

24/88

وزارة التعليم العالي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

1EN

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT **Metallurgie**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

**Etude De
La Chromisation
D'un Acier xc10**

Proposé par :

V. NGUYEN

Etudié par :

Y. SADOU

Dirigé par :

V. NGUYEN

DEDICACES

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je dedie ce travail à :

- Ma mère
- Mon père
- Mes frères et sœurs
- A tous ceux qui me sont chers
- A tous ceux qui croient en dieu et le craignent.

Youssef

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Je remercie vivement mon promoteur M^E NGUYEN

pour m'avoir inspiré le sujet de mon travail,
pour l'attention qu'il m'a témoigné et pour l'aide
que j'ai toujours trouvée auprès de lui.

Je remercie également Monsieur BOUZID AYACHI pour
son aide à l'élaboration de ce travail.

Enfin je remercie tous les enseignants qui ont contribué
à ma formation.

S O M M A I R E

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique Pages

Introduction 1

A- Partie théorique

I- Processus de traitement thermo-chimique 2

I.1 Formation d'atomes actifs 2

I.2 Adsorption 2

I.3 Diffusion 3

I.3.1 Première loi de FICK 3

I.3.2 Deuxième loi de FICK 4

I.3.3 Solution de la deuxième loi de FICK 5

2- Diagramme d'équilibre Fe-Cr 7

2.1 Caractéristiques du chrome 7

2.2 Position du chrome dans le sens des transferts thermo-chimiques ... 7

2.3 Diagramme d'équilibre Fe-Cr 7

2.4 Diagramme d'équilibre Fe-C-Cr 10

3- Différents traitements thermo-chimiques de chromisation 14

3.1 Procédé dit statique (Cémentation en caisse) 14

3.2 Procédé dit dynamique (Cémentation en gaz) 14

3.3 Dépôts réalisables par la cémentation en caisse 16

3.4 Avantages et inconvénients de la cémentation en caisse 16

4- La chromisation en caisse 17

4.1 Mécanisme de la chromisation 18

4.1.1 Chromisation du fer pur 18

	Pages
4.I.2 Chromisation des aciers carburés (% de C	18
4.I.3 Chromisation des aciers doux (0,1 — 0,2 % de C).....	21
4.I.4 Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la formation des couches.....	21
4.2 Constituants du mélange.....	23
4.2.I Poudre de ferro-chrome.....	23
4.2.2 Alumine.....	23
4.2.3 Chlorure d'ammonium	23
4.3 Technologie	23
4.3.I Optimisation de la composition du mélange	23
4.3.2 Influence de la dimension de grains de la poudre sur la couche...	24
4.3.3 Propriétés de la phase de cémentation.....	24
4.3.4 Préparation des surfaces de la pièce avant le traitement	24
4.4 Utilisation de la chromisation à l'échelle industrielle.....	25
5- La corrosion.....	26
5.I Importance de la corrosion.....	26
5.2 Corrosion électro-chimique	26
5.3 Différents types de corrosion	26
5.4 Facteurs définissant la corrosion	27
5.5 Protection contre la corrosion.....	28
5.5.I Protection par revêtement	28
5.5.2 Protection électro-chimique	29
5.5.3 Inhibiteurs de corrosion	29

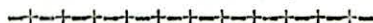
B- Partie expérimentale	
I- Préparation de la couche	30
I.1 Cémentation en caisse	30
I.1.1 Description de la caisse de cémentation	30
I.1.2 Fermeture de la caisse	30
I.1.3 Préparation des poudres du mélange	31
I.1.4 Choix de la dimension des grains	31
I.1.5 Préparation des échantillons	31
I.2 Influence de la composition du mélange sur la couche	32
I.2.1 Influence de la teneur du ferro-chrome	32
I.2.2 Influence de la teneur du chlorure d'ammonium	33
I.3 Cinétique de la chromisation	35
I.3.1 Influence de la température	35
I.3.2 Influence du temps de maintien	37
I.3.3 Détermination expérimentale de D_0 et Q	39
2- Resultats et interpretations	42
2.1 Etude des propriétés et structures	42
2.1.1 Essais de dureté	42
2.1.2 Structure par microscopie optique	45
2.2 Essais et propriétés d'anti corrosion à basse température	47
2.2.1 Essais dans l'acide chlorhydrique	47
2.2.2 Essais dans l'acide nitrique	51
Conclusion	55
Bibliographie	57

INTRODUCTION

Malgré le développement ,l'emploi de l'acier dans l'industrie demeure très important ,son utilisation est illimitée à cause de ses propriétés de haute résistance à la corrosion et à l'usure.

La corrosion fait partie des éléments qui conduisent à la défaillance et à la dégradation des propriétés mécaniques et physico-chimiques des métaux qui consiste en une destruction lente et progressive , le meilleur matériau ayant une bonne dureté et une bonne résistance à la corrosion à la surface , et un cœur plastique pour ne pas être fragile , cette réalisation fait appel de manière générale aux traitements thermo-chimiques qui consistent en la saturation superficielle du matériau en un autre élément (C , Al , Cr) et ce par sa diffusion à l'état atomique à partir d'un milieu extérieur à une température élevée.

Dans cette étude on s'intéresse au traitement thermo-chimique de chromisation (Saturation de la couche par le chrome) d'un acier X C IO qui donne au matériau en même temps une bonne dureté , une bonne tenue à la corrosion dans les milieux agressifs et à l'oxydation à haute température.



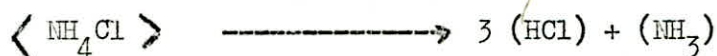
I. LES PROCESSUS DES TRAITEMENTS THERMO-CHIMIQUES

Le traitement thermo-chimique consiste en trois stades.

I.1 Formation d'atomes actifs

C'est la décomposition de l'élément diffusant en état atomique par les réactions chimiques suivantes:

Aux environs de 350°C (à 335°C si la pression est normale) on a la sublimation puis la dissociation de NH_4Cl .



$\langle \quad \rangle$: Solide

(\quad) : Gaz

Le chlorure d'hydrogène obtenu attaque le chrome de poudre placé à proximité, le chlorure de chrome se forme aux environs de 950°C .



I.2 Adsorption

En général l'adsorption est un phénomène dans lequel les atomes d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance.

L'adsorption par le solide peut être définie comme étant le phénomène d'enlèvement d'atomes de la phase gazeuse par la surface de ce solide.

I.3 Diffusion

La diffusion est un saut d'atomes successifs d'un site à un autre site libre voisin à travers le cristal, elle fait intervenir les interstices et les lacunes mais elle est aussi favorisée dans les régions où le cristal présente des défauts linéaires (Dislocation) ou bidimensionnels (J.G, sous J.G, surface de l'échantillon).

Dans les solutions de substitution la diffusion est possible par suite de l'existence de plusieurs mécanismes parmi eux on a :

- * Echange direct : Apparemment le plus simple mais très improbable par suite de la forte répulsion à courte distance entre les atomes.
- * Echange cyclique : Dans ce mécanisme chaque atome pousse son voisin pour occuper sa place, il s'agit donc d'une permutation circulaire d'où le nom du mécanisme.
- * Mécanisme lacunaire : C'est le mécanisme le plus simple ; si un site du réseau n'est pas occupé l'un des atomes voisins peut sauter dans ce site faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter.

I.3.I Première équation de FICK

Si on désigne par C la concentration en moles d'atomes de l'élément qui diffuse (Molarité) et par $\frac{\partial C}{\partial x}$ le gradient de molarité.

Selon une certaine direction on peut admettre que la quantité d'éléments qui passe à travers une surface ds perpendiculaire à la direction considérée pendant un temps dt est proportionnelle à ds , dt et de $\frac{\partial C}{\partial x}$, on peut donc décrire la loi de FICK.

$$dm = - D ds \frac{\partial C}{\partial x} dt \implies J = - \frac{\partial C}{\partial x}$$

J = Densité du flux atomique, c'est à dire le quotient du nombre de moles d'atomes qui diffusent par l'air et le temps considéré.

I.3.2 Deuxième équation de FICK

La première équation de FICK n'étant pas suffisante du fait que la concentration varie avec le temps, FICK établit alors une autre variable en fonction du temps.

Soit un cylindre d'axe OX parallèle à la direction de la diffusion, de longueur dx et dont la section a une aire unité, le flux qui entre est

$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$ et celui qui sort par la section $x + dx$ est $J(x + dx)$ qui est $J + \frac{\partial J}{\partial x} dx$.

La valeur du nombre de moles d'atomes de l'élément diffusant est égale à la distance entre ce qui rentre et ce qui sort.

$$(J(x) - J(x + dx)) dt = - \frac{\partial J}{\partial x} dx dt = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x}) dt$$

Cette augmentation du nombre de moles d'atomes est aussi égale à celle qui résulte de la variation de C en fonction du temps dans l'élément de volume dx .

$$\frac{\partial C}{\partial t} dt dx = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \right) dx dt$$

En supposant D indépendant de C

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

1-3.3 Solution de La Seconde equation de Fick

d'après La Seconde equation de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{on pose : } u = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\text{ona : } \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} \left(-\frac{x}{2t} \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \left(-\frac{u}{2t} \right)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \left(\frac{1}{4Dt} \right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial t} \left(-\frac{u}{2t} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \left(\frac{1}{4Dt} \right)$$

$$-2u \cdot \frac{\partial C}{\partial u} = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2}$$

$$\int -2u \cdot \partial u = \int \frac{\partial \left(\frac{\partial C}{\partial u} \right)}{\frac{\partial C}{\partial u}}$$

$$-u^2 + B = \ln \left(\frac{\partial C}{\partial u} \right) \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial u} = A e^{-u^2}$$

$$\partial C = A e^{-u^2} \cdot \partial u$$

$$\Rightarrow C = \int_0^u A e^{-\xi^2} \cdot d\xi$$

$$\Rightarrow C(x, t) = B + \int_0^u A e^{-\xi^2} \cdot d\xi$$

$$\text{On pose } \operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-\xi^2} \cdot d\xi \Rightarrow C(x, t) = B + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u A e^{-\xi^2} \cdot d\xi$$

avec $\operatorname{erf}(u)$: Fonction Erreur .

$$\operatorname{erf}(0) = 0 \quad , \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

a $x=0$; $C=C_s$, $\text{erf}(0) = 0$

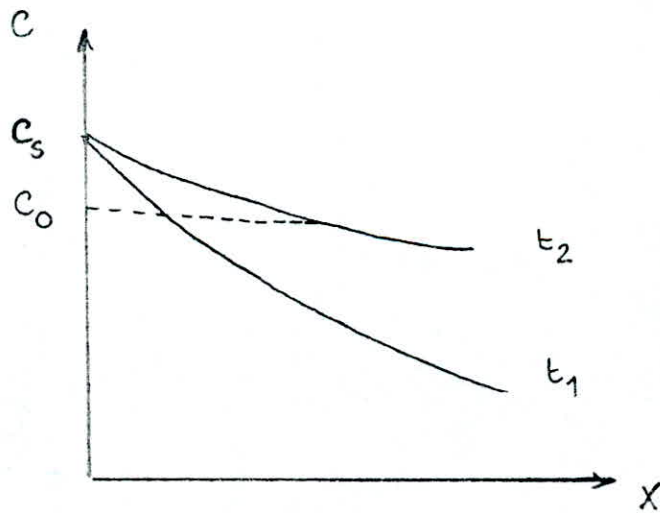
$C_s = B + A \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 0 = B$ avec C_s : Concentration Superficielle

a $t=0$, $x > 0$ $C = C_0$ C_0 : Concentration au coeur

$C_0 = C_s + \frac{A\sqrt{\pi}}{2} \text{erf}(\infty) = C_s \cdot \frac{A\sqrt{\pi}}{2} \Rightarrow A = (C_0 - C_s) \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}}$

$C(x,t) = C_s + (C_0 - C_s) \text{erf}(u)$

$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf}(u)$



2. DIAGRAMME D'EQUILIBRE Fe-Cr

2.1 Caractéristiques du chrome

Le chrome est un élément alphasène carburigène de structure cubique centre de groupe spatial $I m \bar{3} m$ avec paramètre de $a = 2,507 \text{ \AA}$ (Pour le Fe $a = 3,6468 \text{ \AA}$ entre 910° — 1394°C).

Sa température de fusion est 1857° et à la fusion sa viscosité atteint $4,85 \cdot 10^{-3} \text{ PaS}$.

Entre 700 — 1300°K sa capacité thermique molaire (C_p) est:

$$22,452 + 8,7882828 \cdot 10^{-4} T + 7,7086853 \cdot 10^{-6} T^2 + 8,417162 \cdot 10^{-5} T^{-2} \text{ J mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Le chrome a un numéro atomique $Z=24$, une masse atomique $M= 51,996 \text{ g}$ et son rayon atomique est égal à $1,36 \text{ \AA}$ (Celui du Fe est de $1,27 \text{ \AA}$)

2.2 Position du chrome dans la hiérarchie du sens des transferts thermo-chimiques

Entre les différents métaux, il existe une hiérarchie basée sur l'enthalpie libre de formation d'halogènes qui gouverne le sens des transferts, ainsi il est aisé de déposer du chrome sur du fer ou du nickel, en revanche le dépôt du chrome sur le Titane ou sur le silicium n'est pas possible par cette technique.

—————> Elément donneur

Al —> Ti —> Zr —> Si —> Ta —> Cr —> Fe —> W —> Co —> Ni

—> Mo —> Cu

—————> Elément accepteur

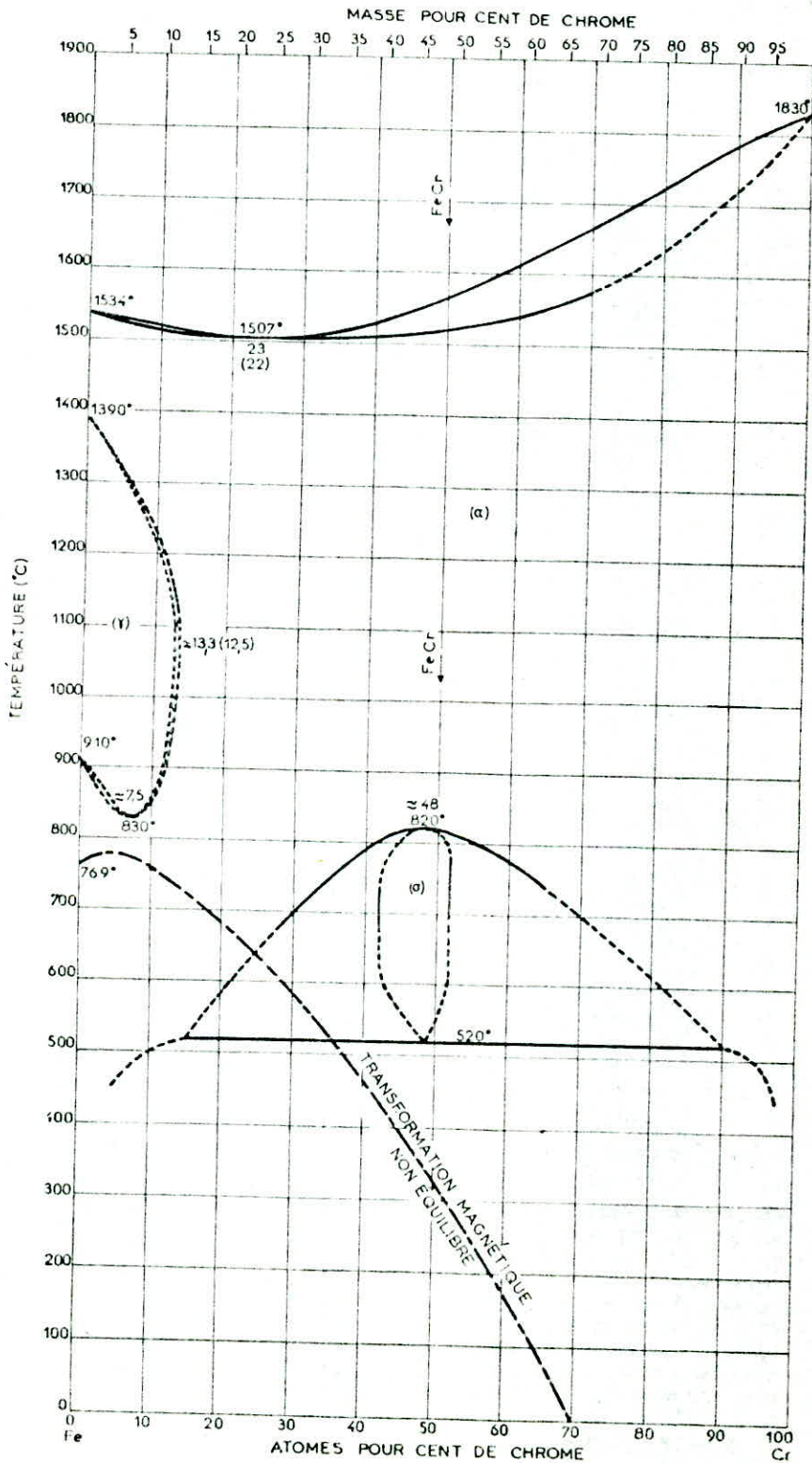
2.3 Diagramme d'équilibre Fe - Cr

Le chrome appartient au système C C et n'est soluble en toute proportion qu'avec le Fe α , le Fe γ ne peut dissoudre plus de 13 % de Cr de sorte que le domaine γ est petit et entouré de tous côtés par celui de la phase α , il en résulte que la phase γ ne se forme pas à partir du liquide mais seulement dans des alliages déjà complètement solidifiés, les limites de la boucle δ

qui a fait l'objet de très nombreuses études sont encore mal connues , la transformation $\alpha \longrightarrow \gamma$ est très lente surtout pour les fortes teneurs en chrome , elle est très affectée par les impuretés comme le carbone ou l'azote, ajoutant que le diagramme se complique par l'apparition pour des teneurs en chrome supérieures à 25 % d'une phase intermédiaire fragile ζ qui ne se forme qu'à partir de l'état solide et qui cristallise dans le système quadratique , le chrome élargit le domaine de stabilité de la forme α donc il est considéré comme un élément "alphagène".

Pour le traitement de chromisation , à la température de traitement l'existence d'une phase austéritique au dessous de 13 % de Cr provoque une rupture dans le profil de concentration , le coefficient de diffusion du chrome étant supérieur dans la phase ferritique que dans la phase austéritique , cette rupture subsiste ; c'est à dire continue d'exister à température ambiante bien que n'étant plus associée à un changement de phases. (Voir Fig N° 5)

(voir diagramme Fe - Cr)



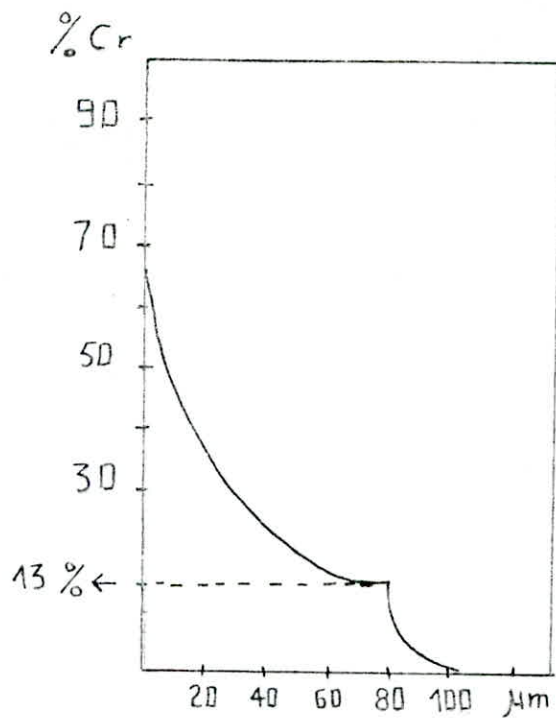


fig N°5

Profil de Concentration en chrome
d'une Couche chromisée sur Fer
Pur

2.4 Diagramme d'équilibre Fe-C-Cr

L'addition du carbone aux alliages binaires Fe-Cr déplace sensiblement les limites de la boucle δ vers les plus fortes teneurs en chrome et ajoute à son caractère alphasène la possibilité de formation de carbures $(Fe, Cr)_3 C$ (Cémentite), $(Fe-Cr)_7 C_3$ et $(Fe, Cr)_{23} C_6$ (Complexes), suivant la teneur en chrome de l'alliage, en ce qui concerne la structure des alliages Fe-C-Cr subissent des transformations $\alpha \rightleftharpoons \delta$ jusqu'à des teneurs en chrome plus élevées ; on donne dans la figure 13 la limite de coexistence des deux phases par les alliages à 23 % Cr avec 0,25 et à 30 % Cr à 0,4 % C .

(voir diagramme Fe-C-Cr)

COUPE A 13 % Cr

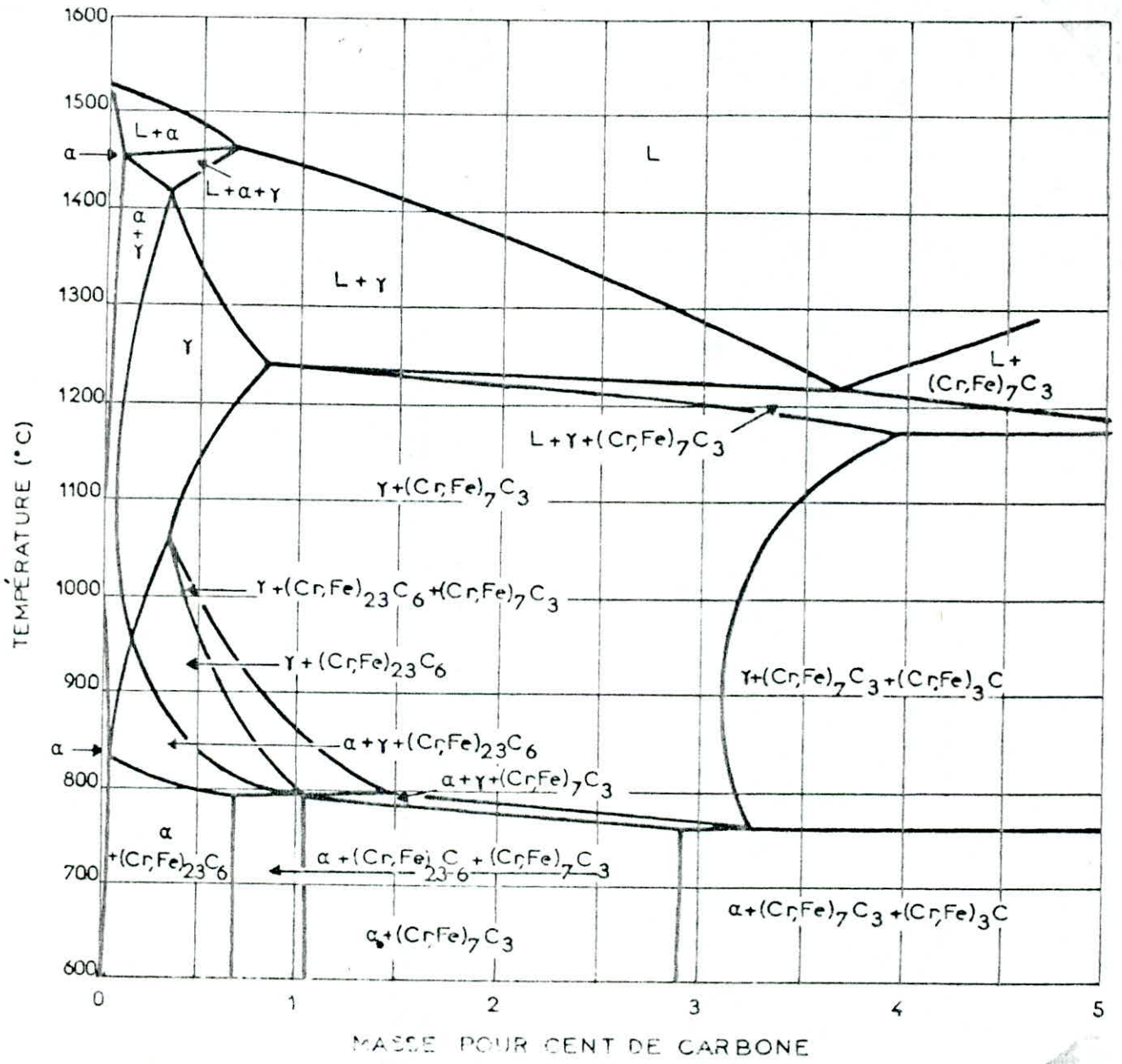


DIAGRAMME Fe - C - Cr

COUPE A 0,2 % C

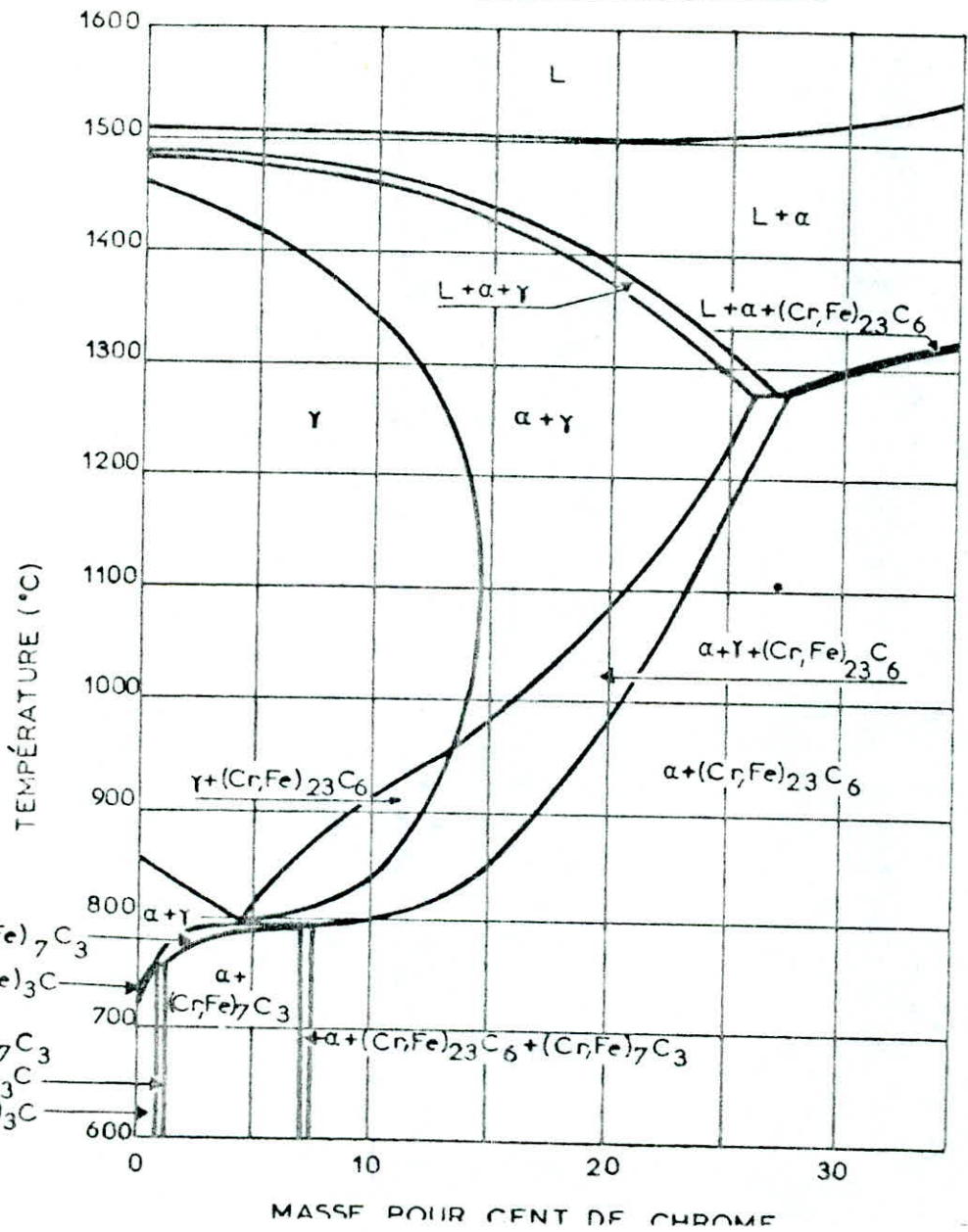


DIAGRAMME Fe - C - Cr

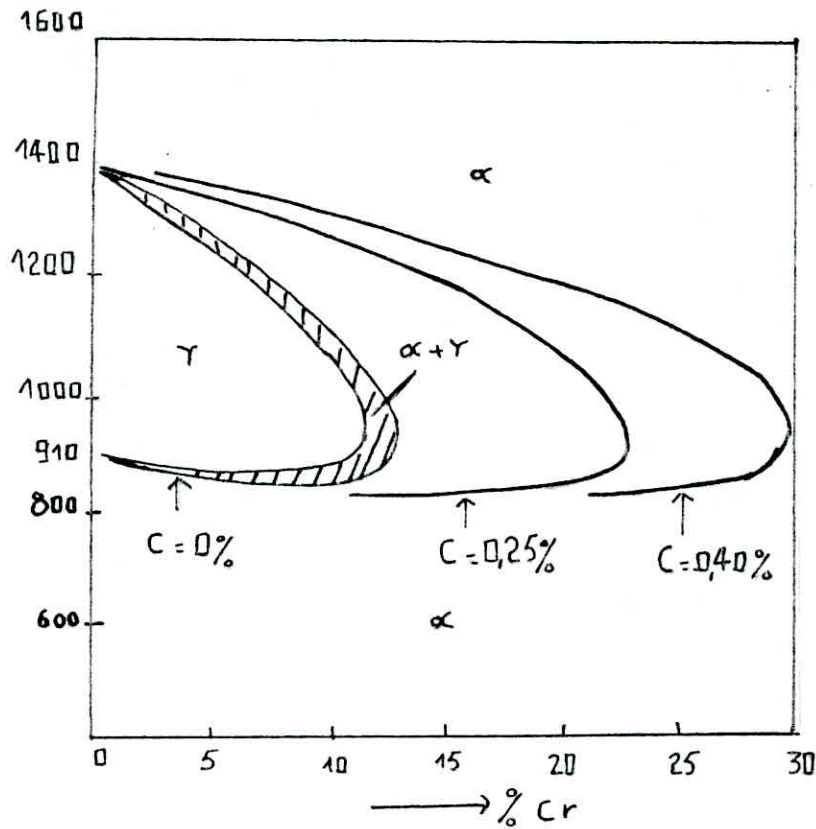


Fig.13 Limite de coexistence des Phases α et δ dans Les alliages Fe-C-Cr

Dans le diagramme Fe-C-Cr le domaine δ retrecit quand la teneur en chrome augmente aussi bien dans le sens de concentration que dans le sens des températures et il disparaît complètement au delà de 20 % Cr , la teneur en carbone du point entectoïde diminue ; on trouve environ 0,3 % C pour 13 % Cr au lieu de 0,8 % C dans le diagramme Fe-C , en même temps sa température s'élève.

3. DIFFERENTS TRAITEMENTS THERMO-CHIMIQUES DE CHROMISATION

Le procédé C.V.D (Chemical Vapor ~~de~~position) consiste a mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir , soit avec la surface en question de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide.

Ces procédés sont utilisés pour pallier l'insuffisance de certains traitements thermo-chimiques face à des sollicitations très sévères (Usures, corrosion , propriétés de frottements) et permettent de réaliser un revêtement de faible épaisseur (Quelques μm) généralement très dur et stable chimiquement. Quelle que soit la technique mise en œuvre , l'édification de la couche résulte de la compétition entre la diffusion gazeuse au voisinage de l'échantillon et la diffusion solide dans l'échantillon.

3.1 Procédé dit statique (Cémentation en caisse)

Le procédé statique est de loin le plus utilisé à cause de sa simplicité et son coût très bas.

Au cours de cette opération , les pièces sont placées dans une enceinte close au contact d'un ciment composé de la poudre de chrome ou de ferro-chrome , d'alumine et de chlorure d'ammonium , l'alumine permet d'éviter le frittage du ciment , quant au chlorure d'ammonium il réagit avec le ciment pour former in situ le composé gazeux du corps à déposer (voir figure 1)

3.2 Procédé dit dynamique (Cémentation par gaz)

Ce procédé consiste à supporter la pièce hors de contact du ciment sous forme gazeuse déjà traité à l'extérieur, ce dernier fréquemment constitué de chrome et de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) (voir figure 2)

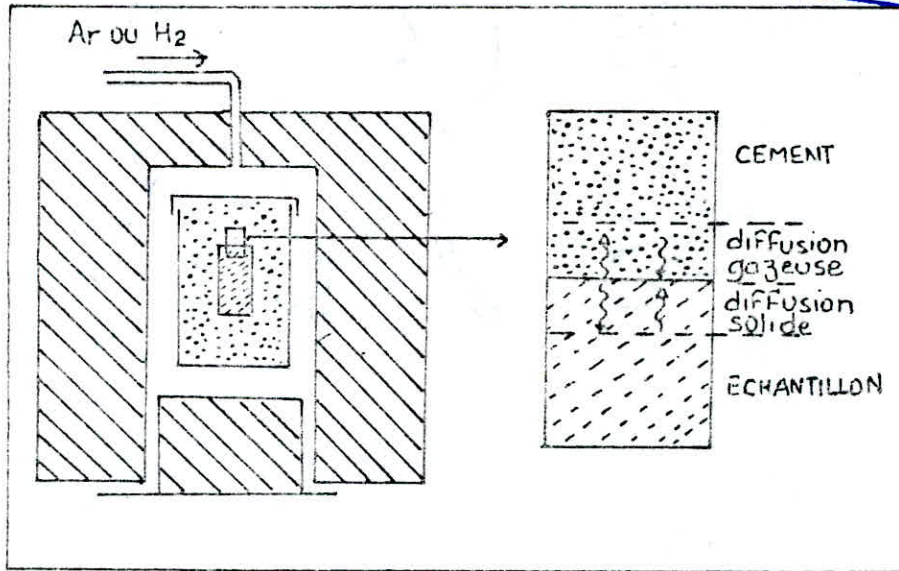


Fig. N°1

Schema de mise en Oeuvre d'un traitement de Chromisation Par Cementation en Caisse

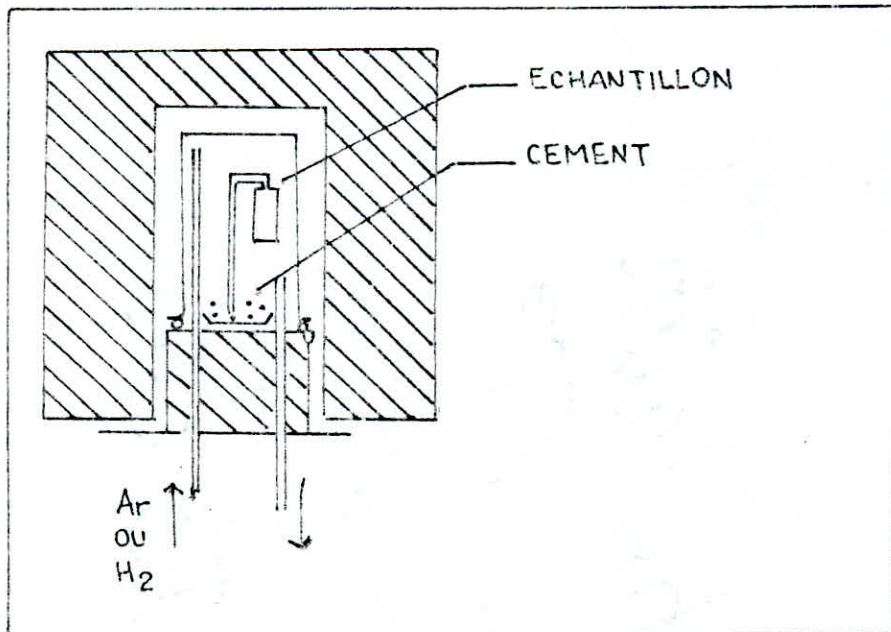


Fig. N°2 : Schéma de mise en Oeuvre d'un traitement de chromisation Par Cémentation en gaz

3.3 Dépôts réalisables par la cémentation en caisse

Les différents dépôts réalisables par les procédés de cémentation en caisse sont donnés dans le tableau III.

Ces traitements peuvent être classés en deux catégories:

* Traitements permettant d'augmenter la résistance à la corrosion ou à l'oxydation: (Chromisation diffusion de Cr avec formation d'une solution solide Fe-Cr riche en Cr) ou chromaluminisation diffusion de Cr + Al afin d'obtenir une résistance élevée à la corrosion à haute température (Gainage des aubes de turbine de moteurs d'avions).

* Traitements permettant d'augmenter la résistance à l'usure ; les propriétés de frottements par formation d'une couche de carbure de V , Ti , Cr.

3.4 Avantages et inconvénients de la cémentation en caisse

Les avantages et les inconvénients de la cémentation en caisse sont donnés dans le tableau suivant.

AVANTAGES	INCONVENIENTS
<ul style="list-style-type: none">• Equipement simple• Facilité de mise en œuvre• Souplesse d'utilisation: possibilité de réaliser différents dépôts• Dépôt uniforme , bon pouvoir de pénétration• Possibilité d'obtenir des couches de forte épaisseur (15 - 30 um)• Réalisation de couches monophasées et compactes (Procédé UNIREC)	<ul style="list-style-type: none">• Traitements à haute température , procédé mal adapter aux pièces de grande précision• Manipulation importante• Couches parfois poreuses et biphasées (Procédé GALMICHE)• Augmentation de la rugosité (Barochromisation, nécessité d'un rodage éventuel)• Décarburation du substrat dans le cas de certains procédés.

Nom procédé	diffusant	Nature couche	Milieu cémentant - conditions opératoires Applications
Chromisation	Cr	sol.sol. Fe-Cr	poudre de chrome, alumine (diluant réfractaire), NH_4Cl , sous atmosphère hydrogénée. Acier de base ayant une teneur en C inférieure à 0,15% température de traitement 1050°C. 10h. Amélioration de la résistance à la corrosion par formation d'une solution solide de Fe-Cr riche en Cr sur une épaisseur de 100 μm environ
chromisation dure	Cr	M_7C_3 M_{23}C_6 sol.so Fe-C M_7C_3	poudre de chrome, alumine (diluant réfractaire) NH_4Cl , sous atmosphère hydrogénée. Acier de base ayant une teneur en C supérieure à 0,35%. Température de traitement 950°C - 980°C 10h. Epaisseur de la couche de carbure de Cr : 15 à 20 μm , épaisseur de la solution solide Fe-Cr sous jacente 25-30 μm . M_{23}C_6 HV 0,01 1600; M_7C_3 2100-2500 + 300HV0,01. Couche poreuse en surface, précipités $\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$ dans la couche de M_{23}C_6 Cément : ferrochrome à 75% de Cr, granulométrie 0,5 à 4 mm, NH_4Cl (1%) sous atmosphère d'hydrogène avec du méthane. température traitement 950°C, épaisseur réalisable 15 à 20 μm environ. Dureté HV 0,05 : 2200. Absence de porosités, d'inclusions d'alumine. couche monophasée. Résistance à l'usure, bonnes propriétés de frottement
Chromaluminisation	Cr + Al	Aluminiures (M Al sous stoechiométriques)	poudre de chrome magnésio-thermique(40 à 60%) aluminium en poudre fine (3 à 8%) alumine calcinée en poudre fine (40 à 45%) chlorure ou bromure d'ammonium (0,3 à 0,5%) sous atmosphère d'hydrogène. Température de traitement 900 - 1100°C. de quelques heures à 20h. Epaisseur de la couche réalisée 20 - 100 μm Résistance à l'oxydation à haute température
	V	VC	Cément ferrovanadium à 35% de V, granulométrie 0,5 à 4 mm activateur NH_4Cl pulvérulent (1%) sous atmosphère d'argon contenant 1 à 2% de NH_4Cl , température de traitement : 950°C, épaisseur réalisable : 15 μm environ HV0,05 3700. Couche monophasée, absence de porosités. Résistance à l'usure, bonnes propriétés de frottement
	V	VC	Cément : ferrovanadium(60%), NH_4Cl (3%)+ Al_2O_3 (37%) sous atmosphère d'argon. Acier devant avoir une teneur en C 0,2 - 0,6 % pour former VC, si non cémentation avant revêtement. Température de traitement : 1000°C, épaisseur réalisable : 20 μm Dureté HV0,05 : 2420 Résistance à l'usure, propriétés de frottement.
	V + Cr	VC	Cément ferrovanadium(45%) poudre de chrome (25%) Al_2O_3 (20%) NH_4Cl (10%), atmosphère d'argon. Possibilité de former le VC en surface avec des aciers dont la teneur en C est inférieure à 0,6 %. Température de traitement: 1100°C épaisseur réalisable : 30 μm Dureté HV0,02: 3200-2500. Résistance à l'usure et à la corrosion ou à l'oxydation. Sous la couche de VC, formation d'une solution solide Fe-Cr, V d'une dureté de 500 HV
	Ti	TiC	Cément ferrotitane à 70% de Ti, granulométrie 0,5 à 4mm activateur NH_4Cl pulvérulent (1%) sous atmosphère d'argon + CH_4 . Température de traitement 950°C. Epaisseur réalisable 15 μm Dureté HV 0,05 : 3700. Résistance à l'usure.
chromititanisation ou borochromovanadisation	$\text{B}+\text{Cr}+\text{Ti}$ ou $\text{B}+\text{Cr}+\text{V}$		Boruration en caisse à 900°C. Epaisseur borurée minimale 50 μm , puis diffusion des éléments Cr et Ti à partir de ciments à base de Ferrochrome et Ferrotitane (ou ferrovanadium), température 1000°C pendant 3 à 5 heures, épaisseur réalisable 10 μm . Dureté de la couche formée 5000 HV 0,015. Résistance à l'usure et à la corrosion.

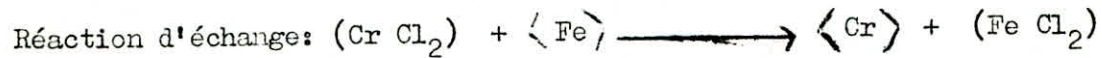
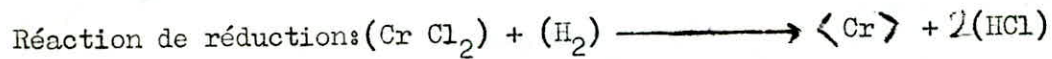
Tableau III : Principaux procédés de cémentation en caisse
Conditions de réalisation des différents dépôts. Propriétés obtenues.

4. LA CHROMISATION EN CAISSE

4.I Mécanisme de la chromisation

4.I.I Chromisation du fer pur

A la surface d'un échantillon de fer pur deux réactions sont possibles.



La deuxième réaction entraîne un transfert inverse du fer de l'échantillon vers le ciment qui s'explique par la proximité du fer et du chrome dans la hiérarchie des éléments, vers 900°C la réaction de réduction est fortement majoritaire tandis que vers 1050°C la réaction d'échange devient prépondérante entraînant la pollution en fer du ciment.

Pour des cycles industriels l'épaisseur des couches varie entre 50 ÷ 100 µm ces couches sont ductiles et sont recherchées soit pour leur tenue à la corrosion à chaud (Jusqu'à 700°C pour les têtes de brûleurs à gaz) soit pour leur tenue à la corrosion humide, toute fois dans ce dernier cas la présence de joints de grains marqués limitent l'effet de la protection.

4.I.2 Aciers carbures (% C) 0,3

Un acier ayant une teneur en carbone supérieure à 0,3 % développe une couche de carbure d'épaisseur totale de 12 ÷ 15 µm, cette couche s'organise en deux zones.

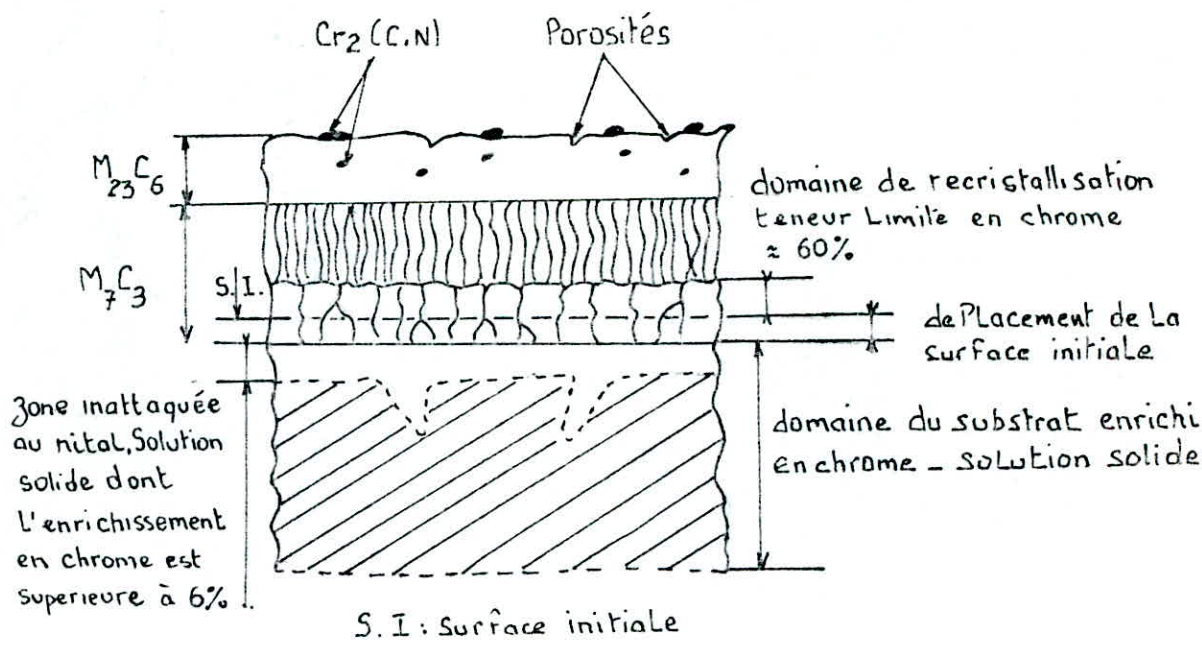
* Une zone externe de carbure M_{23}C_6 de dureté moyenne 1600 Hv.

* Une zone interne basaltique de carbure M_7C_3 de dureté moyenne 2100 Hv.

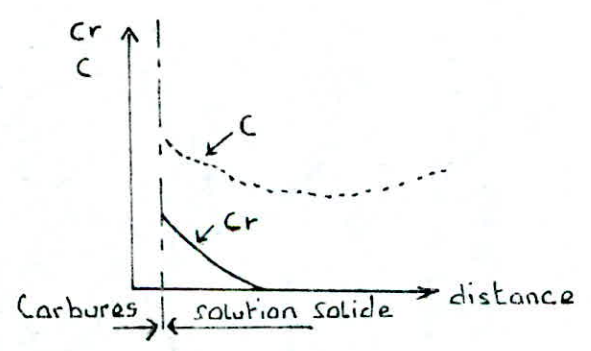
Le phénomène de formation de la couche de carbure au cours de la montée de température (950°C) du chlorure de chrome CrCl_2 , seule phase vapeur stable, est formé et donne lieu à un dépôt de chrome sur le substrat en acier.

Par contre la diffusion du carbone de cet acier vers le chrome déposé ,il croit une couche de carbures à partir de la surface ,selon les réactions d'échange et de réduction déjà citées et forme le carbure $M_{23}C_6$, la couche adjacente à la surface initiale du substrat composé de la phase M_7C_3 se développe par envahissement de la phase $M_{23}C_6$ selon une morphologie générale corolaire (Voir schéma N° 1) , la formation des phases M_7C_3 et $M_{23}C_6$ nécessite un apport de carbone qui est pompé à grande distance ($0,6 \div 1$ mm) par rapport à la profondeur d'enrichissement en chrome de la solution solide limitée à quelques $25 \mu m$.

On enregistre aussi une couche riche en chrome qui^{est} en solution solide avec le fer du substrat. (Voir schéma N° 2)



SCHEMA N° I



SCHEMA N° 2

4.I.3 Aciers doux

Comme l'acier doux est une phase intermédiaire entre le fer pur et les aciers carburés , la chromisation des aciers doux (0,1 ÷ 0,2 % C) fait intervenir une succession d'étapes dont la première équivaut au mécanisme de chromisation des aciers carburés et la dernière au mécanisme de fer pur.

* Première étape ($M_{23}C_6 // M_7C_3 // Fe$) : L'édification de la couche $M_{23}C_6 // M_7C_3$ entraîne une décarburation du substrat sur une profondeur de 300 — 560 μm .

* Deuxième étape ($M_{23}C_6 // Fe$) : La zone M_7C_3 se réduit au profit de la zone $M_{23}C_6$ jusqu'à disparaître totalement.

* Troisième étape $M_{23}C_6 // (Cr,Fe) // Fe$: Après la disparition de la couche M_7C_3 une zone riche en chrome commence à se développer entre la zone $M_{23}C_6$ et le substrat Fe .

L'absence d'un domaine biphasé entre les phases M_7C_3 et (Fe,Cr) (Fig N°8) explique que l'on ne puisse jamais rencontrer une structure $M_{23}C_6 // M_7C_3 // (Cr,Fe) Fe$.

4.I.4 Influences de l'épaisseur de l'échantillon sur la formation des couches

pour les échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 1 mm la formation des carbures est très improbable voir impossible , tandis que la phase ferritique en chrome est très visible et peut atteindre plus de 80 μm ,mais au delà de 1 mm d'épaisseur on enregistre une chute de la courbe Cr et qui se stabilise ensuite et on remarque la formation des carbures , ce qui explique les variations d'épaisseurs de revêtements rencontrés sur des pièces à géométries complexes. (Fig N° 7)

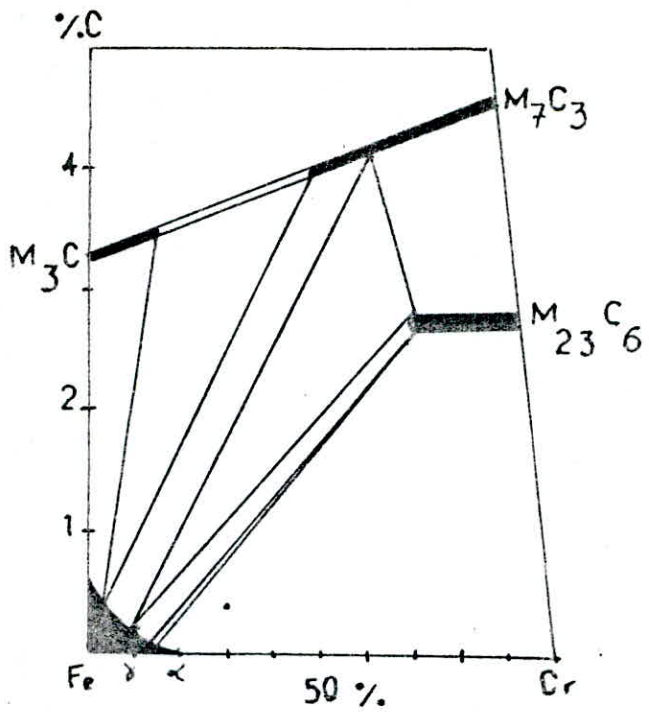


fig N° 8

Coupe isotherme à 1000°C du diagramme ternaire massique Fe/C/Cr (On peut noter l'absence du domaine biphasé α Cr + M_7C_3)

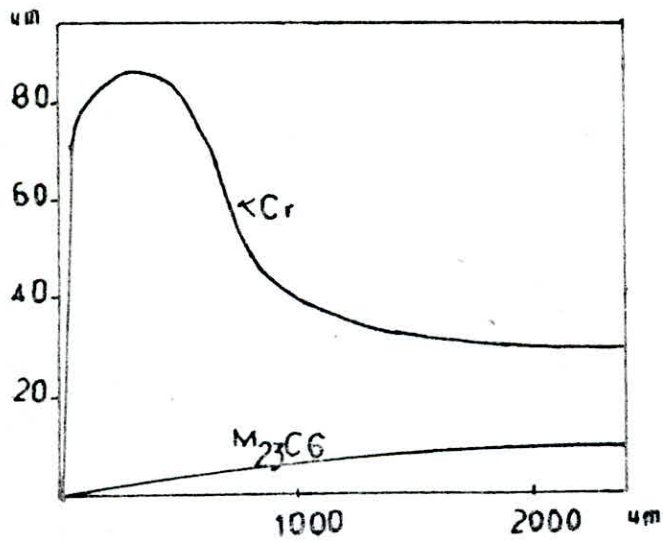


fig N° 7

Variation de l'épaisseur des couches α Cr et $M_{23}C_6$ en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

4.2 Constituants du mélange

4.2.1 Poudre de ferro-chrome

La poudre de ferro-chrome est un alliage destiné à modifier les propriétés de l'acier , c'est à dire qu'il est utilisé dans les traitements thermo-chimiques , cette poudre est à base de chrome (45 — 95 % Cr) et contient environ 1 % de C , elle peut être aussi utilisée pour éliminer ou neutraliser les éléments nuisibles contenus dans l'acier.

4.2.2 Alumine (Al_2O_3)

Constituant essentiel du bauxite, l'alumine est un corps cristallisé ayant une grande température de fusion et a une bonne stabilité à haute température ce qui le classe dans le rang des matériaux réfractaires , dans la chromisation il est utilisé pour éviter le frittage du mélange de la caisse.

4.2.3 Chlorure d'ammonium (NH_4Cl)

Le chlorure d'ammonium est un corps sublimable dès 340°C , de température de fusion 520°C qui joue un rôle important dans le traitement , en effet le NH_4Cl est source de l'halogène transporteur , c'est à dire il active le transport du chrome vers l'échantillon.

4.3 Technologie

4.3.1 Optimisation de la composition du mélange

Les différentes teneurs des constituants du mélange jouent un rôle non négligeable dans la variation de la dimension de la couche. Pour avoir la plus grande couche on doit varier à chaque fois ces différentes teneurs jusqu'à ce que on aura le mélange adéquat et optimal .

4.3.2 Dimensions des poudres

Considérées parmi les paramètres qui influent sur la dimension de la couche ,les poudres de ferro-chrome et d'alumine font augmenter la couche chaque fois que leur dimension est plus petite.

Quant au NH_4Cl sa dimension ne joue pas un grand rôle car elle passe à l'état gazeux avant que la chromisation ne débute.

4.3.3 Propriétés de la caisse de cémentation

Les caisses de traitements doivent être fabriquées en acier résistant à l'oxydation à haute température pour qu'elles ne s'usent pas facilement , donc elles doivent être fabriquées en acier réfractaire ou ayant subit un traitement thermo-chimique résistant à haute température.

4.3.4 Préparation de la surface de l'échantillon avant le traitement

Avant le traitement la pièce subit quelques opérations préliminaires pour améliorer l'état de surface de l'échantillon:

- * Décapage de l'échantillon à l'aide de l'acide chlorydrique dilué pour le débarrasser de la couche d'oxyde qui se trouve sur la surface de l'échantillon.
- * Polissage: Opération effectuée pour rendre l'état géométrique de la surface plus uniforme et faciliter pour cela la diffusion du chrome dans la surface.
- * Lavage et séchage , pour éviter toute réaction non prévue au cours du traitement et diminuer l'humidité.

4.4 Utilisation de la chromisation à l'échelle industrielle

La chromisation est utilisée dans plus de 52 domaines de l'industrie surtout dans les domaines de corrosion d'oxydation à haute température , d'usure ou les combinés en même temps , parmi ces derniers on peut citer

- Poinçons pour estampage , dans ce cas le poinçon résiste à l'usure et même à la corrosion quelques fois, comme dans le cas de l'estampage des piles.
- Les billes et rouleaux des roulements d'automobiles qui travaillent dans des conditions d'usure et d'oxydation à haute température.
- Rotor d'une turbine qui peut atteindre un diamètre de 160 mm.

5. LA CORROSION

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par des réactions chimiques ou électrochimiques avec le milieu ambiant.

C'est un phénomène suivant lequel les métaux ont tendance sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques à retourner à leur état original d'oxydes ^{ou} sulfures etc, plus stable par rapport au milieu considéré.

5.1 Importance de la corrosion

L'importance de la corrosion est double.

* Importance économique, elle concerne la réduction des pertes de matériel, ainsi on estime que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion.

* Conservation appliquée aux ressources du métal dont les réserves mondiales sont limitées.

5.2 Corrosion électrochimique

Parmi les différents processus de corrosion on a choisi d'exposer ici la corrosion électrochimique qui est produite dans nos essais.

La corrosion électrochimique se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité physique ou chimique soit dans le métal soit dans le réactif, l'existence de ces hétérogénéités donne la formation d'une pile, un courant électrique circule entre anode et cathode et les zones qui constituent les anodes sont attaquées.

5.3 Les différents types de corrosion

La corrosion se développe de cinq façons principales.

* La corrosion uniforme:

Elle se manifeste avec la même vitesse en tous points du métal, on l'observe aussi bien dans le cas de la corrosion sèche que quand il s'agit d'un milieu liquide.

* La corrosion intergranulaire:

C'est un type d'attaque localisée aux joints de grain d'un métal conduisant à une perte de résistance et de ductilité, le joint de grain du métal agissant comme une anode est en contact avec de grandes surfaces de grains qui se comportent comme des cathodes.

* La corrosion par crevasse:

Il s'agit d'une corrosion qui se manifeste au niveau des interstices existant entre une pièce métallique et une autre pièce, métallique ou non entre lesquelles l'électrolyte peut séjourner, elle est particulièrement dangereuse dans le cas de certains aciers INOX.

* La corrosion par piqûres:

Elle se localise en certains points de la surface métallique, parmi ses origines; l'existence d'une solution de continuité dans la couche protectrice passive, l'existence d'inclusions ou la présence de gouttellettes d'un électrolyte à la surface du métal.

* La corrosion intragranulaire:

Elle se manifeste à l'intérieure des cristaux, ce type de corrosion apparait en particulier dans les matériaux de structure C.F.C soumis à une contrainte de traction et plongés dans un milieu spécifique.

5.4 Facteurs définissant la corrosion

* **Matériaux:** En ce qui concerne le ~~matériau~~, la connaissance de la composition chimique est nécessaire mais tout à fait insuffisante, il faut en plus connaître son procédé d'élaboration, les impuretés qu'il contient, le traitement thermique appliqué, les additions protectrices et les traitements mécaniques.

* Réactif: On ne peut pas toujours savoir si l'augmentation de la concentration d'un réactif favorise ou au contraire diminue la vitesse d'attaque d'un métal. Ainsi le fer est attaqué dans une solution normale d'acide nitrique alors qu'il ne l'est pas dans une solution 12 N par suite de la passivation du mélange.

5.5 Protection contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion on agit sur le métal (ou alliage) ou sur la solution, en général la modification de la solution est presque impossible il est plus facile d'agir sur la nature du métal.

5.5.1 Protection par revêtement

Plusieurs types de revêtements peuvent être utilisés, parmi eux on a :

* Protection par revêtement non métallique qui est en général fait par peinture ou matière plastique utilisée pour la protection contre l'eau et les gaz.

* Protection par revêtement métallique:

Il existe deux types de revêtements métalliques suivant les phases relatives qu'occupent dans la classification électrochimique le métal qui constitue le revêtement et le métal à protéger. Ces deux types de revêtements sont les revêtements cathodiques et anodiques.

Parmi les différents revêtements métalliques on a:

- a) Immersion dans un bain fondu: le métal à protéger est plongé dans un bain de métal fondu.
- b) Électrolyse
- c) Métallisation au pistolet
- d) Métallisation sous vide
- e) Dépôt en phase gazeuse
- f) Dépôt chimique

5.5.2 Protection électrochimique

Deux types de protection peuvent être envisagés;

* Protection cathodique

* Protection anodique

5.5.3 Inhibiteurs de corrosion

On appelle inhibiteur de corrosion toute substance qui ajoutée en très petite quantité dans le réactif corrosif permet de diminuer ou d'annuler son agressivité vis à vis du métal. Pratiquement elle ne modifie ni la nature ni la concentration du milieu.

I. PREPARATION DE LA COUCHE

I.I Cémentation en caisse

Vu sa simplicité, son efficacité et son coût bas, on a opté pour le procédé de cémentation en caisse (Procédé dit statique) pour le traitement de chromisation d'un acier doux X C 10.

I.I.I Description de la caisse de cémentation

Les caisses utilisées sont fabriquées en acier inoxydable capable de résister à l'oxydation à haute température, car l'utilisation d'une caisse en acier ordinaire entraîne la formation d'une couche d'oxyde, même une caisse en acier inoxydable utilisée fréquemment peut être altérée par la couche d'oxyde qui se forme dessus.

Les dimensions de la caisse sont de l'ordre des :

- Hauteur = 10 Cm
- Largeur = 10 Cm
- Longueur = 10 Cm

de telle sorte qu'elle peut aisement entrer et sortir du four.

I.I.2 Fermeture de la caisse

En l'absence de verre Natricilicate (72 % SiO_2 , 27 % Na_2O , 1 % CaSiO_3) qui a la propriété d'être perméable à basse température (Aux environs de 300°C à 400°C) ce qui permet le dégagement des gaz et d'être imperméable à haute température ce qui empêche la pénétration des oxydes dans la caisse, et des gaz protecteurs qui peuvent protéger la caisse des oxydes, on a opté pour l'argile réfractaire qui assure une fermeture moins efficace que ces derniers.

I.I.3 Préparation des poudres du mélange

N'ayant pas à notre disposition l'alumine pure (99,99 % Al_2O_3), on a utilisé le phlox qui est constitué à base d'alumine 95 % et de silice 5 %. La dimension des grains d'alumine est de l'ordre de 5 mm ce qui nécessite un concassage à l'aide d'un broyeur à boulets quant à la poudre de ferro-chrome dont les dimensions sont du même ordre que ceux de l'alumine son broyage est effectué en deux stades à cause de sa grande dureté :

- * Broyage à cylindres pour diminuer la dimension des grains.

- * Broyage à boulets pour avoir les dimensions voulues.

Pour enlever l'humidité existant dans le mélange on place les constituants dans une étuve à 110°C pendant deux (02) heures.

I.I.4 Choix de la dimension des grains

Les dimensions de grains de poudre de ferro-chrome et d'alumine jouent un rôle important pour la variation de la dimension de la couche.

En effet d'après l'expérience on a constaté que la dimension de la couche augmente avec la diminution des dimensions des grains. Pour cela on a pris les grains dont la dimension est inférieure à 0,15 mm.

La dimension des grains de chlorure d'ammonium n'influe pas sur la couche car il passe à l'état gazeux aux environs de 350°C.

I.I.5 Préparation des échantillons

Avant le traitement les échantillons subissent les opérations préliminaires suivantes :

- * Découpage des échantillons à l'aide d'une trançonneuse en petits échantillons pouvant être placés dans la caisse.

- * Décapage : qui consiste à enlever la couche d'oxydes superficielle en immergeant les échantillons dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) diluée à 50 % .

* Séchage: Opération effectuée pour éviter toute réaction non prévue pendant le traitement, elle est effectuée à l'aide d'un séchoir ou d'une bouteille d'air à pression.

* Polissage: Elle donne à l'échantillon une structure géométrique uniforme ce qui aide la diffusion du chrome. Cette opération consiste à faire passer l'échantillon dans le tour et le polir à l'aide d'un papier émeri.

I.2 Influence de la composition du mélange sur la couche

Avant la variation des différents teneurs du mélange on avait effectué un essai pour vérifier le dépôt d'une couche de chrome en utilisant un mélange de 50 % de Fe-Cr, 48 % de Al_2O_3 et 2 % de NH_4Cl à une température de $900^\circ C$ pendant 6 heures ce qui a donné une couche de 2 μm environ. Les teneurs de Fe-Cr, NH_4Cl et Al_2O_3 ont une grande influence sur la couche, théoriquement la teneur de Fe-Cr varie de 25 ÷ 95 % alors que celle de NH_4Cl varie de 2 — 7 %, on essaye de varier les différents teneurs du mélange selon la théorie en mesurant les dimensions des couches pour avoir le mélange optimal.

I.2.1 Influence de la teneur du ferro-chrome

On fixant la teneur de chlorure d'ammonium à 5 %, on varie la teneur de Fe-Cr de 30 % jusqu'à 90 % avec une température de $1050^\circ C$ et un temps de maintien de Six heures, on a obtenu les résultats suivants

% Fe-Cr	Epaisseur de la couche (μm)					\bar{e} (μm)
30 %	2,4	3,0	3,4	2,6	3,0	2,9
50 %	3,4	3,2	3,6	2,8	3,4	3,3
70 %	3,4	4,6	3,0	4,0	3,6	3,7
90 %	4,0	4,0	3,0	3,6	4,0	3,7

\bar{e} : Epaisseur moyenne de la couche

On a remarqué que la dimension de la couche augmente jusqu'à 70 % Fe-Cr , à partir de cette teneur on a une stabilisation de la dimension de la couche. Les considérations économiques nous ont fait opter pour une composition de 70 % Fe-Cr (Fig 1).

I.2.2 Influence de la teneur du chlorure d'ammonium

En prenant le même temps de maintien la même température et 70 % de Fe-Cr, on varie la teneur de NH_4Cl de 2 jusqu'à 7 % on obtient les résultats suivants:

% de NH_4Cl	Epaisseur de la couche en μm						\bar{e} (μm)
2 %	3,3	2,9	3,2	2,8	3,3	3,1	
5 %	3,4	4,6	3,6	4,6	4,0	3,7	
7 %	4,2	3,8	3	4	3,2	3,6	

Après les expériences on a remarqué une augmentation de la couche, ensuite après un maximum on obtient une diminution de la couche.

(voir Figure II)

Commentaire:

Le NH_4Cl joue le rôle de décompositeur et de transporteur du chrome vers la surface, plus on augmente la teneur du NH_4Cl plus la quantité d'atomes de chrome décomposée sur le substrat augmente ce qui permet d'augmenter la couche. Quand on dépasse la teneur de 5 % de NH_4Cl la quantité d'atomes de chrome adsorbée devient très grande devant la quantité diffusée, ce qui donne un excès d'atomes sur la surface du substrat bloquant ainsi la diffusion du chrome vers le substrat entraînant la diminution de la dimension de la couche.

Le mélange optimal est fixé à 70 % Fe-Cr , 25 % Al_2O_3 et 5 % de NH_4Cl .

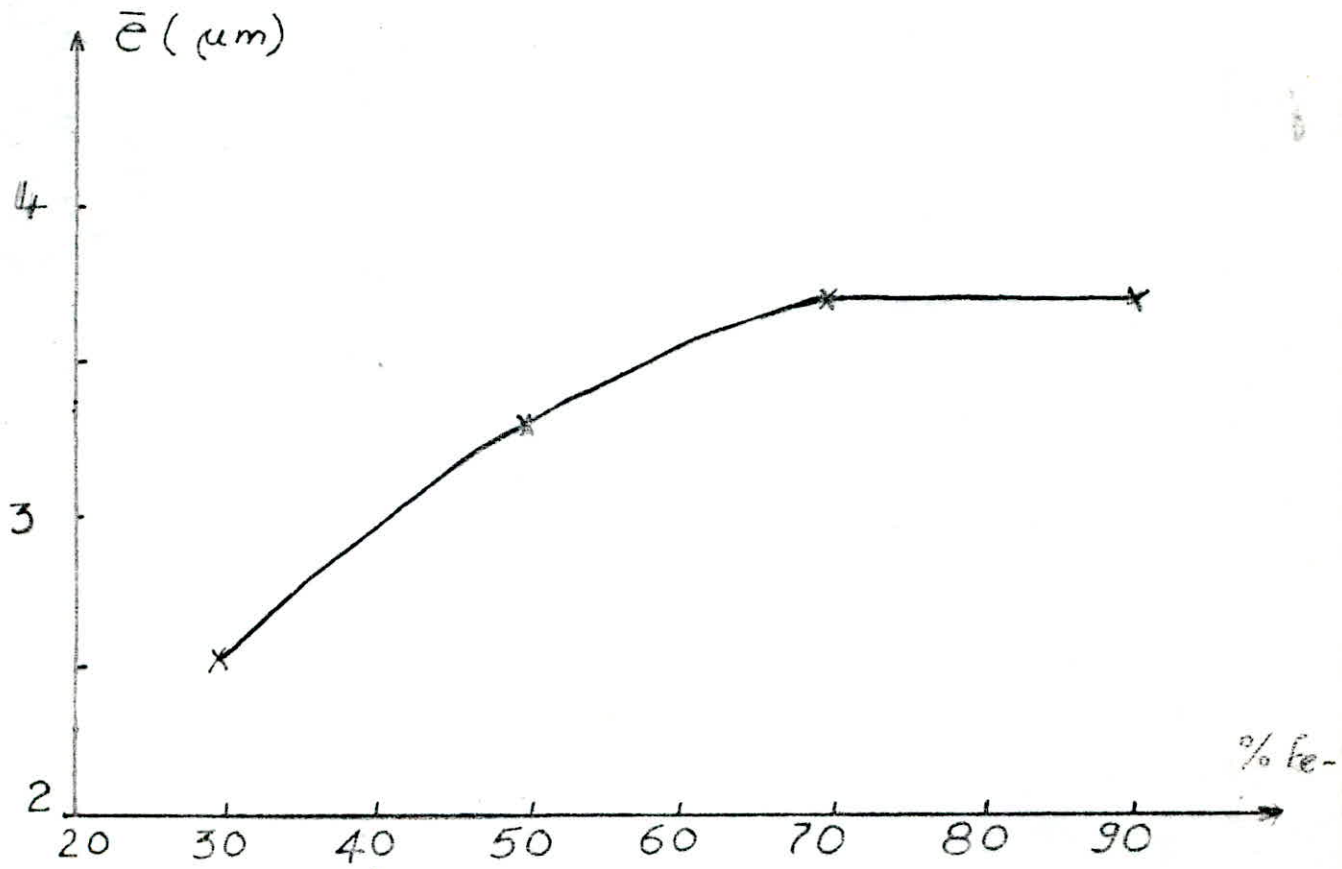


fig I

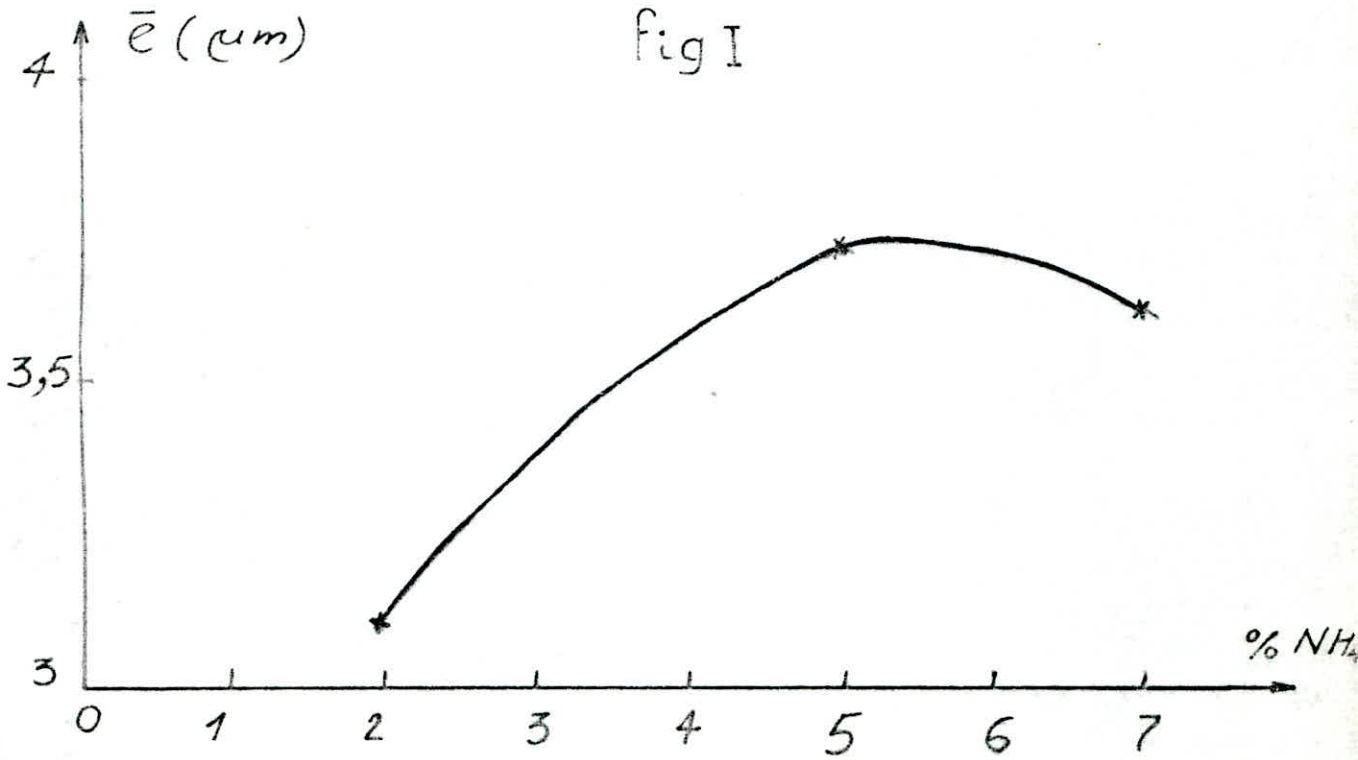


fig. II

I.3 Cinétique de la chromisation

Le rôle de la cinétique est d'étudier la variation de la couche en fonction de la température et du temps de maintien, on essaye d'avoir la plus grande couche avec un temps de maintien et une température les plus bas possible pour des raisons économiques et un gain de temps.

I.3.I Influence de la température

Avec le mélange optimal trouvé on fixe le temps de maintien à Six heures et on varie la température de 850°C jusqu'à 1250°C on trouve les résultats suivants:

Température (°C)	Epaisseur de la couche en um					\bar{e} (um)
850	2,0	2,5	2,0	2,0	1,5	2,0
1040	3,4	4,0	6,0	5,0	4,0	4,5
1100	7,0	8,0	8,0	7,5	7,0	7,5
1160	7,0	16,0	15,0	13,0	15,0	15,0
1250	18	20	24	22	20	20,8

La dimension de la couche est proportionnelle à l'exponentielle de l'inverse de la température négative ($d \sim e^{-1/T}$), ce qui explique que la couche est proportionnelle à la température, mais à des températures élevées la probabilité du grossissement du grain est grande ce qui diminue certaines propriétés mécaniques du substrat, pour notre cas l'important est d'avoir la plus grande couche possible, on a choisi la température de 1100°C car elle est en accord avec celle utilisée dans l'industrie.

(Voir Figure III)

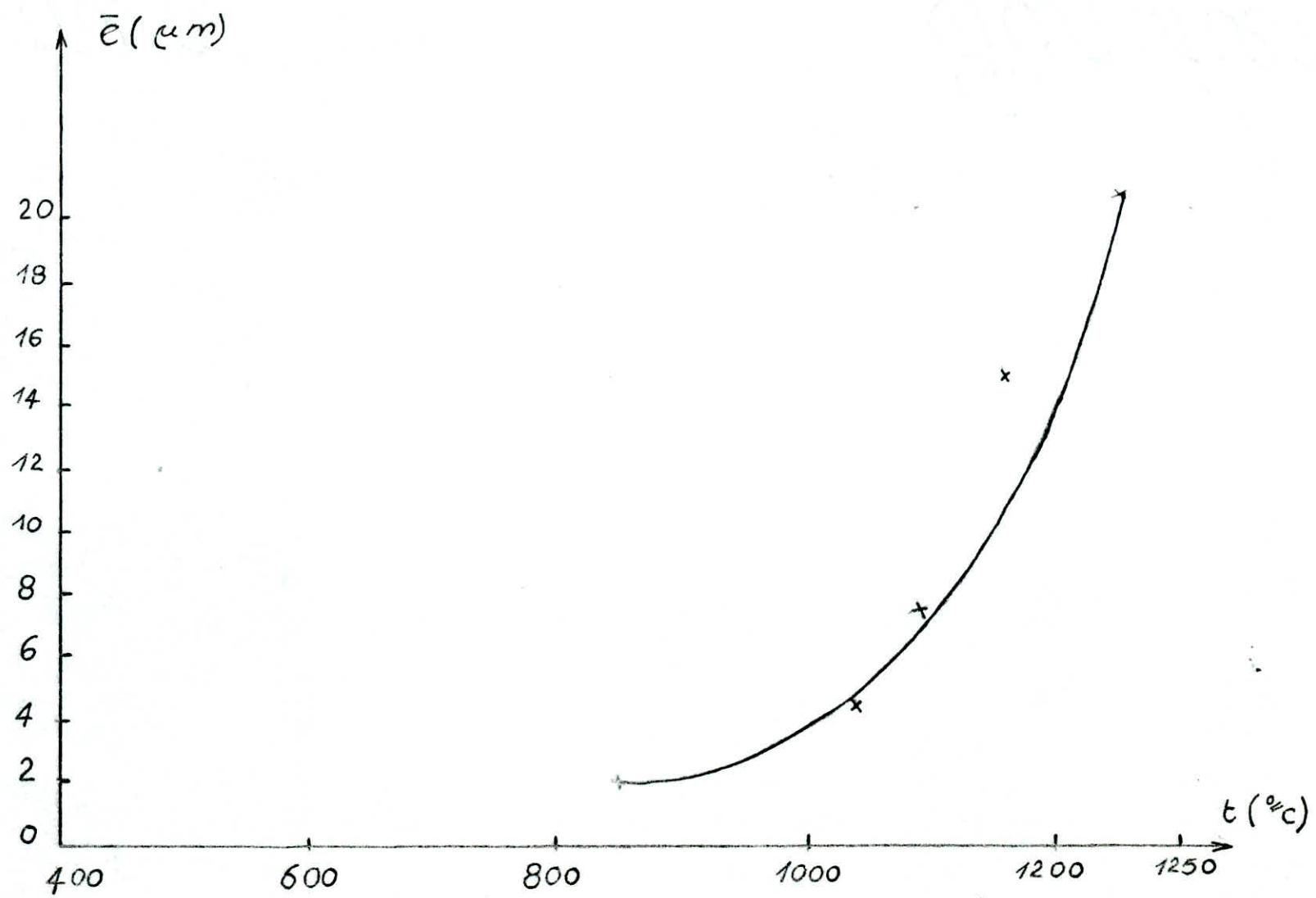


fig. III

I.3.2 Influence du temps de maintien

Avec 1100°C on varie le temps de 3 heures jusqu'à 8 heures.

Temps en Heures	Epaisseur de la couche en um						\bar{e} (um)
3	5,0	4,0	5,5	4,0	5,0	4,7	
6	7,0	8,0	8,0	7,5	7,0	7,5	
8	9,0	10,5	8,5	9,0	8,0	9,0	

D'après les résultats trouvés le temps de maintien augmente la dimension de la couche, car la couche est proportionnelle à la racine du temps ($d \sim \sqrt{t}$), la couche augmente tant que le temps de maintien augmente, puisque la couche varie selon la loi de diffusion il a été trouvé que le temps de maintien peut aller jusqu'à 30 heures.

(voir Figure IV)

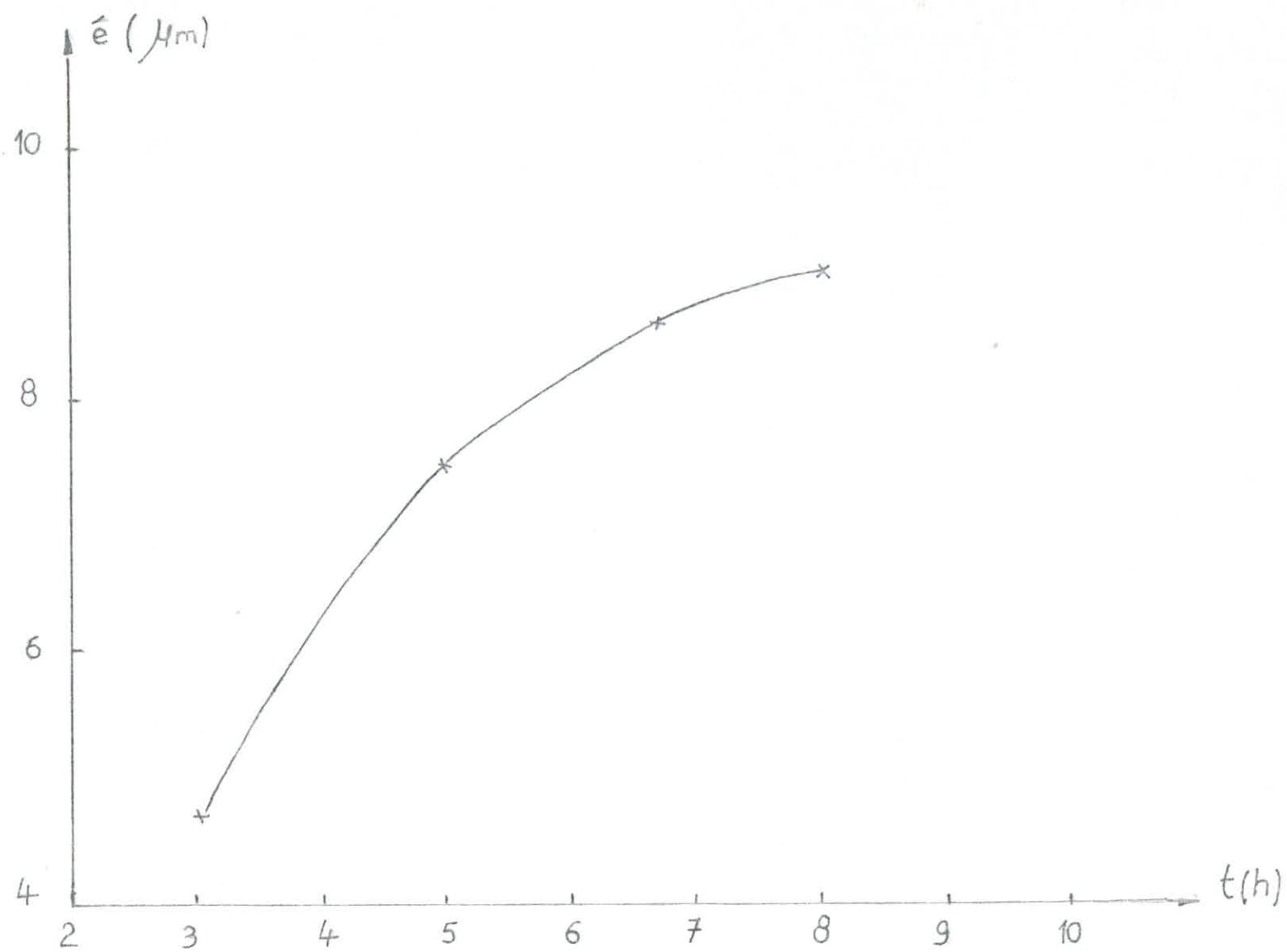


Fig. IV

1.3.3 détermination expérimentale de D_0 et Q

d'après la solution de la seconde équation de Fick

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

On suppose $c_0 = 0$ (concentration en chrome au cœur)

de la relation (1) on tire que : $\frac{c}{c_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

on prend $c = 0.1 c_s$ ce qui donnera $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.9$

d'après les tables de la fonction erreur $\operatorname{erf}(y) = 0.9 \Rightarrow y = 1.165$

d'où l'on tire que $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1.165 \Rightarrow x = 2.33\sqrt{Dt}$ d'où :

$$x^2 = 5.429 Dt$$

L'expression donnant D en fonction de T est :

$D = D_0 \exp(-Q/RT)$, de celle-ci on tire que :

$$\frac{x^2}{t} = 5.429 D_0 \exp(-Q/RT)$$

$$\log\left(\frac{x^2}{t}\right) = -\frac{Q}{RT} \log e + \log(5.429 D_0)$$

$$\log\left(\frac{x^2}{t}\right) = B + \frac{A}{T}$$

enfin pour tirer D_0 et Q , on trace $\log \frac{x^2}{t}$ en fonction

de $\frac{1}{T}$ d'après les valeurs expérimentales présentées sur

le tableau ci-dessous. Le temps a été fixé à $6h = 21600s$

$x(\text{cm})$	0.004	0.015	0.0208	0.002
$\log(x^2/t)$	-9.03	-7.98	-7.70	-9.73
$10^4 \frac{1}{T} (1/^\circ\text{C})$	9.52	8.62	8.00	11.76

d'après Le graphe présenté sur La Figure V on tire La pente
 $-\frac{Q}{R} \text{Loge} = \frac{-3.03 + 1.698}{9.52 - 8.00} = -0.87763 \cdot 10^4$ et L'ordonnée à

L'origine $\log 5.429 D_0 = -2.7$; de ces deux valeurs on tire
que $Q = 40416.4 \text{ Cal} \approx 40.42 \text{ Kcal.}$ et $D_0 = 3,67 \cdot 10^{-4}$

COMPARAISON

Valeurs Théoriques

$$Q = 36 \text{ Kcal}$$

$$D_0 = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Valeurs expérimentales

$$Q = 40.42 \text{ Kcal}$$

$$D_0 = 0.367 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

On constate que Les valeurs Expérimentales sont en accord
avec Les valeurs théoriques.

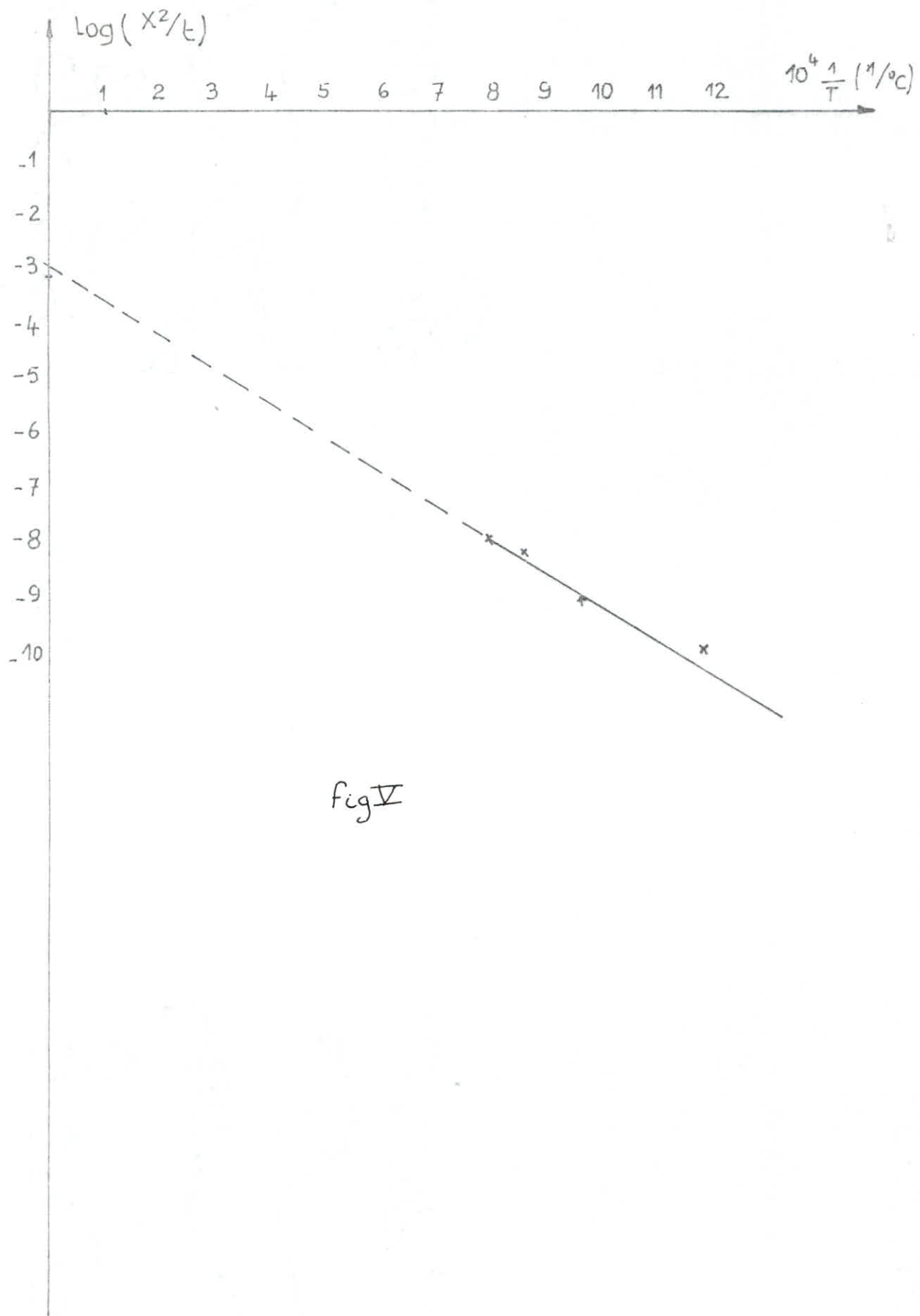


fig V

2. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

2.I Etude des propriétés et structures

2.I.I Essais de dureté

Les essais effectués sur quelques échantillons à l'aide d'un microduremètre avec une charge de 50 gr ont donné les résultats suivants en mesurant la dureté du cœur de l'échantillon vers la surface traitée.

Echantillons	Distance entre la pyramide et la couche					F	G	H	I
	A	B	C	D	E				
850°C 6 h	190	175	202	232		232	420		
1050°C 6 h	139	151	170	168	168	322	644	549	
1100°C 6h	150	160	170	148	192	386	557	412	
1150°C 6h	120	132	150	150	236	340	593	484	548
1250°C 6h	139	148	155	160	245	352	580	510	560

A est au cœur

B est à 2 mm

C est à 0,05 mm

D est à 0,02 mm

E est à 0,005 mm

G , H , I : Dureté correspondant à la couche (de bas en haut)

F : dureté correspondant à la surface de séparation entre le substrat et la couche (Surface de couche noire)

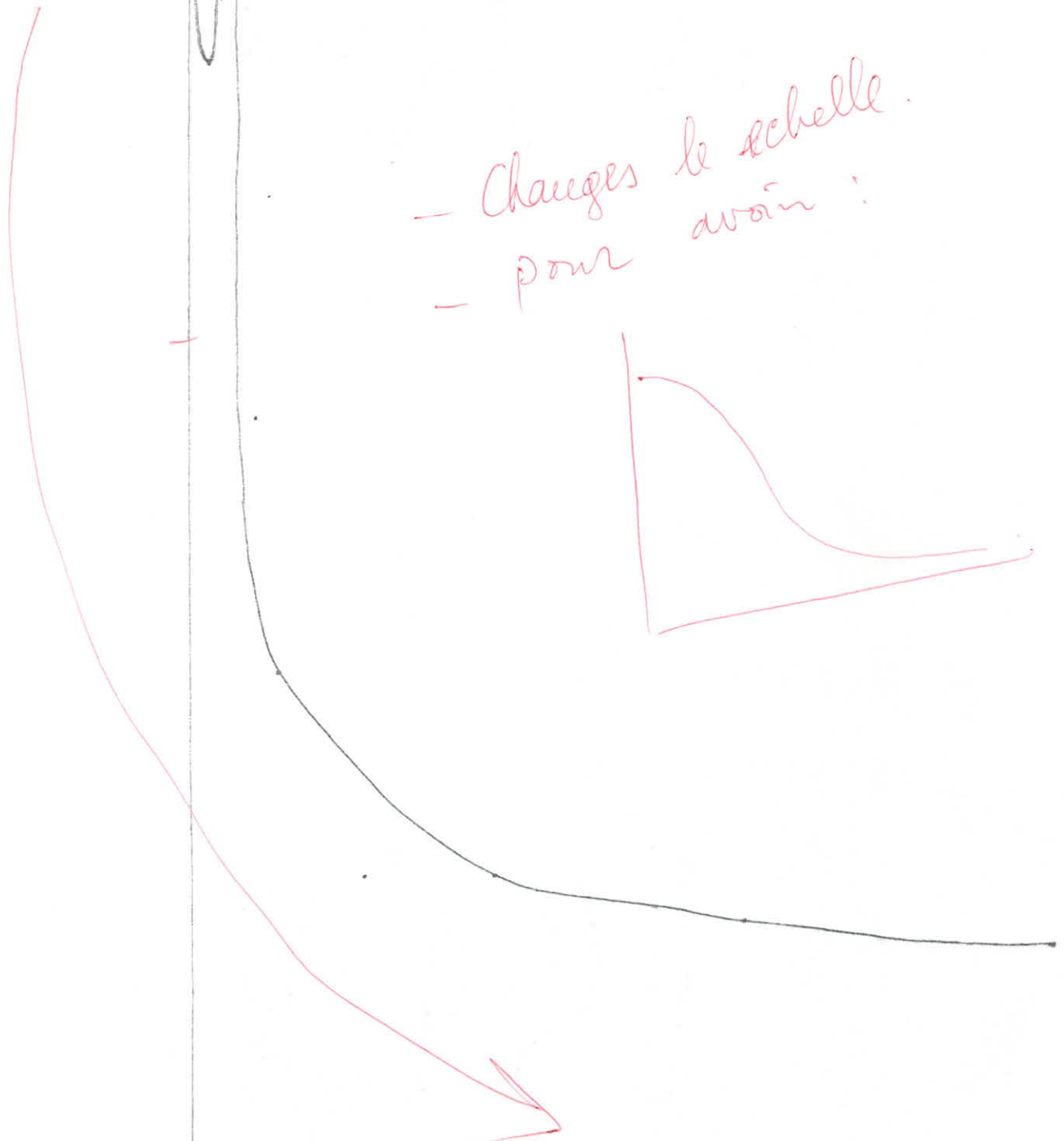
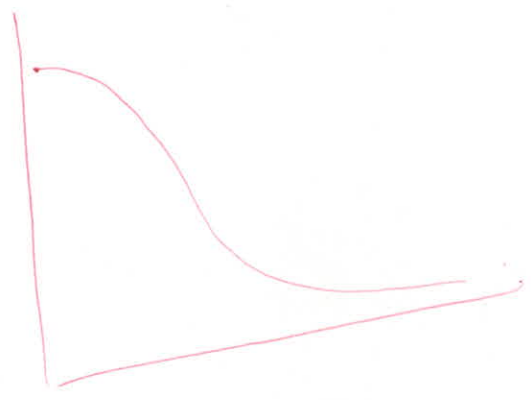
(voir Figure VI)

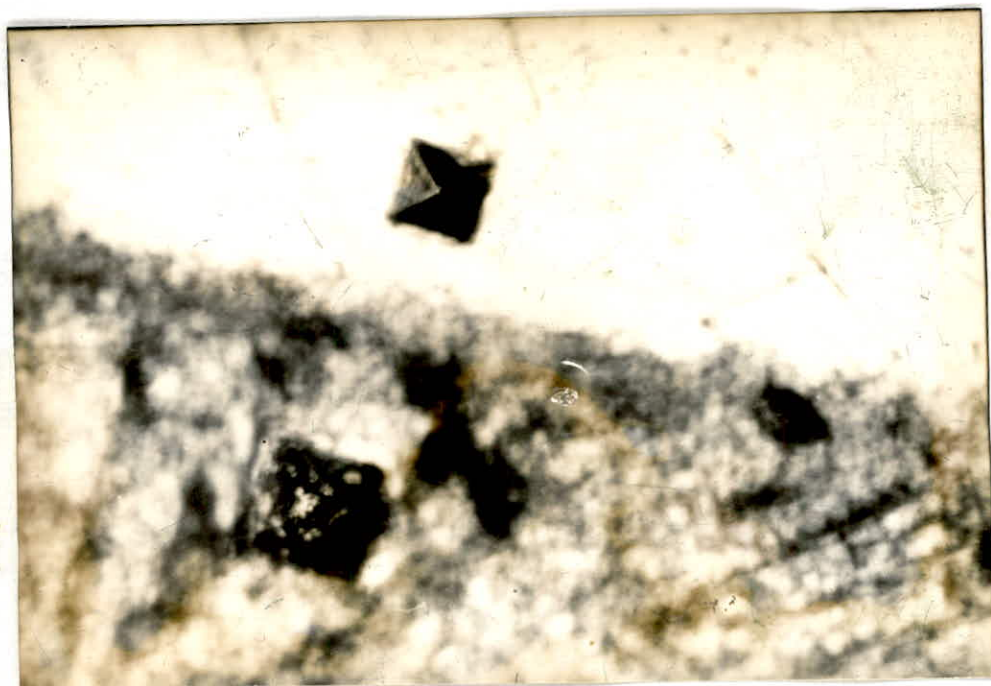
$H_v = f(d(\mu m))$

fig VI

Combris?

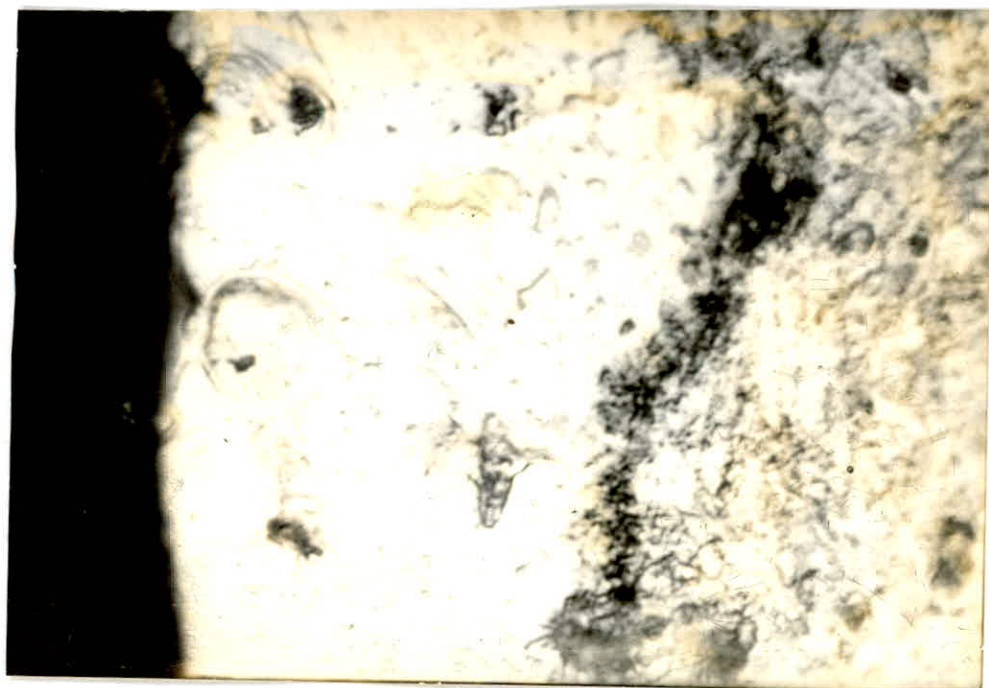
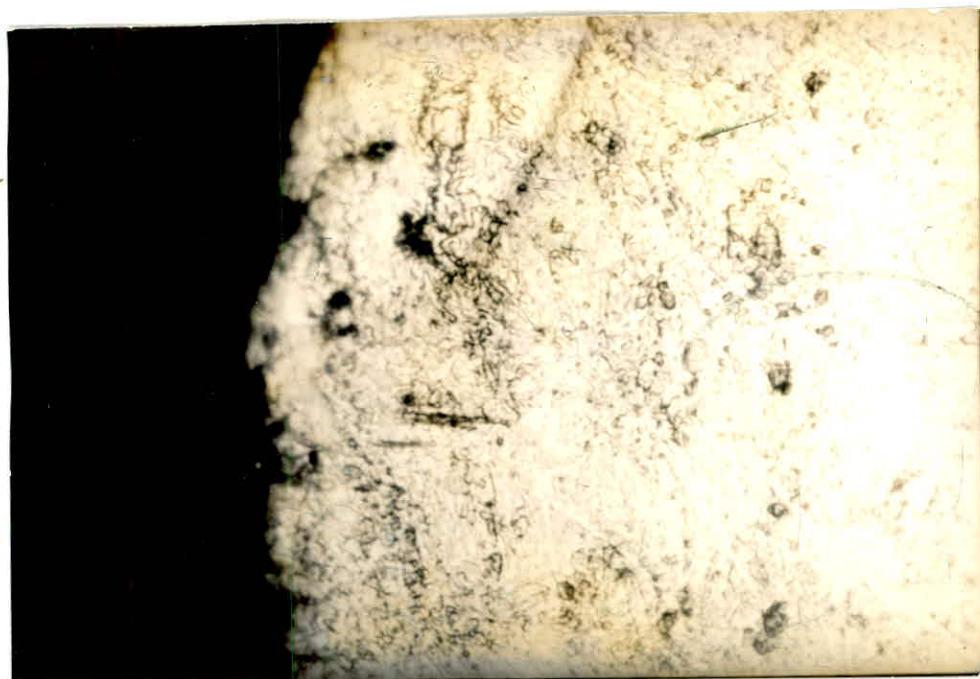
- Changez le schelle.
- pour avoir :





La photo ci-dessus montre la différence de dureté existant entre la phase ferritique et la couche chromée, ce qui vérifie l'augmentation de la dureté dans cette couche.

2.1.2 Structure par microscopie optique





D'après les photos on voit bien l'évolution de la couche chromisée en fonction de l'augmentation de la température.

Ainsi la couche passe de $4,5 \mu\text{m}$ (photo N° 1) pour une température de traitement de 1050°C à $15 \mu\text{m}$ (photo N° 2) pour une température de traitement de 1150°C pour atteindre $20,8 \mu\text{m}$ (photo N° 3) à la température de traitement de 1250°C .

Cette augmentation de la couche permet d'augmenter la durée de vie des pièces dans les milieux agressifs tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

2.2 Essais et propriétés d'anti corrosion à température ambiante

Dans ces essais on a testé la résistance à la corrosion de la couche dans deux milieux différents qui sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO₃) tous les deux dilués dans 50 % d'eau. Dans ces essais on mesure la perte de masse par unité de surface.

2.2.1 Essais dans l'acide chlorhydrique (voir Figure VII)

Echantillon 1 1100°C (6 heures)

T (H)	1 H	2 H	5 H	10 H
Δm (g)	0,0054	0,0158	0,0305	0,0505
$10^{+3} \times \Delta m/s$ (g/Cm ²)	0,54	1,662	3,20	5,31

Echantillon 2 1000°C (6 heures)

T (H)	1 H	2 H	5 H	10 H
Δm (g)	0,0140	0,0283	0,0506	0,1920
$10^{+3} \times \Delta m/s$ (g/Cm ²)	1,39	2,81	5,03	19,11

Echantillon 3 1000°C 3 heures

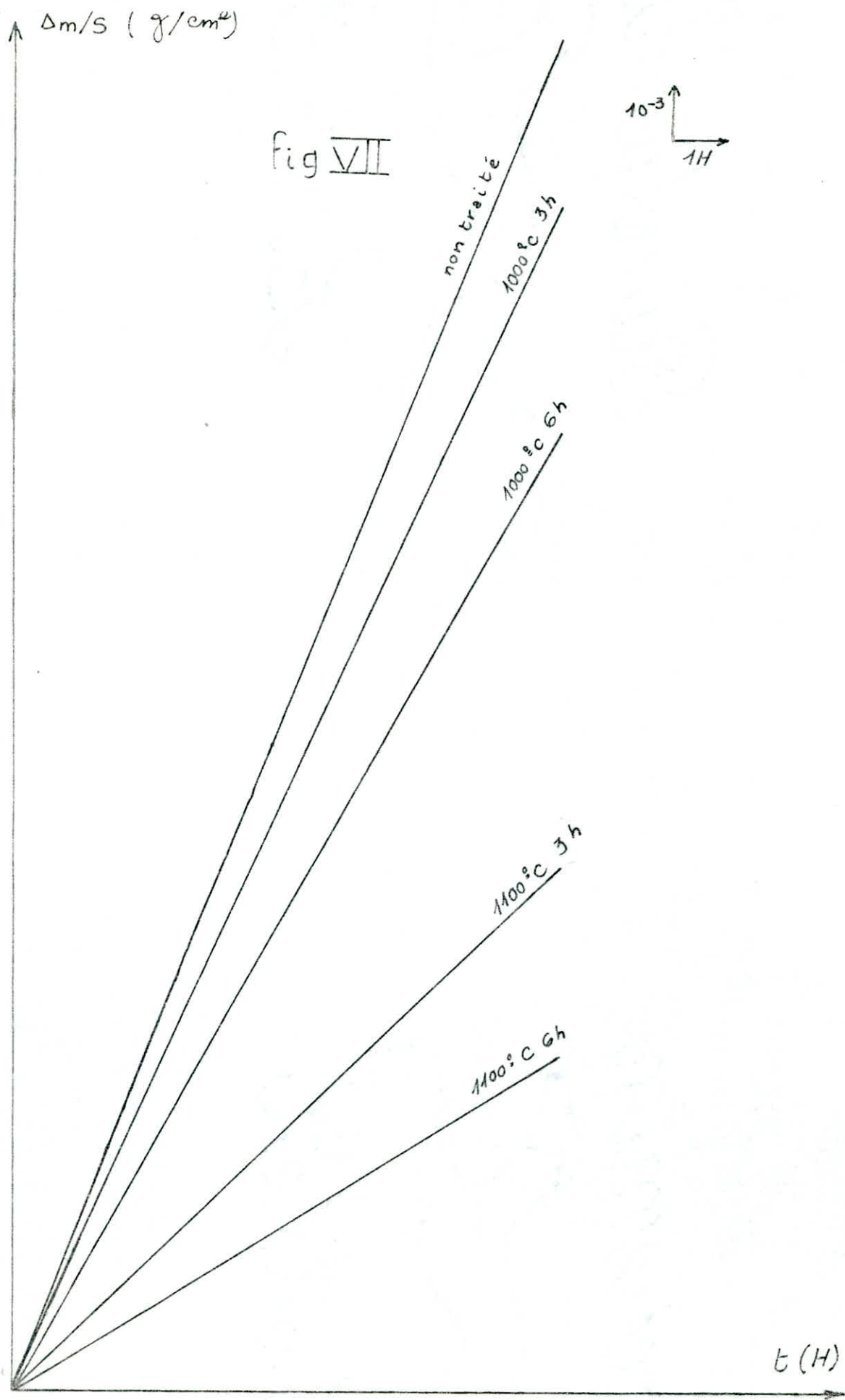
T (H)	1 H	2 H	5 H	10 H
Δm (g)	0,0189	0,0388	0,0934	0,1631
$10^{+3} \times \Delta m/s$ (g/cm ²)	2,47	5,08	13,01	21,35

Echantillon 4 1000°C 3 heures

T (H)	1 H	2 H	5 H	10 H
Δm (g)	0,0105	0,0208	0,0409	0,1018
$10^{+3} \times \Delta m/s$ (g/cm ²)	1,09	2,15	4,23	10,53

Echantillon non traité

T (H)	1 H	2 H	5 H	10 H
Δm (g)	0,0254	0,0451	0,1598	0,2563
$10^{+3} \times \Delta m/s$ (g/cm ²)	2,42	4,29	14,87	24,68

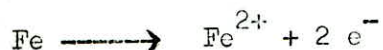


Au cours de l'expérience sur l'échantillon, on a remarqué un dégagement de bulles (Ebarbage) qui est le dégagement d'hydrogène.

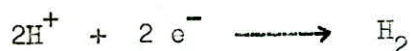
La couleur du HCl qui était jaune claire est devenue jaune pâle suite à sa réaction avec le métal, ensuite il y avait eu une précipitation d'impureté qui constitue la rouille (FeCl_2).

Le phénomène est produit selon les réactions suivantes:

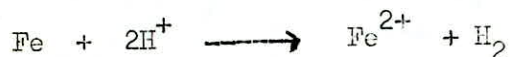
a) Réaction d'oxydation



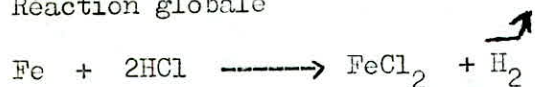
b) Réaction de réduction



c) Réaction d'ionisation



d) Réaction globale

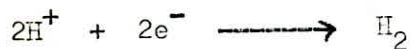


Les mêmes observations ont été faites sur les échantillons traités (Couleur de la réaction, dégagement de bulles), les réactions produites sont:

a) Réaction d'oxydation



b) Réaction de réduction



c) Réaction d'ionisation

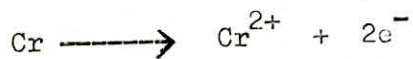
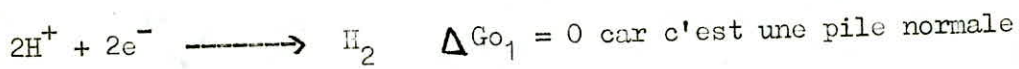


d) Réaction globale



Dans ce cas le précipité qui constitue la rouille est CrCl_2 .

Calcul de ΔG :



$$\Delta G_2 = \sum \nu_i \mu_{oi}$$

ν_i : Coefficients stœchiométriques

μ_{oi} : Potentiels chimiques

$$\Delta G_2 = 1 \times \mu_{\text{Cr}^{2+}} - (1 \times \mu_{\text{Cr}})$$

$$\mu_{\text{Cr}} = 0 \implies \Delta G_2 = \mu_{\text{Cr}^{2+}} = -42 \text{ I00 Cal}$$

$$\Delta G_0 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -42 \text{ I00 Cal}$$

Pour la réaction globale



$$\text{Cl}^- \text{ est neutre} \quad \Delta G_0 = -42 \text{ I00} < 0$$

Donc la réaction est thermodynamiquement possible.

2.2.2 Essais dans l'acide nitrique (voir Figure VIII et IX)

Echantillon 1 - 1100°C 6heures

T (H)	1 H	2 H	5 H	10 H
Δm (g)	0,0035	0,0054	0,0060	0,0096
$\Delta m/s \cdot 10^{+2}$ (g/cm ²)	0,0379	0,0472	0,0740	0,0896

Echantillon 2 1000°C 6 heures

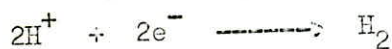
T (H)	1 H	2 H	5 H	10 H
Δm (g)	0,0531	0,0672	0,0999	0,1361
$\Delta m/s \cdot 10^{+2}$ (g/Cm ²)	0,824	1,044	1,552	2,12

Echantillon 3 non traité

T (H)	1 H	2 H	5 H	10 H
Δm (g)	3,6088	6,8197	8,2324	10,1306
$\Delta m/s \cdot 10^{+2}$ (g/Cm ²)	40,1	75,9	91,6	112,8

Soumis à l'action de l'acide nitrique dilué l'échantillon non traité subit une attaque violente avec dégagement important de bulles qui constituent l'hydrogène, ensuite et après quelques secondes de résistance seulement un dégagement important de fumée rouge et l'échauffement de la becher (Réaction exothermique) ensuite formation d'un composé nitrosé brun qui est le $Fe(NO_3)_2 NO$ et qui constitue la rouille.

Les réactions produites sont:



Réaction globale



$\Delta m/s$ (g/cm²)

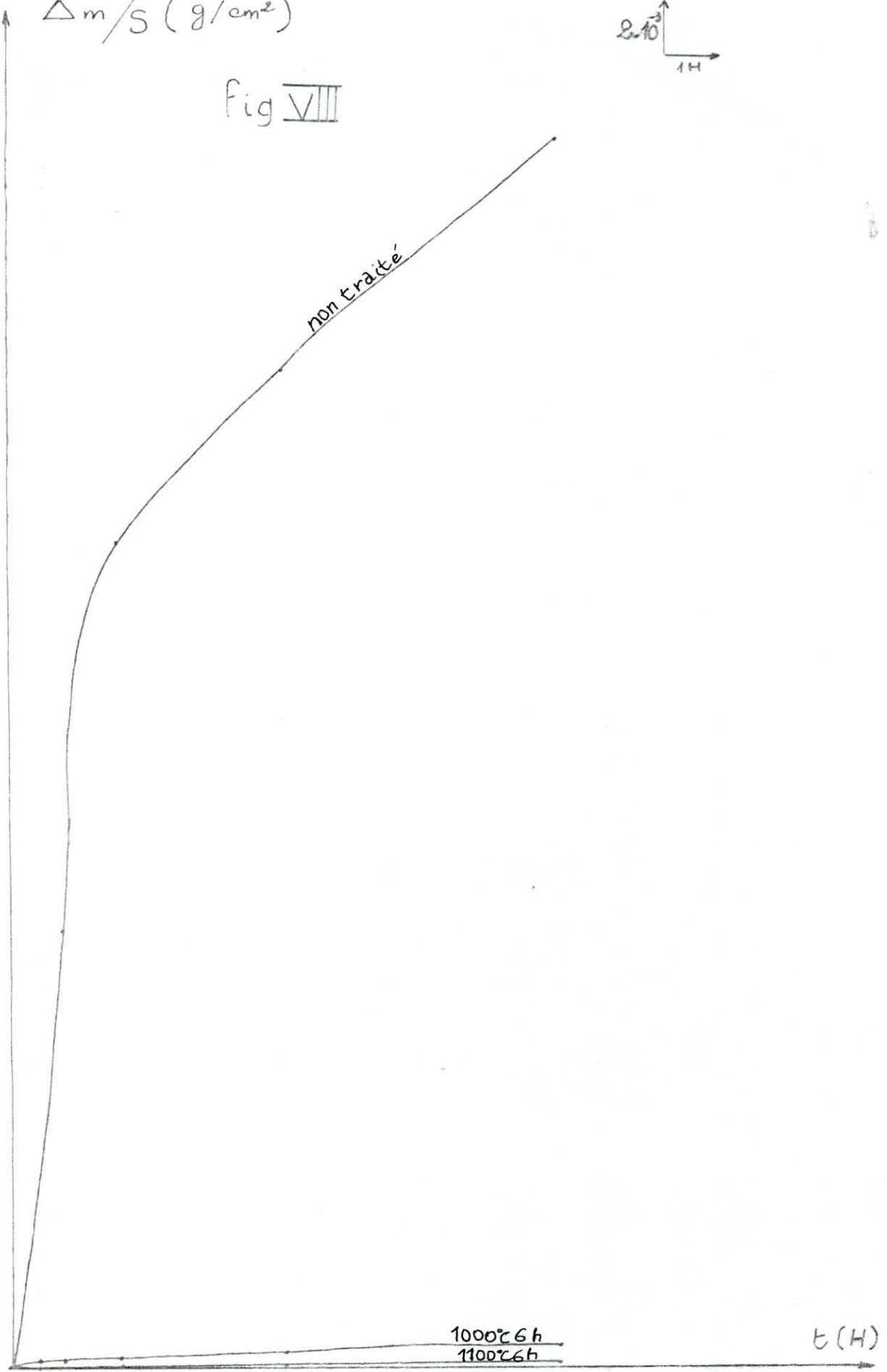
$2 \cdot 10^{-3}$
1H

Fig VIII

non traité

1000°C 6h
1100°C 6h

t (H)



$\Delta m / S \text{ (g/cm}^2\text{)}$

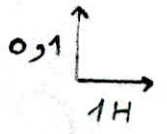
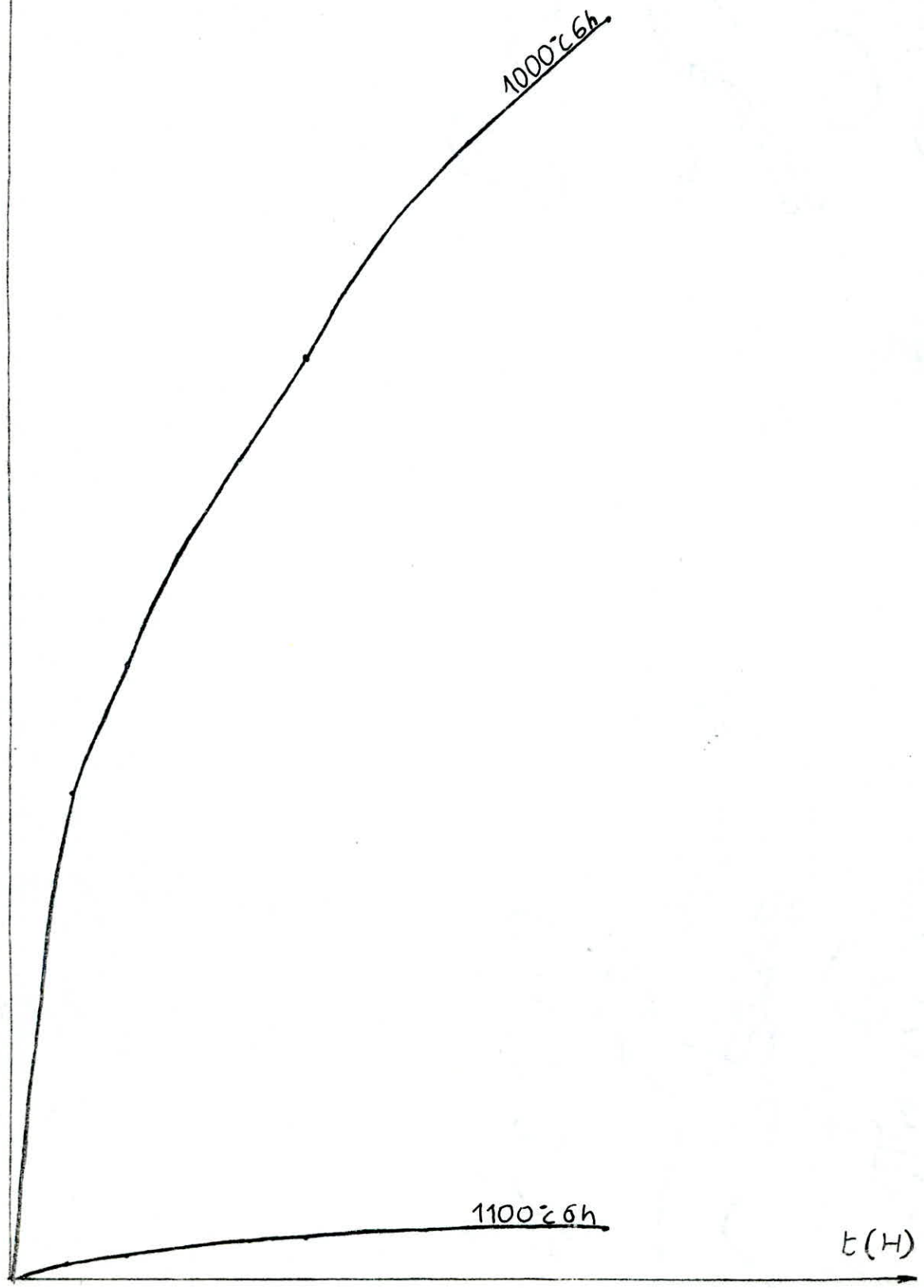
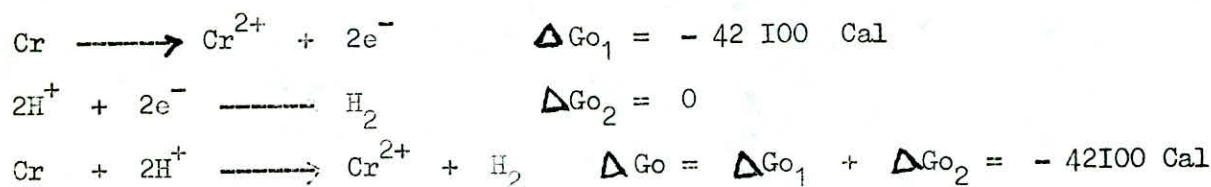


fig IX

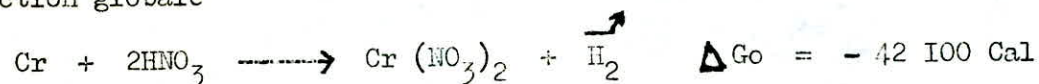


(Le NO se trouve dans l'eau, ce n'est pas un élément actif dans la réaction)

Dans le cas de l'échantillon revêtu mis à part le dégagement de quelques bulles au début et qui s'explique par la réaction de l'acide nitrique avec les impuretés existantes sur la surface de l'échantillon, on a rien vu d'autres. La perte de masse (même petite) prouve qu'on a une corrosion et les réactions produites sont:



Réaction globale



La réaction est thermodynamiquement possible, mais comme la cinétique de la est très faible, la corrosion s'avère très lente dans les conditions de température ambiante.

C O N C L U S I O N

Le mélange dont la composition 70 % Fe-Cr , 25 % Al_2O_3 , 5 % NH_4Cl nous a permis d'obtenir une dureté maximale de 650 Hv sur la couche chromisée. Avec le temps et la température correspondants il est probable que cette composition est celle du mélange optimal recherché.

La cinétique du processus est régie par la loi physique suivante:

$$\frac{X^2}{t} = 1,99510 \cdot 10^{-3} \text{ Exp } \left(- \frac{40,42 \cdot 10^3}{RT} \right)$$

Le coefficient de diffusion du chrome dans le fer est donné par :

$$D = 0,36747 \cdot 10^{-3} \text{ Exp } \left(- \frac{40,42 \cdot 10^3}{RT} \right)$$

Les séjours des échantillons dans les milieux agressifs (Acide chlorhydrique, Acide Nitrique) ont montré que la couche obtenue par chromisation résiste bien à l'acide nitrique mais elle est attaquée par l'acide chlorhydrique . On pense que le traitement de chromisation est vivement conseillé pour les pièces travaillants au contact de l'acide nitrique.

BIBLIOGRAPHIE

LIVRES

- 1- Techniques de l'ingénieur
 - * M63: données cristallographiques des métaux et métalloïdes.
 - * M65: données physico-chimiques des métaux et métalloïdes.
 - * M70: diagrammes d'équilibres : alliages binaires.
 - * M76: diagrammes d'équilibres : alliages ternaires.
 - * M266: analyse de ferro-alliages.
 - * M1660 : dépotchimique à partir d'une phase gazeuse.
- 2- Nouveau traité de chimie minérale , PASCAL , MASSON 1963 .
- 3- Diagrammes de phases en métallurgie, GUILLET ; MASSON 1964 .
- 4- Métallurgie , CHAUSSIN et HILLY , DUNOD 1976 ; tome 1.
- 5- Métallurgie générale , CHEBENARD , MASSON 1969 .
- 6- L'oxydation des métaux , BENARD , MASSON 1964. tome 2 .
- 7- Corrosion et protection , UHLIG , DUNOD 1970 .
- 8- Diffusion dans les solides , ADDA et PHILLIBERT , P.U.F 1966 ; tome 2 .

REVUES

- 1- Traitement thermique N° 210 JUIN 1987 .
- 2- Mécanique , matériau , électricité N° 363- 364 MARS-AVRIL 1980 .
- 3- Mécanique , matériau , électricité N° 365- 366 MAI-JUIN 1980 .

THESES

- 1- Calorisation d'un acier XC 10 , CHAABANE ; NADER JANVIER 1988 .

