

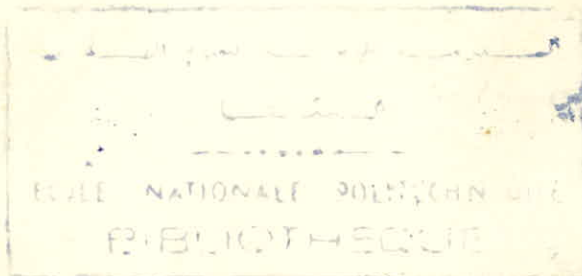
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

25/88

NEA

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DÉPARTEMENT METALLURGIE



THEME

ÉTUDE DE LA CHROMISATION

D'UN ACIER X C 35

PROPOSÉ PAR

A. DELALI

ÉTUDIÉ PAR

A. CHIKER

DIRIGÉ PAR

V. NGUYEN

A. DELALI

PROMOTION

Juin 1988

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR



ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT METALLURGIE

THEME

ETUDE DE LA CHROMISATION

D'UN ACIER X C 35

PROPOSÉ PAR

A. DELALI

ÉTUDIÉ PAR

A. CHIKER

DIRIGÉ PAR

V. NGUYEN

A. DELALI

PROMOTION

Juin 1988



" Necba kra yergazen yebyan ad alin adrar yas ma tegraraben-d
fellasen yodyayen d yesyaxon w-wedfel . "

L. TRUTSKI;

Ibrir 1939 .

"HCB 30 PPOX YH P AY V HSI
VCO 40 O E XO O ASIA DEH O H
P V Y Y H V PPOX XH VDC H"

H + O H O R E

3 Δ 0 2 Q 1 4 3 9

DÉDICACES :



Je dédie ce travail , bien que modeste :

- A ma très chère et douce mère . LEDJIRI Rebiha
- A mon très cher et honorable père . Si Mohand Ouidir.
- A mes très chers et adorables frères : Abdelwahab , Abdelhak et Pabil .
- A mes très chers et patients grands parents maternels : Laïthmas et Abdelkader .
- A la mémoire de celle qui a vécu , souffert et est morte sans que quelqu'un ait pu lui rendre hommage , ma grand mère : Khadija .
- A la mémoire de mon grand père qui a toujours voulu que je sois médecin : Si Abderrahmane .
- A la mémoire de aami Salah BENKALI et à toute sa famille , qui m'a accueilli à bras ouverts .
- A toutes les femmes que j'aime et dont j'étais tout le temps jaloux .
- A tous mes camarades .
- A tous ceux qui oeuvrent , sincèrement , pour la construction du syndicat autonome et démocratique des étudiants .
- A tous mes oncles et toutes mes tantes .
- A tous mes cousins et toutes mes cousines .
- A tous ceux qui oeuvrent pour développer TAMAZIYT , ma langue maternelle .

REMERCIEMENTS :



J'exprime ma plus grande gratitude à tous ceux qui m'ont aidé à mettre à jour ce travail .

J'exprime ma reconnaissance , en particulier , au personnel de l'atelier de Mécanique : Aziz , Rachid , Abdeslam , Mustapha , Ahmed et Ali .

Sans oublier : Mlle ADHANE Leïla et Mr AMARA Sifeddine , pour leurs aides au laboratoire de Métallurgie (USTHB) , en leur souhaitant longue vie et beaucoup de bonheur .

Aussi , je tiens à remercier : Nounir KHOUALED , Lotfi DJANA , Nouloud HADDAR , Mokrane BRADAI et Hacène BOZOUED .

- <u>I N T R O D U C T I O N</u> -	1
Partie théorique	
- <u>CHAPITRE I : PRINCIPES DU PROCESSUS DU TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE</u> <u>(CHROMISATION)</u>	2
I.1.) - Formation d'atomes actifs	2
I.2.) - Absorption	3
I.3.) - Diffusion	3
a) - Flux de particules. 1ère loi de Fick	3
b) - Limite de la 1ère loi de Fick-2ème loi de Fick	3
c) - Solution de la 2ème loi de Fick	5
d) - Diffusion polyphase	7
- <u>CHAPITRE II : CALCUL THERMODYNAMIQUE</u>	9
II.1.) - Rappel thermodynamique	9
II.2.) - Méthode de calcul	10
- <u>CHAPITRE III : CHROMISATION PAR C.V.D.</u>	12
III.1.) - Méthode de chromisation	12
III.1.1.) - Procédé statique (en caisse)	12
III.1.2.) - Procédé dynamique	12
III.1.3.) - Hierarchie de revêtement entre les métaux	12
III.2.) - Technologie de chromisation par C V D	14
III.2.1.) - Constituants du mélange (cément)	14
III.2.2.) - Optimisation de la composition du mélange	14
III.2.3.) - Influence de la granulométrie	15
III.2.4.) - Homogénéisation du cément	15
III.2.5.) - Caisses de chromisation	15
III.2.6.) - Etanchéité des caisses	15

3) - Structure et propriété des couches formées par chromisation	15
III.3.1.) - Structure des alliages à base de Fer	16
A) - Diagramme d'équilibre -Fe-Cr	16
B) - Structure pour Fer pur	16
C) - Aciers à Haut taux de carbone	17
D) - Aciers à bas taux de carbone	17
E) - Aciers alliés	18
III.4) - Dureté	23
III.5.) - Usure, frottement	23
III.6.) - Corrosion à basse température	23
III.7.) - Oxydation à hautes températures	23
III.8) - Revêtement , Mixte de chromisation	23
III.8.1.) - Chromaluminisation	24
III.8.2.) - Borochromititanisation	
- Borochromivanadisation	24
- <u>CHAPITRE IV : UTILISATION DE LA CHROMISATION DANS L'INDUSTRIE</u> ...	25
- <u>Partie expérimentale :</u>	
- <u>CHAPITRE V) : DEROULEMENT DES EXPERIENCES</u>	27
V.1.) - Caisses	27
V.2.) - Préparation du ciment	27
V.3.) - Homogénéisation du ciment	27
V.4.) - Préparation des échantillons	28
V.5.) - Mise en place des échantillons dans les caisses des cémentation	28
V.6.) - Four utilisé	28
- <u>CHAPITRE VI : Calcul THERMODYNAMIQUE</u>	30
VI.1.) - Matrice stœchiométrique	30
VI.2.) - Données thermodynamique	31

3) - Résultats	38
- <u>CHAPITRE VII : CINETIQUE DE LA CHROMISATION</u>	39
VII.1.) - Etude de la cinétique	40
VII.2.) - Influence de la température sur l'épaisseur de la couche	41
VII.3.) - Calcul d'énergie d'activation de la chromisation..	43
VIII) - Structure microscopique des couches	49
- <u>CHAPITRE IV) - PROPRIETES DES COUCHES CHROMISEES</u>	53
IX) - Essais de dureté	53
IX) - Prévision d'autres propriétés	54
- <u>CHAPITRE X)- Conclusion</u>	55
- <u>B I B L I O G R P H I E</u>	57

Introduction



L'usure est un phénomène qui conduit à la destruction progressive d'une pièce quelconque, travaillant aux conditions de frottement. Comme cette défaillance sollicite généralement les surfaces des pièces qui sont soumises aux frottements.

Dans cet esprit nous nous proposons d'augmenter la durée de vie d'une pièce d'acier ; XC35; qui reste largement utilisé dans l'industrie malgré le développement rapide de la technologie des matériaux, et cela par un traitement thermochimique dit : chromisation qui consiste à la saturation de la surface de la pièce par le chrome, par diffusion de ce dernier à l'état atomique à partir d'un milieu extérieur à une haute température. Nous étalerons notre étude à l'aspect thermodynamique, pour déterminer les températures et temps optimas.

Partie Théorique

CHI : Les principes du processus du traitement thermo-chimique (chromisation)

Le processus du traitement thermo-chimique est fait en trois stades consécutifs :

- * Processus assurant la formation d'atomes actifs
- * Absorption des éléments diffusant
- * Diffusion assurant la pénétration de l'élément diffusant dans le métal de base.

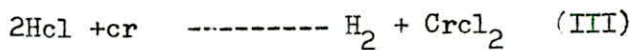
I-1. Formation d'atomes actifs

Pendant le chauffage, une fois dépassé 340°C le chlorure d'ammonium NH_4Cl se décompose en NH_3 et HCl $NH_4Cl \text{ ----- } NH_3 + HCl$ (I)

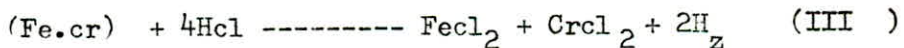
Le NH_3 se décompose aussi :



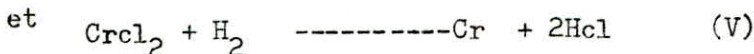
Alors le chlorure d'hydrogène (HCl) obtenue attaque le chrome (Cr)



Mais dans le cas où le ciment est à base de Ferro-chrome ($Fe-Cr$) le chlorure d'hydrogène attaque $Fe-Cr$.



Le dichlorure de chrome obtenue se combine avec le fer et l'hydrogène existant pour donner :



(atomique)

Le chrome ainsi obtenue, à la surface de l'échantillon intervient directement à la formation d'une couche chromisée.

I-2 Absorption

Dans cette deuxième étape du processus du traitement le chlorome libéré à l'état atomique, sera absorbé par le substrat (échantillon) qui permettra la formation de liaisons chimiques avec le fer.

I.3- Diffusion (é)

La diffusion est le phénomène qui régit tous les processus métallurgique, dans leur quasi-totalité.

a- Flux de Particule et 1ère loi de Fick

Les particules (des atomes) leur concentration $C(x,t)$ exprimée en quantité de particules par unité de volume. Fick admet qu'en présence d'un gradient de concentration s'établit un flux de particule J qui traverse une section droite suivant une direction x , et proportionnel au gradient correspondant : il s'écrit donc

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

1ère équation de Fick

D étant le coefficient de diffusion ou diffusivité

Le Flux J étant exprimé en nombre de particules traversant l'unité d'air par l'unité de temps, alors donc D aura pour dimension $L \cdot T^{-1}$, il sera exprimé en cm^2/s . Le flux s'exprime en sens inverse du gradient de concentration.

b- Limite de la 1ère loi de Fick, 2ème loi de Fick

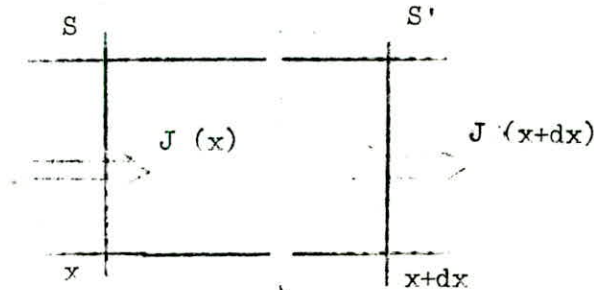
Quand le gradient de concentration est permanent c'est à dire que le flux ne dépend pas du temps ex : diffusion d'un gaz à travers une paroi cette loi reste valable.

Quand le gradient de concentration est non permanent c'est à dire que le flux en chaque point varie avec le temps, l'équation $J = D \frac{\partial c}{\partial x}$ n'est plus variable.

Alors Fick était emmené à compléter son équation par une équation Bilan.

Fick considère un cylindre dont l'axe est parallèle à l'axe de diffusion et de section l'unité. Soit un volume très petit limité par les plans S d'abscisse x et S' d'abscisse x + dx, à travers lesquels les flux de particules valent respectivement

$$J(x) \text{ et } J(x+dx)$$



La quantité de matière qui sera accumulée par limite de temps sera:

$$J(x) - J(x+dx) \quad dt = - \frac{j}{x} \quad dx \quad dt$$

Si on appliquait la formule des accroissements finis, cette quantité sera égale à la variation du nombre de particules par unité de volume $1 \cdot dx$.

$$C(t+dt) - c(t) \quad dx = \frac{c}{t} \quad dt \quad dx$$

en égalant les deux dernières expression on aura :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{J}{x}$$

en substituant la 1ère équation de Fick à l'équation $\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$

on aura :

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

Cette équation, est une équation aux dérivées partielles du second ordre; elle ne peut pas être résolue si D dépend de x et de t, autrement dit si D est indépendant de x et de t l'équation s'écrira d'une manière plus simple:

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

2ème équation de Fick

C- Solution de la 2ème équation de Fick

Lorsque les conditions aux limites sont simples et que l'on suppose que D coefficient de diffusion est constant, la résolution de l'équation de Fick donne des solutions simples :

* Cas d'une concentration superficielle constante

(Diffusion dans un solide semi fini)

conditions initiales : t = 0, x > 0 c(x,0) = c₀

conditions aux limites : t > 0, x = 0 c(0,t) = c_s

la solution s'écrit

$$\frac{C - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right)$$

où erf désigne la fonction erreur de Gauss

$$\text{erf } z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-u^2} du$$

deux cas particuliers découleraient rapidement

* 1er cas : $C_0 = 0$

$$\frac{C - C_s}{0 - C_s} = \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right)$$

$$\frac{C}{C_s} = 1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right)$$



Le schéma représentant les de la fonction dans le premier cas (absorption) pour des temps t_1, t_2, t_3

* 2ème cas : $C_s = 0$

$$\frac{C - 0}{C_0 - 0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right)$$

$$\frac{C}{C_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right)$$

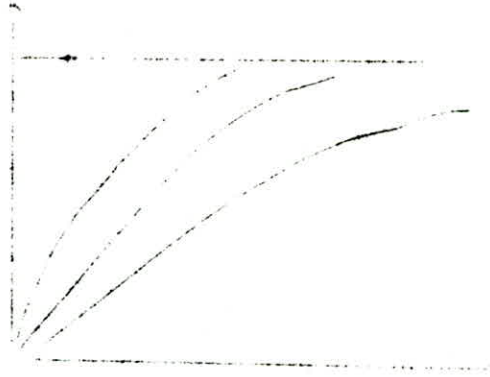


Schéma représentant les allures de la fonction dans le cas où $C_s = 0$ pour des temps t_1 t_2 t_3 .

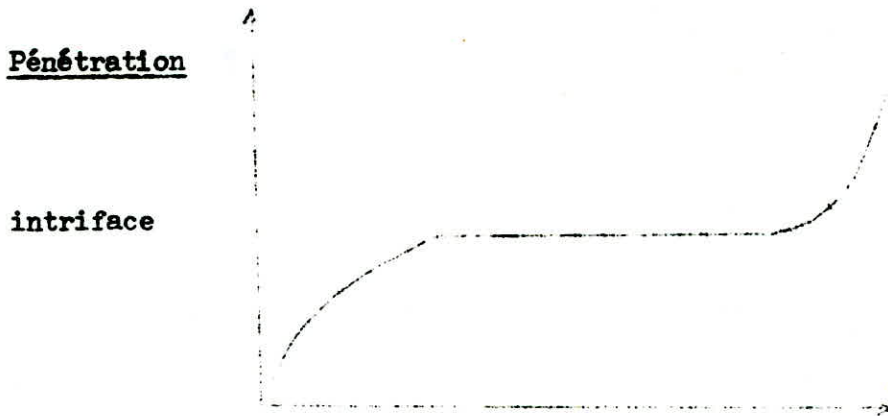
Sachant que le mécanisme de la diffusion est imposé par le degré d'encombrement des uns par rapport aux autres; puisque on est dans le cas d'une hétérodiffusion le chrome ne peut qu'occuper soit un site interstitiel soit un site de substitution; dans le cas de la chromisation le chrome occupera un site de substitution, et cela n'est possible qu'avec un mécanisme lacunaire, aussi vu le rayon du chrome ($1,25\text{\AA}$) à celui qui est un peu plus petit que celui du fer ($1,27\text{\AA}$)

e - Diffusion Polyphase

L'étude du diagramme d'équilibre peut facilement nous prévoir la diffusion polyphase, vu le comportement des courbes de pénétration, et des concentrations.

On considère le diagramme AB, les solutions et B

Pendant la diffusion à la température T_0 , l'élément B sera enrichi par l'élément A jusqu'à atteindre la concentration C_1 ; dans ce cas la diffusion ne peut plus continuer que dans un domaine monophasé. Donc la phase B apparaîtra vu la variation de la concentration de C_1 à C_2 .



CHAP II- Calcul thermodynamique

Les compositions des systèmes à l'équilibre thermodynamique, qui interviennent dans le procédé de chromisation en caisse du fer, acier... est déterminé par la minimisation de l'enthalpie libre.

En comparant la composition de la phase gazeuse en équilibre avec le substrat d'une part, et le ciment d'autre part, on peut proposer un mécanisme pour le transport en phase gazeuse; cette comparaison nous permet aussi de déterminer l'importance relative des réactions de dismutation ou décharge lors de la cimentation.

II.1 Rappels thermodynamiques 3

Au moment qu'un système à T et P constants tend vers son équilibre thermodynamique son entalpie libre décroît; elle sera minimale lorsque l'équilibre est atteint. Donc, la composition à l'équilibre peut-être obtenue en cherchant le minimum de l'enthalpie libre. L'enthalpie libre totale d'un système définie par M éléments et comportant N composé dont Ng gazeux et Nc condensés par s de stoechiométrie invariable est donnée par l'équation suivante:

$$G/RT = \sum_i^{n_i^g} \cdot \frac{M_i^g}{RT} + \ln P + \ln \prod_{j=1}^{n_g} \frac{n_j^g}{n_g} + \sum_{i=1}^{N_c} n_i^c \cdot \frac{M_i^c}{RT}$$

n_i^g : nombre de composés à l'état gazeux

n_i^c : nombre de composés i à l'état condensés

u_i^g : potentiel chimique standar du composé i à l'état gazeux

u_i^c : potentiel chimique standar du composé i à l'état condensés

P : pression totale (constante)

R : constante des gaz parfaits (1,987 cal/mol.k)

T : Température (k)

Pour la minimisation de la fonction (1) on doit respecter deux conditions:

- La non négativité des variables $n_i^g, n_i^c \geq 0$
- Le principe de conservation de la masse :

$$N_g \sum_{i=1} a_{j,i} \cdot n_i^g + N_c \sum_{i=1} a_{j,i} \cdot n_i^c = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, M)$$

$$N_g + N_c = N$$

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

b_j : le nombre total de moles de l'élément j

Les calculs s'effectuent à volume constant, donc l'expression (1) doit être remplacé par l'équation de l'énergie libre de Helmholtz

$$F = G - PV$$

L'expression (1) devient alors :

$$\frac{F}{RT} = \sum_{i=1}^{N_g} n_i^g \frac{U_i^g}{RT} + \ln \left(\frac{N_g}{RT} \right) + \ln n_i^g - 1 + \sum_{i=1}^{N_c} n_i^c \frac{U_i^c}{RT} \quad (2)$$

V étant le volume total

II-2- Méthode de calcul : 4

La méthode utilisée pour les calculs est celle de ERIKSSON qui est une méthode complète et largement utilisée :

dans l'équation (1) n_i^g et n_i^c représentent le nombre de moles de phases gazeuses et de phases condensées. Toutefois une autre série de phases pourrait donner une énergie libre, totale et minimale pour le système. Mais les phases condensées doivent être manipulées convenablement, concernant les phases pures, pour arriver finalement aux phases appropriées donnant une énergie libre minimale. Pour chaque espèce, la valeur de la quantité G/RT doivent être connues souvent calculées à partir de la relation.

$$(G^{\circ}/RT) - (1/R) \quad (3)$$

on ($G^{\circ} - H$) est la fonction d'énergie libre et ${}_{1}H^{\circ}$ la chaleur de formation à 25°C à partir des éléments dans leur état normal. Les valeurs pour ces quantités peuvent être déterminées par des mesures calorimétriques et sont données dans des échelles "absolues" (valeur des fonctions d'énergie libre) selon le troisième principe, et les valeurs de la chaleur par convention ${}_{1}h = 0$ pour les éléments dans leurs états normaux.

La quantité G°/RT pour une espèce peut être calculée aussi à partir de la relation $(G^{\circ}/RT) = - \ln 10 \log k$ qui doit être utilisée dans les cas où (4) les valeurs de la fonction d'énergie libre ou ${}_{1}h$ manquent

Chap III. Chromisation par CVD (5)

Les revêtements qui sont utilisés pour donner des propriétés nouvelles aux surfaces des métaux qu'ils courent, sont ceux obtenus par le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (chemical Vapor deposition : C.V.D. qui se voient actuellement un grand développement et une large utilisation.

Le procédé CVD consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer avec le contact d'un gaz, au voisinage de la surface à revêtir, de telle manière à déclencher une réaction chimique pour obtenir un produit solide.

III.1. Méthode de chromisation

Il existe deux procédés de chromisation qui nous permettent d'obtenir un dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse.

III.1.1. Procédé statique (en caisse)

Ce procédé consiste à mettre l'échantillon à revêtir une caisse close, en contact d'un élément constitué d'une poudre de chrome, ou ferro-chrome, d'un agent chimique activant (NH_4Cl , NH_4F , ...), d'un diluant inerte ayant pour rôle d'empêcher le "frittage" du chrome à la température du traitement, l'agent chimique a pour rôle avec le chrome de former in-situ le composé gazeux à déposer (voir figure 1).

III.1.2. Procédé dynamique

Ce procédé consiste à supporter les échantillons à traiter hors contact du ciment, ce dernier étant constitué de granulés de chrome ou ferro-chrome additionnés de chlorure d'ammonium. L'environnement de la pièce à recouvrir est renouvelable d'une manière continue (fig.2).

III.1.3. Hierarchie de revêtement entre les métaux

Il existe entre les différents métaux une hiérarchie de revêtement basée sur l'enthalpie libre de formation des halogénures, qui gouverne le sens des transferts. Ainsi il est aisé de déposer du chrome sur le Nickel et le fer, par contre il est impossible de déposer le chrome sur le Zirconium, ou le silicium (fig.3).

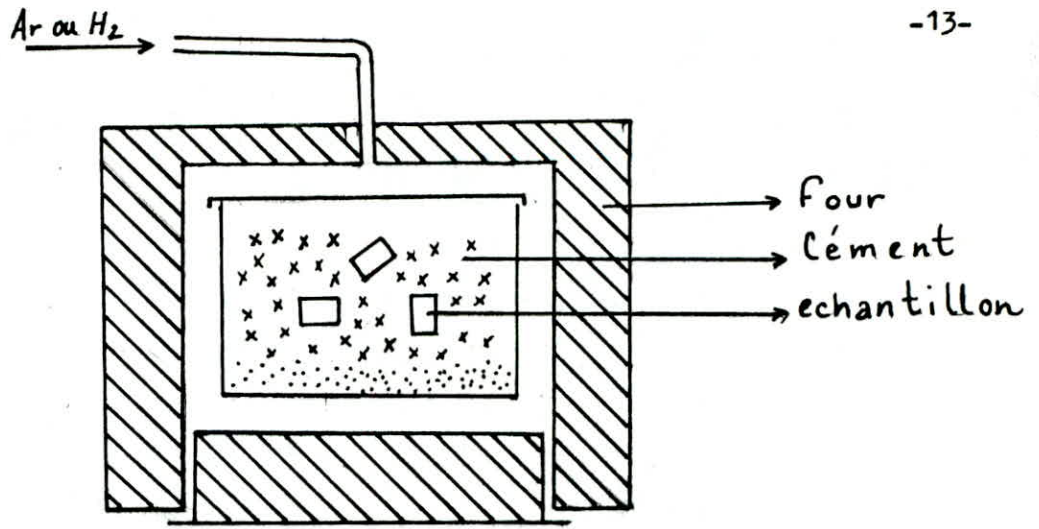


fig 1. Procédé dit statique (cementation en caisse)

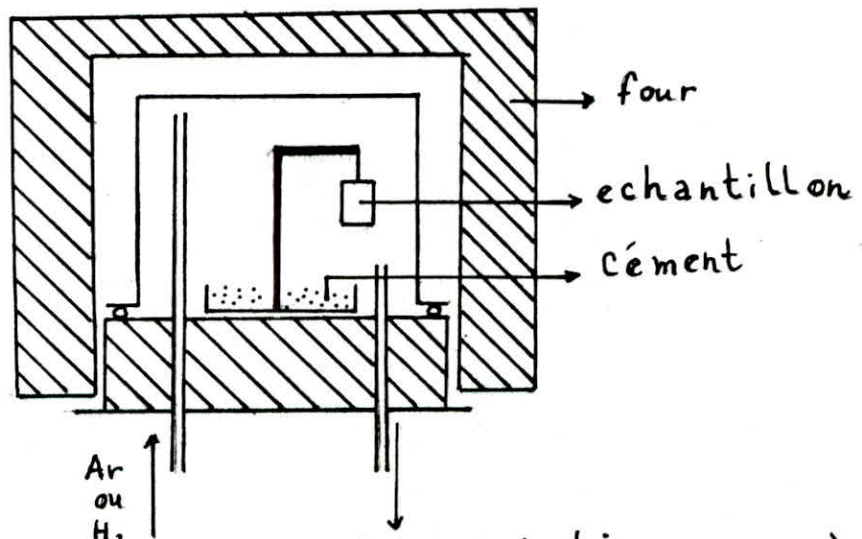


fig 2 - Procédé dynamique (cementation en gaz)

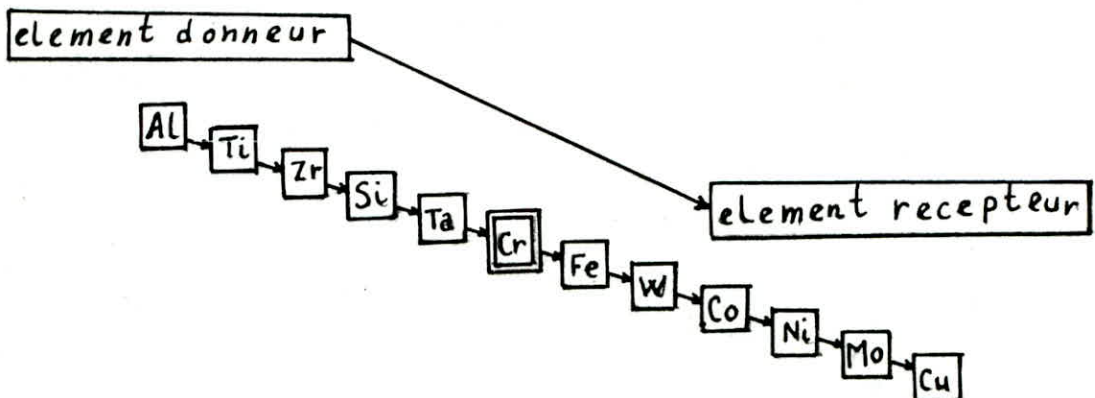


fig 3- Sens des transferts thermochimiques et position chrome dans cette hierarchie.

III.2. Technologie de la chromisation par CVD

Le cas le plus facile à étudier est le procédé statique (chromisation en caisse).

Les échantillons à traiter sont déposés dans une caisse semi-étanche, remplie d'un mélange pulvérulent composé souvent de chrome ou ferro-chrome, et l'Alumine ($Al_2 O_3$), et du chlorure d'ammonium ($NH_4 Cl$) dans des proportions étudiées. La chromisation en caisse pose souvent beaucoup de problèmes d'ordre technique auxquels on ne trouve des solutions, souvent qu'après de longues expériences.

III.2.1. Constituants du mélange (cément)

Le cément (ou Pack) peut se décomposer en 5 "ingrédients".

- a- Le donneur : élément métallique, le chrome le plus souvent en poudre fine, dont on souhaite le dépôt
- b- L'activateur : dérivé halogéné ($NH_4 Cl$, $NH_4 F$, Br_2 ,) qui après décomposition, assure le transport du chrome sous forme halogénure volatil
- c- Le modérateur : (Ni, Co, ...) qui allié au donneur permet de contrôler l'activité.
- d- le Getter (Mg, Y, Al) qui en faible quantité, évite l'oxydation du dépôt en cours.
- e- Diluant inerte ($Al_2 O_3$, $Ca_2 O_3$, MgO, ...) qui empêche le frittage du cément dont il peut représenter plus de 50%.

III.2.2. Optimisation de la composition du mélange (4)

Généralement la composition du cément est donnée comme suit.

- Chrome ou (Ferrochrome)	50 à 80%
- Alumine	20 à 50%
- Chlorure d'ammonium	1 à 2%

On dit que la composition du cément est optimale si après le traitement on obtient des résultats satisfaisants, couche, état de surface voulue. Cette optimisation dépend aussi en fonction de la granulométrie et de pureté des constituants.

III.2.3. Influence de la granulométrie

La granulométrie des constituants (Cr , Al_2O_3) est un paramètre très important dont la qualité des résultats à obtenir dépend. La granulométrie de Al_2O_3 a une influence sur l'état de surface de la pièce, aussi sur le frittage du ciment, donc une étude expérimentale s'impose pour estimer exactement les dimensions optimums des grains des poudres.

III.2.4. Homogénéisation du ciment

Elle concerne essentiellement le C_r et Al_2O_3 par contre le NH_4Cl on le place généralement au fond des caisses. Cela aussi permet un meilleur brassage du mélange $\text{Cr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ par le chlorure d'hydrogène qui se produit à la décomposition de NH_4Cl ; mais le fait de mélanger les trois constituants nous permet d'obtenir des résultats satisfaisants.

III.2.5. Les caisses de chromisation

La nature du matériau des caisses est très importante fabriquée en acier ordinaire; elles s'usent après 2 ou 3 opérations suite à l'oxydation à haute température, donc il est préférable d'utiliser des caisses en acier réfractaire, en acier inoxydable.

III.2.6. Étanchéité des caisses

Les caisses de cimentation doivent être étanches dans le cas contraire l'atmosphère du four pénétrant dans la caisse peuvent provoquer des réactions parasites qui peuvent entraver avec le processus de chromisation; il est recommandé donc pour assurer l'étanchéité de pulvériser sur le ciment contenant l'échantillon à traiter un mélange composé de 27% Na_2 , 1% CaO , 72% SiO_2 .

III.3. Structure et propriété des couches formées par chromisation

L'examen des diagrammes d'équilibre s'avère d'une aide importante pour la compréhension des structures obtenues.

III.3.1. Structure des alliages à bas de fer

a- Diagramme d'équilibre Fe -Cr (fig.4)

Dans le diagramme d'équilibre on peut remarquer qu'aux températures du traitement de chromisation (950°C-1200°C) que le fer est austénitique. Le chrome montre un bas niveau de la diffusion dans un cubique centré, par contre le coeur de l'acier, à la température de chromisation est austénitique, mais ferritique au refroidissement. La composition de la phase sigma (Fe,cr) à 50% est largement négligeable pour la structure pratique du revêtement de chromisation.

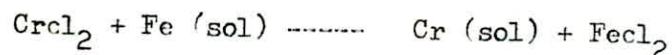
b- Structure pour le Fer pur

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

- Réaction de réduction



- Réaction d'échange



Cette deuxième réaction entraîne un transfert inverse du Fer de l'échantillon vers le ciment, cela est dû à la proximité du Fer et du chrome dans l'hierarchie des métaux vers 900°C, la réaction d'échange devient prépondérante entraînant une pollution en fer du ciment. L'existence d'une phase austénitique à la température du traitement au dessous de 13% de chrome, provoque une rupture dans le profil de concentration (fig.5), le coefficient de diffusion du chrome étant supérieur dans la phase que dans la phase . La couche est facilement observable après attaque par le Nital.

C) - Aciers à haut taux de carbone :

La cromisation des aciers carboniés (C 0,30 p.cent se fait dans les mêmes conditions que celle du fer pur, un acier ayant une teneur en carbone supérieure à 0,30 p.cent développe une couche de carbone d'épaisseur totale de 12 à 15 mm. Cette couche s'édifie en deux zones (fig. 6).

- Zone externe :

Carbone $C_{r23} C_6$ de dureté moyenne 1600 Hv. Cette zone croit au niveau de son interface externe au carbone difisant à partir du substrat et au chrome déposé par la réaction de réduction des vapeurs $C_r Cl_2$.

- Zone interne :

Carbone $C_{r7} C_3$ de dureté 2100 Hv. Cette zone évolue par la transformation du carbure $C_{r23} C_6$ sous l'effet du flue du carbone.

D) - Aciers à bas taux de carbone (aciers doux) :

La chromisation des aciers doux (0,1 p.cent à 0,2 p.cent de C) s'effectue en quatre étapes, dont la première équivaut celle de la chromisation des aciers carburés et la dernière celle de la chromisation du fer pur :

1ère étape : $C_{r23} C_6 / C_7 C_3 / Fe$

2ème étape : $C_{r23} C_6 / Fe$

3ème étape : $C_{r23} C_6 / (C_r, Fe) / Fe$

4ème étape : $(C_r, Fe) / Fe$.

La première étape est caractérisée par l'édification de la couche de carbone $C_{r23} C_6 / C_7 C_3$, qui entraîne une décarbonisation du substrat.

Puis la zone $C_{r7} C_3$ se réduit au profit de la zone $C_{r23} C_6$ jusqu'à disparaître totalement. Alors à ce moment là commence le développement d'une zone feritique riche en chrome, entre la zone $C_{r23} C_3$ disparaît, laissant place à une couche en phase feritique .

E) - Aciers alliées :

Dans ce cas on étudie les aciers inoxydables. La chromisation inoxydables Ferritique et martensitiques conduit à obtenir respectivement d'une couche (Cr, Fe) et d'une double couche de carbone C_{r23} C_6/C_7 C_3 .

La chromisation des aciers INOX austénitique se révèle plus délicate à interpréter, vu la présence du Nickel et de la possibilité de la phase 6 (fig. 7).

Pour certaines conditions opérations la couche s'organise en une zone externe de 25 m en phase 6 avec quelques inclusions de ciment, et une zone interne d'épaisseur de 25 m en phase (Fe- Cr) avec teneur de 35 à 40 p.cent de chrome.

Entre ces deux zones distingue un composé difficilement identifiable qui s'aligne en chapelet.(fig. 8).

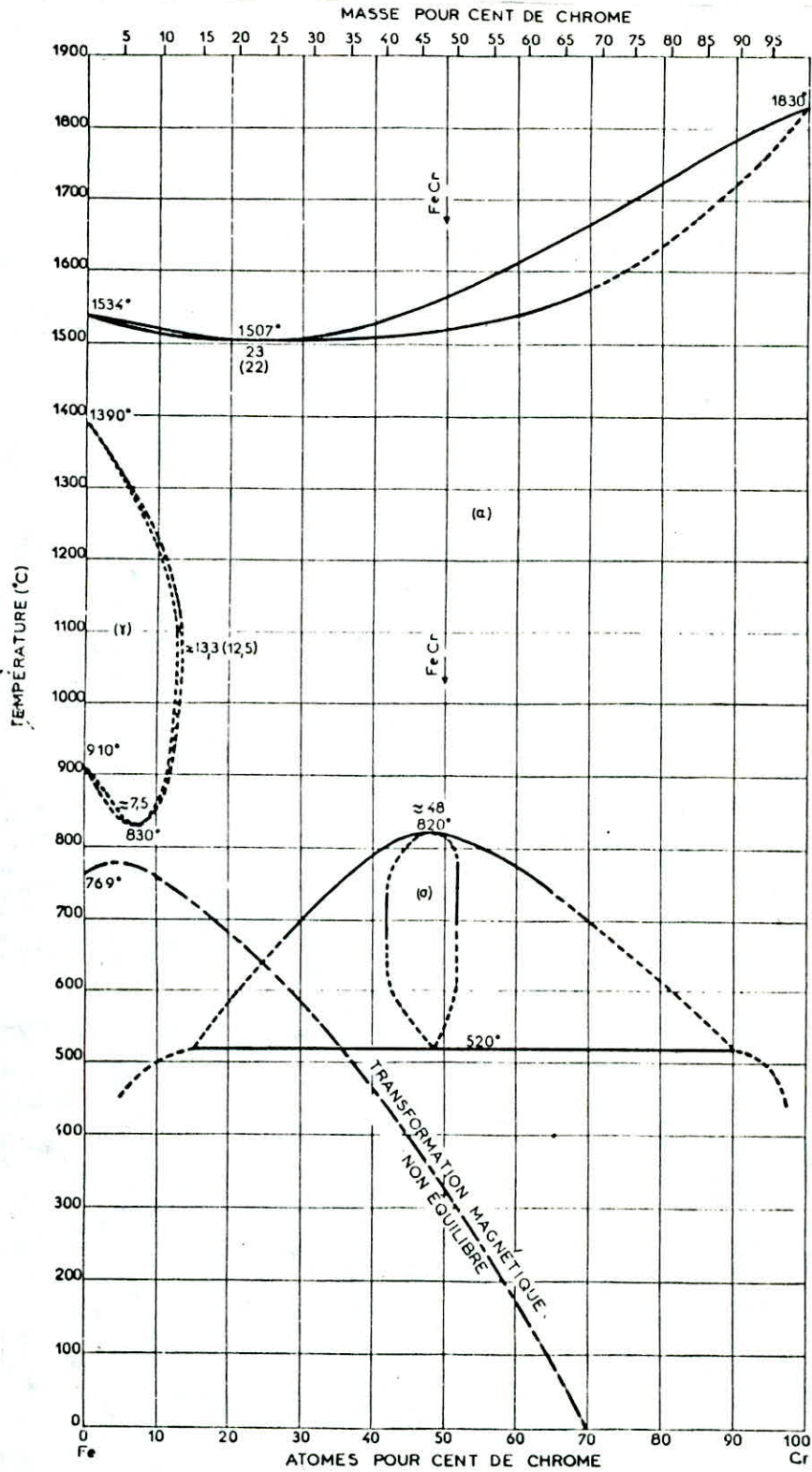


Fig 4 - Diagramme d'équilibre (Fe - Cr)

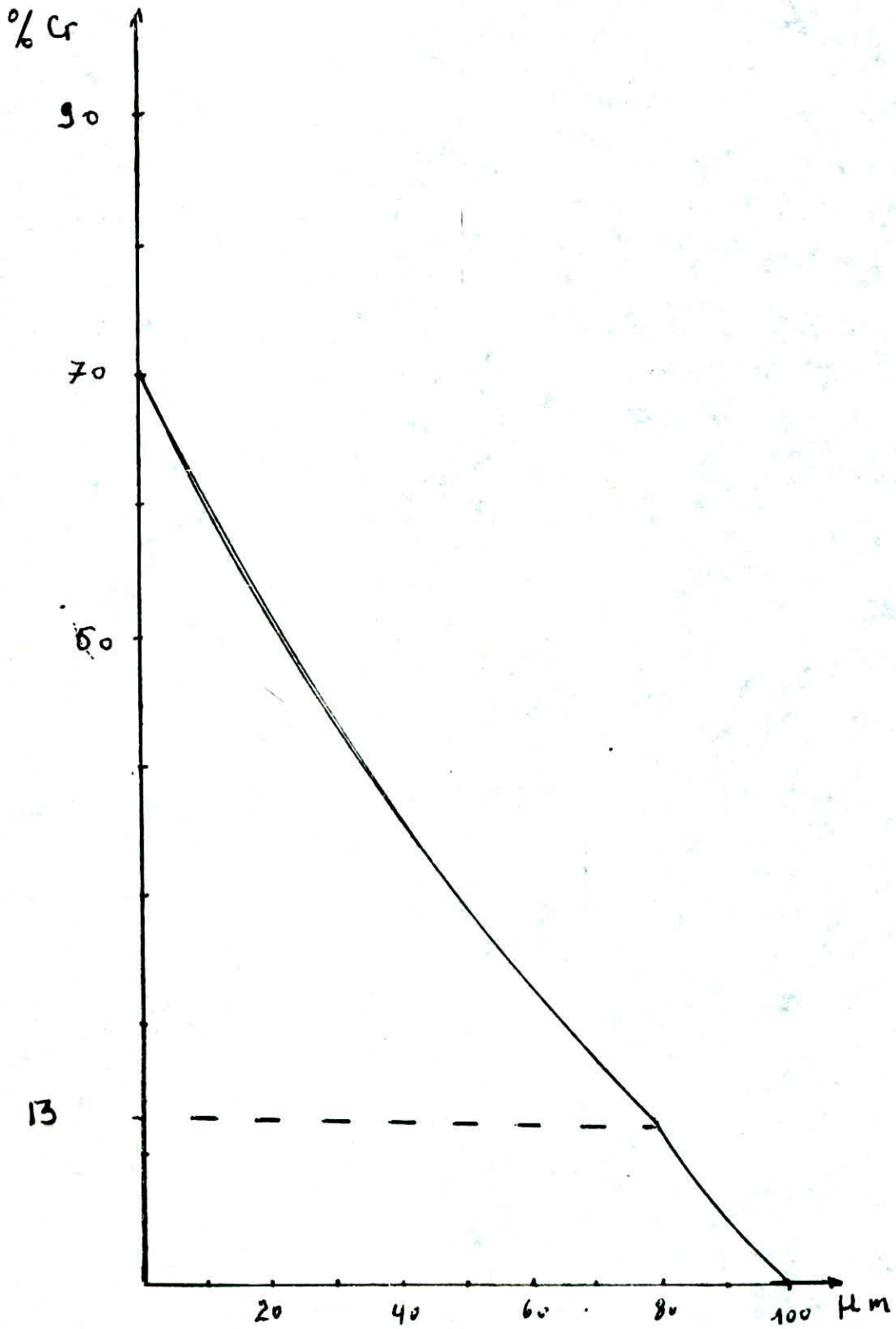


Fig 5 profil de concentration d'une couche chromisée sur fer pur

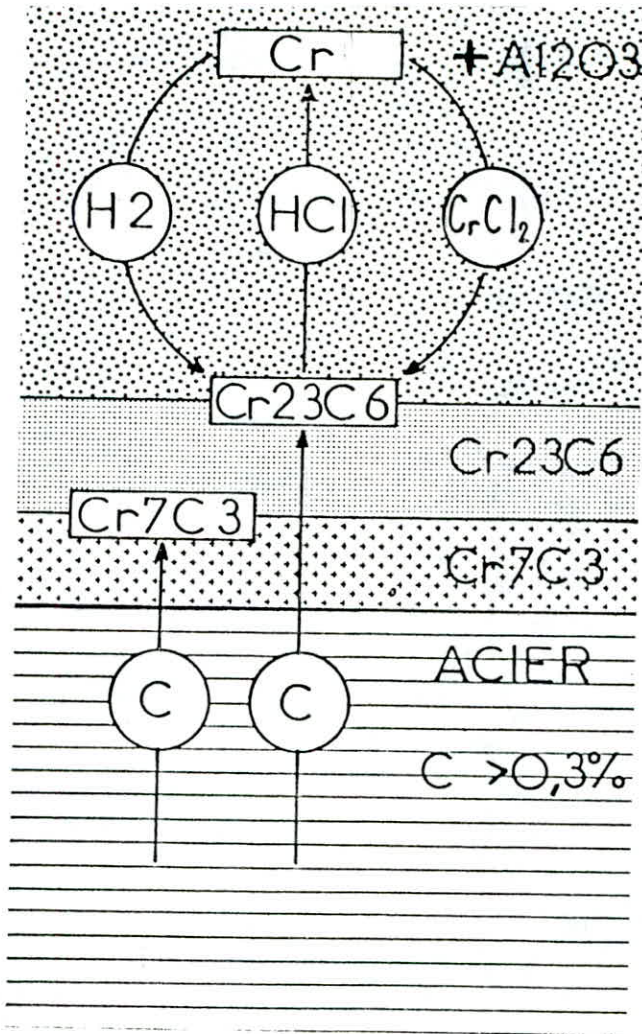


Fig. 6 Mécanisme de la chromisation dure

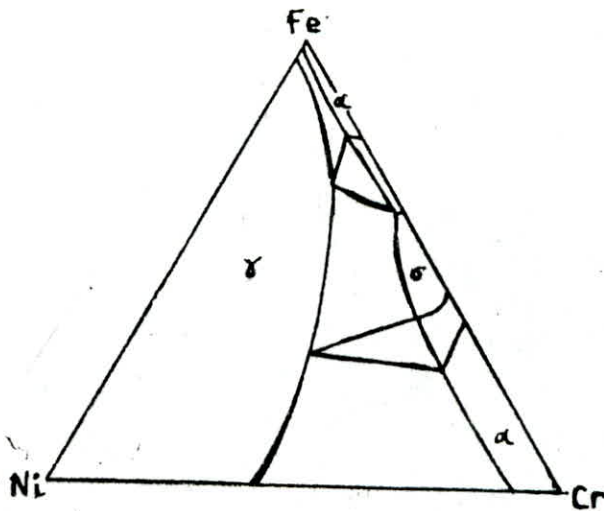


Fig. 7 — Coupe isotherme à 800° C du diagramme ternaire massique Ni/Fe/Cr

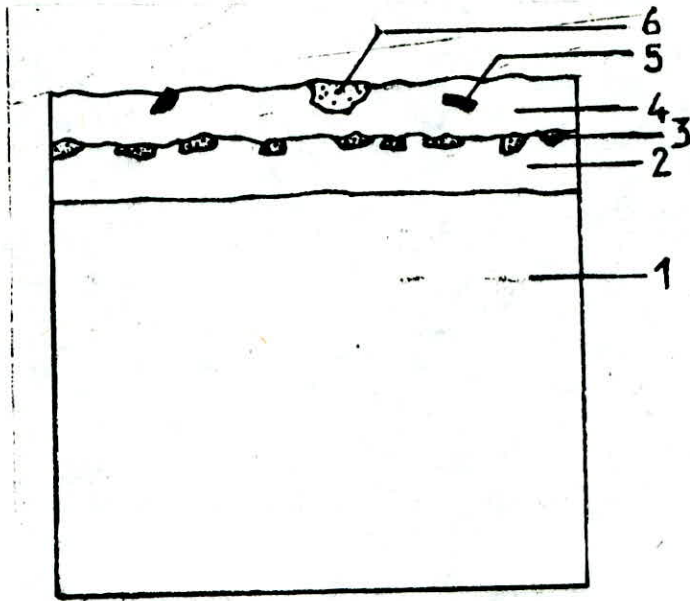


Fig 8 Structure d'une couche chromisée
d'un acier INOXYDABLE austénitique

- 1 - substrat austénitique.
- 2 - couche interne Ferritique (Riche en chrome)
- 3 - Ilot de carbures ?
- 4 - couche externe en phase σ
- 5 - Inclusion d'Alumine en provenance du ciment
- 6 - Inclusion en Chrome en provenance du ciment

III.2.) - DURETE :

Dans le cas de la chromisation la dureté est une qualité recherchée par ce traitement.

Une grande augmentation de la dureté est observée, elle varie entre 1500 Hv ($C_{r23} C_6$) et 2100 Hv ($C_{r7} C_3$) et solution solide (500 Hv).

III.3.) - USURE-FROTTEMENT :

Toutes les pièces travaillent grâce aux actions de contact, qui diminue la durée de vie d'une pièce. Alors l'industrie se penche depuis quelques années à la réalisation de revêtement durs tels que les carbures, les nitrures bromures, soliciures.

La chromisation permet d'avoir des revêtements durs (carbures de chrome $C_{r23} C_6$, $C_{r7} C_3$), qui refèrent à la pièce traitée une bonne tenue à l'usure.

III.4.) - CORROSION A BASSES TEMPERATURES :

La chromisation est largement utilisée pour lutter contre la corrosion à basses températures, elle est très efficace contre la corrosion séché par l'air où les gaz de combustion.

III.5.) - OXYDATION A HAUTES TEMPERATURES :

La résistance à l'oxydation d'un matériau, est due à la formation d'une pellicule d'oxyde protectrice constituant un obstacle entre la matériau et l'atmosphère oxydante. De façon générale, la formation de couche de $C_r O_3$ est recherchée, mais aussi il faut que cette couche soit adhérente, non poreuse et présente une faible concentration en défauts.

III.6.) - REVÊTEMENT MIXTE DE CHROMISATION :

III.6.1.) - Chromisation :

L'élément diffusant est le chrome et l'Aluminium ($C_r + Al.$)

Le ciment est constitué de la nature de la couche Aluminures ; poudre de chrome magnésio-thermique (40 à 60 p.cent) aluminium en poudre (3 à 8 p.cent) alumine en poudre (40 à 45 p.cent) , chlorure d'ammonium (0,3 à 0,5 p.cent) sous atmosphère d'Hydrogène.

T° de traitement 900 - 1100°C le temps de traitement de 5 à 20 h.
Epaisseur de la couche 20 à 100 m, on obtient de bonnes propriétés de résistance à l'oxydation et haute température.

III.6.2.) - Borochromitanisation et brochromivanidisation :

Les éléments diffusants respectifs sont : B + Cr + Ti et B + Cr + V, ce traitement s'effectue généralement en deux parties :

- Première Partie : Boruration en caisse à 900 °C ;, épaisseur obtenue 50 m.
- Deuxième Partie : Diffusion du Cr + Ti ou, Cr + V à la T° 100° C pendant 3 à 5 h, l'épaisseur réalisable 10 m. On obtient une très grande dureté qui atteint 5000 Hv 0,015.
On obtient une très bonne résistance à la corrosion et à l'usure.

- CHAPITRE IV : UTILISATION DE LA CHROMISATION DANS L'INDUSTRIE :

Les principaux domaines d'application du procédé de chromisation par C V D peuvent se classer en deux catégories :

- *) - Formation de couche sur le substrat,
- *) - Formation d'un produit solide, indépendamment du substrat, l'obtention d'une couche minces permet :
 - une bonne protection contre l'usure,
 - une bonne protection contre l'oxydation de la corrosion,
 - réalisation de composants pour l'électronique, l'optique,...

A) - Matériau auxquels la chromisation est appliqué :

La chromisation offre une très grande variété de revêtement. Toutefois, seule la chromisation des aciers carburés, aciers doux, et des superalliages à base de Nickel connaît un développement industriel très significatif.

B) - Géométrie et dimension des pièces :

Les dimensions des pièces sont souvent des contraintes pour la cementation en caisse, les dimensions de cette dernière limitent les dimensions maximales des pièces. Il est quelque fois possible de remédier à cela en segmentant la pièce.

L'accessibilité des surfaces constitue aussi une deuxième ou encore des pièces creuses dont on veut protéger la cavité interne.

D) - Avantage et inconvénients de la chromisation par C V D :

Avantages

grande pureté des matériaux déposés

de matériaux sous forme poly- et cristalline, production de trichites et composés amorphes.

Possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer.

Possibilités de contrôler facilement la stoechiométrie des dépôts, la composition et par conséquent leurs propriétés.

Compensation du dépôt à l'aide de quantités contrôlées d'impuretés est facile.

Possibilités de déposer des couches épitaxiales.

Possibilités de dépôts de substances avec modification continue ou discontinue de la composition dans le sens de la croissance (structure duplex, matériaux composites).

Possibilités de dépôts de matériaux réactifs à des températures pas trop élevées.

Possibilités de déposer des substances impossibles à obtenir par d'autres méthodes.

Possibilités d'obtenir des dépôts sur des pièces de forme complexe (intérieur d'un cylindre par exemple).

Possibilités d'attaquer chimiquement "in situ" le substrat, avant dépôt.

bonne adhérence entre couche et support.

Épaisseurs de dépôt généralement supérieures à celles des dépôts physiques.

Possibilités de travailler à l'air libre ou sous pression atmosphérique.

Inconvénients

- Les connaissances thermodynamiques sont parfois insuffisantes et la cinétique des réactions complexe.
- Des températures élevées sont souvent nécessaires, d'où :
 - possibilités de modification de la structure du support.
 - possibilités de déformation des pièces.
 - nécessité de trempe ultérieure.
 - tous les substrats ne conviennent pas.
- Les gaz utilisés en C.V.D. et les produits de réaction sont souvent toxiques, explosifs ou corrosifs.
- Possibilités d'attaque du substrat ou du revêtement par les gaz corrosifs.
- Dans certains cas, les temps de réaction sont longs.
- L'uniformité des dépôts est parfois difficile à contrôler.
- Les sous-produits de la réaction peuvent donner des dépôts dans des zones de l'appareillage, où leur enlèvement est difficile.

- P A R T I E E X P E R I M E N T A L E -

- CHAPITRE V : BEROULEMENT DES EXPERIENCES :

Notre Etude nous a mené à utiliser la chromisation en caisse, car c'était le seul moyen possible et simple à utiliser; le choix du matériau s'est fixé sur un acier ordinaire de mesure X C 35.

V.1.) - Les caisses (5) (6)

On a opté pour des caisses en acier inoxydables d'épaisseur 2,5 mm, mais le problème d'oxydation des caisses n'était pas réglé, car on obtient à chaque fois une couche de calamine entre 900 et 110° C sur les surfaces des caisses.

Les caisses étaient cubique d'arête 50 mm, assemblées par soudage à l'arc inoxydable.

V.II.) - Préparation du ciment :

D'après l'étude bibliographique nous avons choisi un ciment (PHLOX) réfractaire contenant (95 % $Al_2 O_3$ + 5 % Silice). On disposait d'un Ferro-chrome (75 % C_r) à gros grains qu'il fallait broyer, le chlorure d'ammonium en grain de dimensions inférieures à 1 mm.

Après broyage dans un broyeur à boulets, on a retenues les poudres de dimensions suivantes :

- Ferrochrome (0,18 ; 0,45 mm)
- Alumine (0,1 ; 0,2 mm)

Pour la composition du ciment, elle était imposée à 100 P.cent (Ferrochrome).

- 80 P.cent (Ferrochrome)
- 18 " (Alumine)
- 02 " (Chlorure d'ammonium)

V.3.) - Homogénéisation du ciment :

Pour éviter la concentration d'un des constituants dans une zone de la caisse, et pour éviter surtout le frittage, on a procédé à mélanger le ciment de telle manière à le rendre homogène même le NH_4Cl par le mélange au premier mélange parce que ça donnait pratiquement le même résultat que si on le mettait au fond de la caisse.

V.4.) - Préparation des échantillons :

Les échantillons cylindriques de dimension 17 mm de hauteur et 9 mm de diamètre, se préparent sur tour. Avant le traitement, les échantillons étaient polis sur différents papiers abrasifs, puis nettoyés dans une solution de soude pour éliminer les saletés accrochées à la surface des pièces après ce nettoyage les échantillons étaient prêts à traiter.

V.5.) - Mise en place des échantillons dans les caisses de cémentation :

On remplit la caisse de ciment à moitié, puis on pose les deux échantillons l'un vertical, et l'autre horizontale éloignés l'un de l'autre, et des parois de 10 mm pour éviter des irrégularités de couche, puis on continue le remplissage de la caisse par le ciment préparé, puis les caisses étaient fermées par des couvercles conçus spécialement, et du même matériau que les caisses, puis couvertes à la moitié supérieure par un mélange d'argile, pour permettre une bonne étanchéité.

V.6.) - Four utilisé :

Caractéristique technique du four :

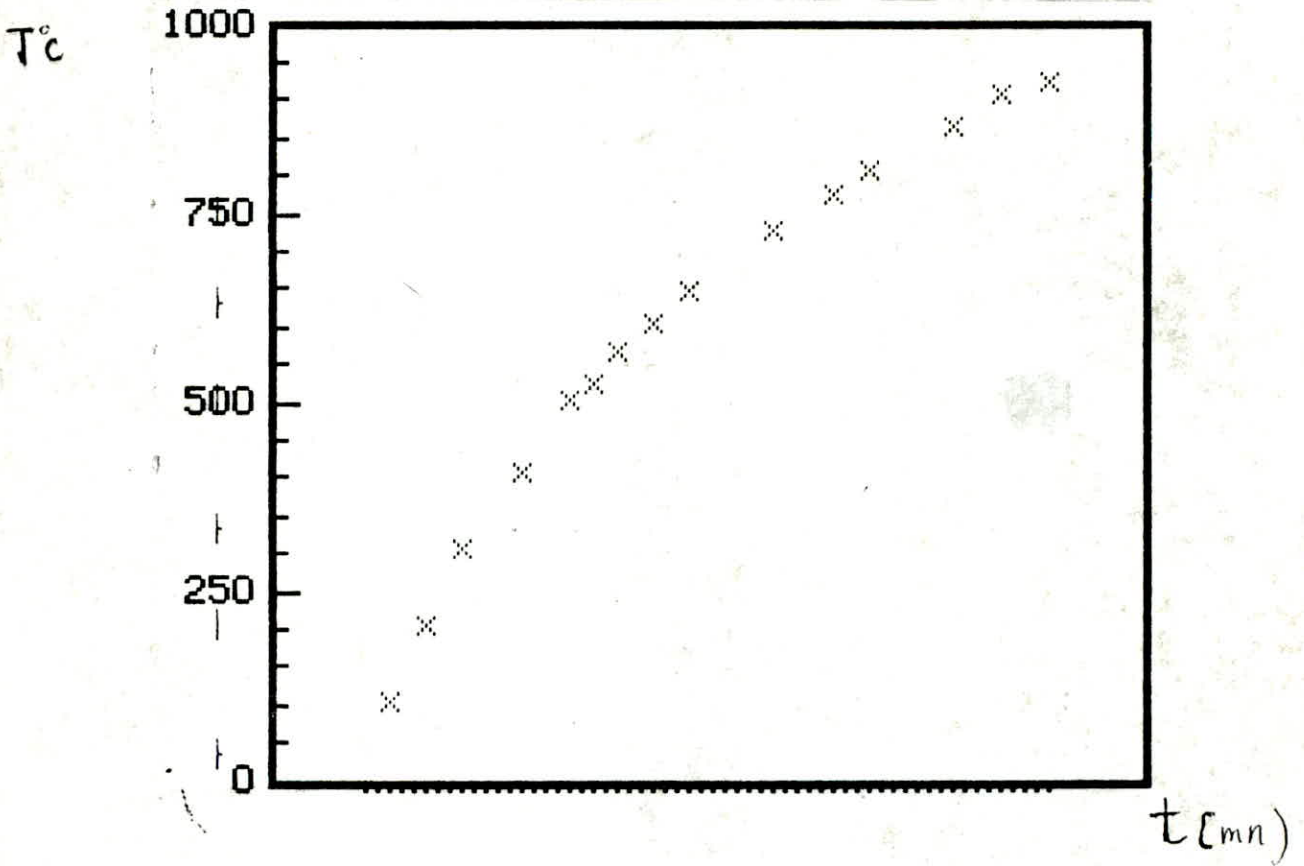
T° max = 1100° C,

Tension = 220 V

Puissance = 5000 watts

Type : Dermo (Suisse)

Solo Biel. Bienne



Curve de chauffage du four

- CHAPITRE VI) : CALCUL THERMODYNAMIQUE (10) (4) :

Dans cette partie le travail consiste à faire un calcul sur ordinateur ; (Ø 24 , OLINETTI) avec un logiciel nommé SOLGASM.

VI.1.) - Matrice stochéométrique :

Cette matrice a pour colonne les espèces qui constituent le ciment et ils sont au nombre de 7 : Al ; Cl ; O ; N ; G ; H ; Fe et pour lignes les composés éventuels dans la réaction et qui sont au nombre de 50 dont 34 à l'état gazeux :

(AL Cl), (1L ClO), (AL Cl₂), (1L Cl₃), (AL₂Cl₆), (Cl) , (Cl, Cr) , (ClH), (ClOH), (Cl₂ Cr), (Cl₂ Cr O₂), (Cl₃ Cr), (Cl₄ Cr), (Cl₄ Cr₂) , (H) , (HN), (H₂N), (H₃ N), (N₂ O₄) , (O), (N₂), (O₂), (Cl₂), (H₂), (H₂O), (CrO), (AlO), (AlO₂), Al₂ O₂), (NO₂) , (NO₃), (FeCl), (Fe Cl₂), (Fe Cl₃), et 16 condensés purs :

< AL ClO > , < AL Cl₃ > , < AL₂ O₃ > , < Cl₂ Cr > , < Cr O₂ >
< Cr O₃ > , < Cr₂ O₃ > , < Al > , < Cr > , < Fe > ,
< Fe Cl > , < Fe Cl₂ > , < Fe Cl₃ > , < NH₄ Cl > ,
< NH₄ Cl O₄ >

Dans les fichiers à constituer, on classe tout d'abord les espèces dans l'ordre qui suit : AL, Cl, O, N, Cr, H, Fe.

On fait rentrer le nom du composé puis le numéro de son identification qui correspond à la ligne de la matrice ex : composé ; NH₄ Cl O₄.

Numéro d'identification : 0 1 4 1 0 4 0

D'une manière : Al₀ Cl₁ O₄ N₁ Cr₀ H₄ Fe alors on établit la matrice stochiométrique.

chromizing

7 1 34 16

gas	Al	Cl	O	N	Cr	H	Fe
'AlCl	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'AlClO	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'AlCl2	1.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'AlCl3	1.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'Al2Cl6	2.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'Cl	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'ClCr	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'ClH	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
'ClOH	0.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0
'Cl2Cr	0.0	2.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'Cl2CrO2	0.0	2.0	2.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'Cl3Cr	0.0	3.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'Cl4Cr	0.0	4.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'Cl4Cr2	0.0	4.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
'H	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
'HN	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0
'H2N	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	2.0	0.0
'H3N	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	3.0	0.0
'N2O4	0.0	0.0	4.0	2.0	0.0	0.0	0.0
'O	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'O2	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'Cl2	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'N2	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'H2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0
'H2O	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	2.0	0.0
'CrO	0.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'AlO	1.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'AlO2	1.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'Al2O2	2.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'NO2	0.0	0.0	2.0	1.0	0.0	0.0	0.0
'NO3	0.0	0.0	3.0	1.0	0.0	0.0	0.0
'FeCl	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'FeCl2	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'FeCl3	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'AlClO	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'AlCl3	1.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'Al2O3	2.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'Cl2Cr	0.0	2.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'Cl3Cr	0.0	3.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'CrO2	0.0	0.0	2.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'CrO3	0.0	0.0	3.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'Cr2O3	0.0	0.0	3.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'Al	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'Cr	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'FeCl	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'FeCl2	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'FeCl3	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'NH4Cl	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0	4.0	0.0
'NH4ClO4	0.0	1.0	4.0	1.0	0.0	4.0	0.0

G A Z

conclm. des

Matrice stocheométrique

VI.2.) - Données thermodynamiques (11) :

Après avoir conçu la matrice on fait rentrer les données thermodynamiques qui sont données dans des tables, qui donnent les coefficients de l'équation de l'enthalpie de formation du composé en KJ

$$AG^{\circ}_f = \frac{-A}{T} + B + CT + DT^2 + ET^3 + FT \ln T$$

Les coefficients sont utilisés dans l'ordre : A, B, C, D, E, F .

Ex : Al Cl à 1173 °K

$$A = 4,70260.10^{+1}$$

$$B = -5,65682.10^{+1}$$

$$C = -1,67816.10^{-1}$$

$$D = -3,40368.10^{-8}$$

$$E = -1,92359.10^{-11}$$

$$F = 1,30319.10^{-2}$$

Ainsi on fait rentrer toutes les données pour les 50 espèces existantes, et puis on fait rentrer les fractions molaires du ciment.

$$i \text{ N } Al_2 O_3 = 0,617647 \quad \text{moles}$$

$$\text{N Cr} = 4,038461 \quad \text{moles}$$

$$\text{N Fe} = 1,25 \quad \text{moles}$$

$$N_{NH_4} \text{ Cl} = 0,13035 \quad \text{moles}$$

	6	1	2	4	5	8		
47026.0000	-56568.2000	-167.816000	-.340368000E-04	-.192359000E-07				
13.0319000								
446520.000	-358169.000	-25.0503000	0.128765000E-02	-.951314000E-07				
4.36726000								
99135.5000	-294739.000	-102.443000	0.234388000E-03	0.139467000E-06				
10.9738000								
465181.000	-595163.000	47.6088000	0.232088000E-02	-.277914000E-06				
2.26235000								
936617.000	-1.32200000	349.702000	0.451459000E-02	-.548276000E-06				
-11.7494000								
-230752.000	120954.000	-22.8046000	0.131396000E-02	-.120052000E-06				
-4.89024000								
262960.000	99958.8000	-104.456000	0.685649000E-03	0.122241000E-05				
1.55115000								
556386.000	-93772.8000	-23.6330000	-.734261000E-03	0.197136000E-07				
2.42798000								
1535500.00	-82148.2000	65.4557000	0.117691000E-02	-.109578000E-06				
-2.07483000								
-520804.000	-124555.000	-107.094000	-.297682000E-02	0.138596000E-05				
5.70919000								
772324.000	-546816.000	226.306000	0.318591000E-02	0.108571000E-05				
-14.7979000								
472265.000	-301219.000	51.0964000	0.242969000E-02	0.104501000E-05				
-6.56497000								
841822.000	-421869.000	197.920000	0.351738000E-02	0.915473000E-06				
-14.0664000								
117943.000	-352519.000	77.9497000	-.678959000E-03	0.246314000E-05				
-7.51421000								
640018.000	211712.000	32.3571000	0.292084000E-02	-.157309000E-06				
-11.8681000								
871000.000	372743.000	9.46525000	0.164170000E-02	-.142124000E-06				
-3.96524000								
1889110.00	160023.000	27.3993000	-1.42883000	0.127781000E-06				
2.28827000								
20586300.0	-51735.4000	14.9146000	-.931505000E-02	0.768117000E-06				
15.2290000								
393411.000	4939.73000	293.382000	-.169900000E-01	0.223167000E-02				
3.07039000								
-305802.000	249776.000	-33.4150000	0.722667000E-03	-.190937000E-07				
-4.20175000								
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00				
0.000000000								
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00				
0.000000000								
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00				
0.000000000								
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00				
0.000000000								
939320.000	-243782.000	2.85479000	-.639969000E-03	-.197427000E-06				
6.97804000								

Table de données thermodynamiques (K) 1173°K

-689759.000	185542.000	-119.581000	0.108297000E-02	0.125500000E-01
1.49099000				
-700216.000	68918.5000	-216.861000	-.285454000E-02	-.150069000E-01
20.0003000				
520080.000	-198789.000	-15.6337000	0.165112000E-02	-.557101000E-01
2.17083000				
420087.000	-410407.000	-95.0031000	0.118922000E-02	-.134916000E+00
13.9948000				
893023.000	27062.6000	91.2607000	0.110227000E-03	0.796500000E-01
-3.42912000				
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000				
1261.96000	19539.9000	-6.84569000	-.348540000E-02	0.000000000E+00
9.21507000				
83.7320000	-2894.01000	-67.4854000	-.356483000E-02	0.000000000E+00
9.15287000				
1022.72000	-9427.99000	-62.0126000	-.347535000E-02	0.000000000E+00
8.89736000				
-643264.000	-794512.000	57.0915000	-.289225000E-01	0.423889000E-01
22.3873000				
-174636.000	-694088.000	462.556000	0.233235000E-02	-.278267000E-01
-40.1760000				
1331990.00	-1703590.00	362.063000	-.543830000E-02	0.258190000E-01
-2.32009000				
304434.000	-388512000.	385.151000	0.199431000E-02	0.109927000E-01
-38.8864000				
246222.000	-559662.000	268.562000	-.178344000E-01	0.100651000E-01
-3.44831000				
464073.000	-582259.000	130.803000	-.431027000E-02	0.127122000E-01
7.54505000				
-367856.000	-581210.000	539.056000	0.222680000E-02	0.126444000E-01
-44.2587000				
830820.000	-1145400.00	437.798000	-.195183000E-02	0.254985000E-01
-23.9813000				
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000				
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000				
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000				
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000				
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000				
-8169.85000	-13275.8000	-6.74330000	-42.3846000	0.000000000E+00
6.74330000				
0.000000000	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000				
2084180.00	-308622.000	122.393000	-.510991000E-01	0.121727000E-01
41.0386000				
1250590.00	-229451.000	-626.894000	-.224131000	0.206701000E-04

Suite des données thermodynamique 1173°K

6	1	25	4	5	8		
-24237.9000			-55886.1000		-175.709000	-.876430000E-03	0.919399000E-01
14.1921000							
375256.000			-357487.000		-329.442000	0.445260000E-03	0.160444000E-01
5527440.00							
285763.000			-295556.000		-97.7769000	0.410959000E-03	-.733323000E-01
10.3654000							
251389.000			-593117.000		23.9268000	-.206299000E-03	0.556131000E-01
5.74290000							
509034.000			-1317910.00		302.339000	-.539764000E-03	0.118779000E-01
-4.78829000							
-302016.000			121637.000		-30.6986000	0.471572000E-03	-.887639000E-01
-3.73006000							
191696.000			100641.000		-112.350000	-.156744000E-03	0.133359000E-01
2.71134000							
485122.000			-93090.6000		-31.5270000	-.157665000E-02	0.130889000E-01
3.58816000							
1464240.00			-81466.0000		57.5617000	0.334517000E-03	0.159759000E-01
-.914644000							
-663331.000			-123191.000		-122.882000	-.466161000E-02	0.160831000E-01
8.02956000							
629797.000			-545452.000		210.518000	0.150112000E-02	0.130806000E-01
-12.4775000							
258473.000			-299173.000		27.3875000	-.974834000E-04	0.137853000E-01
-3.08442000							
556767.000			-419141.000		166.344000	0.147808000E-03	0.136018000E-01
-9.42571000							
-273261.000			-349790.000		46.3738000	-4.04853000	0.290785000E-01
-2.87349000							
640018.000			211712.000		32.3571000	0.292084000E-02	-.157309000E-01
-11.8618000							
871000.000			372743.000		9.46525000	0.164170000E-02	-.142124000E-01
-3.96524000							
1889110.00			160023.000		27.3993000	-.142883000E-02	0.127781000E-01
2.28827000							
2058630.00			-51735.4000		14.9146000	-.931505000E-02	0.768117000E-01
15.2290000							
4692900.00			-24023.1000		556.756000	0.485340000E-02	-.202284000E-01
-34.2961000							
-305802.000			249776.000		-33.4150000	0.722667000E-03	-.190937000E-01
-4.20175000							
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000							
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000							
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000							
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000							
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000							
939320.000			-243782.000		2.85479000	-.639969000	-.197427000E-01
6.97804000							

Table des données thermodynamiques (K)

689759.000	185542.000	-119.581000	0.108297000E-02	0.125500000E
1.49099000				
-700216.000	68918.5000	-216.861000	-.285454000E-02	-.150069000E
20.0003000				
520080.000	-198789.000	15.6337000	0.165112000E-02	-.557101000E
2.17083000				
420087.000	-410407.000	-95.0031000	0.118922000E-02	-.134916000E
13.9948000				
893023.000	27062.6000	91.2607000	0.110227000E-03	0.796500000E
-3.42912000				
0.000000000E+00	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E
0.000000000E+00				
30992.8000	13890.6000	-633971000.	-.268421000E-03	0.000000000E
0.633971000E-01				
14318.1000	-85433.0000	-2.40382000	0.188995000E-03	0.000000000E
0.956937000E-03				
15257.1000	-15077.2000	3.06889000	0.278468000E-03	0.000000000E
-.254306000				
-714528.000	-793830.000	49.1975000	-.297649000E-01	0.435006000E
23.5475000				
-388428.000	-692041.000	438.874000	-.194828000E-03	0.552601000E
-36.6954000				
1331990.00	-1703590.00	362.063000	-.543830000E-02	0.258190000E
-2.32009000				
161906.000	-387148.000	369.363000	0.309529000E+11	0.132162000E
-36.5660000				
32430.2000	-192549.000	-644.737000	0.244586000E-03	0.134004000E
79.5282000				
464073.000	-582259.000	130.803000	-.431027000E-02	0.127122000E
7.54505000				
-367856.000	-581210.000	539.056000	0.222680000E-02	0.126444000E
-44.2587000				
830820.000	-1145400.00	437.798000	-.195183000E-02	0.254985000E
-23.9813000				
0.000000000E+00	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+
0.000000000E+00				
0.000000000E+00	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+
0.000000000E+00				
0.000000000E+00	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+
0.000000000E+00				
0.000000000E+00	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+
0.000000000E+00				
0.000000000E+00	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+
0.000000000E+00				
6064.59000	-18925.1000	26.9665000	0.272488000E-03	0.000000000E+
-2.40861000				
0.000000000E+00	0.000000000	0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+
0.000000000E+00				
2012910.00	-307940.000	114.499000	-.519414000E-01	0.132845000E-0
42.1988000				
1179330.00	-228769.000	-634.788000	-.224973000	0.207812000E-0
209.608000				

Suite table des données thermodynamiques 1273°K

6	1	23	4	5	8		
24237.9000			-55886.1000		-175.709000	-.876430000E-03	0.919399000E-
14.1921000							
375256.000			-357487.000		-32.9442000	0.445260000E-03	0.160444000E-
5.52744000							
285763.000			-295556.000		-97.7769000	0.410959000E-03	-.733323000E-
10.3654000							
251389.000			-593117.000		23.9268000	-.206299000E-03	0.556131000E-
5.74290000							
509034.000			-1317910.00		302.339000	-.539764000E-03	0.118779000E-
-4.78829000							
-302016.000			121637.000		-30.6986000	0.471572000E-03	-.887639000E-
-3.73006000							
1830110.00			88070.3000		11.3065000	0.107532000E-01	0.923091000E-
-15.0069000							
485122.000			-930.906000		-31.5270000	-.157665000E-02	0.130889000E-
3.58816000							
1464240.00			-814.660000		57.5617000	0.334517000E-03	0.159759000E-
-.914644000							
975081.000			-135762.000		0.774539000	0.624833000E-02	0.367034000E-
-9.68864000							
2268210.00			-558022.000		334.174000	0.124111000E-01	0.667792000E-
-301.957000							
1896890.00			<u>-311743.000</u>		151.044000	0.108125000E-01	0.137254000E-
-20.8026000							
2195180.00			-431711.000		290.001000	0.110577000E-01	0.118896000E-
-27.1439000							
3003560.00			-374931.000		293.687000	0.177713000E-01	0.425285000E-
-38.3099000							
640018.000			211712.000		32.3571000	0.292084000E-02	-.157309000E-
-11.8618000							
871000.000			372743.000		9.46525000	0.164170000E-02	-.142124000E-
-3.96524000							
1889110.00			160023.000		27.3993000	-.142883000E-02	0.127781000E-
2.28827000							
2058630.00			-51735.4000		14.9146000	-.931505000E-02	0.768117000E+14
15.2290000							
4692900.00			-24023.1000		556.756000	0.485340000E-02	-.202284000E-
-34.2961000							
-305802.000			249776.000		-33.4150000	0.722667000E-03	-.190937000E-
-4.20175000							
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
0.000000000			0.000000000		0.000000000	0.000000000E+00	0.000000000E+00
4979990.00			-261546.000		102.700800	0.237984000E-02	-.168105000E-
-5.93028000							

Table des données thermodynamiques (kJ)
1973 v. k

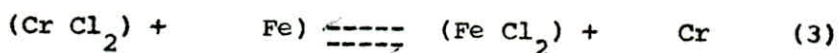
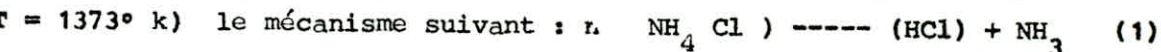
VI.3.) - Résultats :

Pour les températures 1173°K et 1273°K il est affiché sur ordinateur qu'a ces températures on ne peut obtenir un état d'équilibre, car pour une fraction molaire du chrome dépassant 3,76031 moles et celle du Fer dépassant 1,25 moles l'équilibre ne peut être atteint.

Pour la T° 1373° k l'équilibre thermodynamique a lieu pour le système mettant en jeu initialement 80 p.cent (Fe, Cr) , 18 p.cent 11_2O_3 et 2 p.cent N_4Cl .

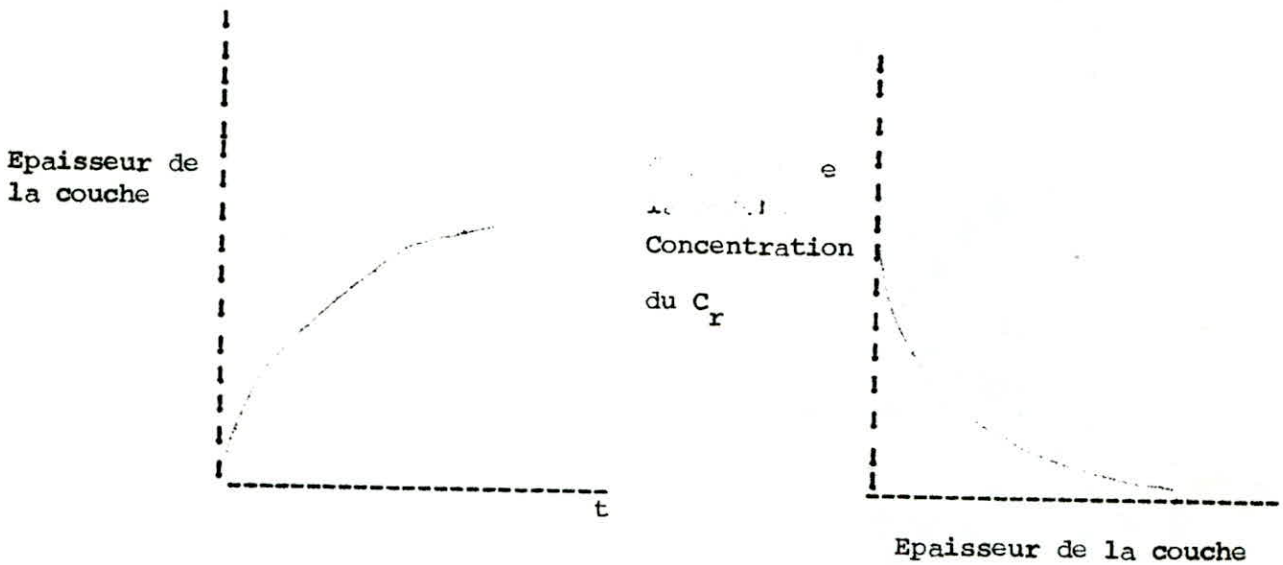
On constate que la quantité alumine présente à l'équilibre est toujours celle initialement introduite, ceci montre que 11_2O_3 ne participe pas au processus de la chromisation. Pour le NH_4Cl la fraction molaire à l'équilibre thermodynamique est nulle cela veut dire qu'au cours de la moitié de température l'agent chimique se sublime puis se dissous.

Et le chlorure d'Hydrogène formé attaque le chrome en grains et forme des chlorures de chrome qui le compos susceptible de transporter le chrome à la surface de l'acier en phase gazeuse à partir des résultats nous pouvons donc envisagé le processus de chromisation dans nos conditions expérimentales (T = 1373° k) le mécanisme suivant :



- CHAPITRE VII : CINETIQUE DE LA CHROMISATION :

Le temps du traitement est imposé par celui par lequel s'édifie la couche de l'élément diffusant, ce phénomène de pénétration en fonction du temps de maintien suit une loi parabolique, donc la vitesse de pénétration diminue quand ce temps augmente.



La composition du mélange en élément diffusant, et l'activité du milieu qui le transport de l'élément diffusant à la surface sont influants pour la formation de la couche pour un temps de maintien, et une température constante.

L'augmentation de la température accélère la diffusion par conséquent la couche formée augmente pour un même temps de maintien.

L'épaisseur de la couche en fonction de maintien et du coefficient de diffusion D est donnée par l'équation suivante :

$$X = A \sqrt{Dt} \quad (1)$$

Par contre, le coefficient de diffusion suit la loi d'ARHENUS :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{R T} \right) \quad (2)$$

La combinaison de l'équation (1) et (2) donne l'équation suivante :

$$\log \frac{x^2}{t} = \log \frac{D_0}{A} - \frac{Q}{R} \frac{1}{T \ln 10}$$

VII. 1 - Etude de la cinétique :

Les épaisseurs des couches des différents échantillons traités ont été mesurés à l'aide d'un microscope optique muni d'un oculaire gradué, ces mesures nous permettent d'établir les tableaux des couches mesurés à chaque températures :

T° = 900° C

t (n)	4	5	6
X (Hm)	5	6	8,5

T°=1000° C

t (n)	4	5	6
X (Hm)	6,8	8,5	10,3

T°=1 100° C

T (Heures)	2	5	6
X (Hm)	7	12,5	14,0

Le graphe (I) tracé en exploitant les tableaux précédents, nous permet de prévoir l'allure des courbes des épaisseurs en fonction du temps de traitement ($x = f(t)$), ces courbes montrent que l'épaisseur de la couche augmente à grande vitesse au début de la diffusion, puis au fur et à mesure que l'épaisseur augmente la vitesse de diffusion de la couche diminue, par contre pour le cas de la courbe de 900° C on observe que la vitesse de pénétration est à accroissement constant.

Les courbes tracées sont compatibles avec la théorie, leurs allures est parabolique comme l'affirme la théorie lorsque la température est constante.

Les courbes permettent de choisir le régime de traitement selon les objectifs visés.

VII.2) - Influence de la température sur l'épaisseur de la couche.

(Graphe I).

En fonction des résultats précédents, et comme la température est nécessaire dans un traitement thermique, on va étudier l'influence de la température sur la formation de la couche chromisée. Alors on pourrait dresser les tableaux suivants :

$t = 4 \text{ h}$

T° C	900	1000	1 100
X (Hm)	5	6,8	X

$t = 5 \text{ h}$

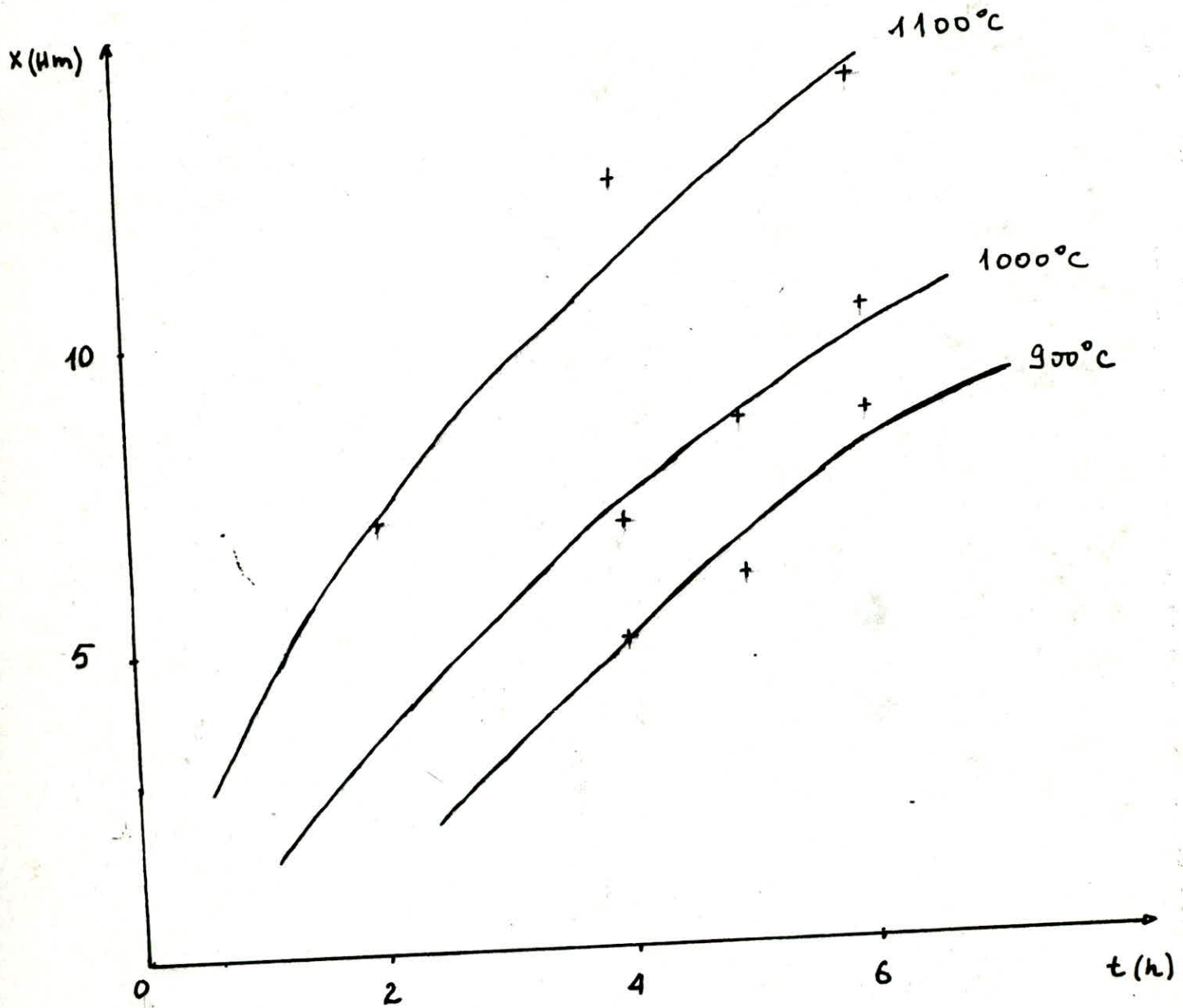
T° C	900	1000	1 100
X (Hm)	6	8,5	12,5

$t = 6 \text{ h}$

T° C	900	1000	1 100
X (Hm)	0,5	10,33	14,0

Cinétique de la chromisation

graphe (I) $X = f(t)$



Les tableaux nous permettent de tracer le graphe (II).
Des épaisseurs des couches en fonction des températures et à temps fixes.

Le graphe montre la température augmente les couches, et ceci est en accord avec la théorie qui dit que la température augmente, la concentration des lacunes ce qui facilitera la diffusion du chrome dans l'acier.

VII 3.) - Calcul à l'énergie d'activation de la chromisation.

(Graphe II).

En résolvant la 2ème équation de fiche avec les conditions aux limites, les conditions expérimentales c'est-à-dire :

$C_0 = 0$ à contraction du chrome à la surface de l'acier.

C = la concentration en chrome à la distance X de la surface.

t = temps de maintien

la solution de l'équation de fiche sera :

$$\frac{C}{C_0} \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2 \sqrt{Dt}} \right) \right) = 0$$

$$\operatorname{erf} \left(\frac{X}{2 \sqrt{Dt}} \right) = 1$$

Les tables de la fonction erreur donne :

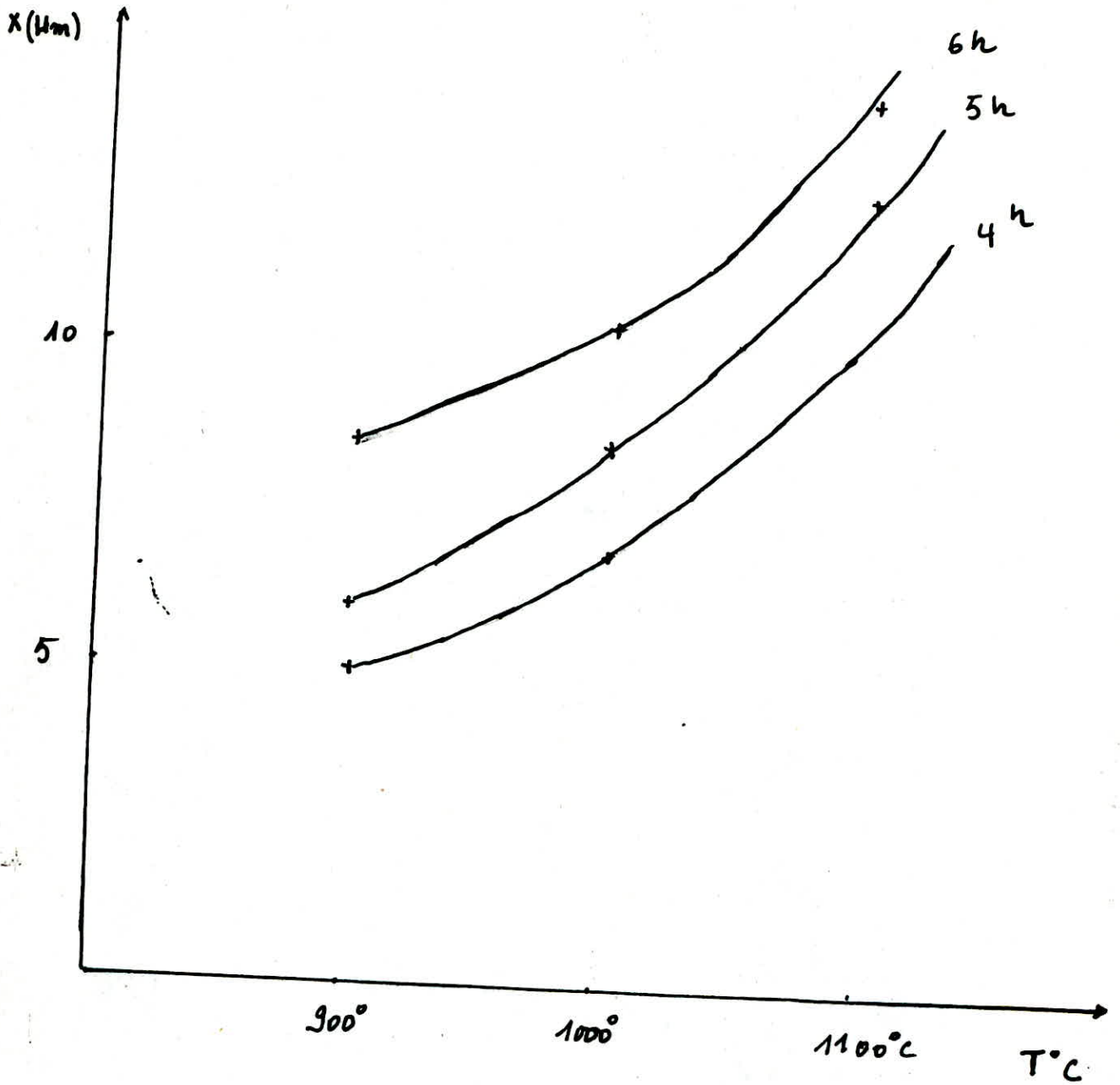
$$\operatorname{erf}(Y) = 1 \quad \text{pour } Y = 3$$

donc on aura

$$\frac{X}{2 \sqrt{Dt}} = 3$$

$$\text{environ } X = 6 \sqrt{Dt} \quad (1)$$

47
graphe (II) $X = f(T^\circ)$



D'autre part la relation d'Arrhenus donne :

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{Q}{r T} \right) \quad (2)$$

La combinaison des équations (1) et (2) donne :

$$\frac{X^2}{36 t} = \exp \left(-\frac{Q}{r T} \right)$$

donc :

$$\log \left(\frac{X^2}{t} \right) = -\frac{Q}{R T} \log e + \log 36 D_0 \quad (3)$$

l'équation et de la forme $\log \frac{X^2}{t} = A + \frac{B}{T}$

on peut donc tracer les courbes $\log \frac{X^2}{t}$ en fonction $\frac{1}{T}$ pour

les temps $t = 4 \text{ h}$, 5 h , et 6 h , d'après les totaux $X = f(t)$

$t = 4 \text{ h} = 14\,400 \text{ s}$

$X \text{ (cm)}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	/
$\log \frac{X^2}{t}$	- 7,45	- 7,32	/
$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4} \text{ (K}^{-1}\text{)}$	8,52	7,85	/

.../...

.../...

$t = 5 \text{ h} = 18\,000 \text{ s}$

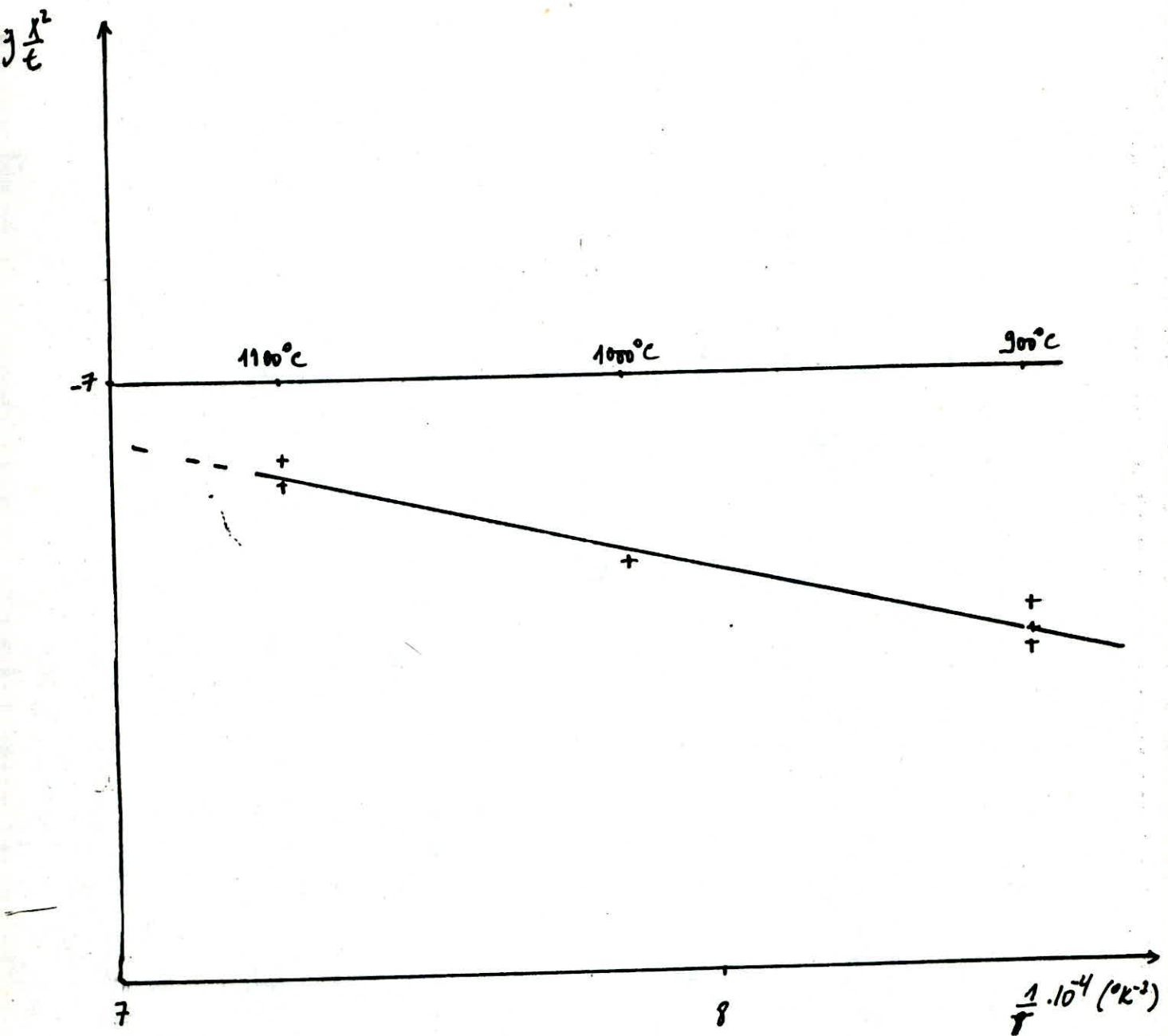
$x \text{ (cm)}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$12,5 \cdot 10^{-4}$
$\log \frac{x^2}{t}$	- 7,47	- 7,32	- 7,15
$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4} \text{ (k}^{-1}\text{)}$	8,52	7,85	7,28

$t = 6 \text{ h} = 21\,600 \text{ s}$

$x \text{ (cm)}$	$8,52 \cdot 10^{-4}$	$10,3 \cdot 10^{-4}$	$14 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4} \text{ (k}^{-1}\text{)}$	8,52	7,85	7,28

(GRAPHE III)

graphe (III) $\log \frac{\lambda^2}{\epsilon} = f\left(\frac{1}{T}\right)$



on trace donc le graphe (III) $\log \frac{x_3}{T} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

le calcul de la pente nous donne :

$$\log = \frac{-7,45 + 7,22}{(8,52 - 7,5) \cdot 10^{-4}} = \frac{-0,23}{1,02}$$

$$\text{tg} = -0,22 \cdot 10^4$$

$$\text{tg} = \frac{-Q}{2,3} = -0,22 \cdot 10^4 = PQ = +0,22 \cdot 10^4 \cdot 2,3 \cdot r$$

$$\underline{R = 1,987 \text{ cal/mol } \cdot \text{k}}$$

$$Q = 0,22 \cdot 2,3 \cdot 1,987 \cdot 10^4 = 10054,22 \text{ cal/mol}$$

$$\underline{\underline{/ Q = 10,05 \text{ kcal/mole/}}}$$

l'ordonné à l'origine de la droite $\log \frac{x_2}{t} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est donné par :

$$A = + \log 36 D_0 = -1,24$$

$$\log D_0 + \log 36 = -1,24$$

$$\log D_0 = 1,76 - 1,55 = -2,79 \quad \underline{\underline{/ D_0 = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} /}}$$

Comparaison

valeurs théoriques

valeurs expérimentales

$$Q = 40,42 \text{ kcal/mol}$$

$$Q = 10,05 \text{ kcal /mole}$$

$$D_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/3$$

$$D_0 = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/3$$

- CHAPITRE VIII. : STRUCTURE MICROSCOPIQUE DES COUCHES :

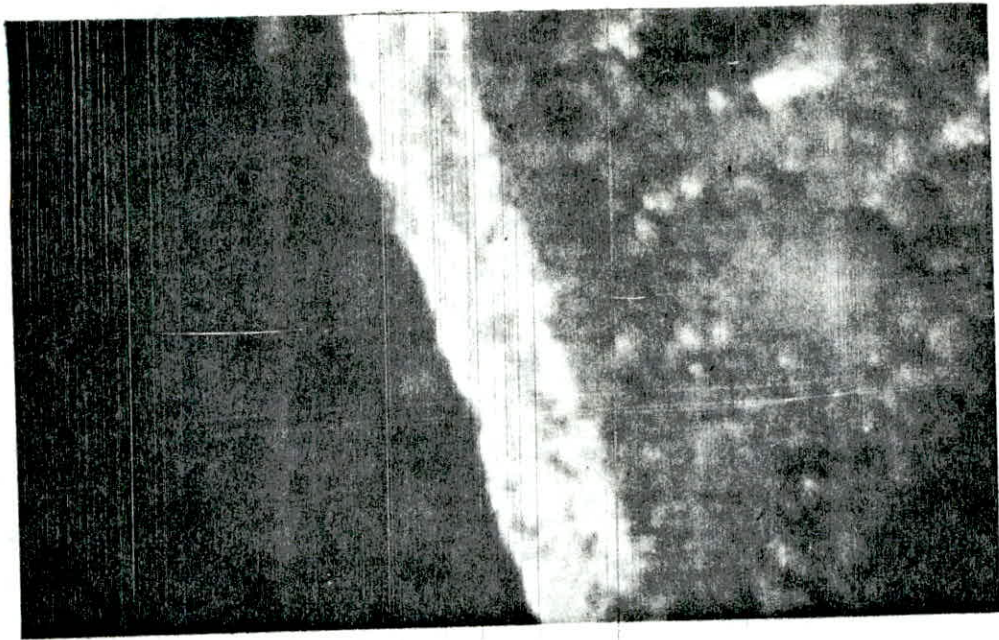


PHOTO 1 - 900°C - 4 heures x 80

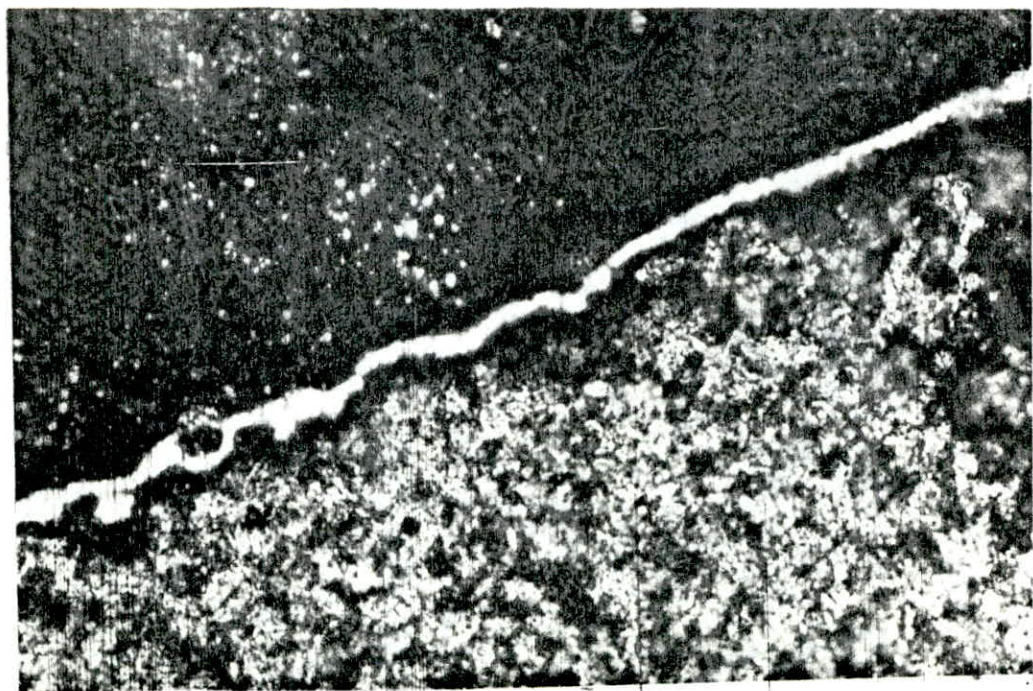


PHOTO 2 - 900°C - 5 heures x 40

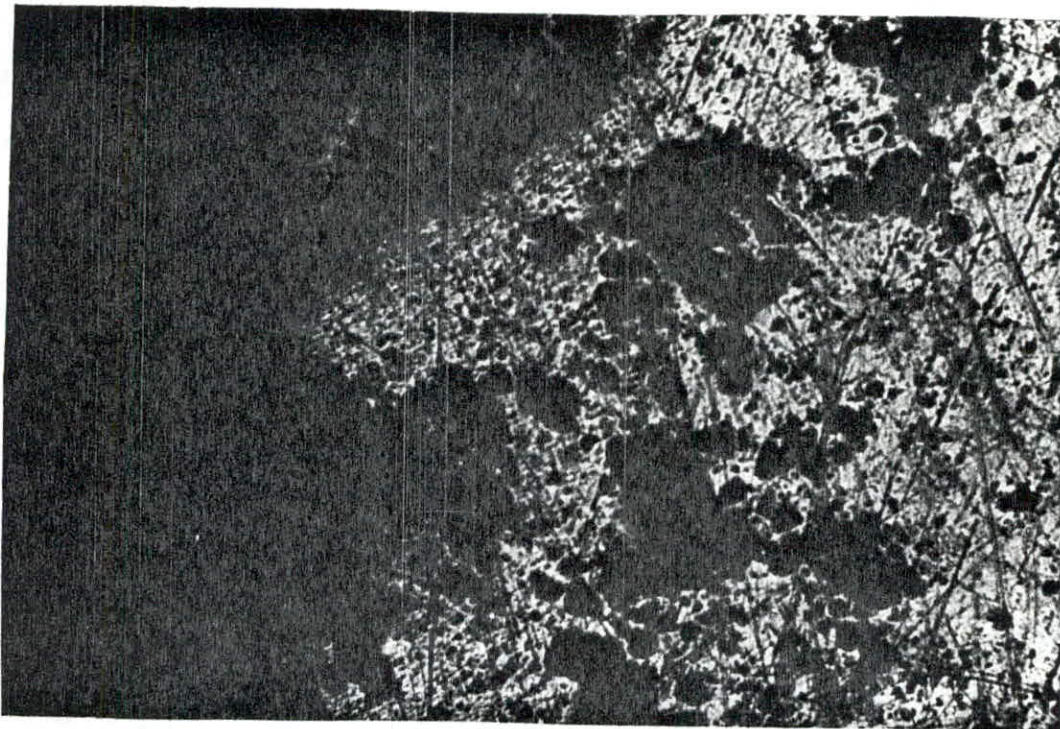
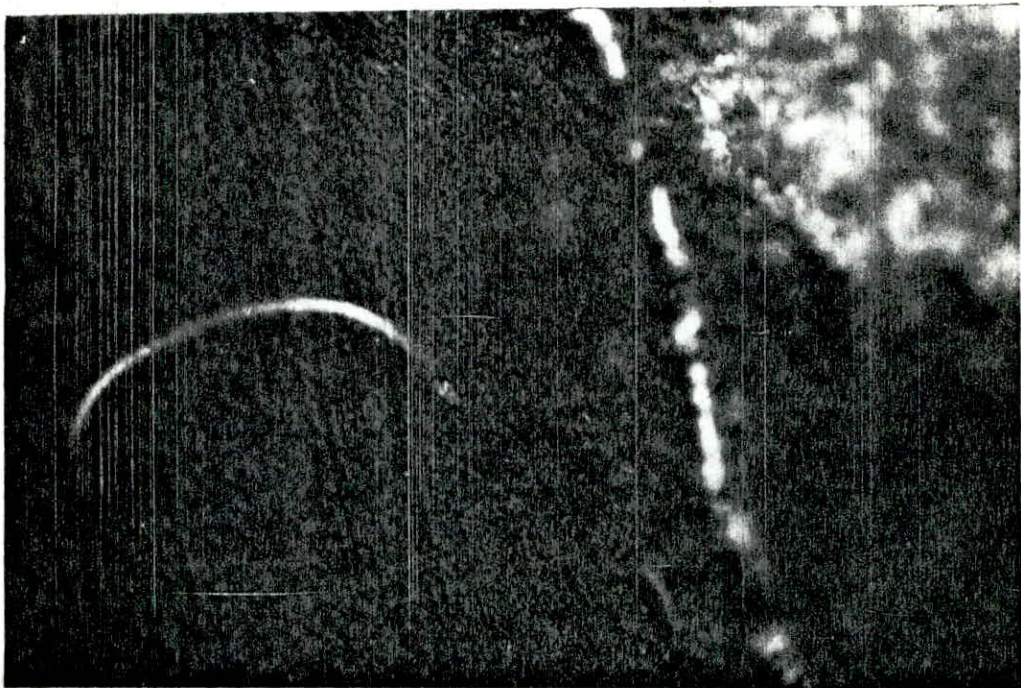
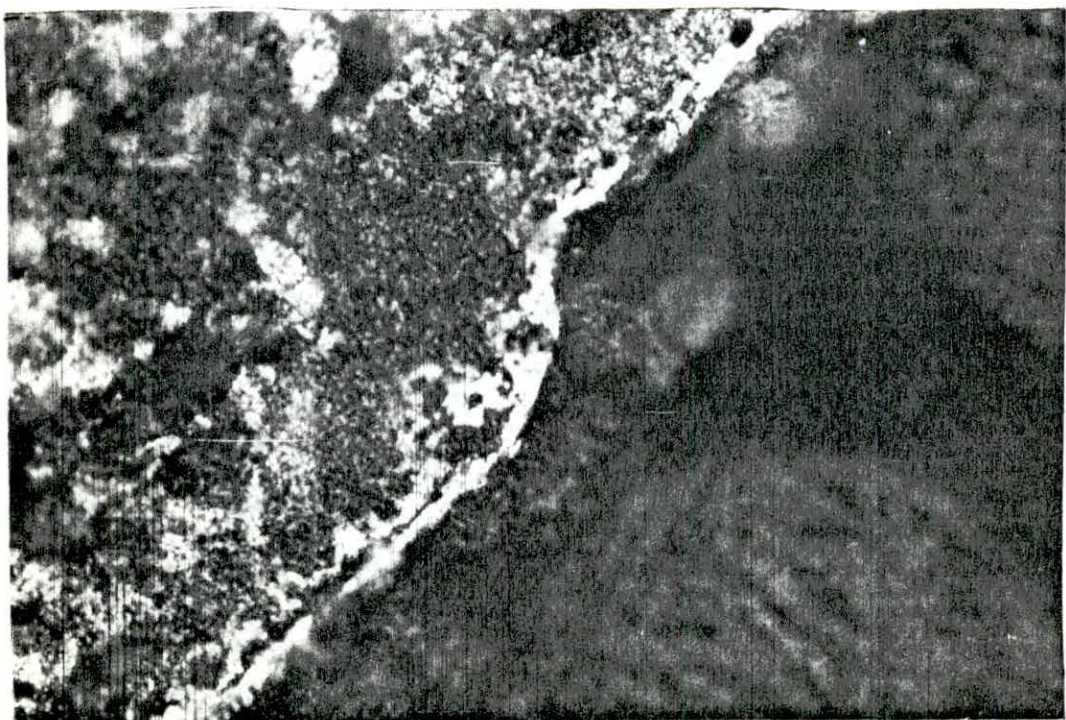


PHOTO-3- 1000°C - 4 hours - x 400





PHOTO_5. 1100°C - 2^H - x 40



PHOTO_6. 1100°C - 6^H - x 40

D'après les photos on remarque bien l'évolution de la couche en fonction de l'augmentation de la température et du temps de maintien, cette augmentation de la couche chromisée, s'accompagnera par une augmentation de la durée de vie de la pièce soumise dans des conditions de flottement, cela va se confirmer dans notre étude de la durabilité dans le chapitre IX.

- CHAPITRE IX : PROPRIETES DES COUCHES CHROMISEES :

IX.1.) - Essais du durté :

Les durtés effectuées des échantillons à l'aide d'un micro duromètre avec une charge 50 gr dont donné les résultats suivants :

Tableau I :

Echantillon	COEUR	Inter section Couche/substrat	Couche
1 000° C 6 H	410,90	/	927,20
1 100° C 5 H	475,3	877,5	1 288,00
1 100° C 6 H	536,0	/	1 545,00
1 100° C 2 H	430,7	/	1 122,00

Une étude faite sur l'échantillon (1 100° C, 6 heures) nous a permis d'établir le tableau suivant :

Tableau II :

d/Mm)	12	10	05
Hv	1 073	1 495	1 545

D'après le tableau I, l'augmentation de la durté au coeur s'explique par le carbone qui diffuse de la surface vers l'intérieur de l'échantillon en fonction de la Température et temps de maintien, de même pour la couche qui augmente de durté en fonction de ces mêmes paramètres déterminants.

Pour le cas de l'interface, on remarque une élévation subite de la dureté ce qui montre la présence de la couche chromisée.

Le tableau II, montre l'augmentation de la dureté en allant de l'intérieur vers la couche, et qui s'explique par l'augmentation du pourcentage du chrome donc de carbone de chrome.

IX.2.) - Prévision d'autres propriétés :

L'étude de dureté nous amènes à dire que la couche chromisée est un carbone de chrome de nature $C_{r23} C_6$ (1600 Hv). Ce carbone refère une bonne protection et une qualité meilleur pour l'usure et augmente la durée de vie d'une pièce de 45 p.cent.

Les dépôts en couches minces allant jusqu'à 12 m résistent à ~~de~~ fortes déformations sans que la couche s'écaille, etc, même si le matériau de revêtement présente une grande fragilité sous forme massive.

X) - C O N C L U S I O N -

La chromisation d'un acier x C 35 par le procédé C V D, entraîne la formation de couches à base de carbures de chrome tel que le $C_{r_{23}} C_6$ dont la dureté s'élève jusqu'à 1600 Hv.

Ces couches confèrent au matériau, une très grande résistance à l'usure pour des conditions très sévères de frottements. Les couches étant limitées entre 10 et 14 , 20 m, il est possible de procéder à des traitements de diffusions préalables à la chromisation afin d'augmenter l'épaisseur de la couche.

Le ciment dont la composition est : 80 p.cent (Fe - cr), 18 p.cent $Al_2 O_3$, 2 p.cent $NH_4 cl$, nous a permis d'affirmer les résultats prédits au préalable à savoir : une couche d'épaisseur 14 m qui a une dureté de 1545 Hv à 1 100° C à un temps de maintien de 6 H, il est plus probable que ça soit les conditions optimales de notre expérience.

- (1) MLEROY - P- MAZARS Les différents traitements thermo chimiques de chromisation. Traitement thermique 210 - 87.
- (2) Diffusion et transport de matière dans les solides Jean PHILIBERT. Les éditions de la physique.
- (3) GUNNAR ERIKSSON - ERIK ROSEN thermodynamique studies of High température Equilibria.
Général equations of the calculation of equilibria in multiphase systèmes CHEMICA SCRIPTA 1973, 4, 193 - 194.
- (4) Alain GALERIE, NGUYEN VAN.TO. Marcel Caillet aspect thermodynamiques de la cementation activée en caisse cas de l'aluminisation ou de la bouration du fer en ciment fluoré. INSTITUT NATIONAL, POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE.
- (5) SYLVAIN AUDISIO. Dépôt chimiques à partir d'une phase gazeuse. technique d'ingénieur M 1660.
- (6) Sur la cémentation du fer par le chrome étude de l'interaction surface métallique phase gazeuse (Fe, CrCl₂, H, N) Michel PAPAPIETRO.
Thèse de la faculté de docteur de l'université de Lyon (1967).
- (7) G - Nicolas Revêtements obtenus par chromisation directe et séquencée Aspects structural et tripologie.
- (8) Nicolas Lumet.
la chromisation appliquée aux aciers hypotectoïdes faiblement alliés. Mécanique, Matériau, l'électricité N° 363. 364 Mars Avril P 108-110.
- (9) R. LEVEQUE. Obtention de revêtement monophasé de carbures des éléments Cr, Ti, V par ce mentation traitement thermique 1984 n° 186 F 33 - 41.
- (10) GUNNAR ERIKSSON thermodynamique studies of high température equilibria. III SOLGAS, a computer program for calculating the composition and Heat condition of an equilibrium Mixture ACTA CHEMICA SCANDINAVICA 25 (1971) 2651 - 2658

- (11) G. NICOLAS. La lutte contre l'usure à partir de traitement de chromisation directs ou séquencés Mécanique . Matériaux, électricité n° 365, 366 Mai Juin 1980 P 206 - 211.
- (12) Mohamed KABBAJ. Préparation de revêtement polyphases sur titane étude de leur tenue à l'oxydation et l'abrasion thèse de l'institut national polytechnique de GRENOBLE Septembre 1985.

- (1) MLEROY - P- MAZARS Les différents traitements thermo chimiques de chromisation. Traitement thermique 210 - 87.
- (2) Diffusion et transport de matière dans les solides Jean PHILIBERT. Les éditions de la physique.
- (3) GUNNAR ERIKSSON - ERIK ROSEN thermodynamique studies of High température Equilibria.
Général equations of the calculation of equilibria in multiphase systèmes CHEMICA SCRIPTA 1973, 4, 193 - 194.
- (4) Alain GALERIE, NGUYEN VAN.TO. Marcel Caillet aspect thermodynamiques de la cémentation activée en caisse cas de l'aluminisation ou de la bouration du fer en ciment fluoré. INSTITUT NATIONAL, POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE.
- (5) SYLVAINE AUDISIO. Dépôt chimiques à partir d'une phase gazeuse. technique d'ingénieur M 1660.
- (6) Sur la cémentation du fer par le chrome étude de l'interaction surface métallique phase gazeuse (Fe, CrCl₂, H, N) Michel PAPAPIETRO.
Thèse de la faculté de docteur de l'université de Lyon (1967).
- (7) G - Nicolas Revêtements obtenus par chromisation directe et séquencée Aspects structural et tripologie.
- (8) Nicolas Lumet.
la chromisation appliquée aux aciers hypotectoïdes faiblement alliés. Mécanique, Matériau, l'électricité N° 363. 364 Mars Avril P 108-110.
- (9) R. LEVEQUE. Obtention de revêtement monophasé de carbures des éléments Cr, Ti, V par cémentation traitement thermique 1984 n° 186 F 33 - 41.
- (10) GUNNAR ERIKSSON thermodynamique studies of high température equilibria. III SOLGAS, a computer program for calculating the composition and Heat condition of an equilibrium Mixture ACTA CHEMICA SCANDINAVICA 25 (1971) 2651 - 2658

- (11) G. NICOLAS. La lutte contre l'usure à partir de traitement de chromisation directs ou séquencés Mécanique . Matériaux, électricité n° 365, 366 Mai Juin 1980 P 206 - 211.
- (12) Mohamed KABBAJ. Préparation de revêtement polyphases sur titane étude de leur tenue à l'oxydation et l'abrasion thèse de l'institut national polytechnique de GRENOBLE Septembre 1985.

