koe}$ ) étant très voisine de la valeur  $186 \text{ kOe}$ , calculée par P. Rochegude [35] indique qu'il s'agit d'une phase  $\gamma'$  substituée au nickel (voir figure III.9.).

En ce qui concerne la morphologie des poudres obtenues, on observe par microscopie électronique à balayage, une modification de la forme des particules qui, comme dans tous les cas de broyage, de régulière et pratiquement sphérique au départ devient anguleuse après broyage. En même temps que l'éclatement de certaines particules, se produisent des phénomènes de coalescence et d'agglomération, comme le montre la figure III.10.

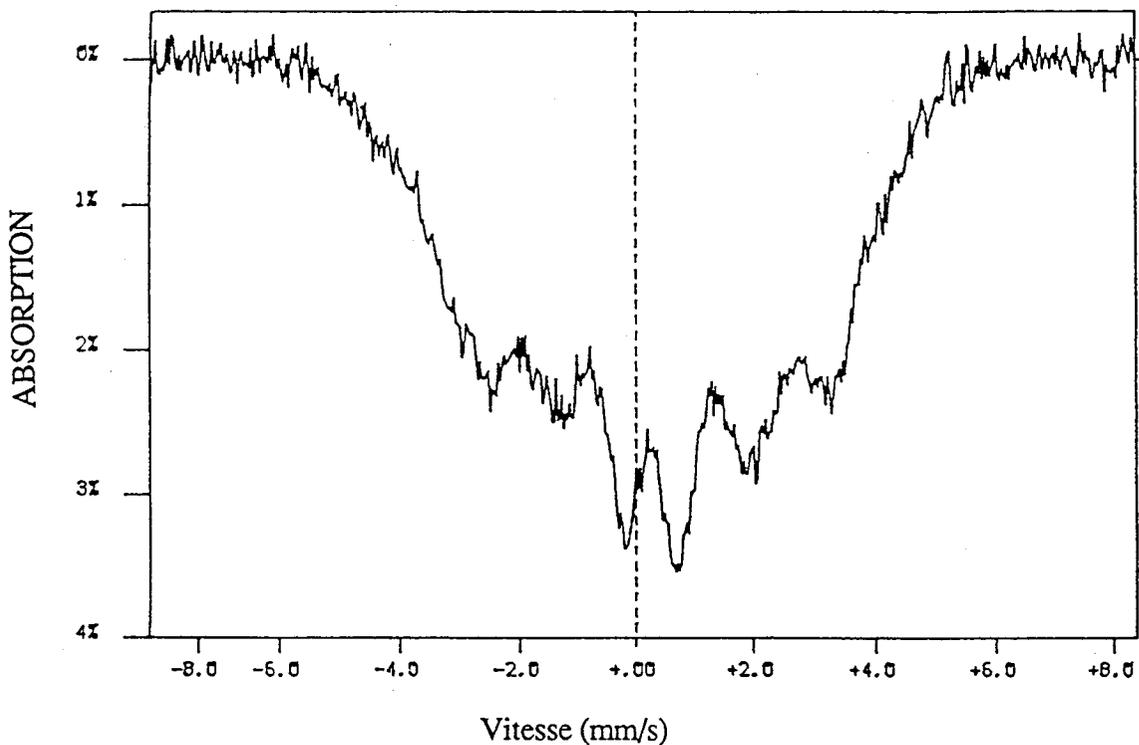


Figure III.9

*Spectre Mössbauer du mélange de poudres  $\epsilon \text{Fe}_{0,46} + \text{Ni}$  après 8 heures d'attrition*

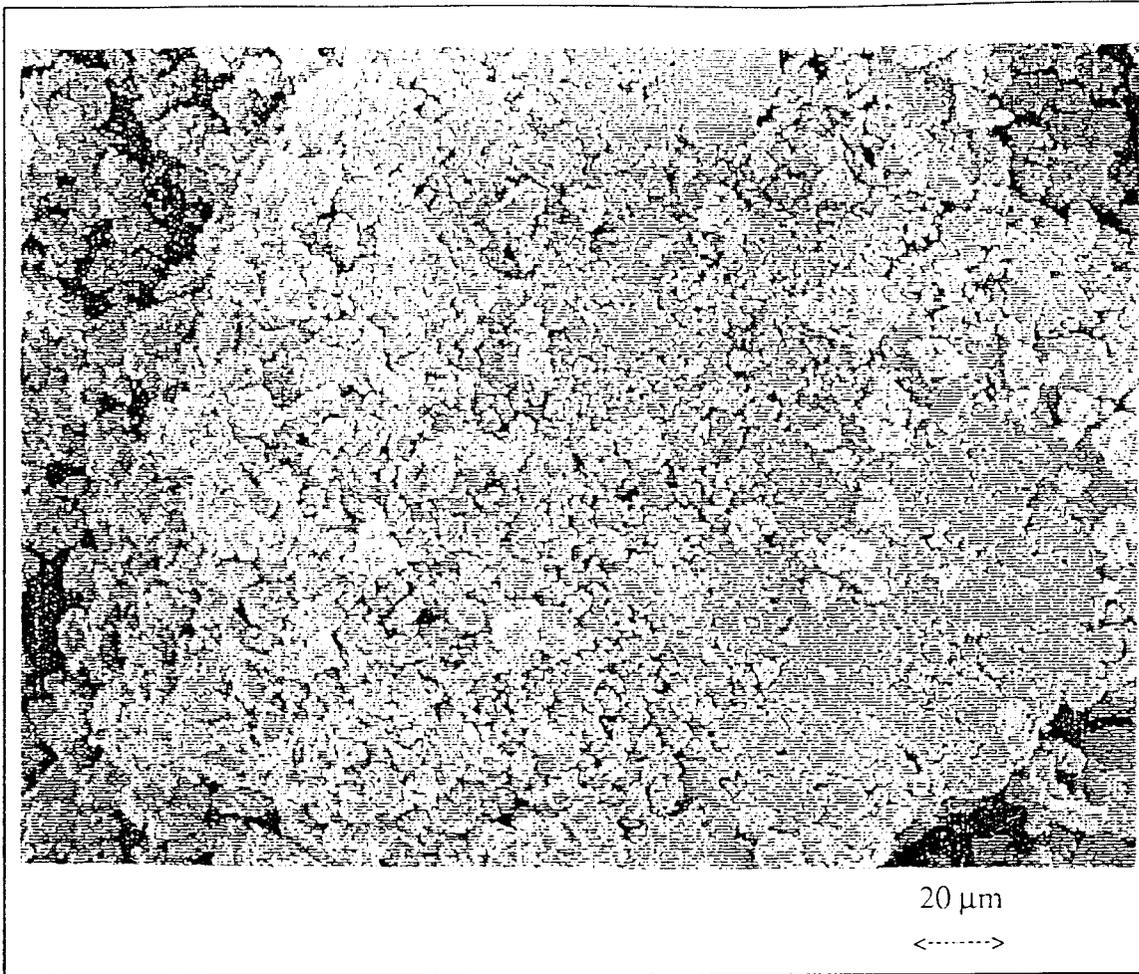


Figure III.10

*Image de M.E.B pour un alliage  $(Fe,Ni)_4N$ . De la gauche vers la droite on voit l'effet d'agglomération des éclats .*

### III.3.3. Nitrures du type $(\text{FeNi}_3)_x\text{N}$

Dans le cas des nitrures présentant la stoechiométrie  $(\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})_x\text{N}$  la diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer mettent en évidence la formation, par mécanosynthèse, de la phase  $\gamma$  cubique à faces centrées. Effectivement, les diffractogrammes III.11.(A et B) et les spectres Mössbauer III.12.(A et B) montrent sans ambiguïté que les produits du broyage des mélanges  $(\text{FeN}_x + 3 \text{Ni})$  sont relatifs à une phase austénitique  $\gamma$ .

Sur le plan morphologique les photos prises au microscope électronique à balayage montrent que les poudres fabriquées par «Mechanical Alloying» se présentent sous la forme de particules anguleuses avec un «diamètre» d'environ  $60 \mu\text{m}$  (voir figures III.13).

Un résultat très remarquable a été obtenu pour les nitrures mixtes de type  $(\text{FeNi}_3)_x\text{N}$ : la concentration en azote des phases  $\gamma$   $(\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})\text{N}_{0,11}$  et  $\gamma$   $(\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})\text{N}_{0,06}$  préparées par attrition est sensiblement supérieure à celle obtenue par nitruration gazeuse.

P. Rochegude et J. Foct [36] ont démontré que la solubilité de l'azote (introduit par nitruration gazeuse) dans les alliages  $\gamma$  Fe-Ni à  $700^\circ\text{C}$ , diminue avec la teneur en Ni. En particulier, pour les teneurs supérieures à 50 % at. en nickel, la solubilité de l'azote est pratiquement nulle. Le fait que par «Mechanical Alloying» on obtient pour 75 % at. en nickel une teneur en azote de l'ordre de 11 atomes d'azote pour 100 atomes métalliques montre à l'évidence que le processus de l'attrition conduit à une très forte «sursaturation» en azote.

La phase  $\gamma$   $(\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})\text{N}_{0,11}$  après un revenu de 100 heures à  $186^\circ\text{C}$  a donné naissance à deux phases :  $\gamma$   $(\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})$  et  $\gamma'$   $(\text{Fe}_{0,25}\text{Ni}_{0,75})_4\text{N}$ . Le spectre Mössbauer III.12.C et le diffractogramme III.11.C indiquent très nettement la coexistence de ces phases.

La valeur moyenne du paramètre de maille de la phase  $\gamma'$  ( $a = 3,755 \text{ \AA}$ ), calculée à l'aide de la diffraction X est en accord avec celle calculée par P. Rochegude [35]. La valeur  $a=3,55 \text{ \AA}$  calculée pour la phase  $\gamma$  est identique à celle calculée par J.W. Drijver [37].

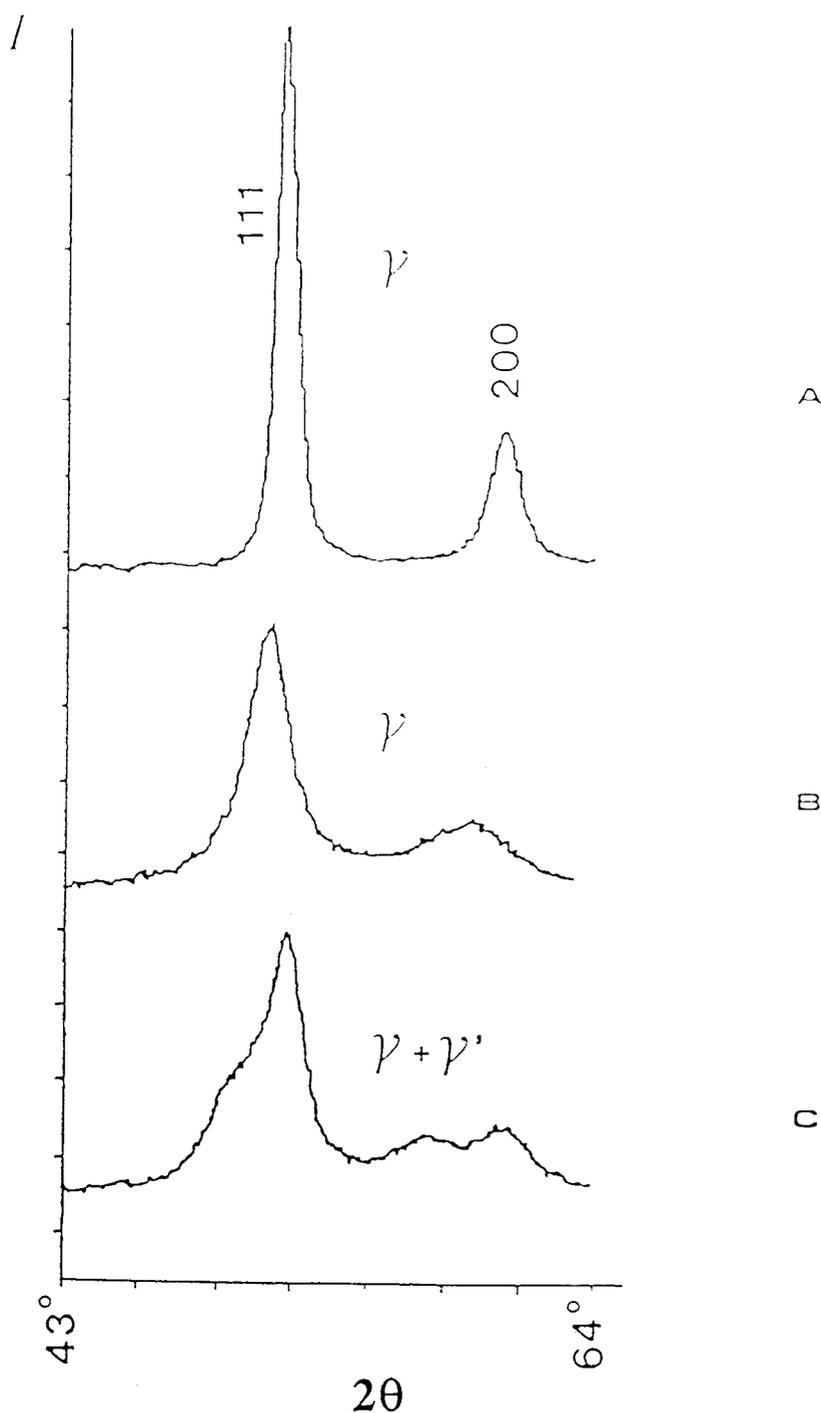


Figure III.11

Diffractionnogrammes pour les nitrures du type  $(FeNi_3)_xN$  correspondant aux conditions de préparation suivantes:

- A:  $Fe + 3 Ni$   $\xrightarrow{8 h M.A.}$   $\gamma Fe_{0,25}Ni_{0,75}$
- B:  $\epsilon FeN_{0,44} + 3 Ni$   $\xrightarrow{8 h M.A.}$   $\gamma (Fe_{0,25}Ni_{0,75})N_{0,11}$
- C:  $\gamma (Fe_{0,25}Ni_{0,75})N_{0,11}$   $\xrightarrow{100 h \text{ à } 186^\circ C}$   $\gamma (Fe_{0,75}Ni_{0,25}) + \gamma' (Fe_{0,25}Ni_{0,75})_4N$

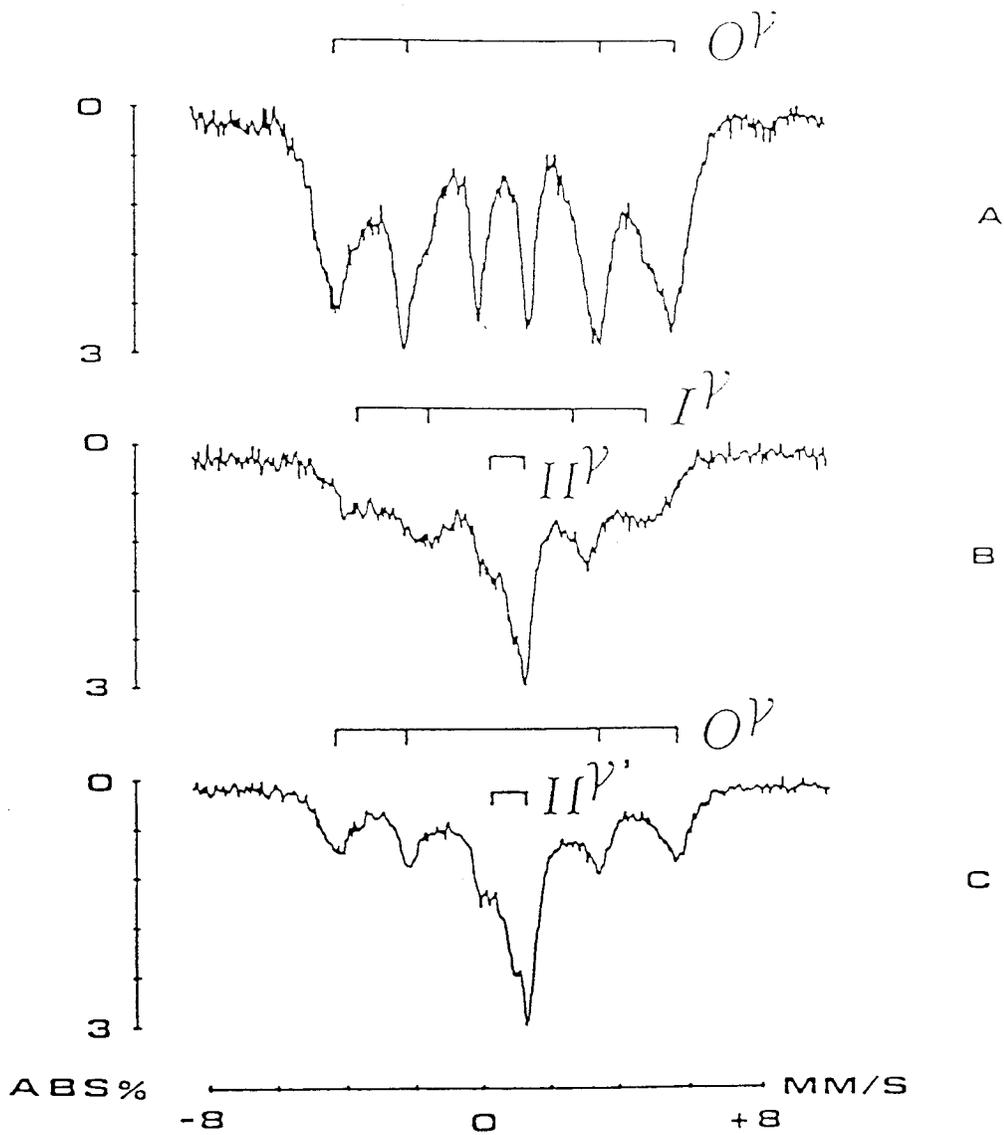


Figure III.12

Spectres Mössbauer pour les nitrures du type  $(FeNi_3)_2N$  correspondant aux conditions de préparation suivantes:

8 h M.A.

A:  $Fe + 3 Ni$  ----->  $\gamma Fe_{0,25}Ni_{0,75}$

8 h M.A.

B:  $\epsilon FeN_{0,44} + 3 Ni$  ----->  $\gamma (Fe_{0,25}Ni_{0,75})N_{0,11}$

100 h à 186°C

C:  $\gamma (Fe_{0,25}Ni_{0,75})N_{0,11}$  ----->  $\gamma (Fe_{0,75}Ni_{0,25}) + \gamma' (Fe_{0,25}Ni_{0,75})_4N$



Figure III.13

*Image de M.E.B d'un mélange de poudres Fe + 3 Ni après 8 heures d'attrition (diamètre moyen des particules: 60 μm)*

### III.4. CONCLUSION

L'étude de l'attrition dans le système Fe-Ni-N nous conduit à conclure à l'obtention des phases d'équilibre dans la plupart des cas si l'on excepte les fortes sursaturations dans les austénites  $\gamma$  Fe-Ni-N.

Il apparaît que le caractère légèrement moins nitrurigène du nickel par rapport au fer et la grande affinité entre ces éléments favorisent la substitution du fer au nickel et la formation des nitrures mixtes  $(\text{Fe,Ni})_x\text{N}$ . La durée des réactions dans ce système (environ 8 heures) est assez courte comparée à celle du système Fe-Mn-N (chapitre IV).

Enfin la forte sursaturation en azote des phases  $\gamma$   $(\text{FeNi}_3)_x\text{N}$  obtenue par mécanosynthèse conduit à une conclusion importante : par la voie mécanique, on pourrait augmenter sensiblement la quantité d'azote introduit dans les alliages  $\gamma$  Fe-Ni.

### III.5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. ATKINSON and C. BODSWORTH  
J. Iron Steel Inst., 208, 587-593 (1970)
- [2] Y. IMAI, T. MASUMOTO, and M. SAKAMOTO  
Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, 31(9), 1095-1100 (1967)
- [3] O. KUBASCHEWSKI  
Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin, 73-78 (1982)
- [4] R.J. ARNOTT and A. WOLD  
J. Phys. Chem. Solids, 15, 152-156 (1960)
- [5] J.B. GOODENOUGH, A. WOLD, and R.J. ARNOTT  
J. Appl. Phys., 31(5), 342-343 (1960)
- [6] N. TERA0  
J. Phys. Soc. Jpn., 17(Suppl. B-II), 242-245 (1962)
- [7] G.W. WIENER and J.A. BERGER  
Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng., 203, 360-368 (1955)
- [8] H.H. STADELMAIER and A.C. FRAKER  
Trans. Met. Soc. AIME, 218, 571-572 (1960)
- [9] H. HAHN and H. MUHLBERG  
Z. Anorg. Chem., 259, 121-134 (1949)
- [10] W. SCHLUTER  
Stahl Eisen, 72(4), 197-198 (1952)
- [11] V.C. KASHYAP and N. PARLEE  
Trans. Met. Soc. AIME, 212, 86-91 (1958)

- [12] H. SCHENCK, M.G. FROHBERG, and H. GRAF  
Arch. Eisenhüttenwes., 30(9), 533-537 (1959)
- [13] J.C. HUMBERT and J.F. ELLIOTT  
Trans. Met. Soc. AIME, 218, 1076-1088 (1960)
- [14] R.D. PEHLKE and J.F. ELLIOTT  
Trans. Met. Soc. AIME, 218, 1088-1101 (1960)
- [15] R.G. BLOSSEY and R.D. PEHLKE  
Trans. Met. Soc. AIME, 236, 566-569 (1966)
- [16] P.H. TURNOCK and R.D. PEHLKE  
Trans. Met. Soc. AIME, 236, 1540-1547 (1966)
- [17] H. WADA, K. GUNJI, and T. WADA  
Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, 32(10), 933-938 (1968)
- [18] Yu.M. POMARIN, G.M. GRIGORENKO, V.I. LAKOMSKY,  
G.F. TORKHOV, and A.V. SHOREVERA  
Izv. Akad. Nauk. SSSR, Met., (4), 32-36 (1972)
- [19] Y. KOJIMA, M. INOUYE, and Y. YAMADA  
Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 15(12), 599-605 (1975)
- [20] H. WADA and R.D. PEHLKE  
Metall. Trans. B, 8, 443-450 (1977)
- [21] M. KAWASAKI, M. TOKUDA, and M. OHTANI  
Bull. Res. Inst. Miner. Dressing Metall., Tôhoku Univ.,  
35(2), 99-105 (1979)
- [22] E. SCHURMANN and W. KATTLITZ  
Arch. Eisenhüttenwes., 52(6), 219-224 (1981)
- [23] F. ISHII, S. SANYA, and T. FUWA  
J. Iron Steel Inst. Jpn., 68(10), 1551-1559 (1982)

- [24] H.A. WRIEDT and O.D. GONZALEZ  
Trans. Met. Soc; AIME, 221, 532-535 (1961)
- [25] T. MORI, K. SHINMYO, E. ICHISE, and S. KOYAMA  
Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 25, 175-187 (1963)
- [26] H. SCHENCK, M.G. FROHBERG, and F. REINDERS  
Stahl Eisen, 83(2), 93-99 (1963)
- [27] T.P. FLORIDIS and W.R. CHILCOTT  
Trans. Am. Soc. Met., 57(1), 360-361 (1964)
- [28] A.J. HECKLER and J.A. PETERSON  
Trans Metall. Soc. AIME, 245, 2537-2541 (1969)
- [29] C. KO and R.B. McLELLAN  
J. Phys. Chem. Solids, 44(7), 685-689 (1983)
- [30] S.R. SRINIVASAN and H.J. GRABKE  
Scr. Metall., 9, 387-390 (1975)
- [31] M. JARL  
Second J. Metall., 7, 93-101 (1978)
- [32] H.J. GRABKE  
Chemical Metallurgy-A Tribute to Carl Wagner, N.A. Gokcen,  
Ed. TMS-AIME, Warrendale, PA, 375-386 (1981)
- [33] M. SAKAMOTO and Y. IMAI  
Nippon Kinzoku Gakkai-Shi, 37(7), 708-714 (1973)
- [34] V. RAGHAVAN  
Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys  
Indian Institute of Metals, 1987
- [35] P. ROCHEGUDE  
Thèse de docteur ès-Sciences Physiques, Lille (1986)

- [36] P. ROCHEGUDE and J. FOCT  
High Nitrogen Steels, Institute of metals, London (1987)
  
- [37] J.W. DRIJVER  
Thesis, Groningen (1975)

# CHAPITRE IV

L' ATTRITION DANS LE

SYSTEME Fe-Mn-N

## SOMMAIRE

IV.1. Introduction

IV.2. Rappels bibliographiques sur le système Fe-Mn-N

IV.2.1. Systèmes binaires

IV.2.2. Phases binaires et ternaires

IV.2.3. Sections isothermes

IV.2.4. Solubilité de l'azote dans les phases liquides Fe-Mn

IV.2.5. Solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Mn

IV.2.6. Solubilité de l'azote dans la ferrite Fe-Mn

IV.3. Résultats expérimentaux

IV.3.1. Attrition du mélange Fe+Mn

IV.3.2. Attrition du mélange  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N+Mn

IV.3.3. Attrition du mélange  $\zeta$  Fe<sub>2</sub>N+Mn

IV.3.3. Attrition du mélange  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N+Al

IV.4. Discussion

IV.5. Conclusion

IV.6. Bibliographie

## IV.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de l'attrition sur le système Fe-Mn-N. Le manganèse est un élément plus nitrurigène que le fer; le comportement de l'azote lors du broyage de poudres de ce système, éclaire les mécanismes mis en jeu lors du processus d'attrition.

Trois séries d'expériences ont été réalisées; elles correspondent à un broyage

- a. du fer avec le manganèse,
- b. du nitrure de fer  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N avec le manganèse,
- c. du nitrure de fer  $\zeta$  Fe<sub>2</sub>N avec le manganèse.

Dans les mélanges initiaux, les quantités atomiques de fer et de manganèse ont été choisies égales, conduisant aux stoechiométries de départ suivantes:

- a.  $\alpha$  Fe +  $\alpha$  Mn
- b.  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 4 ( $\alpha$  Mn)
- c.  $\zeta$  Fe<sub>2</sub>N + 2 ( $\alpha$  Mn)

Dans ce chapitre, nous présentons aussi, à titre d'exemple, les résultats obtenus lors de l'attrition d'un mélange de poudres  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + Al, l'aluminium étant un élément beaucoup plus nitrurigène que le fer.

Le tableau IV.1 présente les expériences réalisées pour le système Fe-Mn-N.

Tableau IV.1

*Expériences réalisées pour le système Fe-Mn-N*

Mélange initial	Attrition					Traitement Thermique	
$\alpha$ Fe + $\alpha$ Mn	4 h	8 h	24 h				
$\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N + 4 ( $\alpha$ Mn)	2 h	4 h	8 h	24 h	30 h		
$\zeta$ Fe <sub>2</sub> N + 2 ( $\alpha$ Mn)	2 h	4 h	8 h	12 h	16 h	24 h	160 h à 190°C

## IV.2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE SYSTEME Fe-Mn-N

Les données sur ce système comprennent une section isotherme à environ 500°C proposée par R. Rawlings et al [1] et A. Burdese et al [2]. La solubilité de l'azote dans les phases liquides et dans l'austénite a été étudiée pour toutes les teneurs jusqu' à une pression d' azote de 1 atm.

### IV.2.1. Systèmes binaires

Le diagramme de phases Fe-Mn publié par O. Kubaschewski [3] est présenté à la figure IV.1. Des réactions péritectiques aux deux extrémités du diagramme caractérisent le processus de solidification. Pour ces réactions le liquide et la phase  $\delta$  (c.c.) réagissent pour former la phase  $\gamma$  (c.f.c.). La phase  $\gamma$  forme une série continue de solutions solides.

La température de la transformation  $\gamma$  (c.f.c)  $\rightarrow$   $\alpha$  (c.c) dans le fer est abaissée par l' apport de manganèse. A l'extrémité du diagramme, correspondant au domaine riche en Mn, la température de la transformation  $\gamma \rightarrow \beta$  Mn (cubique, A13) est élevée par l'addition de Fe, atteignant un maximum à 1155°C. La phase  $\beta$  Mn se décompose, à 700°C, suivant une transformation eutectoïde, en  $\gamma$  et  $\alpha$  Mn (cubique, A12).

Le diagramme de phases Mn-N a été redéterminé par A. Burdese et al [4], (voir figure IV.2), confirmant la présence des trois phases intermédiaires ( $Mn_4N$ ,  $Mn_2N$  et  $\eta$   $Mn_3N_2$ ). Cependant, ils ont montré que la quatrième phase intermédiaire ( $\theta$  MnN), proposée auparavant, provient d'une lacune de miscibilité dans le domaine  $\eta$ .

La phase  $\beta$  Mn subit une décomposition eutectoïde à environ 650°C en  $\alpha$  Mn et  $\gamma$ . La phase  $\gamma$  se décompose elle même, à 520°C, en  $\alpha$  Mn et  $Mn_4N$ . Les autres phases intermédiaires se forment à des concentrations en nickel successivement plus élevées par le biais d'une réaction péritectoïde entre une phase riche en Mn et de l'azote sous forme gazeuse.

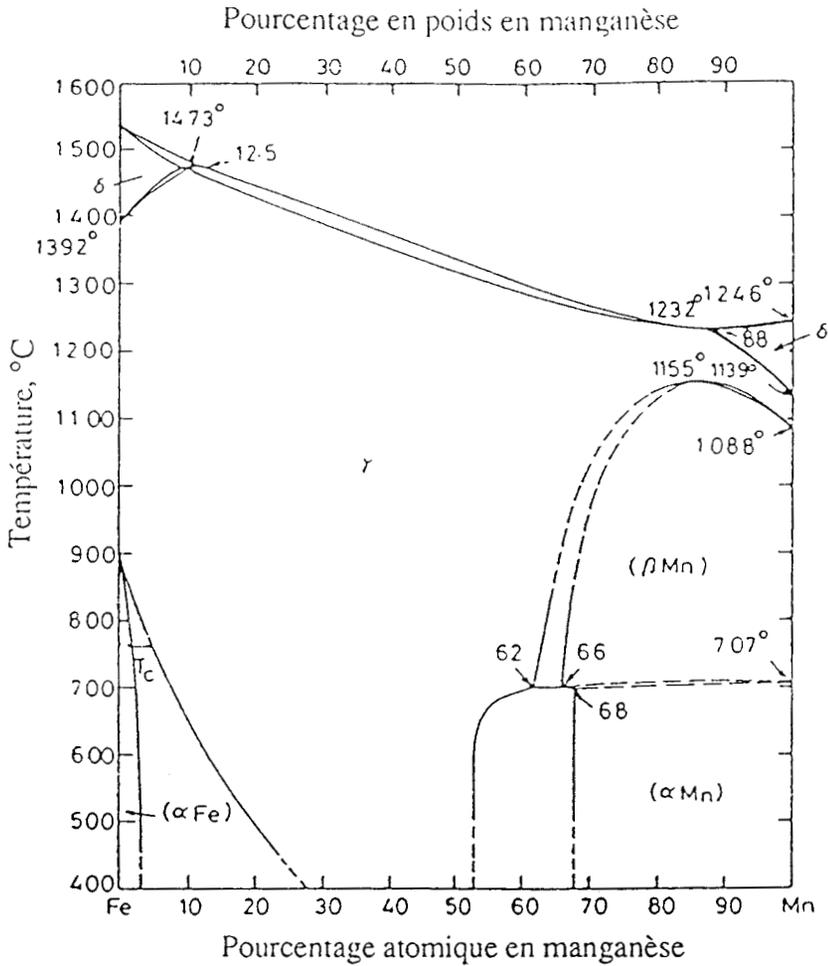


Figure IV.1

Diagramme de phases Fe-Mn [3].

#### IV.2.2. Phases binaires et ternaires

Aucun composé binaire n'est connu dans le système Fe-Mn. La phase  $\text{Mn}_4\text{N}$  est isomorphe à la phase  $\gamma' \text{Fe}_4\text{N}$ . De même, la phase  $\text{Mn}_2\text{N}$  est isomorphe à  $\text{Fe}_3\text{N}_{1-x}$ . Enfin, la phase  $\eta \text{Mn}_3\text{N}_2$  est une phase t.f.c.

R.D. Garwood [5] a rapporté qu'un nitrure de manganèse, orthorhombique,  $\text{Mn}_3\text{N}_2$ , de type cémentite, se forme par vieillissement de la martensite dans un alliage de

Mn-Fe (4,3 % at. de fer) contenant de 2 à 3,5 % at. en azote. Cela semble être une phase métastable de transition.

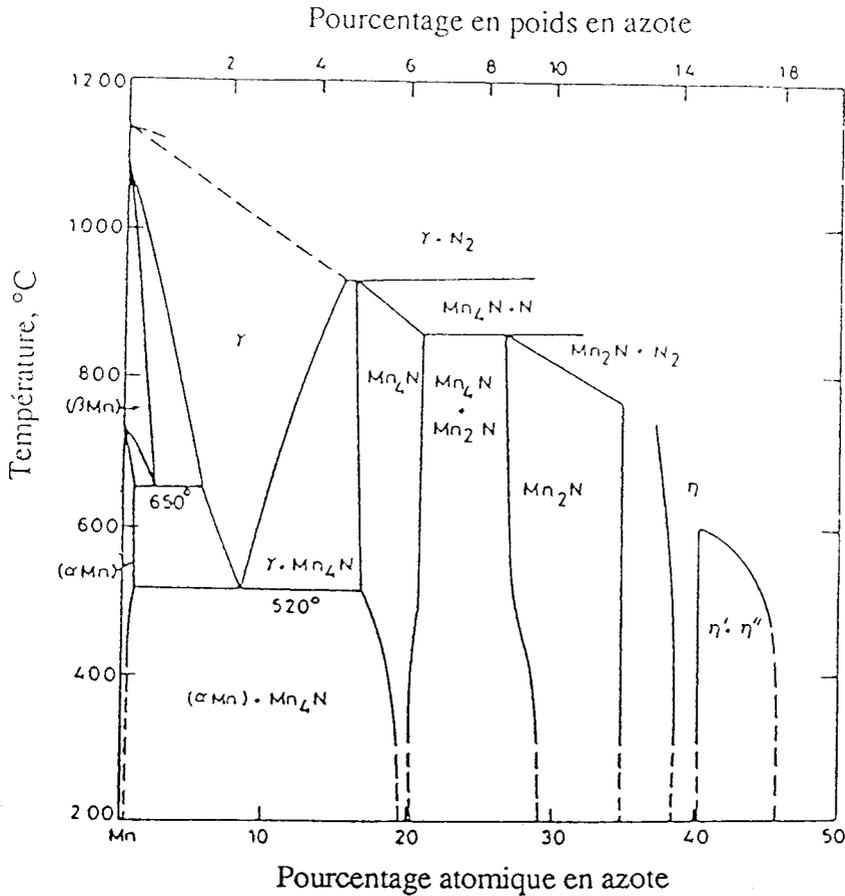


Figure IV.2

Diagramme de phases Mn-N [4]

En raison de l'isomorphie entre  $Mn_4N$  et  $Fe_4N$ , une substitution mutuelle entre atomes de fer et de manganèse est possible. R. Juza et al [6] ont étudié la variation du paramètre de réseau et de la température de Curie, en fonction de la teneur en fer du  $Mn_4N$ , le seul nitrure de manganèse qui soit ferrimagnétique. Ils ont trouvé que jusqu' à 18% des atomes de manganèse dans ce composé peuvent être substitués par des atomes de fer.

Dans la formule  $Mn_{4-x}Fe_xN_{1-1/4}\diamond_{1/4x}$ ,  $x \leq 0,72$ , où  $\diamond$  représente les sites vacants d'azote, créés par l'introduction du fer. Le paramètre de réseau diminue linéairement de 0,3866 nm pour  $x=0$  à 0,3833 nm pour  $x = 0,56$ . Il conserve ensuite la même valeur

jusqu'à  $x = 0,72$ . La température de Curie du  $Mn_4N$  passe de  $458^\circ\text{C}$  pour  $x = 0$  à  $386^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,72$ .

A. Burdese, D. Firrao et M. Rosso [2] ont trouvé une variation similaire du paramètre de réseau lors de la substitution des atomes de manganèse par des atomes de fer dans la phase  $Mn_4N$ . Ils ont montré que la substitution par les atomes de fer est une fonction de la température, variant de 10 % à  $500^\circ\text{C}$  à 30 % à  $900^\circ\text{C}$ .

Ils ont aussi observé qu'à  $700^\circ\text{C}$ , environ 30 % des atomes de fer peuvent être remplacés par des atomes de manganèse dans la phase  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1-x}$ . Les paramètres  $a$  et  $c$  du réseau hexagonal correspondant, augmentent linéairement, leurs valeurs variant respectivement, de 0,4755 à 0,4782 nm et de 0,4406 nm à 0,4446 nm, cela pour une teneur constante de 30 % at. en azote.

#### IV.2.3. Sections isothermes

R. Rawlings et R.G. Hatherley [1] ont construit une section isotherme à  $550^\circ\text{C}$  sur la base d'un nombre limité d'expériences avec des alliages contenant environ 4 % at. en Mn.

La nitruration a été effectuée par des mélanges  $\text{NH}_3 / \text{H}_2$  et les nitrures obtenus ont été identifiés par diffraction des rayons X. Ils ont trouvé que pour 0,54 % at. en manganèse, le nitrure formé est  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ . Entre 0,8 et 1,2 % at. en manganèse, la phase  $\eta\text{-Mn}_3\text{N}_2$  est formée.

A 2,18 % at. de manganèse, le nitrure  $\text{Mn}_2\text{N}$  a été identifié. La figure IV.3 montre la partie du diagramme Fe-Mn-N riche en fer, à  $550^\circ\text{C}$ , où la ferrite est en équilibre avec divers nitrures. Cette figure est adoptée par Rawlings et Hatherley après modification suivant les données récentes de Burdese et al [2]. La figure IV.4 montre l'isotherme entier à  $500^\circ\text{C}$ .

#### IV.2.4. Solubilité de l' azote dans les phases liquides Fe-Mn

La solubilité de l' azote dans les phases liquides Fe-Mn a été étudiée systématiquement [7-17]. Des études couvrant toutes les teneurs en azote prouvent que la loi de Sievert est valable pour des pressions d' azote jusqu' à 1 atm [7,12,13,15].

H. Schenck et al [14] ont confirmé l'applicabilité de la loi de Sievert jusqu'à 4 atm dans des liquides contenant jusqu'à 4 % at. en manganèse.

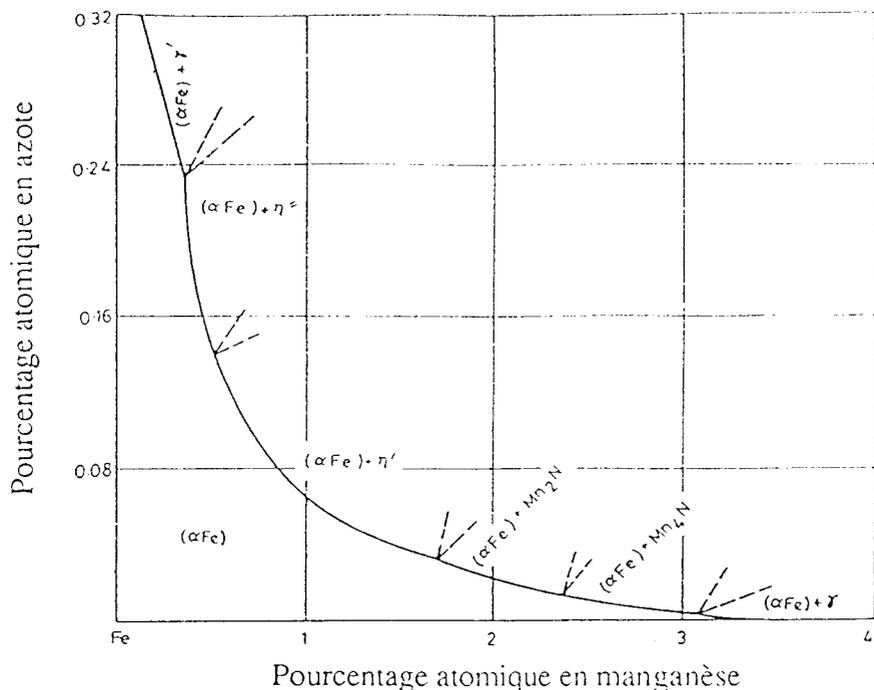


Figure IV.3

La partie du diagramme Fe-Mn-N riche en fer à 550°C [1, 2].

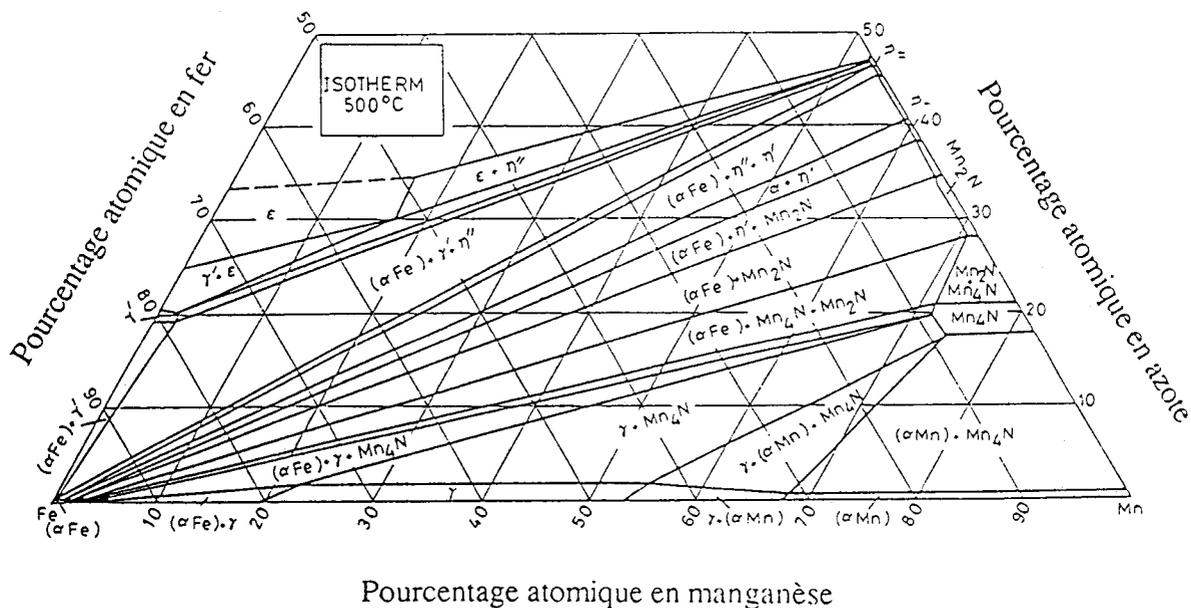


Figure IV.4

Section isotherme Fe-Mn-N à 500°C [2].

Toutes les références sur la solubilité de l' azote dans les liquides Fe-Mn montrent que le manganèse diminue le coefficient d'activité de l' azote dans le liquide tout en augmentant sa solubilité. Une valeur, généralement acceptée, pour le coefficient d'interaction du premier ordre à 1600°C (jusqu' à 10 % en poids de manganèse) est :

$$e_N^{Mn} = \partial \log f_N / \partial (\% \text{ en poids Mn}) = -0,02$$

Cependant, H. Wada et R.D. Pehlke [16] ont donné les équations suivantes pour les coefficients d' interaction de premier et de second ordres, indiquant une valeur de  $e_N^{Mn}$  plus négative à 1600°C :

$$e_N^{Mn} = -133,3 / T + 0,035$$

et

$$r_N^{Mn} = 17,63 / T - 0,011$$

où T est en K.

La figure IV.5 compare les valeurs expérimentales de solubilité provenant de différentes sources avec la courbe dérivant de l'équation donnée par G.M Grigorenko et al [15]. Hors mis la partie riche en Mn, les résultats sont en accord satisfaisant.

#### IV.2.5. Solubilité de l' azote dans l' austénite Fe-Mn

La solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Mn a été déterminée par plusieurs auteurs [18-22]. Certaines études couvrent toutes les teneurs jusqu' à une pression d'azote de 1 atm, dans la gamme de température allant de 900°C à 1250°C.

H. Schenk et al [20] ont déterminé la solubilité jusqu' à une pression d' azote de 64 atm à une température 1000°C. Ils ont trouvé que la loi de Sievert n' est pas applicable pour des pressions plus élevées, particulièrement pour les alliages à plus forte teneur en Mn. La figure IV.6 rassemble les résultats de différentes sources à 1000°C (1 atm et 64 atm) et à 1200°C (1 atm).

Dans tous les cas, la solubilité de l' azote augmente avec la teneur en manganèse. Pour une teneur en manganèse donnée, la solubilité de l' azote varie en sens inverse de la température.

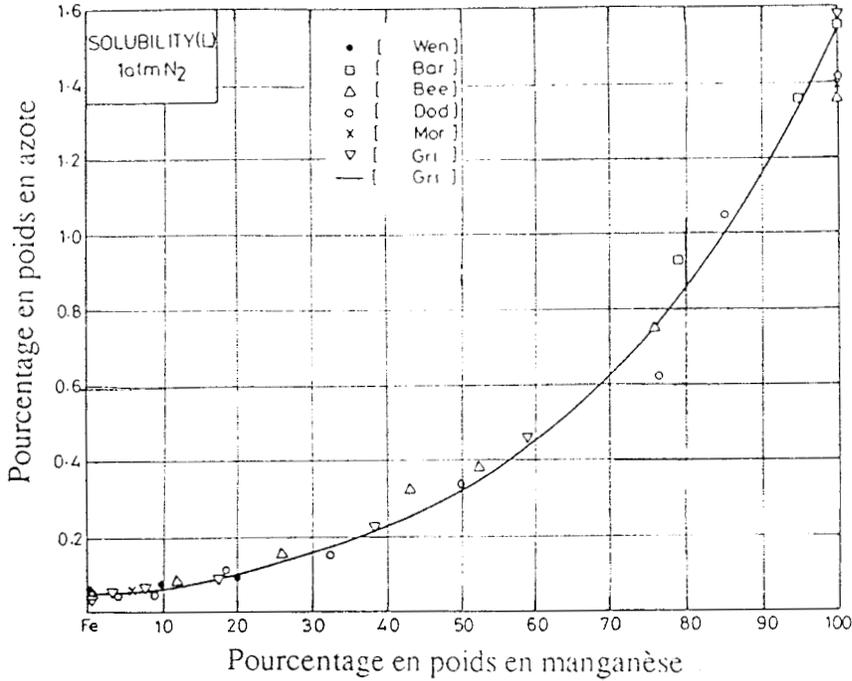


Figure IV.5

*Solubilité de l'azote dans les phases liquides Fe-Mn à 1550°C [25].*

Le Mn diminue le coefficient d'activité de l'azote dans l'austénite et augmente donc sa solubilité. Le coefficient d'activité donné par [18] est applicable pour des alliages avec des teneurs en manganèse inférieures à 10 % en poids

$$e_N^{\text{Mn}} = -0,041 \text{ à } 1050^\circ\text{C}; -0,037 \text{ à } 1150^\circ\text{C}; -0,34 \text{ à } 1250^\circ\text{C}$$

H.J. Grahke et al [21] ont exprimé le coefficient en fonction de la température:

$$\epsilon_N^{\text{Mn}} = (\partial \ln \gamma_N / \partial X_{\text{Mn}}) = -21\,000 / T + 8,2 \pm 0,5$$

applicable entre 900°C et 1100°C, où T est en K et  $\gamma_N$  est dérivé par rapport à la fraction molaire X.

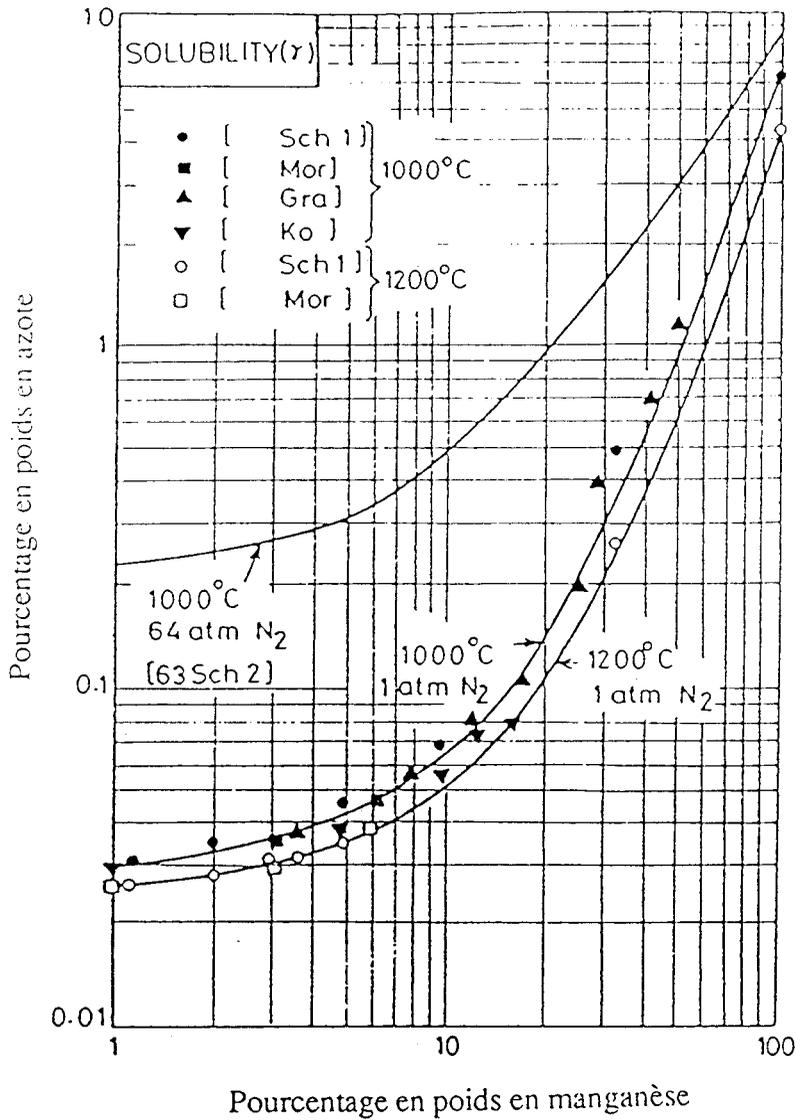


Figure IV.6

*Solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Mn à 1000°C et 1200°C [25].*

#### IV.2.6. Solubilité de l'azote dans la ferrite Fe-Mn

Dans la ferrite, le Mn crée à son voisinage des sites octaédriques convenables aux atomes d'azote [23]. L'interaction est très forte, avec une diminution notable de l'activité et une augmentation importante de la solubilité à une pression d'azote donnée [24].

Le coefficient d'interaction du premier ordre est:

$$e_{N}^{Mn} = -0,22 \text{ à } 450^{\circ}\text{C}; -0,35 \text{ à } 500^{\circ}\text{C}; -0,203 \text{ de } 500 \text{ à } 550^{\circ}\text{C}$$

## IV.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### IV.3.1. Attrition du mélange Fe+Mn

L'évolution de la poudre lors de l'attrition a été suivie par microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer. La diffraction des rayons X ne nous fournit que très peu d'informations sur la nature des produits de l'attrition. Effectivement, dans toutes les expériences avec les systèmes Fe-Mn-N ou Fe-Mn, nous n'observons sur nos diffractogrammes qu'un seul pic très large dû à la présence des phases amorphes ou à la taille réduite des particules. La microscopie électronique à balayage et la spectrométrie Mössbauer deviennent ainsi les méthodes privilégiées de cette étude.

Comme nous le montre l'image de microscope à balayage (voir figure IV.7.A), la poudre initiale est constituée de particules pratiquement sphériques de fer  $\alpha$  d'un diamètre moyen de 3 à 5  $\mu\text{m}$  et de particules anguleuses de manganèse d'une taille variant de 20 à 40  $\mu\text{m}$ .

Le premier stade de l'attrition (4 heures) est caractérisé par le concassage des particules de manganèse et le soudage entre particules de fer et de manganèse, qui entraîne la formation de particules mixtes Fe-Mn (voir figure IV.7.B). La taille et la forme de ces particules sont très variées.

Entre 4 et 8 heures de broyage, nous observons une augmentation de la taille des particules (voir figure IV.8.A) due à un soudage étendu, qui constitue à ce stade le phénomène prédominant de l'attrition.

Finalement, après un total de 24 heures d'attrition, les processus de soudage et de concassage s'équilibrent. Ceci se traduit par l'obtention d'un état stationnaire de la poudre avec des particules d'un diamètre de 10 à 30  $\mu\text{m}$  (voir figure IV.8.B).

La figure IV.9 présente les résultats de la microanalyse relatifs à une poudre broyée pendant 4 heures. Ces résultats correspondent aux analyses effectuées, respectivement, sur des particules volumineuses (A) et des particules fines (B). Nous constatons que, dès les premières 4 heures d'attrition, une homogénéisation remarquable de la poudre est obtenue, même à l'échelle du micron (analyse effectuée sur un volume de 1  $\mu\text{m}^3$ ).

A



B

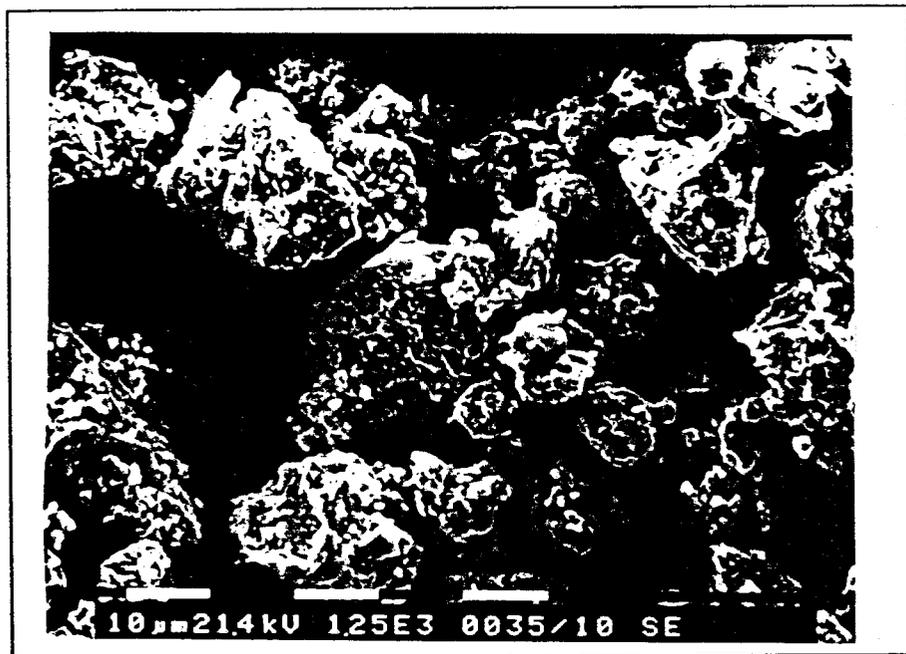


Figure IV.7

*Images de MEB, en électrons secondaires, du mélange de poudres Fe+Mn avant broyage (A) et après 4 heures de broyage (B). La poudre initiale est composée de particules sphériques de fer d' un diamètre de 3  $\mu\text{m}$  et de particules de manganèse, d' une forme moins régulière, ayant un diamètre de 20 à 40  $\mu\text{m}$ . Après 4 heures de broyage nous observons la formation de particules mixtes Fe-Mn.*

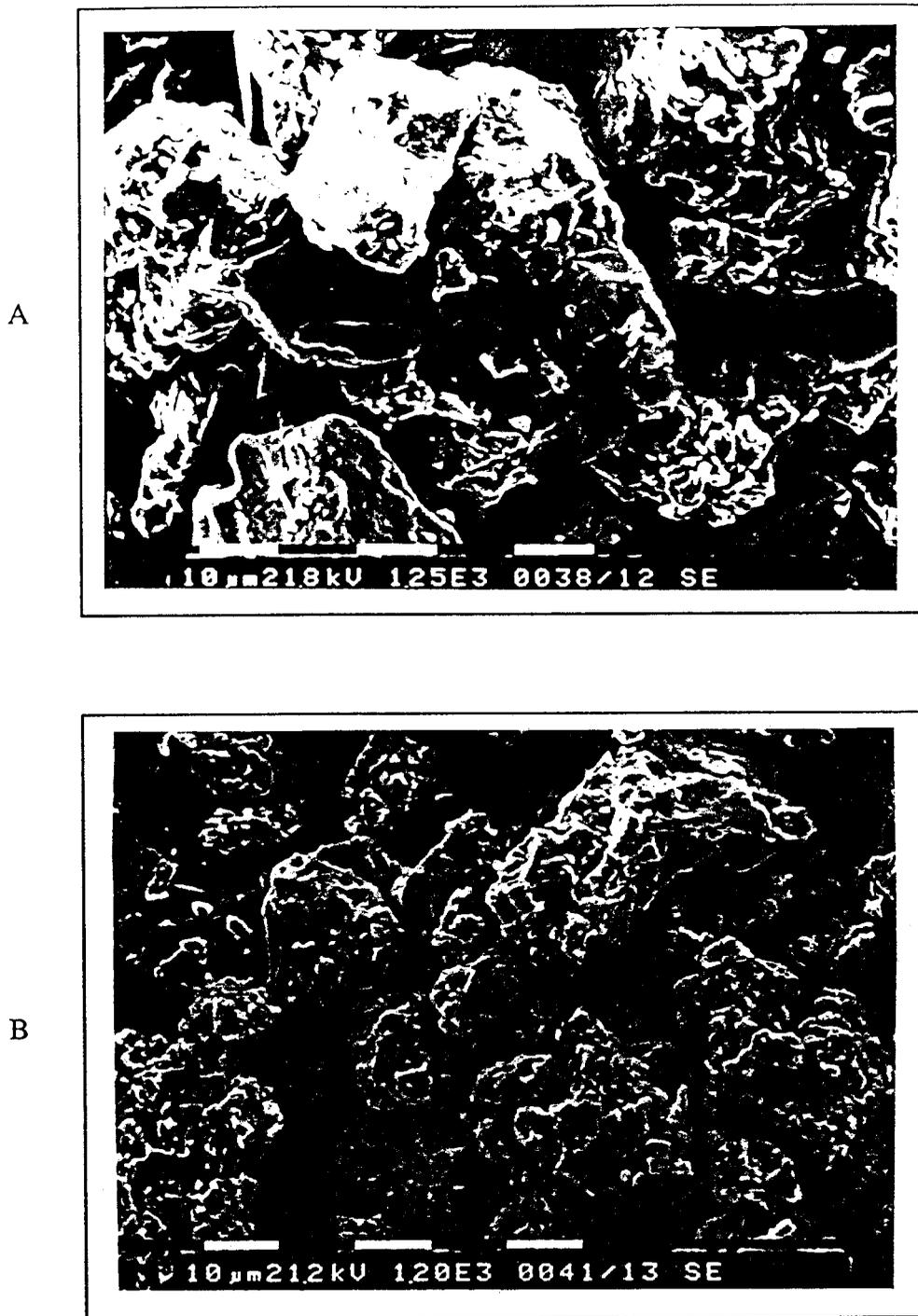


Figure IV.8

*Images de MEB, en électrons secondaires, du mélange Fe+Mn après 8 heures d'attrition (A) et après 24 heures d'attrition (B). Formation de grosses particules due à un soudage étendu entre 4 et 8 heures d'attrition (A) et obtention de l'état stationnaire après 24 heures d'attrition (B).*

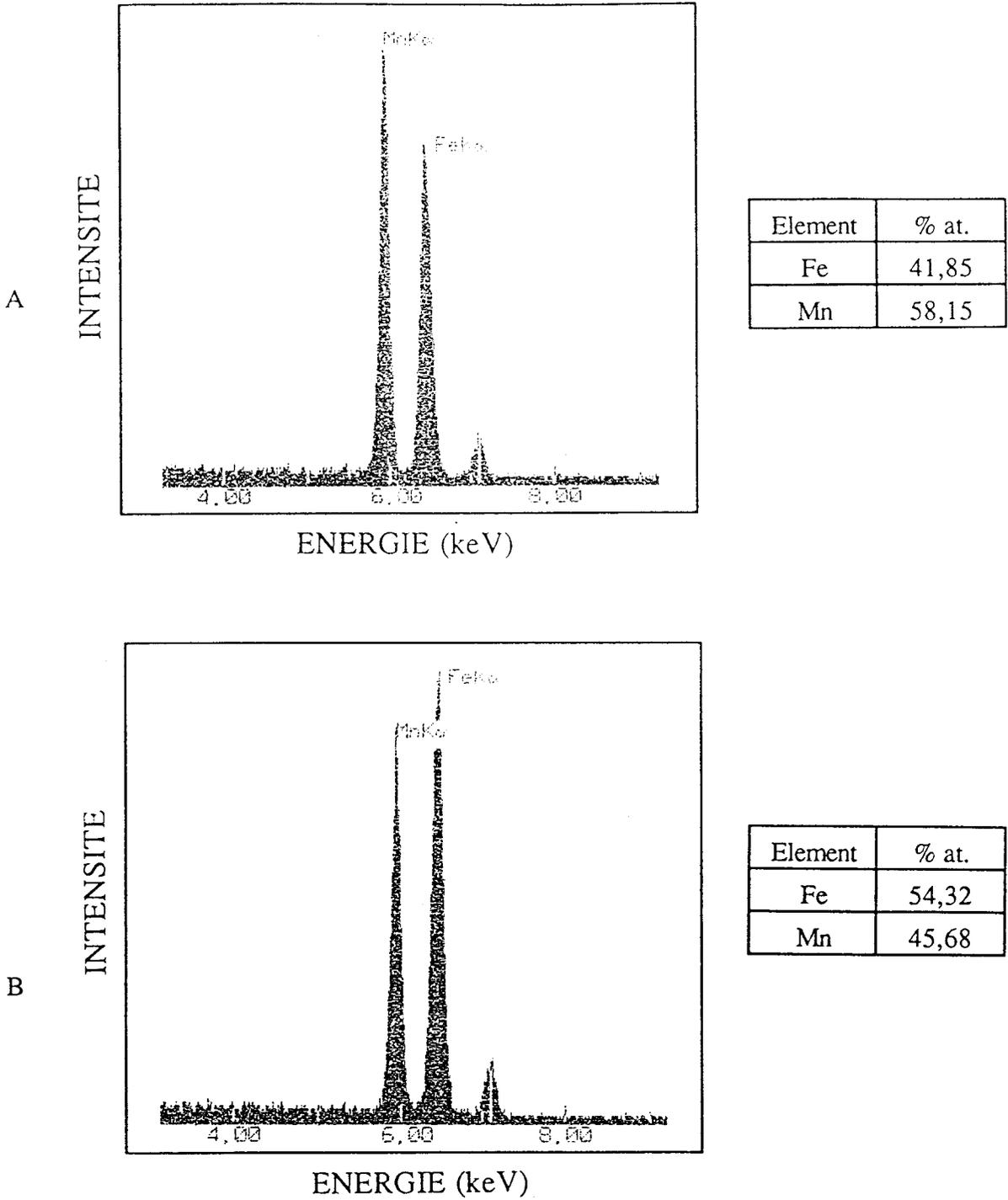


Figure IV.9

*Spectres d'énergie et composition typique pour des particules volumineuses (A) et des particules fines (B) d'une poudre Fe+Mn broyée pendant 4 heures.*

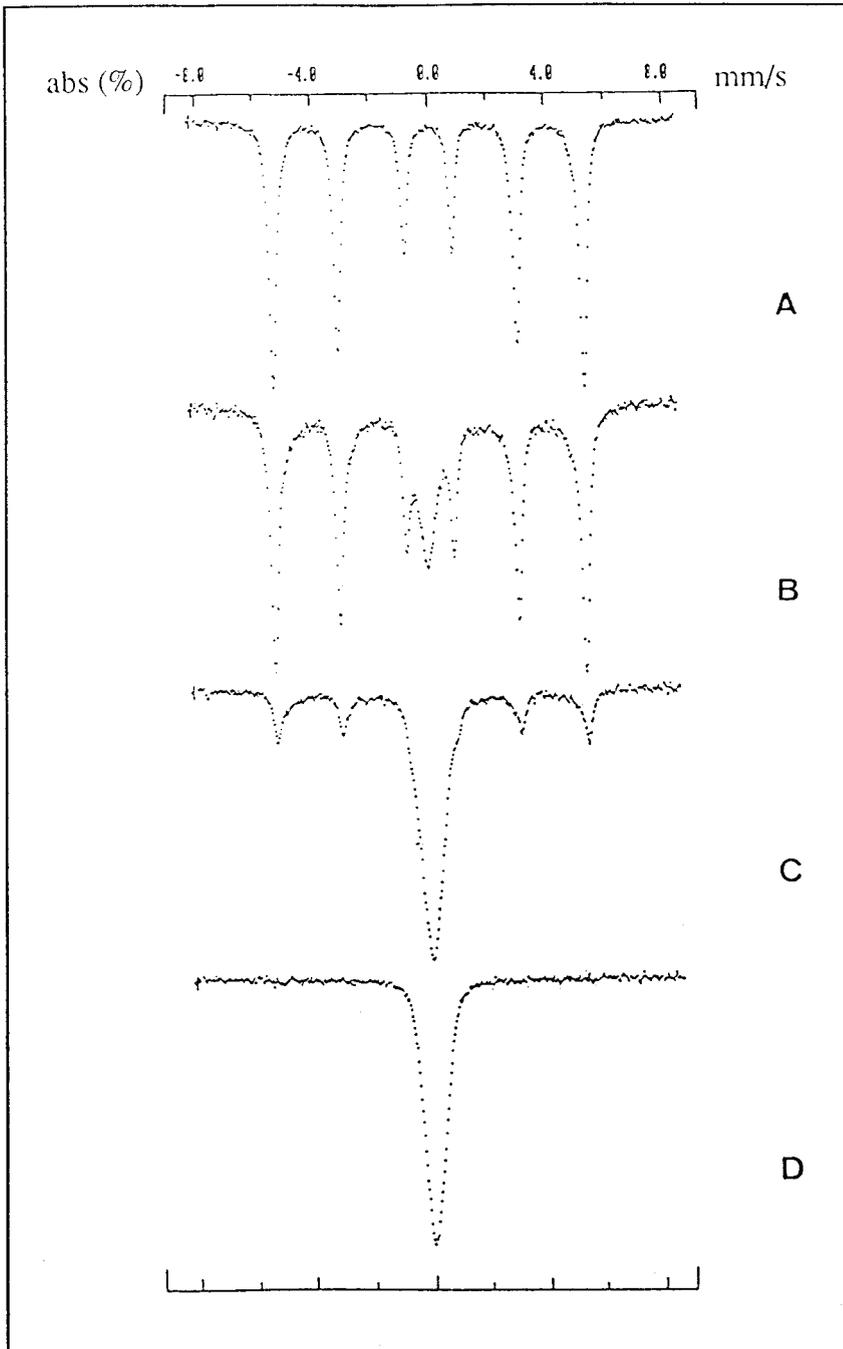


Figure IV.10

*Spectres Mössbauer du mélange de poudres Fe+Mn à l'état initial (A), après 4 heures d'attrition (B), après 8 heures d'attrition (C) et après 24 heures d'attrition (D).*

Les spectres Mössbauer obtenus après 4, 8 et 24 heures d'attrition (voir figure IV.10) prouvent clairement que l'environnement ferromagnétique, caractéristique des atomes de fer dans la ferrite initiale, a été complètement remplacé par un environnement paramagnétique.

Bien que la ligne de base du spectre soit légèrement déplacée, révélant une distribution d'environnements (atomes de fer ayant  $i$  atomes de manganèse premiers voisins), les pics sont plutôt étroits montrant que le remplacement d'un environnement de type  $\alpha$  par un environnement paramagnétique de type  $\gamma$  est plutôt discontinu. Cela prouve que l'attrition favorise l'établissement d'un nouvel environnement bien défini et non une distribution aléatoire d'atomes, suite à des collisions aléatoires entre les grains.

La stabilité de l'environnement discret, mise en évidence par la spectrométrie Mössbauer, correspond à des minima bien définis de la fonction de l'enthalpie libre  $G$ , dans un système de coordonnées comprenant la composition, la température, la pression et le cumul du nombre de collisions lors du broyage, mesuré par  $\bar{v}t$ , où  $t$  est la durée de l'expérience et  $\bar{v}$  la fréquence moyenne de collision.

Dans le cas présent, l'apparition d'un environnement paramagnétique est compatible avec le diagramme binaire Fe-Mn qui prévoit une structure austénitique  $\gamma$  pour l'alliage équiatomique fer-manganèse. Cet accord avec le diagramme de phases habituel n'est pas absolument nécessaire puisque l'attrition modifie les niveaux d'énergie des différentes phases.

#### IV.3.2. Attrition du mélange $\gamma'$ Fe<sub>4</sub>N+Mn

Le mélange  $\gamma'$  FeN<sub>0,25</sub>+Mn a été soumis à l'attrition pendant 24 heures. Afin de suivre l'évolution de la poudre lors du broyage, de petites quantités de poudre ont été prélevées, après 2, 4, 8, 24 et 30 heures d'attrition et analysées par spectrométrie Mössbauer et microscopie électronique à balayage. Selon le diagramme d'équilibre Fe-Mn-N, au dessous de 500°C, l'état stable d'un mélange ( $\gamma'$  FeN<sub>0,25</sub>+4 Mn) serait un système polyphasé  $\alpha$  Fe +  $\gamma$  + Mn<sub>4</sub>N.

Par microscopie électronique à balayage, on peut nettement identifier, dans le mélange initial, les deux constituants de départ  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N et Mn (voir figure IV.11.A). Après deux heures de «Mechanical Alloying», la taille des particules s'est réduite considérablement, dûe au concassage intense lors du premier stade de l'attrition (voir

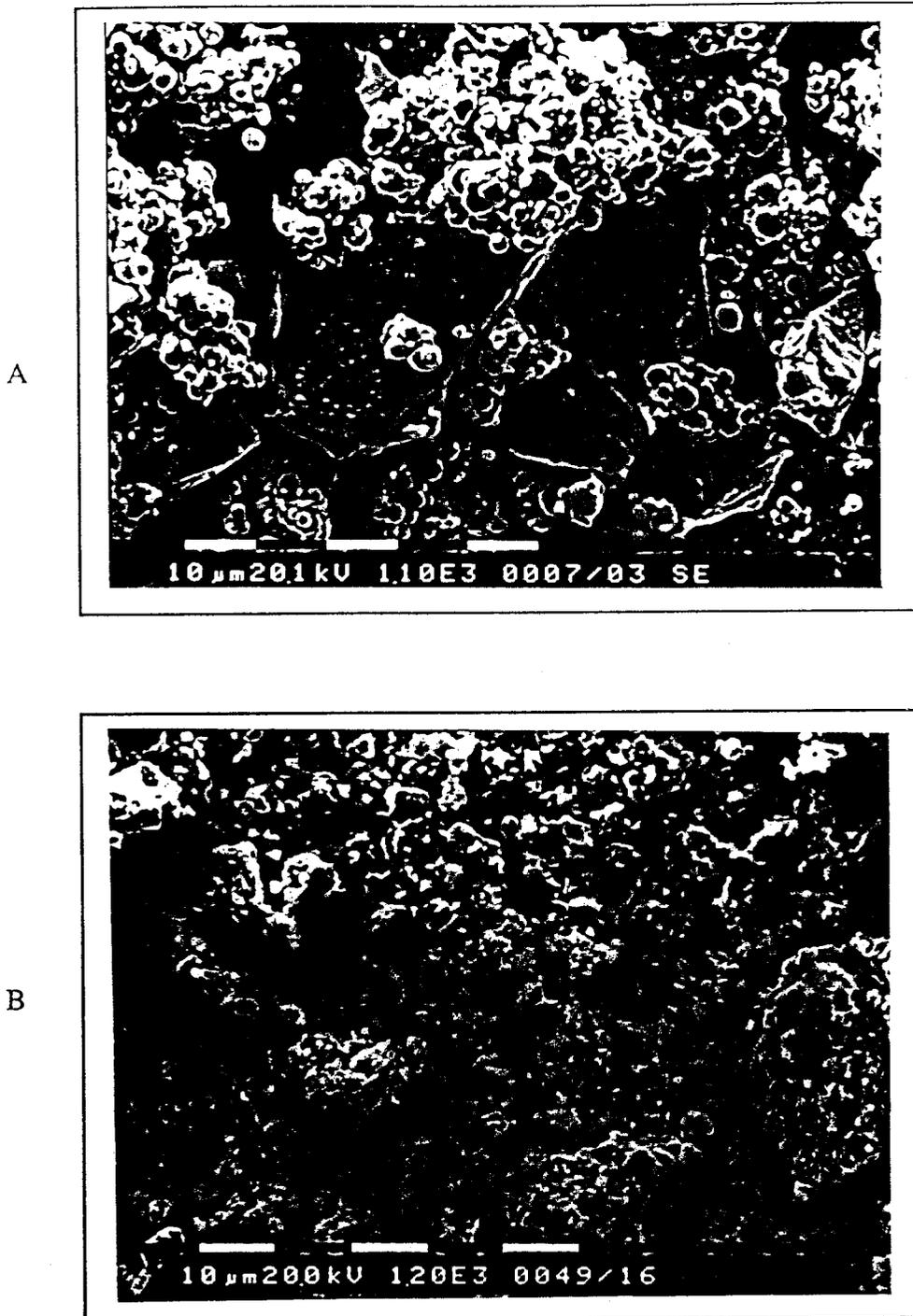


Figure IV.11

*Images de microscopie électronique à balayage, en électrons secondaires, d'un mélange  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N + 4 Mn avant broyage (A) et après 2 heures de broyage (B). Diminution de la taille des particules, dûe au concassage qui constitue dans ce premier stade le phénomène prédominant de l'attrition.*

A



B



Figure IV.12

*Images de MEB, en électrons secondaires, présentant le mélange  $\gamma' \text{Fe}_4\text{N} + 4 \text{Mn}$  après un broyage mécanique de 8 heures (A) et de 24 heures (B). Entre 2 et 8 heures d'attrition, nous observons la formation de gros blocs de particules, qui disparaissent progressivement après 24 heures de processus.*

figure IV.11.B). Un broyage prolongé (4 et 8 heures) favorise le soudage des particules et donne naissance à de grosses particules d'environ 50  $\mu\text{m}$  de diamètre, entourées d'amas de particules plus fines (voir figure IV.12.A).

Après 24 et 30 heures d'attrition, la poudre obtient son état stationnaire. Elle est constituée de particules d' une taille très variée, allant de quelques nanomètres à 20  $\mu\text{m}$  (voir figure IV.12.B).

Les résultats de la microanalyse montrent qu'après 2 heures de broyage, les particules relativement grosses contiennent environ 65% atomique de manganèse et 35% atomique de fer. Pour les particules relativement fines, nous obtenons la composition inverse. Après 4 heures de broyage, la composition des particules est très homogène et nous obtenons pratiquement un rapport Fe/Mn de l' ordre de 50/50.

Le spectre Mössbauer de cette poudre montre un seul environnement du fer. Cet environnement final correspond à une phase paramagnétique qui peut être liée à l'austénite  $\gamma$ . Aucune valeur hyperfine de type  $\alpha$  Fe n'a été observée après 30 heures de broyage, bien que la phase ferromagnétique initiale aie été transformée auparavant en des phases de type  $\epsilon$ ,  $\alpha$  et  $\alpha'$ ( voir figure IV.13). Cette expérience montre que le produit de l'attrition peut être assez différent des phases d'équilibre et par conséquent que les différentes fonctions d'enthalpie libre G sont modifiées par les collisions mécaniques, qui font varier les composantes élastique, plastique et chimique de G, comme le nombre de défauts dans le réseau.

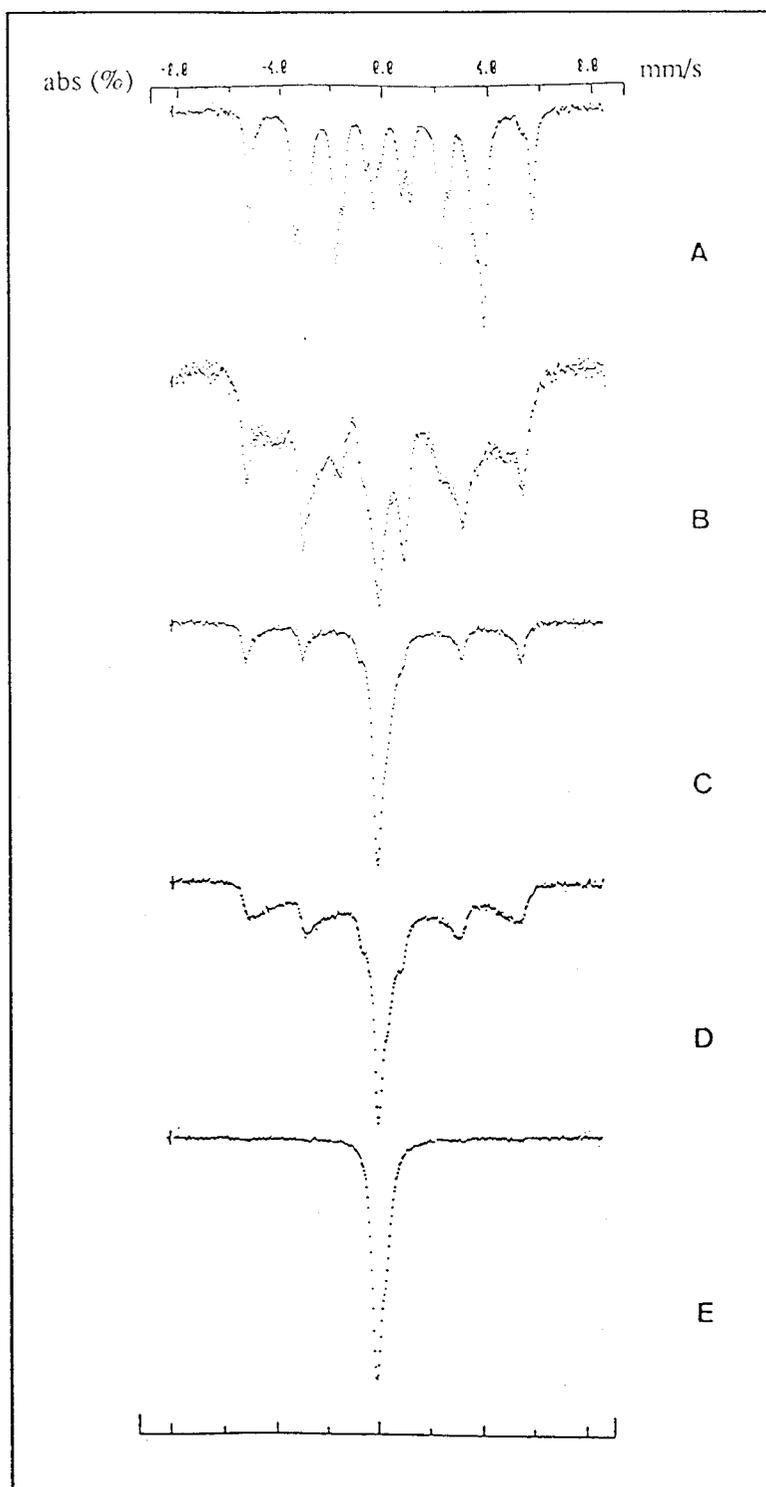
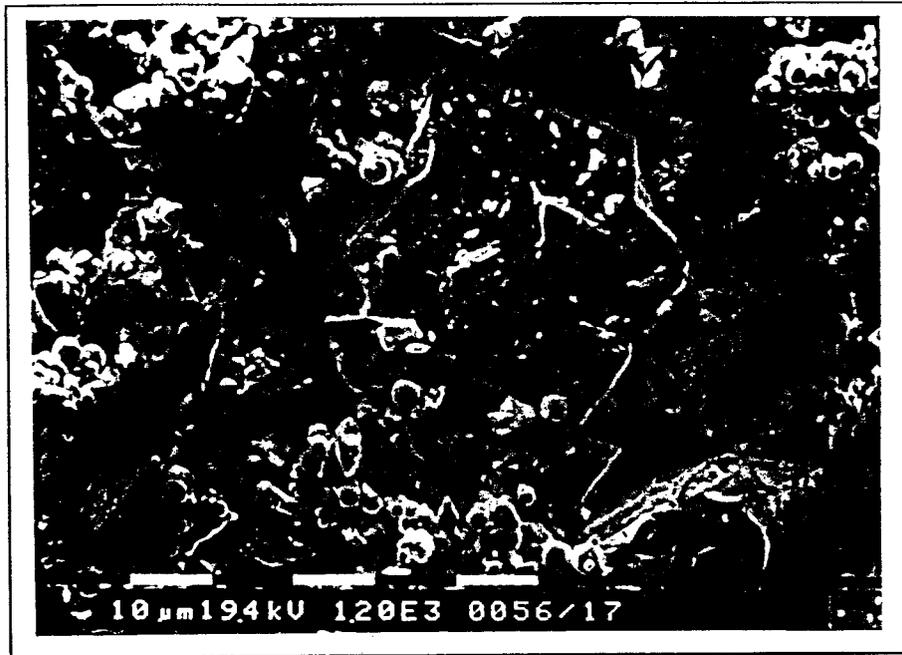


Figure IV.13

*Spectres Mössbauer, à température ambiante, du mélange  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N+4 Mn à l'état initial (A) et après 4 heures (B), 8 heures (C), 24 heures (D) et 30 heures (E) de broyage.*

A



B



Figure IV.14

*Images de MEB, en électrons secondaires, du mélange de poudres  $\zeta$   $Fe_2N$  + 2 Mn avant broyage (A) et après 4 heures de broyage (B), présentant la diminution de la taille des particules lors du premier stade de la mécanosynthèse.*

A



B

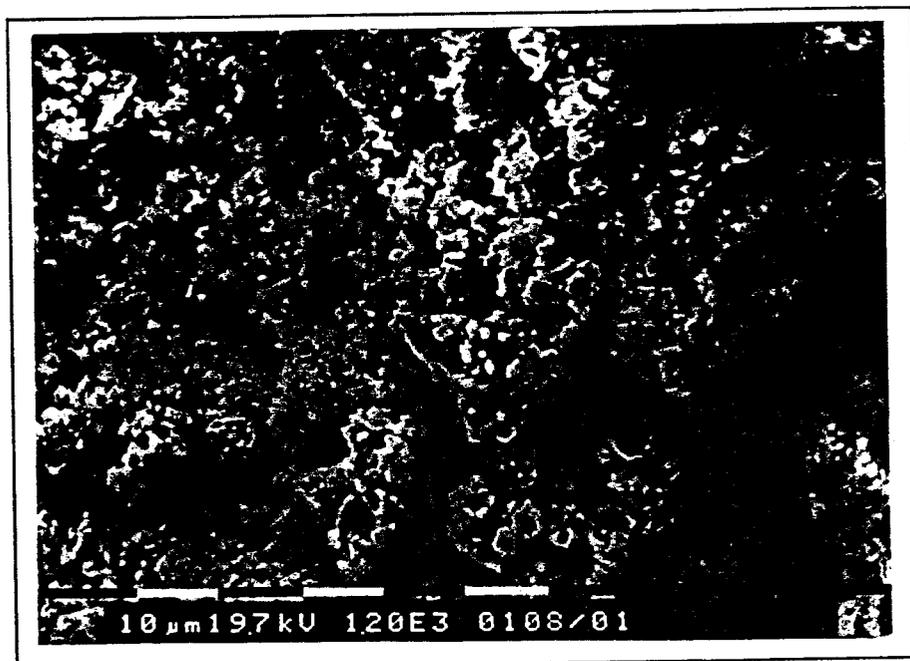


Figure IV.15

*Images de MEB, en électrons secondaires, du mélange de poudres  $\zeta \text{Fe}_2\text{N} + 2 \text{Mn}$  après 12 heures (A) et 24 heures d'attrition (B). Nous distinguons un deuxième stade dans le processus d'attrition, entre 4 et 12 heures d'attrition: la formation de grosses particules d'un «diamètre» moyen de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$  (A). Après un stade de concassage, entre 12 et 24 heures de broyage, la poudre atteint l'état stationnaire (B).*

Par spectrométrie Mössbauer, quatre différents types d'environnement ont été mis en évidence :

- environnement de  $\zeta$  Fe<sub>2</sub>N,  $E_{\zeta}$
- environnements magnétiques reliés à une phase de type  $\alpha$  ou  $\alpha'$ ,  $E_{\alpha\alpha'}$
- environnements paramagnétiques similaires à ceux présents dans les phases austénitiques  $\gamma$  (FeN<sub>x</sub>, Fe-Mn, Fe-Ni-Cr),  $E_{\gamma}$
- environnements magnétiques caractéristiques du fer ayant  $i$  atomes d'azote premiers voisins avec  $0 \leq i \leq 2$ ,  $E_{\epsilon\gamma}$

Le produit final est dans ce cas, de nouveau, différent du produit de l'état d'équilibre prévu par le diagramme de phases:  $\alpha$  Fe avec des nitrures de manganèse ( $\gamma'$  Mn<sub>4</sub>N,  $\epsilon$  Mn<sub>2</sub>N,  $\eta$  Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>).

L'évolution des spectres Mössbauer pour le mélange  $\zeta$  Fe<sub>2</sub>N + 2 Mn, après différents temps d'attrition, est représentée à la figure IV.16.

Un traitement de vieillissement du produit final, 160 heures à 190°C, confirme que celui-ci est relié à des nitrures de type pérovskite  $\gamma'$  et hexagonal  $\epsilon$ , qui présentent des environnements de fer caractérisés par 1 ou 2 atomes d'azote premiers voisins. Afin de suivre l'évolution du système lors de l'attrition, les abondances de  $E_{\zeta}$ ,  $E_{\alpha\alpha'}$ ,  $E_{\gamma}$  et  $E_{\epsilon\gamma}$  ont été tracées en fonction du temps (voir figure IV.17).

L'apparition de l'environnement  $E_{\alpha\alpha'}$  est liée à un appauvrissement en azote de l'environnement du fer dans le nitrure initial, qui se transforme en  $\gamma'$ ,  $\epsilon$  et  $\alpha$  ou  $\alpha'$ . Ce premier stade correspond à un transfert de l'azote depuis le nitrure de fer vers le manganèse, en accord avec la plus grande affinité du manganèse pour l'azote. La croissance de l'environnement  $E_{\gamma}$  résulte de la diffusion de l'azote vers le manganèse et de celle du manganèse vers  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\gamma'$  et  $\epsilon$  [26].

Bien que seuls les environnements  $E_{\gamma}$  soient observés après 16 heures d'attrition, une structure de type  $\gamma$  n'est pas celle du produit final ; cela est une conséquence de la cinétique, résultant de la différence des diffusivités entre Mn et N, plutôt qu'un minimum d'énergie intermédiaire. La phase  $\gamma$  est stabilisée par une teneur en azote  $x \leq 0,1$  dans le système FeMnN<sub>x</sub> et par la mise en alliage du manganèse. Lorsque la distribution des atomes de Mn et de N devient plus homogène, c'est à dire lorsque le nombre des premiers voisins substitutionnels Mn et interstitiels N augmente, l'environnement du fer est magnétique en accord avec le fait que  $\gamma'$  Fe<sub>4</sub>N ainsi que  $\gamma'$  Mn<sub>4</sub>N et  $\epsilon$  Fe<sub>4</sub>N sont

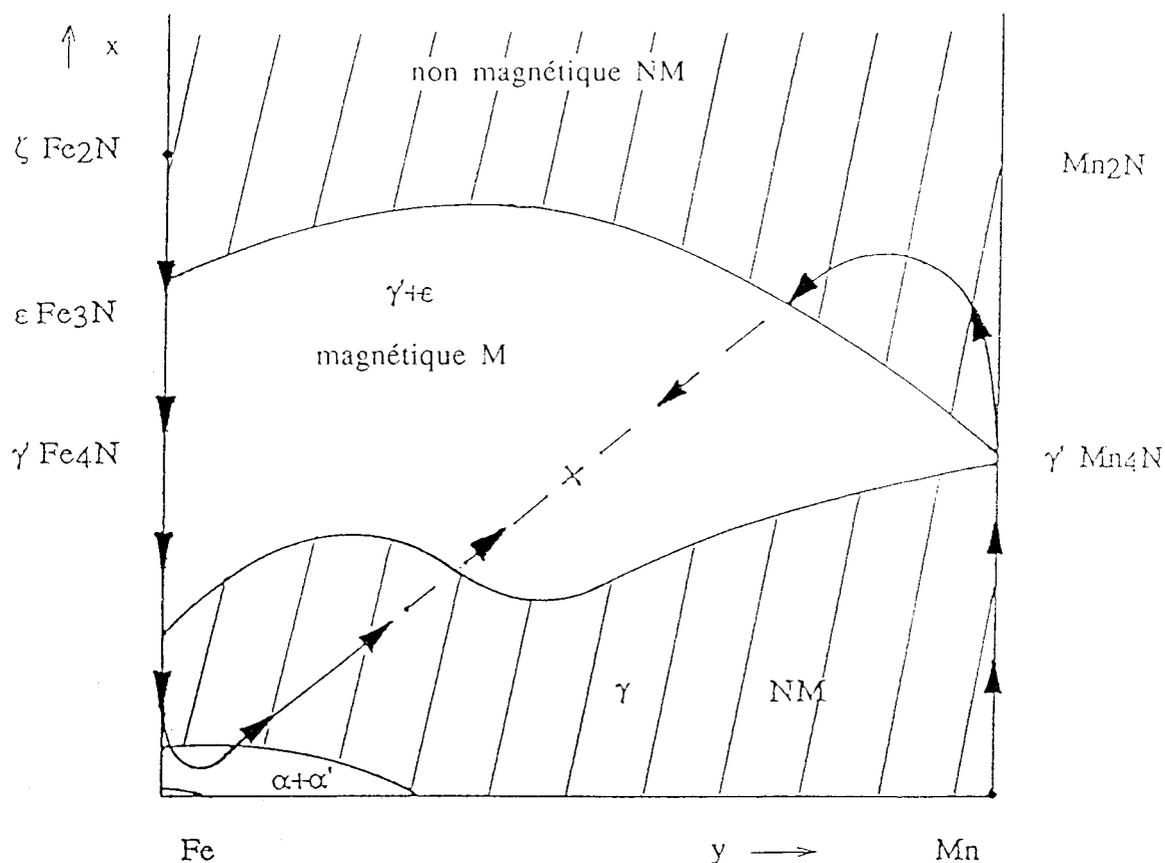


Figure IV.18

Diagramme «magnétique» proposé. Il présente l'évolution du mélange  $\zeta \text{Fe}_2\text{N} + 2 \text{Mn}$  lors de l'attrition.

#### IV.3.4. Attrition du mélange $\gamma' \text{Fe}_4\text{N} + \text{Al}$

L'évolution du spectre Mössbauer d'un mélange de poudres  $\gamma' \text{Fe}_4\text{N} + \text{Al}$ , lors du broyage, est présentée à la figure IV.19. Après 1/4 d'heure de broyage, nous observons les environnements  $0^e$ ,  $I^e$  et  $II^e$ . La poussée de l'environnement  $0^e$  est nettement visible après 2 heures d'attrition. Enfin, après un broyage prolongé durant 21 heures, nous observons uniquement le spectre de la ferrite  $\alpha$ .

La composante centrale est due à un effet de superparamagnétisme, disparaissant après un revenu d'une heure à  $550^\circ\text{C}$  (dernier spectre). La diffraction X montre l'apparition de trois raies caractéristiques du nitrure  $\text{AlN}$ , rendant évident l'effet d'échange des atomes d'azote :  $\gamma' \text{Fe}_4\text{N} + \text{Al} \rightarrow \text{AlN} + \alpha \text{Fe}$ .

#### IV.4. DISCUSSION

Les résultats de cette étude relatifs à l'évolution des environnements locaux des atomes de fer nous permettent de proposer un modèle pour le processus d'attrition. La transformation  $\gamma \rightarrow \epsilon$  par attrition (étudiée au chapitre II), qui fait intervenir une transformation des phases, montre que l'enthalpie libre  $G$  varie avec le temps de broyage, c'est à dire avec le nombre total de collisions  $vt$ , où  $v$  est la fréquence moyenne de collision entre particules de la poudre et  $t$  la durée du broyage.

Lorsqu' aucune mise en alliage n'a lieu lors du broyage, la variation de  $G$  :  $\Delta G_g$  dûe au concassage des poudres résulte de deux contributions :  $\Delta G_g^d$  correspondant à la formation de défauts de réseau, défauts ponctuels, dislocations, fautes d'empilement, joints de grains, surfaces... et  $\Delta G_g^s$  dûe à des déformations et contraintes mécaniques.  $\Delta G_g$  est une fonction croissante et limitée de  $vt$  et diffère d'un élément à l'autre et d'un composé à l'autre.  $\Delta G_g$  peut être considéré comme  $\Delta G_g^u$  pour un système non allié, où des éléments sont simplement superposés. Si on considère que, lors des collisions, les atomes s'entrechoquent aléatoirement les uns aux autres, une solution solide aléatoire homogène  $R$  apparaît probablement. La valeur  $\Delta G_g^R$  correspondante devrait être comparée à  $\Delta G_g^u$  et  $\Delta G_g^R - \Delta G_g^u$  est l'enthalpie libre de mixtion par attrition [26].

La valeur résultante varie avec le temps. Les collisions étant souvent différentes d'un grain à l'autre, la mise en alliage peut se produire de manière discontinue, comme dans le cas du mélange Fe + Mn. De plus, il faudrait noter que la réaction ayant lieu en surface, elle ne suit pas le critère classique de mise en alliage entre A et B :

$$\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) / 2 < 0, \quad \text{mais au contraire}$$

$$\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AV} + \epsilon_{BV}) / 2 < 0$$

où  $\epsilon_{AV}$  et  $\epsilon_{BV}$  sont des énergies de liaison modifiées, à la proximité des lacunes.

Les dernières conditions peuvent être remplies plus facilement que les conditions classiques, expliquant pourquoi des «éléments immiscibles» peuvent être mis en alliage par attrition (Fe-Ag). Selon la discussion précédente, la mise en alliage d'un système binaire [(1-x) A + x B] peut conduire à une solution solide aléatoire  $R$  ( $A_{(1-x)}B_x$ ), révélant une réaction de «type péritectoïde».

Pour la même composition, des minima intermédiaires  $G_g^{a_i\phi_i}$  doivent être pris en considération pour d'autres systèmes  $\sum a_i\phi_i$  où l'indice  $i$  se rapporte à des phases  $\phi_i$  et aux abondances correspondantes.

La variation de  $\Delta G_g^{a_i\phi_i}$  avec  $\bar{v}t$  doit être considérée selon la figure IV.20. Si  $\Delta G_g^{a_i\phi_i} < \Delta G_g^R$ , la phase aléatoire peut se transformer soit en une seule phase  $\phi$  suivant une transformation massive, soit en plusieurs phases suivant une transformation de type eutectoïde. En plus du critère d'énergie pour la transformation, des critères cinétiques doivent être pris en considération. Les expériences précédentes avec des éléments substitutionnels et interstitiels prouvent que la diffusion joue le rôle majeur, bien que celle-ci se fasse plus rapidement que dans les conditions habituelles en volume. Cette diffusion rapide est expliquée par la forte densité de défauts de réseau, qui permettent un transfert de masse très rapide à basse température.

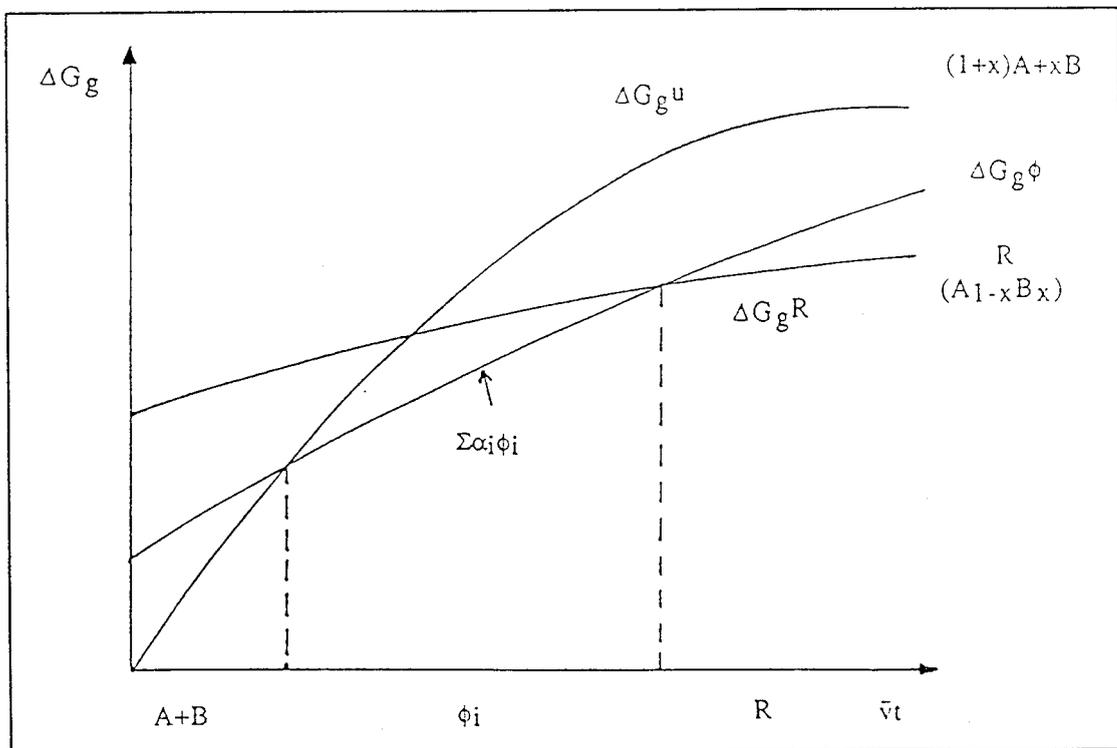


Figure IV.20

*L'enthalpie libre  $\Delta G_g$ , due au broyage des poudres, pour le mélange  $(1-x)A+xB$ , la solution solide aléatoire  $R$  et les phases  $\phi_i$  en fonction du nombre de collision  $\bar{v}t$ .*

Un autre point qui devrait être probablement pris en compte concerne la modification des niveaux de l'énergie atomique lors de la collision favorisant la mise en ordre à courte distance observée par spectrométrie Mössbauer. Cette ordre à courte distance en petites particules nous amène à considérer deux types de collisions : cohérente et incohérente. Lorsqu'une compatibilité géométrique ainsi que chimique est obtenue, un soudage mécanique se produit ; lorsque, par contre, une incompatibilité se produit, la collision est «non soudée» (figure IV.21).

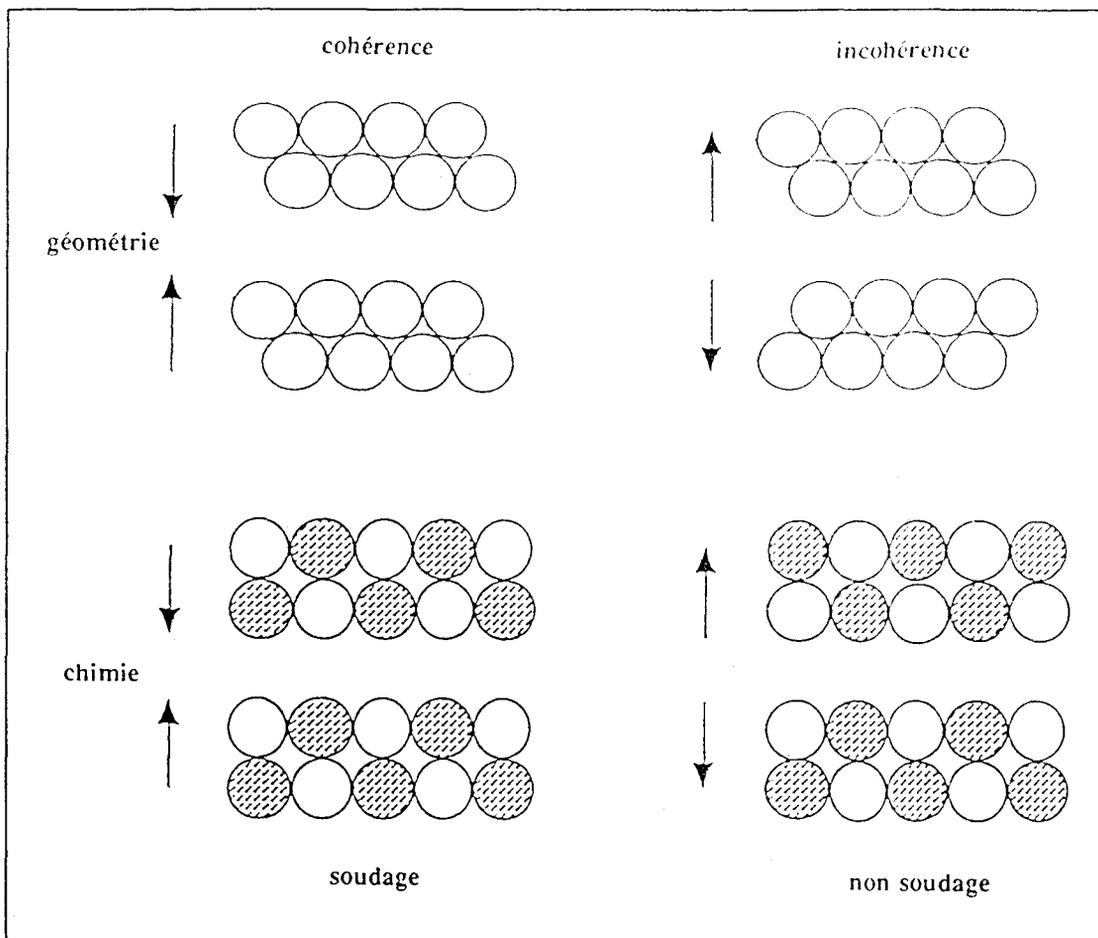


Figure IV.21

*Les collisions entre particules présentant une cohérence géométrique ou (et) chimique entraîne un «soudage mécanique». Au contraire, la collision de particules incohérentes n'aboutit pas au soudage.*

## IV.5. CONCLUSION

Les résultats de l'étude de l'attrition dans un système Fe-M-N, où M est un élément plus nitrurigène que le fer, nous permettent de mieux comprendre les mécanismes impliqués par ce procédé.

Dans le système Fe-Mn-N, contrairement à ce qui a été observé dans le système Fe-Ni-N, nous n'obtenons pas la substitution du fer au manganèse. Le caractère plus nitrurigène du manganèse par rapport au fer, entraîne un transfert d'azote, depuis les nitrures de fer vers le manganèse. Ce transfert a été mis en évidence par spectrométrie Mössbauer dans le cas de l'attrition du mélange  $\zeta$  Fe<sub>2</sub>N+2 Mn.

Par microscopie électronique à balayage, nous avons pu observer trois étapes successives lors du processus: une étape initiale, relative à un concassage intense lors des premières heures du processus, suivie d'une étape de soudage et enfin une étape finale pour laquelle concassage et soudage s'équilibrent produisant un état stationnaire de la poudre.

Les résultats de la microanalyse nous ont permis de constater que dès les premières heures du processus (typiquement après 4 heures de broyage), le mélange des constituants de départ est très intime et la composition individuelle des particules de la poudre converge vers la composition moyenne du mélange initial.

Dans le système Fe-Mn-N, nous avons constaté que le produit de la mécanosynthèse peut être différent des phases prévues par le diagramme d'équilibre, en raison de la modification de différentes composantes de l'enthalpie libre G par les collisions mécaniques. Cette constatation nous a amené à proposer un modèle du processus d'attrition, qui utilise la notion de l'enthalpie libre  $\Delta G_g$  due au broyage mécanique des poudres.

**IV.6. BIBLIOGRAPHIE**

- [1] R. RAWLINGS and P.G. HATHERLEY  
Met. Sci.,9, 97-103 (1975)
- [2] A .BURDESE, D. FIRRAO, P. ROLANDO and M. ROSSO  
Chim. Ind., 66 (7-8), 456-460 (1984)
- [3] O. KUBASCHEWSKI  
Iron-Binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin,61-63 (1982)
- [4] A .BURDESE, D. FIRRAO, and M. ROSSO  
Metall. Sci. Technol., 2(2), 43-47 (1984)
- [5] R.D. GARWOOD  
Met. Sci., 16, 587-590 (1982)
- [6] R. JUZA, K. DENEKE, and H. PUFF  
Z. Electrochem., 63(5), 551-557 (1959)
- [7] T. SAITO  
Sci. Rep. Res. Inst.,Tôhoku Univ. A. 1(4), 419-424 (1949)
- [8] H. WENTRUP and O. REIF  
Arch. Eisenhüttenwes., 20(11-12), 359-362 (1949)
- [9] S. MAEKAWA and Y. NAKAGAWA  
J. Iron Steel Inst. Jpn., 45(3), 255-257 (1959)
- [10] R.D. PEHLKE and J.F. ELLIOTT  
Trans. Met. Soc. AIME, 218, 1088-1101 (1960)
- [11] I.B. BARATASHVILI, V.P. FEDOTOV, A.M. SAMARIN and V.M.  
BEREZHLANI  
Doct. Acad. Nauk. SSSR, 140, 423-425 (1961)

- [12] S.Z. BEER  
Trans. Met. Soc. AIME, 221, 2-8 (1961)
- [13] R.A. DODD and N.A. GOKCEN  
Trans. Met. Soc. AIME, 221, 233-236 (1961)
- [14] H. SCHENCK, M.G. FROHBERG, and H. HEINEMANN  
Arch. Eisenhüttenwes., 33(9), 593-600 (1962)
- [15] G.M. GRIGORENKO, Yu.M. POMARIN, V.I. LAKOMSKII, and A.V. SHEREVERA  
Izv. Akad.Nauk. SSSR, Met., (6) 11-15 (1974)
- [16] H. WADA and R.D. PEHLKE  
Metell. Trans. B, 8, 675-682 (1977)
- [17] F. ISHII, S. BANYA, and T. FUWA  
J. Iron Steel Inst. Jpn., 68(10), 1551-1559 (1982)
- [18] T. MORI, K. SHINMYO, E. ICHISE, and A. MOROOKA  
Mem. Fac. Eng., Kyoto Univ., 25(2), 164-174 (1963)
- [19] H. SCHENCK, M.G. FROHBERG, and F. REINDERS  
Sahl Eisen, 83(2), 93-99 (1963)
- [20] H. SCHENCK, M.G. FROHBERG, and W. KRANZ  
Arch. Eisenhüttenwes., 34(11), 825-830 (1963)
- [21] H.J. GRAHKE, S.K. IYER, and S.R. SRINIVASAN  
Z. Metallkd., 66(5), 286-292 (1975)
- [22] C. KO and R.B. Mc LELLAN  
Acta Metall., 31(11), 1821-1827 (1983)
- [23] J. GOUZOU, J. WENGRIA, and L. HABRAKEN  
Met. Rep. CRM (Brussels), (33), 65-71 (1972)

- [24] J.F. ENRIETTO  
Trans. Met. Soc. AIME, 224, 43-48 (1962)
- [25] V. RAGHAVAN  
Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys  
Indian Institute of Metals, 1987
- [26] J. FOCT and A. MASTORAKIS  
Proc. "Sintering 91", Vancouver-Canada,  
Edit. A.C.D. CHAKLADER and J.A. LUND  
Trans. Tech. Publication, 581-588 (1992)

# CONCLUSION

## CONCLUSION

L' étude effectuée sur la mise en alliage mécanique de nitrures et de solutions solides à l'azote nous a permis, d' une part d' élaborer de nouveaux alliages et aciers à forte teneur en azote, et d'autre part de mieux comprendre les mécanismes impliqués par la mécanosynthèse.

Dans un premier temps, nous avons mis en évidence la transformation, par broyage, de la phase  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$  en une phase hexagonale  $\epsilon$ , qui a été attribuée à la formation de fautes d' empilement liées au déplacement des dislocations sous l'action des chocs mécaniques. La réversibilité de cette transformation, après un traitement de vieillissement, a prouvé que, lors de l'attrition, il n'y a pas perte d'azote vers l' atmosphère gazeuse .

Lors de l'attrition du mélange de poudres  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N} + \alpha$  Fe, un processus de réorganisation a donné naissance à une nouvelle phase qui a été appelée  $\delta'$ . La structure de cette phase est en voie de détermination, mais elle semble être liée à une ferrite sursaturée, fortement désordonnée.

Par attrition du mélange  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N} + 316\text{L}$ , un nouvel acier à forte teneur en azote a été préparé. Sa formation est précédée de la destruction successive de l'ordre local et cristallin. Un traitement thermique à basse température entraîne probablement la formation de particules de nitrures dispersées et par conséquent cet acier pourrait être un candidat pour un nouvel acier à dispersion de nitrure.

Dans le système Fe-Ni-N, par broyage des nitrures de fer  $\text{FeN}_x$  avec le nickel, nous avons obtenu les nitrures mixtes substitués au nickel, correspondant aux phases d'équilibre pour ce système. La forte sursaturation en azote, observée dans les austénites  $\gamma$  Fe-Ni montre que, par mécanosynthèse, on pourrait augmenter sensiblement la teneur en azote de ces alliages.

L' étude de l'attrition dans le système Fe-Mn-N nous a permis d'éclaircir les mécanismes mis en jeu par l'attrition. Nous avons mis en évidence les différentes étapes du processus, impliquant les phénomènes de fracture et de soudage, conduisant à l'état stationnaire (état final de la poudre). Nous avons aussi constaté que le mélange intime des

constituants de départ a lieu lors du premier stade du processus (typiquement après 4 heures) d'attrition.

L'obtention, par attrition de phases différentes de celles prévues par le diagramme d'équilibre, a été attribuée à la modification de la fonction de l'enthalpie libre du système, par les chocs mécaniques.

A partir de cette remarque et en tenant compte de tous les résultats de cette étude, nous avons proposé un modèle du mécanisme d'attrition. Dans ce modèle, nous introduisons la notion de la variation de l'enthalpie libre du système due au broyage. Le produit final de l'attrition pourrait être prévu en considérant des critères d'énergie, de cinétique et de collisions cohérentes entre particules.

# ANNEXES

ANNEXE A

TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

Dans cette annexe nous présentons brièvement les poudres de départ utilisées dans ce travail, le dispositif expérimental nécessaire pour leur broyage ainsi que les méthodes d'observation permettant de suivre leur évolution lors de la mise en alliage par voie mécanique.

### A.1. LES PRODUITS DE BASE

Les produits de base, utilisés pour toutes les expériences effectuées dans la présente étude, sont sous la forme de poudres. Les poudres de fer, nickel et manganèse sont des produits du commerce. Les deux premières sont constituées de particules pratiquement sphériques d'un diamètre moyen de 3  $\mu\text{m}$ ; celle du manganèse présente des particules d'une forme moins régulière et une taille allant de 20 à 40  $\mu\text{m}$ .

La poudre de l'acier inoxydable 316L est composée de particules d'un diamètre moyen de 100 $\mu\text{m}$ . Sa composition est présentée au tableau A.1.

Tableau A.1  
*Composition de l'acier inoxydable 316L*

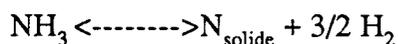
Elément	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
% poids	66,9	0,027	16,7	11,7	2,6	1,46	0,53

Les nitrures  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\epsilon$   $\text{Fe}_3\text{N}$  et  $\zeta$   $\text{Fe}_2\text{N}$ , utilisés également comme produits de départ, ont été préparés par nitruration gazeuse d'une poudre de fer. La nitruration a été effectuée dans un four horizontal du Laboratoire de Métallurgie Physique. L'installation permettant ce traitement est schématisée à la figure A.1: deux bouteilles, l'une d'ammoniac et l'autre d'hydrogène, fournissent le mélange gazeux nécessaire pour la nitruration. Ce mélange pénètre dans le tube en silice, situé dans le four horizontal, fermé à ses deux extrémités. Un débit régulier assure une composition constante du mélange.

Dans le mélange gazeux  $\text{NH}_3 / \text{H}_2$ , le potentiel chimique de l'azote est suffisant pour équilibrer la valeur élevée qu'il a dans la phase solide. Le potentiel nitrurant est défini par :

$$r = (P_{\text{NH}_3}) / (P_{\text{H}_2})^{3/2}$$

La nature et la composition de la phase solide obtenue dépendent de la température, du temps de nitruration et de  $r$ .



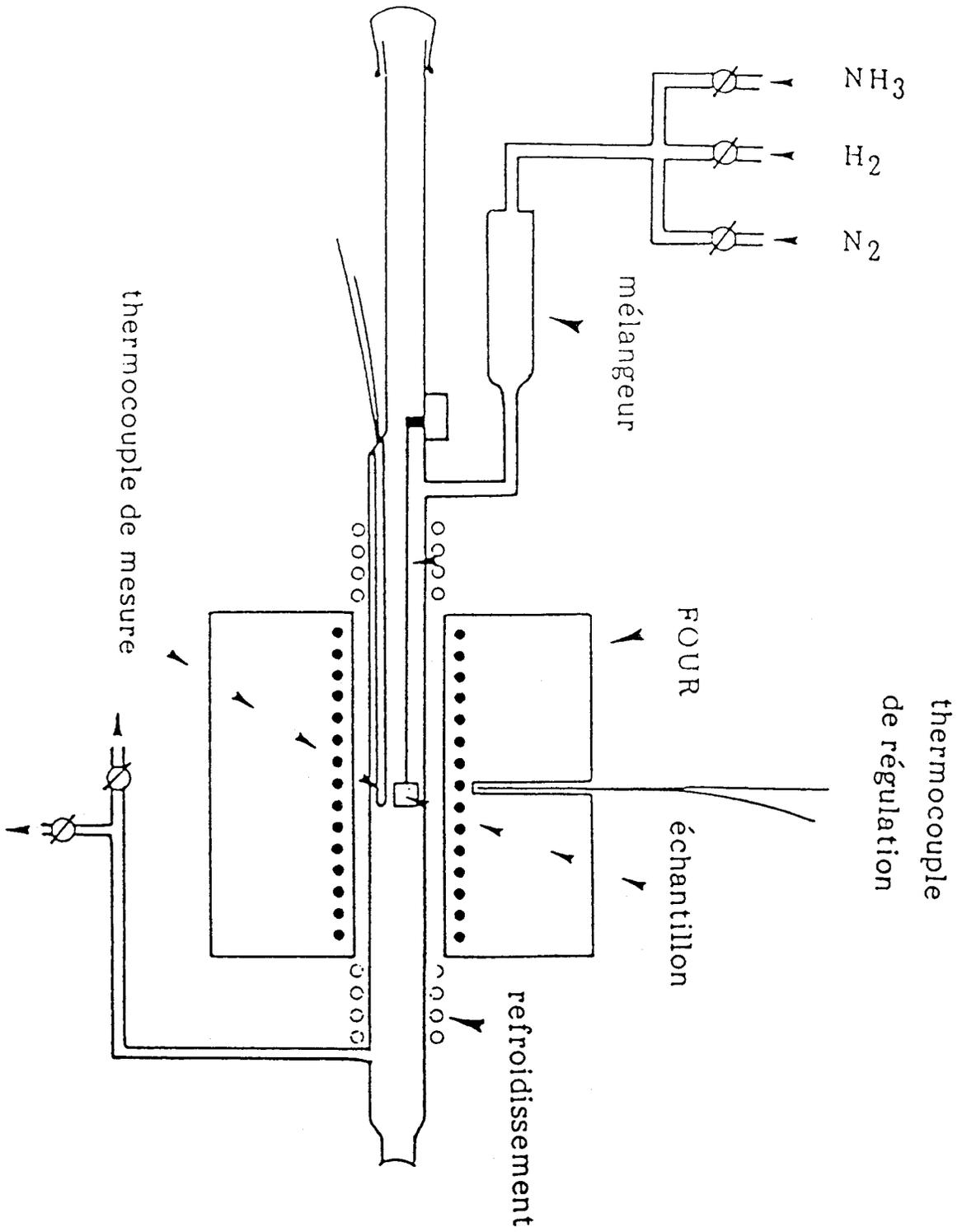


Figure A.1  
*Installation horizontale de nitruration.*

Il faut donc contrôler les pressions de  $\text{NH}_3$  et  $\text{H}_2$  pour obtenir le composé désiré (voir figure A.2).

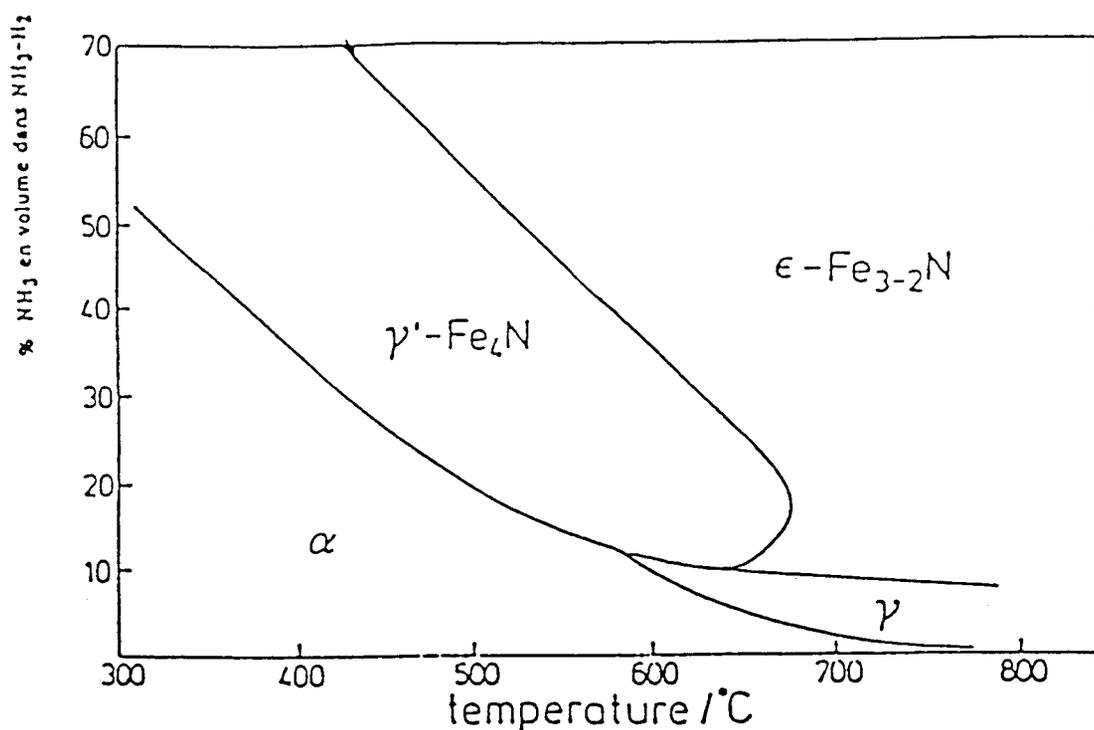


Figure A.2  
Diagramme de Lehrer

Le tableau A.2 présente les conditions de nitruration utilisées pour l'élaboration des nitrures  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\epsilon$   $\text{Fe}_3\text{N}$  et  $\zeta$   $\text{Fe}_2\text{N}$ .

Tableau A.2  
Conditions de nitruration pour les nitrures  $\gamma'$   $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\epsilon$   $\text{Fe}_3\text{N}$  et  $\zeta$   $\text{Fe}_2\text{N}$

Nitrure préparé	Rapport volumique ( $\text{H}_2 / \text{NH}_3$ )	Température (°C)	Temps de nitruration (h)
$\gamma'$ $\text{Fe}_4\text{N}$	3,3	570	5
$\epsilon$ $\text{Fe}_3\text{N}$	0	530	7
$\zeta$ $\text{Fe}_2\text{N}$	0	450	5

## A.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LE BROYAGE

Le broyeur utilisé pour la mécanosynthèse est un broyeur à billes (BALL MIXING) du type «SPEX 8000». Le broyage s'effectue par son mouvement à grande vitesse dans trois directions orthogonales. Le mortier cylindrique en acier dur a 6,3 cm de hauteur et 4 cm de diamètre intérieur. Il contient deux billes, en même matériau, de diamètre voisin de 1 cm. La quantité des mélanges initiaux de poudres est toujours la même (2 gr) et compte tenu du poids des deux billes (14 gr) le rapport de poids billes/poudre est de 7.

## A.3. METHODES D' OBSERVATION

L' évolution des mélanges de poudres est suivie par trois méthodes:

a. Diffraction des rayons X pour l' identification des phases cristallines avant, en cours et après broyage. Nous utilisons un diffractomètre D500 Siemens équipé d' un tube de cobalt. Les structures cristallographiques des principaux nitrures sont rappelées dans le chapitre II.

b. Microscopie électronique à balayage pour suivre l' évolution de la morphologie des poudres lors du broyage, en particulier la forme et la taille des particules constituant la poudre. Nous utilisons un microscope Philips 525 M, équipé d' une microanalyse EDAX.

c. Spectrométrie Mössbauer pour suivre l' évolution des environnements des atomes de fer. Cette méthode fournit donc une information locale sur le type et l'abondance des premiers voisins de substitution ou d' insertion (azote) des atomes de fer. Des rappels rapides sur le principe et les paramètres accessibles en spectrométrie Mössbauer sont présentés dans l' annexe C.

ANNEXE B

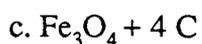
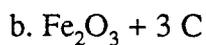
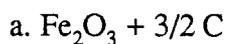
REDUCTION DES OXYDES

PAR ATTRITION

## B.1. INTRODUCTION

Dans cette annexe, nous présentons très brièvement les résultats de la partie de la thèse, consacrée à l'étude de l'attrition dans le système Fe-O-C. En particulier, on a étudié la réduction des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par le carbone.

Les expériences ont été effectuées sur trois mélanges initiaux, correspondant aux stoechiométries suivantes :



Les produits de départ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et C) étaient sous forme de poudres et l'appareillage était celui qui a été utilisé pour l'attrition des nitrures.

Les produits de l'attrition ont été caractérisés par spectrométrie Mössbauer et diffraction des rayons X.

## B.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les figures B.1 et B.2 nous permettent de suivre par diffraction X et spectrométrie Mössbauer l'évolution du mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{ C}$  lors de l'attrition. Ces méthodes d'observation mettent en évidence la transformation de l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Après seulement 2 heures de processus, nous constatons une forte diminution de la taille des particules de la poudre, comme l'indique l'élargissement des raies de diffraction et la composante superparamagnétique du spectre Mössbauer. Cette taille des particules, qui varie très peu avec le broyage prolongé, évaluée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est de 20 à 40 nm.

La phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apparaît après 2 heures d'attrition, comme le montre la raie (400) du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Au cours de l'attrition, la transformation  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  se poursuit et après 20 heures de processus la raie (110) de  $\alpha \text{ Fe}$  apparaît.

Après 60 heures de «Mechanical Alloying», la poudre est composée de la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et d'une petite quantité de  $\alpha \text{ Fe}$ . Le spectre Mössbauer du produit final est effectivement constitué de deux sextuplés caractéristiques du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et d'un sextuplé correspondant au  $\alpha \text{ fer}$ .

Dans le cas du mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C}$ , contrairement à ce qui a été observé avec le mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{ C}$ , la transformation  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  n'a pas eu lieu.

La diffraction des rayons X et la spectrométrie Mössbauer (figures B.3 et B.4 respectivement) mettent en évidence la diminution de la taille des particules et la formation, à partir de 10 heures de processus, de la phase  $\alpha \text{ Fe}$ . Après 64 heures d'attrition la poudre finale est composée du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et du  $\alpha \text{ Fe}$ .

Les mêmes résultats ont été observés dans le cas du mélange  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{ C}$ . La diffraction des rayons X (voir figure B.5) et la spectrométrie Mössbauer (voir figure B.6) montrent une faible réduction du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en  $\alpha \text{ Fe}$ .

Effectivement, nous constatons que même après 144 heures d'attrition, seulement une petite quantité de  $\alpha$  fer apparaît, la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  étant toujours la phase principale de la poudre.

La spectrométrie Mössbauer, une méthode très sensible à l'environnement local des atomes de fer met en évidence l'apparition de la phase ferromagnétique  $\alpha$  Fe après 48 heures d'attrition, alors que la diffraction des rayons X ne nous l'indique qu'après 144 heures de processus.

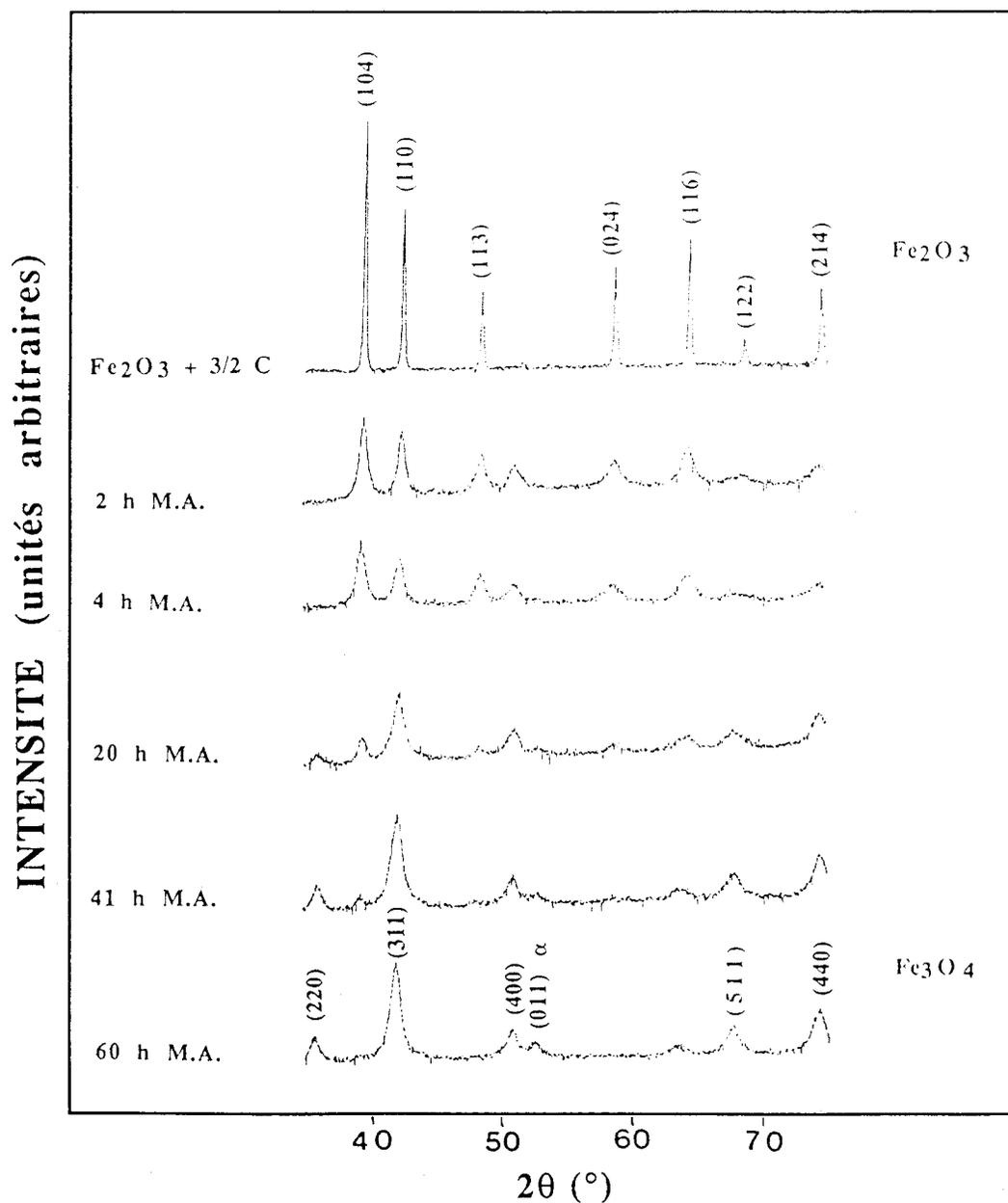


Figure B.1

Evolution du diffractogramme du mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{C}$  lors de l'attrition. Nous observons après 60 heures d'attrition la transformation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\alpha$  Fe.

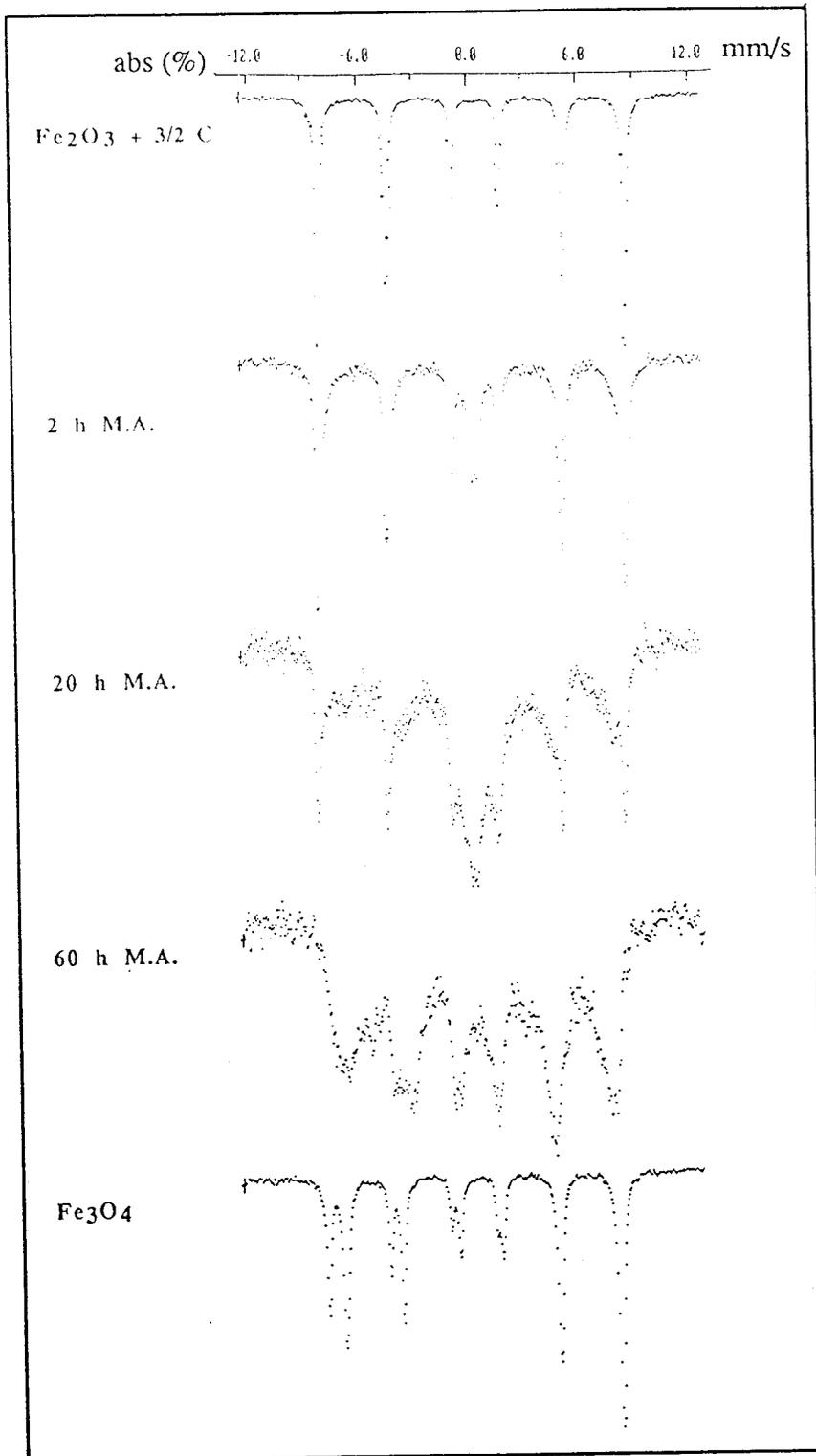


Figure B.2

*Spectres Mössbauer du mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{ C}$  pour différents temps de broyage. La comparaison du spectre obtenu après 60 heures d'attrition avec le spectre caractéristique de la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  met en évidence la réduction de la phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .*

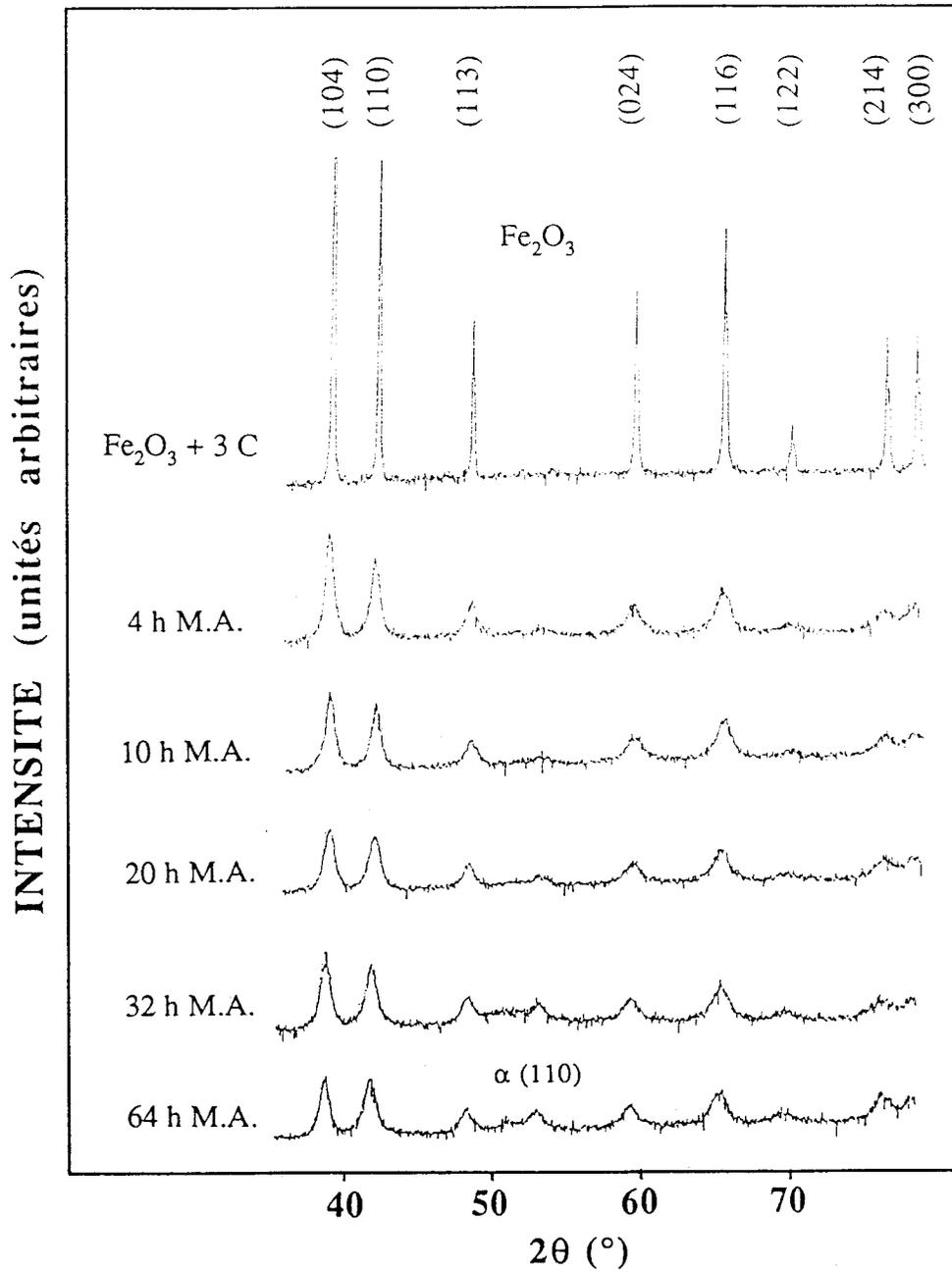


Figure B.3

*Diffractogrammes présentant l'évolution du mélange de poudres  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C}$  lors de l'attrition. Nous constatons que même après 64 heures d'attrition la transformation de la phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  n'a pas lieu.*

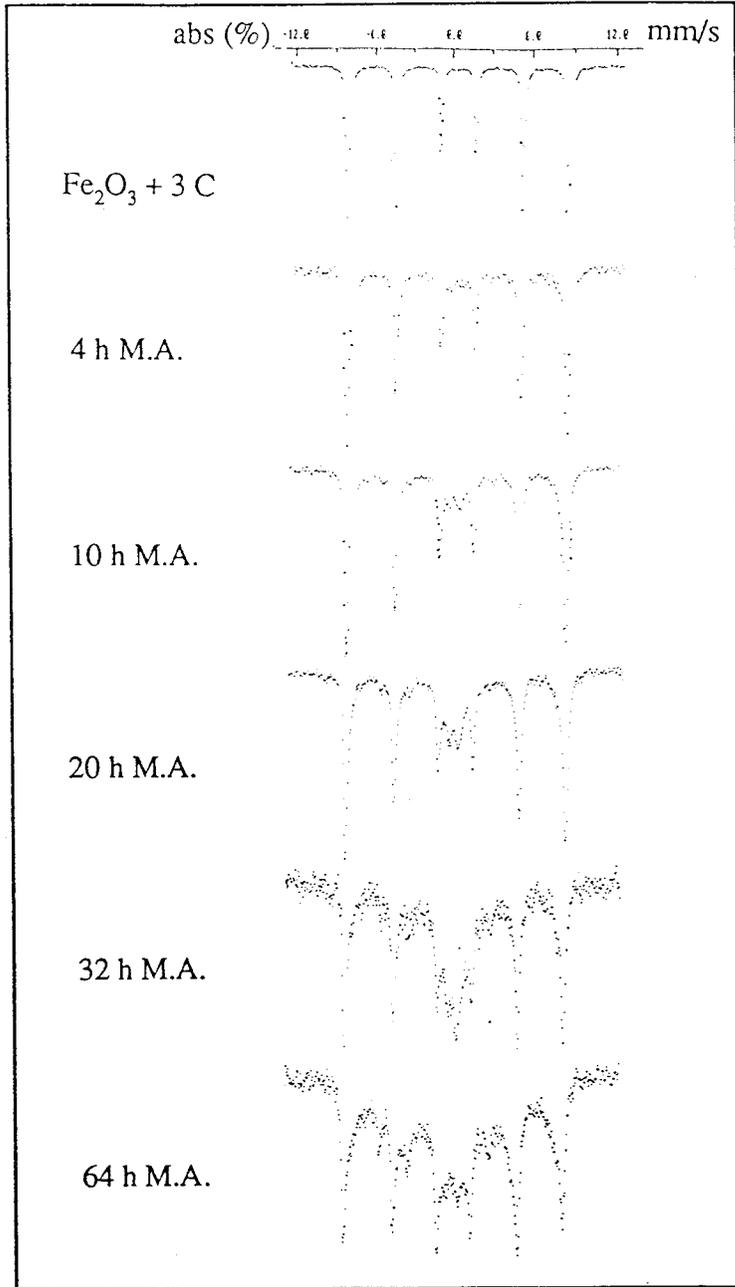


Figure B.4

*Evolution du spectre Mössbauer du mélange  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{C}$  lors de l'attrition.*

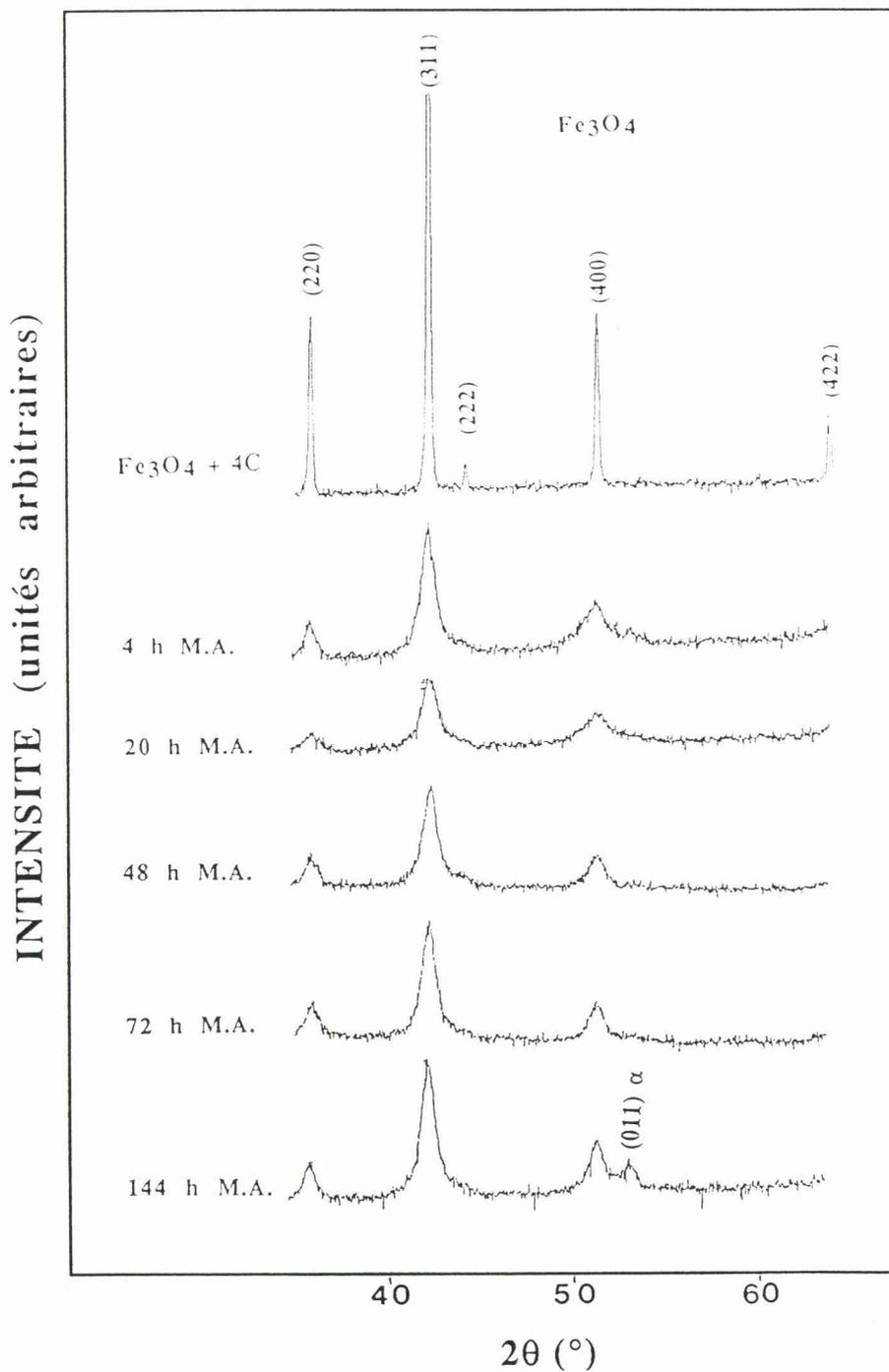


Figure B.5

*Diffractogrammes du mélange de poudres  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C}$  pour différents temps de broyage. Par diffraction des rayons X, nous constatons l'apparition de la phase  $\text{Fe } \alpha$  après 144 heures d'attrition.*

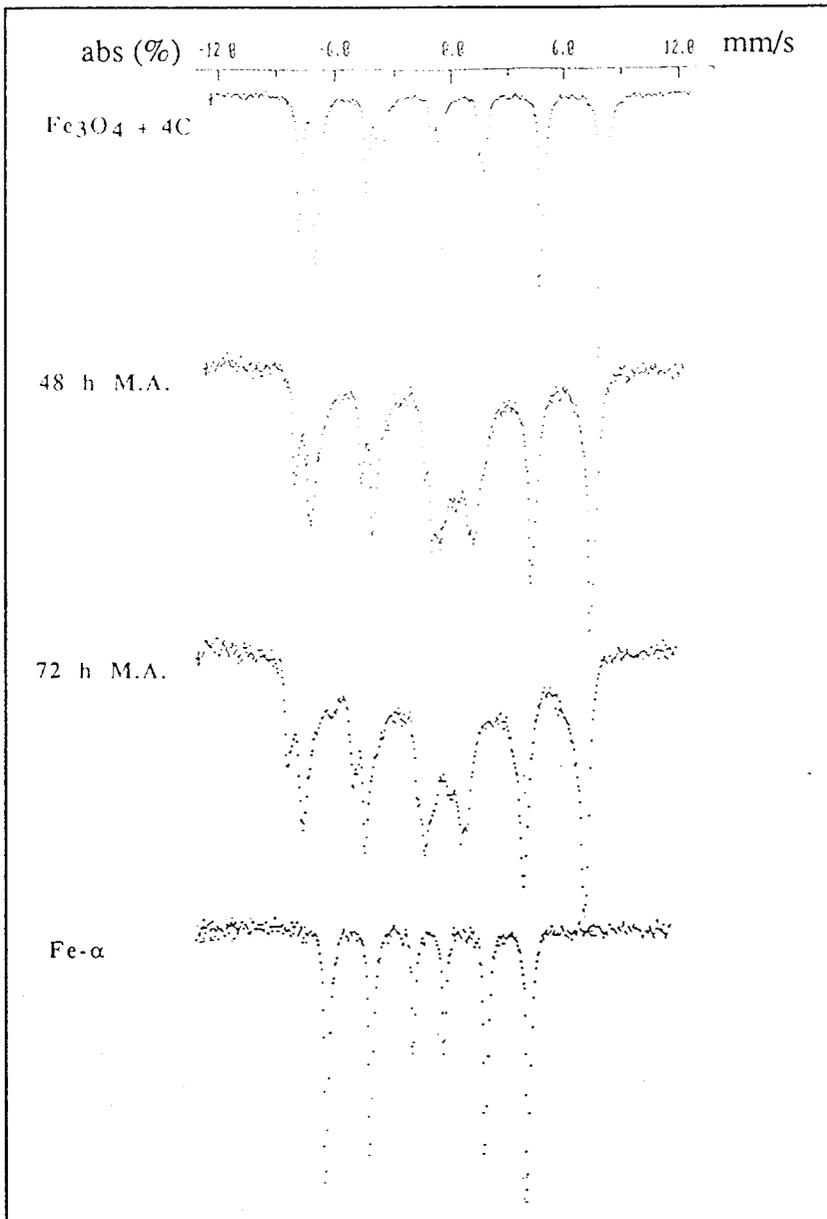


Figure B.6

*Evolution du spectre Mössbauer du mélange de poudres  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{C}$  lors de l'attrition. Nous observons l'apparition de l'environnement caractéristique de la phase  $\text{Fe } \alpha$ , après 72 heures d'attrition.*

ANNEXE C

SPECTROMETRIE

MOSSBAUER

## C.1. INTRODUCTION

Nous ne faisons ici que de brefs rappels sur le principe et les paramètres accessibles en spectrométrie Mössbauer; pour avoir des renseignements plus détaillés il suffit de lire les articles références.

Un rayon  $\gamma$  émis par une source radioactive de  $^{57}\text{Co}$  dans une matrice de Rhodium n'est absorbé de façon résonnante par un système identique à un état fondamental que s'il n'y a pas recul du noyau à l'absorption ou à l'émission.

L'énergie  $E$  d'un photon quittant le noyau est:

$$E = E_0 - E_R \quad \text{à l'émission et}$$

$$E = E_0 + E_R \quad \text{à l'absorption}$$

où  $E_0$  est l'énergie du photon initial et  $E_R$  l'énergie de recul.

La représentation de l'intensité des photons incidents en fonction de leur énergie est donnée par la figure C.1. L'absorption résonnante n'existe que s'il y a recouvrement des pics d'émission et d'absorption. Ceci est possible grâce à l'agitation thermique des atomes par chauffage d'une part et en modulant l'énergie des photons de  $\Delta E = \Delta E \cdot v/c$  ( $c$  est l'effet Doppler), où  $v$  est la vitesse de déplacement de la source et  $c$  la célérité de la lumière, d'autre part.

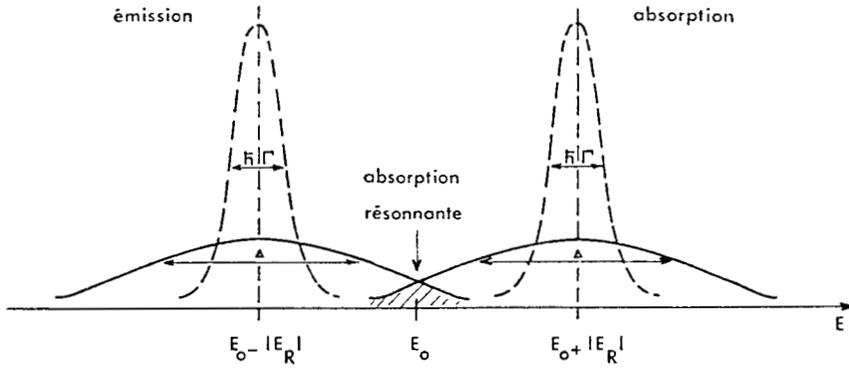


Figure C.1

*Raies d'émission et d'absorption*

----- absence de résonance

\_\_\_\_\_ recouvrement des spectres d'émission et  
d'absorption par élargissement thermique (résonance)

## C.2. L' EFFET MOSSBAUER

Dans le fer la transition entre le niveau excité de spin nucléaire  $3/2$  et le niveau fondamentale  $1/2$  s' accompagne pour une fraction  $f$  d' atomes de l' émission d' un photon  $\gamma$ , d' énergie  $E_0=14,4$  keV qui représente la différence d' énergie entre ses deux niveaux. L' origine de ce phénomène est liée au fait que dans un solide, le noyau émetteur ou absorbant est lié au réseau cristallin, ce qui entraîne une répartition sur l' ensemble du cristal de l' énergie de recul  $E_R$ , la rendant suffisamment faible pour être compensée par effet Doppler. Le solide se comporte vis à vis du photon comme un mur qui reçoit une balle.

Si l' énergie de recul est plus faible que celle nécessitée pour faire gagner un photon à l' ensemble du cristal, une fraction  $f$  des atomes effectue alors la transition nucléaire sans modifier leur état vibratoire alors que la fraction  $1-f$  se partage l' énergie de recul pour gagner un photon. Les pics d' absorption et d' émission seront donc superposés pour la fraction d' atomes  $f$ .

La fraction  $f$ , nommé «facteur Lamb Mössbauer» représente la probabilité pour qu' un atome engagé dans un solide puisse subir une transition nucléaire sans qu' il y ait recul du noyau ou dissipation d' énergie en vibrations. Il est relié au déplacement quadratique moyen  $\langle x^2 \rangle$  des atomes, au cours de leurs vibrations, dans la direction du vecteur d' onde  $k$  comme suit:

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle)$$

$\langle x^2 \rangle$  étant fonction de  $T/\Theta_D$  où  $\Theta_D$  est la température de Debye. Donc  $\Theta_D$  et  $T$  varient dans le même sens. L' étude de  $f$  peut donner de nombreux renseignements sur les propriétés dynamiques du réseau.

### C.3. INTERACTIONS HYPERFINES

Avant de décrire les interactions hyperfines il nous semble indispensable de faire quelques brefs rappels théoriques.

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

Le moment électrique quadrupolaire  $Q$ , positif ou négatif, caractérise l'écart à la sphéricité du noyau de rayon  $R_N$  ( $10^{-15}$  m);  $Q$  est proportionnel à  $\int \rho_N(\mathbf{r}) \cdot (3 \cdot Z^2 - r^2) d\tau$ ,  $Z$  axe du noyau,  $\rho_N$  densité de charge nucléaire. La répartition des charges électroniques est caractérisée par le tenseur gradient de champ électrique auquel on associe après diagonalisation le paramètre d'asymétrie  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  compris entre 0 (cas d'un gradient axial) et 1;  $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ .

La rotation des charges dans le noyau crée un moment magnétique nucléaire. La description des transitions nucléaires se fait avec les nombres  $I$  (spin) et  $m_I$  compris entre  $-I$  et  $+I$ . Le champ interne  $H$  (champ hyperfin) est le champ agissant sur le noyau et provenant des électrons propres de l'atome considéré.

#### C.3.1. Interactions de type électrique

Si on désigne par  $\rho_N(\mathbf{r})$  la densité de charge nucléaire au point défini par le rayon vecteur  $\mathbf{r}$  et par  $V(\mathbf{r})$  le potentiel extérieur créé en ce point par l'environnement du noyau, l'énergie totale d'interaction est donnée par l'expression classique:

$$E_e = \int_N \rho_N(\mathbf{r}) \cdot V(\mathbf{r}) \cdot d\tau$$

Après un développement limité du potentiel  $V(\mathbf{r})$  autour de l'origine (centre du noyau) l'énergie totale d'interaction peut s'écrire sous la forme:

$$E_e = V(0) \cdot Z \cdot e + E_1 + E_2$$

Le premier terme, égal à  $V(0) \cdot Z \cdot e$ , est l'énergie d'interaction entre un noyau ponctuel de charge  $Z \cdot e$  et le potentiel extérieur. Ce terme ne dépend pas de l'état du noyau reste constant au cours d'une transition nucléaire et n'apparaît pas dans l'énergie échangée avec le milieu extérieur. Le deuxième et le troisième terme dépendent respectivement de la taille et de la forme du noyau.

### C.3.1.1. Déplacement isomérique (effet de taille)

Le déplacement isomérique correspond à un effet de taille (le noyau n'est pas sphérique).

$$IS = 2 \cdot \pi / 5 \cdot Z \cdot e^2 \cdot (R_{ex}^2 - R_f^2) \cdot (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2)$$

où  $Z$  est le numéro atomique,  $e$  la charge d'électron,  $R_{ex}$  et  $R_f$  respectivement les rayons du noyau dans les états excités et fondamentaux,  $|\Psi_A(0)|^2$  et  $|\Psi_S(0)|^2$  les densités d'électrons au noyau pour l'absorbeur et la source.

### C.3.1.2. Effet quadrupolaire (effet de forme)

L'effet quadrupolaire est lié à la non-sphéricité du nuage électronique qui entoure le noyau. Dans le cas général l'expression de l'effet quadrupolaire est la suivante:

$$EQ = 1/2 \cdot e^2 \cdot q \cdot Q \cdot [3m_I^2 - I \cdot (I+1)] \cdot (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} / I \cdot (2I-1)$$

où on pose  $q = V_{zz} / e$  et  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ .

Dans le cas où le gradient de champ électrique est axial ( $\eta = 0$ ) on a:

$$EQ = 1/2 \cdot e^2 \cdot q \cdot Q \cdot [3m_I^2 - I \cdot (I+1)] / I \cdot (2I-1)$$

L'effet quadrupolaire lève partiellement la dégénérescence des niveaux excités comme l'indique la figure C.2. qui résume les interactions électroniques.

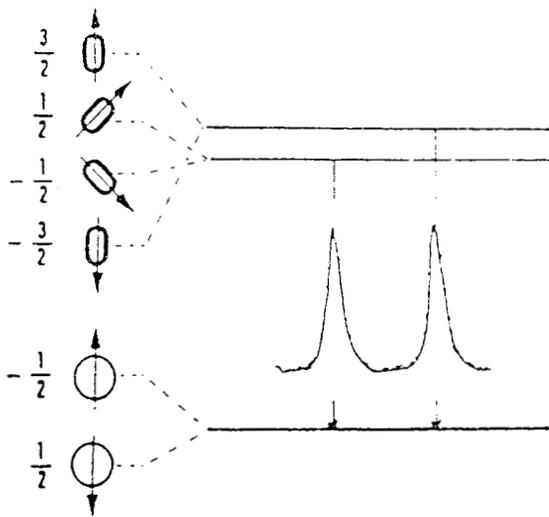
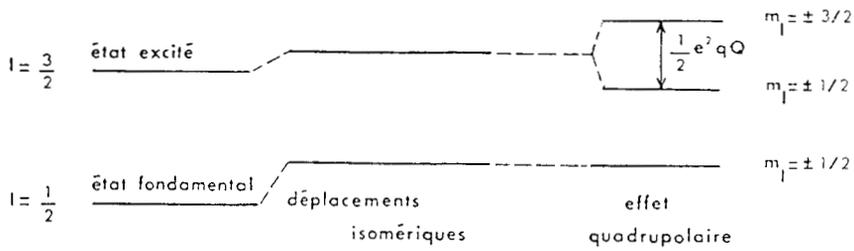


Figure C.2

*Interactions de type électrique sur un noyau de  $^{57}\text{Fe}$*

### C.3.2. Interactions de type magnétique

Le noyau se trouvant dans un état de spin nucléaire  $I$  possède un moment magnétique  $\mu$  tel que:

$$\mu = \beta_N \cdot g \cdot I$$

( $I$ : spin nucléaire;  $\beta_N$ : magnéton nucléaire;  $g$ : rapport gyromagnétique)

Ce moment magnétique placé dans un champ magnétique  $H$  entraîne une interaction magnétique qui lève la dégénérescence en scindant chaque état de spin  $I$  en  $2I+1$  niveaux différents équidistants, séparés par une énergie égale à

$$\Delta E_m = g \cdot e \cdot h / 2 \cdot m_p \cdot H$$

où  $m_p$  est la masse du proton. Pour le fer les règles de sélection impliquent l'apparition de six transitions donc six pics observés en spectrométrie Mössbauer (figure C.3)

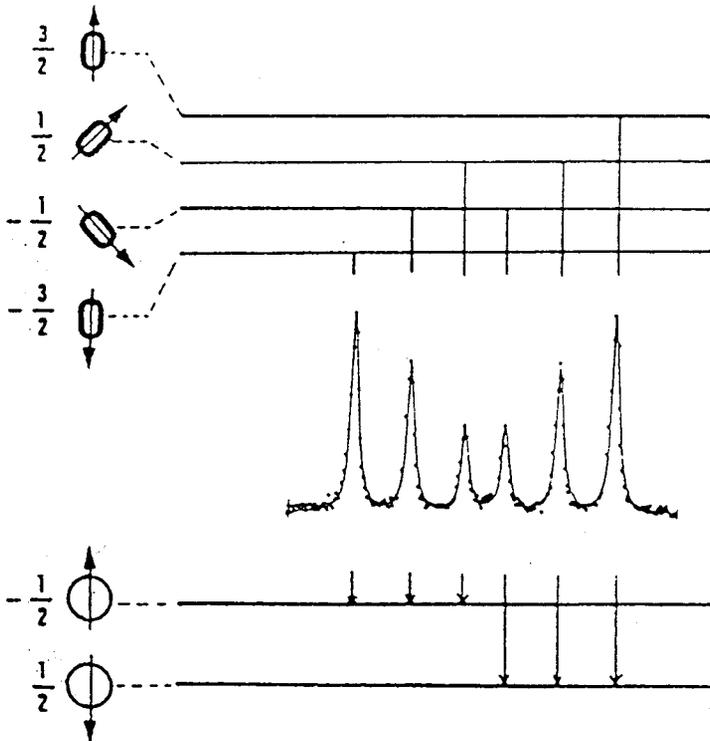
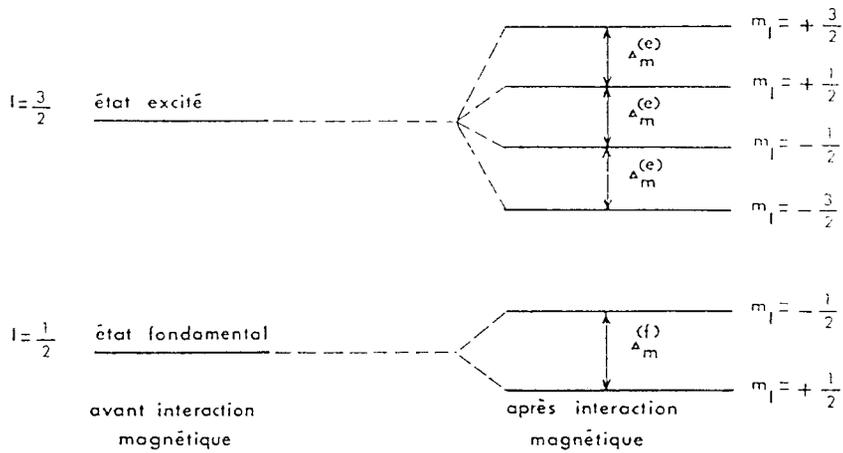


Figure C.3

Structure hyperfine magnétique du noyau de  $^{57}\text{Fe}$

## C.4. PARAMETRES MESURES EN SPECTROMETRIE

### MÖSSBAUER

Les quantités mesurables par la spectrométrie Mössbauer à partir des positions  $v_i$  des raies du spectre sont:

- Le champ hyperfin ou champ magnétique H qui illustre l' écart des vitesses en mm/s séparant deux pics extrêmes du même environnement:  

$$H = 31,13 (v_6 - v_1) \quad (\text{kOe})$$

- L'effet de taille ou déplacement isomérique IS exprimé en mm/s suivant la relation:

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

- L' effet de forme ou effet quadrupolaire

$$EQ = [(v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)] / 2 \quad (\text{mm/s})$$

- La largeur des pics d' absorption est reliée à la durée de vie nucléaire T par la relation d' Heisenberg:  $\Gamma = \hbar / T$

## C.5. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le dispositif expérimental est schématisé à la figure C.5. et son fonctionnement est le suivant:

Un chariot commandé par un générateur de fonction, qui impose une fonction  $v(t)$  de forme triangulaire amplifiée dans l'unité de commande de puissance, impose à la source ( $^{57}\text{Co}$  dissout dans une matrice de Rhodium) un mouvement vibratoire à accélération constante.

Les photons sont détectés par un compteur à scintillation NAI. Après amplification un analyseur monocanal sélectionne les impulsions correspondants au pic d'émission «Mössbauer», 14,4 keV, et fournit les signaux de comptage. Ces impulsions sont envoyées sur un analyseur multicanaux sur lequel on pourra voir le spectre brut en 1024 canaux de comptage, de vitesse allant de  $-v$  à  $+v$  en passant par  $+v$ . Un cryostat type SMS à double enveloppe fonctionnant à gaz perdu, équipé de deux fenêtres transparentes aux rayons  $\gamma$  permet d'obtenir des spectres entre 4K et la température ambiante.

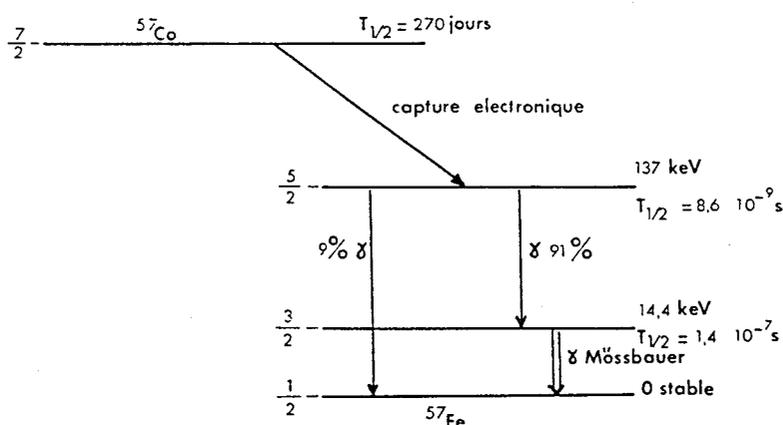


Figure C.4

Source Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtenue à partir de  $^{57}\text{Co}$  par capture électronique.

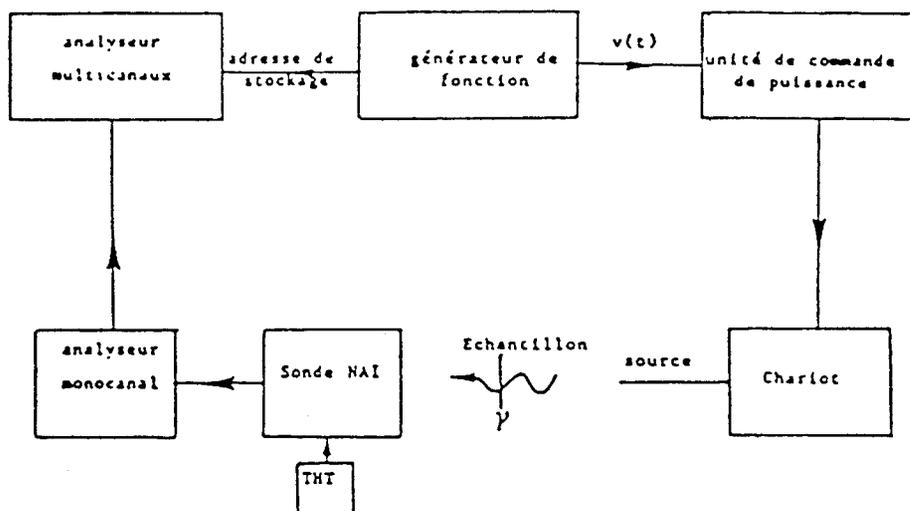


Figure C.5

*Schéma de l'installation Mössbauer.*

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

Une partie de la Thèse a été consacrée à la modification du software de la spectrométrie Mössbauer. Après cette modification, réalisée sous la direction du Professeur P. Rohegude, l'acquisition des données de la spectrométrie Mössbauer ainsi que tous les traitements sont effectués sur un ordinateur P.C. I.B.M.

Structure du logiciel Mössbauer I.B.M. P.C.-A.T.

- LECTURE :  
Transfert des 1024 canaux de l' analyseur  
multicanaux SILENA sur I.B.M. P.C.-A.T.
- REPLI :  
Repli 1024 ----> 512 canaux  
(commande triangulaire du DRIVE)
- ETALON :  
Etalonnage en moindres carrés sur chaque  
étalon. On obtient  $\Delta v$  (mm/s/canal) et  $v_1$ =vitesse  
du canal 25.
- SIMUL :  
Représentation sur écran des spectres  
expérimentaux. Fitting, pre-traitement,  
constitution de spectres théoriques à partir des  
paramètres hyperfins.
- TRACE :  
Tracé des spectres sur le PLOTTER HP 7675 A.
- TRANSFERT:  
TRANSFERT PC <-----> C.I.T.I.

## C.6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. FRAUENFELDER  
The Mössbauer effect , Benjamin,(1962)
- [2] A. ABRAGAM  
L' effet Mössbauer et ses applications à l' étude des champs  
internes (Gordon et Breach), (1964)
- [3] L. MAY  
An introduction to Mössbauer spectroscopy, Adam Hilger,  
London (1971)
- [4] N.N. GREENWOOD and T.C. GIBB  
Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall (1972)
- [5] C. JANOT  
l' effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide  
et la métallurgie physique, Editions Masson (1972)
- [6] J. FOCT, G. LE CAER  
Application de la Spectrométrie Mössbauer à la métallurgie (1976)
- [7] G. LE CAER  
Thèse d' état, Nancy (1974)
- [8] T.C. GIBBS  
Principles of Mössbauer Spectroscopy (1975)
- [9] G.K. WERTHEIM  
Mössbauer effect: Principles and applications, Academic Press (1964)

# TABLE DES MATIERES

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION</b>	4
<b>CHAPITRE I: MISE EN ALLIAGE PAR VOIE MECANIQUE</b>	6
I.1. Introduction	8
I.2. Description du procédé	9
I.3. Applications de l'attrition	14
I.3.1. Les alliages de type O.D.S.	14
I.3.2. Phases métastables - Phases amorphes	16
I.4. Bibliographie	24
<b>CHAPITRE II: L'ATTRITION DANS LE SYSTEME Fe-N</b>	30
II.1. Introduction	32
II.2. Rappels bibliographiques sur les nitrures de fer	33
II.2.1. Structures des nitrures de fer	33
II.2.2. L' austénite $\gamma$	34
II.2.3. Le nitrure $\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N	37
II.2.4. Le nitrure $\epsilon$	39
II.2.5. Le nitrure $\zeta$ Fe <sub>2</sub> N	41
II.3. Résultats et discussion	43
II.3.1. Broyage mécanique du $\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N	43
II.3.2. Attrition des phases binaires Fe-N	48
II.3.3. Fabrication des aciers à forte teneur en azote par mécanosynthèse	56
II.4. Conclusion	67
II.5. Bibliographie	69
<b>CHAPITRE III: L'ATTRITION DANS LE SYSTEME Fe-Ni-N</b>	72
III.1. Introduction	74
III.2. Rappels bibliographiques sur le système Fe-Ni-N	75
III.2.1. Systèmes binaires	75
III.2.2. Composés binaires et ternaires	76
III.2.3. Sections isothermes	77
III.2.4. Solubilité de l'azote dans les phases liquides Fe-Ni	79

III.2.5. Solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Ni	80
II.2.6. Solubilité de l'azote dans la ferrite Fe-Ni	81
III.3. Résultats et discussion	84
III.3.1. Nitrures du type $(\text{Fe}_3\text{Ni})_x\text{N}$	84
III.3.2. Nitrures du type $(\text{FeNi})_x\text{N}$	86
III.3.3. Nitrures du type $(\text{FeNi}_3)_x\text{N}$	88
III.4. Conclusion	92
III.5. Bibliographie	93
<b>CHAPITRE IV: L'ATTRITION DANS LE SYSTEME Fe-Mn-N</b>	<b>97</b>
IV.1. Introduction	99
IV.2. Rappels bibliographiques sur le système Fe-Mn-N	100
IV.2.1. Systèmes binaires	100
IV.2.2. Phases binaires et ternaires	101
IV.2.3. Sections isothermes	103
IV.2.4. Solubilité de l'azote dans les phases liquides Fe-Mn	103
IV.2.5. Solubilité de l'azote dans l'austénite Fe-Mn	105
IV.2.6. Solubilité de l'azote dans la ferrite Fe-Mn	107
IV.3. Résultats expérimentaux	108
IV.3.1. Attrition du mélange Fe+Mn	108
IV.3.2. Attrition du mélange $\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N+Mn	113
IV.3.3. Attrition du mélange $\zeta$ Fe <sub>2</sub> N+Mn	118
IV.3.3. Attrition du mélange $\gamma'$ Fe <sub>4</sub> N+Al	124
IV.4. Discussion	126
IV.5. Conclusion	129
IV.6. Bibliographie	130
<b>ANNEXES</b>	<b>136</b>
<b>ANNEXE A: TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>137</b>
A.1. Les produits de base	138
A.2. Dispositif expérimental pour le broyage	141
A.3. Méthodes d'observation	141
<b>ANNEXE B: REDUCTION DES OXYDES PAR ATTRITION</b>	<b>142</b>
B.1. Introduction	143
B.2. Résultats expérimentaux	144

<b>ANNEXE C: SPECTROMETRIE MÖSSBAUER</b>	151
C.1. Introduction	152
C.2. L'effet Mössbauer	154
C.3. Interactions hyperfines	155
C.3.1. Interactions de type électrique	155
C.3.1.1. Déplacement isomérique	156
C.3.1.2. Effet quadrupolaire	156
C.3.2. Interactions de type magnétique	157
C.4. Paramètres mesurés en spectrométrie Mössbauer	159
C.5. Dispositif expérimental	160
C.6. Bibliographie	163
 <b>TABLE DES MATIERES</b>	 164



## RESUME

La mise en alliage mécanique (mécanosynthèse ou attrition) de nitrures et de solutions solides à l'azote a été étudiée, afin d'élaborer de nouveaux alliages et aciers à forte teneur en azote et d'éclaircir les mécanismes impliqués par l'attrition.

Des mélanges de nitrures de fer avec l'acier 316L ou avec des métaux de transition (fer, nickel, manganèse) ont été broyés et caractérisés par spectrométrie Mössbauer, diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

Les mélanges ne subissent pas de pertes significatives d'azote lors du processus, différents alliages ainsi qu'un acier, riches en azote, ont pu être préparés par attrition.

L'azote se révèle particulièrement intéressant pour la compréhension des mécanismes mis en jeu par la mécanosynthèse : un modèle de l'attrition a été bâti, sur la base du comportement observé de l'azote, permettant la prédiction des phases obtenues par broyage mécanique.