

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de Métallurgie

**THESE DE MAGISTER**

Présentée par A. DELLALI

**THEME**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE  
DE LA CHROMISATION ET DE L'ALUMINISATION  
D'UN ACIER HYPOEUTECTOIDE  
FAIBLEMENT ALLIE DU TYPE 35CD4**

**JURY**

**Président**

**S. RECHAK**

**Prof. ENP**

**Examineurs**

**M. KERKAR  
N. MESRATI  
S. HANINI**

**M.C. ENP  
M.C. ENP  
C.C. INES Médéa**

**Rapporteurs**

**V. C. NGUYEN  
M. BOUABDALLAH**

**M.C. ENP Hanoi  
C.C. ENP**

**Invité**

**M.E. DJEGHLAL**

**C.C. ENP**

**ANNEE:1996/1997**

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

*A*

*Mes Parents*

*Mes Frères & Soeurs*

*Tous et Toutes qui me sont chers(es)*

*Et surtout à Alex*

*Je dédie ce modeste travail*

*Ahmed DELLAL*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de métallurgie à l'Ecole Nationale Polytechnique et au laboratoire " Sciences des Surfaces et Matériaux Carbonés" (S2MC - U.A. CNRS 413) à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrometallurgie (ENSEEG) de Grenoble-France.



Je remercie tout particulièrement Monsieur V.C. NGUYEN pour avoir proposé et suivi ce travail avec beaucoup d'attention et un souci permanent tant en Algérie qu'au Viétnam.

Je tiens à remercier Monsieur M. BOUABDALLAH pour avoir accepté de prendre en charge ce travail et pour l'avoir suivi avec beaucoup d'attachement.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur A. GALERIE, Professeur à l'ENSEEG pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, et aussi pour la confiance et les encouragements qu'il a témoigné. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Que Monsieur M. CAILLET, Directeur de recherche et Directeur du laboratoire S2MC trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir permis de venir au laboratoire et de finir ce travail. Je désire le remercier vivement.

Je remercie en particulier Monsieur S. HANINI pour son soutien et ses conseils tant bénéfiques et pour avoir bien voulu s'associer à ce jury.

Je suis très reconnaissant envers ceux qui ont bien voulu examiner ce travail: Monsieur S. RECHAK, Professeur à l'ENP, Président de ce jury et Messieurs M. KERKAR, N. MESRATI et M.E. DJEGHLAL qui ont accepté de faire une analyse critique de ce mémoire.

Je veux aussi exprimer ma gratitude à toutes les personnes du laboratoire S2MC qui m'ont manifesté leur aide et leur soutien: Madame D. SIBUET, Messieurs: G. ESPAGNAC, J. PANINE, F. PASSIER, V.T. NGUYEN, A. SKALLI.

Je tiens à remercier Madame M.C. SCHOULER et V.T. NGUYEN pour l'aide fructueuse qu'ils m'ont apportés pour les calculs thermodynamiques. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma sympathie.

Je ne saurais oublié M. NEHITI pour avoir fait le tirage de ce mémoire avec beaucoup de soin, un grand merci pour son efficacité.

# PREAMBULE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

Page

## INTRODUCTION

1

## CHAPITRE I: GENERALITES

2

### I.1 Introduction

3

### I.2 Classification des revêtements

3

### I.3 Techniques de dépôt en phase vapeur

#### I.3.1 Dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

#### I.3.2 Cinétique des dépôts chimiques en phase vapeur

#### I.3.3 Les techniques de formation des dépôts CVD

#### I.3.4 Réactions dans le ciment

## CHAPITRE II: DIAGRAMMES DE PHASES ET REVETEMENTS

11

### II.1 Revêtement de chromisation

12

#### II.1.1 Système Fe-Cr

#### II.1.2 Revêtements de chromisation

#### II.1.3 Aspect structural de la chromisation

#### II.1.4 Formation des couches de carbures de chrome

#### II.1.5 Rôle du fer dans la formation des couches

### II.2 Revêtement d'aluminium

21

#### II.2.1 Système Fe-Al

#### II.2.2 Aluminisation des aciers

### II.3 Système Fe-Al-Cr

23

#### II.3.1 Généralités

#### II.3.2 Système Al-Cr

## CHAPITRE III APPROCHE THERMODYNAMIQUE

25

### III.1 Généralités

26

#### III.1.1 Introduction

#### III.1.2 Méthodes de calcul des systèmes en équilibre

### III.2 Chromisation de l'acier

31

#### III.2.1 Equilibre gaz-cément

#### III.2.2 Equilibre gaz-substrat

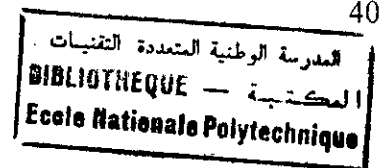
#### III.2.3 Mécanisme de la chromisation

#### III.2.4 Mécanisme de formation des carbures

#### III.2.5 Autres réactions

#### III.2.6 Conclusion

- III.3 Aluminisation de l'acier
- III.3.1 Equilibre gaz-cément
- III.3.2 Equilibre gaz-substrat
- III.3.3 Mécanisme de l'aluminisation



## CHAPITRE IV PROCEDURE EXPERIMENTALE

45

- IV.1 Procédure de préparation des revêtements 46
  - IV.1.1 Matières premières
  - IV.1.2 Préparation des échantillons
  - IV.1.3 Dispositif expérimentale
  - IV.1.4 Caisse de cémentation
  - IV.1.5 Cément
  - IV.1.6 Caractérisation physico-chimique des revêtements obtenus

### IV.2 Chromisation de l'acier

53

- IV.2.1 Cinétique de chromisation
- IV.2.2 Analyse des phases par diffraction X
- IV.2.3 Profils de concentration des éléments dans le revêtement
- IV.2.4 Dureté des revêtements
- IV.2.5 Caractérisation chimique des revêtements
- IV.2.6 Morphologie des couches chromisées
- IV.2.7 Interprétation

### IV.3 Aluminisation de l'acier

71

- IV.3.1 Cinétique de l'aluminisation
- IV.3.2 Analyse des phases par diffraction X
- IV.3.3 Microdureté des revêtements
- IV.3.4 Caractérisation microstructurale
- IV.3.5 Caractérisation chimique des revêtements

## CHAPITRE V TENUE A L'USURE DES REVETEMENTS OBTENUS

79

- V.1 Définition 80
- V.2 Différents types de frottements 80
  - V.2.1 Frottement par glissement
  - V.2.2 Frottement par roulement
- V.3 Différents types d'usure 80
  - V.3.1 Usure adhésive
  - V.3.2 Usure abrasive
  - V.3.3 Usure corrosive
  - V.3.4 Usure par fatigue
- V.4 Flux énergétique dans le tribosystème 81
- V.5 Phénomènes interactifs 82
  - V.5.1 Phénomènes thermiques
  - V.5.2 Phénomènes volumiques (ou internes)
  - V.5.3 Phénomènes superficiels (ou externes)

V.6 Tenue des revêtements à l'usure	83
V.7 Résultats et interprétation	85
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	87
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	89
<b>ANNEXES</b>	95
<b>Annexe 1</b> Chromisation de l'acier / Equilibre gaz-cément	
<b>Annexe 2</b> Chromisation de l'acier / Equilibre gaz-substrat	
<b>Annexe 3</b> Aluminisation de l'acier / Equilibre gaz-cément	
<b>Annexe 4</b> Aluminisation de l'acier / Equilibre gaz-substrat	
<b>Annexe 5</b> Chromisation de l'acier	
<b>Annexe 6</b> Aluminisation de l'acier	
<b>Annexe 7</b> Tenue à l'usure	



## LISTE DES TABLEAUX



Tableau 1: Exemples de revêtements de surface.

Tableau 2: Exemples de revêtements par conversion.

Tableau 3: Données cristallographiques des phases Fe-Al.

Tableau 4: Composition du ciment de chromisation.

Tableau 5: Nombre de moles des espèces solides à l'équilibre gaz-substrat, aux différentes températures.

Tableau 6: Nombre de moles des chlorures de fer et de chrome à l'état gazeux aux différentes températures.

Tableau 7: Nombre de millimoles des espèces condensées à l'équilibre aux différentes températures.

Tableau 8: Aluminisation de l'acier - Composition du système initial

Tableau 9: Composition de l'acier en % de masse

Tableau 10: Composition du ciment de chromisation.

Tableau 11: Composition du ciment de l'aluminisation.

## LISTE DES FIGURES



Figure 1- Schéma de traitement de cémentation activée en caisse.

Figure 2- Schéma d'un traitement de cémentation activée en gaz.

Figure 3- Schéma d'un appareil expérimental pour traitement CVD.

Figure 4-Enthalpie libre des différents chlorures des éléments métalliques .

Figure 5- Hiérarchie des éléments et position de l'aluminium et du chrome parmi les métaux susceptibles de former des revêtements par CVD.

Figure6- Diagramme de phase Fe-Cr.

Figure 7-Diagramme Fe-Cr-C . Coupe isotherme à 850 °C.

Figure 8- Coupe isotherme du diagramme Fe-Cr-C à 1150 °C.

Figure 9- Coupe isotherme du diagramme Fe-Cr-N à 1100 °C.

Figure10-Profiles de concentration en Fe et Cr dans la couche sur acier à 9%C.

Figure11-Diagramme d'équilibre Fe-Cr-C dans la couche sur acier à 0.9%C.

Figure 12-Epaisseur de la couche de carbure obtenu sur acier à 0.9 %C en fonction du rapport Fe:Cr dans le milieu de chromisation.

Figure13-Structure d'une couche de carbures obtenue sur acier à 0.9 %C.

Figure 14 - Diagramme de phase du système Fe-Al.

Figure15- Diagramme de phases Al-Cr.

Figure 16- Evolution du nombre de moles des espèces solide et gazeuses à l'équilibre avec le ciment en fonction de la température.

Figure 17- Evolution des pressions partielles des espèces gazeuses, à l'équilibre gaz-cément, des différents chlorures de chrome et de fer en fonction de la température.

Figure 18- Evolution des pressions partielles, à l'équilibre gaz-substrat des différents chlorures de fer et de chrome en fonction de la température.

Figure 19- Evolution des rapports de pressions partielles, à l'équilibre gaz-cément et à l'équilibre gaz-substrat, en fonction de la température.

Figure 20- Evolution du nombre de moles des espèces solides en équilibre avec le substrat en fonction de la température.



Figure 21- Modèle représentatif du mécanisme de transport et de formation des précipités de chromisation.

Figure 22- Evolution des pressions partielles, à l'équilibre gaz-cément, des différents fluorures d'aluminium en fonction de la température.

Figure 23- Evolution des pressions partielles, à l'équilibre gaz-substrat des différents fluorures d'aluminium en fonction de la température.

Figure 24- Evolution des rapports de pressions partielles à l'équilibre gaz-cément et à l'équilibre gaz-substrat en fonction de la température.

Figure 25- Schéma général du dispositif utilisé pour la cémentation de l'acier.

Figure 26- Schéma de la boîte de cémentation (Creuset).

Figure 27- Interactions électrons-matières.

Figure 28- Cinétique de gain de masse des échantillons chromisés à 1000 et 1100°C.

Figure 29- Evolution de l'épaisseur du domaine carburé des couches chromisées en fonction du temps de la cémentation.

Figure 30- Diffractogramme d'un échantillon brut.

Figure 31- Diffractogramme d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5 h.

Figure 32- Diffractogramme d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5 h.

Figure 33: Profil de concentration en fer et chrome d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5h.

Figure 34- Profil de concentration des éléments Fe et Cr d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 3h.

Figure 35: Filiation de microdureté d'un échantillon chromisé à 1000 °C pendant 3, 5 et 7 heures.

Figure 36: Filiation de microdureté d'un échantillon chromisé à 1100 °C pendant 3, 5 et 7 heures.

Figure 37- Micrographie d'une filiation de microdureté d'un échantillon chromisé à 1100 °C pendant 5 heures.

Figure 38- Analyse au MEB (EDAX): coeur d'un échantillon chromisé.

Figure 39- Analyse au MEB (EDAX) de la surface d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5h.

Figure 40- Analyse au MEB (EDAX) à 5 µm de la surface d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 7h.

Figure 41- Analyse au MEB (EDAX) à 15  $\mu\text{m}$  de la surface d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 7h.

Figure 42- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 3h.

Figure 43- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5h.

Figure 44- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7h.

Figure 45- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 3h.

Figure 46- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5h.

Figure 47- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7h.

Figure 48- Microstructure d'un film décollé d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5h.

Figure 49- Microstructure d'un film décollé d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5h.

Figure 50- Analyse par EDAX du film décollé d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5h.

Figure 51- Micrographie (sans attaque) d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 3h.

Figure 52- Evolution du gain de masse des échantillons aluminisés en fonction de la durée de cémentation à 1000 et 1100°C.

Figure 53- Evolution de l'épaisseur des couches aluminisées en fonction de la durée de cémentation à 1000 et 1100°C.

Figure 54- Diffractogramme d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 5h.

Figure 55- Diffractogramme d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 5h.

Figure 56- Filiation de microdureté sur des échantillons aluminisés à 1000°C pendant des durées de 3, 5 et 7 h.

Figure 57- Filiation de microdureté sur des échantillons aluminisés à 1100°C pendant des durées de 3, 5 et 7 h.

Figure 58- Filiation de microdureté sur un échantillon aluminisé à 1100°C pendant une durée de 5h.

Figure 59- Micrographie d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 1h.

Figure 60- Micrographie d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 5h.

Figure 61- Micrographie d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 5h.

Figure 62- Analyse au MEB(EDAX) d'un échantillon aluminisé pendant 5 heures à 1000°C.

Figure 63- Analyse au MEB(EDAX) d'un échantillon aluminisé pendant 5 heures à 1000°C.

Figure 64- Photo MEB (Electrons rétrodiffusés) d'un échantillon aluminisé pendant 5 heures à 1000°C.

Figure 65- Flux énergétique dans le tribosystème.

Figure 66- Schéma du principe de fonctionnement du frictio-analyseur.

Figure 67- Echantillon non traité (substrat): Evolution du moment résistant en fonction du temps d'usure.

Figure 68- Echantillon chromisé: Evolution du moment résistant en fonction du temps d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7 heures

Figure 69- Echantillon aluminisé: Evolution du moment résistant en fonction du temps d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 7 heures

## INTRODUCTION



Malgré le développement des matériaux nouveaux, l'acier est encore largement utilisé dans l'industrie. Malheureusement, son domaine d'utilisation est très limité aux hautes températures par sa médiocre tenue à l'oxydation, l'usure, etc... Or, le choix de l'acier utilisé dans les installation industrielles est le plus souvent guidé par des considérations mécaniques. Il importe en effet, que ne soient jamais dépassées en service les limites d'utilisation qui conduisent immanquablement à la rupture. Cependant l'oxydation thermique, intervient dès que l'installation est portée en température, et l'usure, résultant de l'action du frottement de ces matériaux, peuvent réduire remarquablement ces limites.

Il est généralement difficile de concilier dans un même matériau tenue mécanique, résistance à l'usure et comportement satisfaisant en oxydation. L'idéal consiste à retenir le matériau correspondant aux exigences mécaniques requises et à effectuer un traitement de surface conduisant à un revêtement anti-oxydation et anti-usure. Un tel revêtement doit normalement associer convenablement une phase dure et une phase anti-oxydation.

Le travail présenté ici concerne l'obtention d'un revêtement sur un acier industriel (du type 35CD4) des aluminures de fer (phase anti-oxydation) de dureté plus importante et des carbures de chrome ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) de dureté très élevées que celle l'acier de base.

La chromisation et l'aluminisation sont effectuées par cémentation activée en caisse. Nous présentons les résultats thermodynamiques de la cémentation activée en caisse et nous verrons que la connaissances des équilibres du système complexe peut aider à déterminer le mécanisme de la formation de la couche cémentée. Les résultats expérimentaux relatifs à l'élaboration des revêtements seront présentées et commentées.

En dernier, nous décrirons, en bref, les tests effectués pour caractériser la tenue de ces revêtements à l'usure.

## CHAPITRE I GENERALITES

### I-1 Introduction

Parmi les types de revêtements qui sont actuellement utilisés[1] pour la protection des matériaux contre la corrosion à haute température (oxydation), l'usure abrasive et l'érosion, le choix porte souvent sur les revêtements métalliques. Ces revêtements sont constitués d'alliages ou de composés intermétalliques capables de former par interaction avec l'environnement soit un oxyde stable, protecteur et adhérent ou un carbure résistant à l'effet néfaste des milieux d'usure et de frottement[1].

### I-2 Classification des revêtements

Le revêtement peut être défini comme une couche de n'importe quelle substance utilisée pour couvrir, protéger ou décorer une pièce métallique[2]. De ce fait, par définition, un revêtement possède des propriétés différentes de celles de la surface sur laquelle il est appliqué. Il existe trois types de revêtement de base[2]:

1. les revêtements de surface: sont déposés par application d'un nouveau matériau sur la surface d'un constituant.
2. les revêtements de conversion: sont appliqués par une modification de la composition de la surface par un processus in situ.
3. les revêtements de combinaison, dans lesquels une interface est formée, dont les propriétés sont différentes de celles du substrat et du revêtement.

Les techniques de revêtement appliquées sont dressées dans le tableau 1.

Tableau 1: Exemples de revêtements de surface [2]

Techniques électrolytiques	Electroplacage Electrolyse en bain fondu Déplacement chimique
Techniques de vide	Evaporation sous vide Déposition ionique
Techniques de déposition chimique en phase vapeur (revêtements par conversion)	Déposition Réduction Infiltration Décomposition Assisté plasma Assisté laser

Du fait de la diversité des techniques mise en oeuvre dans la pratique des revêtements de surface, nous présentons dans le tableau 2 quelques techniques courantes pour réaliser des revêtements par conversion.

Tableau 2: Exemples de revêtements par conversion [2]

Modification de surface	Techniques
Conversion chimique	Conversion électrolytique Anodisation Techniques des bains de sels Pack cementation
Dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical vapor deposition)	Techniques thermiques Techniques du plasma Techniques du laser
Méthodes mécaniques	Implantation ionique
Méthodes thermiques	Tinting thermique
Enrichissement de surface	Sputtering
Déposition en phase vapeur	Déposition d'arc

### ***1-3 Technique de dépôt en phase vapeur***

Les techniques de dépôt en phase vapeur sont classées en deux catégories:

- Dépôts chimiques en phase vapeur ( CVD )
- Dépôts physiques en phase vapeur ( PVD )

Dans ces catégories, existent plusieurs techniques de revêtements basées principalement sur le transfert de masse d'une source à une autre[2].

#### **1-3-1 Dépôts chimiques en phase vapeur ( CVD )**

Un dépôt chimique en phase vapeur peut être défini comme une technique dans laquelle un mélange de gaz interagit avec la surface d'un substrat à une température relativement élevée, le processus conduit à la décomposition de

certains constituants du mélange gazeux et à la formation soit d'un film solide ou revêtement constitué d'un métal ou de son composé sur le substrat.

Les revêtements réalisés par traitements thermochimiques de type CVD (Chemical Vapor Deposition) sont généralement effectués aux hautes températures[1] (habituellement entre 800 et 1100°C) sous protection d'hydrogène ou d'argon. On peut dire qu'il y a compétition entre deux types de phénomènes[3].

- D'une part, la réaction entre gaz au sein du ciment qui tend à équilibrer les pressions partielles des différentes espèces volatiles au voisinage immédiat de la surface du substrat et dans l'enceinte de traitement.
- D'autre part, l'adsorption solide dans la couche en édification qui tend à égaliser les activités en surface et au coeur du substrat.

Les dépôts chimiques en phase vapeur ( CVD ) peuvent être réalisés par:

- une cémentation activée en caisse,
- une cémentation activée en gaz.

### I-3-2 Cinétique des dépôts chimiques en phase vapeur

Mêmes si les analyses thermodynamiques permettent la détermination des paramètres favorisant la déposition, ceci reste insuffisant pour garantir la formation du dépôt. Le processus doit aussi être cinétiquement possible. Par exemple, la formation de  $Al_2O_3$  par réaction entre oxygène et  $AlCl_3$  est thermodynamiquement possible mais l'évolution du dépôt de  $Al_2O_3$  est extrêmement lente[5].

Les étapes successives suivantes sont requises pour obtenir un dépôt:

1. formation d'une phase gazeuse,
2. transfert de gaz vers le substrat,
3. adsorption,
4. décomposition de la phase adsorbée,
5. déposition du métal ( ou de l'alliage ) et désorption des produits décomposés
6. déplacement de ces produits.

Les étapes 1,2 et 6 sont inclus dans les processus de transport de masse, tandis que les étapes 3, 4 et 5 sont des processus de réaction de surface. Dans la plus part des systèmes, le dépôt est contrôlé soit par le transport de masse, soit par la cinétique de réaction de surface. On peut supposer que le dépôt est contrôlé par les deux processus simultanément. Si le transport de masse est régulier de sorte qu'il maintienne une concentration constante pendant

l'opération, cependant le dépôt est contrôlé par la réaction de surface. Le maximum de déposition est contrôlé par le transport de masse. Lorsque la cinétique de réaction à la surface est élevée, les conditions conduisant à un contrôle par transport de masse peuvent être déterminées expérimentalement[5].

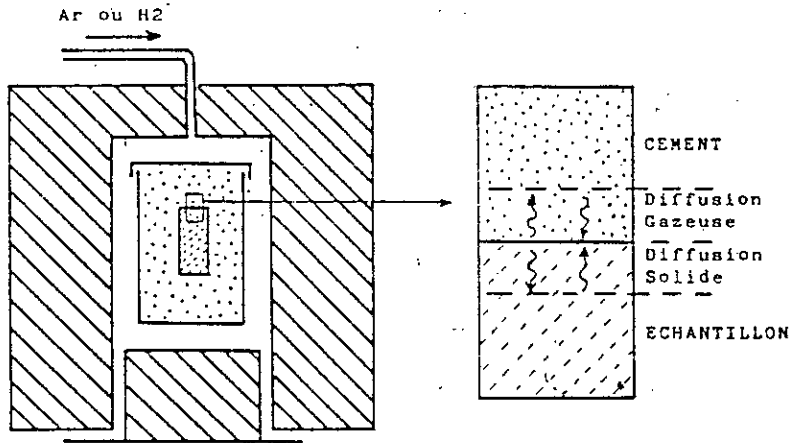


Figure 1- Schéma de traitement de cémentation activée en caisse,[4].

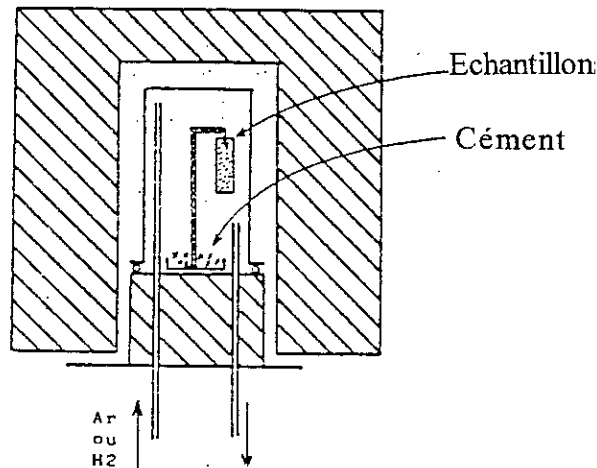


Figure 2- Schéma d'un traitement de cémentation activée en gaz,[4].

### I-3-3 Les techniques de formation des dépôts CVD

#### 1- Les procédés dits " statiques "

Dans ce type de procédé [1], la pièce à recouvrir est mise dans une enceinte close isotherme, en contact avec un ciment généralement constitué par le mélange donneur et d'un agent chimique convenablement choisi, d'où la dénomination pour ce procédé " cémentation activée en caisse " ou " Pack cémentation " (Figures 1 et 2).

Des revêtements de Cr (chromisation), d'Al (aluminisation ou calorisation) et de Si (siliciuration ) sont couramment formés par ce procédé afin de protéger des matériaux métalliques contre la corrosion et l'oxydation à hautes températures[6].



Il existe aussi parmi les procédés non isothermes dans lesquelles l'enceinte close se compose d'au moins deux compartiments à des températures différentes  $T_1$  et  $T_2$  qui favorisent des réactions de dismutation (figure 3)[8].

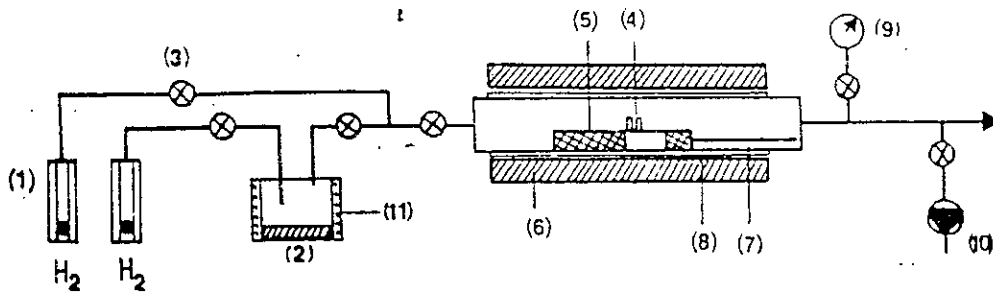


Figure 3- Schéma d'un appareil expérimental pour traitement CVD,[8].

où 1-Débit mètre, 2-Saturateur, 3-Valve, 4-Echantillon, 5-Donneur + diluant inerte ( $Al_2O_3$ ), 6-Four, 7-Tube en quartz, 8-Tube en alumine, 9-Manomètre, 10-Système de pompage(primaire et secondaire),11-Système de chauffage.

## 2- Les procédés dits " dynamiques "

### a- CVD conventionnel

Dans ce type de procédé, l'environnement de la pièce à recouvrir est continuellement renouvelé par la circulation du mélange gazeux du ou des corps à déposer, préalablement formé à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle et amené par convection forcée sur la surface solide à revêtir ( généralement à la pression atmosphérique ).

L'installation comprend schématiquement[8]:

- Une partie correspondant à la distribution et à la purification des gaz.
- Une enceinte où se forme dans des proportions adéquates le mélange gazeux: gaz vecteur-composé volatil du matériau à déposer( sursaturateur, évaporateur, mélangeur, etc...).
- Un bâti comprenant l'enceinte de réaction et généralement un groupe de pompage. Les gaz après réaction sont parfois nocifs et doivent être piégés.
- Des appareils d'analyse et de mesure (chromatographie en phase gazeuse, spectromètre...).

Le mélange gazeux peut être réalisé de diverses façons suivant la nature du composé du matériau à déposer.

1. Si ce composé est gazeux ( ex.  $WF_6$ ,  $BCl_3$ ,...) il est mélangé dans des proportions convenables avec un gaz vecteur qui peut avoir un rôle protecteur en ce sens qu'il empêche l'oxydation ( Ar, He,  $H_2$  ).

2. Si ce composé est liquide, il est placé dans un saturateur à température constante dans lequel on fait barboter le gaz porteur. La composition du mélange dépend de la tension de vapeur du liquide et est fixée par la température du sursaturateur.
3. Si ce composé est solide, il est placé dans une enceinte à température constante telle que la tension de vapeur soit importante. Le gaz porteur circulant dans cette enceinte se charge en vapeur du composé. Le mélange ainsi obtenu est envoyé dans la chambre de réaction.

#### *b- CVD basse pression*

L'utilisation d'une faible pression présente plusieurs avantages:

- Minimisation des effets du transport de masse en phase gazeuse lorsque la vitesse de dépôt est contrôlée par la réaction de surface[9].
- Gain de la quantité de gaz consommé.
- Gain de la puissance de chauffage ( pertes par convection).
- Meilleure uniformité et moins de défauts dans les couches.

Les basses pressions sont particulièrement mises à profit dans la technologie des semi-conducteurs, mais elles sont utilisées dans les dépôts tels que des carbures ou nitrures d'autres éléments que le silicium[10].

#### *c-CVD assistée plasma*

L'idée principale est de remplacer l'activation de la réaction chimique par chauffage, par une activation sous plasma. Par ailleurs, le plasma met en jeu des espèces activées chimiquement, telles que des ions et des radicaux libres.

La mise en oeuvre de cette technique nécessite un appareillage qui s'apparente à la fois à la CVD et à la pulvérisation cathodique diode HF. La CVD assisté par plasma permet d'obtenir des dépôts à des températures du substrat nettement inférieures à celles des procédés CVD classiques[11].

### **I-3-4 Réactions dans le ciment**

Le ciment peut se décomposer en cinq ingrédients[1]:

- Le donneur, élément métallique (Al, Cr, Si, ...) ou alliage, le plus souvent en poudre fine, dont on souhaite le dépôt.
- L'activateur, dérivé halogéné ( $\text{NH}_4\text{X}$ ,  $\text{NaX}$  ou encore  $\text{CrX}_2$  où X:Cl, F, Br, I).
- Le modérateur ( Cr, Ni, Co) qui allié au donneur, permet de contrôler l'activité.
- Le getter ou réducteur (Mg, Y, Al) qui en faible quantité évite l'oxydation du dépôt en cours.
- Le diluant inerte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , MgO, SiC) qui empêche le frittage du ciment dont il peut représenter plus de 50 % [1][13-16].

Les pièces à traiter (substrat) peuvent être, soit en contact direct du ciment (pack), soit en être isolé (cimentation gazeuse).

Le transfert se fait d'autant plus facilement que l'halogénure est volatil. Ainsi, il est possible d'établir une hiérarchie entre les différents éléments et d'en déduire le sens des transferts [12] (figures 4 et 5).

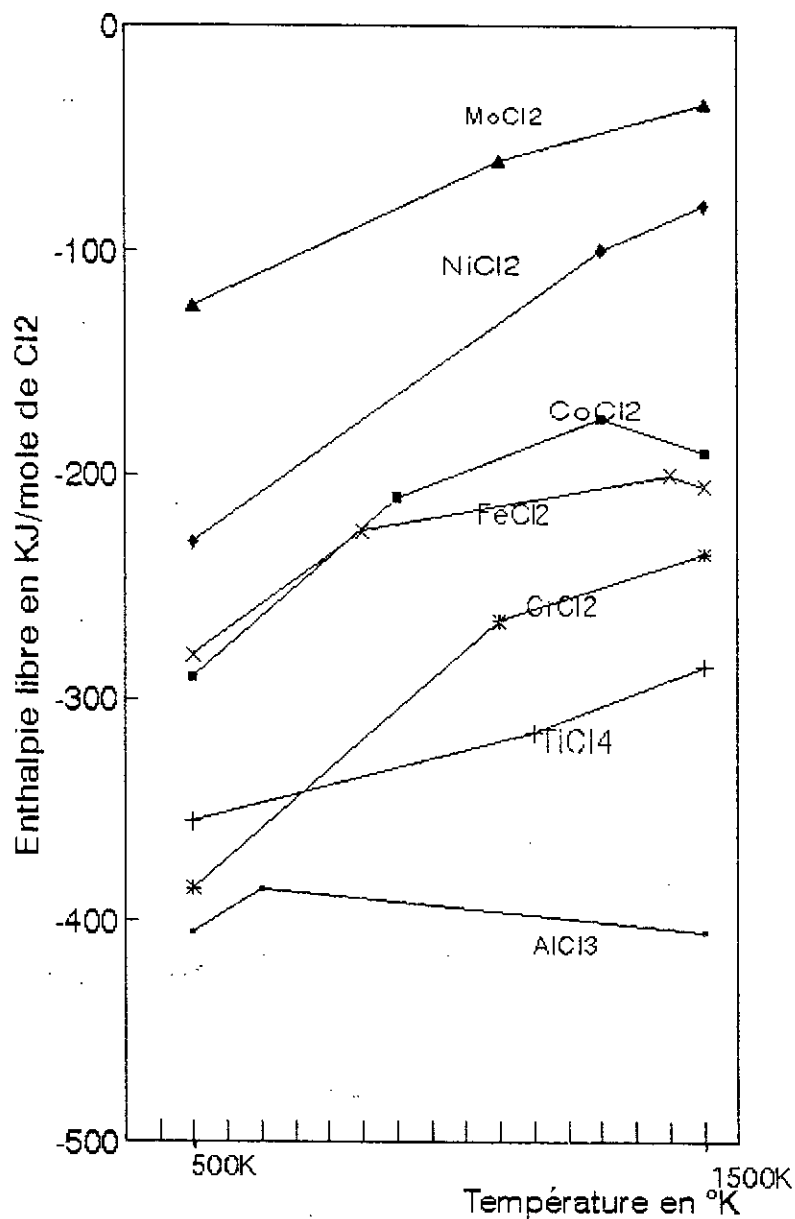


Figure 4-Enthalpie libre des différents chlorures des éléments métalliques [12].

## CHAPITRE II

# DIAGRAMMES DE PHASES ET REVETEMENTS

## CHAPITRE II DIAGRAMMES DE PHASES ET REVETEMENTS

## II-1 Revêtement de chromisation

## II-1-1 Système Fe-Cr (Fe-Cr-C et Fe-Cr-N)

La chromisation du fer et des aciers représente le processus de cémentation le plus important dans lequel s'allient le fer et le chrome pour conduire à une solution solide sans qu'il y ait formation de composés intermétallique[5].

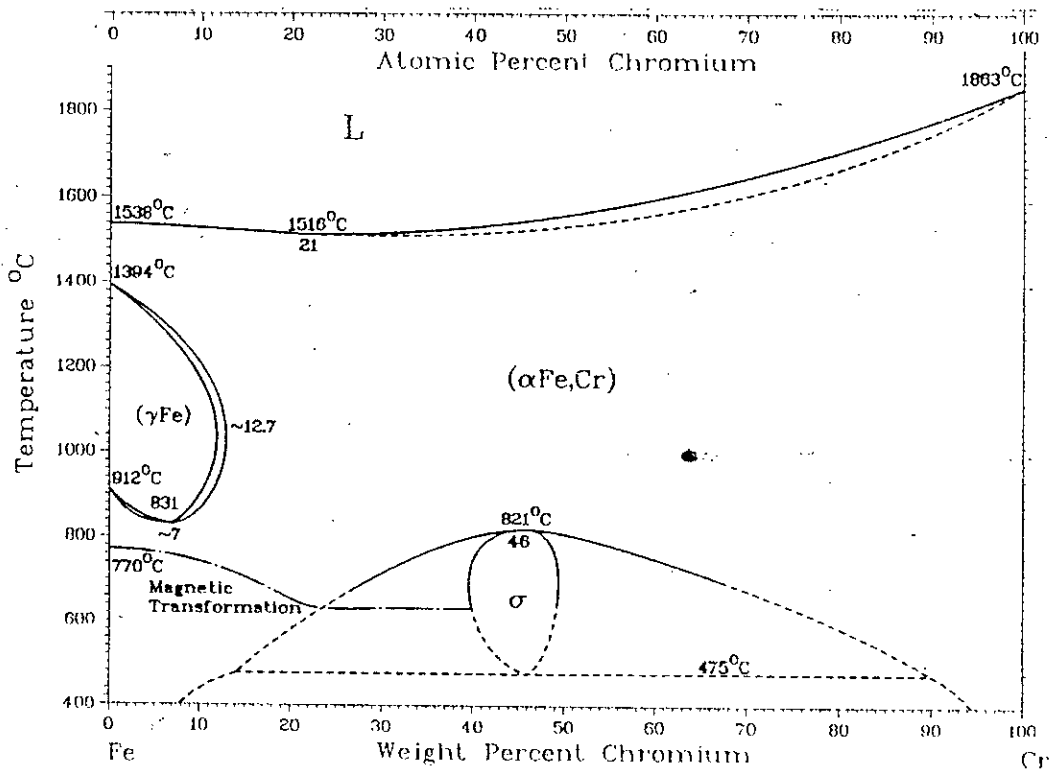


Figure6- Diagramme de phase Fe-Cr, (d'après[5]).

Dans le diagramme d'équilibre du système Fe-Cr (figure6), on remarque qu'à des températures fréquemment utilisées en chromisation (950-1200 °C), le fer (ou l'acier) est à l'état austénitique, état dans lequel, le chrome est transporté à une vitesse de diffusion assez importante que celui de l'état ferritique cubique centré. Ca veut dire que la surface de la couche du revêtement de diffusion est ferritique (l'épaisseur de la couche de diffusion effective), Cependant la structure de l'acier (ou du fer) va être à l'état austénitique à la température de traitement mais à l'état ferritique au refroidissement. La présence de la phase sigmatique (FeCr) à 50% de composition est largement prépondérante pour une structure pratique du revêtement chromisé.

## II-1-2 Revêtements de chromisation

Plusieurs auteurs ont réalisé des revêtements de chromisation sur un substrat en acier [13-17]. L'apport de chrome en surface d'un substrat en acier conduit à la création d'un gradient de concentration entre la couche déposée et le substrat. Aux hautes températures, ce gradient de concentration entraîne un mouvement d'atomes dont le flux pour chaque type d'éléments dépend de son potentiel chimique au sein de la ou des phases en formation [18].

Pour les aciers eutectoïdes, à l'état austénitique et aux températures supérieures à 900 °C, le carbone, élément interstitiel, a un coefficient de diffusion largement supérieur à celui des autres éléments [19]. Aussi, étant donné sa grande affinité pour le chrome, il tend à migrer rapidement vers celui-ci pour former une ou plusieurs phases carburées, ces phases pouvant elles-mêmes dissoudre d'autres éléments métalliques carburigènes. La nature de ces phases peut être prévue à partir des coupes isothermes du diagramme ternaire fer-chrome-carbone aux températures 850 et 1100 °C (figure 7).

D'après les diagrammes, les carbures susceptibles de se former sont en effet:  $M_3C$ ,  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$  ( M: Fe, Cr ). Le carbure  $M_{23}C_6$  se situe dans une zone riche en chrome et pauvre en carbone tandis que le carbure  $M_7C_3$  est plus pauvre en chrome.

Lors de la formation du chlorure de chrome bivalent (le transporteur) à partir du chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$ , il y a formation d'azote [20-21]. Aux températures supérieures, cet azote peut lui-même se combiner avec le chrome pour donner un composé qui, d'après le diagramme de phase Cr-N-C ( figure 9 ) [22], répond à la formule  $Cr_2(C,N)$ . On doit par ailleurs remarquer que les carbures  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$  qui cristallisent respectivement dans le système C.F.C (  $a = 10.638 \text{ \AA}$  ) et H.C (  $a = 13.98 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.52 \text{ \AA}$  ) [23], n'acceptent que très peu l'azote en solution, ce qui peut conduire à des processus de rejet par sursaturation à température donnée ou lors d'un refroidissement lent. Globalement la couche de carbure aurait une dureté  $HV_{0.01}$  voisine de 2300 [24], d'après Mouliakiev et Dubinine [14], la dureté de  $M_{23}C_6$ :  $HV_{0.01} = 1670$  et celle de  $M_7C_3$ :  $HV_{0.01}$  est égale à 2200.

Par ailleurs, il semble que la teneur en carbone ait une grande importance puisque Tacikowski [26] enregistre des variations de dureté pour les domaines de morphologies structurales différentes, avec des paliers 2000, 1700 et 1450 Vickers.

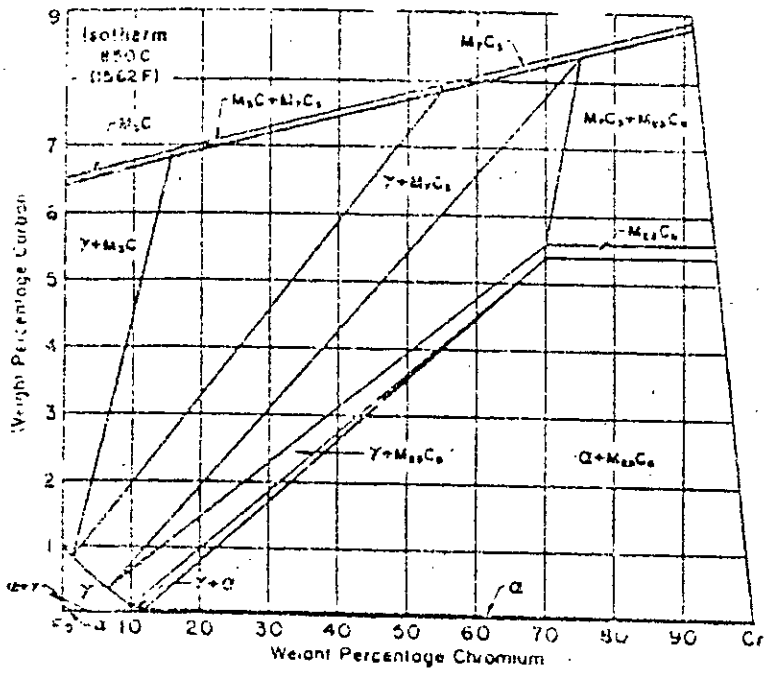


Figure 7-Diagramme Fe-Cr-C . Coupe isotherme à 850 °C[14][33]

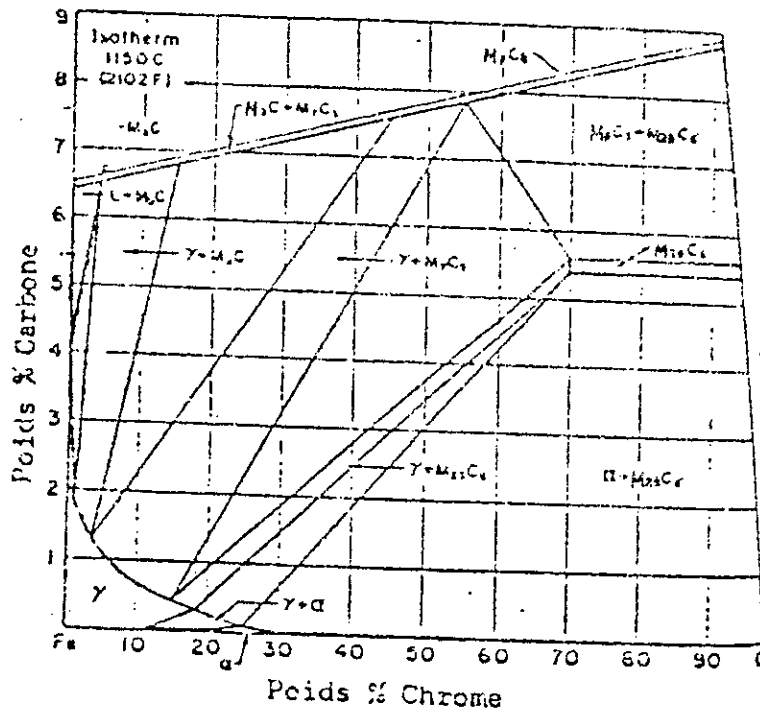


Figure 8- Coupe isotherme du diagramme Fe-Cr-C à 1150 °C[14][33]

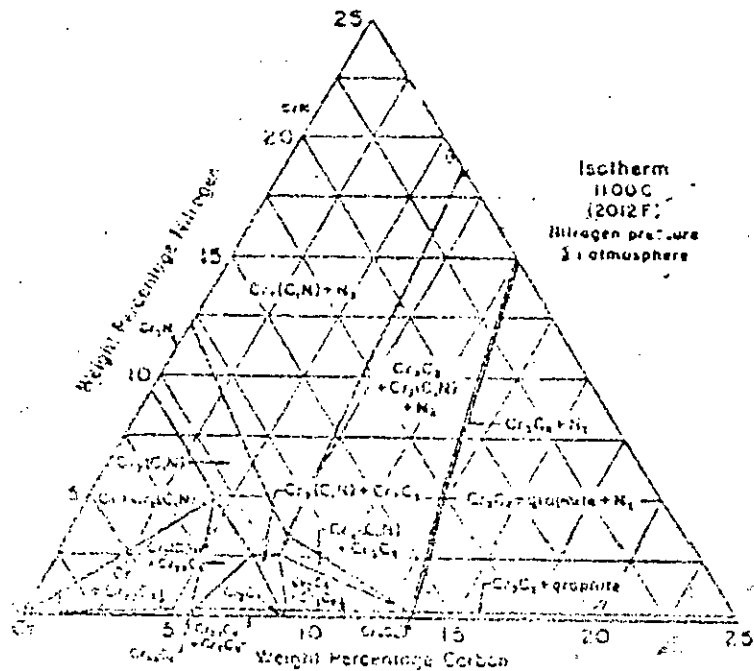


Figure 9- Coupe isotherme du diagramme Fe-Cr-N à 1100 °C[14][33]

Les premiers travaux sur la cémentation du fer et de l'acier par le chrome à partir du chlorure de chrome sont dus à Becker, Hertel et Kaster en 1936 et développés par M. Papapietro[27]. Depuis, ces résultats suscitent un grand intérêt pour ces applications industrielles, de nombreux travaux ont été effectués et avaient pour but de simplifier les opérations de cémentation de façon à permettre un emploi industriel rentable. Les modifications portent principalement sur le remplacement du tube réacteur (cémentation gazeuse) par une boîte (caisse de cémentation) dans laquelle sont déposées les pièces à traiter.

Le ciment de chromisation est constitué principalement de trois composants:

- Le métal source: chrome en poudre (chromisation haute activité) ou ferrochrome en poudre (chromisation basse activité) [15-17][19] [28]

- L'activant halogéné:

$\text{NH}_4(\text{Cl, F, Br, I})$ [4] [7] [17] [22] [28] [30]

$\text{Br}_2$ [4]

$\text{HI}$ [17]

- Le diluant inerte

$\text{Al}_2\text{O}_3$  [4] [19] [28] [38]

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  [1] [22]

### II-1-3 Aspect structural de la chromisation

La croissance des couches chromisées est régie par la diffusion[4][31]. Elle dépend du flux de carbone qui peut franchir l'interface austénite-carbure, en



équilibre à l'isotherme de traitement. Ce flux est lui même lié à l'activité du carbone dans la solution solide austénitique  $\gamma$  par la relation (1):

$$-J_C = \frac{L_{C,C}}{T} \frac{d}{dx} \left[ \mu_C + \frac{N_C}{N_{Fe}} \mu_C + \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}} \mu_{Cr} \right] + \frac{L_{C,Cr}}{T} \frac{d}{dx} \left[ \mu_{Cr} + \frac{N_C}{N_{Fe}} \mu_C + \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}} \mu_{Cr} \right] \quad (1)$$

où:

$L_{C,C}$  et  $L_{C,Cr}$  sont les coefficients phénoménologiques d'Onsager relatifs au carbone et au chrome.

$\mu_C$  et  $\mu_{Cr}$  les potentiels chimiques du carbone et du chrome

$N_C$ ,  $N_{Fe}$  et  $N_{Cr}$  sont respectivement les concentrations (fractions molaires) en carbone, fer et chrome

Si  $\gamma_i$  est le coefficient d'activité de l'élément  $i$ :  $\mu_C = R T \ln \gamma_C N_C$

La relation de Gibbs Duhem donne:  $d\mu_{Cr} = \frac{N_C}{N_{Cr}} d\mu_C$

avec  $d\mu_C = R T d \ln a_C$  (2)

$$\text{Soit: } J_C = -\frac{L_{C,C}}{T} \frac{d}{dx} [\mu_C] + \frac{L_{C,Cr}}{T} \frac{d}{dx} \left[ \frac{N_C}{N_{Cr}} \mu_C \right] \quad (3)$$

$$J_C = -\frac{d\mu_C}{dx} \frac{1}{T} \left[ L_{C,C} - \frac{N_C}{N_{Cr}} L_{C,Cr} \right] \quad (4)$$

avec  $d\mu_C = R T d \ln a_C$

Soit, d'après les travaux de Natesan et Kassener[34]:

$$\ln a_C = \ln \left( \frac{N_C}{1-N_C} \right) + \left( 11.92 - \frac{6330}{T} \right) \left( \frac{N_C}{1-N_C} \right) + \left( 24.4 - \frac{38.4}{T} \right) N_{Cr} - \left( 96.8 - \frac{84.8}{T} \right) N_{Cr}^2 \quad (5)$$

Ce qui pour la température de 1223K (950°C), par exemple, donne:

$$\frac{dLna_C}{dx} = \left[ \frac{1}{N_C(1-N_C)} + \left( 11.92 - \frac{6330}{1223} \right) \frac{1}{(1-N_C)^2} \right] \frac{dN_C}{dx} + \left[ 24.4 - \frac{38.4}{1223} - 2 \left( 96.8 - \frac{84.8}{1223} \right) N_{Cr} \right] \frac{dN_{Cr}}{dx} \quad (7)$$

d'où:

$$J_c = -R \left[ L_{CC} - \frac{N_C}{N_{Cr}} L_{C,Cr} \right] \left[ \left( \frac{1}{N_C(1-N_C)^2} + \frac{6.74}{(1-N_C)^2} \right) \frac{dN_C}{dx} + (24.37 - 193.46 N_{Cr}) \frac{dN_{Cr}}{dx} \right] \quad (8)$$

En considérant l'expression:

$$\left( \frac{1}{N_C(1-N_C)^2} + \frac{6.74}{(1-N_C)^2} \right) \frac{dN_C}{dx} + (24.37 - 193.46 N_{Cr}) \frac{dN_{Cr}}{dx} \quad (9)$$

Il ressort donc que:

- A teneur en chrome donnée dans le substrat, le flux de carbone est d'autant plus important que la teneur de cet élément dans l'acier de base est importante.
- A teneur en chrome variable, le flux de carbone est d'autant plus faible que la teneur en chrome dans le substrat est élevée.

Le flux de carbone qui, aux températures de traitement employées, peut diffuser à partir du substrat vers le revêtement en cours de croissance est donc directement lié à l'activité de cet élément dans la zone de son pompage[31], immédiatement adjacente à la surface du substrat. Cette activité peut être modifiée soit en faisant varier au préalable la quantité de carbone répartie dans cette zone, soit en y introduisant un élément dont l'interaction avec le carbone changera cette activité et pourra donner lieu à un flux d'éléments susceptibles d'accélérer la réaction de dépôt en surface de la couche.

#### II-1-4 Formation des couches de carbures de chrome

La structure et les propriétés des couches chromisées appliquées à des alliages Fe-C sont généralement connues et dépendent directement de la composition en carbone dans l'alliage ou dans le milieu de chromisation[33].

Les trois carbures suivants représentent la constitution de la couche:  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  et  $M_3C$  (figures 10 et 11), ils peuvent apparaître dans les alliages Fe-C

contenant plus de 0.2 %C[42]. Les carbures apparaissent individuellement ou simultanément et dépendant ainsi des conditions de chromisation. Certains problèmes restent toujours sans explications et nécessitent plus d'expériences pour décrire les phénomènes qui surgissent dans la zone de diffusion pendant la chromisation[15]. Parmi ces problèmes :

- Il n'existe aucune évidence directe et claire sur la direction de croissance des couches de carbures
- Le rôle du fer dans la formation des couches est inconnu
- L'aspect de la couche du carbure  $M_3C$  dans les alliages n'est pas défini
- Il n'existe aucune donnée valable sur l'orientation cristallographique de la couche de carbure de chrome

Le processus de chromisation peut être appliqué au fer pur (fer armco), aux aciers à bas ou à fort pourcentage en carbone, aux fontes grises ainsi qu'aux fontes blanches[36].

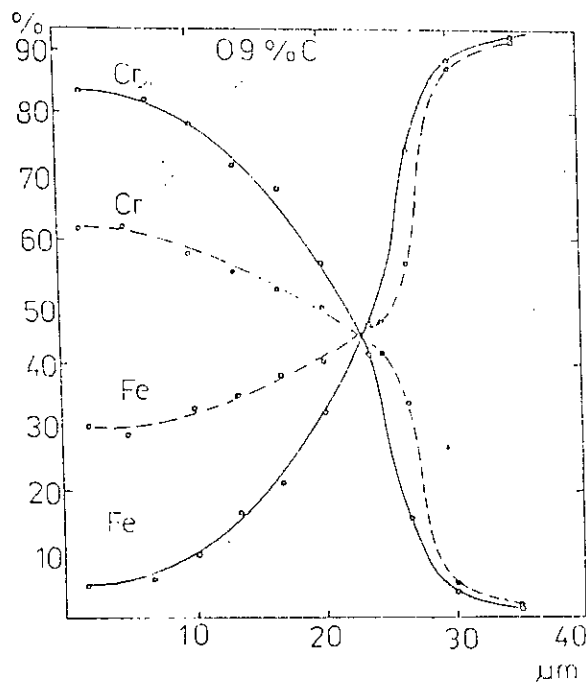


Figure 10 - Profils de concentration en Fe et Cr dans la couche sur acier à 0.9% C [16]  
poudre de Cr ..... poudre Cr-Fe ———

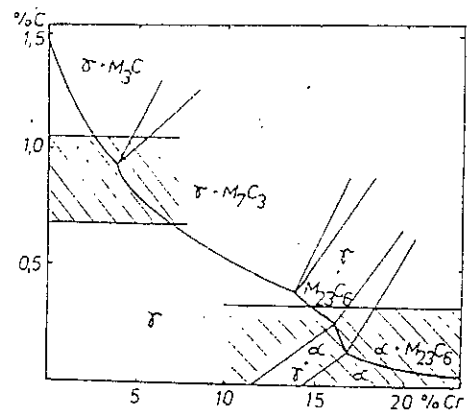


Figure 11 - Diagramme d'équilibre Fe-Cr-C dans la couche sur acier à 0.9% C [16].

### II-1-5 Rôle du fer dans la formation des couches

Le fer en solution est une caractéristique très importante des carbures de chrome, la concentration en fer dans ces derniers peut changer sur une gamme très étroite, jusqu'à 66 % dans le carbure  $M_7C_3$  et jusqu'à 52 % dans le  $M_{23}C_6$ . Donc, il est clair que le fer joue un rôle important durant la formation des couches.

Les figures 12 et 13 présentent les profils de diffusion du fer et du chrome dans le revêtement sur un acier à 0.9 %C. L'application de mélange de poudre (dans le donneur) avec un rapport Fe:Cr différent prouve que la concentration en fer dans la couche, la structure et l'épaisseur de la couche dépendent du rapport Fe:Cr dans le milieu de chromisation[37].

A faible rapport Fe:Cr, la couche est obtenue avec une faible concentration en fer et une concentration élevée en chrome et le carbure  $M_{23}C_6$  apparaît dans cette couche. A un rapport Fe:Cr élevé, l'épaisseur de la couche  $M_{23}C_6$  augmente comme indiqué dans les figures 12 et 13[16-17].

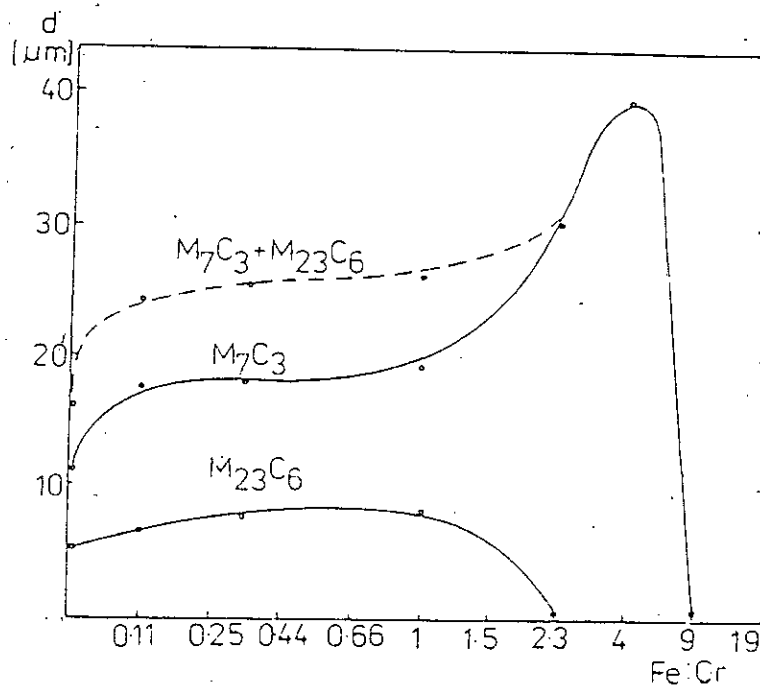


Figure 12-Epaisseur de la couche de carbure obtenu sur acier à 0.9 %C en fonction du rapport Fe:Cr dans le milieu de chromisation,[16].

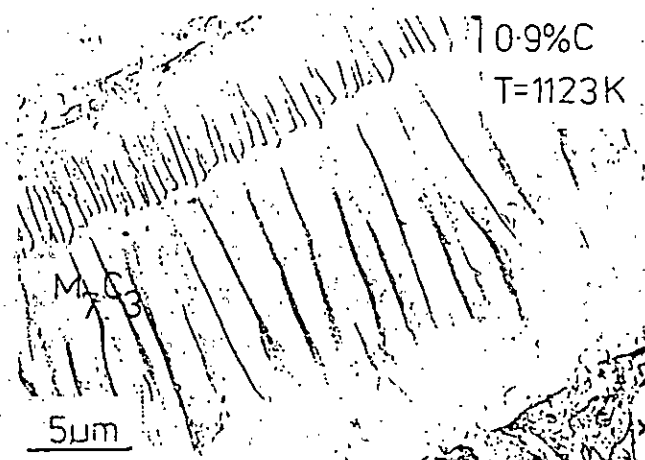


Figure 13-Structure d'une couche de carbures obtenue sur acier à 0.9 %C, [16].

Les mêmes auteurs[41] ont caractérisés le système Al-Cr-Fe en se basant sur les caractérisations décrites dans les systèmes binaires et en optimisant l'extension des composés  $Al_3Fe$ ,  $Al_{11}Cr_2$  et  $Al_{13}Cr_2$  dans le système ternaire en utilisant les résultats trouvés par H. Zoller[56]. Toutes fois, la nature du système ternaire Al-Cr-Fe, et en particulier celle riche en Al reste quelque peu développée.

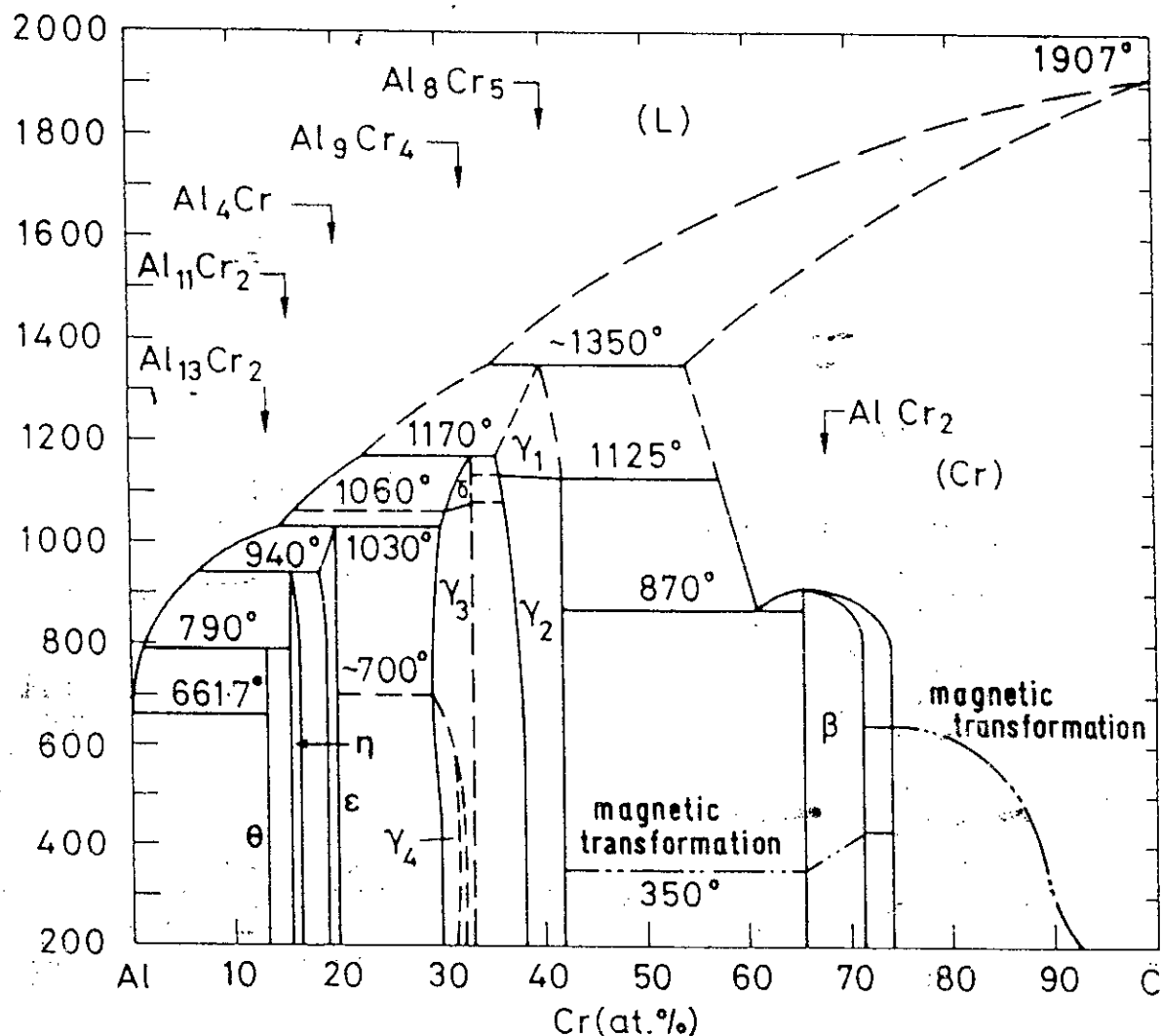


Figure 15- Diagramme de phases Al-Cr (d'après [41]).

CHAPITRE III

APPROCHE

THERMODYNAMIQUE

**CHAPITRE III APPROCHE THERMODYNAMIQUE****III-1 GENERALITES****III-1-1 Introduction**

Nous avons élaborés des revêtements simples de chromisation et d'aluminisation sur un acier de composition: Fe - 0.35 %C - 1% Cr - Mo.

Les revêtements ont été effectués par cémentation activée en caisse, les ciments utilisés doivent contenir trois constituants principaux:

- L'élément à déposer ( Al ou Cr ) se présente sous forme d'éléments ou d'alliages en poudre pulvérulente.
- L'activant halogéné ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{CrF}_2$ ,...) permet la formation des halogénures volatiles de l'élément à déposer sur le substrat.
- Une poudre inerte ( le diluant ) qui permet d'éviter le frittage du ciment durant l'opération de chauffage.

La cémentation est réalisée dans un réacteur fermé, sous atmosphères d'argon ou d'hélium. Elle s'effectue à des températures allant de 1000 °C à 1100 °C et nécessite des durées assez importantes (plusieurs heures).

Dans ces conditions, il est probable que les équilibres thermodynamiques sont atteints, d'une part entre la phase gazeuse et le ciment, et d'autre part entre la phase gazeuse et le substrat [42-43][50] [53][56-58]. Des études similaires [31] ont montrées que les activateurs donnent les mêmes résultats. Pour cela et en raison de la non disponibilité de certaines données thermodynamiques, notamment celles relatives aux fluorures d'aluminium, nous avons effectués une cémentation activée en ciment chloruré pour la chromisation et une cémentation activée en ciment fluoré pour l'aluminisation.

La détermination de la composition des systèmes à l'équilibre constitue en effet une étape intermédiaire nécessaire pour connaître la nature des composés qui jouent un rôle dans le transport de l'élément à déposer vers la surface du substrat. Par ailleurs, ce travail a été effectué dans un but de proposer un mécanisme de transport de l'élément à déposer vers le substrat.

**III-1-2 Méthodes de calcul des systèmes en équilibre**

La composition d'un système hétérogène à l'équilibre peut être obtenue par minimisation de la fonction enthalpie libre  $G$  du système en question.

L'expression de  $G$  dans le cas d'un système hétérogène s'écrit sous la forme:



$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i \left( \mu_i^\circ + RT \ln a_i \right) \quad (1)$$

où,  $n_i$  et  $g_i$  : représentent respectivement le nombre de moles et le potentiel chimique de l'espèce  $i$

$\mu_i^\circ$  : potentiel chimique standard de l'espèce  $i$

$a_i$  : l'activité de l'espèce  $i$

R : constante des gaz parfaits ( 1.987 cal/mol.K )

T : température ( K )

Dans cette expression, les variables devront satisfaire les conditions suivantes:

- Non négativité des variables  $n_i, n_i$ .

- Conservation de la masse:

$$\sum_{i=1}^N a_{j,i} \cdot n_i = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (2)$$

où, -  $a_{j,i}$  : représente le nombre d'atomes de l'élément  $j$  dans le composé  $i$

-  $b_j$  : nombre total de moles de l'élément  $j$

Le système hétérogène défini plus haut réagit à haute température et peut conduire à la formation d'une (1) phase gazeuse,  $q$  solutions condensées (solides ou liquides) et  $s$  phases condensées pures.

Le nombre  $P$  de phases en présence à la température  $T$  peut varier comme suit:

-  $p = 1$ , pour la phase gazeuse uniquement,

-  $p = 2$  à  $p = q + 1$  pour les solutions solides et liquides, en plus de la phase gazeuse,

-  $p = q + 2$  à  $p = q + s + 1$  pour les phases condensées pures, lorsque toutes les phases sont présentes.

l'expression (1) de l'énergie libre devient alors:

$$\frac{G}{RT} = \sum_{p=1}^l \sum_{j=1}^{m_p} n_{pi} \left( \left( \frac{\mu_i^\circ}{RT} \right)_{pi} + \ln P + \ln \frac{n_{pi}}{N_p} \right) + \sum_{p=2}^{q+l} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left( \frac{\mu_i^\circ}{RT} \right)_{pi} \quad (3)$$

Dans cette expression, on trouve:

$N_p$  : nombre de moles dans la phase  $p$ .

$n_p$ : nombre total des espèces présentes dans la  $p^{\text{ème}}$  phase.

$l$  : nombre d'éléments mis en jeu

Parmi les méthodes de calcul proposées[59-62], nous avons opté pour la méthode de G. Eriksson[61-64]. Cette méthode est plus développée car accessible par le calcul numérique.

*Principe de la méthode*

La méthode est basée sur la résolution du système d'équation suivant:

1- Minimisation de la fonction  $\frac{G}{RT}$ , donnée par l'équation (3), par le polynome de LAGRANGE, le polynome est ensuite développé par le développement limité de Taylor au voisinage d'un point quelconque  $y_{p,i}$  ( $p = 1, q + s + 1; i = 1, m_p$ ) qui est la solution de l'équation  $\frac{G}{RT} = 0$ , où  $y_{p,i}$  le nombre de moles à l'équilibre de l'espèce  $i$  dans la phase  $p$ .

L'équation (3) devient après transformation:

$$\sum_{p=1}^{q+1} \sum_{k=1}^l \Pi_k r_{p,j,k} + \sum_{p=1}^{q+1} \left( \frac{N_p}{Y_p} - 1 \right) \sum_{i=1}^{m_p} a_{pji} y_{pi} + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pji} n_{pi} = \sum_{p=1}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pji} (f_{pi} + y_{pi}) + b_j \quad (4)$$

Pour simplifier l'écriture, on utilise:

$$r_{pji} = \sum_{i=1}^{m_p} (a_{pji} a_{pik}) y_{pi} \quad j=1, l \quad (4)$$

$$f = y_{pi} \left[ \left( \frac{G^\circ}{RT} \right) + \ln P + \ln \left( \frac{y_{pi}}{Y_{pi}} \right) \right] \quad (5)$$

où:  $Y = \sum_{i=1}^{m_p} y_i$

$\Pi_k$  : facteurs du polynome de LAGRANGE.

2- Utilisation du principe de conservation de masse comme une deuxième équation du système; l'équation (2) devient après un développement limité au voisinage de  $y_{pi}$  :

$$\sum_{j=1}^l \Pi_j \sum_{i=1}^{m_p} a_{pji} y_{pi} = \sum_{i=1}^{m_p} f_{pi} \quad (p=1, q+1) \quad (6)$$

3- Utiliser les facteurs de LAGRANGE comme une troisième équation au système, ces coefficients sont données par:

$$\sum a_{pij} \Pi_j = \left( \frac{\mu^0}{RT} \right)_{pi} \quad (p = q+2, q + s + 1; i = 1) \quad (7)$$

Les équations (5), (6) et (7) forment donc un système à  $(1 + q + s + 1)$  équations à  $(1 + q + s + 1)$  inconnues qui sont:

- Les coefficients de LAGRANGE:  $\Pi_j$  ( $j = 1, l$ )

-  $\left( \frac{N_p}{Y_p} - 1 \right)$ , ( $p = 1, l$ ): nombre de moles des solutions solides et liquides.

-  $n_{pi}$  ( $p = q + 2, q + s + 1, i = 1$ ): nombre de moles des espèces gazeuses et condensées pures

Pour connaître les composés qui interviennent dans le processus du transport, il faut d'abord préciser les composés qui disparaissent ou qui apparaissent lors de la formation de la couche de cémentation. C'est la raison pour laquelle nous considérerons d'une part l'équilibre gaz-cément ( qui fournira la composition du système avant la formation de la couche ) et d'autre part l'équilibre gaz-substrat ( qui fournira la composition du système pendant et après la formation de la couche ).

Pour déterminer la composition de la phase gazeuse à l'équilibre gaz-cément, nous prenons uniquement le nombre de moles initiales des différents composés dans le ciment.

La composition imposée par l'équilibre gaz-substrat sera ensuite obtenu avec, pour nombre de moles initial, le nombre de moles dans la phase gazeuse à l'équilibre gas-cément.

La comparaison entre les deux compositions ( leur rapport ) nous permettra de prévoir le mécanisme de transport du ( ou des ) élément ( s ) qui se dépose ( ent ) sur le substrat.

Dans le cas de l'aluminisation, les éléments d'alliages dans l'acier (Cr, Mo et C) ne réagissent pas avec le gaz cémentant, alors, leurs présences respectives sont négligées dans les prévisions d'équilibre thermodynamique.

Par contre, dans le cas de la chromisation, la présence des éléments d'addition dans l'acier influe sur le système en équilibre, par conséquent, leurs teneurs respectives sont incluses dans les calculs.

Les données thermodynamiques utilisées dans cette étude proviennent de différentes ouvrages et publications:

- Les fluorures d'aluminium [65-66]
- Les fluorures de chrome [67]
- Les fluorures de fer [66-68]
- Les carbures de chrome [69-77]

**III-2 CHROMISATION DE L'ACIER ( 35CD4 )****III-2-1 Equilibre Gaz-Cément**

La composition initiale du ciment est donnée dans le tableau 4. Cette composition a été choisie en tenant compte de la granulométrie de la poudre de ciment utilisée [15].

Tableau 4: Composition du ciment de chromisation.

composés	%masse	quantité en g	quantité en moles
Cr	70	5.9099	0.12098
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	2.1106	2.67 · 10 <sup>-2</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	5	0.422	7.89 · 10 <sup>-3</sup>
Ar			10 <sup>-4</sup>

Durant l'opération de chromisation (hautes températures), les composés cités dans le tableau 4 peuvent évoluer pour former diverses substances gazeuses et/ou condensées stoechiométriques. En croisant en divers éléments chimiques à savoir Fe, Cr, Al, O, N, H, Cl, et Ar, trente neuf espèces sont susceptibles de se former dont 32 gazeuses et 7 condensées pures.

[AlCl], [AlClO], [AlCl<sub>2</sub>], [AlCl<sub>3</sub>], [AlO], [AlO<sub>2</sub>], [Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], [Cl], [Cl<sub>2</sub>], [CrCl], [HCl], [HClO], [CrCl<sub>2</sub>], [CrCl<sub>3</sub>], [CrCl<sub>4</sub>], [Cr<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], [H], [H<sub>2</sub>], [NHO], [NH<sub>2</sub>O], [NH<sub>3</sub>], [N<sub>2</sub>], [NO<sub>2</sub>], [N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>], [O], [O<sub>2</sub>], [H<sub>2</sub>O], [CrO], [FeCl], [FeCl<sub>2</sub>], [FeCl<sub>3</sub>], [CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], < Cr >, < NH<sub>4</sub>Cl >, < NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> >, < Fe >, < FeCl<sub>2</sub> >, < FeCl<sub>3</sub> > et < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >.

Trois températures ont été choisies dans ces calculs, la pression statique est égale à 1 bar ( le volume du réacteur est supposé plus grand ).

Les calculs montrent que dans ce ciment et dans l'intervalle de température envisagé, l'alumine reste thermodynamiquement inerte (figure 14). D'autres résultats présentés par différents auteurs [19] [28-29] confirment ceux trouvés dans cette étude.

Les résultats de l'équilibre du système gaz-cément sont résumés comme suit:

- Pour les espèces gazeuses, sous forme de graphe montrant l'évolution des pressions partielles des espèces gazeuses considérées en fonction de la température (figure 16).
- Pour les espèces condensées, sous forme d'un tableau et d'un graphe (tableau 2, figure) montrant la variation du nombre de moles des espèces solides et gazeuses en fonction de la température.

Les températures choisies (1173, 1273, 1373 K) correspondent à celles des expériences réalisées.

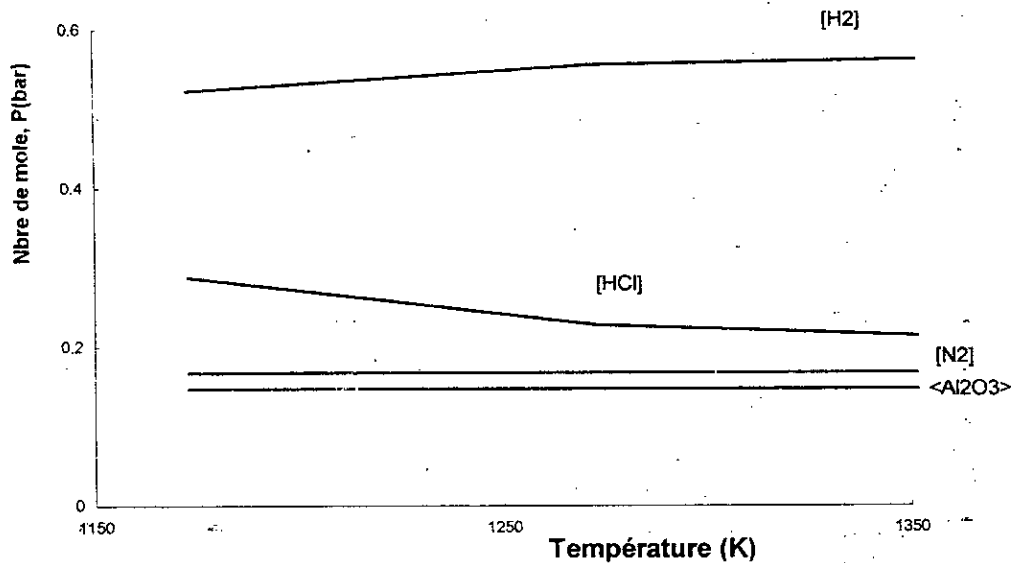


Figure 16- Evolution du nombre de moles des espèces solide et gazeuses à l'équilibre avec le ciment en fonction de la température.

Parmi les substances citées dans la liste ci-dessus, le calcul montre que:

- Certaines substances ne se forment pas (notamment les oxydes autres que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se transforme entièrement à  $355^\circ\text{C}$  suivant la réaction suivante:
- Les substances  $\text{NH}_3$  et  $\text{HCl}$  peuvent donner à leur tour les gaz suivants  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{Cl}_2$ .
- L'alumine reste inerte.
- Formation de chlorures de fer et de chrome.

Le tableau 5 résume le résultat du calcul thermodynamique.

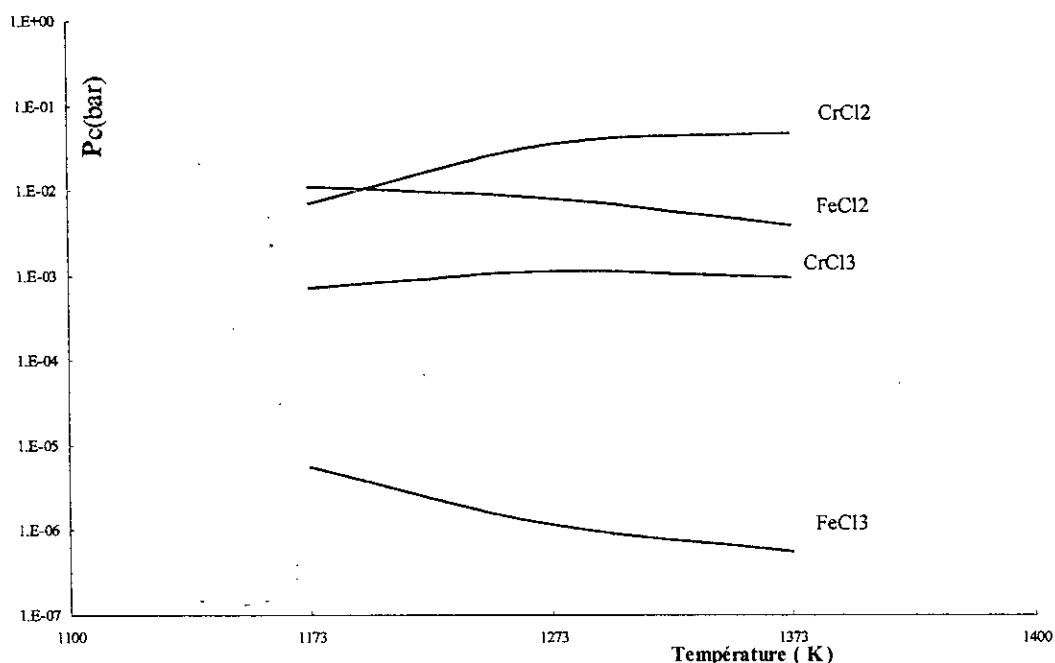


Figure 17- Evolution des pressions partielles des espèces gazeuses, à l'équilibre gaz-cément, des différents chlorures de chrome et de fer en fonction de la température.

On remarque que les quantités de  $\text{CrCl}_2$  et  $\text{CrCl}_3$  gazeux augmentent avec la température par contre celles de  $\text{FeCl}_2$  et  $\text{FeCl}_3$  de la phase gazeuse diminuent (figure 17). Ceci montre que le phénomène de transport s'effectue par le biais de  $\text{CrCl}_2$  et à un degré moindre par  $\text{CrCl}_3$ . L'intersection des courbes des espèces gazeuses [ $\text{CrCl}_2$ ] et [ $\text{FeCl}_2$ ] à environ 1190 K montre la possibilité de codéposition du fer et du chrome aux températures inférieures à cette dernière. Il paraît aussi que la codéposition du fer et du chrome est possible à des températures inférieures à 1200 K [64].

### III-2-3 Equilibre Gaz-Substrat

L'équilibre gaz-substrat met en jeu, dans le processus réactionnel, la phase gazeuse générée par le ciment et le substrat (acier à 0.35 %C, l'élément carbone joue un rôle essentiel dans le système), tandis que le fer y est considéré en excès. Vingt espèces dont douze (12) gazeux et huit (8) condensées pures ont été prise en considération à l'équilibre de ce système:

[ $\text{H}_2$ ], [ $\text{N}_2$ ], [ $\text{HCl}$ ], [ $\text{FeCl}_2$ ], [ $\text{CrCl}_2$ ], [ $\text{CrCl}_3$ ], [ $\text{FeCl}_3$ ], [ $\text{NH}_3$ ], [ $\text{HCN}$ ], [ $\text{Cl}_2$ ], [ $\text{CrN}$ ], [ $\text{C}_2\text{N}$ ], < $\text{CrN}$ >, < $\text{Cr}_2\text{N}$ >, < $\text{Fe}$ >, < $\text{FeCl}_2$ >, < $\text{FeCl}_3$ >, < $\text{Cr}_7\text{C}_3$ >, < $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ > et < $\text{C}$ >.

Le nombre de moles des espèces gazeuses mises en jeu est égal à leur nombre à l'équilibre gaz-cément. Les résultats des calculs sont présentés dans les

tableaux 5 et 6 et donnent respectivement les nombres de moles des espèces solides et les nombres de moles des espèces gazeuses en fonction de la température.

Dans la figure 16, sont présentées les évolutions du logarithme de la pression des espèces gazeuses les plus abondantes en fonction de la température. dans le tableau 4 donnant la quantité d'espèces solides présentes à l'équilibre gaz-substrat.

**Tableau5:** Nombre de moles des espèces solides à l'équilibre gaz-substrat, aux différentes températures.

T ( K )	< Fe >	< FeCl <sub>2</sub> >	< FeCl <sub>3</sub> >
1173	9.85 10 <sup>-1</sup>	1.67 10 <sup>-3</sup>	1.2 10 <sup>-8</sup>
1273	9.66 10 <sup>-1</sup>	2.07 10 <sup>-3</sup>	8.4 10 <sup>-10</sup>
1373	9.65 10 <sup>-1</sup>	1.07 10 <sup>-3</sup>	1.02 10 <sup>-9</sup>

On constate dans le tableau 5 que la seule phase solide formé (majoritaire) est le chlorure de fer FeCl<sub>2</sub>. En examinant les résultats des calculs (tableau 6) on remarque que la chromisation conduit à la formation de chlorure de fer gazeux en particulier FeCl<sub>2</sub> (majoritaire). De plus, on remarque également, en examinant la figure 18, que les pressions partielles des espèces gazeuses augmentent avec la température, ce qui explique (par rapport à celles de l'équilibre gaz-cément) que le ciment continu à former les espèces [CrCl<sub>2</sub>] et [CrCl<sub>3</sub>] par contre [FeCl<sub>2</sub>] et [FeCl<sub>3</sub>] ont le substrat comme seule source de formation. Les pressions partielles de ces derniers s'atoutent à celles de l'équilibre gaz-cément.

**Tableau6:** Nombre de moles des chlorures de fer et de chrome à l'état gazeux aux différentes températures.

T(K)	[ FeCl <sub>2</sub> ]	[ FeCl <sub>3</sub> ]	[ CrCl <sub>2</sub> ]	[ CrCl <sub>3</sub> ]
1173	0.14 . 10 <sup>-2</sup>	9.3 . 10 <sup>-8</sup>	3.9 10 <sup>-6</sup>	4.6 10 <sup>-8</sup>
1273	0.6 . 10 <sup>-2</sup>	9.09 . 10 <sup>-7</sup>	1.9 10 <sup>-4</sup>	2.5 10 <sup>-6</sup>
1373	1.064 . 10 <sup>-2</sup>	0.1031 . 10 <sup>-7</sup>	6.4 10 <sup>-4</sup>	6.5 10 <sup>-6</sup>



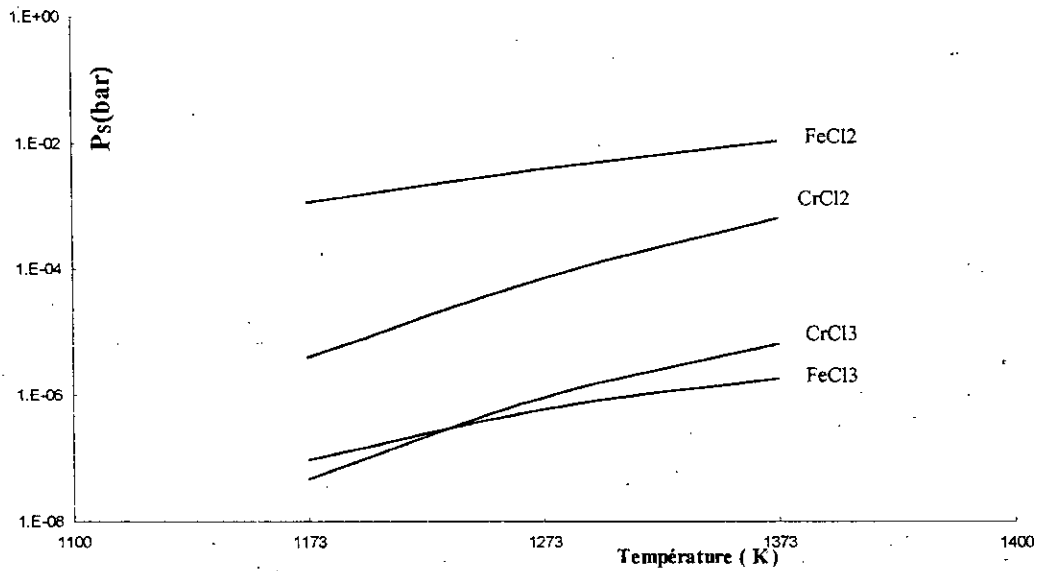


Figure 18- Evolution des pressions partielles, à l'équilibre gaz-substrat des différents chlorures de fer et de chrome en fonction de la température.

### III-2-4 Mécanisme de la chromisation:

Pour déterminer le mécanisme par lequel le chrome est transporté du ciment vers le substrat, on a porté sur la figure 19 le rapport des pressions partielles de l'équilibre gaz-cément et à l'équilibre gaz-substrat.

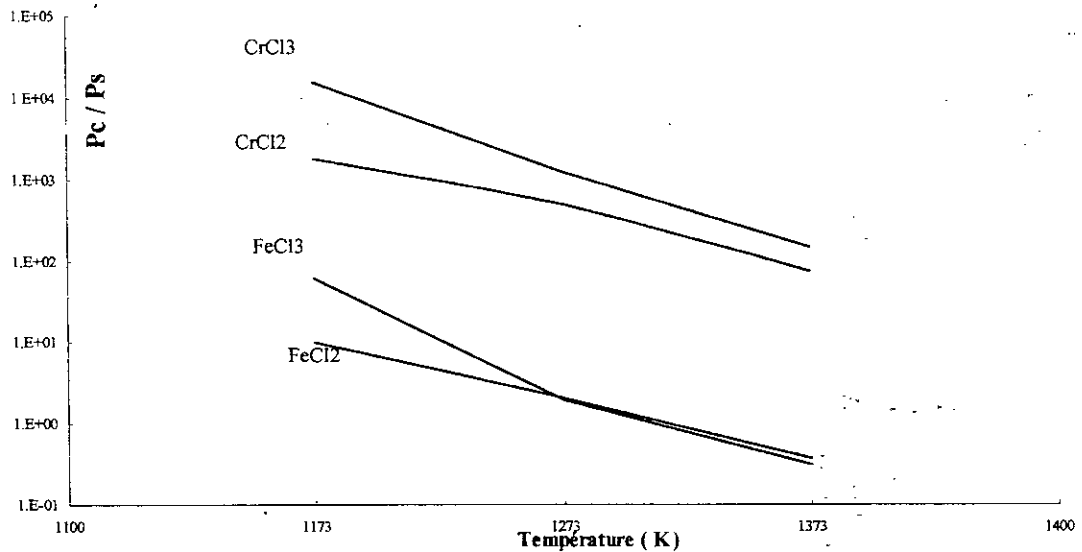


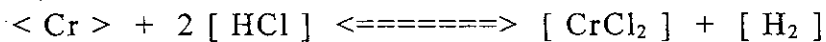
Figure 19- Evolution des rapports de pressions partielles, à l'équilibre gaz-cément et à l'équilibre gaz-substrat, en fonction de la température.

On constate que les pressions partielles des espèces  $[CrCl_2]$  [et  $[CrCl_3]$ ] diminuent lorsqu'on va du ciment vers le substrat. On peut donc conclure que ces espèces sont formées dans le ciment et consommées dans le substrat.

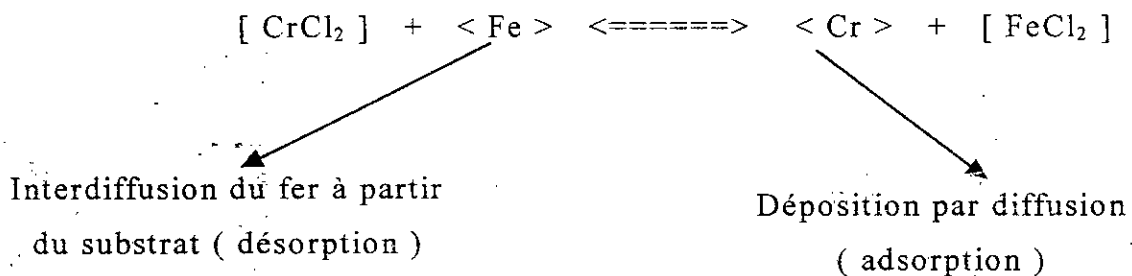
La pression partielle des espèces  $[FeCl_2]$  et  $[FeCl_3]$  à l'équilibre gaz-substrat diminuent avec la température, en allant du ciment vers le substrat, il en résulte donc que ces espèces proviennent de l'interdiffusion du fer du substrat.

Après ces résultats, on peut donc schématiser le processus de transport du chrome en phase gazeuse par les réactions suivantes:

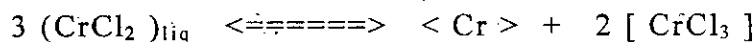
- Formation de l'halogène transporteur  $[CrCl_2]$ , majoritaire:



- Echange avec le substrat:

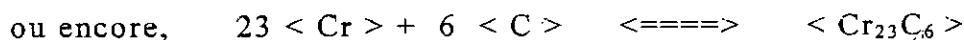
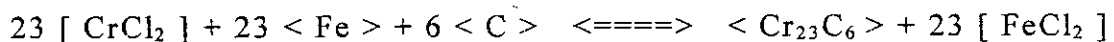


Il a été montré [27] par analyse chimique que pendant le dépôt de chrome,  $CrCl_2$  est présent comme phase condensée ( liquide à la température de traitement ) et la réaction dans la caisse de cémentation peut être considéré:



### III-2-5 Mécanisme de formation des carbures

A l'origine du dépôt, la réaction de transport majoritaire est la réaction d'échange telle que:



La croissance étant établie, la réaction de transport dépend alors, pour la plus grande partie de la réduction en présence de l'hydrogène [19] telle que:

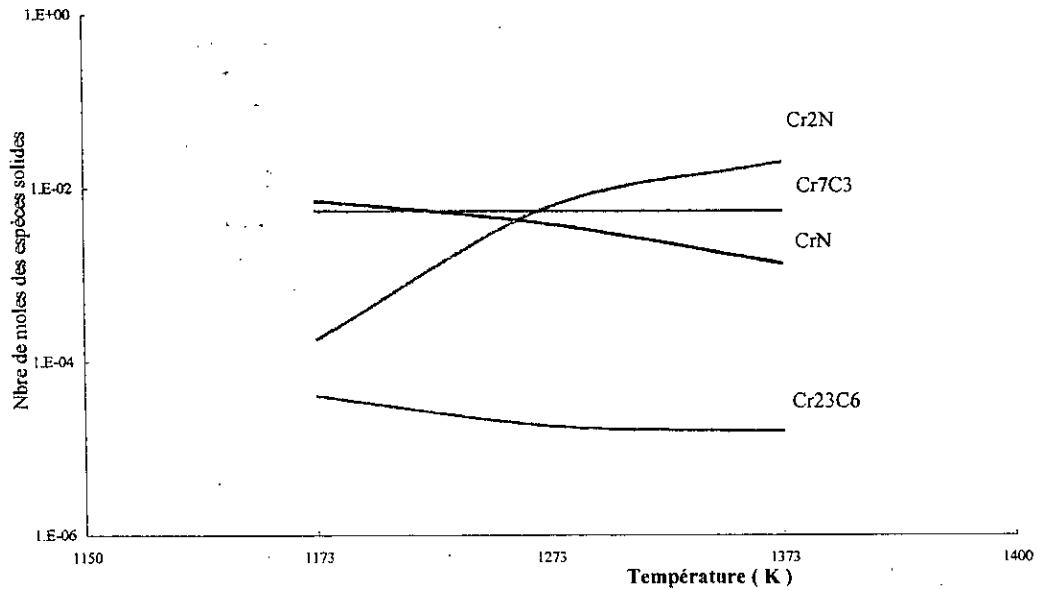
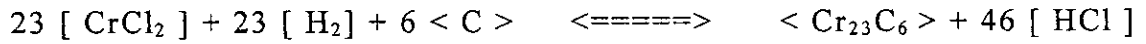


Figure 20- Evolution du nombre de moles des espèces solides en équilibre avec le substrat en fonction de la température.

On remarque aussi, en plus de la formation des carbures de chrome (ou mixtes: carbures de fer et de chrome), la possibilité de réactions entre l'azote, le carbone et le chrome donnant le carbonitrure  $\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$ , stable à haute température comme le montre la figure 20.

De ces résultats, nous proposons le schéma du mécanisme de chromisation suivant (figure 21).

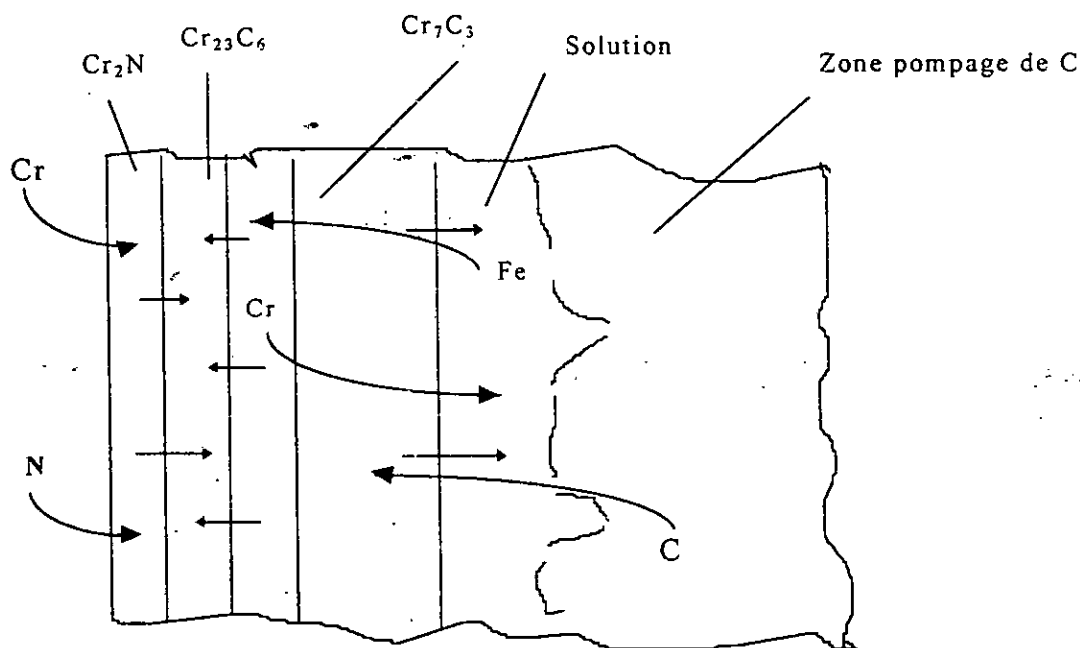
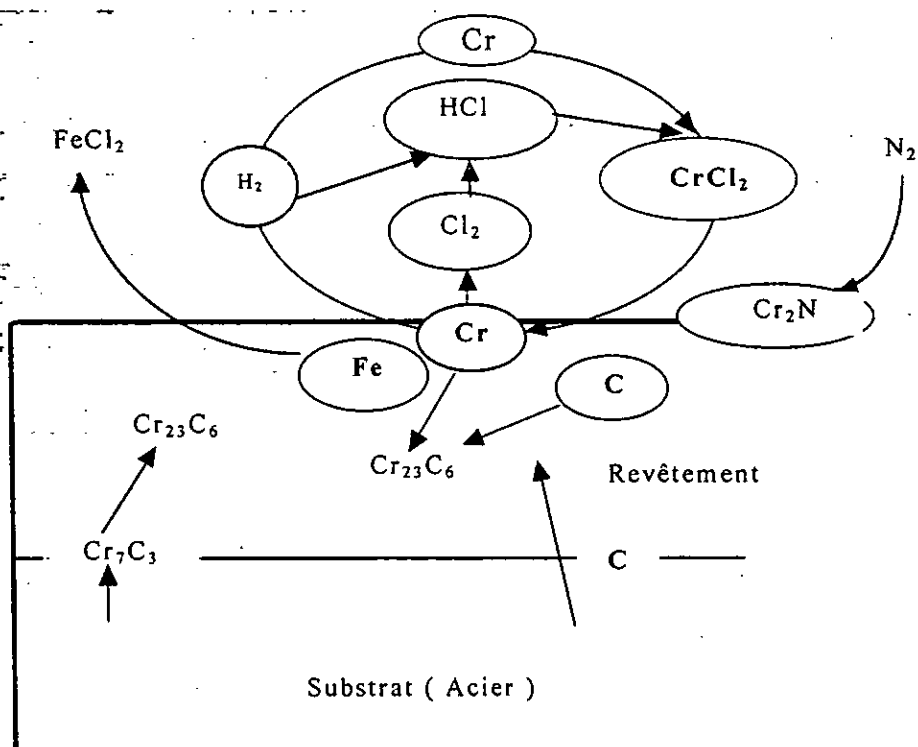
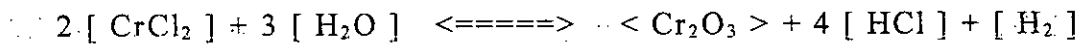
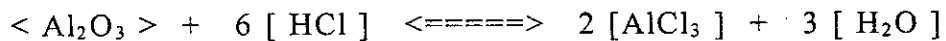


Figure 21- Modèle représentatif du mécanisme de transport et de formation de revêtements de chromisation .

### III-2-6 Autres réactions

L'alumine est généralement considéré comme inerte dans la caisse de cémentation. Mais, à la température de chromisation (voir résultats de calcul

thermodynamique à des températures supérieures à 1100°C), l'alumine réagit avec le chlorure d'hydrogène selon la proposition de Walsh (dans [29])



Dans le cas où une atmosphère hydrogénée est utilisée[21], les dernières réactions ont une valeur de la pression partielle de  $[\text{H}_2\text{O}]$  de l'ordre de  $5.5 \cdot 10^{-4}$  atm à 1100°C. Cette valeur est suffisante pour oxyder le chrome, mais dans le cas d'une atmosphère d'argon, cette valeur est de l'ordre de  $3.4 \cdot 10^{-7}$  atm et la possibilité d'oxydation du chrome est minime.

### III-2-7 Conclusion

La formation de dépôt se résume en ces étapes:

- Diffusion de chrome à partir des espèces  $\text{CrCl}_2$  et  $\text{CrCl}_3$  à travers la phase gazeuse du ciment vers le substrat.
- Réaction en surface ( adsorption )
- Interdiffusion du chrome avec d'autres éléments à l'état solide.

En supposant la réaction en surface rapide et sans limite; des modèles de formation de dépôts ont été développés[19][20] pour prédire la vitesse de déposition.

### III-3 Aluminisation de l'acier

#### III-3-1 Equilibre gaz-cément

Le système initial a la composition suivante (tableau8):

Tableau8: Composition du système initial

Composés	%masse	Quantité en g	Quantité en moles
Al	40	2.618	0.1
CrF <sub>2</sub>	5	0.3372	3.75 10 <sup>-3</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	3.7098	3.638 10 <sup>-2</sup>
Ar			10 <sup>-4</sup>

L'opération est supposée conduite sous atmosphère d'argon ou d'hélium. D'après des calculs préliminaires, l'alumine est thermodynamiquement inerte dans l'intervalle de température considéré. Ce résultat confirme ceux obtenus par d'autres auteurs [42-43] [51]. De ce fait, sa teneur ne sera donc pas prise en compte dans les calculs.

Onze constituants sont prise en considération dont six à l'état gazeux et cinq à l'état condensé pur (solide ou liquide):

[Al], [AlF], [AlF<sub>2</sub>], [AlF<sub>3</sub>], [Al<sub>2</sub>F<sub>6</sub>], [He], (Al), <AlF<sub>3</sub>>, <CrF<sub>2</sub>>, <CrF<sub>3</sub>> et <Cr>.

Les calculs ont été effectués pour des températures comprises entre 1000 et 1300 K, sous pression statique de 1 bar (le volume du réacteur doit également être supposé évoluer avec la température. De la même manière que précédemment, les résultats seront présentés comme suit:

- Pour les espèces gazeuses, sous forme de courbes traduisant la variation de pressions partielles en fonction de la température (figure 22). Dans cette figure et dans toutes les suivantes, les pressions partielles sont exprimées en bar.
- Pour les espèces condensées, sous forme d'un tableau donnant le nombre de moles de chaque espèce, à quatre températures pour en augmenter la lisibilité (tableau 7).

On constate qu'à l'équilibre l'aluminium se trouve majoritairement sous forme (Al) liquide puis sous forme de <AlF<sub>3</sub>> solide (2.5% de la quantité totale). La quantité d'aluminium dans la phase gazeuse est extrêmement faible (de 3 10<sup>-5</sup> à 3 10<sup>-2</sup> suivant la température). Les pressions partielles de [Al] et [AlF<sub>3</sub>] correspondent bien aux pressions de vapeur saturante de ces corps.

température. Les quantités des espèces condensées sont présentées dans le tableau 8.

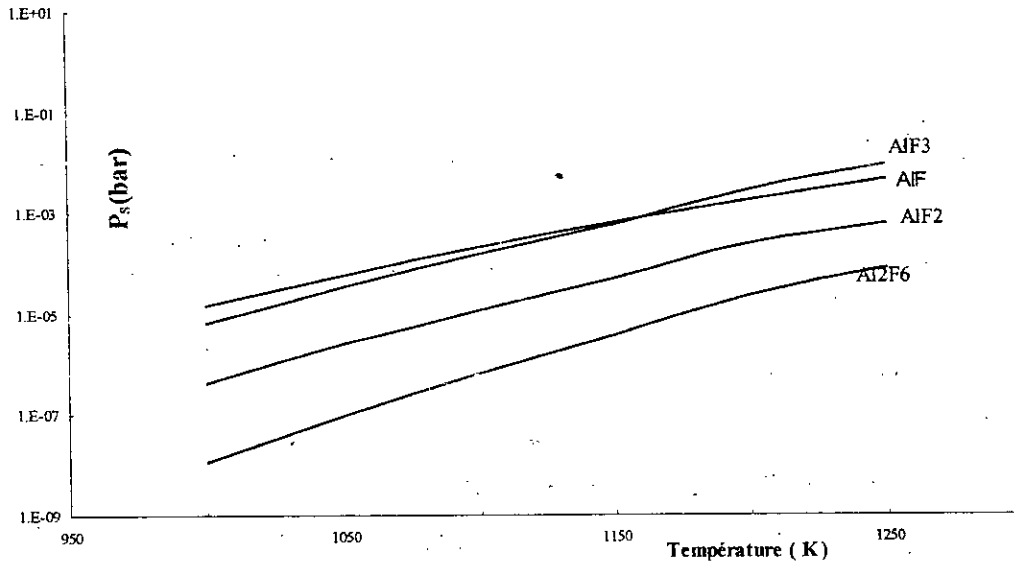


Figure 23- Evolution des pressions partielles, à l'équilibre gaz-substrat des différents fluorures d'aluminium en fonction de la température.

Tableau 8: Nombre de millimoles des espèces condensées aux différentes températures

T (K)	< Fe >	< Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> >	< AlF <sub>3</sub> >
1000	100	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$6.64 \cdot 10^{-6}$
1100	100	$3.06 \cdot 10^{-5}$	$2.636 \cdot 10^{-5}$
1200	100	$2.37 \cdot 10^{-4}$	$2.17 \cdot 10^{-4}$
1300	100	$1.47 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-3}$

On constate que la présence d'une quantité suffisante du composé <AlF<sub>3</sub>> montre que la réaction de transport de l'aluminium s'accompagne obligatoirement par la formation de ce dernier. Comme dans le cas de l'équilibre gaz-cément, les pressions partielles des fluorures d'aluminium augmentent avec la température. On observe par ailleurs que, dans l'équilibre gaz-substrat, aux basses températures [AlF] est l'espèce la plus prédominante. Aux hautes températures c'est plutôt [AlF<sub>3</sub>] qui prédomine.

### III-3-3 Mécanisme de l'aluminisation

Nous avons porté sur la figure 24 les rapports des pressions partielles de chaque espèce gazeuse dans le système gaz-cément et dans celui du gaz-substrat en fonction de la température. On remarque que les pressions partielles des

espèces  $[AlF]$  et  $[AlF_2]$  décroît en allant du ciment vers le substrat. On peut donc dire que ces espèces sont générées dans le ciment et consommées dans le substrat.

Concernant l'espèce  $[AlF_3]$ , on constate l'absence logique de gradient, la présence de  $\langle AlF_3 \rangle$  aussi bien à l'équilibre gaz-ciment qu'à l'équilibre gaz-substrat; impose une pression identique dans toute l'enceinte de traitement de cémentation. L'apparition de  $\langle AlF_3 \rangle$  au niveau du substrat montre que ce composé se forme lors de la réaction d'aluminisation.

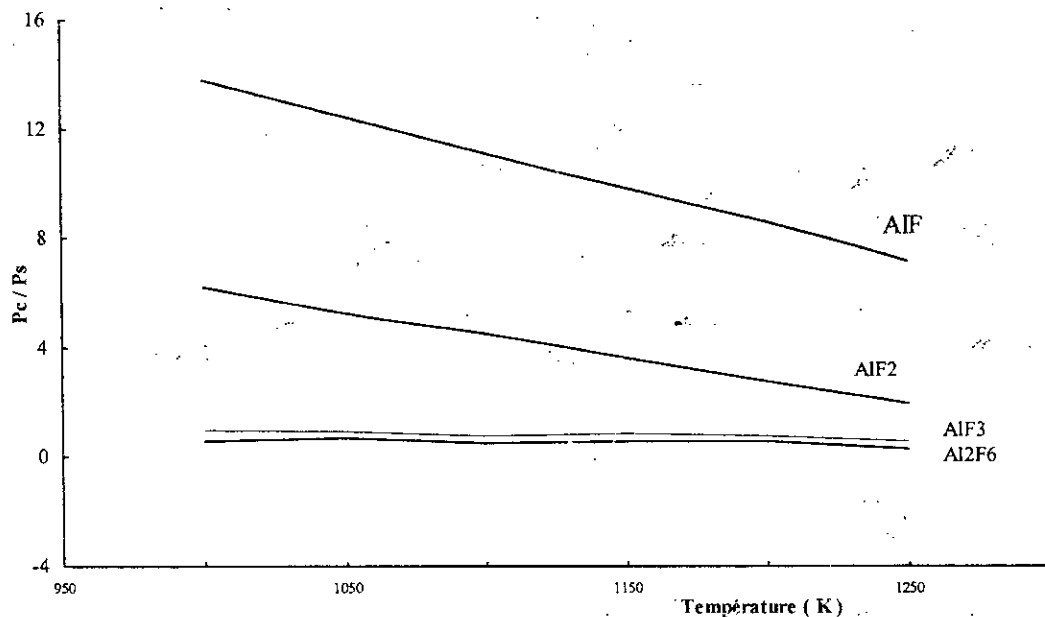
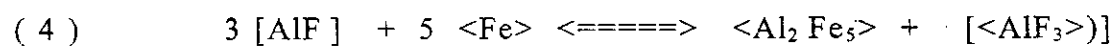
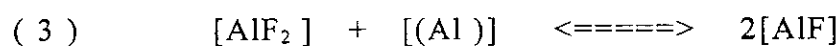
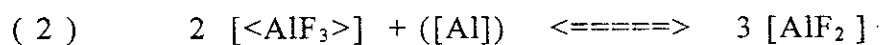
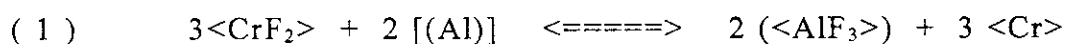


Figure 24-Evolution des rapports de pressions partielles à l'équilibre gaz-ciment et à l'équilibre gaz-substrat en fonction de la température.

On peut donc schématiser le processus d'aluminisation par les réactions suivantes:

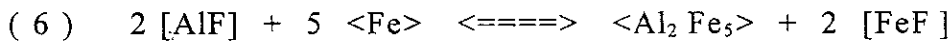
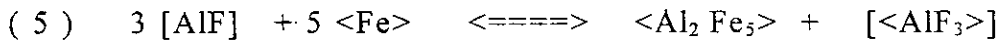


En présentant par  $[\langle AlF_3 \rangle]$  le trifluorure d'aluminium solide en équilibre avec sa vapeur et par  $[(Al)]$  l'aluminium liquide en équilibre avec sa vapeur. En



définitive, la réaction (1) consomme l'activant et forme la quantité stoechiométrique de [ $\text{AlF}_3$ ] qui est transporté du ciment vers le substrat (via  $[\text{AlF}]$  et  $[\text{AlF}_2]$ ) au fur et à mesure du déroulement de l'aluminisation. Durant cette période, la pression partielle de  $[\text{AlF}_3]$  est identique en tout point de la caisse de cémentation. Quand  $\langle \text{AlF}_3 \rangle$  a complètement disparu du ciment, la réaction ne se poursuivra que par transport de  $[\text{AlF}_3]$  du substrat vers le ciment. Durant cette période, il existe un gradient de pression partielle de  $[\text{AlF}_3]$  dans la caisse de cémentation.

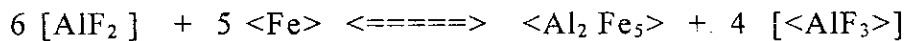
Il est possible que la réaction d'aluminisation résulte de deux réactions, une réaction de dismutation (5) et une réaction d'échange (6).



La réaction (5) paraît cependant peu probable puisque le calcul thermodynamique prévoit des pressions très faibles pour les fluorures de fer ( $10^{-12}$  et  $10^{-13}$  bar).

Il a été montré que la réaction de dismutation (6) est effectivement largement prépondérante[2].

En fait,  $[\text{AlF}_2]$  participe aussi à la réaction de dismutation selon:



## CHAPITRE IV

### PROCEDURE EXPERIMENTALE

**CHAPITRE IV PROCEDURE EXPERIMENTALE****IV-1 Procédure de préparation des revêtements****IV-1-1 Matières premières**

Le substrat choisi dans cette étude est un acier hypoeutectoïde faiblement allié du type 35CD4 (Norme AFNOR 35.559). Cet acier est très recommandé pour être utilisé en fabrication mécanique. Son large domaine d'utilisation, ses bonnes propriétés mécaniques apportées par ses éléments d'addition en l'occurrence le chrome (élément carburigène), son prix intéressant, très compétitif lui donnent la possibilité de remplacer certains aciers fortement alliés.

La composition chimique de cet acier est représentée dans le tableau 9.

Tableau 9- Composition de l'acier en % de masse.\*

Elément	Fe	C	Cr	Mo	Mn	Si	Cu	Ni	P	Pb	S	Al
%massique	bal.	0.38	0.976	0.746	0.49	0.205	0.137	0.083	0.020	0.015	0.008	0.006

\* L'analyse chimique a été faite par spectroscopie à la S.N.V.I. Rouiba-Alger

**IV-1-2 Préparation des échantillons**

Les échantillons ont été prélevés d'un barreau cylindrique de diamètre 22 mm. Après les opérations d'usinage, un polissage mécanique a été effectué aux papiers abrasifs jusqu'à la granulométrie 1000, suivi d'un polissage fin au feutre à l'aide d'une suspension d'alumine.

L'importance de préparer la surface de l'échantillon immédiatement avant tout traitement a été mise en évidence par des essais effectués sur des échantillons polis mécaniquement jusqu'à la granulométrie 600, les dépôts étaient de loin moins meilleurs en épaisseur et en moins uniformes que ceux des échantillons préparés comme décrit plus haut. Les échantillons sont ensuite nettoyés à l'alcool éthylique, dégraissés au polyéthylène pour éliminer toute contamination de la surface, séchés, puis pesés à l'aide d'une balance analytique du type EXACT.

### IV-1-3 Dispositif expérimental utilisé

L'ensemble du dispositif expérimental utilisé est constitué principalement d'un four électrique du type PROLABO semi-étanche, muni d'un système pour utilisation d'une atmosphère contrôlée (figure 25).

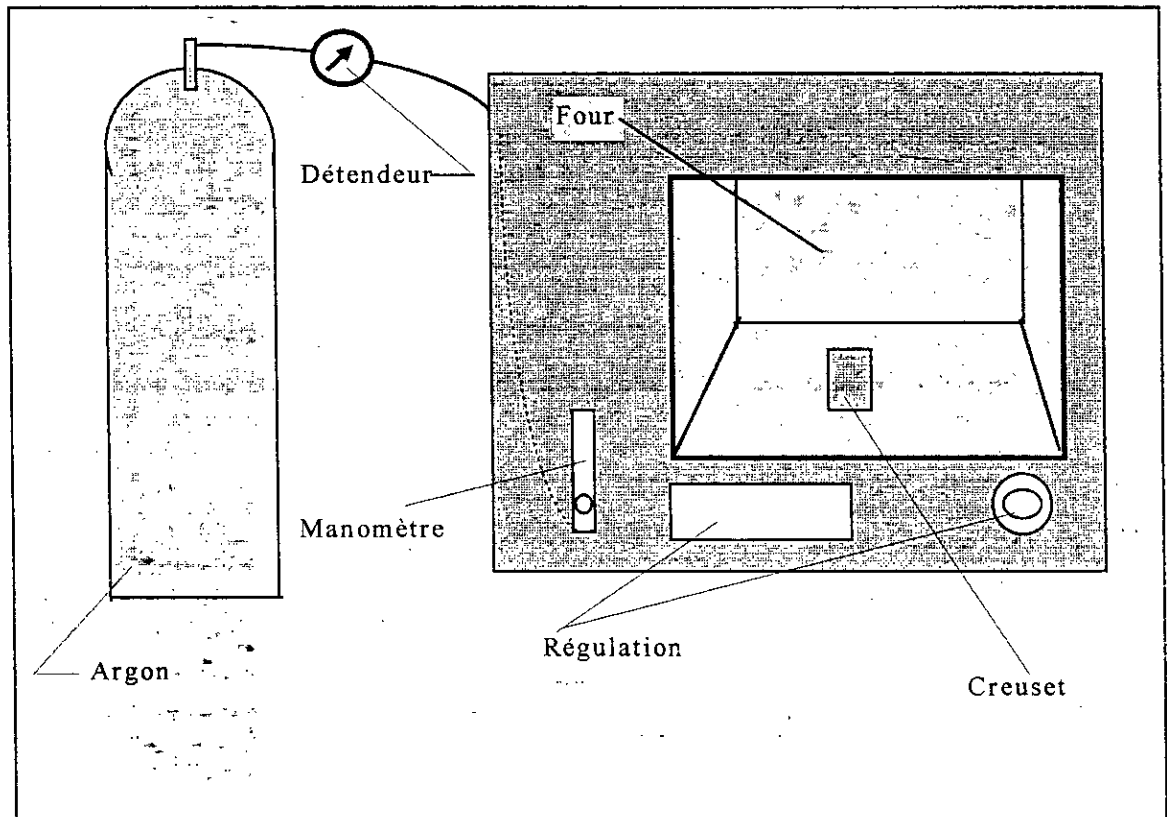


Figure 25- Schéma général du dispositif utilisé pour la cémentation de l'acier.

### IV-1 4 Caisse de cémentation

La caisse de cémentation est constituée d'une boîte réfractaire en alumine résistante à haute température. Après avoir introduit les proportions du ciment dans la boîte, les échantillons y sont placés au milieu de cette boîte qui est elle-même munie d'un couvercle semi-étanche (figure 26).

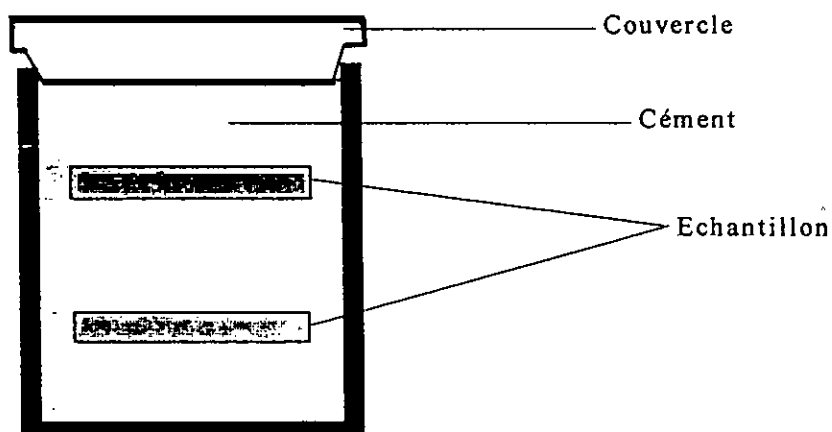


Figure 26- Schéma de la boîte de cémentation (Creuset).

#### IV-1-5 Cément

Le ciment utilisé pour tous les traitements de cémentation, comme indiqué dans les données du calcul thermodynamique, est constitué de:

- Donneur:

Poudre de chrome: le chrome est fourni sous forme de morceaux, broyé à l'aide d'un broyeur à agates jusqu'à l'obtention d'une poudre fine tamisée à 0.4 mm.

Poudre d'aluminium: en poudre très fine, de pureté chimique.

- L'activant:

L'activant utilisé pour toutes les opérations de cémentation est le chlorure d'ammonium, cristallisé de pureté chimique.

- Le diluant:

Le diluant employé dans cette étude est l'alumine métallographique, en poudre très fine, d'une granulométrie de l'ordre de 3  $\mu$ .

##### 1- Préparation du ciment

Après les opérations de séchage (élimination de toute humidité), les poudres sont pesées en proportions données puis mélangées et mises dans des boîtes à ciment suivant la composition suivante:

##### 2- Cément de chromisation

Il représente une quantité totale de 8.4416 grammes répartie comme suit:

Tableau 10- Composition du ciment de chromisation.

	Chrome Cr	Chlorure d'ammo.	Alumine
% massique	70	5	25
Quantité en g	5.909	0.422	2.1106

### 3- Cément de l'aluminisation

Il compte au total 6.745 grammes représentant les proportions suivantes:

Tableau 11- Composition du ciment de l'aluminisation.

	Aluminium	Fluorure de Cr.	Alumine
% masse	40	5	55
Quantité en g	2.698	0.3372	3.7098

## IV-1-6 Caractérisation physico-chimique des revêtements obtenus

### *Analyse à la microsonde Castaing*

Une microsonde Castaing du type CAMECA MS 46 équipée de spectromètres à dispersion de longueur d'onde a été utilisée pour déterminer la composition chimique des couches chromisées. Des éléments purs ont été utilisés comme références (témoins) pour les dosages; une correction ZAF étant appliquée à chaque mesure.

### *Diffraction des rayons X*

Les produits formés sont toujours identifiés par diffractométrie X (diffractomètre Philips PW 1730, radiation  $\text{CuK}_{\alpha 1}$   $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , 50kV, 30mA).

### *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Lorsque la surface d'un échantillon est bombardée par un faisceau électronique, elle émet divers rayonnements (électrons, rayons X, ..., figure 25).

Parmi les électrons émis on trouve les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés sont caractéristiques du numéro atomique moyen du substrat. L'image formée en utilisant le signal provenant de la détection des électrons secondaires fournira, elle, un contraste lié à la fois à la composition locale de l'échantillon et à sa topographie.

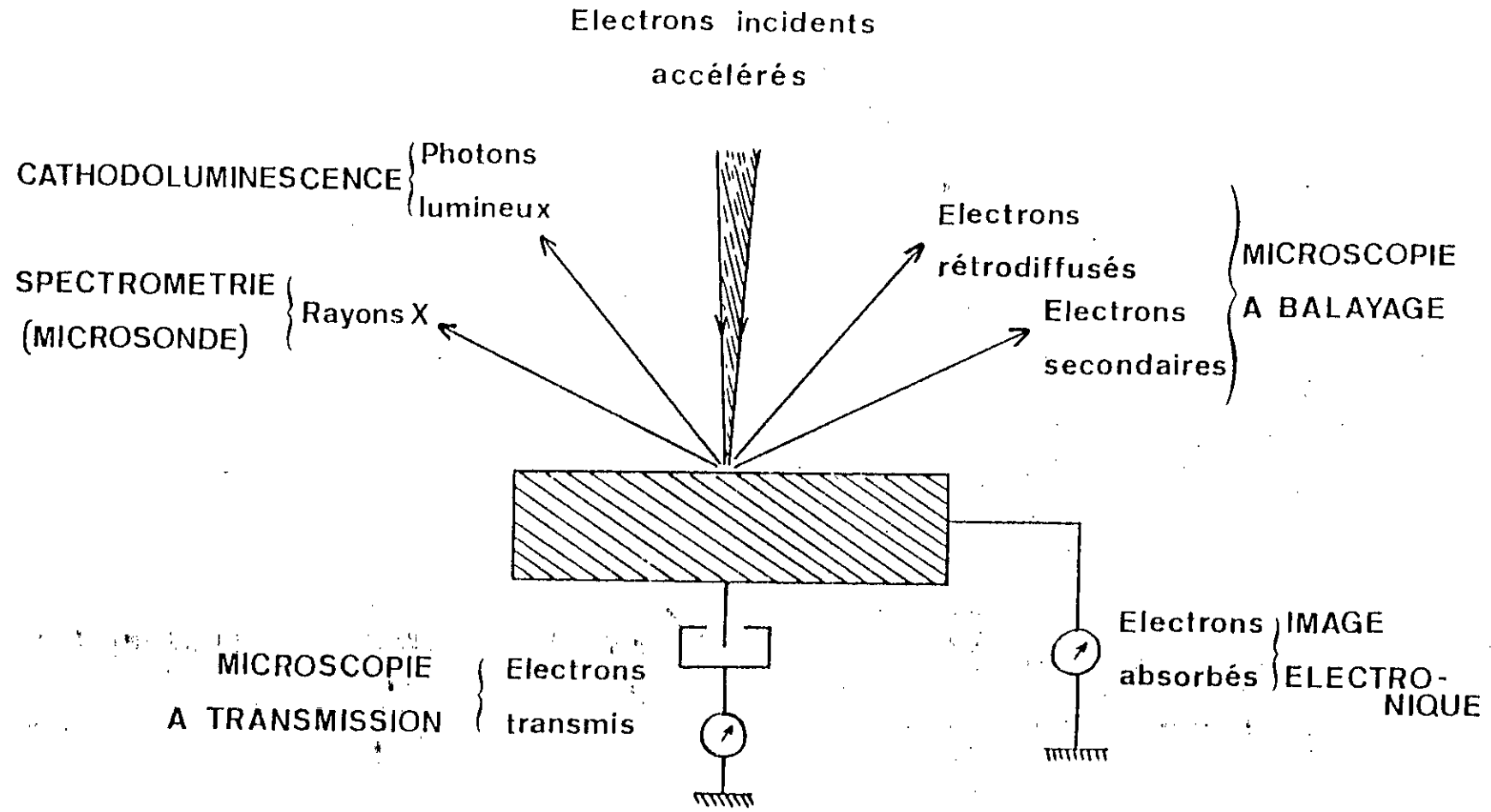


Figure 25- Interactions électrons-matière.

## Mesure de microdureté

Les microduretés Vickers (HV) ont été déterminées à l'aide d'un microduromètre adapté sur un microscope optique (Nachet M17) et qui comprend essentiellement:

- un diamant monté sur un objectif spécialement conçu et à travers lequel on observe l'échantillon.
- un cylindre pneumatique de charge relié à l'objectif pénétrateur par un tuyau d'air.

Les mesures peuvent être effectuées sous des charges comprises entre 5 et 200 g pour convenir à la dureté du matériau ( $HV_{0.02}$ ). C'est cette dernière valeur que nous avons utilisée dans la plupart des cas.



**LA  
CHROMISATION**

## IV-2 Chromisation de l'acier

### IV-2-1 Cinétique de chromisation

L'étude de la cinétique de chromisation est nécessaire pour élucider les lois de croissance en fonction de la température de traitement. Nous avons effectués des traitements de chromisation aux températures de 1000 et 1100 °C et des durées de 3, 5 et 7 heures.

L'étude des lois de croissance est limitée à la seule variation des couches du domaine carburé. La référence de prise de mesure étant l'interface solution solide-carbure. La détermination de ces lois est obtenue par le tracé des graphes de variation du gain de masse et les épaisseurs des couches de carbures en fonction du temps pour les deux températures considérées (1000 et 1100°C).

Nous avons tracé sur la figure 28 le gain de masse ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) des échantillons chromisés en fonction du temps de traitement aux températures 1000 et 1100°C.

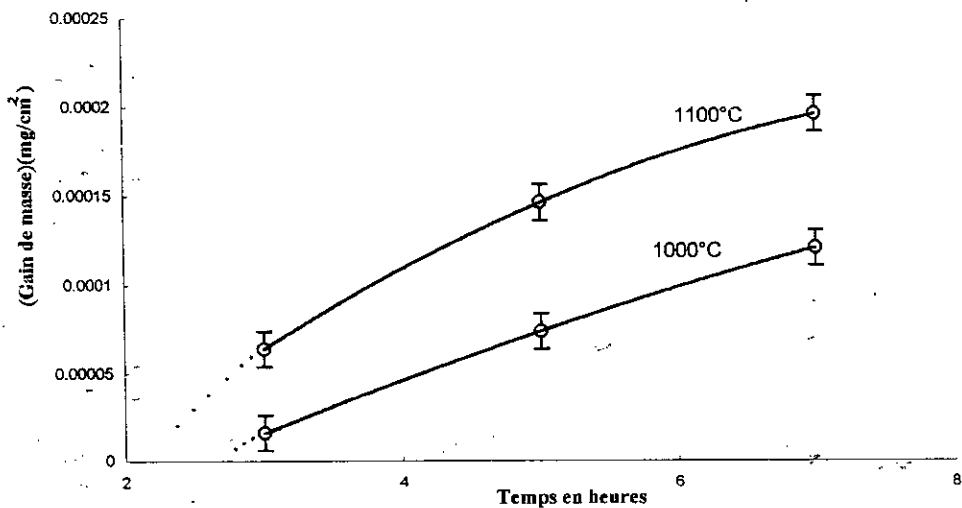


Figure 28- Cinétique de gain de masse des échantillons chromisés à 1000 et 1100°C.

A 1000°C, le gain de masse par unité de surface est plus ou moins droit au début de traitement, par contre à des durées prolongées ou à la température de 1100 °C, il a une forme parabolique (d'où la forme linéaire du gain de masse par unité de surface en fonction de la racine carrée du temps de traitement).

Dans la figure 29, nous avons tracé la variation de l'épaisseur de la couche chromisée en fonction du temps de la cémentation pour les températures 1000 et 1100 °C.

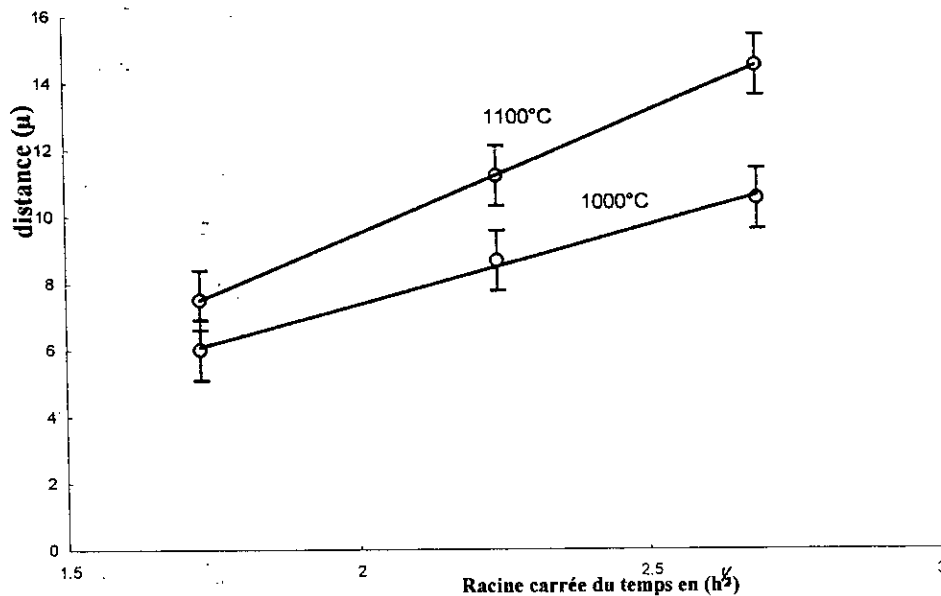


Figure 29- Evolution de l'épaisseur du domaine carburé des couches chromisées en fonction du temps de la cémentation.

Les résultats présentés dans la figure 29 permettent de constater que les épaisseurs des couches augmentent avec les deux température étudiées et le temps de traitement et cela suivant une allure parabolique.

Donc, on peut dire que dans le domaine de température et de temps étudié, la cinétique de croissance est régie par la diffusion.

#### Remarque:

- La cinétique de croissance de la phase  $M_7C_3$  est toujours plus importante que celle du carbure  $M_{23}C_6$  (où M: Fe ou Cr), résultat rendu évident par le calcul thermo-dynamique.

- Régie par la diffusion, la croissance des différentes couches de carbures est très sensible à l'effet de la température.

La linéarité des courbes obtenues, montre que la croissance est thermoactivée: la variation de l'épaisseur pour un temps donné étant liée à la température par la relation suivante:

$$E = K. \exp ( - Q/RT )$$

où,

R: constante des gaz parfaits

T: température

La quantité Q correspond à l'énergie d'activation apparente par mole de phase considérée, vis à vis de l'épaisseur totale, cette valeur est donc égale à la

somme des énergies d'activation apparentes de chacun des deux carbures pondérées respectivement par leur proportion au sein de la couche totale.

#### IV-2-2 Analyse des phases par diffraction X

Cette analyse a été effectuée par diffraction à partir de la surface des échantillons chromisés.

Nous avons porté sur la figure 30, l'analyse de diffraction de l'échantillon brut, sur les figures 31 et 32, ceux des échantillons chromisés.

Pour l'ensemble des échantillons et indépendamment des paramètres de traitement, les phases indexées sont principalement.

- Les carbures  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  et  $(Cr, Fe)_7C_3$  (ou encore  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$ )
- Le carbonitride  $\beta-Cr_2(C,N)$

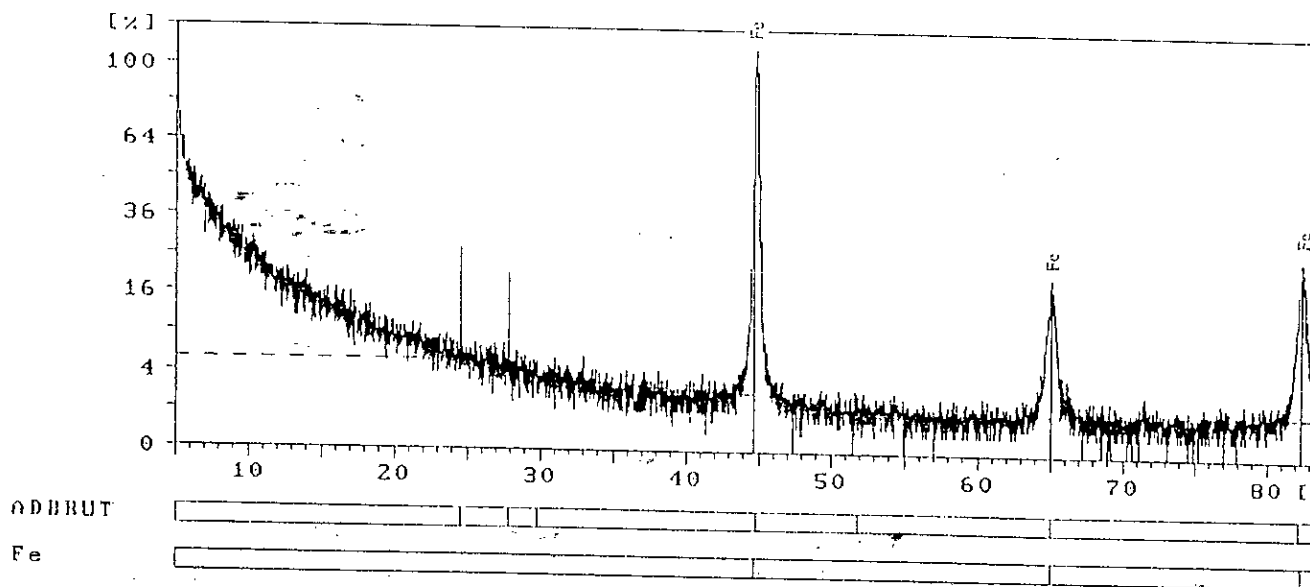


Figure 30- Diffractogramme d'un échantillon brut.

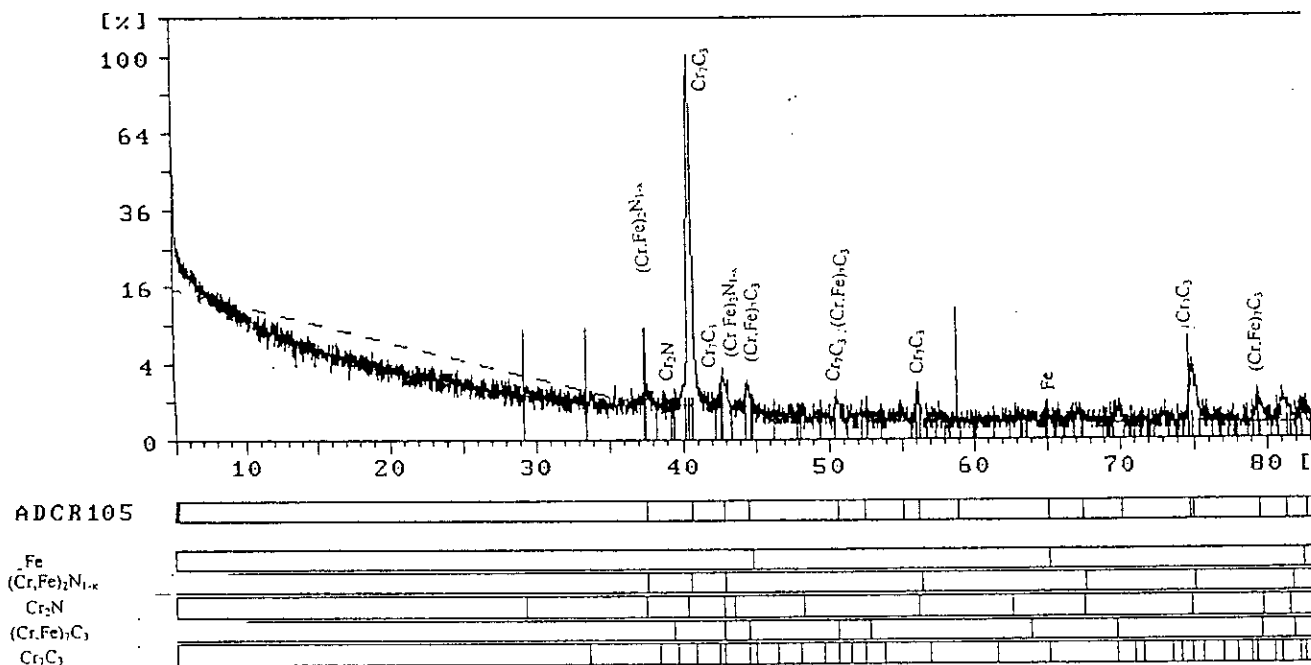


Figure 31- Diffractogramme d'un échantillon traité à 1000°C pendant 5 h.

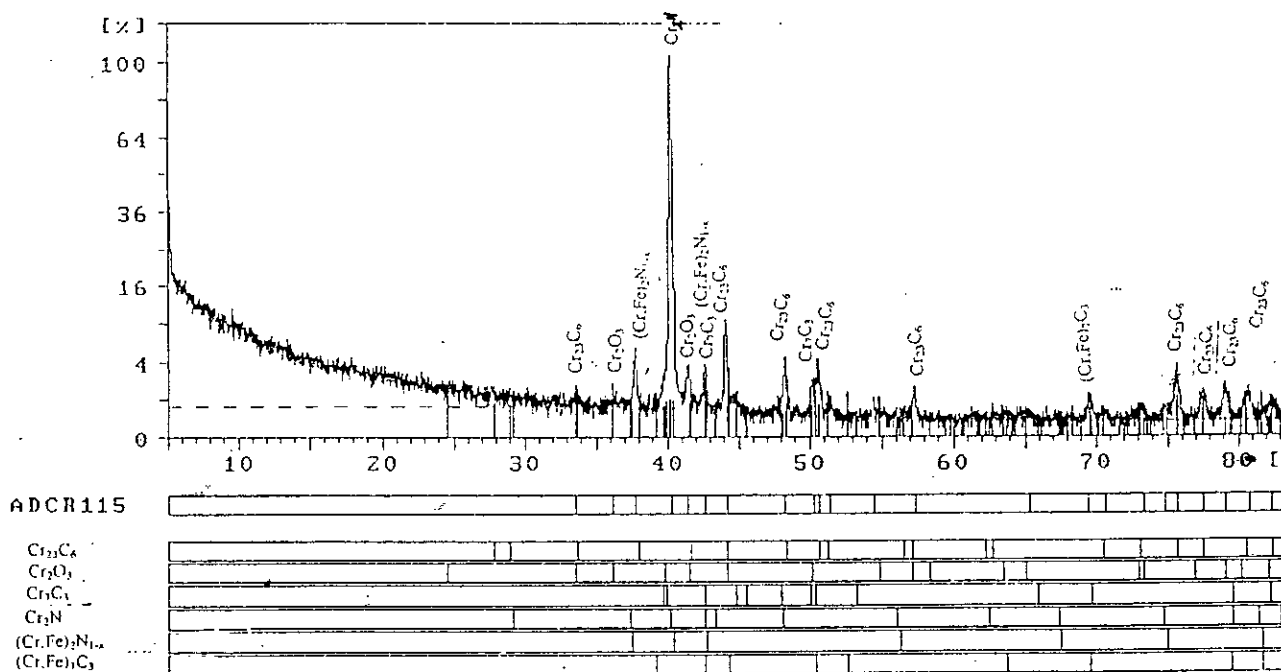


Figure 32- Diffractogramme d'un échantillon traité à 1100°C pendant 5 h.

Comme le montre les diffractogrammes réduits (figures 31 et 32), les raies de diffraction caractéristiques d'une phase, non élargies par des raies voisines, sont étroites, ce qui est significatif d'une cristallisation fine.

On remarque par ailleurs, le faible décalage, entre la position des raies théoriques et celle des raies obtenues, ceci peut être du:

- A l'effet de la mise en solution des éléments d'alliage du substrat.
- A un faible écart à la stoechiométrie.
- A la présence de contraintes résiduelles.

### IV-2-3 Profils de concentration des éléments dans le revêtement

L'étude de la variation quantitative des éléments métalliques constitutifs des couches chromisées est effectuée à partir des profils de concentration (figures 33 et 34) établies à l'aide de la microsonde de castaing.

Au cours de l'analyse, deux éléments sont dosés selon les critères de choix: le fer et le chrome: éléments métalliques majoritaires.

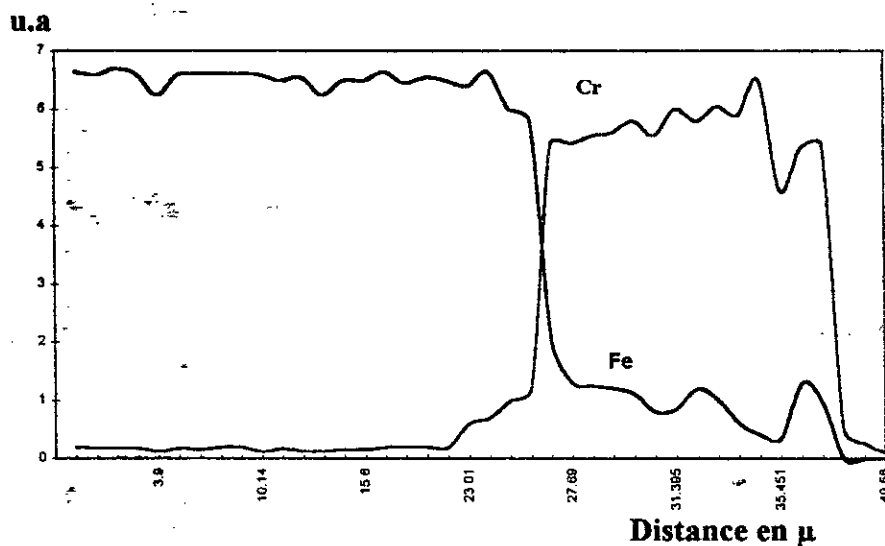


Figure 33: Profil de concentration en fer et chrome d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5h.

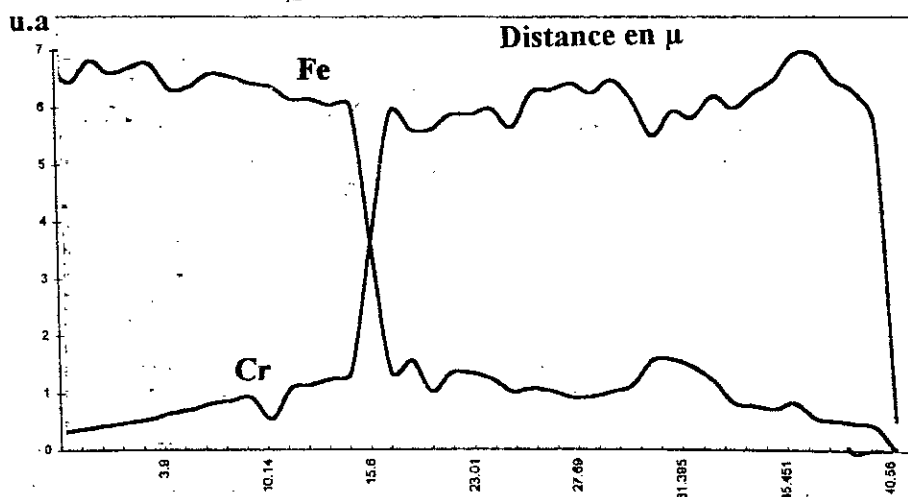


Figure 34-Profil de concentration des éléments Fe et Cr d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 3h.

On enregistre, en général, un enrichissement en chrome de la solution solide avec appauvrissement simultané en cet élément dans la couche de carbure  $M_7C_3$ .

Cette zone joue le rôle de source de diffusion pour la solution solide sous-jacente (en chrome), une contrediffusion du fer à partir de cette dernière vient essentiellement pour compenser la perte en chrome de la phase carburée.

L'interface solution solide // carbure étant quasiment stationnaire, l'enrichissement en chrome demeure confiné dans une zone assez restreinte sans progression importante dans le substrat pour les divers paramètres de traitement.

#### IV-2-4 Dureté des revêtements

La dureté des phases des couches chromisées a été réalisée par une filiation de microdureté vickers.

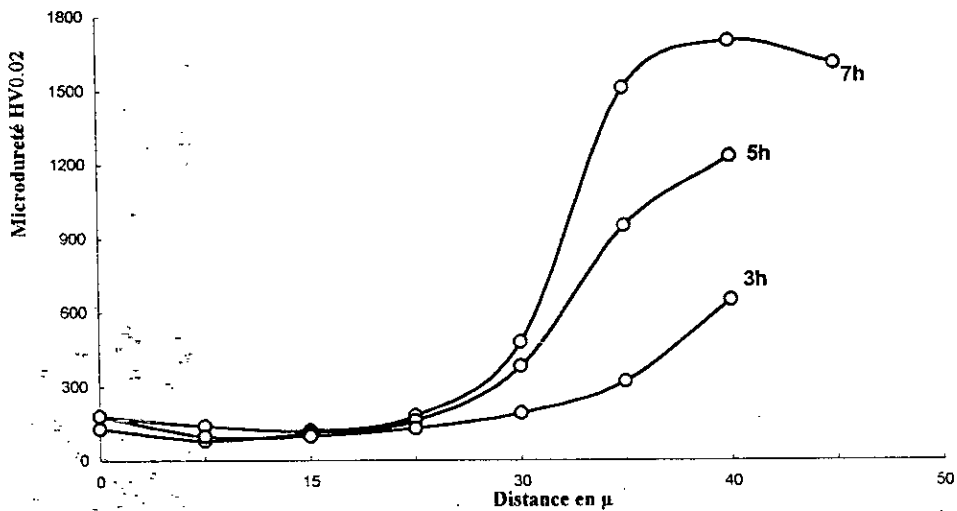


Figure 35: Filiation de microdureté d'un échantillon chromisé à 1000 °C pendant 3, 5 et 7 heures.

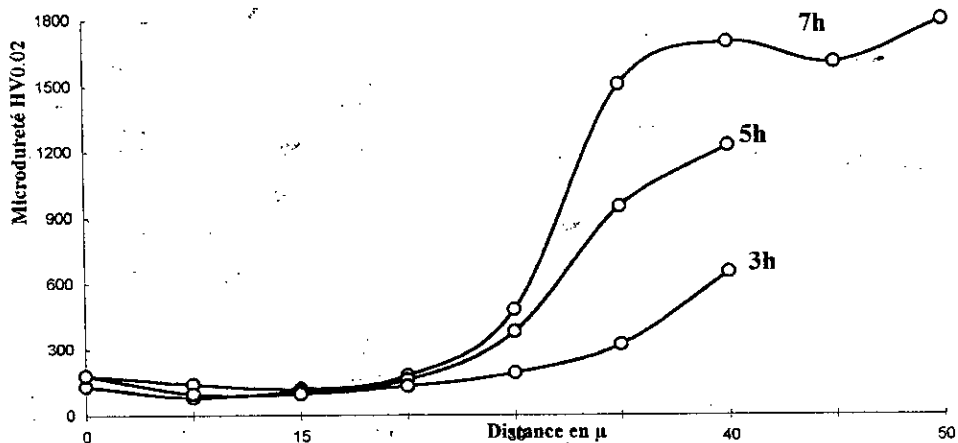


Figure 36: Filiation de microdureté d'un échantillon chromisé à 1100 °C pendant 3, 5 et 7 heures.



Figure 37-Micrographie d'une filiation de microdureté d'un échantillon chromisé à 1100 °C pendant 5 heures.

On remarque que les revêtements (figures 35, 36 et 37), tous paramètres confondus, ont des microduretés différentes, indiquant l'existence de plusieurs zones ayant des propriétés différentes. Une augmentation de la quantité de carbone dans les zones de l'échantillon fait accroître la microdureté.

Donc, le maximum de microdureté dans l'échantillon dépasse de peu 1800  $\mu\text{HV}$ , cette valeur montre la présence du carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Cela ne veut pas dire que le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  n'existe pas, mais la faible épaisseur (faible quantité) fait que la dureté prend la valeur minimale. La valeur de la microdureté de la phase intermédiaire (solution solide de ferrochrome) est de 300-800  $\mu\text{HV}$ , celle de la zone décarbure reste faible par rapport à celle du substrat (de structure ferrito-perlitique).

#### IV-2-5 Caractérisation chimique des revêtements

La caractérisation chimique des revêtements de chromisation a été effectuées par microscopie électronique à balayage (EDAX). Les estimations des concentrations des éléments Fe et Cr ont été réalisées sans témoins et permettent d'avoir une idée sur le taux Fe/Cr en chaque point de la surface de l'échantillon. Le profil de concentration de ces élément est difficilement réalisable par cette méthode du fait de la faible épaisseur du revêtement. Une analyse au coeur de l'échantillon (figure 38) donne 98.96% en fer et 1.04% en chrome (% en masse)



résultat concordant avec la composition chimique et à la nuance de l'acier de base.

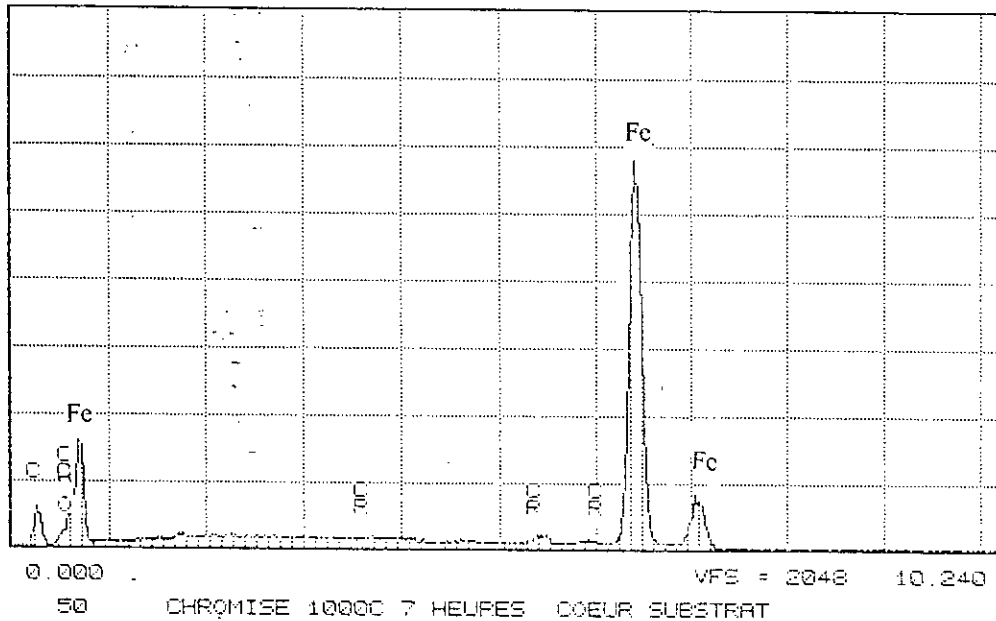


Figure 38- Analyse au MEB (EDAX): coeur d'un échantillon chromisé.

Une analyse à la surface brute d'un échantillon sans polissage préalable (figure 39) donne un pourcentage en chrome de 99.21. Ce taux élevé de Cr, montre la présence de carbure à la surface.

En analysant des sections polies depuis la surface, on remarque que la teneur en Cr diminue ensuite graduellement dans la couche de solution solide de ferro-chrome (figures 40 et 41).

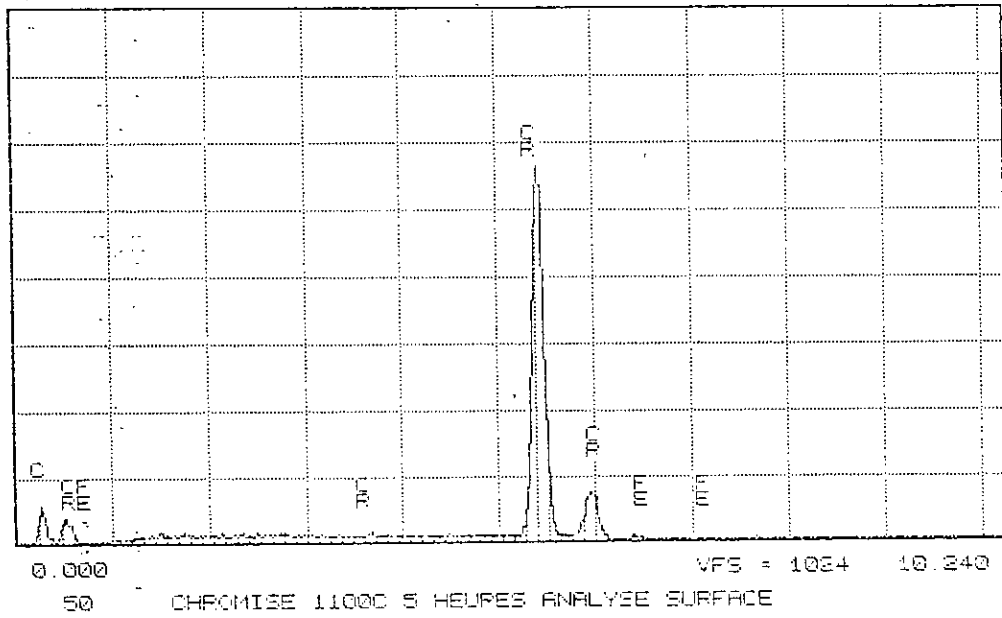


Figure 39- Analyse au MEB (EDAX) de la surface d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5h.

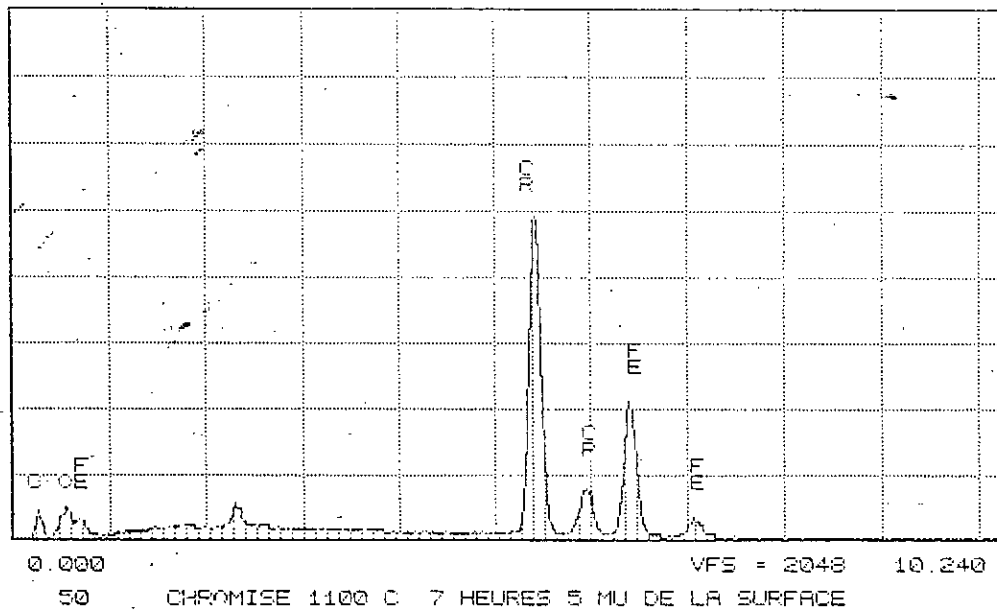


Figure 40- Analyse au MEB (EDAX) à 5 µm de la surface d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 7h.

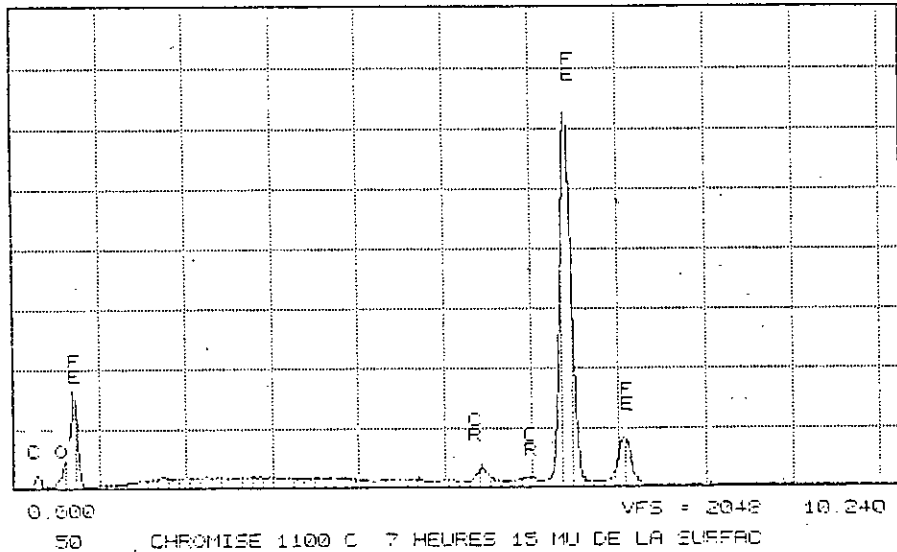


Figure 41- Analyse au MEB (EDAX) à 15  $\mu\text{m}$  de la surface d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 7h.

L'analyse des échantillons tout paramètres confondus, de la surface vers le coeur des sections polies (figures en annexes 5) donnent un fort pourcentage en chrome correspondant à la présence des carbures  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  vers la surface des échantillons et celui ci diminue dans la solution solide de ferrochrome jusqu'au coeur de l'échantillon.

#### IV-2-6 Morphologie des couches chromisées

Les échantillons enrobés et destinés à l'observation métallographique, sont tout d'abord attaqués au nital (4%) afin de révéler la structure:



Figure 42- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 3h.



Figure 43- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5h.

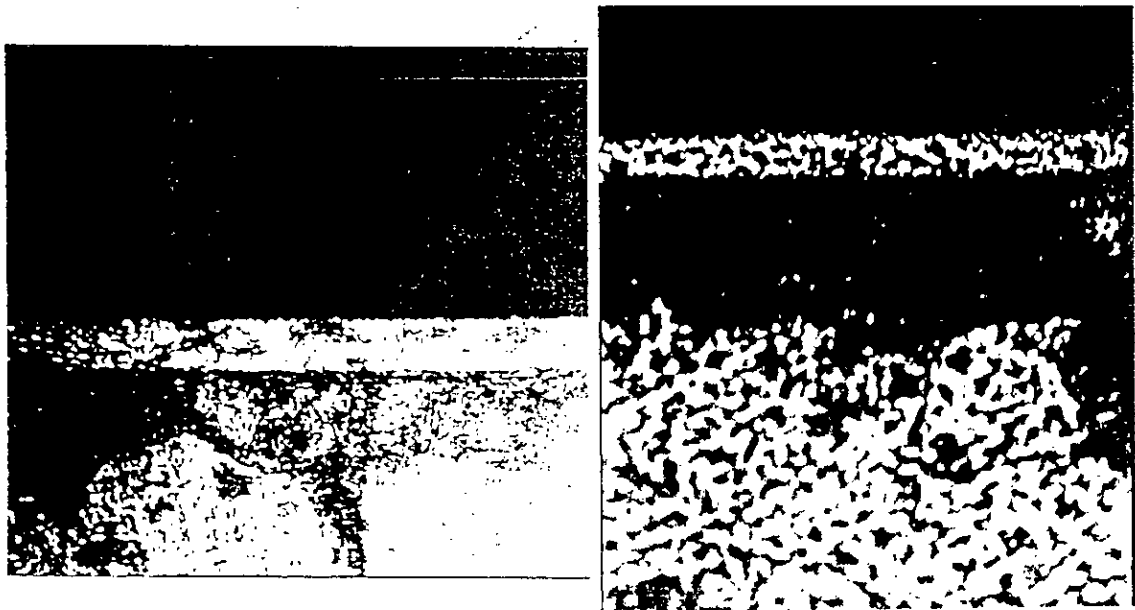


Figure 44- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7h.

D'après les figures 45, 46 et 47 obtenues au MEB, la chromisation permet d'élaborer des revêtements très uniformes et cristallisés aux hautes températures. Ceux des durées et des températures de traitement relativement faibles possèdent une structure peu uniforme, parfois poreuse, ceci est probablement dû à l'atmosphère oxydante du four ou aux contraintes mécaniques pendant un refroidissement plus ou moins rapide.

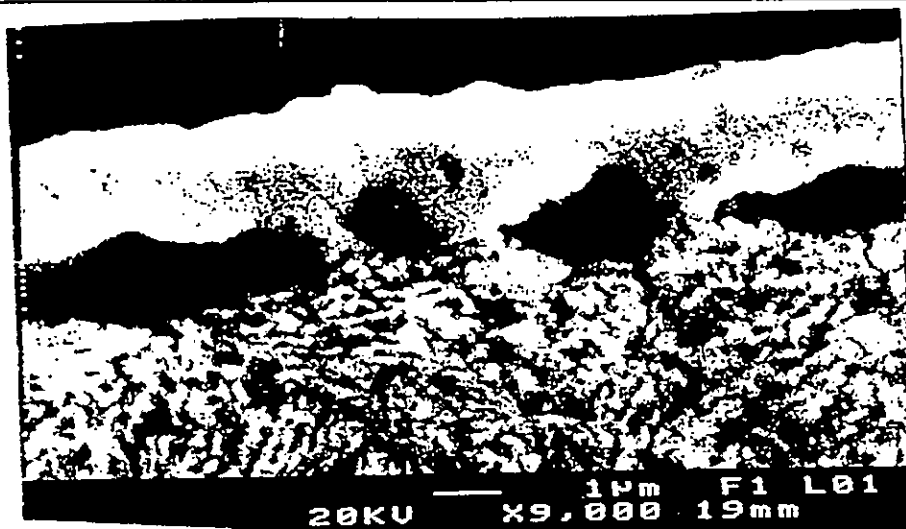


Figure 45- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 3h.

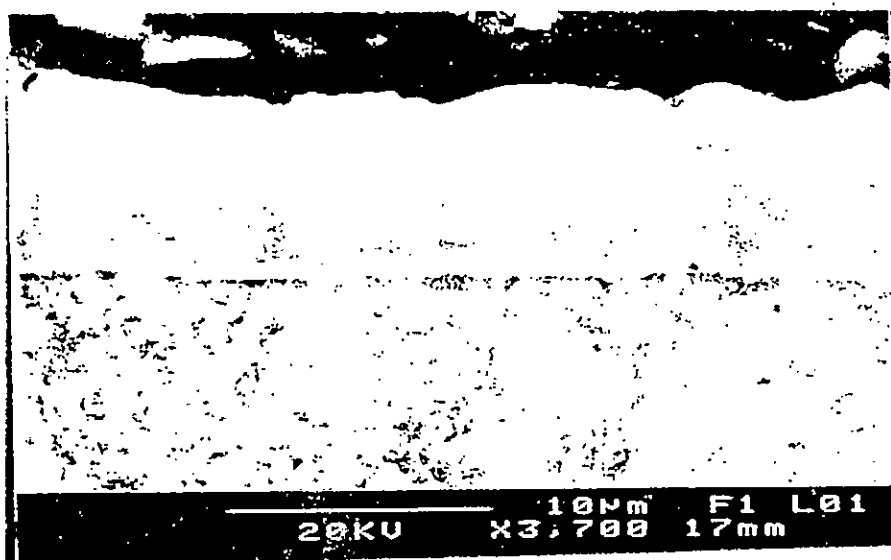


Figure 46- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5h.

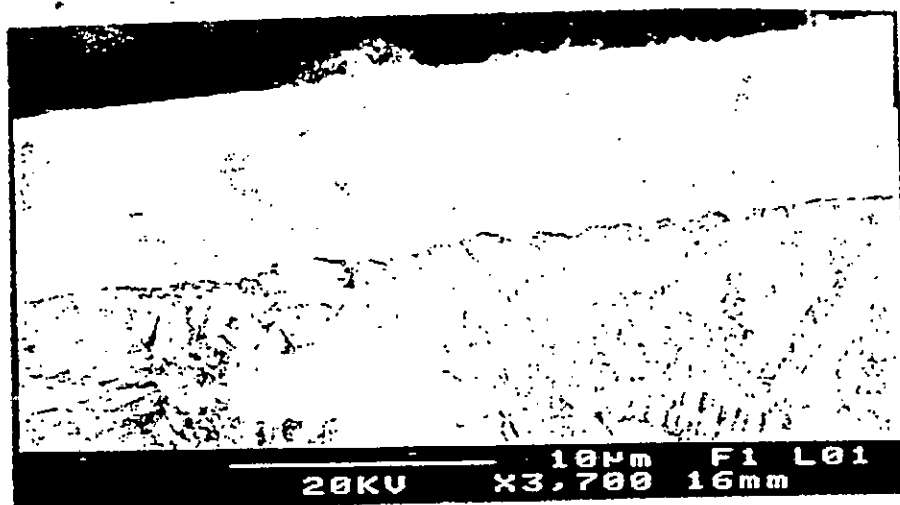


Figure 47- Microstructure d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7h.

Les figures 48 et 49 représentent une micrographie d'un film de carbures décollé. L'analyse chimique réalisée par EDAX a donné un pourcentage en masse de % de fer et de % de chrome (figure 48). Ceci correspond à un carbure de chrome.

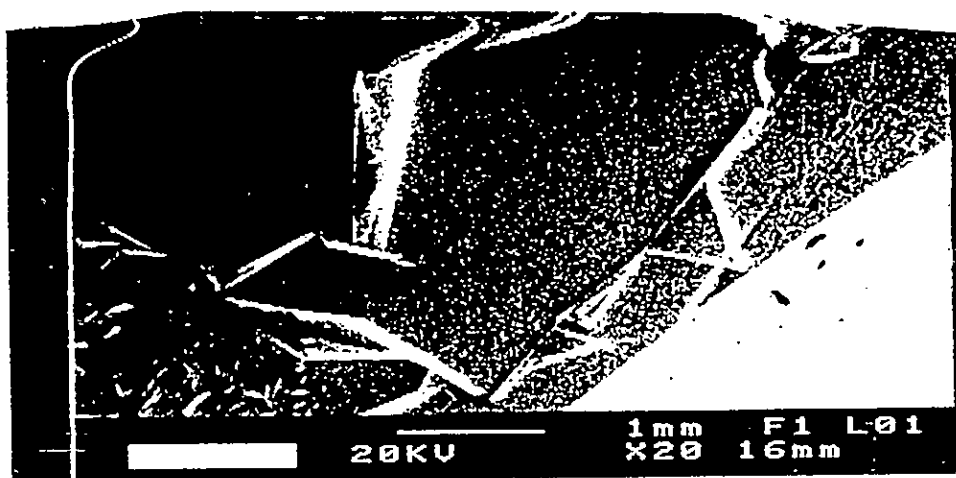


Figure 48- Microstructure d'un film décollé d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5h.

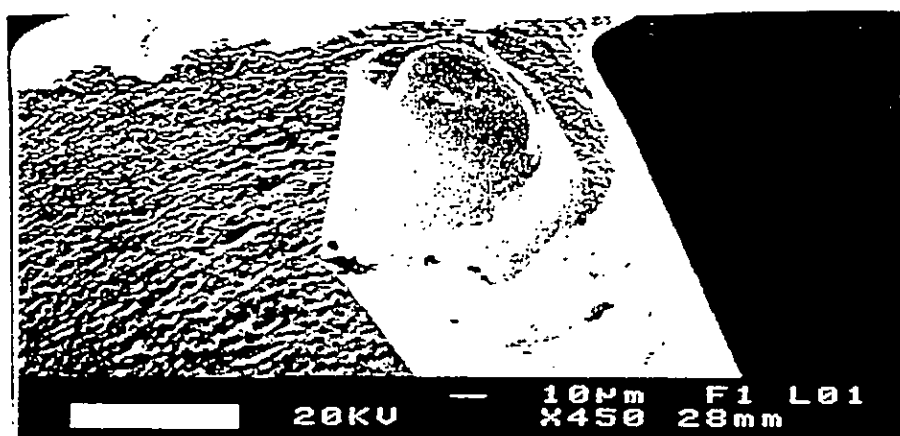


Figure 49- Microstructure d'un film décollé d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5h.

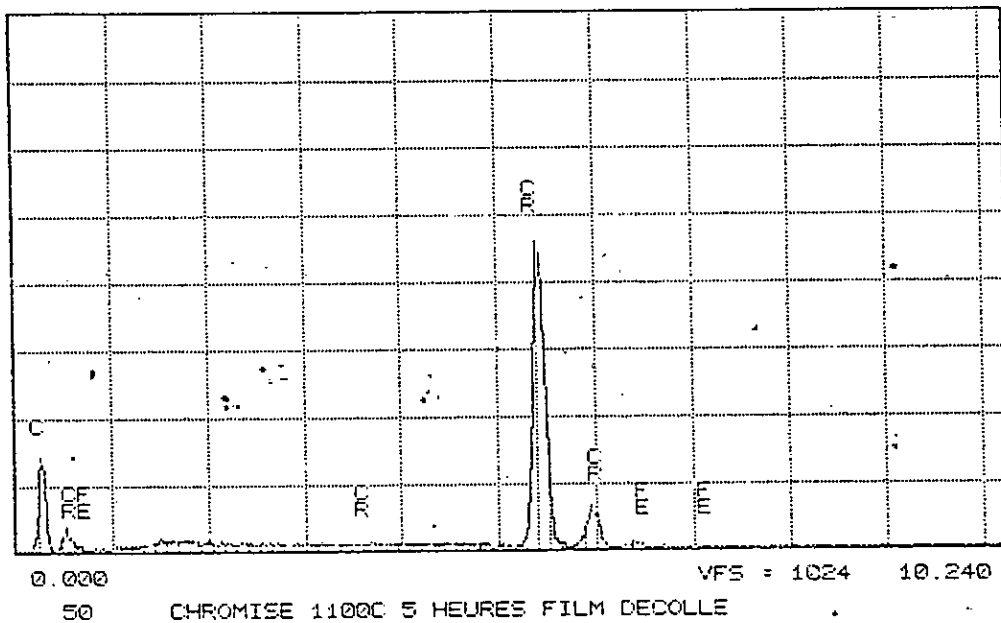


Figure 50- Analyse par EDAX du film décollé d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5h.

La zone extérieure de la couche est constituée de carbures ( $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  où M: Fe ou/et Cr) et à l'extrême surface d'une zone plus ou moins poreuse dans laquelle apparaît  $Cr_2(C,N)$ . Cette couche de carbure se présente sur la grande partie de son épaisseur sous forme d'une structure qui n'apparaît qu'au delà d'une zone adjacente à la couche de diffusion (solution solide de chrome dans l'acier).

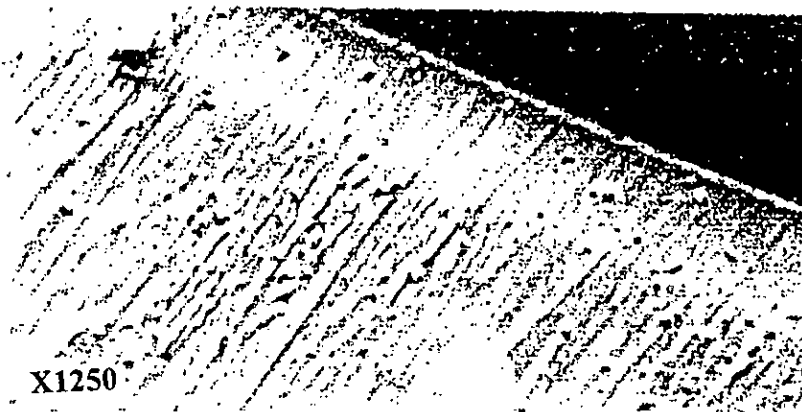


Figure 51- Micrographie (sans attaque) d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 3h.

La zone d'enrichissement en chrome de l'acier de base, elle aussi, présente deux morphologies particulières:

1- Un bandeau adjacent au domaine carburé demeure inattaqué au nital. Par ailleurs, de tels bandeaux, s'accompagne le plus souvent d'enrichissement préférentiel en chrome (courts circuits de diffusion qui sont les joints de grains). L'analyse quantitative (EDAX) montre que certaines zones ont une teneur en chrome de l'ordre de 13 %.

2- La zone de diffusion (solution solide) du chrome est attaquée par le nital jusqu'à l'interface du domaine carburé, la structure étant analogue à celle observée au coeur de l'échantillon.

La figure 51 représente une micrographie d'un échantillon poli, non attaqué, montre clairement la limite de la zone chromisée du fait de sa résistance à l'usure aux opération de polissage. La zone extérieure de la couche est constituée de carbure  $M_{23}C_6$  et à l'extrême surface d'une zone dans laquelle apparaissent les cristaux de  $Cr_2(C,N)$ .

Deux cas extrêmes peuvent en effet être rencontrés:

La couche de carbure se présente sur la grande partie de son épaisseur (sous la forme d'une structure collonnaire avec de fins basaltes: structure basaltique d'après G.Nicolas[37]) qui n'apparaît qu'au delà d'une zone adjacente à la couche de diffusion (solution solide de chrome dans l'acier).

Cette couche n'étant pas résolue par microscopie optique. La concentration en chrome à quelques microns de la surface de l'interface étant supérieure à 45%.

La couche de carbure  $M_7C_3$  laisse apparaître un double régime de cristallisation collonnaire. Le premier assez grossier s'initie à partir de grain du type de ceux observés dans la zone non résolue de la couche précédente.

Le second régime analogue à celui du premier cas, se présente sous forme de fins basaltes.

La zone d'enrichissement en chrome de l'acier de base, elle aussi, présente deux morphologies particulières:

Un bandeau adjacent au domaine carburé demeure inattaqué au nital. Par ailleurs, de tels bandeaux, s'accompagnent le plus souvent d'enrichissement préférentiel en chrome (courts circuits de diffusion qui sont les joints de grains). L'analyse quantitative (EDAX) montre que certaines zones ont une teneur en chrome de l'ordre de 9 à 12 %.

La zone de diffusion (solution solide) du chrome est attaquée par le nital jusqu'à l'interface du domaine carburé, la structure étant analogue à celle observée au coeur de l'échantillon. Dans ce cas, la teneur en chrome est inférieure à 6 %. Pour l'ensemble des échantillons, une teneur en chrome inférieure à 3%, à



quelques microns de l'interface, est la condition nécessaire à l'absence de zone passive à l'attaque au nital.

#### IV-2- 7 Interprétation

Le domaine carburé d'un acier chromisé prend naissance dans une zone proche de la surface initiale du substrat à l'incertitude près de quelques rangées atomiques de fer qui peuvent participer à l'initiation du processus du dépôt par le mécanisme d'échange.

Les germes de carbures sont créés :

- Soit par sursaturation du réseau par le chrome avec pompage de carbone.
- Soit par formation de germes à la surface même, dès que les atomes de chrome et de carbone contrediffusent. A partir des germes, il y a édification de la couche de carbures vers l'extérieur du substrat avec contrediffusion des éléments du substrat, une très faible progression de l'interface carbure-solution solide se produit. Cette progression se fait par formation de grains de carbure  $M_7C_3$  qui pénètrent dans l'austénite primaire avec une direction principale qui semble directement liée aux basaltes de la croissance externe. Ceci permet alors de penser que l'initiation de la couche de carbure se ferait plutôt par germination sur la surface même de l'échantillon. Car dans le cas contraire, la structure polycristalline dont la répartition des grains est aléatoire, ne devrait pas conduire à la formation de cristaux orientés. Ces grains de carbure ont eux mêmes une croissance radiale par rapport à leur axe principal qui dépend des paramètres température et temps de traitement. La partie non attaquée par le nital (ou partie non résolue à faible grossissement) des couches de carbures  $M_7C_3$  se compose donc pour une part du domaine qui a migré dans le substrat et pour d'autre part des cristaux pour lesquelles apparaissent sur les profils de concentration de variation qualitative des éléments un appauvrissement en chrome et un enrichissement en fer.

#### Conclusion

La formation des phases carburées  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$  nécessitent un apport de carbone. Cet élément ne pouvant être puisé que dans le substrat, il doit en résulter un appauvrissement plus ou moins localisé dans la zone sous jacente au domaine carburé, y compris la zone de diffusion.

Un tel appauvrissement de carbone qui dépend des paramètres de traitement peut être suivi par les résultats d'analyse faite à la microsonde de castaing et ceux réalisés par EDAX. Une étude complémentaire par filiation de microdureté a

servis surtout de support à la localisation de cet appauvrissement. La pénétration de chrome dans la solution solide limitrophe au domaine carburé ( $M_7C_3$ ) s'accompagne d'une élévation de la teneur en carbone sur une distance d'environ 25 à 30  $\mu\text{m}$ .

Au delà de cette distance, le profil de carbone demeure monotone, et aucune décarburation n'étant alors enregistrée. Aussi, devient-il intéressant de suivre l'évolution des profils de microdureté effectuée. Ces profils mettent en évidence une large zone de chute de dureté. Pour les températures de traitement 1000 et 1100°C, la dureté à coeur n'est en général obtenue qu'à une distance de 0.4 à 0.6 mm, la chute de dureté limitrophe à l'interface doit être essentiellement attribuée à l'austénite résiduelle. Le carbone est donc pompé à grande distance par rapport à la zone d'enrichissement en chrome de la solution solide. Mais la distance de chute de dureté ne peut cependant pas exactement définir la limite d'appauvrissement en carbone du substrat. En effet, les surfaces de chute, déterminées à partir de la dureté à coeur sur chacun des profils, caractérisent l'intensité de la chute de dureté et ne peuvent être directement liées aux paramètres de traitement.

Il peut se produire durant le temps, une homogénéisation relative ( $T = 1100^\circ\text{C}$ ) par diminution du gradient de concentration en carbone de la zone appauvrie. En conséquence, la quantité de carbone nécessaire à l'édification de la couche de carbure  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$  devient de plus en plus faible durant le temps de traitement, et le carbone du substrat peut alors se distribuer au sein de la zone appauvrie.

## L'ALUMINISATION

## IV-3 L'ALUMINISATION DE L'ACIER

### IV-3-1 Cinétique de l'aluminisation

Pour suivre la cinétique d'aluminisation de l'acier, nous avons étudié l'influence du temps et de la température de cémentation sur l'épaisseur de la couche aluminisée et sur le gain de masse de l'échantillon traité. Le gain de masse a été fait par pesée tandis que l'épaisseur a été déterminée par micrographie. Les résultats sont portés sur les figures 52 et 53 rapportant les résultats pour les durée de traitement de 1, 3, 5 et 7 heures à des températures de 1000 et 1100 °C.

Nous avons tracé sur la figure 52, le gain de masse en  $\text{mg}/\text{cm}^2$  en fonction du temps à des différentes températures. On observe, surtout à 1000 °C, que pendant le début de traitement (1/2 heure environ), la loi est parabolique, tandis qu'à haute température ou/et à des durées de traitement relativement longues, l'allure devient linéaire.

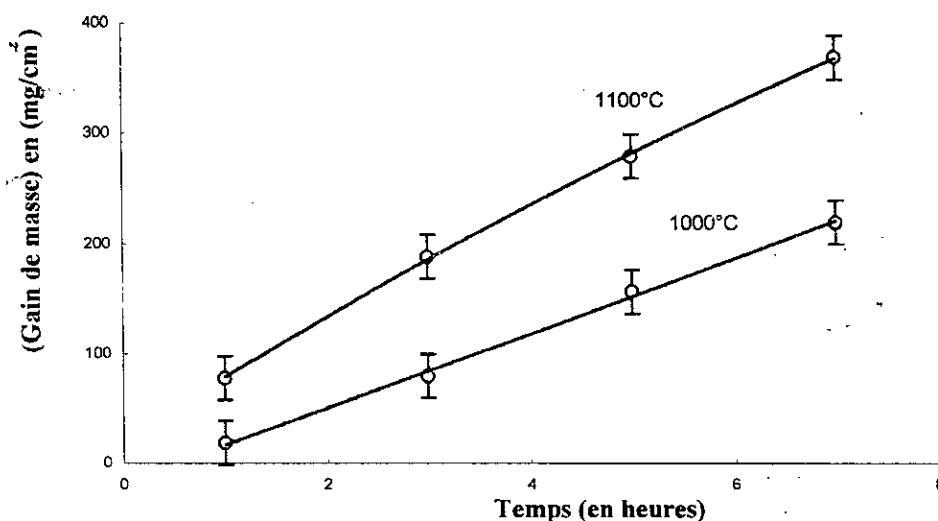


Figure 52-Evolution du gain de masse des échantillons aluminisés en fonction de la durée de cémentation à 1000 et 1100°C.

Dans la figure 53, en examinant l'évolution de l'épaisseur des couches aluminisées en fonction de la durée d'aluminisation (1, 3, 5 et 7 heures) et pendant le début de traitement, à des températures relativement faibles (1000°C), on remarque qu'il existe un temps de latence où aucune aluminisation n'est produite. A des températures relativement élevées (1100°C), l'allure est légèrement parabolique. Pour des durées assez longues, la loi de croissance devient linéaire quelque soit la température de maintien.

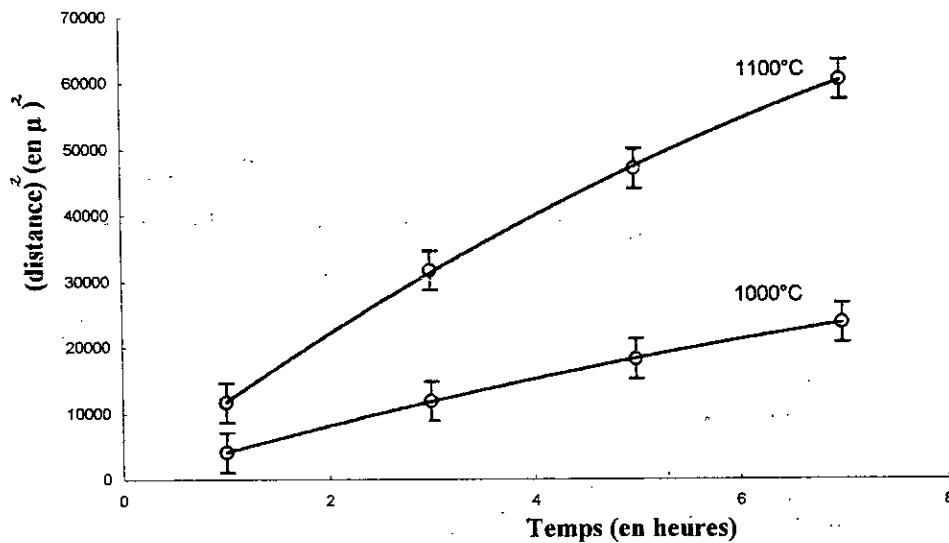


Figure 53- Evolution de l'épaisseur des couches aluminisées en fonction de la durée de cémentation à 1000 et 1100°C.

Il est probable que l'établissement des équilibre gaz-solide dans le ciment est lent au début du processus (pendant les premières heures de traitement), la vitesse d'aluminisation est ensuite constante, elle correspond à une valeur moyenne de 30μm/h.

Pendant les durées prolongées et les températures relativement élevées (1000 et 1100 °C), la vitesse d'aluminisation est continuellement décroissante et se stabilise aux environ de 7 heures de traitement. Dans cette partie linéaire, la diffusion du gaz réactif (AlF d'après les calculs thermodynamiques) dans le ciment pourrait être un processus lent doit aussi intervenir dans le solide (absence des couches d'aluminures inférieures à FeAl<sub>2</sub> d'après les analyses par diffraction aux rayons X). Le régime mixte de diffusion dans la phase gazeuse et de réaction à l'interface acier/revêtement serait bien linéaire.

#### IV-3-2 Analyse des phases par diffraction des rayons X

Les figures 54 et 55 représentent des résultats d'analyse par diffraction des rayons X. On remarque que pendant le début de traitement, l'aluminisation conduit à un revêtement formé par les aluminures FeAl.

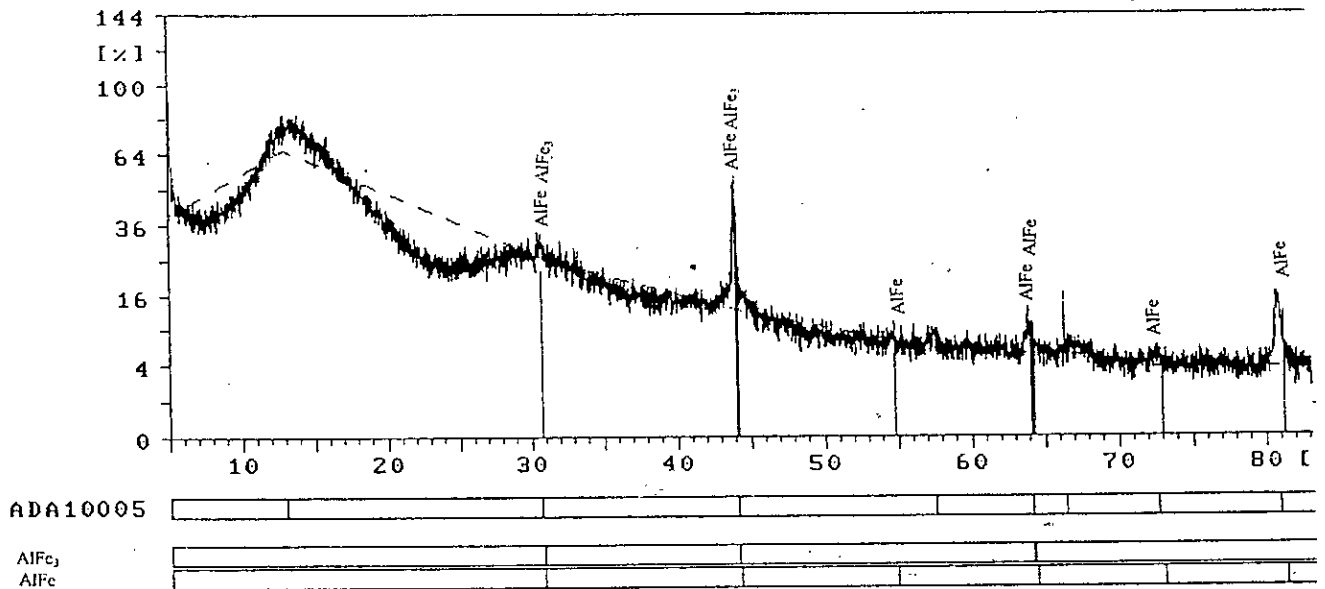


Figure 54- Diffractogramme d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 5h.

L'analyse par diffraction de RX des échantillons aluminisés, montre que les traitements à 1000 et 1100°C pendant des durées de 5 heures conduisent à un revêtement formé par les aluminures  $\text{FeAl}$  et  $\text{Fe}_3\text{Al}$ . On enregistre également la formation de l'oxyde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à la surface de l'échantillon, ce composé peut être le résultat du frittage du ciment.

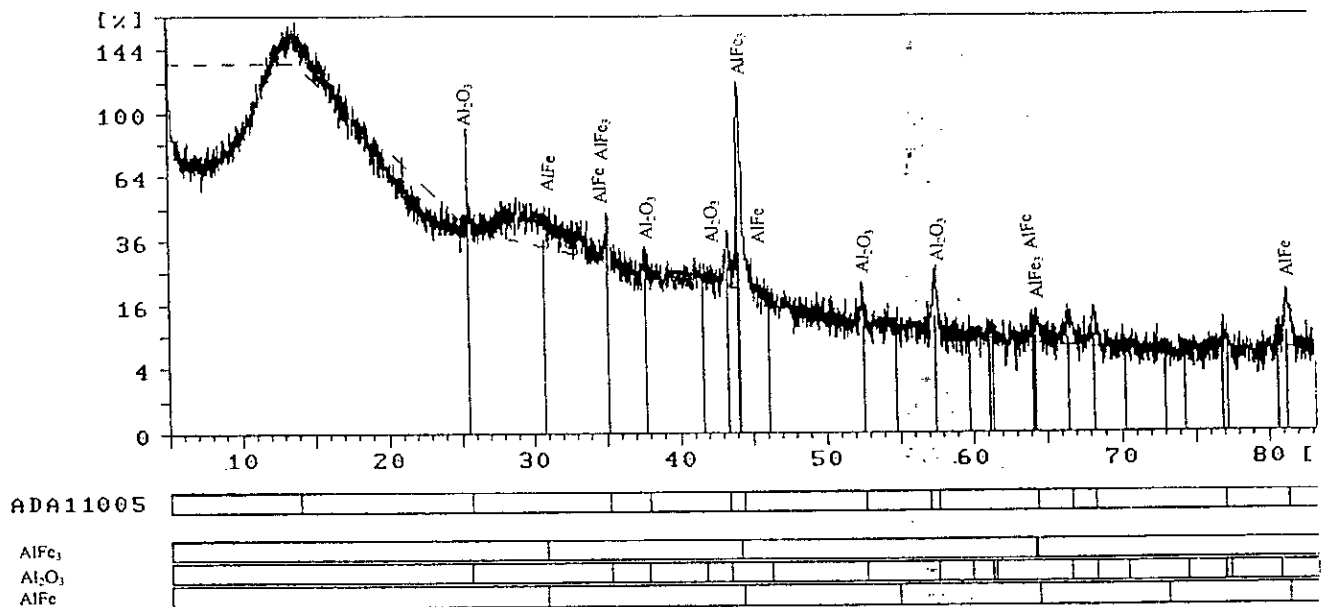


Figure 55- Diffractogramme d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 5h.

IV-3-3 Microdureté des revêtements

La microdureté mesurée sur des coupes polies en fonction de la durée d'aluminisation aux températures de 1000 et 1100 °C est dressée dans les figures 56 et 57.

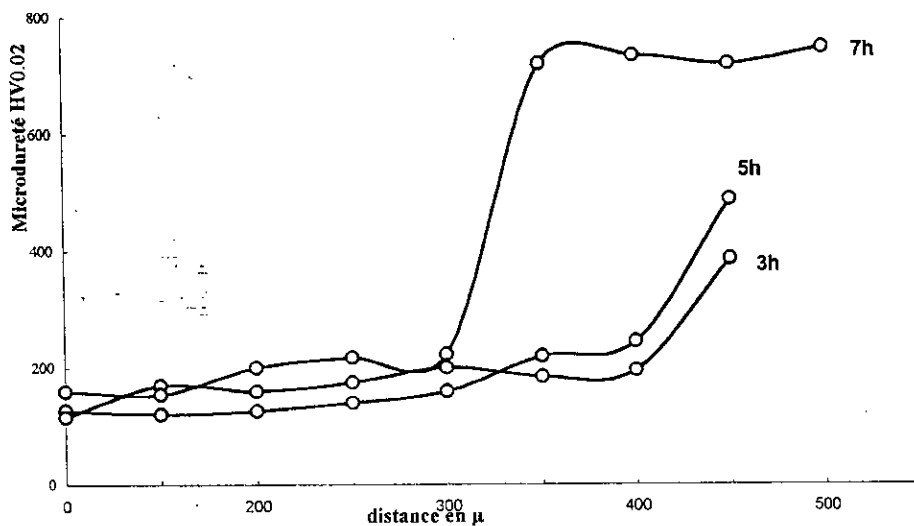


Figure 56- Filiation de microdureté sur des échantillons aluminisés à 1000°C pendant des durées de 3, 5 et 7 h.

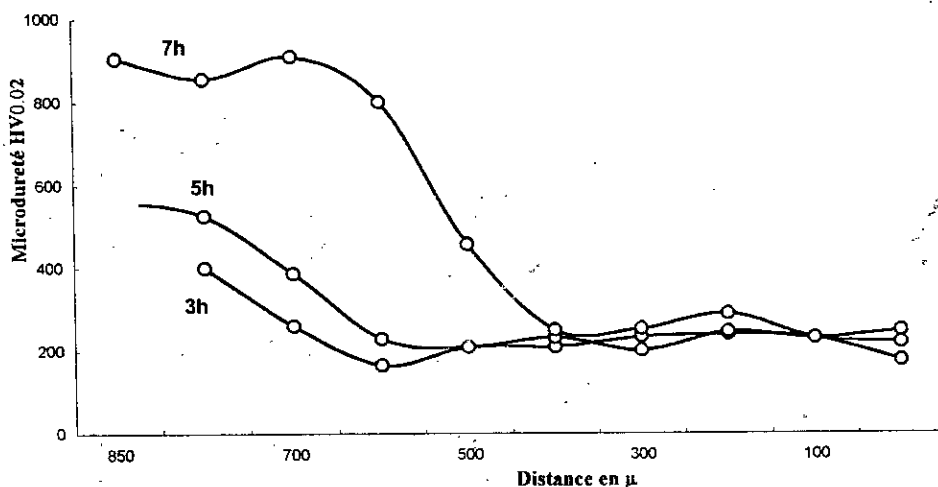


Figure 57- Filiation de microdureté sur des échantillons aluminisés à 1100°C pendant des durées de 3, 5 et 7 h.



Figure 58- Filiation de microdureté sur un échantillon aluminisé à 1100°C pendant une durée de 5h.

On remarque, pour les deux températures envisagées, la dureté augmente depuis le coeur de l'échantillon formé d'une structure ferrito-perlitique jusqu'à environ 930  $\mu\text{HV}$  à la surface. Cette dureté correspond bien à celle de l'aluminure FeAl[38].

La microdureté maximale ne change pratiquement pas lorsque la durée de l'aluminisation augmente (figures 56 et 57). La légère diminution de la dureté correspond à l'état de surface obtenu après chaque traitement d'aluminisation. L'accrochage est dû au frittage du ciment pendant le refroidissement.

Il semble donc exister un maximum de microdureté correspondant vraisemblablement à une teneur maximale de la structure FeAl dans le revêtement que notre mode opératoire permet d'obtenir.

#### IV-3-4 Caractérisation microstructurale

Nous avons porté sur les figures 59, 60, 61 et celles des annexes, les micrographies des échantillons aluminisés à 1000 et 1100 °C pendant des durées de traitement de 1, 3, 5 et 7 heures. Les micrographies des échantillons attaqués au nital 4% montrent que les couches aluminisées à 1100°C peuvent atteindre environ 0.03 mm d'épaisseur pendant une durée de traitement de 7h. Ces couches ne sont pas attaquées au nital et possèdent une bande de séparation uniforme avec le substrat.





Figure 59- Micrographie d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 1h.

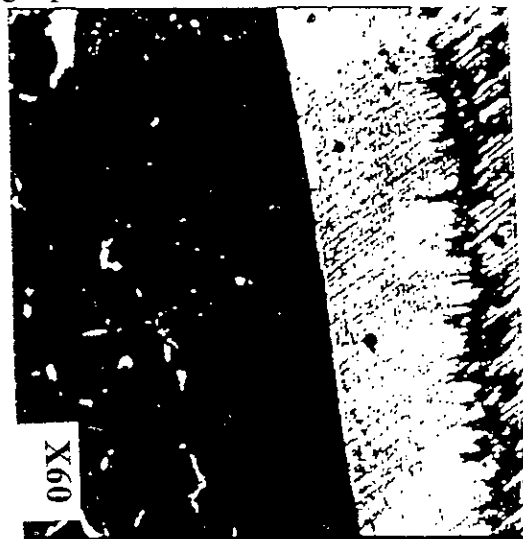


Figure 60- Micrographie d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 5h.



Figure 61- Micrographie d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 5h.

## IV-3-5 Caractérisation chimique des revêtements

La caractérisation chimique des revêtements d'aluminium a été réalisée par microscopie électronique à balayage (figures 62, 63 et 64).

L'analyse en 2 points de la surface d'un échantillon aluminisé pendant 5h à 1000°C donne la composition en pourcentage massique:

- Premier point: 71.35% Al et 28% Fe, on remarque dans ce cas l'absence total du chrome (figure 62).
- Second point: 39.80% Al, 59.36% Fe, 0.84% Cr (figure 63).

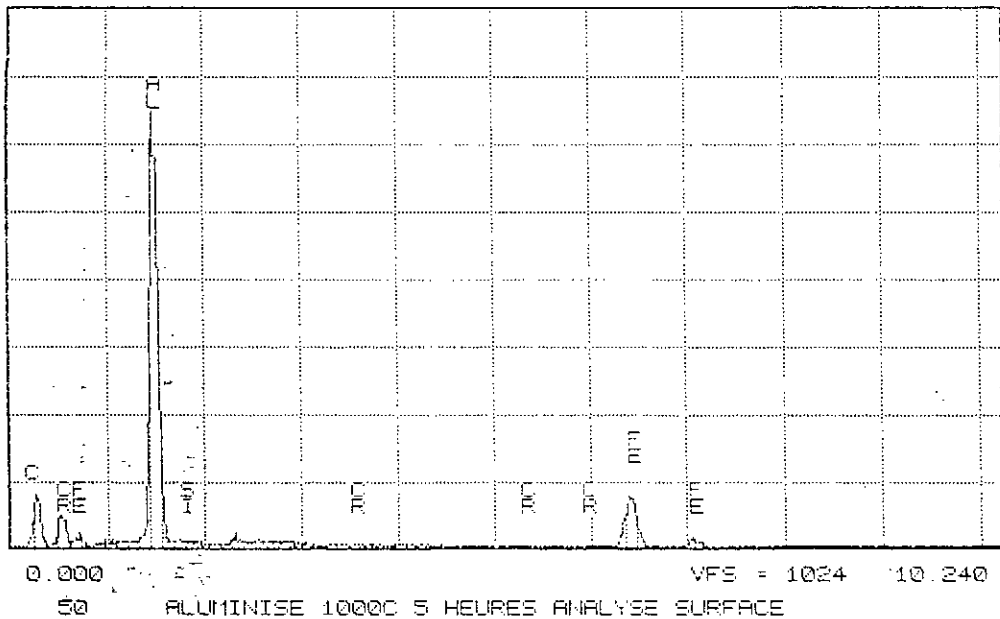


Figure 62- Analyse au MEB(EDAX) d'un échantillon aluminisé pendant 5 heures à 1000°C.

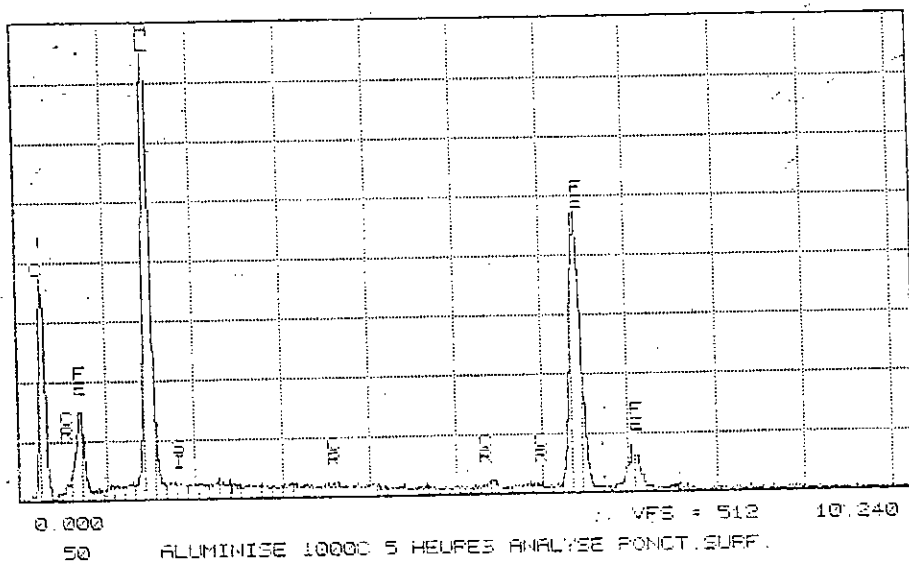


Figure 63- Analyse au MEB(EDAX) d'un échantillon aluminisé pendant 5 heures à 1000°C.

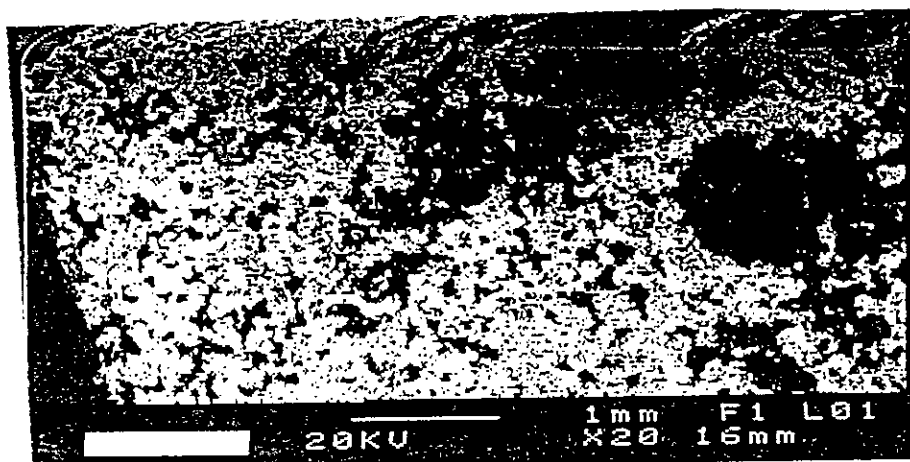


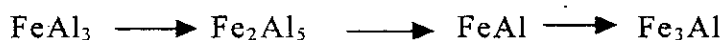
Figure 64- Photo MEB (Electrons rétrodiffusés) d'un échantillon aluminisé pendant 5 heures à 1000°C. Il apparaît en sombre l'aluminium et en clair le fer ou son alliage.

Cette analyse montre que la composition des échantillons aluminisés n'est pas homogène en surface. On peut dire que la surface est formée de plusieurs phases représentant la combinaison des éléments Fe, Al, Cr et C et l'existence à la surface de gouttes d'aluminium solidifiées pendant le refroidissement.

### Conclusion

La loi cinétique linéaire d'aluminisation observée est en bon accord avec un régime cinétique dans lequel le transport en phase gazeuse intervient majoritairement. En effet, si la diffusion dans le solide participe également à ce régime en tant que processus lent, on devrait observer une déviation vers la loi parabolique au bout d'un temps de réaction fini.

On sait, de plus, que la diffusion en phase gazeuse est un phénomène très peu activé thermiquement. Pourtant, comme il a été montré par certains auteurs[42-43], il existe obligatoirement, un processus lent intervenant dans le solide. Compte tenu de l'absence dans les couches aluminisées que nous avons élaborées, des aluminures inférieures à FeAl ( $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ), on peut donc penser que ce processus lent est la transformation:



Les aluminures inférieures ( $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_2$ ) n'apparaissent plus à hautes températures ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) et une tendance à la formation de  $\text{Fe}_3\text{Al}$  devient inévitable si le temps de maintien est suffisant.

**CHAPITRE V**

**TENUE A L'USURE**  
**DES REVETEMENTS OBTENUS**

**CHAPITRE V TENUE A L'USURE DES REVETEMENTS OBTENUS****V-1- DEFINITION**

L'usure est un terme qui englobe tous les phénomènes de frottement entraînant perte de cote, de forme et de poids par émission de débris. Elle est souvent dommageable et limite la durée de fonctionnement des éléments de machines. Cette définition révèle bien son universalité et sa permanence. Pour palier à ce genre de problème, en général très coûteux, les dépôts thermochimique en général et la cémentation activée en caisse en particulier sont souvent utilisée dans l'industrie.

**V-2 DIFFERENTS TYPES DE FROTTEMENT****V-2-1 Frottement par glissement[78]**

Les forces de frottement dans ce cas sont traduites par le coefficient de frottement " $f$ ".

Trois types de variation du coefficient en fonction du temps sont reconnus:

\* Le coefficient de frottement garde une valeur pratiquement constante au cours du temps et les destructions superficielles sont faibles.

\* Le coefficient de frottement évolue au cours du temps d'une manière aléatoire et les destructions sont importantes.

\* Le coefficient de frottement évolue d'une manière oscillatoire.

**V-2-2- Frottement par roulement[78]**

On s'entend à dire, dans le cas du roulement, que même si la vitesse relative des deux corps est importante, celle des parties en contact est pratiquement nulle. Cela se traduit par un coefficient de frottement de roulement très faible en le comparant à celui de glissement[78].

**V-3- DIFFERENTS TYPES D'USURE****V-3-1 Usure adhésive[78]**

L'usure adhésive est le type le plus fondamental. Elle est due au cisaillement par frottement des micro-soudures ou jonctions qui se forment entre deux aspérités en contact direct et qui sont rompues dans la zones la plus faible, ce qui entraîne un transfert du matériau le plus mou vers la surface la plus dure.

En effet, sous l'effet des mécanismes de déformation élastiques ou plastique des aspérités, les aires des microcontacts sont plus ou moins tendues, il

y a alors contact intime des surfaces avec action des forces d'attraction moléculaires à travers l'interaction.

### V-3-2 Usure abrasive[78]

L'usure abrasive se produit lorsque des particules dures rayent une surface. Ces particules peuvent être présentes dans l'interface ou être partie intégrante dans l'un des deux corps en présence. L'usure abrasive pure est caractérisée par l'absence de jonction entre le premier et le deuxième corps et surtout par la formation des rayures sur les surfaces. Ces rayures peuvent être produites par deux mécanismes:

- \* Le labourage: accompagné de déformation plastique.
- \* Le micro-usinage: avec la formation de copeaux.

### V-3-3 Usure corrosive[78]

Elle se distingue de l'usure abrasive et l'usure adhésive par le fait que dans celle-ci il y a d'abord corrosion de la surface. C'est à dire formation d'un composé sur la surface à partir des agents corrosifs contenus dans l'ambiance, après quoi il y a enlèvement par frottement de ces composés.

Elle dépend essentiellement de:

- \* la nature de l'atmosphère,
- \* la nature du matériau,
- \* la présence ou non d'un lubrifiant lors de l'usure.

### V-3-4 Usure par fatigue[78]

Ce type d'usure survient après vieillissement par un mouvement cyclique de roulement pure ou de roulement et de glissement combiné. D'une façon générale, la manifestation de la fatigue mécanique superficielle est l'apparition de petites fissures ou fractures suivies de débris. La fissure se développe perpendiculairement à la direction du glissement et les fractures apparaissent soit en surface pour le cas des matériaux fragiles, où les contraintes de traction sont maximales, soit à l'intérieur pour les matériaux ductiles où les contraintes de cisaillement sont maximales.

La formation de ces fractures dépend de:

- \* la nature du frotteur
- \* la pression moyenne appliquée.

## V-4 FLUX ENERGETIQUE DANS LE TRIBOSYSTEME

Un tribosystème est constitué de deux objet dits les antagonistes et d'un milieu intermédiaire dit l'interface entre les deux objet, au sein duquel ont lieu des échanges en terme de masse et d'énergie.

Durant un processus tribologique, l'énergie introduite dans le tribosystème est supérieure à celle qui en sort, la différence est l'énergie de frottement qui intervient dans les trois parties du système.

Elle peut être divisée en plusieurs termes correspondant à différents modes d'absorption de l'énergie par les métaux. La figure 65 représente le tribosystème considéré sous cet angle énergétique.

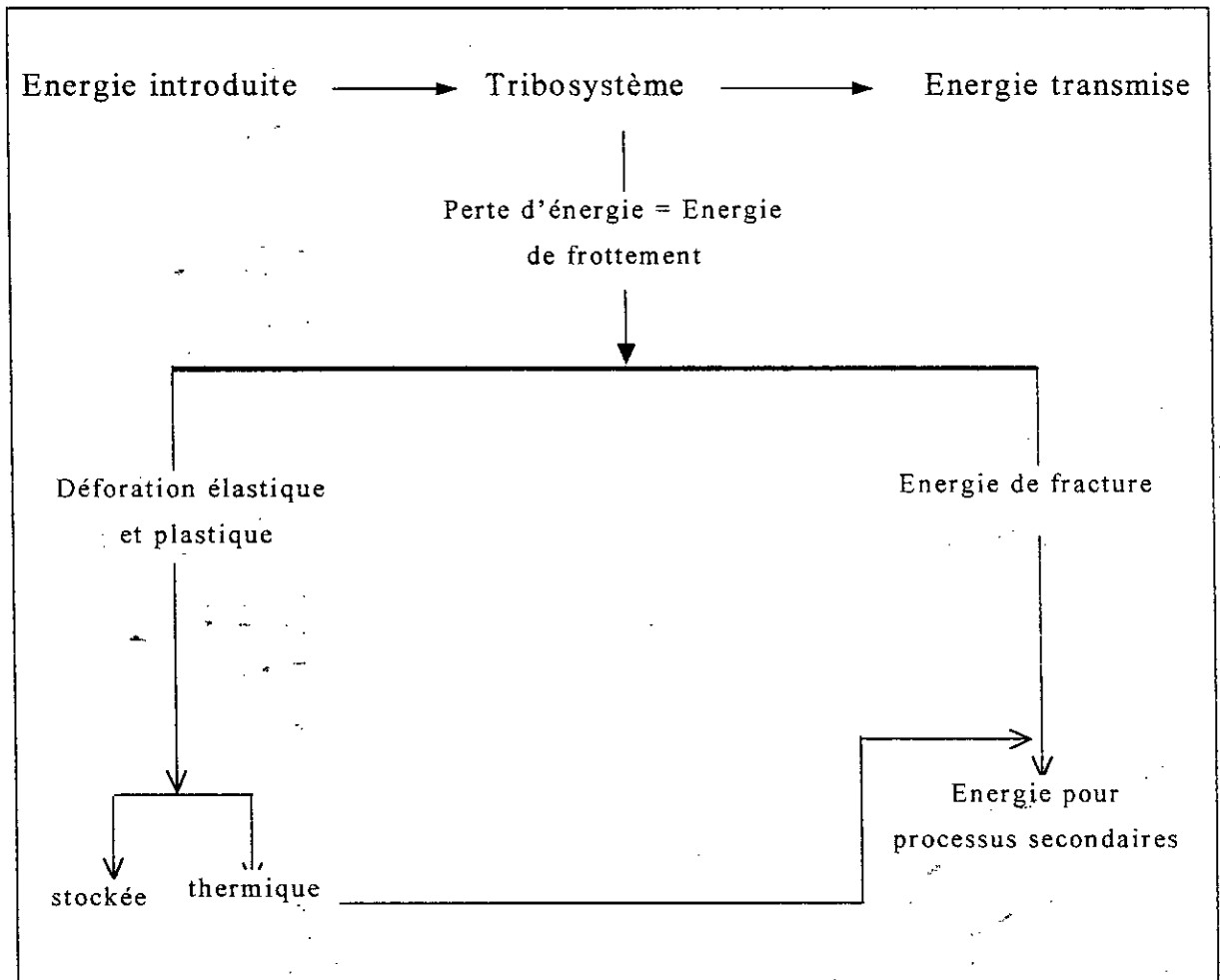


Figure 65- Flux énergétique dans le tribosystème[79].

Pour les métaux, le terme principal de l'énergie de frottement est l'énergie de déformation plastique stockée dans le matériau sous forme de dislocation et/ou qui apparaît finalement sous forme de chaleur.

### V-5 PHENOMENES INTERACTIFS

Un grand nombre de phénomènes interagissent lors d'un essai d'usure, entre autres: les phénomènes thermiques, volumiques et superficiels.

### V-5-1 Phénomènes thermiques [78]

Une partie de l'énergie de frottement est toujours dissipée sous forme de chaleur et les augmentations de température peuvent être considérables. On notera d'ailleurs que la notion de température dans le contact n'est pas assez correcte puisque cette notion nécessite, pour être définie, que le système soit dans un état d'équilibre thermodynamique ce qui n'est pas le cas ici [79-80]. Expérimentalement, il est cependant bien connu que l'aspect thermique est très important, pouvant souvent produire des modifications des propriétés des métaux en contact.

### V-5-2 Phénomènes volumiques (ou internes) [78]

La combinaison de forts taux de contraintes et de températures élevées peut provoquer des modifications importantes dans les couches superficielles des matériaux à savoir:

- \* déformation plastique (pour les matériaux non fragiles);
- \* changement de phases;
- \* modifications de composition.

### V-5-3 Phénomènes superficiels (ou externes) [78]

Ces phénomènes dépendent de l'environnement et aboutissent à la formation de films superficiels par:

- \* réactions chimiques;
- \* absorption.

## V-6 TENUE DES REVETEMENTS A L'USURE (Caractérisation tribologique)

La machine sur laquelle nous avons effectué nos essais d'usure est un frictio-analyseur de marque JPS (figure 66).

Celui ci permet:

- La mesure précise d'un coefficient de frottement à un instant déterminé et dans les des conditions définies.
- L'analyse de l'évolution de ce coefficient en fonction des variations du temps et des conditions appliquées.
- La mesure de l'usure des matériaux.

Pour la mise en service du frictio-analyseur et pour effectuer des essais, nous avons procédé comme suit:

- Disposer d'une source d'air comprimé d'au moins trois bars, cet air doit être sec et dépoussiéré, ainsi qu'une source de courant alternatif d'une tension de 115 volts (50 périodes monophasées).



- Monter l'échantillon à tester sur un port-échantillons en le ramenant au contact de la piste à l'aide d'un bras pivotant équipé d'une tige servant à charger l'échantillon à l'aide de masses marquées.
- Etablir l'équilibre à l'aide d'un contrepoids situé à l'arrière du dispositif.

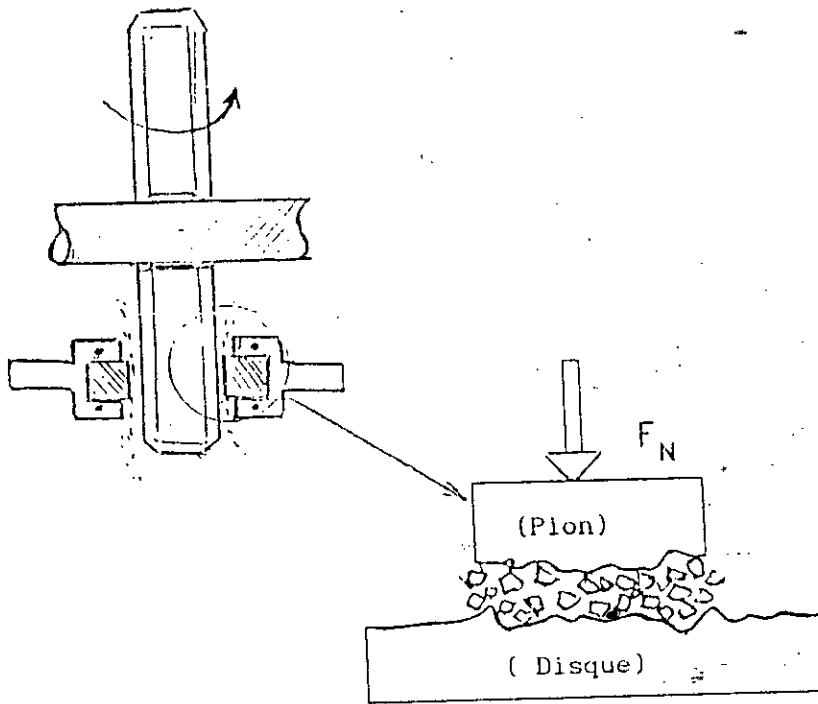


Figure 66- Schéma du principe de fonctionnement du frictio-analyseur.

*Conditions opératoires adoptées*

- \* La piste est en acier XC48 trempé et revenu, de rayon 0.02 m.
- \* La vitesse de rotation de la piste est de 1500 tr/min.
- \* Le couple initial donné par l'appareil de contrôle et de régulation prend une valeur entre 1.5 et 1.7 Lbf In où 1 Lbs In = 0.01143 N.m

*Correspondance moment résistant total moyen - coefficient de frottement moyen*

Le coefficient de frottement moyen est calculé à partir des relations suivantes:

$$M_t = M_i + M_f \dots\dots\dots (1)$$

Avec  $M_t$  : le moment résistant total moyen (N.m)

$M_i$  : le moment résistant initial (N.m)

$M_f$  : le moment de frottement total moyen (N.m)

or 
$$M_f = f \cdot N \cdot r \dots\dots\dots (2)$$

Avec  $f$  : le coefficient de frottement moyen

$N$  : l'effort appliqué sur le frotteur (N)

$r$  : le rayon de la piste (m)

En combinant (1) et (2) on aura:  $f = \frac{(M_t - M_i)}{N.r}$

Le frictio-analyseur est relié à un compteur électrique qui lui même est relié à une table traçante. Cette table nous a permis de suivre l'évolution du moment total résistant en fonction du temps d'usure.

### V-7 Résultats et interprétation.

Nous avons dressé dans les figures 67, 68 et 69 respectivement les résultats de l'essai d'usure d'un échantillon brut, d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7heures et d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 7heures.

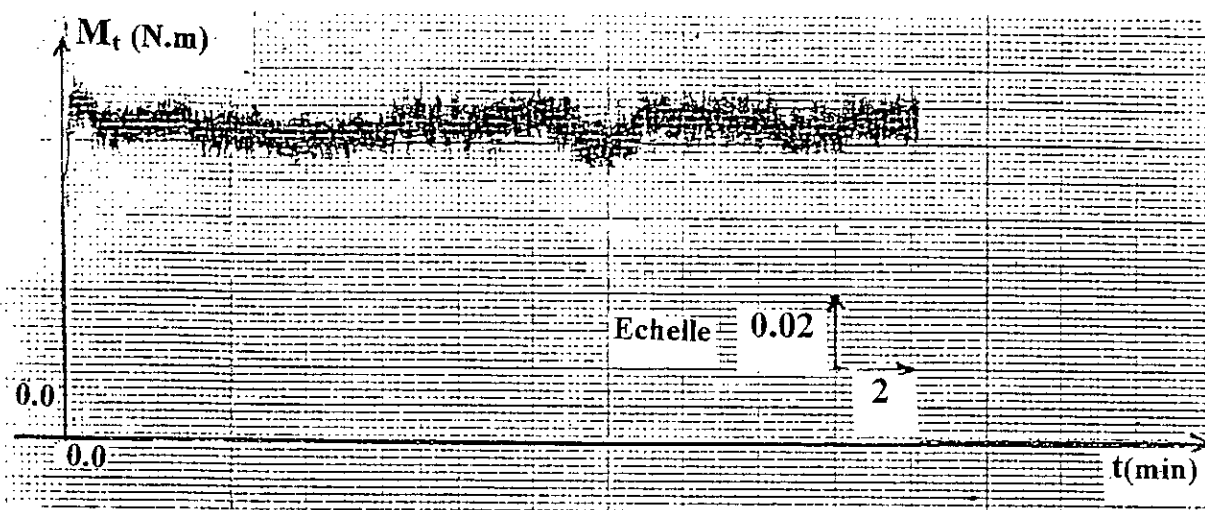


Figure 67- Echantillon non traité (substrat): Evolution du moment résistant en fonction du temps d'usure.

L'analyse de la courbe de variation du moment résistant total (et donc du coefficient de frottement) en fonction du temps (figure 67) montre que pour le substrat (acier de nuance 35CD4) et pendant pratiquement tout le temps de l'essai d'usure, le moment total moyen de frottement reste stable. L'écart entre les valeurs supérieure et inférieure est important. Nous allons prendre cet essai comme référence pour interpréter les résultats des essais sur substrat avec revêtements.

Dans le cas d'un échantillon chromisé (figure 68), la valeur du moment total moyen est nettement inférieure à celle du substrat, l'écart est très faible. La courbe commence toujours par un domaine de rodage de la surface, puis un large domaine de stabilité du moment. Cette zone de la courbe prouve que le revêtement de chromisation améliore considérablement les caractéristiques tribologiques de l'acier traité

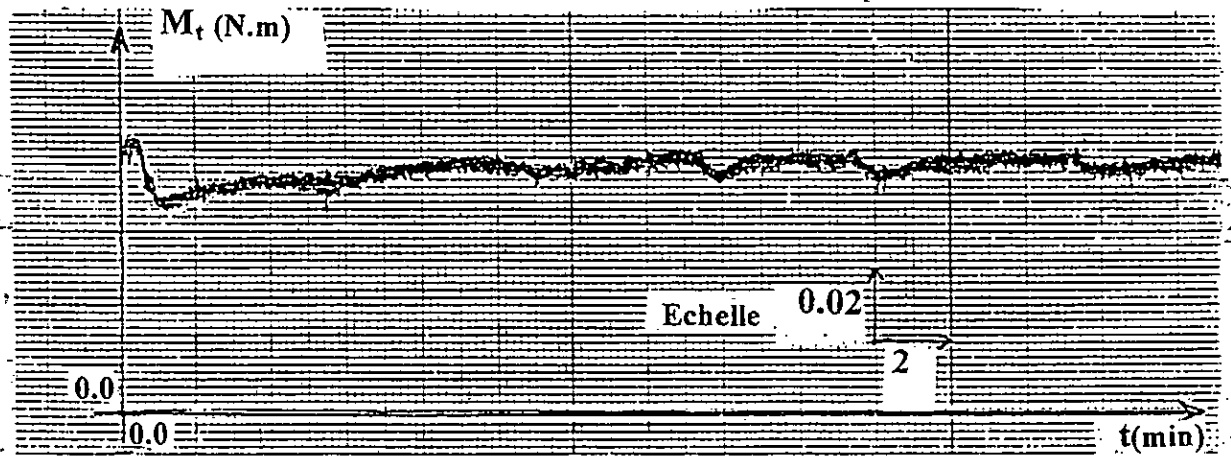


Figure 68- Echantillon chromisé: Evolution du moment résistant en fonction du temps d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7 heures.

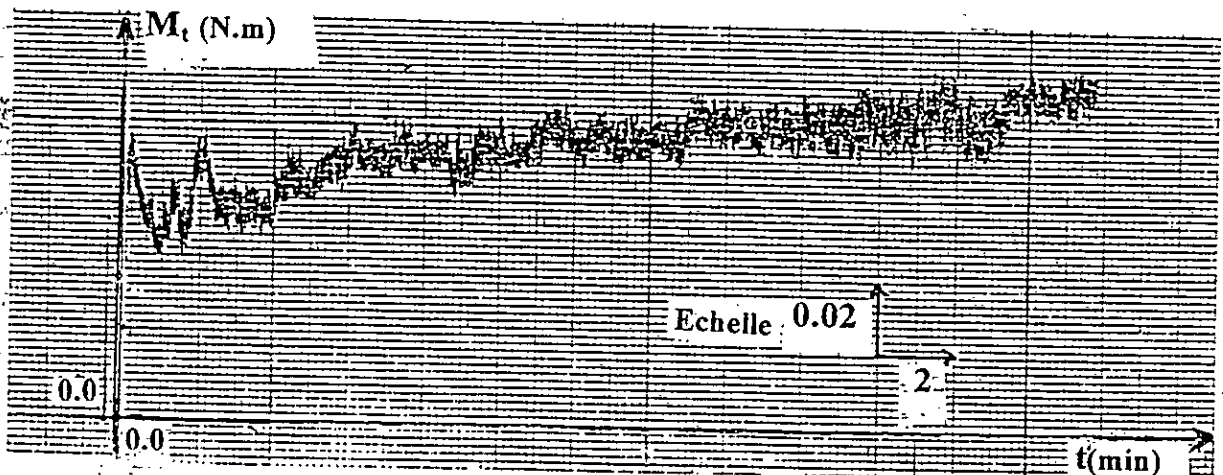


Figure 69- Echantillon aluminisé: Evolution du moment résistant en fonction du temps d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 7 heures.

La figure 69 présente le comportement des revêtements d'aluminium vis-à-vis de l'usure. La zone de rodage est très importante relativement à celle de l'acier chromisé, suivie d'une zone plus ou moins étroite où le coefficient de frottement croît énormément.

On peut dire que les revêtements élaborés par la méthode de cémentation activée en caisse présentent des caractéristiques antiusures meilleures que celle de l'acier de base.

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été consacré à la protection de l'acier de nuance 35CD4 par un revêtement de chrome et d'aluminium. La chromisation et l'aluminisation superficielles ont été effectuées par cémentation activée en caisse.

L'étude thermodynamique a montré que, par détermination de la composition à l'équilibre gaz-cément et à l'équilibre gaz-substrat, on peut atteindre les mécanismes de la cémentation activée en caisse. Nous avons mis en évidence la grande différence entre les mécanismes de chromisation et de l'aluminisation. Si la dismutation d'un halogénure inférieur constitue le mécanisme prédominant de l'aluminisation, la chromisation résulte de deux processus parallèles: une réaction d'échange à la surface, une réaction in-situ par contrediffusion du carbone et du chrome pour former une couche de carbures.

Nous avons préparé deux types de revêtements simples: revêtement chromisé et revêtement aluminisé. Le revêtement chromisé, élaboré à 1100°C pendant 7 heures est constitué principalement de carbures  $Cr_7C_3$  et  $Cr_{23}C_6$  ainsi qu'une couche importante de ferrochrome. Le revêtement aluminisé obtenu à 1100°C pendant 7 heures contient, en majorité, la phase  $Fe_3Al$ . Si les revêtements en carbures de chrome possèdent une très bonne résistance à la pénétration et à l'usure, celle des couches de  $Fe_3Al$  et  $FeAl$  sont acceptables. Leurs revêtements mixtes peuvent présenter un bon compromis à l'usure.

Cependant, une étude complémentaire a permis l'obtention de revêtement mixte aluminisé chromisé. Sa dureté est plus importante que celle du revêtement aluminisé et une résistance à l'usure nettement améliorée.

Une étude de la cinétique d'oxydation est impérative pour pouvoir trancher sur le comportement de ces revêtements aux hautes températures. Le revêtement mixte aluminisé chromisé semble-il associer une phase de carbures de chrome très dure, reste à vérifier si la phase d'aluminure de fer possède une bonne résistance à l'oxydation aux hautes températures.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] **P. MAZARS et R. MEVREL**  
*Ecole d'Hiver 1985 du CNRS ( Les éditions de physique )*
- [2] **DEE PACK et G. BHAT**  
*Chemical Vapor Deposition, GTE Valentine Corporation Troy, Michigan*
- [3] **L.L. SEIGLE et B.K. GUPTA**  
CR 2989 - 1978
- [4] **P. MAZARS et M. LEROY**  
*Traitements Thermiques 210 ( 1987 )*
- [5] **D.R. GABE**  
*High Temperature Materials, Coatings and Surface Interaction, Editions J.B Newbrik, FREUND 1980*
- [6] **C. DURET , R. MEVREL et P. PICHOR**  
*Mém. et Et. Sc. de la Revue de Mét., 9, 88(1983)*
- [7] **W. KOCH**  
*US Patent - 2887, 407 (1959)*
- [8] **W.P. SUN**  
*Metall. Transactions A, vol. 17A, February(1986)-215*
- [9] **C. CODDET et AL.**  
*Corrosion des Matériaux à Hautes Températures Ecole D'Hiver 1985 du CNRS ( Les éditions de physique )*
- [10] **H.E. HINTERMANN, H. BOVING et W. HANNI**  
*Wear, 48, (1987)-225*
- [11] **D. KUPPERS**  
*Proceedings of the 7th Intern. Conf. on CVD, Electroch. Socet. Princeton, 159 (1979)*
- [12] **P. GALMICHE**  
*Metal forming, Mars (1980)*
- [13] **P. MAZARS**  
*Traitements Thermiques 149 ( 1980 )*
- [14] **G.N. DUBININE**  
*Metallovedenie, 12 (1986)- 5*

- 
- [15] **Z. GLOWACHI et W. KALUBA**  
*Metallurgical Transact.* A volume 13A, Mai(1982)- 753
- [16] **Z. GLOWACHI et W. KALUBA**  
*Simposiun 1979. Romania, vol. II Bucharest.* 24-26 Sept. (1979) 481
- [17] **W. KALUBA et J. FOCT**  
*Pergaman Press. Headigton Hall, OXFORD OX3OW UK,* 1987, 93-110
- [18] **J. PHILLIBERT**  
*Diffusion et Transport de Matiere dans les Solides.* Les éditions de physique
- [19] **G. NICOLAS**  
*Mém. et Et. Sc. de la Revue de Mét.,* Avril (1983) - 197
- [20] **R. BENZ et J.F. ELLIOT**  
*Met. Trans.* vol. A-5, Oct. 1974 - 22
- [21] **J.O. ANDERSON**  
*Met. Trans.* vol. A-17, Mars( 1988) - 627
- [22] **W. KALUBA et A. WACKOWIAK**  
*Arch. Eisenhüttenwes,* N° 4 (Avril) (1983)-854
- [23] **P. PASCAL**  
*Nouveau Traité de Chimie Minérale* Tome XIV Masson et Cie
- [24] **E. HORVATH**  
*Galvano. Organo ,* Mars (1978)
- [25] **A.J. PERRY**  
Congrès Strasbourg, Mai (1978)
- [26] **J. TACIKOVSKI, W. LILIENTAL**  
*5th Intern. Symp. Metallkunde* (1975)
- [27] **M. PAPAPIETRO**  
Thèse, Lyon- France (1967)
- [28] **R. LEVEQUE**  
*Traitements Thermiques,* 186 ( 1984 )
- [29] **R. SIVAKUMAR**  
*Transact. of the Ind. Inst. of Metals,* vol.33,N°5( 1980)
- [30] **P.C. MUKHERJEE**  
*Journ. Electroch. Soc. of India,* 4 (1981) - 309

- [31] **P.C. MUKHERJEE**  
*Journ. Electroch. Soc. of India* 31-3 (1982)-5
- [32] **S.K. GUPTA, L.L. SEIGLE**  
*Metall. Trans. A*, volume 13A, Mars (1982)-495
- [33] **G. NICOLAŠ**  
*Thèse CNAM, Paris - FRANCE*(1979)
- [34] **A. NATESAN et C. KASSENER**  
*Metall. Trans. A*, vol.4, Novembre (1973)-2557
- [35] **O. KUBASCHEWSKI**  
*Iron - Binary Phase Diagrams*, Springer (1982)
- [36] **J. TACIKOVSKI, W. LILIENTAL**  
*5th Intern. Symp. Metallkunde* (1975)
- [37] **L. ZANGEVA and M. HILLERT**  
*Metallurgical Trans. A* (1978) -
- [38] **G. N. DUBININE et AL.**  
*Met. Sci. Heat Treat.* 1986
- [39] **G. NICOLAS**  
*Mécanique, Matériaux, Electricité* 1980
- [40] **F. FAURE et A. TARRAZONA**  
*Traitements Thermiques*, 120(1977)-55
- [41] **SAUDERS et V.G. RIVLIN**  
*Z. Metallkunde* 78 (1987)-795
- [42] **B. NCIRI et L. VANDNBULKE**  
*Journ. Less Common Metals* 95(1983)-55
- [43] **B. NCIRI**  
*Thèse Orléans-F rance* (1983)
- [44] **S.R. LEVINE and R.M. CAVES**  
*Journ. Electrochm. Soc.* 8(1974)-1051
- [45] **R. SIVAKUMAR and E. JANARDHANA**  
*Oxyd. of Metals* 17,6 (1982)-391
- [46] **B.K. GUPTA - L.L. SEIGLE**  
*Thin Solid Films* 39(1976)-313



- 
- [47] **S.C. KUNG** and **R.A. RARP**  
*Surface Coatings technologie* 32 (1987)-391
- [48] **B.K. GUPTA** and **L.L. SEIGLE**  
*Thin Solid Films* 73(1980)-365
- [49] **N. KAUDASAMY** and **L.L. SEIGLE**  
*Thin Solid Films* , 84(1981)-17
- [50] **M. KABBAJ**, **A. GALERIE** et **M. CAILLET**  
*J. Common Metals* 120 (1986)-21
- [51] **M. KABBAJ**  
*Thèse Grenoble, FRANCE* (1985)
- [52] **V.T. NGUYEN**, **A. GALERIE** et **M. CAILLET**  
*Mém. Et. Sci. Rev. Mét.*5(1987) -237
- [53] **V.T. NGUYEN**  
*Thèse Grenoble, FRANCE* (1988)
- [54] **A. SKALLI**  
*Thèse Grenoble, FRANCE* (1988)
- [55] **M. HILLERT**  
*CALPHAD* 4(1982)-1 et *Metall. Trans. A* 22A (1991)-2187
- [56] **H. ZOLLER**  
*Arch. Angew. Wiss. Tech.* 26 (1960)-478
- [57] **V. T. NGUYEN**, **A. GALERIE** et **M. CAILLET**  
*Ecole d'été du CNRS, Aussois, 1987*
- [58] **H. C. AKVEZUE** and **J. STRINGER**  
*Journ. Electroch. Soc.* (1988)
- [59] **P.C. MUKHERJEE**  
*Journ. Electroch. Soc. of India* 330-4 (198) Part II
- [60] **W. R. SMITH**  
*Mat. Sci. Thesis University of Toronto* (1966)
- [61] **G. ERIKSSON**  
*Acta Chem. Scand.* 25 (1971)- 2651
- [62] **G. ERIKSSON**, **E. ROSEN**,  
*Chemica Scripta.* 4( 1973)- 193

- [63] **G. ERIKSSON**  
*Chemica Scripta*, 8(1975)-100
- [64] **E. DUGORD, P.Y. Chevalier**  
*La Revue de métallurgie*, Décembre(1996)-1564
- [65] **L.B. PANKRATZ**  
*Thermodynamic properties of halids*, U.S.A Dépt. of Interior, Bureau of mines, Bulletin 674
- [66] **M.W. CHASE, J. C.A. DAVIES**  
*J. Phys. Chem. Data*, 14(1985), Suppl.N°1
- [67] **T.G. CHART**  
*IRSID*, 2(1981)-5 et 2(1981)-6
- [68] **G. INDEN and W. PEPPERFF**  
*Z. Metallkunde*, 81 (1980)-7700
- [69] **M. KOWALSKI et AL.**  
*Z. Metallkunde* (1994)
- [70] **R. C. SHARMA et AL. and G. R. RURDY**  
*Metall. Transac.* vol. 10A, August(1979)-1119
- [71] **J. CHIPMAN**  
*Metall. Transact.* vol. 3A, Jenuary (1972)-55
- [72] **T. WADA, J.H. WADA and J. CHIPMAN**  
*Metall. trans.* vol. 3A, November (1972)-2865
- [73] **J. CHIPMAN**  
*Metall. Transact.* vol. 5A, February (1974)-2383
- [74] **A. KULKARNI and W. L. WORRELL**  
*Metall. Transac.* vol. 4A, Jenuary (1972)-169
- [75] **G. KIRCHNER**  
*Metall. Transac.* 1972
- [76] **J. O. ANDERSSON**  
*Meiall. Transac.* 1972
- [77] **M. SMALL AND E. RYBA**  
*Metall. Transac.* 1972
- [78] **Y. BERTHIER**  
*Wear* 139 (1990)-77

- 
- [79] **P.J. BLAU**  
*J. of Tribology* 107 (1985)-483
- [80] **I.L. LEBEDEVA, G.N. PRESNIAKOVA**  
*Wear* 148 (1991)-203

**ANNEXES**

**ANNEXE 1****Chromisation de l'acier****Equilibre gaz-cément**

T = 1173.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 2.36751E+00 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESEURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	0.00000E-01	1.25685E-02	5.22763E-01	5.22763E-01
CLH	0.00000E-01	6.81219E-03	2.87922E-01	2.87922E-01
N2	0.00000E-01	3.94475E-03	1.66728E-01	1.66728E-01
FECL2	0.00000E-01	2.67403E-04	1.13020E-02	1.13020E-02
CL2CR	0.00000E-01	2.40872E-04	1.01807E-02	1.01807E-02
CL3CF	0.00000E-01	1.71683E-05	7.25631E-04	7.25631E-04
H2O	0.00000E-01	4.79949E-04	2.02854E-04	2.02854E-04
ALCL3	0.00000E-01	3.19901E-06	1.35209E-04	1.35209E-04
H3N	0.00000E-01	7.88972E-07	3.33465E-05	3.33465E-05
FECL3	0.00000E-01	1.32456E-07	5.59835E-06	5.59835E-06
CLCR	0.00000E-01	3.00402E-08	1.27052E-06	1.27052E-06
H	0.00000E-01	2.01947E-09	8.53546E-08	8.53546E-08
CL	0.00000E-01	7.72597E-10	4.11073E-08	4.11073E-08
ALCL2	0.00000E-01	5.45285E-10	2.72735E-08	2.72735E-08
CL4CR2	0.00000E-01	2.38375E-10	1.00751E-08	1.00751E-08
CL2	0.00000E-01	5.17454E-12	1.34179E-10	1.34179E-10
H2N	0.00000E-01	2.02036E-12	8.53221E-11	8.53221E-11
ALCL	0.00000E-01	6.57473E-13	2.72884E-11	2.72884E-11
FECL	0.00000E-01	3.15702E-13	1.33434E-11	1.33434E-11
ALCL6	0.00000E-01	2.01782E-14	8.76716E-12	8.76716E-12
CR0	0.00000E-01	6.54609E-18	2.76675E-16	2.76675E-16
CL0H	0.00000E-01	4.16945E-18	1.76233E-16	1.76233E-16
HN	0.00000E-01	1.23569E-18	5.22274E-17	5.22274E-17
CL2CR02	0.00000E-01	6.55720E-18	2.77145E-17	2.77145E-17
O	0.00000E-01	9.18406E-22	3.88171E-20	3.88171E-20
ALO	0.00000E-01	2.45064E-25	1.02641E-23	1.02641E-23
02	0.00000E-01	1.32353E-25	7.70855E-24	7.70855E-24
AL12	0.00000E-01	3.13473E-29	1.45925E-27	1.45925E-27
NO2	0.00000E-01	1.73914E-30	5.52893E-29	5.52893E-29
AL202	0.00000E-01	1.11674E-31	4.72006E-30	4.72006E-30
NO4	0.00000E-01	3.51021E-45	1.48729E-63	1.48729E-63
CL4CR	0.00000E-01	9.24922E-76	3.91394E-74	3.91394E-74
TOTAL:		2.56595E-02	1.00000E+00	
PHASE: STOICHIOMET			MOL FRACTION	ACTIVITY
AL3O3	2.06999E-02	2.06999E-02	1.56484E-01	1.56484E-01
CF	0.00000E-01	7.04930E-03	5.56266E-02	5.56266E-02
NH4OL	7.89028E-03	2.40126E-12	1.78154E-11	1.81541E-11
NH4CLO4	0.00000E-01	1.55463E-75	1.17534E-74	1.17534E-74
FE	0.00000E-01	3.43865E-02	2.59984E-01	2.59984E-01
FECL2	0.00000E-01	0.00000E-01	0.00000E-01	0.00000E-01
FECL3	0.00000E-01	1.35214E-09	1.02225E-08	1.02225E-08
FE.18CR.82	1.12098E-01	6.98348E-02	5.2	
FE.18CR.82	1.12098E-01	6.98348E-02	5.27969E-01	5.27969E-01
TOTAL:		1.32271E-01	1.00000E+00	

ENTER EXECUTION OPTION:

T = 1273.00 K  
 P = 1.000000E+00 BAR  
 V = 2.49427E+00 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	0.00000E-01	1.30887E-02	5.55415E-01	5.55415E-01
CLH	0.00000E-01	5.36798E-03	2.27873E-01	2.27873E-01
N2	0.00000E-01	3.94487E-03	1.67399E-01	1.67399E-01
CL2CR	0.00000E-01	1.07335E-03	4.55470E-02	4.55470E-02
FECL2	0.00000E-01	4.48132E-05	1.90171E-03	1.90171E-03
CL3CR	0.00000E-01	3.28739E-05	1.39499E-03	1.39499E-03
H2O	0.00000E-01	5.99234E-04	2.54282E-04	2.54282E-04
ALCL3	0.00000E-01	3.99089E-06	1.69352E-04	1.69352E-04
H3N	0.00000E-01	5.49869E-07	2.33335E-05	2.33335E-05
CLCR	0.00000E-01	5.01900E-07	2.12979E-05	2.12979E-05
FECL3	0.00000E-01	1.53971E-08	6.53370E-07	6.53370E-07
H	0.00000E-01	1.35414E-08	5.32190E-07	5.32190E-07
CL	0.00000E-01	4.36915E-09	1.85403E-07	1.85403E-07
ALCL2	0.00000E-01	3.98103E-09	1.68933E-07	1.68933E-07
CL4CR2	0.00000E-01	2.39038E-09	1.01434E-07	1.01434E-07
CL4CR	0.00000E-01	6.34831E-10	2.69388E-08	2.69388E-08
ALCL	0.00000E-01	2.11194E-11	8.96192E-10	8.96192E-10
CL2	0.00000E-01	8.58485E-12	3.64254E-10	3.64254E-10
H2N	0.00000E-01	7.89912E-12	3.35153E-10	3.35153E-10
FECL	0.00000E-01	7.53516E-13	3.19751E-11	3.19751E-11
ALCL0	0.00000E-01	5.85936E-14	2.48635E-12	2.48635E-12
CR0	0.00000E-01	1.16000E-15	4.92239E-14	4.92239E-14
CL0H	0.00000E-01	3.28939E-17	1.39584E-15	1.39584E-15
HN	0.00000E-01	2.58476E-17	1.09683E-15	1.09683E-15
CL2CR02	0.00000E-01	8.74105E-18	3.70922E-16	3.70922E-16
O	0.00000E-01	6.17797E-20	2.62159E-18	2.62159E-18
AL0	0.00000E-01	2.83535E-22	1.08312E-20	1.08312E-20
O2	0.00000E-01	1.39813E-23	5.93289E-22	5.93289E-22
AL02	0.00000E-01	4.29098E-25	1.82086E-24	1.82086E-24
AL2O2	0.00000E-01	3.33109E-28	1.41353E-26	1.41353E-26
N02	0.00000E-01	1.30294E-28	5.52904E-27	5.52904E-27
N2O4	0.00000E-01	2.43029E-61	1.05128E-59	1.05128E-59
TOTAL:		2.35657E-02	1.00000E+00	
PHASE: STOICHIOMET			MOLE FRACTION	
AL2O3	2.06999E-02	2.06979E-02	1.57226E-01	1.57226E-01
CR	0.00000E-01	3.51822E-02	2.67252E-01	2.67252E-01
NH4CL	7.89028E-03	1.13937E-15	8.65488E-15	8.65488E-15
NH4CL04	0.00000E-01	2.83548E-72	2.15389E-71	2.15389E-71
FE	0.00000E-01	7.83463E-03	5.95136E-02	5.95136E-02
FECL2	0.00000E-01	8.64019E-05	6.56325E-04	6.56325E-04
FECL3	0.00000E-01	7.93773E-11	6.02968E-10	6.02968E-10
FE.18CR.82	1.12098E-01	6		
FE.18CR.82	1.12098E-01	6.78432E-02	5.15352E-01	5.15352E-01
TOTAL:		1.31644E-01	1.00000E+00	

ENTER EXECUTION OPTION:

T = 1373.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 2.69772E+00 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	0.00000E-01	1.32919E-02	5.62467E-01	5.62467E-01
CLH	0.00000E-01	4.95932E-03	2.09861E-01	2.09861E-01
NE	0.00000E-01	3.94495E-03	1.66936E-01	1.66936E-01
CL2CR	0.00000E-01	1.35039E-03	5.71437E-02	5.71437E-02
FECL2	0.00000E-01	4.56931E-05	1.93357E-03	1.93357E-03
CL3CR	0.00000E-01	2.30813E-05	9.76719E-04	9.76719E-04
H2O	0.00000E-01	8.36702E-06	3.54063E-04	3.54063E-04
ALCL3	0.00000E-01	5.54785E-06	2.34765E-04	2.34765E-04
CLCR	0.00000E-01	1.89493E-06	7.17234E-05	7.17234E-05
H3N	0.00000E-01	3.81661E-07	1.61505E-05	1.61505E-05
H	0.00000E-01	5.91101E-08	2.50133E-06	2.50133E-06
ALCL2	0.00000E-01	2.98105E-08	1.26147E-06	1.26147E-06
CL	0.00000E-01	1.82555E-08	7.72508E-07	7.72508E-07
FECL3	0.00000E-01	1.32821E-08	5.62049E-07	5.62049E-07
CL4CR2	0.00000E-01	2.10810E-09	8.92072E-08	8.92072E-08
CL4CR	0.00000E-01	3.24041E-10	1.54049E-08	1.54049E-08
ALCL	0.00000E-01	3.58728E-10	1.50531E-08	1.50531E-08
ALCL	0.00000E-01	3.58728E-10	1.50531E-08	1.50531E-08
CL2	0.00000E-01	2.66344E-11	1.12707E-09	1.12707E-09
H2N	0.00000E-01	2.43806E-11	1.03170E-09	1.03170E-09
FECL	0.00000E-01	6.49736E-12	2.74945E-10	2.74945E-10
ALCL0	0.00000E-01	1.02044E-12	4.31815E-11	4.31815E-11
CR0	0.00000E-01	3.07054E-14	1.29934E-12	1.29934E-12
HN	0.00000E-01	3.57704E-14	1.51368E-14	1.51368E-14
CL0H	0.00000E-01	2.60267E-16	1.10136E-14	1.10136E-14
CL2CR02	0.00000E-01	4.03977E-17	1.70949E-15	1.70949E-15
O	0.00000E-01	2.71835E-18	1.15031E-16	1.15031E-16
AL0	0.00000E-01	4.89732E-20	3.07237E-18	3.07237E-18
C2	0.00000E-01	8.22146E-22	3.47903E-20	3.47903E-20
AL02	0.00000E-01	9.74363E-24	4.12316E-22	4.12316E-22
AL2O2	0.00000E-01	2.54560E-25	1.07721E-23	1.07721E-23
N02	0.00000E-01	9.56130E-27	4.04600E-25	4.04600E-25
N2O4	0.00000E-01	9.64728E-58	4.08238E-56	4.08238E-56
TOTAL:		2.36315E-02	1.00000E+00	
PHASE: STOICHIOMET			MOLE FRACTION	ACTIVITY
AL2O3	2.06999E-02	2.06971E-02	1.57543E-01	1.57543E-01
CR	0.00000E-01	3.58035E-02	2.72683E-01	2.72683E-01
NH4CL	7.89029E-03	1.22437E-13	9.31970E-13	9.31970E-13
NH4CL04	0.00000E-01	4.22024E-69	3.21238E-68	3.21238E-68
FE	0.00000E-01	8.09430E-03	6.16126E-02	6.16126E-02
FECL2	0.00000E-01	2.55433E-05	1.94432E-04	1.94432E-04
FECL3				
FECL3	0.00000E-01	4.11933E-11	3.13557E-10	3.13557E-10
FE.18CR.02	1.12098E-01	6.67338E-02	5.07967E-01	5.07967E-01
TOTAL:		1.31374E-01	1.00000E+00	

ENTER EXECUTION OPTION:

**ANNEXE 2****Chromisation de l'acier****Equilibre gaz-substrat**

T = 1173.00 K  
 T = 1173.00 K  
 P = 1.000000E+00 BAR  
 V = 1.62513E+00 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	1.23685E-02	1.19092E-02	7.14703E-01	7.14705E-01
N2	3.94475E-03	3.81633E-03	2.29142E-01	2.29149E-01
CLH	0.00000E-01	9.15451E-04	5.49088E-02	5.49386E-02
FECL2	2.67403E-04	1.90042E-05	1.14050E-03	1.14050E-03
H3N	0.00000E-01	1.04134E-04	6.24940E-05	6.24940E-05
CL2CR	2.40872E-04	6.58683E-03	3.98046E-02	3.98246E-02
FECL3	0.00000E-01	1.53620E-09	9.21915E-06	9.21915E-06
CL3CR	1.71683E-05	7.66049E-10	4.59727E-09	4.59727E-09
HCN	0.00000E-01	1.38041E-10	8.29684E-09	8.29684E-09
CL2	0.00000E-01	5.96401E-14	3.67029E-12	3.67029E-12
CRN	0.00000E-01	5.57084E-03	7.34442E-01	7.34442E-01
CNC	0.00000E-01	2.05735E-07	1.23446E-05	1.23446E-05
TOTAL		1.86331E-02	1.00000E+00	
PHASE: STOICHIOMET				
CRN	0.00000E-01	0.45620E-04	7.17630E-03	7.17630E-03
CR2N	0.00000E-01	6.17674E-04	1.80466E-04	1.80466E-04
FE	3.43750E-02	3.37101E-02	3.85143E-01	3.85143E-01
FECL2	0.00000E-01	5.72284E-05	1.67004E-02	1.67004E-02
FECL3	0.00000E-01	5.73170E-12	1.68340E-10	1.68340E-10
CR3CR7	0.00000E-01	1.89961E-04	3.59011E-02	3.59011E-02
CR2CR3	0.00000E-01	7.25574E-07	3.32449E-05	3.32449E-05
C	5.83300E-04	8.64307E-06	3.52702E-04	3.52702E-04
TOTAL:		1.42026E-02	1.00000E+00	
MOLE FRACTION ACTIVITY				

ENTER EXECUTION OPTION:



T = 1273.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 1.87143E+00 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	1.30887E-02	1.21015E-02	6.84432E-01	6.84432E-01
N2	3.94487E-03	3.49697E-03	1.97780E-01	1.97780E-01
SLH	0.00000E-01	1.97248E-03	1.11558E-01	1.11558E-01
FECL2	1.18152E-05	1.06169E-04	3.00462E-03	6.00462E-03
CL2OR	1.07389E-05	3.31767E-06	1.87650E-04	1.87650E-04
H3N	0.00000E-01	6.15440E-07	3.46947E-05	3.46947E-05
CL3OR	3.26739E-05	4.48150E-08	2.53462E-06	2.53462E-06
FECL3	0.00000E-01	1.60066E-08	9.09814E-07	9.09814E-07
NOH	0.00000E-01	1.99753E-10	3.90672E-09	3.90672E-09
CL2	0.00000E-01	1.35276E-12	7.08530E-11	7.08530E-11
ORN	0.00000E-01	1.94444E-20	1.09972E-18	1.09972E-18
CR2	0.00000E-01	6.02309E-26	3.40650E-24	3.40650E-24
TOTAL:		1.76812E-02	1.00000E+00	
PHASE: STOICHIOMET			MÓLE FRACTION	ACTIVITY
ORN	0.00000E-01	6.87310E-04	1.98825E-02	1.98825E-02
OR2N	0.00000E-01	2.07476E-04	6.00589E-03	6.00589E-03
FE	3.48750E-02	3.34087E-02	9.66164E-01	9.66164E
FE	3.48750E-02	3.34087E-02	9.66164E-01	9.66164E-01
FECL2	0.00000E-01	7.16885E-05	2.07233E-03	2.07233E-03
FECL3	0.00000E-01	0.90333E-11	8.39630E-10	8.39630E-10
OSOP7	0.00000E-01	1.88772E-04	5.45840E-03	5.45840E-03
OSOR23	0.00000E-01	5.14853E-07	1.48893E-05	1.48893E-05
O	5.83700E-04	1.38730E-05	4.01202E-04	4.01202E-04
TOTAL:		3.45767E-02	1.00000E+00	

ENTER EXECUTION OPTION:

T = 1273.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 2.07703E+00 L/M3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
HE	1.32919E-02	1.00624E+00	6.62287E-01	6.62287E-01
NE	7.0495E-03	3.44851E-03	1.90638E-01	1.90638E-01
OH	3.00001E-01	2.45732E-03	1.35059E-01	1.35059E-01
FECL2	1.56731E-05	1.93597E-04	1.06405E-02	1.06405E-02
CL2OR	1.77035E-03	1.16254E-04	6.42015E-04	6.42015E-04
H3N	3.00000E-01	4.01852E-07	2.20866E-05	2.20866E-05
CL3CR	1.50017E-05	1.18479E-07	6.51284E-06	6.51284E-06
FECL3	6.00000E-01	3.50581E-06	1.83344E-06	1.83344E-06
HCN	1.00000E-01	2.83707E-09	1.55941E-07	1.55941E-07
CL2	1.00000E-01	7.20355E-10	3.96033E-10	3.96033E-10
CRN	3.00000E-01	8.38387E-19	4.60796E-17	4.60796E-17
CN2	1.00000E-01	8.75340E-05	4.80007E-23	4.80007E-23
TOTAL:		1.01943E-02	1.00000E+00	
PHASE: STOICHIOMET				
			MOLE FRACTION	ACTIVITY
CRN	1.00000E-01	8.07037E-04	1.47573E-02	1.47573E-02
CR2N	1.00000E-01	4.49170E-04	1.31724E-02	1.31724E-02
FE	1.44070E-02	3.29046E-07	9.64921E-01	9.64921E-01
FECL2	6.00000E-01	3.64844E-03	1.06996E-02	1.06996E-02
FECL3	1.00000E-01	3.18737E-11	1.02264E-09	1.02264E-09
CL3CR	1.00000E-01	1.67074E-04	5.49445E-03	5.49445E-03
CL2CR3	1.00000E-01	3.84855E-07	1.10853E-05	1.10853E-05
C	1.63700E-04	1.01152E-03	5.04014E-04	5.04014E-04
TOTAL:		3.41050E-02	1.00000E+00	

**ANNEXE 3****Aluminisation de l'acier****Equilibre gaz-cément**

T = 1000.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 8.31627E-03 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	0.00000E-01	2.07300E-08	2.07256E-04
AlF2	0.00000E-01	1.59179E-10	1.59145E-06
AlF3	0.00000E-01	6.89998E-10	6.89849E-06
Al2F6	0.00000E-01	1.14436E-12	1.14411E-08
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.99784E-01
TOTAL:		1.00022E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
Al	1.00000E-01	9.75000E-02	
AlF3	0.00000E-01	2.49999E-03	
CrF2	3.75000E-03	0.00000E-01	
CrF3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Cr	0.00000E-01	3.75000E-03	

T = 1050.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 8.73719E-03 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	0.00000E-01	7.53796E-08	7.55193E-04
AlF2	0.00000E-01	8.74190E-10	8.73491E-06
AlF3	0.00000E-01	3.50994E-09	3.50714E-05
Al2F6	0.00000E-01	9.65739E-12	9.64968E-08
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.99201E-01
TOTAL:		1.00080E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
Al	1.00000E-01	9.74999E-02	
AlF3	0.00000E-01	2.49997E-03	
CrF2	3.75000E-03	0.00000E-01	
CrF3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Cr	0.00000E-01	3.75000E-03	

T = 1100.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 9.17003E-03 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	0.00000E-01	2.44146E-07	2.43504E-03
AlF2	0.00000E-01	4.09397E-09	4.08320E-05
AlF3	0.00000E-01	1.53330E-08	1.52927E-04
Al2F6	0.00000E-01	6.67359E-11	6.65604E-07
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.97371E-01
TOTAL:		1.00264E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
Al	1.00000E-01	9.74998E-02	
AlF3	0.00000E-01	2.49990E-03	
CrF2	3.75000E-03	0.00000E-01	
CrF3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Cr	0.00000E-01	3.75000E-03	

T = 1150.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 9.63696E-03 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	0.00000E-01	7.11653E-07	7.06092E-03
AlF2	0.00000E-01	1.67346E-08	1.66038E-04
AlF3	0.00000E-01	5.88220E-08	5.83624E-04
Al2F6	0.00000E-01	3.88586E-10	3.85549E-06
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.92186E-01
TOTAL:		1.00788E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
Al	1.00000E-01	9.74995E-02	
AlF3	0.00000E-01	2.49969E-03	
CrF2	3.75000E-03	0.00000E-01	
CrF3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Cr	0.00000E-01	3.75000E-03	

T = 1200.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 1.01941E-02 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	0.00000E-01	1.90674E-06	1.86620E-02
AlF2	0.00000E-01	6.10743E-08	5.97758E-04
AlF3	0.00000E-01	2.02558E-07	1.98251E-03
Al2F6	0.00000E-01	1.95890E-09	1.91725E-05
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.78739E-01
TOTAL:		1.02172E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
Al	1.00000E-01	9.74987E-02	
AlF3	0.00000E-01	2.49912E-03	
CrF2	3.75000E-03	0.00000E-01	
CrF3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Cr	0.00000E-01	3.75000E-03	

T = 1250.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 1.09813E-02 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	0.00000E-01	4.80398E-06	4.54666E-02
AlF2	0.00000E-01	2.04307E-07	1.93363E-03
AlF3	0.00000E-01	6.42363E-07	6.07956E-03
Al2F6	0.00000E-01	8.80965E-09	8.33779E-05
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.46437E-01
TOTAL:		1.05659E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
Al	1.00000E-01	9.74967E-02	
AlF3	0.00000E-01	2.49760E-03	
CrF2	3.75000E-03	0.00000E-01	
CrF3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Cr	0.00000E-01	3.75000E-03	

**ANNEXE 4****Aluminisation de l'acier****Equilibre gaz- substrat**

T = 1000.00 K  
 P = 1.000000E+00 BAR  
 V = 8.31467E-03 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	2.07300E-06	1.49481E-09	1.49478E-05
AlF2	1.59179E-10	4.27402E-11	4.27392E-07
AlF3	6.89998E-10	6.89864E-10	6.89849E-06
Al2F6	1.14436E-12	1.14414E-12	1.14411E-08
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.99976E-01
FeF	0.00000E-01	7.15141E-23	7.15125E-19
FeF2	0.00000E-01	5.71869E-25	5.71856E-21
FeF3	0.00000E-01	4.66019E-27	4.66009E-23
TOTAL:		1.00002E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
AlF3	0.00000E-01	6.46949E-09	
FeAl3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Fe2Al5	0.00000E-01	2.57245E-09	
Fe	1.00000E-01	1.00000E-01	

T = 1050.00 K  
 P = 1.000000E+00 BAR  
 V = 8.73106E-03 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	7.55796E-06	6.00208E-09	6.00149E-05
AlF2	6.74190E-10	2.46264E-10	2.46240E-06
AlF3	3.50994E-09	3.50748E-09	3.50714E-05
Al2F6	9.65739E-12	9.65062E-12	9.64968E-08
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.99902E-01
FeF	0.00000E-01	1.46221E-21	1.46207E-17
FeF2	0.00000E-01	1.66966E-23	1.66970E-19
FeF3	0.00000E-01	1.87893E-25	1.87874E-21
TOTAL:		1.00010E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
AlF3	0.00000E-01	2.36136E-06	
FeAl3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Fe2Al5	0.00000E-01	9.31886E-09	

T = 1100.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 9.14938E-03 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	2.44146E-07	2.11433E-08	2.11353E-04
AlF2	4.09397E-09	1.20342E-09	1.20296E-05
AlF3	1.53330E-08	1.52984E-08	1.52927E-04
Al2F6	6.67359E-11	6.65855E-11	6.65604E-07
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.99623E-01
FeF	0.00000E-01	2.24899E-20	2.24815E-16
FeF2	0.00000E-01	3.55617E-22	3.55483E-18
FeF3	0.00000E-01	5.35314E-24	5.35112E-20
TOTAL:		1.00038E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
AlF3	0.00000E-01	7.62961E-08	
FeAl3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Fe2Al5	0.00000E-01	2.99264E-08	
Fe	1.00000E-01	9.99999E-02	

T = 1150.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 9.57412E-03 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	7.11653E-07	6.65122E-08	6.64255E-04
AlF2	1.67346E-08	5.09929E-09	5.09265E-05
AlF3	5.88220E-08	5.84385E-08	5.83624E-04
Al2F6	3.88586E-10	3.86052E-10	3.85549E-06
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.98697E-01
FeF	0.00000E-01	2.70692E-19	2.70340E-15
FeF2	0.00000E-01	5.76833E-21	5.76082E-17
FeF3	0.00000E-01	1.13030E-22	1.12883E-18
TOTAL:		1.00130E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
AlF3	0.00000E-01	2.23192E-07	
FeAl3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Fe2Al5	0.00000E-01	8.67945E-08	
Fe	1.00000E-01	9.99998E-02	

T = 1200.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 1.00174E-02 DM3

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	1.90674E-06	1.61930E-07	1.61203E-03
AlF2	4.10743E-08	1.67012E-08	1.66264E-04
AlF3	2.02558E-07	1.99048E-07	1.98251E-03
Al2F6	1.95890E-09	1.92495E-09	1.91725E-05
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.96000E-01
FeF	0.00000E-01	2.69274E-18	2.68196E-14
FeF2	0.00000E-01	7.71223E-20	7.68138E-16
FeF3	0.00000E-01	1.96182E-21	1.95397E-17
TOTAL:		1.00402E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
AlF3	0.00000E-01	6.06764E-07	
FeAl3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Fe2Al5	0.00000E-01	2.32799E-07	
Fe	1.00000E-01	9.99995E-02	

T = 1250.00 K  
 P = 1.00000E+00 BAR  
 V = 1.05140E-02 DM3

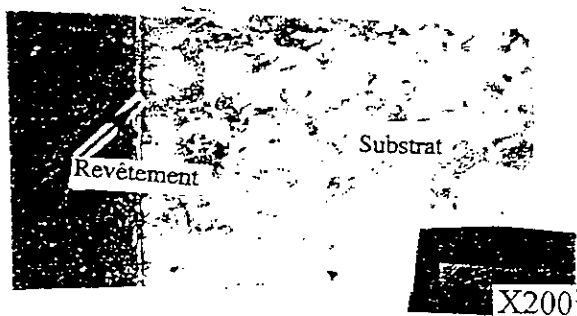
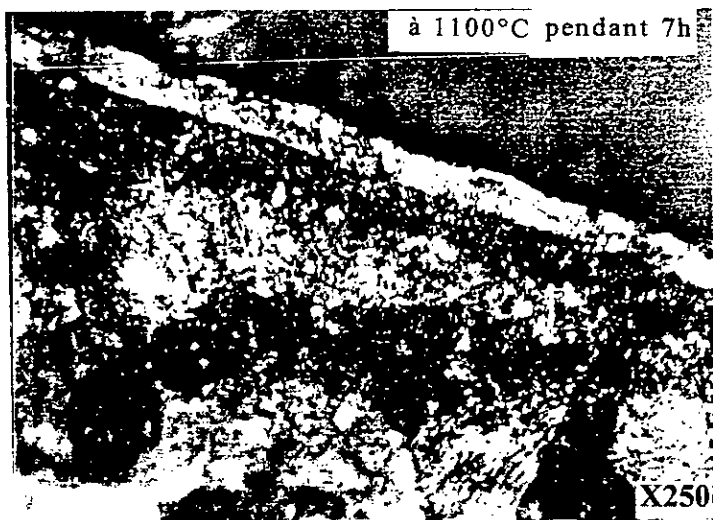
	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR
PHASE: GAZ			
AlF	4.80398E-06	4.76601E-07	4.71122E-03
AlF2	2.04307E-07	6.29675E-08	6.22436E-04
AlF3	6.42363E-07	6.15027E-07	6.07956E-03
Al2F6	6.60965E-09	9.43475E-09	9.33778E-05
He	1.00000E-04	1.00000E-04	9.89503E-01
FeF	0.00000E-01	2.19047E-17	2.16529E-13
FeF2	0.00000E-01	6.09594E-19	6.00267E-15
FeF3	0.00000E-01	2.56739E-20	2.53767E-16
TOTAL:		1.01163E-04	1.00000E+00
STOICHIOMETRIC PHASES			
AlF3	0.00000E-01	1.56477E-06	
FeAl3	0.00000E-01	0.00000E-01	
Fe2Al5	0.00000E-01	5.86406E-07	
Fe	1.00000E-01	9.99988E-02	



## ANNEXE 5

### Chromisation de l'acier

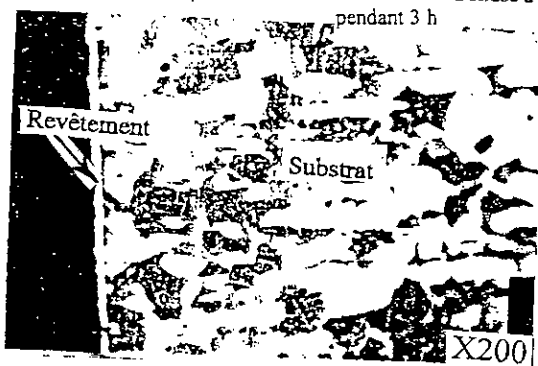
Microstructure d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 7h.



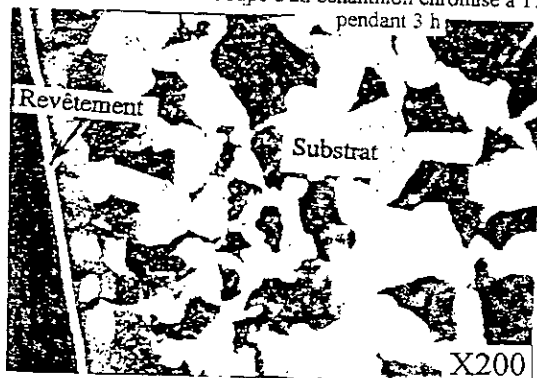
Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 3 h



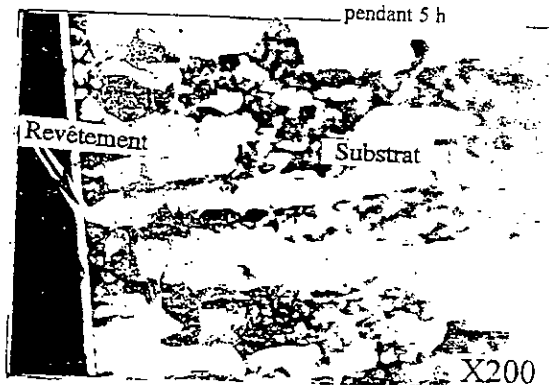
Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 3 h



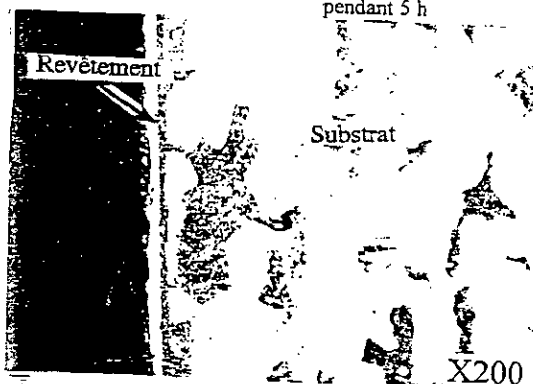
Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5 h



Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5 h

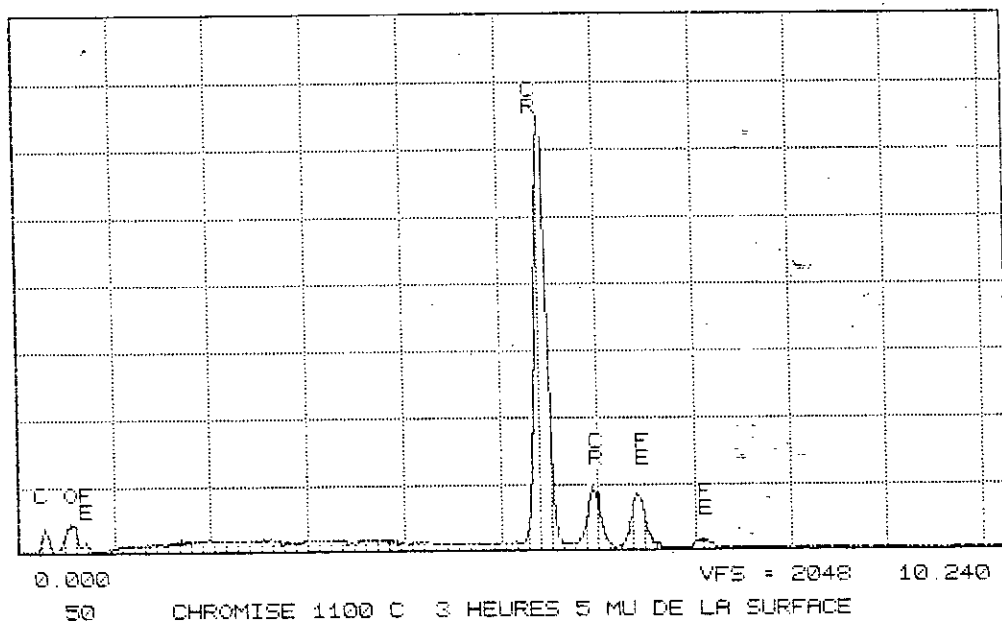
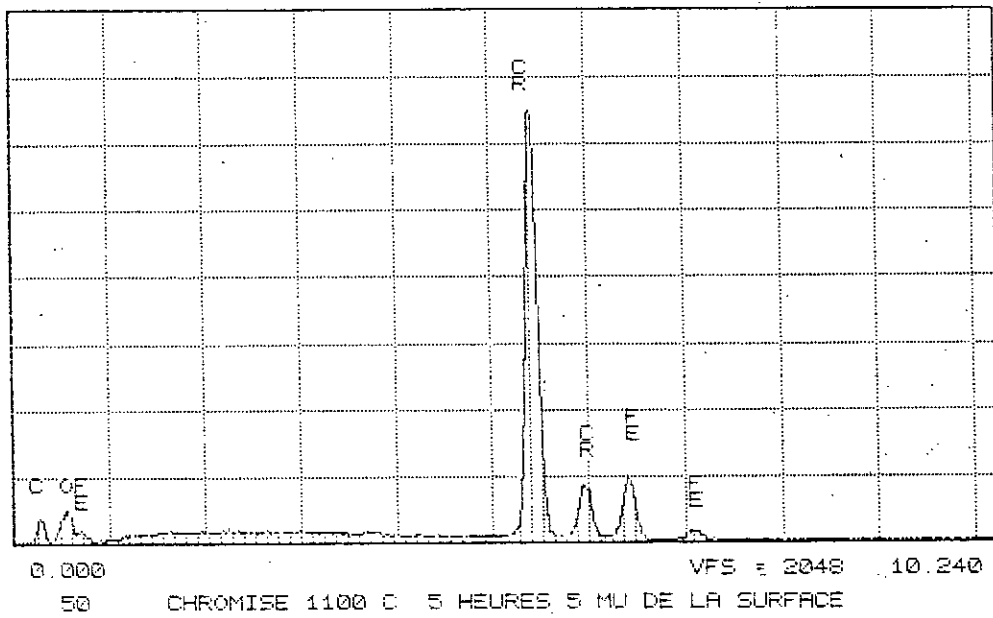


Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7 h



Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 7 h

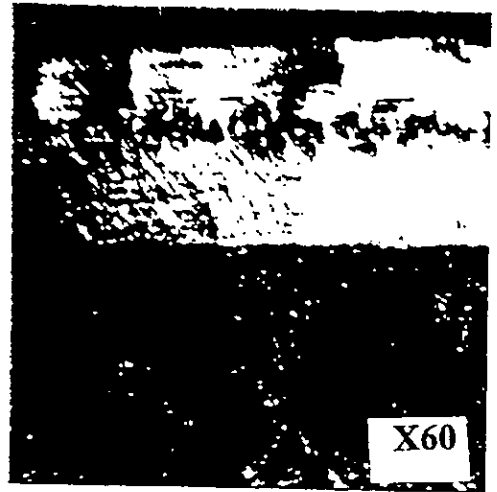
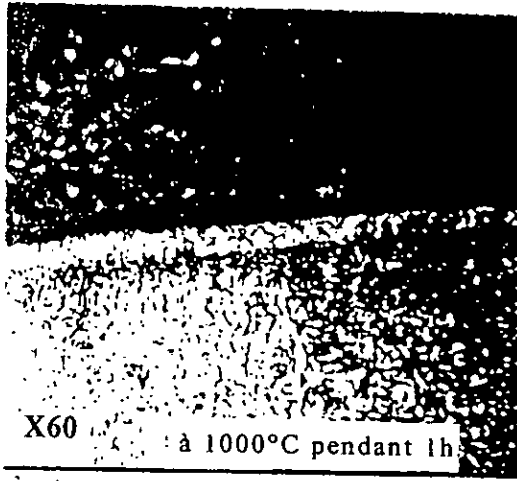
## Analyse au MEB (EDAX) d'un échantillon chromisé



## ANNEXE 6

### Aluminisation de l'acier

Microstructures d'un échantillon aluminisé

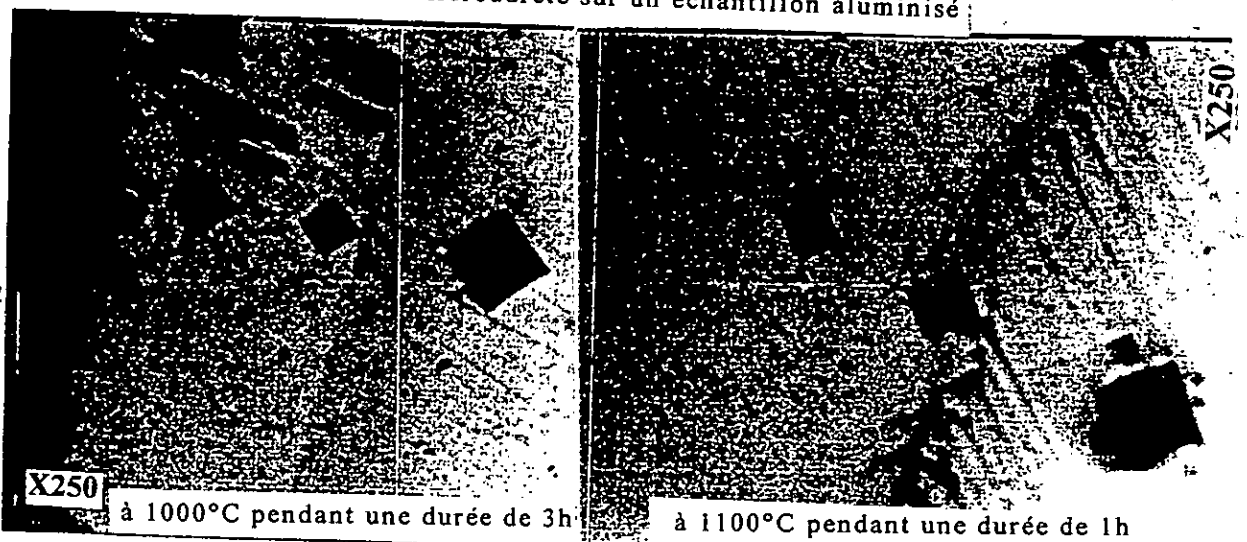


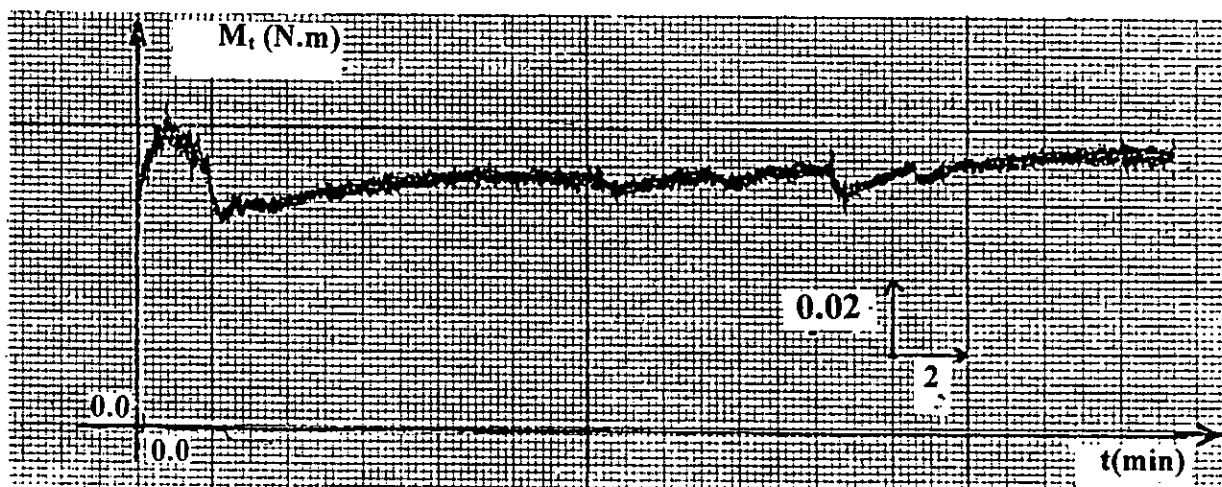
à 1100°C pendant 3h

à 1000°C pendant 3h

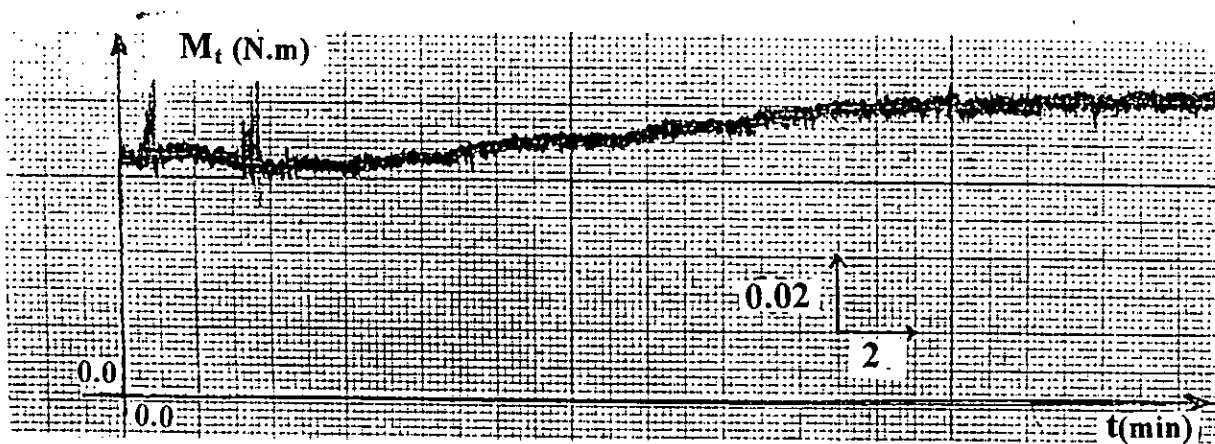


Filiation de microdureté sur un échantillon aluminisé

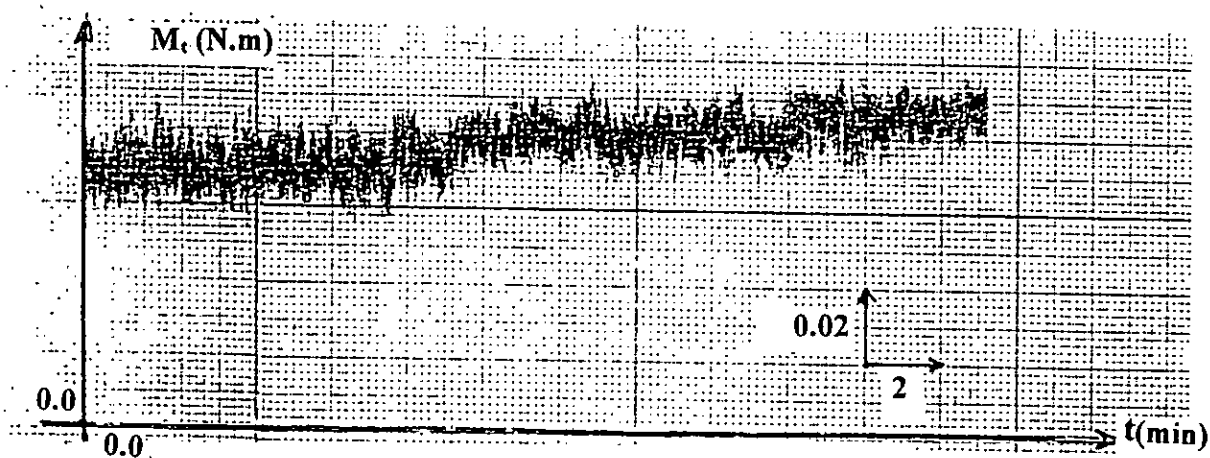


**ANNEXE 7****Tenue à l'usure**

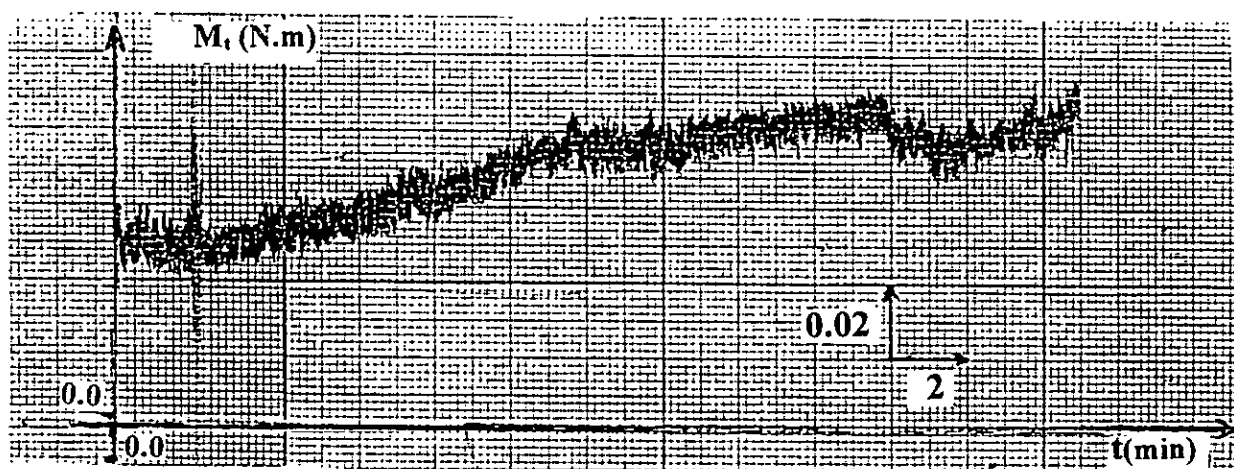
Revêtement chromisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 3 h.



Revêtement chromisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5 h.



Revêtement aluminisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 3 h.



Revêtement aluminisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 5 h.

## Résumé

Cette étude présente les méthodes de préparation de revêtements chromisés et aluminisés par la technique de cémentation activée en caisse sur un acier hypoeutectoïde au chrome-molybdène. La démarche s'appuie largement sur les résultats d'une étude des équilibres thermodynamiques d'une part entre le gaz et le ciment et d'autre part entre le gaz et le substrat. L'évolution de l'épaisseur de la couche cimentée dépend de la température et surtout de la durée du traitement. Les revêtements obtenus présentent une bonne résistance à la pénétration et à l'usure par rapport à l'acier de base. Ces propriétés sont apportées par les carbures de chrome pour la chromisation et des composés intermétalliques pour l'aluminisation.

Mots clés: Traitement de surface, Revêtements, Cémentation activée, Chromisation, Aluminisation, Usure.