

11/95

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة - BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

ELABORATION D'UN REVETEMENT  
ANTI-OXYDATION ET ANTI-USURE  
D'UN ACIER PEU ALLIE

Proposé par :

A. DELLALI

Etudié par :

SAÏD BELDJILALI

Dirigé par :

A. DELLALI

PROMOTION

SEPTEMBRE 1995

E. N. P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

## SUJET

ELABORATION D'UN REVETEMENT  
ANTI-OXYDATION ET ANTI-USURE  
D'UN ACIER PEU ALLIE

Proposé par :

A. DELLALI

Etudié par :

SAÏD BELDJILALI

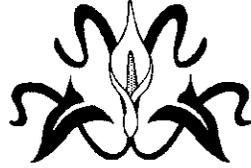
Dirigé par :

A. DELLALI

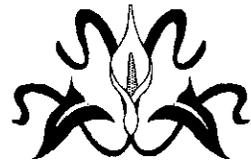
PROMOTION

SEPTEMBRE 1995

E. N. P 10, Avenue Hassen Badi - EL-HARRACH - ALGER



*Je remercie*  
**DIEU**  
*de m'avoir donné*  
**LE COURAGE**  
*et*  
**LA VOLONTE**  
*pour mener à bien ce projet*



## DEDICACES

*C'EST AVEC UNE JOIE IMMENSE QUE JE DEDIE CE TRAVAIL :*

*A mes très chers parents :*

*A mes soeurs et frères;*

*A mes grands-mères;*

*A mes tantes et oncles;*

*A la famille LALONCHE, en particulier Monsieur Y. Et son épouse W. Pour m'avoir accueilli dans leur foyer, le long de la réalisation de ce projet.*

*A ceux qui, de loin ou de près, ont contribué à l'accomplissement de ce travail.*

*A celles et ceux qui me sont chers.*

*A mes ancêtres, les hommes libres.*





## REMERCIEMENTS



*Ce travail a été réalisé, en grande partie, au Laboratoire de Génie des Matériaux "L.G.M.", du Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, sous la direction de mon promoteur Mr. A. DELLAL à qui j'exprime ma reconnaissance.*

*Je tiens à remercier infiniment messieurs :*

- *R. MEUREL, Chef de la division Traitements de Surfaces et Composites à Matrices Métallique, O.N.E.R.A., CHATELON, FRANCE;*
- *P. CHOZUET du Département S.C.R | I.R.S.I.D., MAZIERES LES METZ, FRANCE;*
- *R. DAHM et M. DAHM;*
- *R.A. RAPP, Professeur au "Department of Materials Science and Engineering", OHIO, U.S.A.*

*Pour m'avoir fait parvenir des documents très précieux pour l'accomplissement de ce mémoire de fin d'études.*

*Je suis infiniment reconnaissant à toutes les personnes du laboratoire de :*

- *L'Unité de Mécanique de Précision d'ALGER "U.M.P.A.";*
- *L'Unité de Fonderie de ROMBA "U.F.R" | S.N.V.I.;*
- *La Société Nationale du Transport Ferroviaire "S.N.T.F.", Unité d'ALGER;*
- *L'Entreprise de Rénovation du Matériel Aéronautique "E.R.M.A."*

*Pour leur encadrement technique.*

~~Je voudrais aussi exprimer ma gratitude pour l'intérêt et les encouragements qu'ils~~  
~~m'ont témoignés messieurs :~~ M. MESRAM actuel Directeur du Laboratoire  
"L.G.M." | E.N.P et Chef du Département Métallurgie, A. KASSER, M. LARBI,  
M. KEDDAM, M. S. AISSAÏ, SADKI, S. ZOUVED et MAZARI.

Je ne manquerai pas de remercier, pour leur bonne humeur et amicale collaboration  
mes camarades : Melle S. OTMAN, Melle F. OURDANE, Melle N. HAMED, F.  
MESSAÏD, E. SAQAÏ, N. MERQAÏ, M. KACI, M. SMAALI, F.  
MERNACHE, et tout spécialement : M. MERMACHE, S. MESSAÏD, R.  
KOUBAA, M. BOLDEROUA, A. HALLAL, H. CHEMÏ, M. SEKKOUN.

En fin, qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance aux membres de mon jury  
pour avoir accepté de juger mon modeste travail.

## SOMMAIRE

*"S'instruire sans jamais s'estimer satisfait et enseigner sans  
jamais se lasser, telle doit être notre attitude".*

*"Notre ennemi dans les études c'est la suffisance; quiconque veut  
réellement apprendre doit commencer par s'en débarrasser"*

*MAO TSE-TOUNG*

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>PREMIERE PARTIE : SYNTHESE DES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
<b><u>CHAPITRE I : Généralités</u></b>	<b>3</b>
I.1 - Les différentes méthodes de protection	3
I.1.1 - Méthodes par projection	
I.1.2 - Méthode physique P.V.D	
I.1.3 - Méthode chimique C.V.D	
I.2 - Aperçu historique	6
I.3 - Avantages, inconvénients et améliorations	7
I.4 - Les aciers alliés	9
I.5 - Exemples d'applications industrielles du procédé de cémentation activée en caisse	9
<b><u>CHAPITRE II : Cémentation activée en caisse</u></b>	<b>11</b>
II.1 - Introduction	11
II.1.1 - Définition	
II.1.2 - Le ciment	
II.1.3 - Hiérarchie de revêtement entre les métaux	
II.2 - La Chromisation	14
II.2.1 - Définition	
II.2.2 - Diagramme d'équilibre Fe-Cr-C	
II.2.3 - Morphologie des couches chromisées	
II.2.4 - Améliorations	
II.3 - L'Aluminisation	18
II.3.1 - Définition	
II.3.2 - Diagramme d'équilibre Fe-Al	
II.3.3 - Morphologie des couches aluminisées	
II.3.4 - Améliorations	

<b><u>CHAPITRE III : Processus de déposition</u></b>	21
III.1 - Etude dynamique	21
III.2 - Etude thermodynamique	22
III.2.1 - Mécanismes de la Chromisation des substrats ferreux	
III.2.2 - Mécanismes de l'Aluminisation	
III.3 - Evolution du dépôt	25
III.4 - Influence de l'atmosphère neutre	26
<b><u>CHAPITRE IV : Frottement - usure</u></b>	27
IV.1 - Définition	27
IV.2 - Différents types de frottement	27
IV.2.1 - Frottement par glissement	
IV.2.2 - Frottement par roulement	
IV.3 - Différents type d'usure	28
IV.3.1 - Usure adhésive	
IV.3.2 - Usure abrasive	
IV.3.3 - Usure corrosive	
IV.3.4 - Usure par fatigue	
IV.4 - Flux énergétique dans le tribosystème	29
IV.5 - Phénomènes interactifs	30
IV.5.1 - Phénomènes thermiques	
IV.5.2 - Phénomènes volumiques	
IV.5.3 - Phénomènes superficiels	
<b>DEUXIEME PARTIE : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
<b><u>CHAPITRE V : Techniques expérimentales</u></b>	32
V.1 - Nature et préparation des substrats	32
V.2 - Dispositif expérimental utilisé	33
V.2.1 - L'enceinte de traitement	
V.2.2 - La boîte semi-étanche	

V.3 - Elaboration du ciment	34
V.3.1 - Cément de chromisation	
V.3.2 - Cément d'aluminisation	
V.4 - Organigramme d'une expérience C.V.D en caisse	36
V.5 - Présentation des essais	
V.6 - Caractérisation des dépôts obtenus	37
V.6.1 - analyse métallurgique	
V.6.2 - Caractérisation tribologique	
V.6.3 - Caractérisation par microdureté	

### **TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

#### **CHAPITRE VI : Résultats et interprétations**

VI.1 - Etude de la cinétique de croissance des dépôts	41
VI.1.1 - Etude de l'évolution du taux de Chromisation en fonction du temps	
VI.1.2 - Influence du temps sur l'épaisseur de la couche déposée	43
VI.2 - Etude micrographique	46
VI.2.1 - Chromisation seule	
VI.2.2 - Aluminisation seule	
VI.2.3 - Chromisation suivie d'Aluminisation	
VI.3 - Etude de la microdureté	55
VI.4 - Caractérisation tribologique	57
VI.4.1 - Présentation des courbes obtenues par le frictio-analyseur	57
VI.4.2 - Analyse des courbes	61

#### **CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS** 63

#### **BIBLIOGRAPHIE** 66

## INTRODUCTION GENERALE

*"Ce que l'on conçoit bien s'annonce clairement,  
et les mots pour le dire arrivent aisément."*

*BOULEAU*

## INTRODUCTION GENERALE

Le comportement d'un matériau vis-à-vis de son environnement est essentiellement conditionné par les propriétés physicochimiques de sa surface qui régissent ses aptitudes à résister aux agressions de nature chimique et physique.

De ce fait, les traitements thermochimiques ont toujours présenté un intérêt primordial pour la protection des matériaux.

Ainsi, l'amélioration de la résistance à l'usure, à l'oxydation ou à la fatigue peut être réalisée suivant les différents procédés de traitements thermochimiques, qu'ils soient par projection, par voie physique ou chimique.

Actuellement, du fait de l'enjeu économique et industriel important, les applications des traitements thermochimiques, en particulier ceux effectués par voie chimique ne cessent de s'élargir de plus en plus, en touchant à de nombreuses branches industrielles notamment dans la construction aérospatiale, automobile et l'outillage.

Dans cet ordre d'idées, nous avons élaboré un procédé thermochimique de protection de surface dit "cémentation activée en caisse" sur un acier peu allié sur lequel nous avons réalisé un dépôt par Chromisation, Aluminisation et Chromisation suivie d'Aluminisation par voie chimique en phase vapeur, appelée en anglais Chemical Vapor Deposition "C.V.D", en vue d'améliorer ses caractéristiques mécaniques et tribologiques d'une part et de voir l'effet du Chrome sur la cinétique de déposition de l'Aluminium.

Dans un souci de clarté, nous avons décomposé notre travail en trois grandes parties :

- La première partie sera réservée à la recherche bibliographique dans laquelle nous survolerons d'abord les différents traitements thermochimiques et mettrons le

point sur notre procédé, puis nous présenterons une étude sur le processus amenant à la formation des dépôts et enfin quelques notions sur l'usure des surfaces métalliques.

- La deuxième partie sera consacrée à l'étude expérimentale de la cémentation activée en caisse appliquée sur un acier industriel.

- La troisième partie comportera les résultats expérimentaux de l'étude de la cinétique de croissance des dépôts, leurs caractérisations métallographiques, mécaniques et tribologiques et leurs interprétations.

PREMIERE PARTIE

SYNTHESE DES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I

GENERALITES

*"Savoir ce que l'on sait ce que l'on sait  
et ce que l'on ne sait pas ce que l'on ne sait pas.  
Voilà la véritable science"  
CONFUCIUS*

## **CHAPITRE I**

### **GENERALITES**

#### **I.1 - LES DIFFERENTES METHODES DE PROTECTION :**

Parmi tous les traitements de revêtements actuellement utilisés, il en existe trois grandes méthodes, plus particulièrement appliquées à la protection des aciers alliés (figure I.1)

1 - Méthodes par projection directe de l'élément ou du mélange d'éléments à déposer comme la projection plasma ou la pulvérisation cathodique.

2 - Méthodes physiques P.V.D (Physical Vapor Deposition) : C'est le cas par exemple de l'évaporation sous faisceau d'électrons et du dépôt ionique.

3 - Méthodes chimiques C.V.D (Chimical Vapor Deposition) : Elles peuvent être regroupées en deux grandes catégories de procédés :

- Procédé appelé "Cémentation activée en caisse"; il s'agit en fait d'une variante qui se déroule en régime "statique", où la pièce à recouvrir est placée dans une enceinte semi-étanche, en contact avec un ciment pulvérulent, et soumise à un traitement thermique sous atmosphère d'hydrogène ou d'argon (figure I.2).

- Procédés dits "dynamiques", il en existe six :

- Le C.V.D conventionnel (C.C.V.D) : l'environnement de la pièce à recouvrir est continuellement renouvelé par la circulation d'un mélange gazeux du ou des corps à déposer et d'un gaz vecteur, sous une pression atmosphérique (figure I.3).

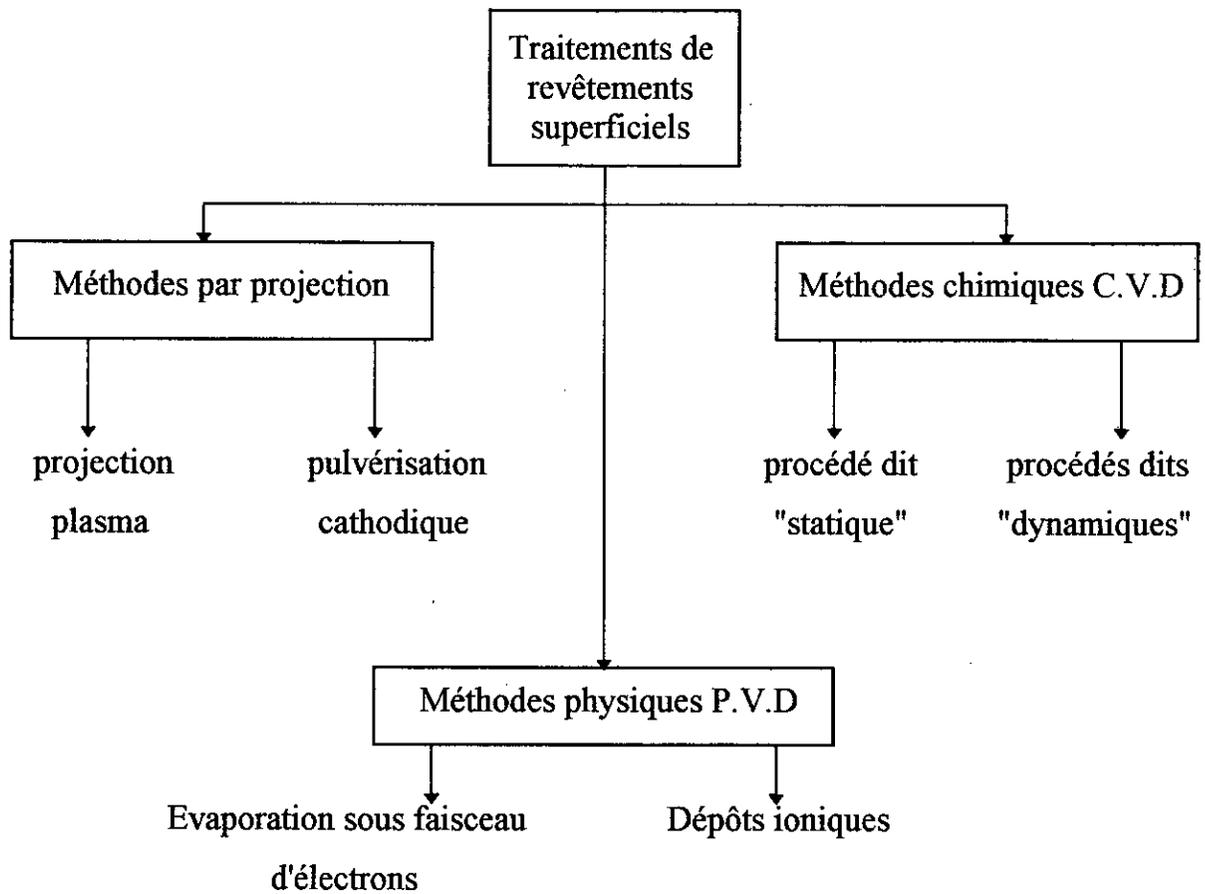


Figure I.1 : Les trois grandes méthodes de protection

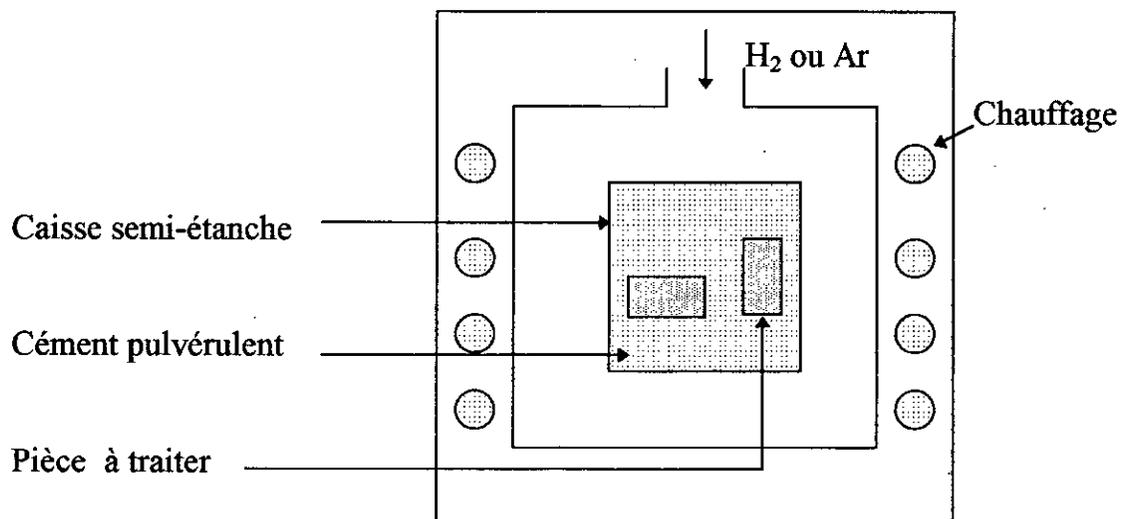


Figure I.2 : Le procédé C.V.D "statique"

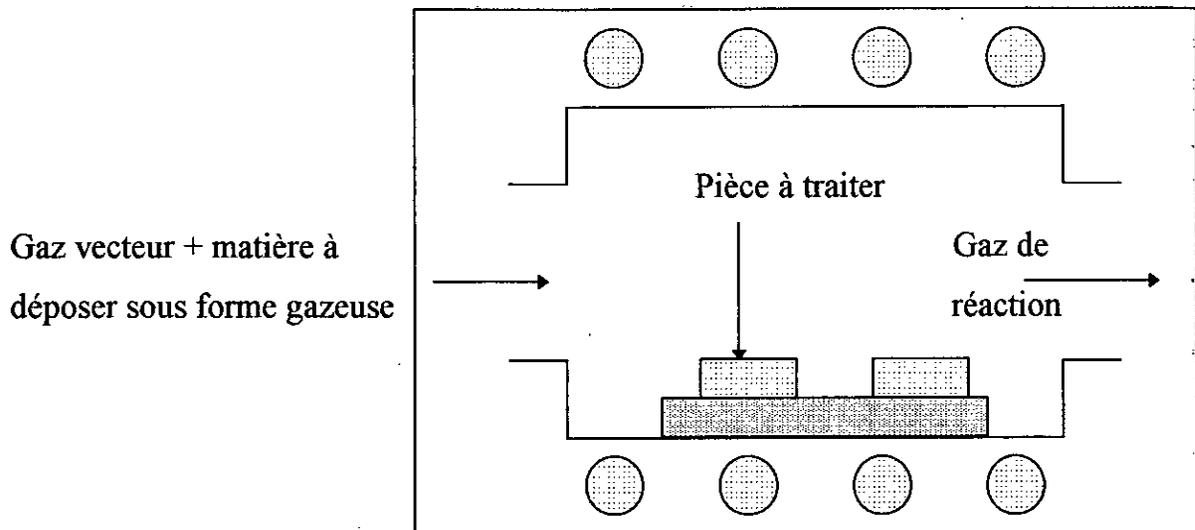
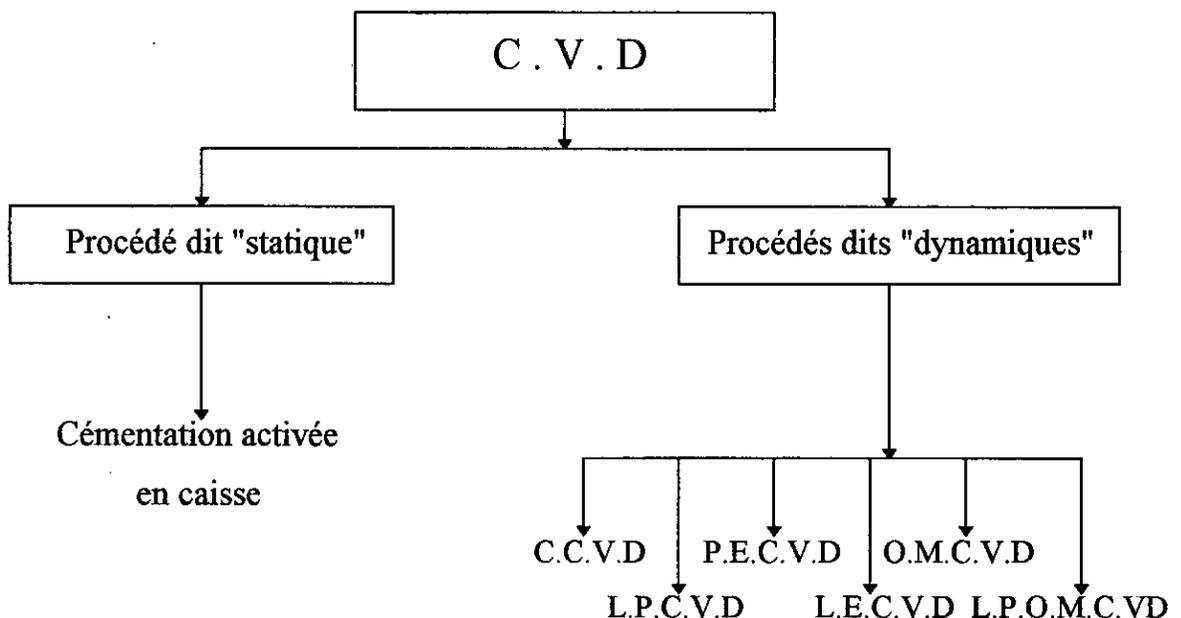


Figure I.3 : Le procédé C.C.V.D dit "dynamique"

- Le C.V.D à pression réduite (L.P.C.V.D) : Le mélange gazeux est sous pression réduite, tout en gardant le même principe du dépôt que le C.C.V.D.
- Le C.V.D assisté par plasma (P.E.C.V.D ou P.A.C.V.D) : L'activant de la réaction chimique réalisée par chauffage est remplacé partiellement par un autre provenant d'un mélange de gaz ionisé et d'électrons appelé "plasma".
- Le C.V.D assisté par laser (L.E.C.V.D) : Ce procédé est similaire au procédé P.E.C.V.D, sauf que le laser prend la place du plasma.
- Le C.V.D utilisant un précurseur organo-métallique (O.M.C.V.D) : A la place de l'activant, on utilise un précurseur organo-métallique.
- Le C.V.D utilisant un précurseur organo-métallique fonctionnant en pression réduite (L.P.O.M.C.V.D) : Le principe de dépôt est le même que le O.M.C.V.D sauf que le traitement s'effectue à pression réduite.

Le travail présenté dans ce mémoire, s'inscrit dans le cadre du procédé statique déjà cité. En effet, nous avons développé une cémentation activée en caisse pour la réalisation d'un dépôt à base de Chrome, d'Aluminium et de Chrome-Aluminium afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques et tribologiques d'un acier peu allié au Chrome molybdène.

La figure I.4 illustre schématiquement la place de notre procédé parmi les différentes variétés de dépôts C.V.D.



**Figure I.4 :** Place de la cémentation activée en caisse parmi les différentes variétés de dépôts C.V.D

## **I.2 - APERÇU HISTORIQUE :**

Les premiers travaux sur la cémentation activée remontent aux années trente [1,2,3,4,5] sur l'étude de la Chromisation du fer.

Vers 1950 ce procédé a connu une amélioration par la méthode statique en caisse élaborée par P. GALMICHE [6], qui n'est autre qu'une enceinte semi-étanche à l'échelle industrielle. Cette technique n'était appliquée qu'à la Chromisation.

Bien qu'étant d'un très grand intérêt, l'Aluminisation ne fait son apparition que plus tard par des études de dépôts sur des substrats comme le fer et le nickel [7,8,9].

Jusqu'à cette époque, ce procédé était appliqué de manière empirique, en effet, on a constaté un grand manque d'études théorique prenant en compte l'ensemble des phénomènes, tant du point de vue des équilibres thermodynamiques, que des processus de transfert en phase gazeuse.

Récemment, des modèles, sur les phénomènes dans leur ensemble, prenant en compte les mécanismes de diffusion gazeuses et de diffusion dans le solide ont été développés par SEIGLE et Coll [10], ainsi que par MARIJNISSEN et CLOSTERMANN [11].

D'autre part, grâce aux travaux de G. ERIKSON [12], L. VANDELBÜLK et B. NCIRI [13,14], il apparaîtra une modélisation mathématique permettant de prévoir, par l'influence relative des phénomènes de transport en phase gazeuse et de diffusion dans les solides, les compositions des revêtements ainsi que leur vitesse de formation en fonction des paramètres expérimentaux.

### **I.3 - AVANTAGES, INCONVENIENTS ET AMELIORATIONS :**

#### **I.3.1 - Avantages :**

- A l'échelle du laboratoire, il existe un grand nombre de procédés permettant l'obtention de revêtements protecteurs, cependant, pour des raisons économiques évidentes, le développement industriel d'un procédé ne se fait le plus souvent que pour répondre à un besoin technique bien spécifique avec un meilleur rendement, si bien qu'en fait, peu de procédés ont été industrialisés, parmi eux, notre procédé de cémentation activée en caisse [15].
- En effet, la possibilité de traiter des pièces en grand nombre dans un même lot et la facilité du contrôle de la production par introduction d'éprouvettes

témoins dans les enceintes de dépôt concourent à rendre le prix de revient de cette technique très attractif.

- Ce procédé permet l'obtention de dépôts uniformes, adhérents et qui sont impossibles à réaliser par d'autres techniques.
- Possibilité de contrôler facilement la stoechiométrie des dépôts, la composition et par conséquent leurs propriétés.
- Possibilité de travailler sous pression atmosphérique.

### **I.3.2 - Inconvénients :**

- La poudre possède certaines compacités pouvant limiter de manière importante le passage des gaz d'un point à un autre du cément, ceci se traduisant par une zone d'appauvrissement en métal donneur au voisinage direct de l'échantillon [16].
- Le fait d'enfouir les pièces risque de faire apparaître, durant le traitement, des inclusions dans le revêtement. Certaines d'entre elles peuvent se révéler néfastes sur la tenue des pièces en oxydation [17].
- L'élaboration du revêtement se déroule à haute température ce qui le rend mal adapté aux pièces de très grande précision.
- Tous les revêtements ne conviennent pas à tous les substrats et ceci est expliqué au paragraphe II.1.3.
- Les connaissances thermodynamiques sont, parfois, insuffisantes et la cinétique des réactions complexes.

### **I.3.3--Améliorations :**

Pour minimiser ces inconvénients, le procédé de cémentation activée en caisse peut être sujet d'une amélioration, chose confirmée d'ailleurs par G. LEPRINCE [17]. En effet, le fait d'élaborer un ciment à forte perméabilité, c'est à dire sans diluant inerte et sous forme de granulés à porosité élevée, puis traité dans un four sous circulation d'un gaz réducteur (l'hydrogène par exemple), va nous aider à palier au premier inconvénient.

De plus, suspendre les échantillons à revêtir au dessus du ciment, dans une caisse semi-étanche où se produiront les réactions thermochimiques amenant aux dépôts, cela éliminerait le deuxième inconvénient.

### **I.4 - LES ACIERS ALLIES :**

La raison capitale qui a fait des aciers d'une façon générale, ceux alliés en particuliers des matériaux dont on ne peut s'en passer est cette possibilité de faire varier, à volonté, les propriétés physico-chimiques de leur surfaces, qui régissent ses aptitudes à résister aux agressions de nature chimique et physique, en agissant d'une part sur leur composition chimique et d'autre part sur les traitements thermochimiques ou autres qu'on peut leur faire subir.

En effet, protéger et améliorer l'état de surface des éléments de machines par exemple, revient à augmenter leur fiabilités et leur longévités et par conséquent maîtriser l'enjeu technico-économique nationale.

### **I.5 - EXEMPLES D'APPLICATIONS INDUSTRIELLES DU PROCEDE DE CEMENTATION ACTIVEE EN CAISSE :**

Les grands domaines d'application du procédé de cémentation activée en caisse sont :

- Protection contre l'usure et l'usure sous corrosion : Chromisation dure d'outils à bois et de fraises d'usinage très fines pour tours hypervitesse "aire-turbine".

- Protection contre l'usure sous corrosion à chaud : Chromisation suivie d'une Aluminisation ou Aluminisation Hafniomisation des turboréacteurs aéronautiques et des feutres métalliques.
- Protection contre la corrosion : Chromisation de turbines de pompes à eau et d'hélices de bateaux devant résister à la corrosion et à la cavitation.

**CHAPITRE II**

**CEMENTATION ACTIVEE EN CAISSE**

*"La pensée n'est qu'un éclair au milieu d'une longue nuit.  
mais c'est cet éclair qui est tout "*

**HENRI POMCAIRRE**

## **CHAPITRE II**

### **CEMENTATION ACTIVEE EN CAISSE**

#### **II.1 - INTRODUCTION**

##### **II.1.1 - Définition**

Le procédé de cémentation activée en caisse consiste à mettre la pièce à revêtir dans une enceinte semi-étanche en contact avec un ciment pulvérulent où l'atmosphère est relativement confinée. L'ensemble est chauffé en atmosphère réductrice ou inerte selon un cycle de température bien déterminé. En effet, c'est cette dernière (la température) qui va fournir l'énergie nécessaire à la réalisation d'une réaction chimique dont un des produits est solide [18].

C'est le cas par exemple des traitements thermochimiques de Chromisation [19,20,21,22], de l'Aluminisation [22,23,24,25], de la chromaluminisation [26,27,28] et de la Siliciuration [29].

L'importance offerte par leur propriétés, l'Aluminisation et la Chromisation occupent une place privilégiée dans l'industrie et justifie que l'on s'y attarde.

Les exemples d'application du procédé de cémentation activée en caisse sont nombreux comme en témoignent les nombreux colloques et conférences internationales dont on peut citer celui qui a eu lieu en janvier 1993 à Paris [30] et celui de Honoïulu qui date d'octobre 1987 [31].

### **II.1.2 - Le ciment :---**

Il est constitué de trois parties principales :

#### **II.1.2.1 - Le métal source :**

C'est l'élément principal, il est transporté en phase gazeuse du ciment vers le substrat sous forme d'halogénures. Afin de pouvoir contrôler l'ensemble du processus de dépôts (cinétique de transport, épaisseur des revêtements à obtenir), ce métal source est, généralement, associé à un métal dit modérateur (Fe, Ni, Co ...) qui permettra de fixer son activité. Ce dernier ne doit pas participer au processus de dépôt sauf dans le cas où une codéposition est désirée [17].

#### **II.1.2.2 - L'activant halogéné :**

La quantité utilisée en cet élément est relativement faible (1 à 5 % massique), son rôle est, après sa décomposition, d'assurer le transport de l'élément à déposer; On peut utiliser, selon les méthodes, divers types d'activants, soit volatils :  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , soit peu volatils :  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{AlF}_3$ .

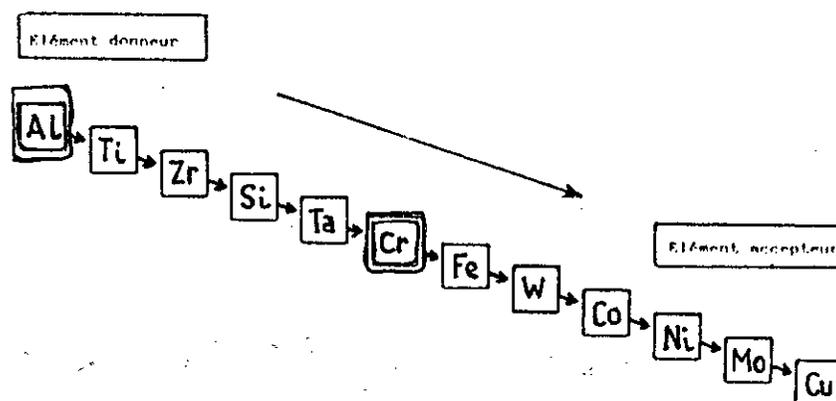
#### **II.1.2.3 - Le diluant réfractaire :**

Il est inerte, son rôle est d'éviter le frittage du ciment lors du dépôt, dont il peut représenter plus de 50 % massique.

Les diluants réfractaires les plus répandus sont :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . . . .

### **II.1.3 - Hiérarchie de revêtements entre les métaux :**

L'étude des transferts thermochimiques par diffusion gazeuse des halogénures volatils, du ciment vers le substrat à revêtir, en se basant sur leur enthalpie libre de formation, a fait l'objet de nombreux travaux, notamment par P. GALMICHE [32] et S. AUDISIO [33], afin de tracer une hiérarchie de revêtements entre les métaux (figure II.1).



**Figure II.1 :** Sens des transferts thermochimiques et position du Chrome et d'Aluminium dans cette hiérarchie de métaux [21,22,25].

Ainsi il est aisé de faire un prédépôt de Chrome suivi d'une Aluminisation sur des substrats ferreux, en revanche le dépôt du Chrome sur de l'Aluminium ou sur du zirconium s'avère impossible par notre technique.

## II.2 - LA CHROMISATION :

### II.2.1 - Définition :

On donne le nom de Chromisation à la saturation superficielle de l'acier en Chrome par sa diffusion à l'état atomique à partir d'un milieu externe porté à une température élevée.

Deux types de Chromisation sont utilisés [34] :

- Chromisation douce (ou brillante) : appliquée aux aciers à basse teneur en carbone (<0.3% C).
- Chromisation dure : appliquée aux aciers à haute teneur en carbone (> 0.3% C).

### II.2.2 - Diagramme d'équilibre Fe - Cr - C :

Le diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-C est établi par W. D. FORGENG [35] pour une section isotherme à 1000°C, en l'interpolant à partir des deux diagrammes Fe-Cr-C à 850°C et 1100°C (figure II.2).

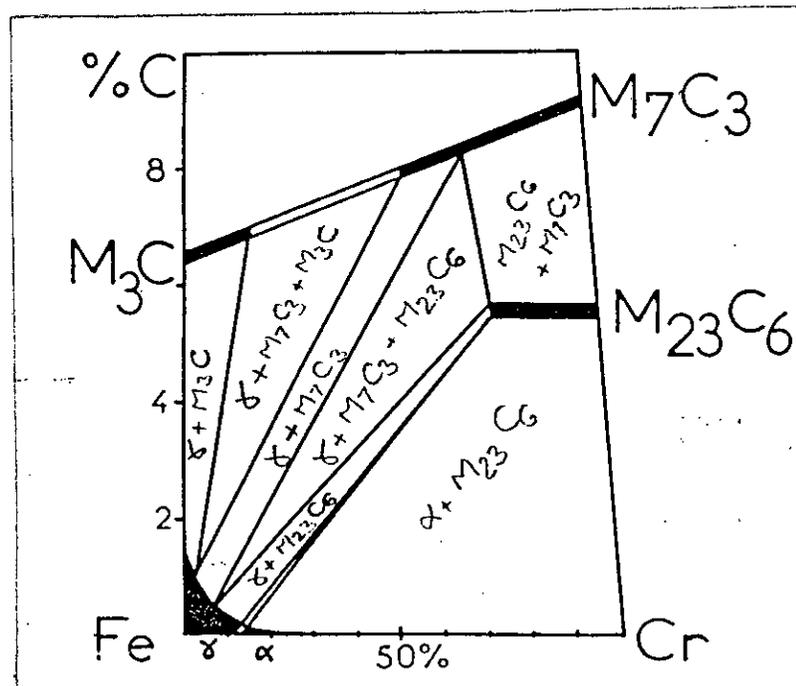


Figure II.2 : Diagramme pseudo-binaire Fe-Cr-C [35]

Il comporte les phases suivantes :

- Alpha de structure cubique centrée.
- Gamma de structure cubique à faces centrées.
- $M_3C$ ,  $M_7C_3$  et  $M_{23}C_6$  de structures cubiques très complexes.

### II.2.3 - Morphologie des couches chromisées :

L'examen métallographique des couches chromisées d'aciers contenant plus de 0.3% C, montre l'existence de six différentes zones [36] de l'extérieur vers l'intérieur comme il est montré sur la figure II.3.

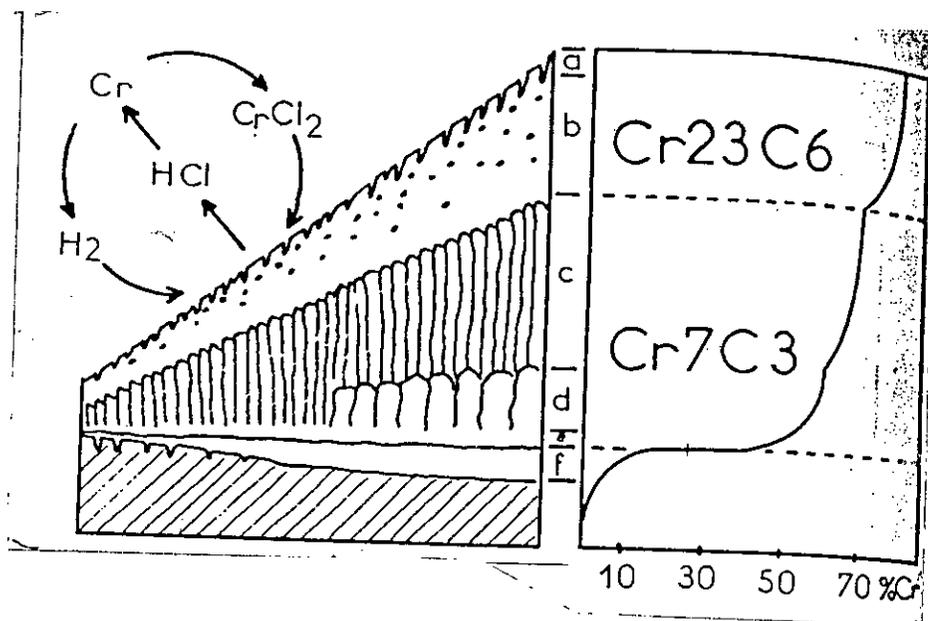


Figure II.3 : Schéma de développement des couches chromisées et leur profil de concentration.

a) Une couche extérieure fine et poreuse, formée de carbure  $M_{23}C_6$  et de carbonitride de Chrome  $Cr_2(C,N)$ . A la surface de cette couche, la réduction de  $CrCl_2$  en phase vapeur prend place et le Chrome est déposé en se transformant en carbure par migration du carbone.

b) Une zone solide constituée de carbure  $M_{23}C_6$ , de dureté moyenne 1600 Hv0.01, avec des inclusions de carbonitrides dispersées  $Cr_2(C,N)$ , ce qui est en accord avec le diagramme d'équilibre dans la partie en forte teneur en Chrome (>70%Cr).

c) Une zone basaltique très fine, constituée de carbures  $M_7C_3$ , de dureté 2100 Hv0.01. La croissance de cette zone est due à la transformation des carbures  $M_{23}C_6$  par migration du carbone provenant du substrat.

d) Une zone basaltique massive formée de carbures  $M_7C_3$  ayant une dureté moyenne de 2400 Hv0.01. Cette zone est la conséquence de la recristallisation de la zone sous-jacente de teneur inférieure à 60% de Chrome.

e) Une zone fine non distinguée qui est la source de carbures  $M_7C_3$ .

f) Finalement une zone austénitique enrichie en Chrome par diffusion inverse de cet élément, cette zone est formée à l'origine aux joints de grains et croît à partir de là.

#### **II.2.4 - Améliorations :**

Compte tenu de l'extrême dureté des couches formées par Chromisation dure, de nombreux travaux ont été menés pour l'améliorer d'avantage, soit en favorisant la zone formée de carbures  $M_7C_3$ , soit en augmentant l'épaisseur totale de la couche de dépôt. Parmi ceux-ci nous pouvons citer :

- L'influence de la teneur en carbone dans le ciment ou dans le substrat (figure II.4) [37].
- L'influence de la teneur en fer dans le ciment (figure II.5) [36].
- L'effet de prétraitement thermochimique comme la nitruration ou bien la Shérardisation [38] sur le dépôt de Chrome.

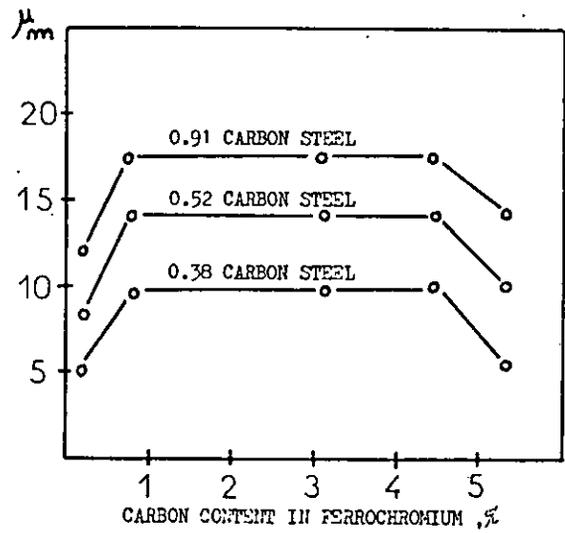


Figure II.4 : Influence de la teneur en carbone dans le ciment et le substrat sur la couche de dépôt [37]

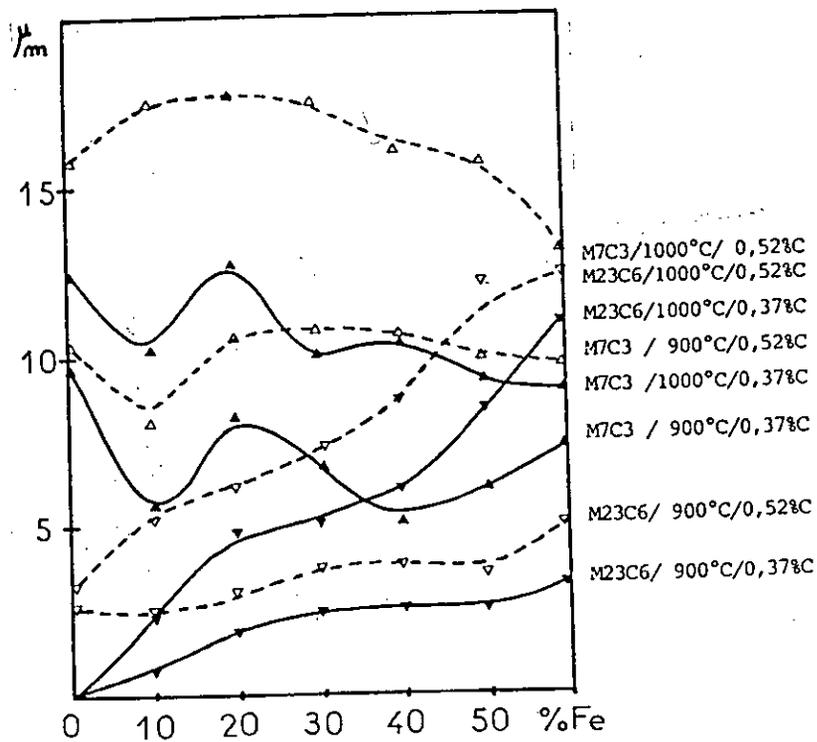


Figure II.5 : Influence de la teneur en fer dans le ciment sur la couche de dépôt [36]

## II.3 - L'ALUMINISATION:

### II.3.1 - Définition :

Comme le cas de la Chromisation, l'Aluminisation (ou la Calorisation) désigne un procédé thermochimique d'enrichissement superficiel en Aluminium par cémentation activée en caisse.

### II.3.2 - Diagramme d'équilibre binaire Fe-Al :

Ce diagramme présenté sur la figure II.6, est largement basé sur les travaux de V. G. RIVLIN, G.V. RAYNOR [39] et KUBASCHEWSKI [40], Il permet de montrer l'existence de trois composés ordonnés définis ( $\text{FeAl}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  et  $\text{FeAl}_3$ ) et d'une structure ordonnée limites correspondant à la phase stoechiométrique  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .

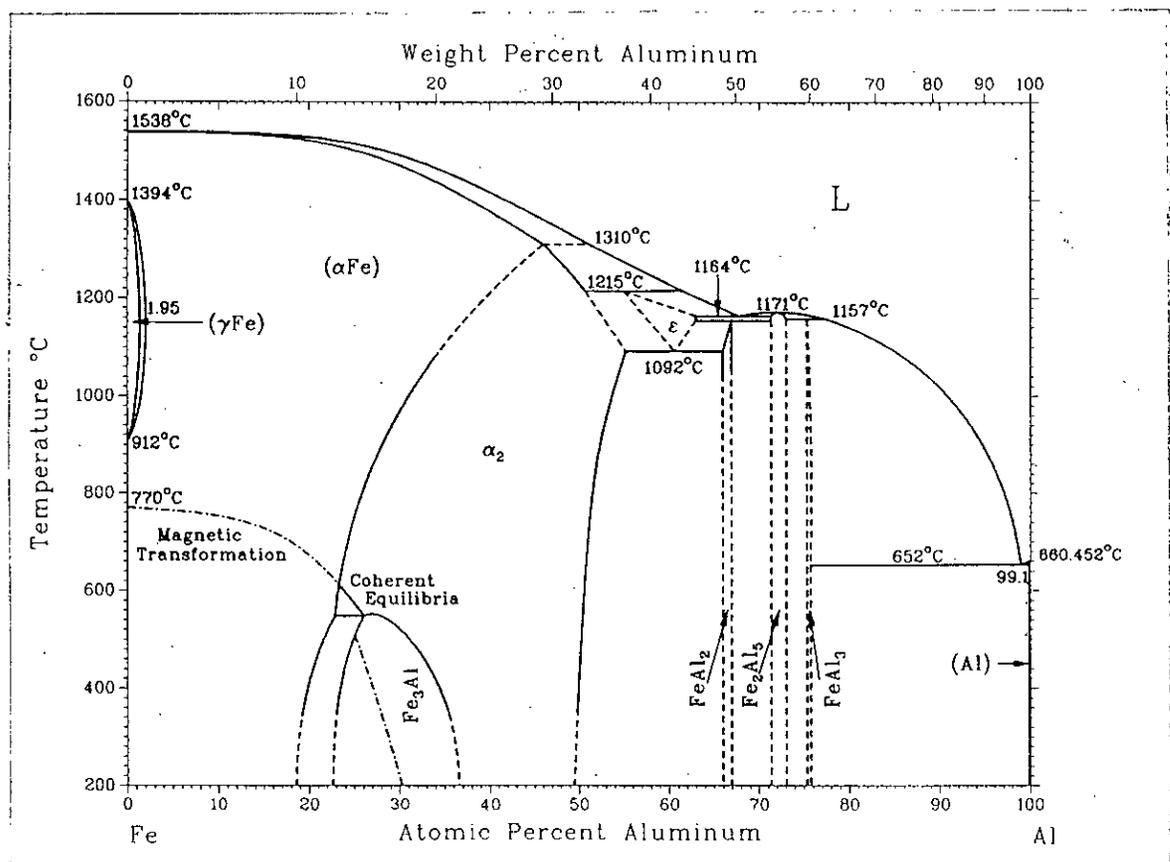


Figure II.6 : Le diagramme binaire Fe-Al d'après [40].

### **II.3.3 - Morphologie des couches aluminisées :**

Lors du traitement thermochimique de l'Aluminisation appliqué à un substrat ferreux, il y a formation d'un dépôt constitué de plusieurs couches alternées.

Le profil de concentration de l'élément Al varie d'une façon continue de la surface vers le coeur de la pièce et on peut retrouver plusieurs zones :

- a) Une zone fine et poreuse, constituée essentiellement de l'aluminiure de fer, de nature métastable et de formule chimique  $\text{FeAl}_2$ .
- b) Une deuxième zone constituée d'aluminiure de fer, formée de la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .
- c) Une troisième zone qui se compose de la phase  $\text{FeAl}_3$ .
- d) On retrouve par la suite la solution solide de l'Aluminium dans le fer alpha et la phase  $\text{Fe}_3\text{Al}$ .
- e) Finalement, on retrouve le matériau de base, constitué de carbures et de la ferrite.

On constate que le rapport des éléments Fe/Al dans les phases intermétalliques cités ci-dessus diminue en allant de la surface vers le coeur du matériau. Il est de  $\text{Fe/Al} = 0.5$  pour la phase  $\text{FeAl}_2$  et pour la phase  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , il vaut 0.4.

### **II.3.4 - Améliorations :**

Afin d'améliorer les caractéristiques des couches de dépôt d'Aluminium, selon R. MEVREL et R. PICHOIR [41], trois types d'améliorations peuvent être envisagés :

- La réalisation de codépôts de plusieurs éléments.
- La réalisation de prétraitement de type diffusion.
- La réalisation de prédépôts.

Les méthodes d'Aluminisation en caisse offrent peu de possibilités pour réaliser des codépôts qui sont difficiles, de plus à contrôler, notamment à l'échelle industrielle.

Toutefois, il a été montré que le Chrome et l'Aluminium peuvent être transférés au cours d'un même traitement de cémentation activée [26,27,28].

Les prétraitements ou prédépôts sont beaucoup plus couramment utilisés; il peuvent être de mise en oeuvre facile et permettent une grande variété de modification de composition.

Le prétraitement le plus couramment utilisé est la Chromisation, le Chrome ayant un effet bénéfique sur le comportement à l'oxydation, à l'usure dans le cas d'aciers contenant plus de 0.3% de carbone et à l'usure sous-corrosion.

# CHAPITRE III

## PROCESSUS DE DEPOSITION

*" Car il est plus facile, une fois qu'on a acquis une certaine connaissance des questions, d'en imaginer ensuite la démonstration; que si l'on recherche celle-ci sans aucune notion préalable "*

*ARCHIMEDE*

## **CHAPITRE III**

### **PROCESSUS DE DEPOSITION**

#### **III.1 - ETUDE DYNAMIQUE :**

Le processus de déposition thermo-chimique peut être décomposé en quatre étapes :

1 - Formation dans le ciment des sous-halogénures de l'élément à déposer, qu'on désignera ici par B.

2 - Transport en phase gazeuse de ces sous-halogénures vers le substrat.

3 - Réaction de dismutation et de réduction à la surface du substrat avec libération de l'élément B et formation du composé  $\text{BCl}_3$  et de  $\text{HCl}$ , ces deux espèces ( $\text{BCl}_3$  et  $\text{HCl}$ ) retournent vers le ciment afin d'y régénérer les sous chlorures.

4 - Diffusion solide de B dans le substrat; tendant à diminuer son activité à la surface.

La vitesse globale de ce processus à plusieurs étapes consécutives sera gouvernée par la vitesse de l'étape la plus lente ou éventuellement la combinaison de plusieurs étapes lentes.

Le procédé de cémentation activée en caisse s'effectue en enceinte semi-étanche où les échanges gazeux avec l'extérieur sont très limités, le transport en phase gazeuse sera essentiellement effectué par diffusion.

On admettra que la cinétique globale du processus sera gouvernée par l'importance relative de la diffusion dans la phase gazeuse et de la diffusion solide dans le revêtement [42].

La diffusion dans un tel système à multicomposants se décrit par deux termes [17].

- Un terme de diffusion gazeuse proprement dit (loi de FICK).
- Un terme d'écoulement (ou flux de STEFAN-MAXWELL) provenant de la variation du nombre de moles aux interfaces gaz-solide due aux réactions thermochimiques.

D'autres part, lorsque les gaz issus du ciment se présentent au niveau d'un substrat comportant des microcavités, la diffusion des gaz, à l'intérieur de ces cavités est régie de plus par la diffusion dite de KNUDSEN. Celle-ci intervient lorsque le libre parcours moyen d'une molécule gazeuse devient du même ordre de grandeur que la section d'une cavité qu'elle est susceptible de pénétrer.

### **III.2 - ETUDE THERMODYNAMIQUE :**

Le procédé de cémentation activée en caisse offre la particularité, par rapport aux autres techniques de dépôts thermochimiques, de s'effectuer en régime statique.

Le substrat et le ciment sont enfermés dans une boîte semi-étanche et, durant le traitement, la température et la pression sont maintenues constantes. Il s'instaure ainsi, durant le processus de dépôt, un régime quasi-stationnaire et des conditions de proche équilibre sont obtenues entre le ciment et la phase gazeuse d'une part, la phase gazeuse et le substrat d'autre part. Un tel système est donc particulièrement adopté à une étude thermodynamique.

Lorsque la température de traitement est atteinte, il se forme un grand nombre d'espèces gazeuses et condensées.

L'enthalpie libre du système peut s'écrire :

$$G = f(P, T, n_i)$$

avec :  $n_i$  = nombre de moles du constituant  $i$  ( $i=1...N$ )

$N$  = le nombre total d'espèces chimiques

Pour une mole  $G$  s'écrit :

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

avec :  $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i$

$\mu_i$  étant le potentiel chimique du constituant  $i$  et  $a_i$  son activité.

$\mu_i^*$  le potentiel chimique standard du constituant  $i$ .

D'autre part, à pression et à température constantes, on peut relier les variations des potentiels chimiques des différents constituants d'un mélange par l'équation de GIBBS - DUHEM :

$$\sum n_i d \mu_i = 0$$

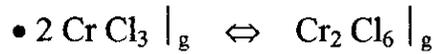
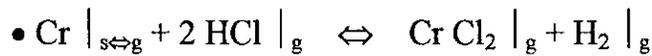
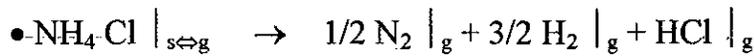
L'état d'équilibre du système sera atteint lorsque  $G$  sera minimum.

Il est certain que chercher à obtenir par un calcul classique l'état d'un système comprenant un aussi grand nombre d'espèces, aboutirait à une série d'équations non linéaires inextricables. Ce problème aurait pu être contourné s'il y avait à notre portée le programme de calcul élaboré par G. ERIKSON [12].

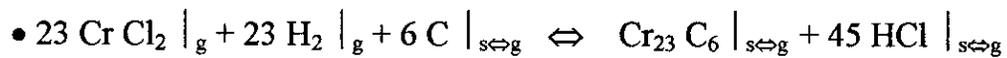
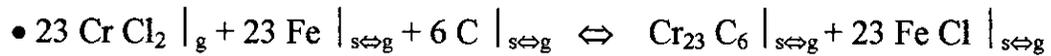
Ce programme permet de calculer la composition d'une phase gazeuse en équilibre avec une ou plusieurs phases condensées, en minimisant l'enthalpie libre totale du système, et ceci en tenant compte du bilan de matière.

### **III.2.1 - Mécanisme de la Chromisation des substrats ferreux :**

Le transport de Chrome du ciment vers le substrat est assuré par les sous chlorures formés selon les réactions thermochimiques suivantes :

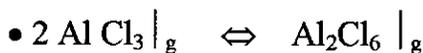
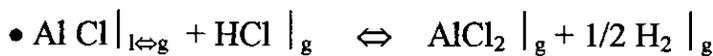
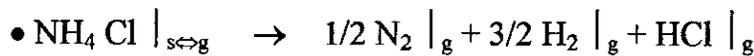


Au niveau du substrat, le carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  peut se former selon les deux réactions suivantes :

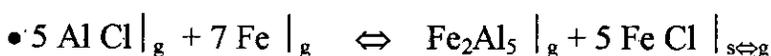


### **III.2.2 - Mécanisme de l'Aluminisation des substrats ferreux :**

Les réactions chimiques activées thermiquement donnant lieu au transport de l'Aluminium du ciment vers le substrat sont :



Mais on peut également envisager l'intervention d'une réaction de type d'échange :



**III.3 - EVOLUTION DU DEPOT :**

A température constante, l'allure de la courbe donnant l'épaisseur du dépôt thermochimique en fonction du temps est décrite par une parabole du type  $x = A\sqrt{t}$ ,

avec :  $x$  = épaisseur du dépôt thermochimique;

$A$  = constante;

$t$  = Temps du traitement thermochimique.

comme indiqué ci-après (figure III.1)

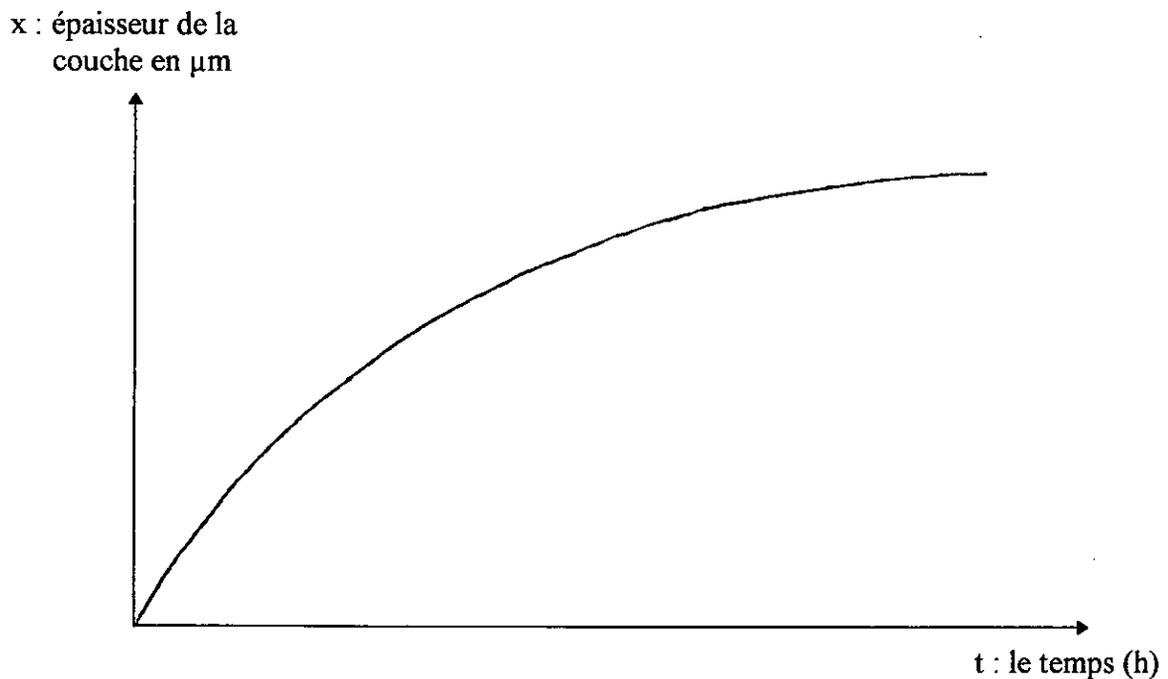
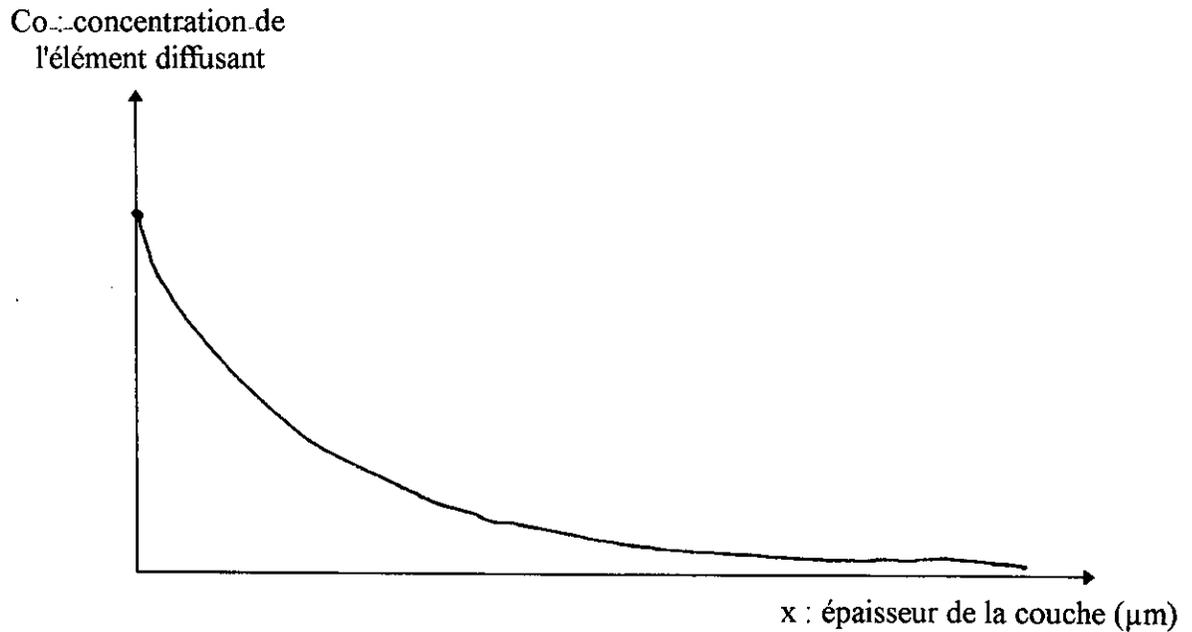


Figure III.1 : Evolution de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps [43]

- Pour un temps défini et une température fixe, l'évolution de la concentration en élément diffusant ( $C_0$ ) en fonction de l'épaisseur de la couche de dépôt se traduit par la figure III.2 ci-après :



**Figure III.2 :** Evolution de la concentration de l'élément diffusant en fonction de l'épaisseur de la couche [43]

#### **III.4 - INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE NEUTRE :**

L'influence de la nature du gaz vecteur sur la vitesse de croissance est déduite des expériences de dépôts effectuées en présence d'argon technique purifié, d'hélium et d'un mélange d'argon-hydrogène 5% [31]. Les résultats montrent que la nature du gaz lorsqu'il est inerte, n'influe pas sur la cinétique de déposition, la présence d'hydrogène par contre semble abaisser fortement la vitesse de croissance (tableau III.3)

Nature du gaz vecteur	Cinétique de croissance ( $\mu\text{m.h}^{-1}$ )
Argon technique purifié	3.5
Hélium N55	3.5
Argon + Hydrogène 5%	1.5

## CHAPITRE IV

### FROTTEMENT- USURE

*" Une loi est un modèle qui n'est plus (ou pas encore !) contesté "*

*" Un modèle devient une loi ... , ou il sombre dans l'oubli ! "*

*JEAN LEMAITRE*

## **CHAPITRE IV**

### **FROTTEMENT - USURE**

#### **IV.1 - DEFINITION :**

L'usure est un terme qui englobe tous les phénomènes de frottement entraînant perte de cote, de forme et de poids par émission de débris. Elle est souvent dommageable et limite la durée de fonctionnement des éléments de machines.

Cette définition révèle bien son universalité et sa permanence. Pour palier à ce genre de problème, très coûteux à l'économie nationale, les dépôts thermo-chimiques en générale, la technique de cémentation activée en caisse en particulier sont souvent utilisées dans l'industrie.

#### **IV.2 - DIFFERENTS TYPE DE FROTTEMENT :**

##### **IV.2.1 - Frottement par glissement :**

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

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

- Le coefficient de frottement garde une valeur pratiquement constante au cours du temps et les destructions superficielles sont faibles.
- Le coefficient de frottement évolue au cours du temps d'une manière aléatoire et les destructions sont importantes.
- Le coefficient de frottement évolue d'une manière oscillatoire.

### **IV.2.2 - Frottement par roulement :**

On s'entend à dire, dans le cas du roulement, que même si la vitesse relative des deux corps est importante, celle des parties en contact est pratiquement nulle. Cela se traduit par un coefficient de frottement de roulement très faible en le comparant à celui de glissement [44].

## **IV.3 - DIFFERENTS TYPES D'USURE :**

### **IV.3.1 - Usure adhésive :**

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

En effet, sous l'effet des mécanismes de déformation élastique ou plastique des aspérités, les aires des microcontacts sont plus ou moins tendues, il y a alors contact intime des surfaces avec action des forces d'attraction moléculaires à travers l'interaction.

Ces lésions à l'interface sont à l'origine de la formation adhésives, responsable de l'adhésion des surfaces [45].

### **IV.3.2 - Usure abrasive :**

L'usure abrasive se produit lorsque des particules dures rayent une surface. Ces particules peuvent être présentes dans l'interface ou être partie intégrante dans l'un des deux corps en présence.

L'usure abrasive pure est caractérisée par l'absence de jonction entre le premier et le deuxième corps et surtout par la formation des rayures sur les surfaces. Ces rayures peuvent être produites par deux mécanismes :

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

**IV.3.3 - Usure corrosive :**

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

Elle dépend essentiellement de :

- La nature de l'atmosphère;
- La nature du matériau;
- La présence au non d'un lubrifiant lors de l'usure.

**IV.3.4 - Usure par fatigue :**

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

La formation de ces fractures dépend de :

- La nature du frotteur.
- La pression moyenne appliquée.

**IV.4 - FLUX ENERGETIQUE DANS LE TRIBOSYSTEME :**

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

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

Elle peut être divisée en plusieurs termes correspondant à différents modes d'absorption de l'énergie par les métaux. La figure IV.1 représente le tribosystème considéré sous cet angle énergétique.

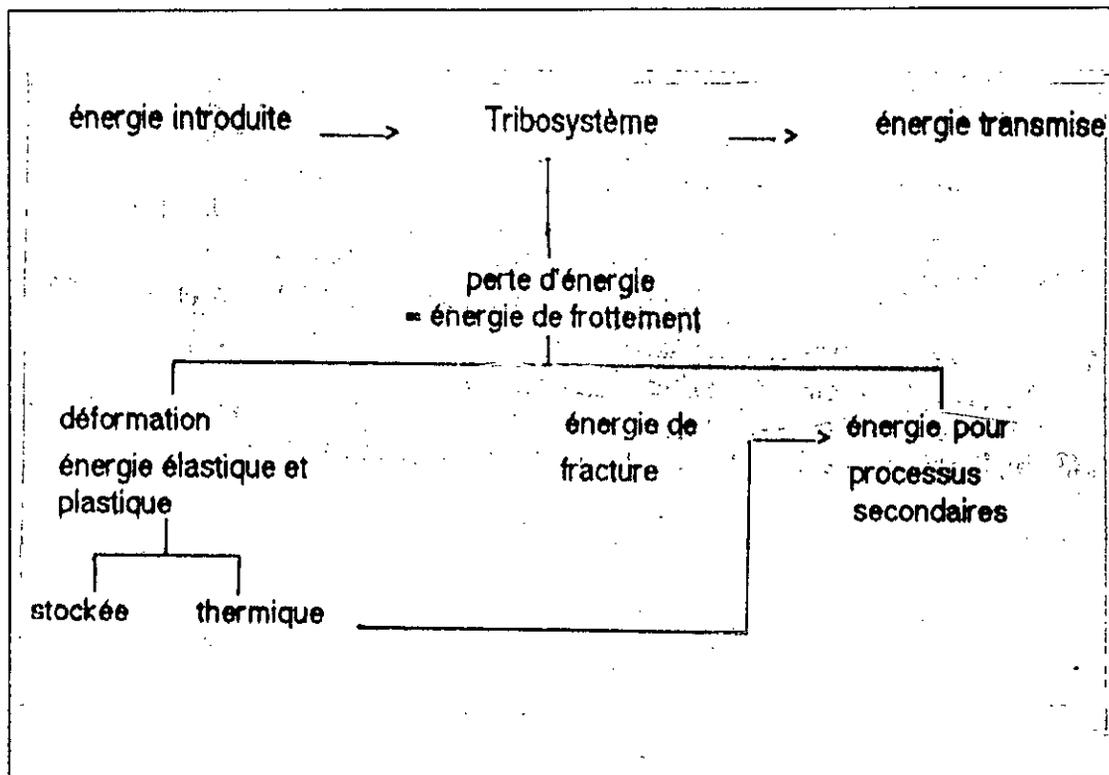


Figure IV.1 : Flux énergétique dans le tribosystème [45]

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

#### **IV.5 - PHENOMENES INTERACTIFS :**

Un grand nombre de phénomènes interagissent lors d'un essai d'usure, entre autres :

**IV.5.1 - Phénomènes thermiques :**

Une partie de l'énergie de frottement est toujours dissipée sous forme de chaleur et les augmentations de température peuvent être considérables.

On notera d'ailleurs que la notion de température dans le contact n'est pas assez correcte puisque cette notion nécessite pour être définie que le système soit dans un état d'équilibre thermodynamique ce qui n'est pas le cas ici [45, 46].

Expérimentalement, il est cependant bien connu que l'aspect thermique est très important, pouvant souvent produire des modifications des propriétés des matériaux en contact.

**IV.5.2 - Phénomènes volumiques (ou internes) :**

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

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

**IV.5.3 - Phénomènes superficiels (ou externes) :**

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

- réactions chimiques;
- absorption.

## DEUXIEME PARTIE

### CHAPITRE V

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

*"Si l'on considérait une théorie comme parfaite et si l'on cessait  
de la vérifier par l'expérience, elle deviendrait une doctrine"*

*CLAUDE BERNARD*

## CHAPITRE V

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### V.1 - NATURE ET PREPARATION DES SUBSTRATS :

Le choix du matériau de base 35C D4 [49] fourni par la Société Nationale des Véhicules Industriels (S.N.V.I) a été guidé par deux critères, le premier est d'ordre technique et le second est d'ordre technico-économique :

- Les divers applications industrielles qui font recours à ce type de matériau : engrenage, arbres, manivelles, boulonnerie à haute résistance....
- Le prix de revient de l'application industrielle des revêtements de Chromisation dure et d'Aluminisation, sur ce type d'acier industriel, élaborés par le procédé de cémentation activée en caisse.

L'analyse chimique d'un échantillon témoin a révélé la composition donnée au tableau V.1 :

Equipements de tests	'Carbone determinator' type WR12	"Optical emission quantometer"											
Eléments	C	Fe	Cr	Mn	Cs	Si	Mo	Cu	Ni	P	Pb	S	Al
Acier													
35C D4	0,385	97,160	0,976	0,746	0,490	0,205	0,182	0,137	0,083	0,020	0,015	0,008	0,006

Tableau V.1 : Résultats d'analyses chimiques

Les échantillons ont été prélevés d'un barreau cylindrique de diamètre 22 mm, passé aux opérations d'usinage (surfaçage, sciage).

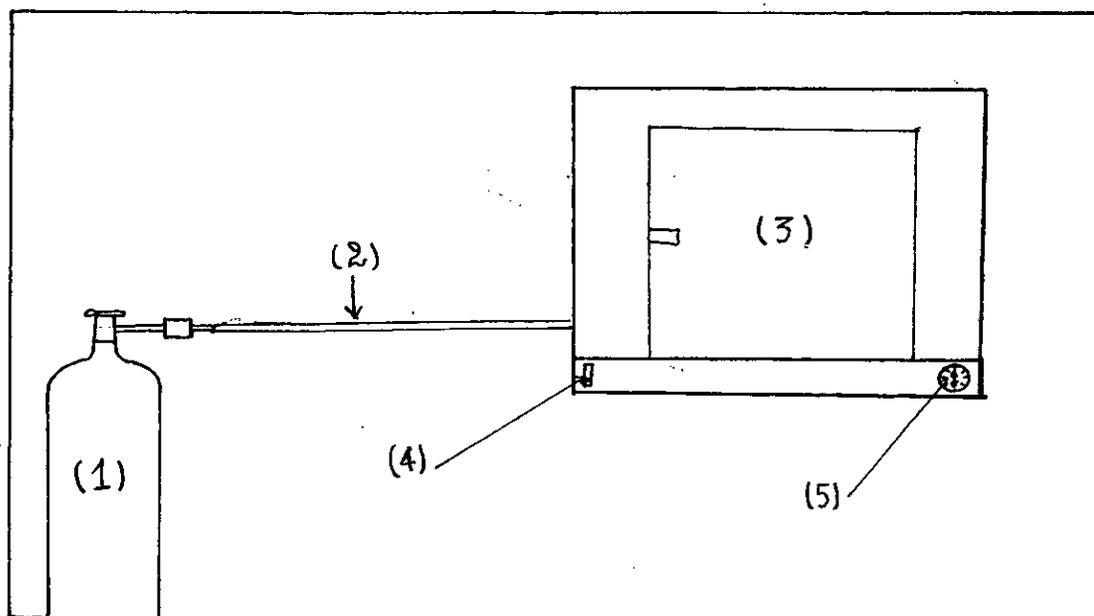
Les substrats sont dressés à la meule puis rectifiés pour éliminer les bavures, ensuite ils sont polis mécaniquement aux papiers abrasifs, jusqu'au grade 1000, entre chaque passe de papier on procède à un nettoyage aux ultrasons, un polissage fin sur papier feutre à l'aide d'une suspension d'Alumine est également effectué.

Comme la surface d'une pièce sur laquelle toute trace de graisse n'aura pas été éliminée ne permettra pas une adhérence convenable d'un dépôt [47], on a dégraissé tous nos échantillons dans du trichloroéthylène puis nettoyés dans un bain d'acétone.

## **V.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL UTILISE :**

### **V.2.1 - L'enceinte de traitement :**

L'ensemble du dispositif expérimental utilisé est décrit sur la figure V.1 :



(1) Tube à gaz d'Argon

(4) Débit-mètre

(2) Tuyau de liaison

(5) Régulateur de température

(3) Four

Figure V.1 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental utilisé.

Elle est constituée d'un four à traitement thermochimique type "CONTROLAB" à régulation automatique de température dans lequel circule un courant gazeux d'Argon.

### **V.2.2 - La boîte semi-étanche :**

C'est une boîte en porcelaine réfractaire qui est placée au centre de la chambre du four, elle est munie d'un couvercle usiné la rendant presque étanche afin de confiner en son sein l'atmosphère réactrice. C'est en effet dans cette boîte que se produisent les processus thermochimiques amenant à la formation du revêtement.

Les échantillons à revêtir sont enfouies dans le ciment à partir duquel sera générée 'in-situ', l'atmosphère halogénée responsable du dépôt, lorsque la température du traitement sera atteinte.

### **V.3 - ELABORATION DU CEMENT :**

Avant tout, on procède à la pesée avec précision, dans les proportions choisies, toutes les poudres formant le ciment.

Puis on mélange soigneusement les poudres de l'élément source, qu'on veut déposer, avec le diluant réfractaire, de manière à obtenir le mélange le plus homogène possible.

Ensuite, l'activant halogène également sous forme de poudre est ajouté au mélange de métaux, le tout est à nouveau mélangé et introduit dans une boîte semi-étanche.

Le ciment ainsi obtenu est prêt à l'emploi.

#### **V.3.1 - Cément de Chromisation :**

Le ciment de Chromisation, élaboré comme précédemment, à la composition donnée au tableau V.2 :

Composés	% Massique
Cr (fine)	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fine)	51
NH <sub>4</sub> Cl	4

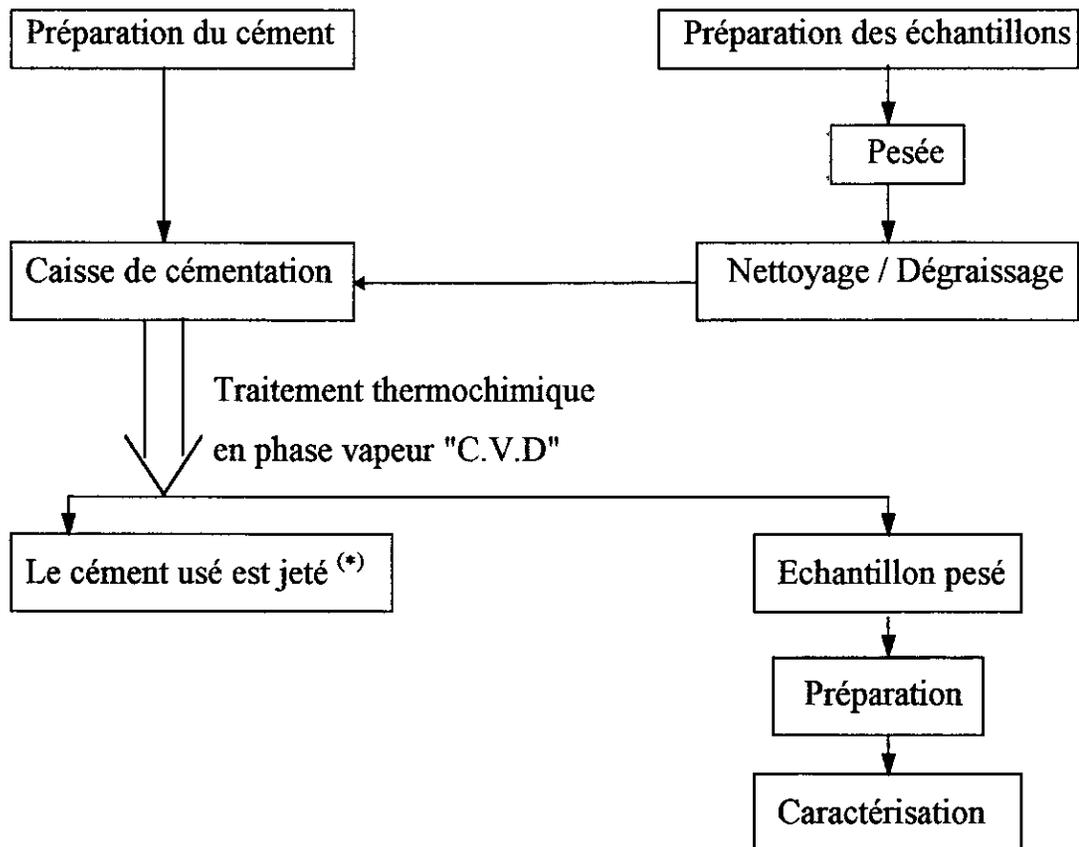
Tableau V.2 : Composition du ciment de Chromisation

**V.3.2 - Ciment de l'Aluminisation :**

Le ciment de l'Aluminisation a pour composition celle donnée au tableau V.3 :

Composés	% Massique
Al (fine)	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fine)	51
NH <sub>4</sub> Cl	4

Tableau V.3 : Composition du ciment de l'Aluminisation

**V.4 - ORGANIGRAMME D'UNE EXPERIENCE-C.V.D EN CAISSE:-****V.5 - PRESENTATION DES ESSAIS :**

Les tableaux suivant résument les essais effectués dans ce mémoire.

**V.5.1 Chromisation seule :**

Température (°C)	Temps (h)
1000	3
1000	5
1000	7
1100	3
1100	5
1100	7

\* Ce ciment peut être recyclé [48]

**V.5.2 - Aluminisation seule :**

Température (°C)	Temps (h)
1000	1
1000	3
1000	5
1000	7
1100	1
1100	3
1100	5
1100	7

**V.5.3 - Chromisation suivie d'Aluminisation :**

Température (°C)	Temps (h)
1000	3 <sup>h</sup> Chromisation + 3 <sup>h</sup> Aluminisation
1000	5 <sup>h</sup> Chromisation + 5 <sup>h</sup> Aluminisation
1000	7 <sup>h</sup> Chromisation + 7 <sup>h</sup> Aluminisation

**V.6 - CARACTERISATION DES DEPOTS OBTENUS :**

Notre étude métallographique a pour principal but la mise en évidence de la structure du multimatériau dépôt / substrat lors de l'observation au microscope optique de type "ZEISS".

Avant d'être observé microscopiquement, l'échantillon doit subir une préparation préalable. Celle-ci comprend le polissage et l'attaque chimique.

Le principe et la description du polissage ont été déjà indiqués dans la partie V.1.

La deuxième phase consiste en une attaque chimique à l'aide du nital [50], dont la composition et les proportions en volume sont :

- Acide nitrique                    4 ml
- Alcool éthylique                100 ml

L'attaque chimique permet de révéler les différentes phases présentes, la grosseur et la forme des grains, ainsi que s'ils ont lieu, les inclusions, les porosités et les microfissures, que l'on observe au microscope optique selon un grossissement de 200X.

#### **V.6.2 - Caractérisation tribologique :**

La machine sur laquelle nous avons effectué nos essais d'usure est un frictio-analyseur de marque JPS. Celui-ci permet :

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

Pour la mise en service du frictio-analyseur et pour effectuer nos essais, on a procédé comme suivant :

- Disposer d'une source d'air comprimé d'au moins trois bars, et que cet air soit sec et dépoussiéré et aussi d'une source de courant alternatif de 115 volts. 50 périodes monophasées.
- Monter l'échantillon à tester sur le port échantillons on le ramenant au contact de la piste à l'aide d'un bras pivotant équipé d'une tige servant à charger l'échantillon à l'aide de masses marquées :
- Etablir l'équilibre à l'aide d'un contre-poids situé à l'arrière.

- Conditions opératoires adoptées :-

- La piste est en acier XC48 trempé et revenu, de rayon 20 mm.
- La vitesse de rotation de la piste est de 1500 tr/min.
- Le couple initial donné par l'appareil de contrôle et de régulation prend une valeur entre 1,5 et 1,7 Lbs In où 1 Lbs In = 0,01143 N.m

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

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

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

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

$M_i$  : Le moment résistant initial moyen (N.m)

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

or

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

Avec :  $f$  : Coefficient de frottement moyen

$N$  : Effort appliqué sur le frotteur (N)

$r$  : Rayon de la piste (m)

en combinant (1) et (2) on aura :

$$f = (M_t - M_i) / N \cdot r$$

**V.6.3 - Caractérisation par microdureté :**

La microdureté est la méthode la plus répandue pour évaluer les propriétés intrinsèques des dépôts thermochimiques.

Les échantillons traités ont subi des essais de microdureté VICKERS à raison de cinq empreintes pour limiter les erreurs de mesures.

Les indentations sous une charge de 200 grammes ont été réalisées grâce à un microduromètre de type "TESTWELL", équipé d'un microscope optique de type 'ZEISS' et à partir de la table fournie par le constructeur on tire la valeur de la microdureté Hv 0,200.

# TROISIEME PARTIE

## CHAPITRE VI

### RESULTATS ET INTERPRETATIONS

*"Lorsqu'un théoricien trouve un résultat nouveau, personne n'y croit sauf lui ! et  
Lorsqu'un expérimentateur trouve un résultat nouveau, tout le monde y croit sauf lui !"*

*JEAN LEMAITRE*

## CHAPITRE VI

### RESULTATS ET INTERPRETATIONS

#### VI.1 - ETUDE DE LA CINÉTIQUE DE CROISSANCE DES DEPOTS :

##### VI.1.1 - Etude de l'évolution du taux de Chromisation en fonction du temps :

La figure VI.1 représente les courbes de gain de Chrome (% massique) en fonction de la durée de traitement thermochimique en phase vapeur obtenues à 1000°C et 1100°C.

On notera ici, que l'évolution du processus de gain de masse au cours du temps est habituellement exprimée en variation de masse surfacique ( $\Delta m/s$ ) mais, pour des raisons d'ordre pratique la mesure a été prise en variation de masse relative ( $\Delta m/m_0$ ) en fonction du temps.

A 1100°C on remarque qu'il y a une évolution plus prononcée du point de vue croissance des couches chromisées jusqu'à atteindre une vitesse limite de croissance, provoquée par le phénomène de croissance et de coalescence de celles-ci, ce qui justifie l'apparition du pseudo-palier, chose qui nous laisse confirmer qu'au fur et à mesure que la couche augmente, la vitesse de pénétration diminue, tandis qu'à 1000°C la vitesse de croissance de l'épaisseur de la couche est pratiquement constante.

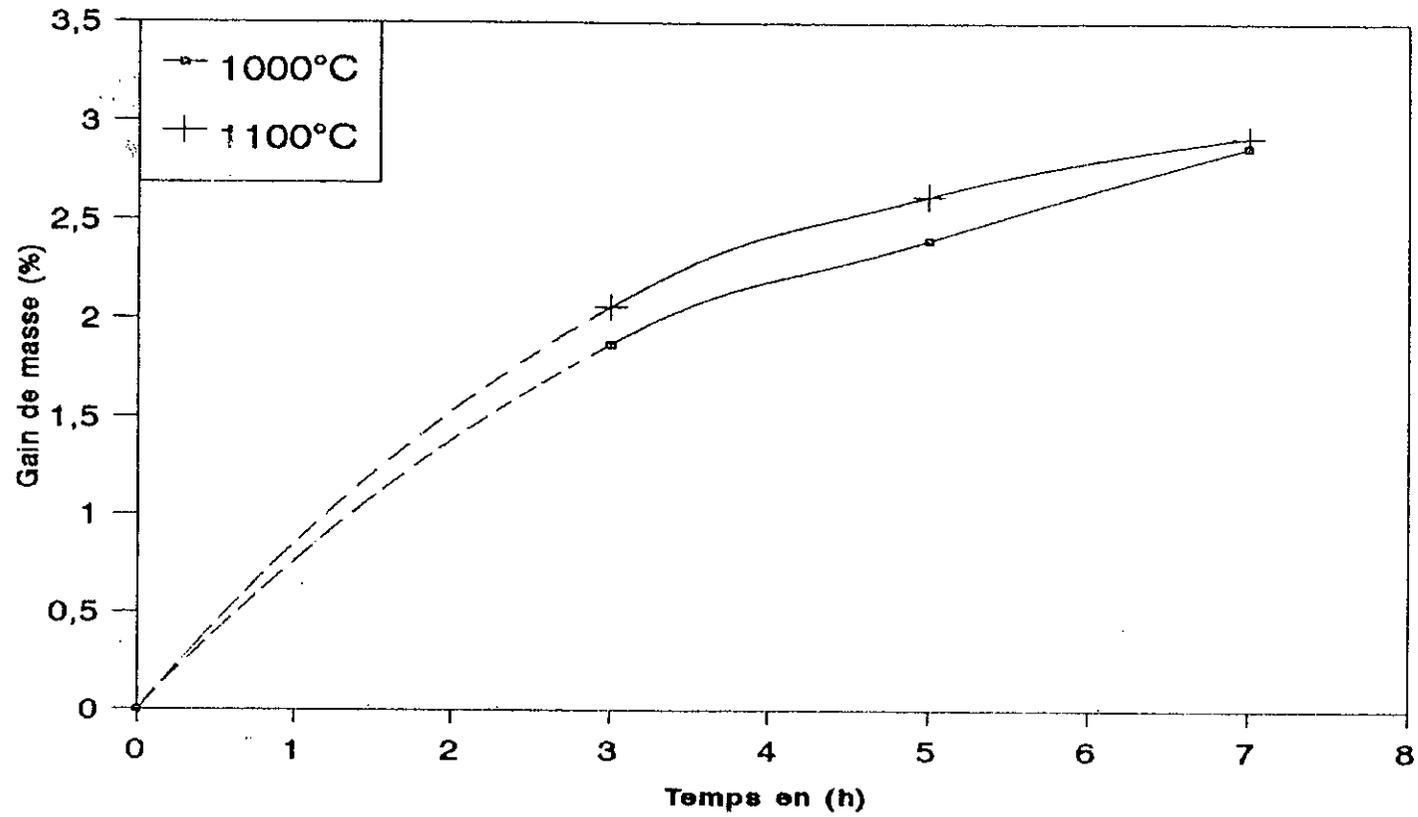


Figure VI.1: Revêtement chromisé: Evolution du pourcentage massique du chrome en fonction du temps.

**VI.1.2 - Influence du temps sur l'épaisseur de la couche déposée :**

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'influence de la température et de la durée de cémentation activée en caisse sur l'épaisseur de la couche formée, cette épaisseur a été déterminée micrographiquement.

La variation parabolique déduite des trois courbes VI.2, VI.3 et VI.4 représentatives de l'épaisseur  $x$  en fonction de  $\sqrt{t}$  des trois traitements thermochimiques effectués à 1000°C montre que l'épaisseur des couches déposées est proportionnelle à  $\sqrt{t}$  et ayant des coefficients de proportionnalité, respectivement  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ , relié aux coefficients de diffusion  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_3$ , cela est justifié par l'unité des différents coefficients de proportionnalités, conformément aux lois de la diffusion [42, 51, 52].

Dans le cas du traitement de Chromisation seule, le coefficient de proportionnalité a été trouvé égale à  $K_1 = 8.753 \mu\text{m.h}^{-1/2}$ , résultat proche de celui trouvé par l'auteur de l'article [38].

Le tracé de la courbe relative à l'Aluminisation seule donne un coefficient de proportionnalité égal à  $K_2 = 133.732 \mu\text{m.h}^{-1/2}$ , par contre celui de l'Aluminisation précédée par une Chromisation a pratiquement la valeur de  $K_3 = 156.863 \mu\text{m.h}^{-1/2}$ , pour ce fait on peut affirmer que la cinétique de diffusion dans le cas de l'Aluminisation précédé de la Chromisation a été améliorée de 1.173 fois que la cinétique de diffusion de l'Aluminisation seule.

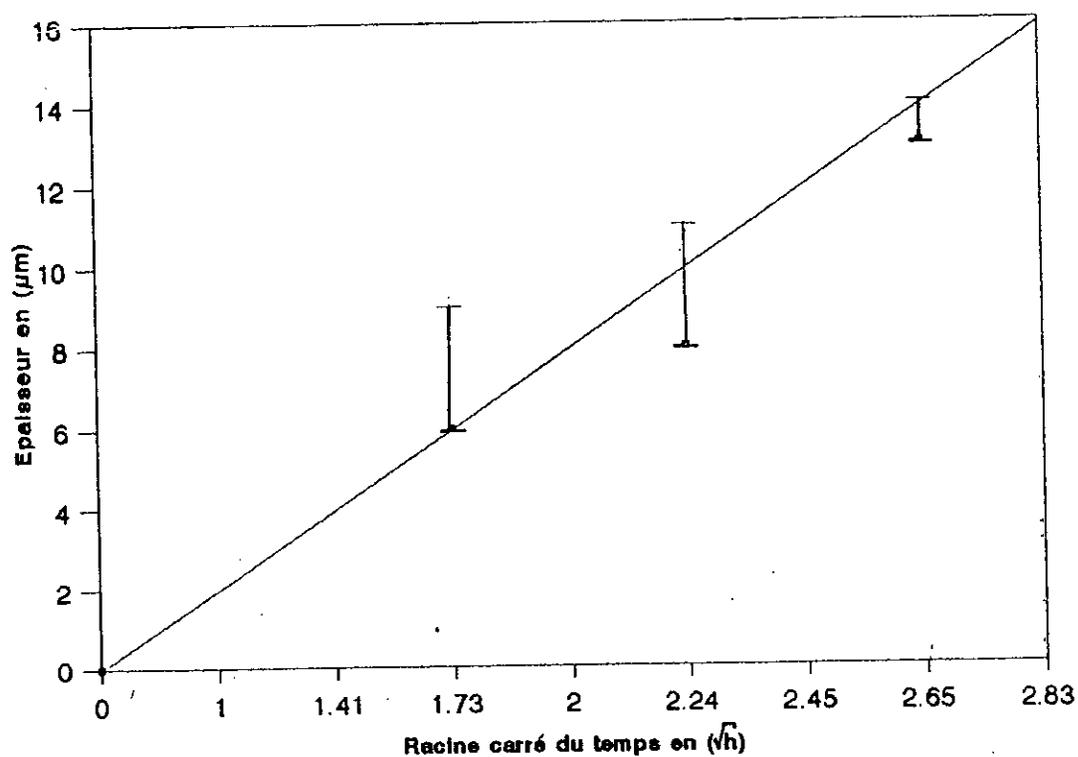


Figure VI.2: Revêtement chromisé: Courbes de la cinétique de croissance des couches chromisées à 1000°C.

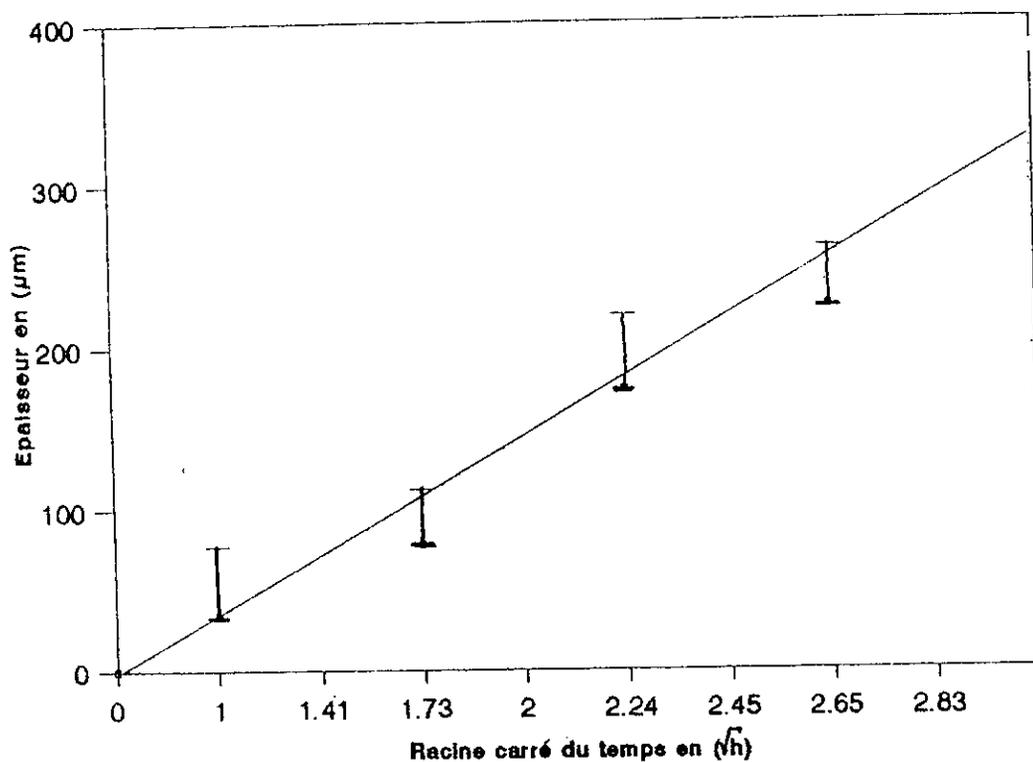


Figure VI.3: Revêtement aluminisé: Courbes de la cinétique de croissance des couches aluminisées à 1000°C.

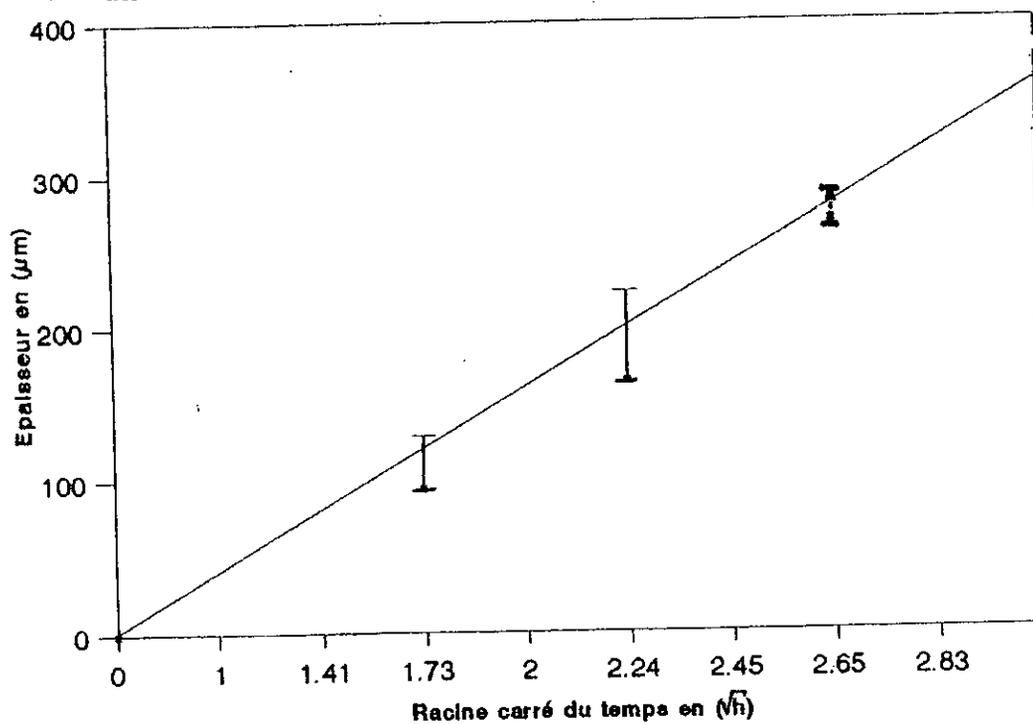


Figure VI.4: Revêtement mixte chromisé-aluminisé: Courbe de la cinétique de croissance du dépôt chromisé-aluminisé à 1000°C.

## **VI.2 - ETUDE MICROGRAPHIQUE :**

La morphologie des échantillons traités et examinés par la microscopie optique à grossissement 200 montre que :

- Toutes les photos relatives aux dépôts issus des différents traitements thermochimiques présentent un contraste interfacial caractérisé par une couche en claire.
- Sur les micrographies des dépôts chromisés relatives aux figures VI.5, VI.6, VI.7, VI.8, VI.9, VI.10. Nous pouvons noter l'aspect fin de ces revêtements et que la plus part des couches déposées épousent parfaitement la forme et les reliefs des surfaces du substrat.
- Dans le cas de l'Aluminisation seule et la Chromisation suivie d'Aluminisation, associé aux figures VI.11, VI.12, VI.13, VI.14, VI.15, VI.16, VI.17, VI.18, VI.19, VI.20, VI.21, on remarque que les revêtements sont plus rugueux et plus épais avec l'apparition de porosités sur le dépôt et qui sont dus probablement à la contraction volumique ou/et vraisemblablement au dégagement de produits volatils, formés au cours du traitement thermochimique provenant du mécanisme d'échange entre le substrat et le dépôt.

A titre de comparaison, on remarque que notre cas est en concordance avec celui obtenu par BENARIOUA [53] et COLLIGNO [54]. Ces derniers proposent qu'un dépôt plus épais génère des contraintes plus importantes.

Nous pouvons également noter que lorsque la température ou/et le temps de traitement thermochimique augmente, la tendance à la croissance des revêtements est confirmée.

Et enfin, on signale que les différentes phases citées dans la littérature n'ont pas pu être mises en évidence vu la limitation de la microscopie optique.

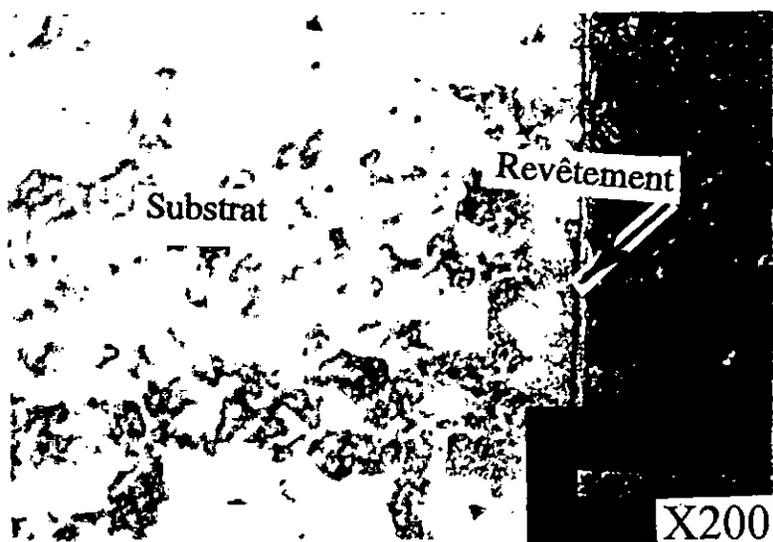


Figure VI.5 : Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 3 h

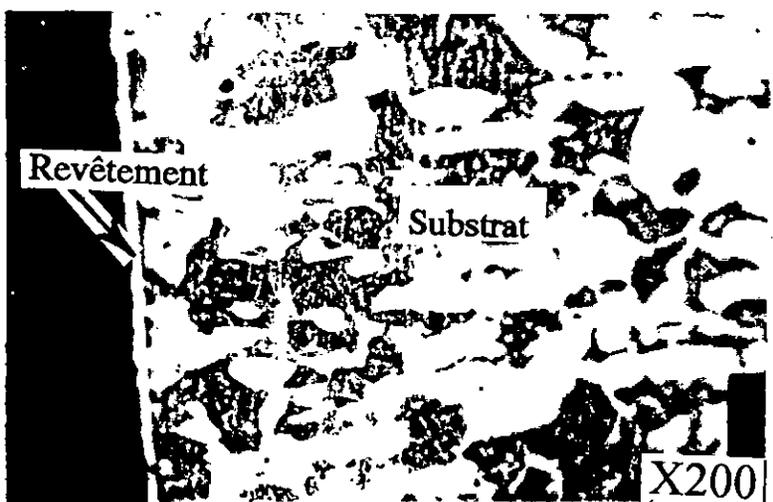


Figure VI.6 : Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5 h

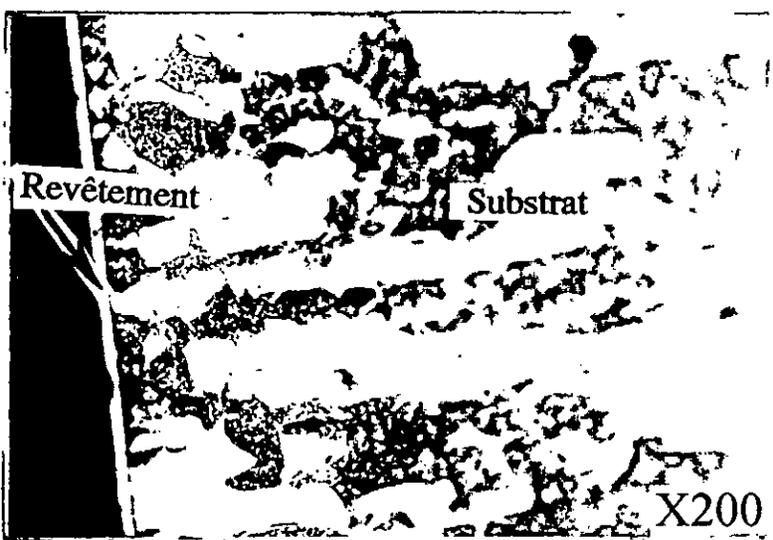


Figure VI.7 : Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7 h

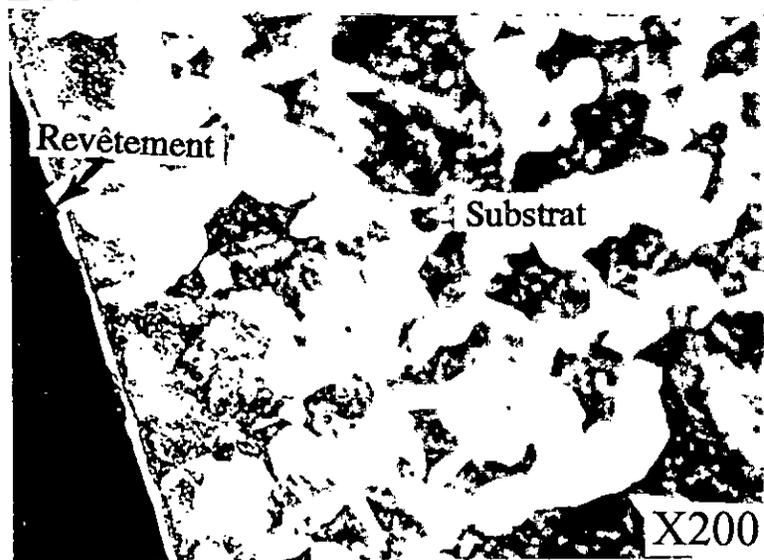


Figure VI.8 : Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 3 h

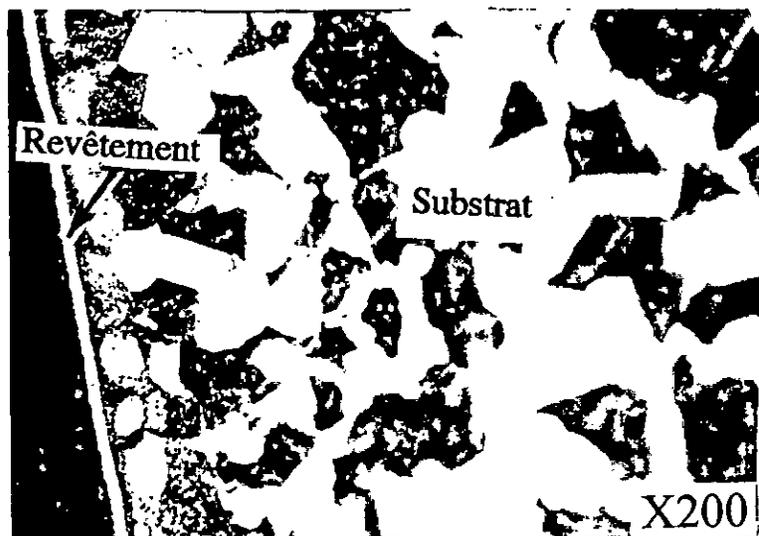


Figure VI.9 : Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 5 h

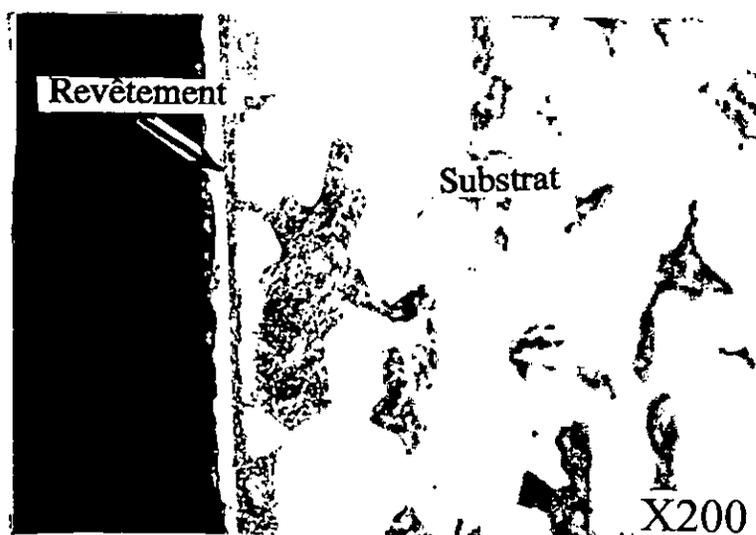


Figure VI.10 : Revêtement chromisé : Coupe d'un échantillon chromisé à 1100°C pendant 7 h

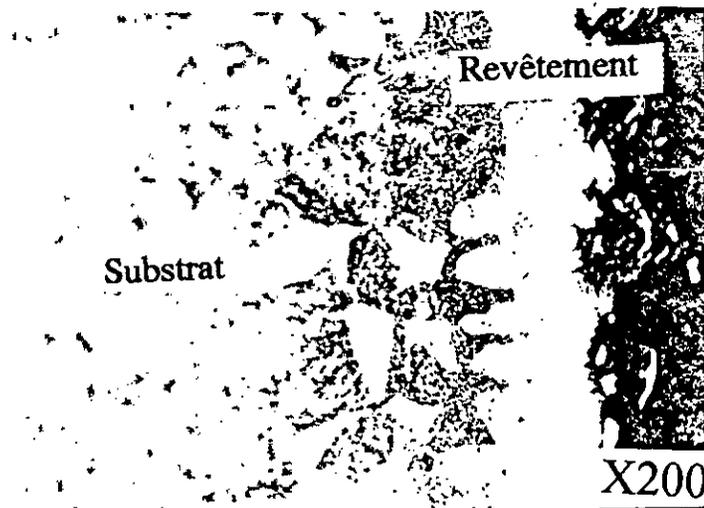


Figure VI.11 : Revêtement aluminisé : Coupe d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 1 h

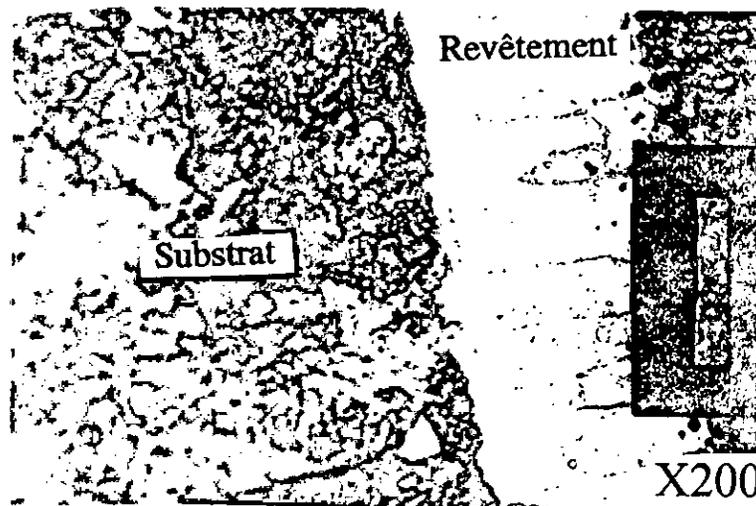


Figure VI.12 : Revêtement aluminisé : Coupe d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 3 h

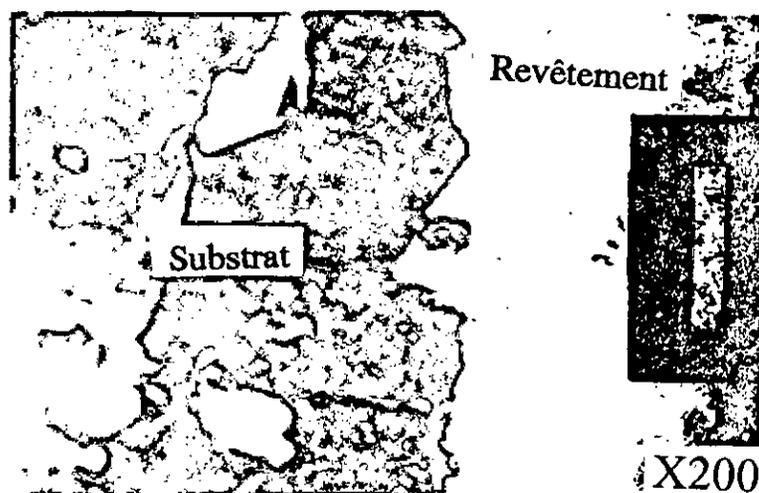


Figure VI.13 : Revêtement aluminisé : Coupe d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 5 h

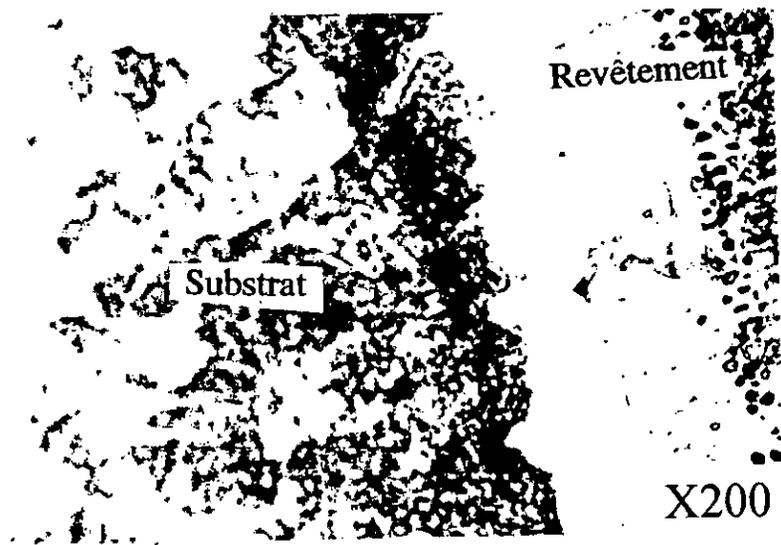


Figure VI.14 : Revêtement aluminisé : Coupe d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 7 h

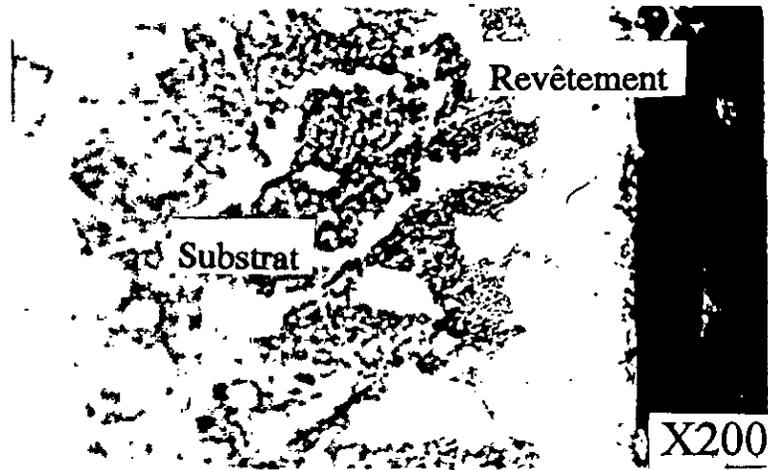


Figure VI.15 : Revêtement aluminisé : Coupe d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 1 h

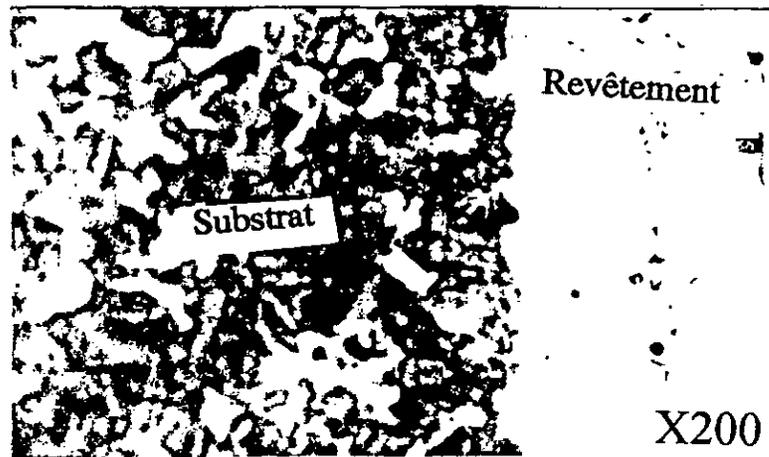


Figure VI.16 : Revêtement aluminisé : Coupe d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 3 h

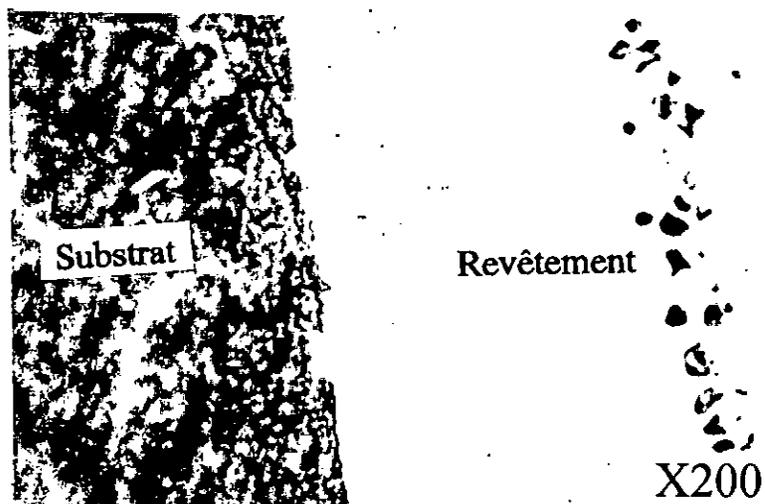


Figure VI.17 : Revêtement aluminisé : Coupe d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 5 h

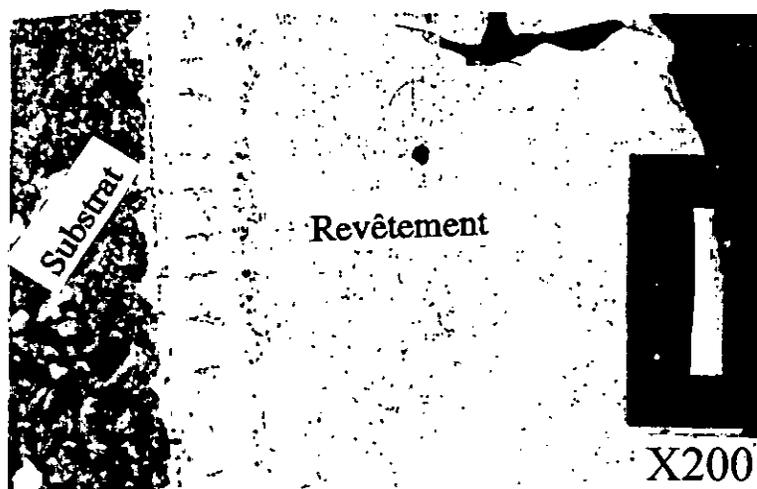


Figure VI.18 : Revêtement aluminisé : Coupe d'un échantillon aluminisé à 1100°C pendant 7 h

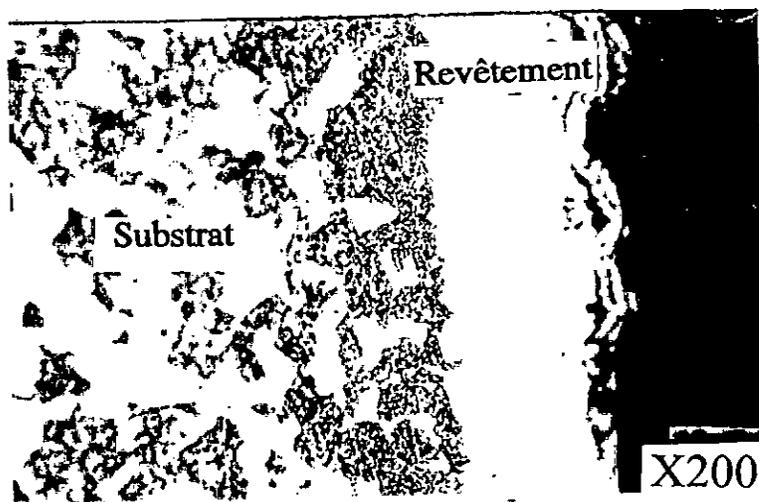


Figure VI.19 : Revêtement mixte chromisé-aluminisé : Coupe d'un échantillon chromisé puis aluminisé à 1000°C d'une durée de 3 heures chacun

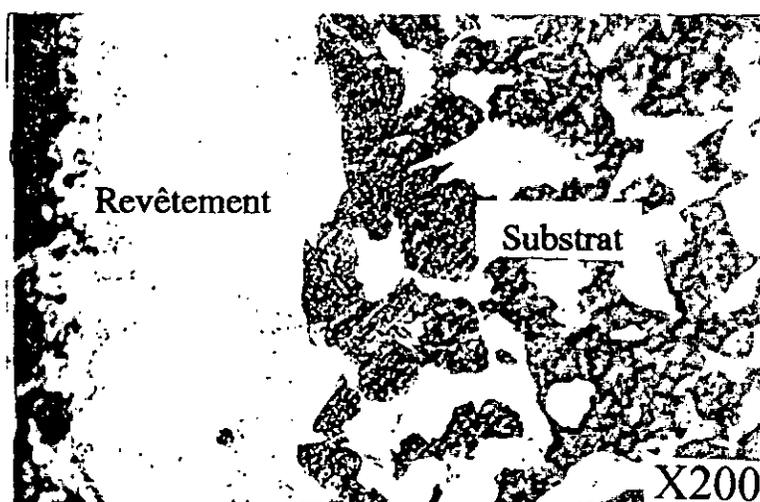


Figure VI.20 : Revêtement mixte chromisé-aluminisé : Coupe d'un échantillon chromisé puis aluminisé à 1000°C d'une durée de 5 heures chacun

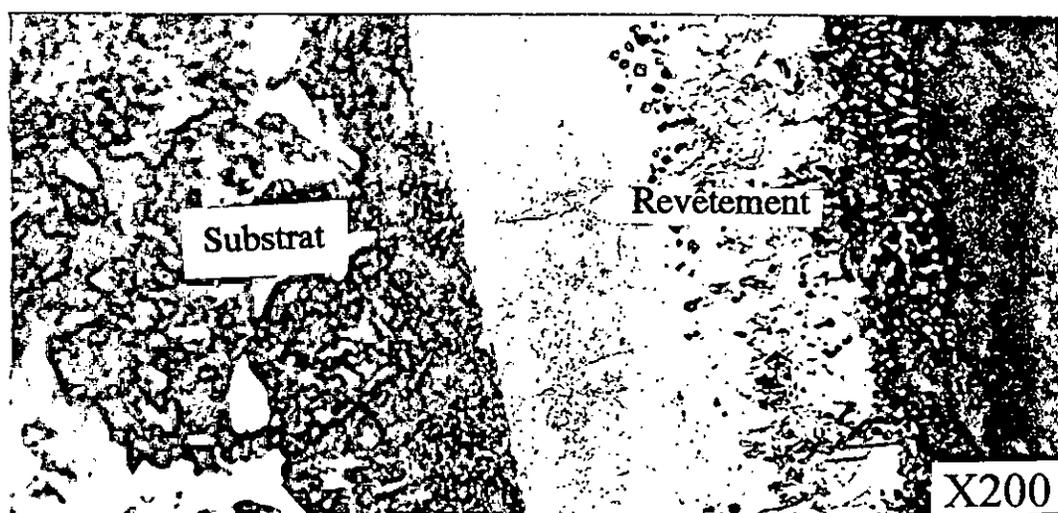


Figure VI.21 : Revêtement mixte chromisé-aluminisé : Coupe d'un échantillon chromisé puis aluminisé à 1000°C d'une durée de 7 heures chacun

### **VI.3 - ETUDE DE LA MICRODURETE.:**

Les essais de filiation de microdureté au niveau du substrat - interface - revêtement de chaque échantillon traité thermochimiquement à 1000°C donnent les évolutions enregistrées sur les figures VI.22, VI.23 et VI.24 respectivement pour les revêtements chromisés, aluminisés et chromisés-aluminisés.

Dans les trois cas de figures, on constate que le profil de microdureté est pratiquement le même, c'est à dire qu'on a enregistré un accroissement de la valeur de la microdureté à partir du coeur du matériau non affecté thermochimiquement jusqu'au revêtement en passant par l'interface substrat-revêtement.

Pour le cas de la Chromisation, on a remarqué que pour un temps de 7 h, la valeur de la microdureté avoisine 1574 Hv0.02 pour une distance de 10µm de l'interface, valeur inhérente à l'apparition du carbure  $M_{23}C_6$  [36].

Dans le cas de l'Aluminisation et pendant 7 h de traitement thermochimique, la valeur de la microdureté passe par son maximum qui est de l'ordre de 583 Hv0.02 pour une distance de 83 µm, avant qu'elle subisse une chute, probablement due au fait que la couche déposée n'est pas dans son état le plus stable et présente des contraintes provoquées par l'incorporation des impuretés comme l'Argon ou/et l'Azote durant d'étape de déposition.

Pour un dépôt chromisé puis aluminisé, les courbes de microdureté enregistrées sont en fait la superposition des deux courbes relatives aux deux échantillons chromisé et aluminisé.

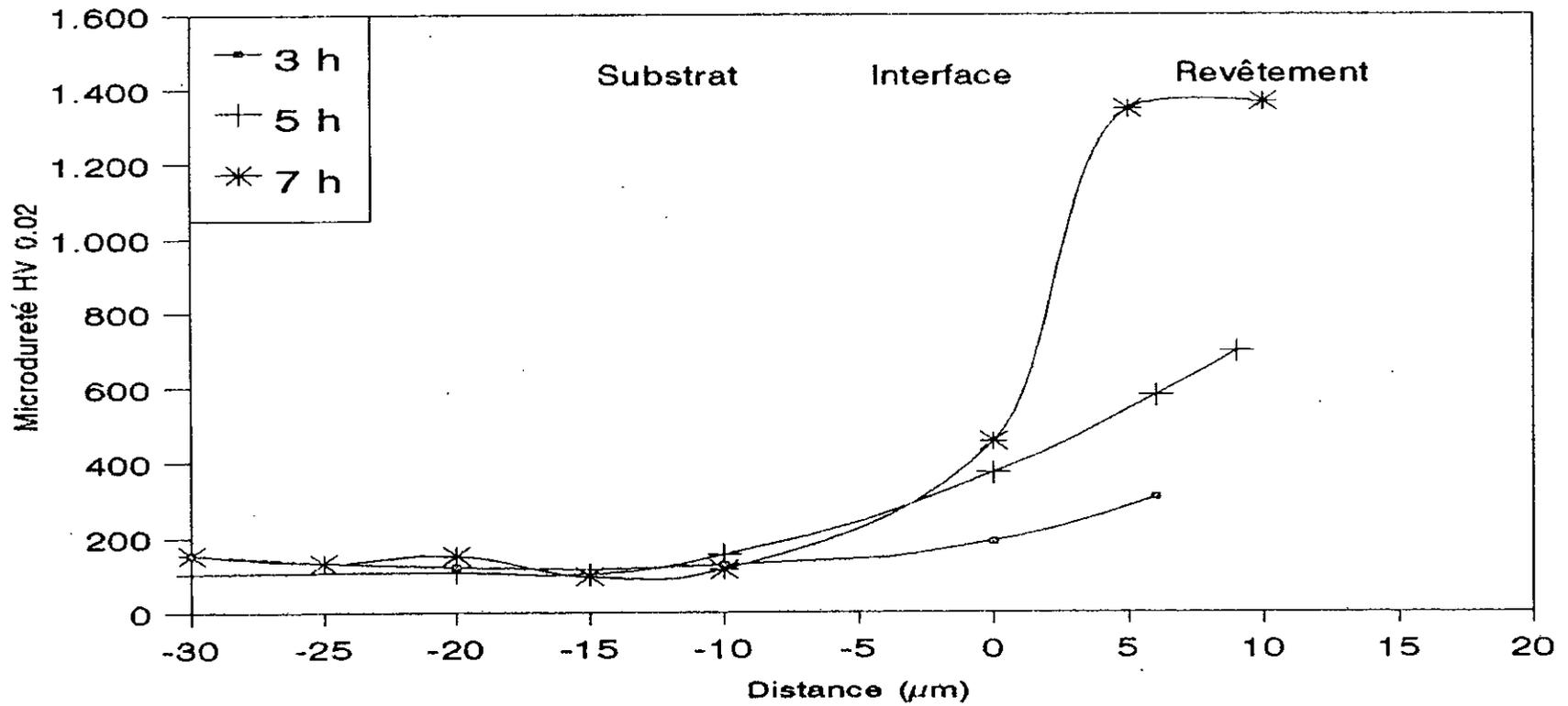


Figure VI.22: Revêtement chromisé: Evolution de la microdureté en fonction du temps de traitement dans le cas de la chromisation à 1000°C

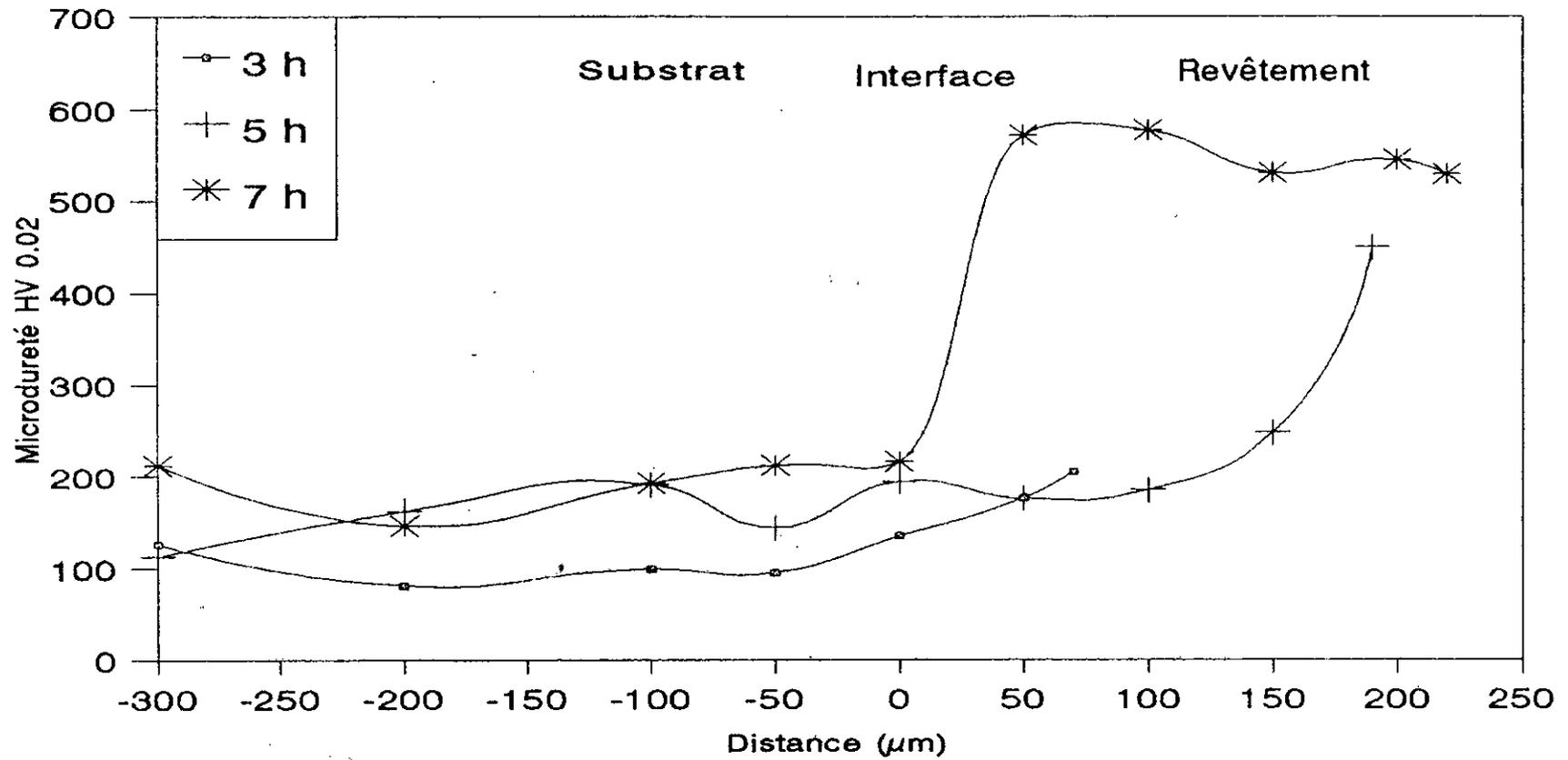


Figure VI.23: Revêtement aluminisé: Evolution de la microdureté en fonction du temps de traitement dans le cas de l'aluminisation à 1000°C.

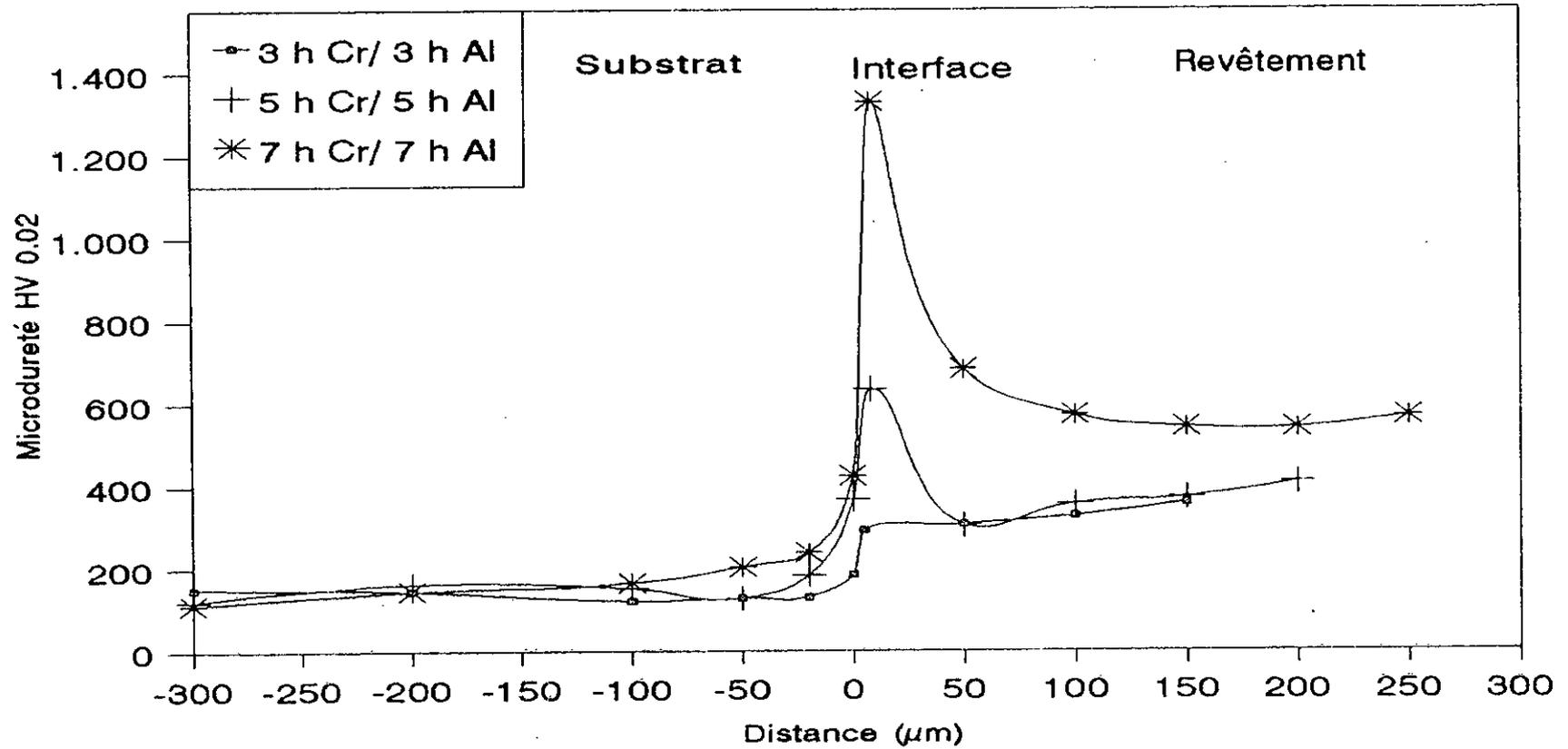


Figure VI.24: Revêtement mixte chromisé-aluminisé: Evolution de la microdureté en fonction du temps de traitement dans le cas d'un dépôt chromisé puis aluminisé à 1000°C.

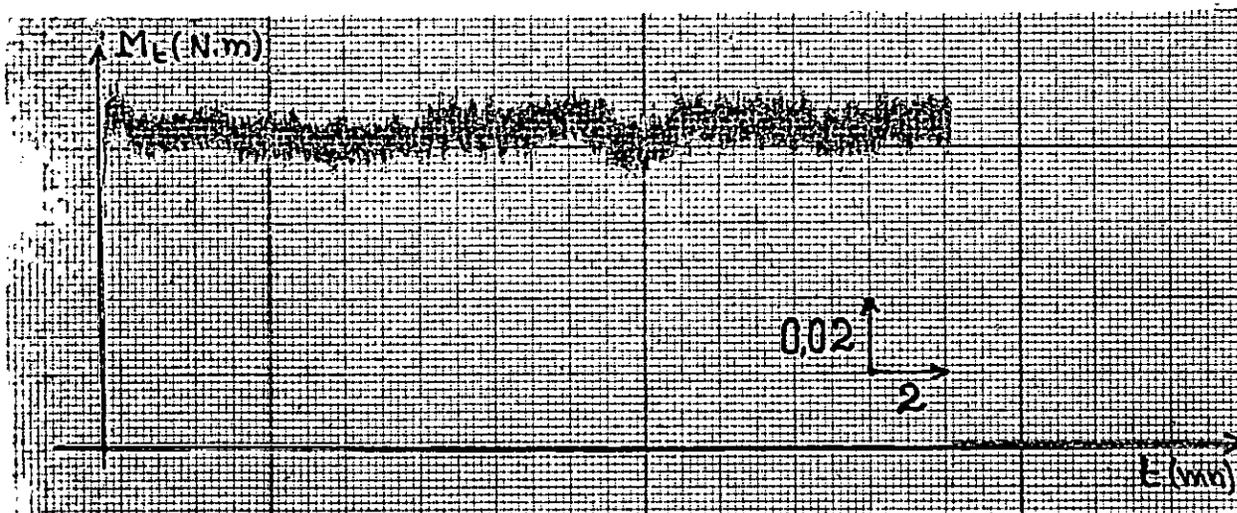
**VI.4 - CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE :****1 - Présentation des courbes obtenues par le frictio-analyseur :**

Figure VI.25 : Echantillon non traité : Evolution du moment résistant total en fonction du temps dans le cas de l'échantillon brut.

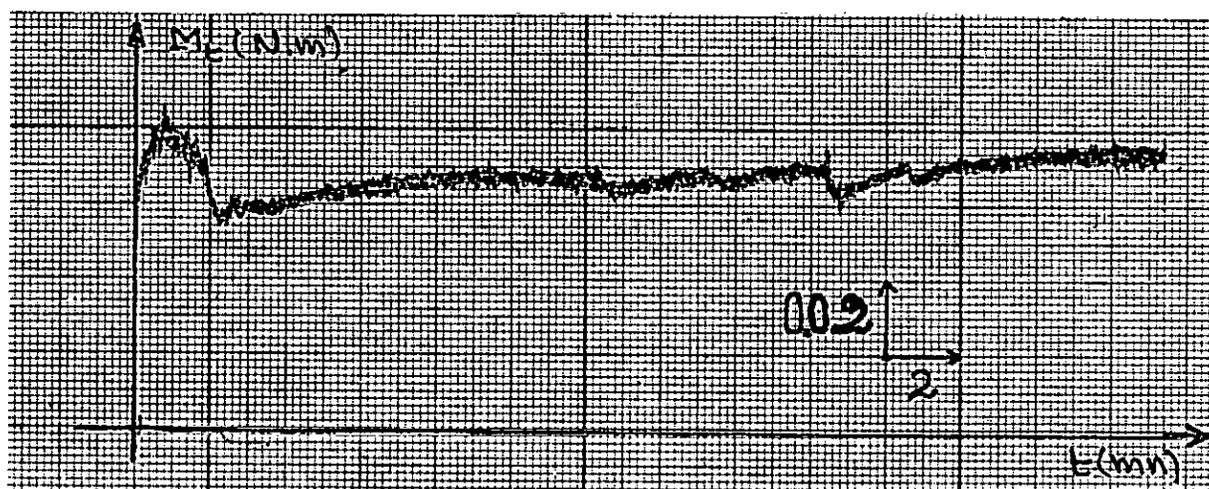


Figure VI.26: Revêtement chromisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 3 h.

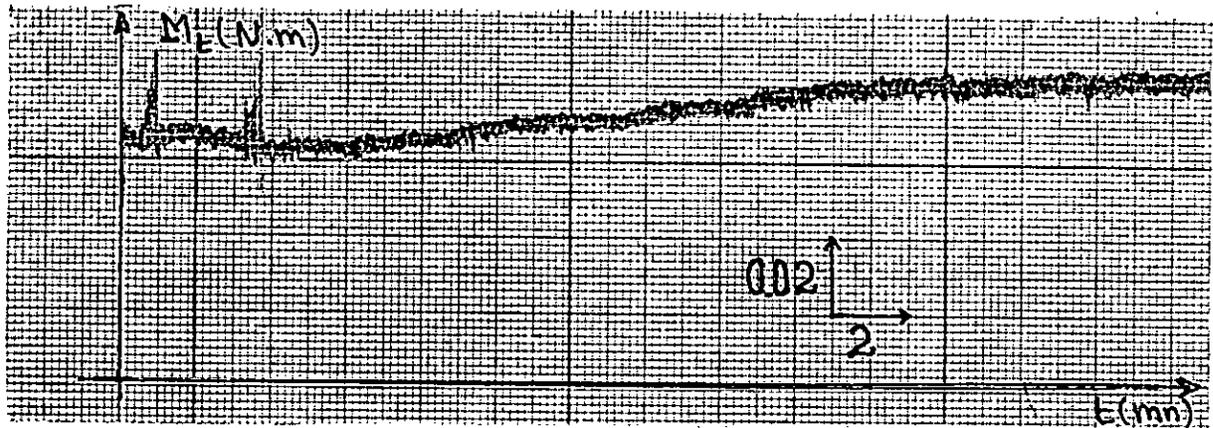


Figure VI.27 Revêtement chromisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 5 h.

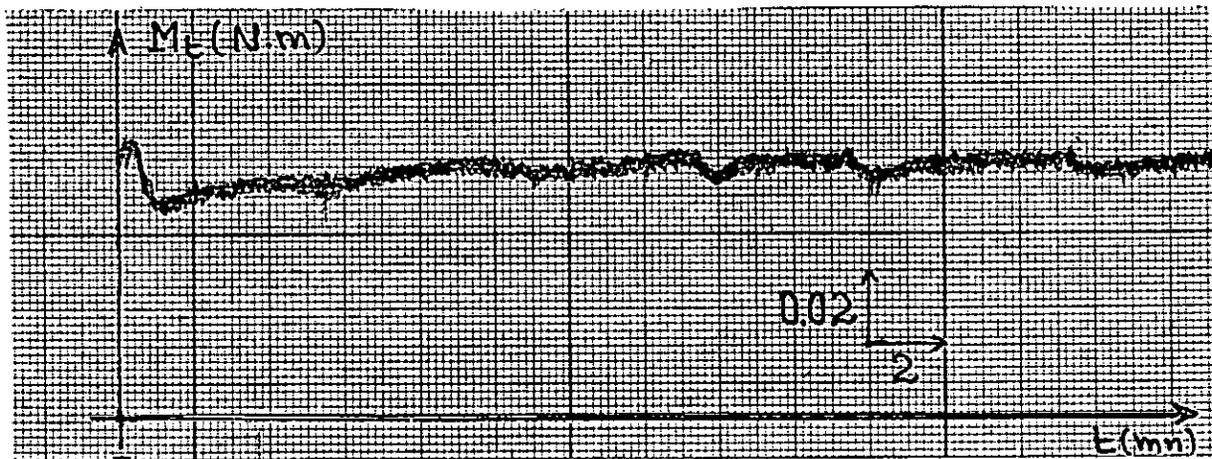


Figure VI.28: Revêtement chromisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon chromisé à 1000°C pendant 7 h.

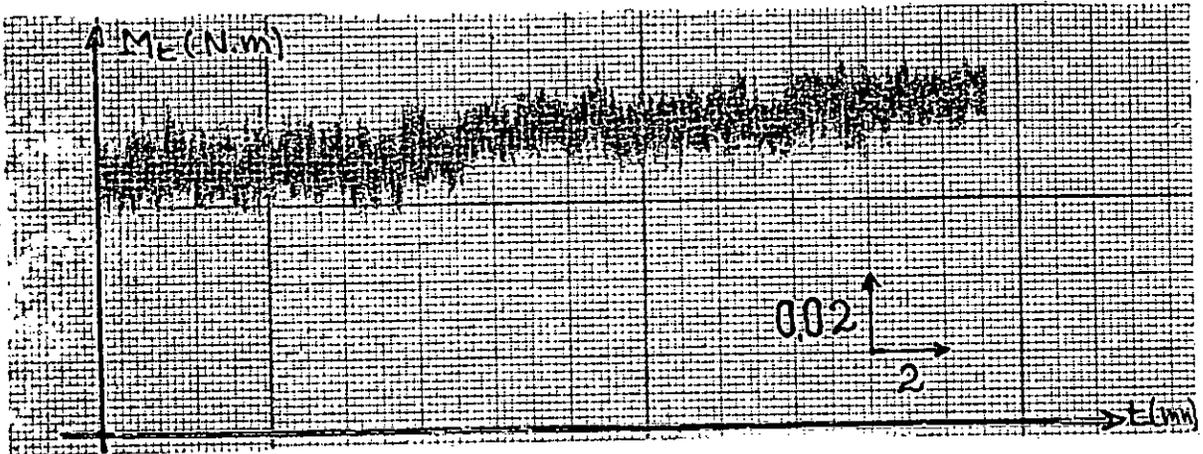


Figure VI.29: Revêtement aluminisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 3 h.

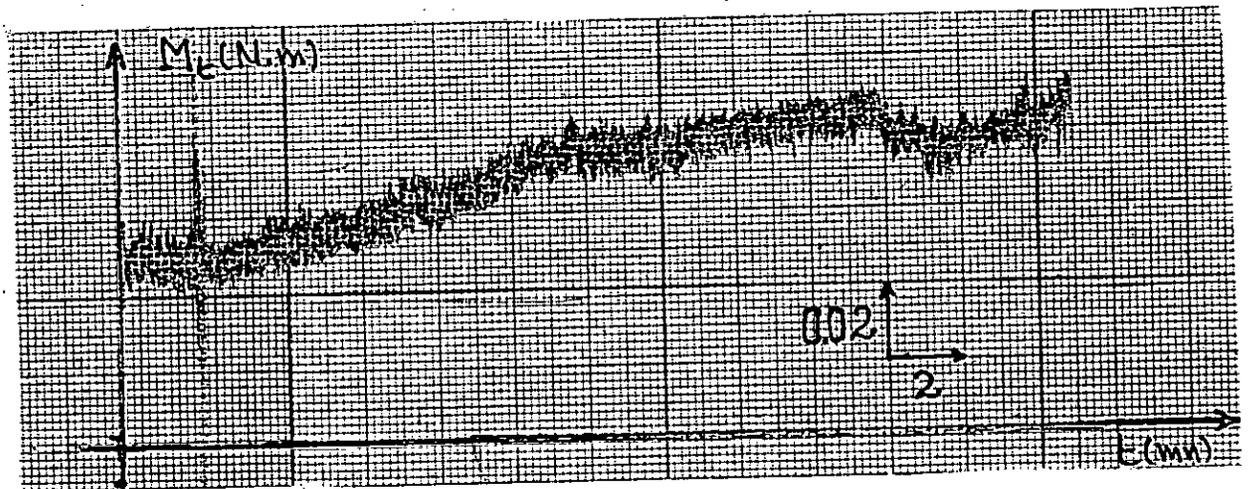


Figure VI.30 Revêtement aluminisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 3 h.

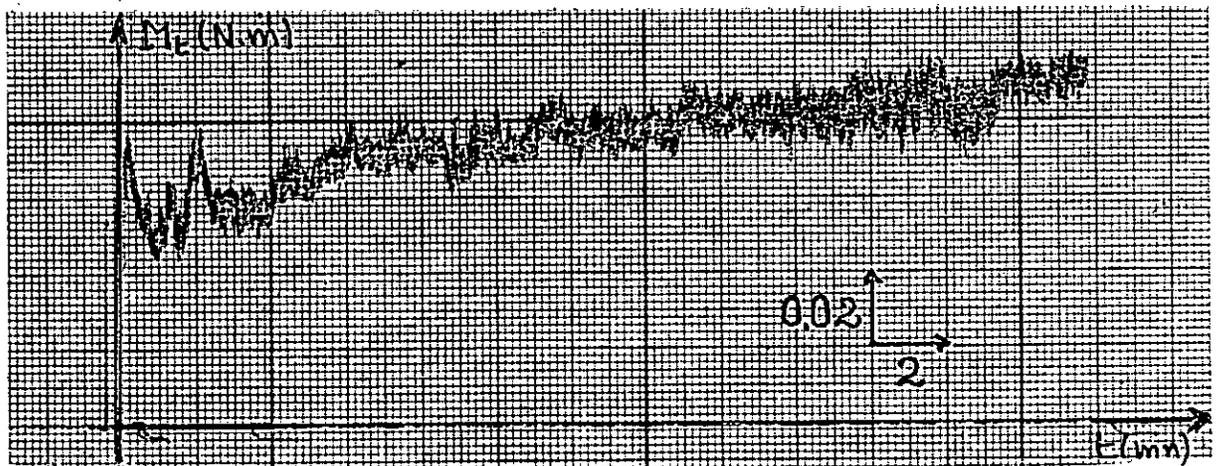


Figure VI.31: Revêtement aluminisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon aluminisé à 1000°C pendant 7 h.

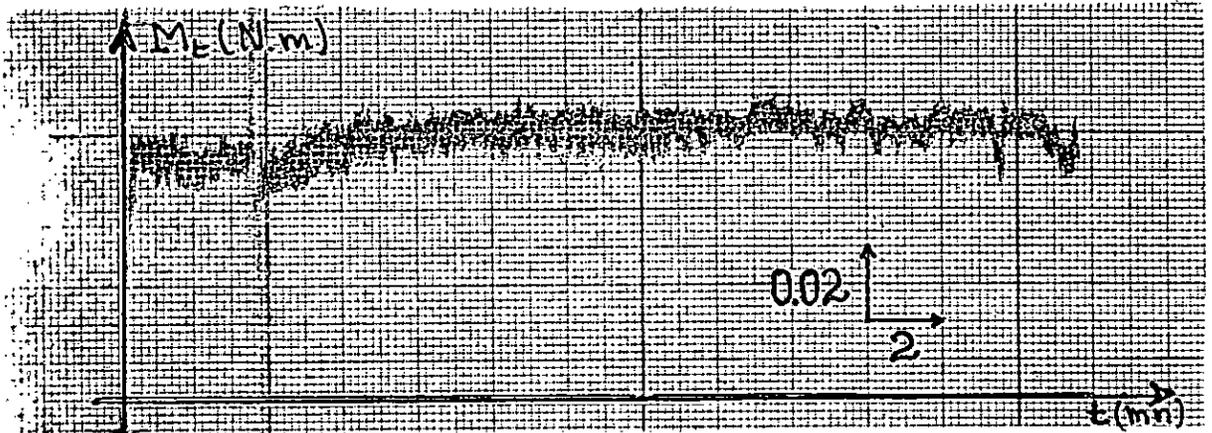


Figure VI.32: Revêtement mixte chromisé-aluminisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon chromisé puis aluminisé à 1000°C pendant 3 h.

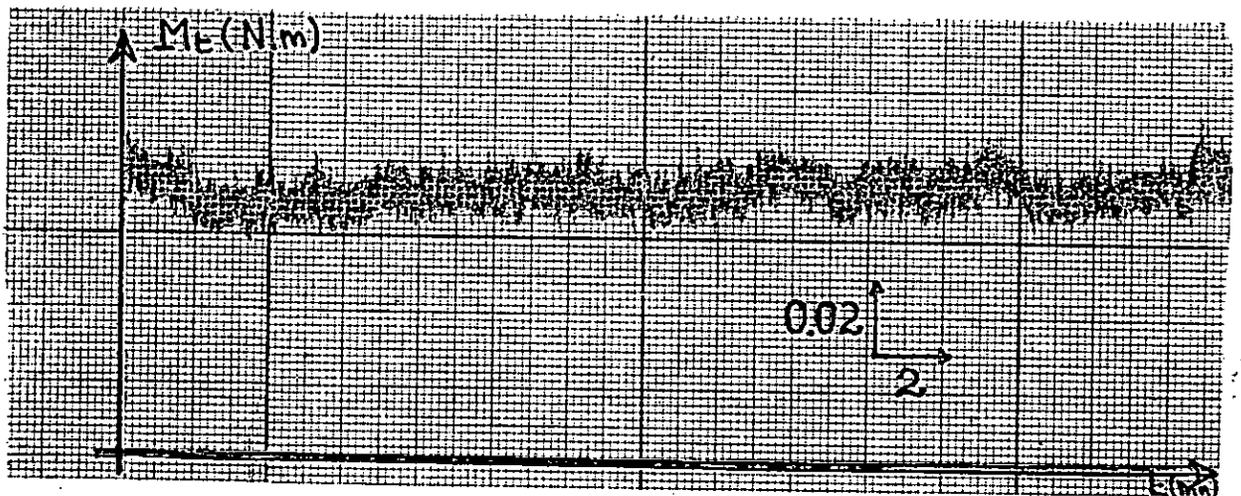


Figure VI.33: Revêtement mixte chromisé-aluminisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon chromisé puis aluminisé à 1000°C pendant 5 h.

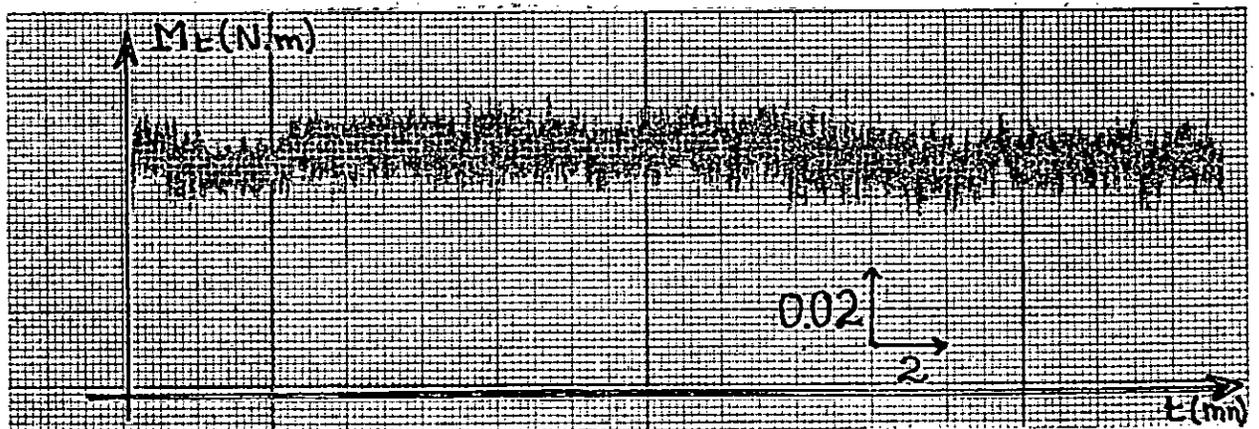


Figure VI.34: Revêtement mixte chromisé-aluminisé : Evolution du moment résistant total en fonction du temps d'un échantillon chromisé puis aluminisé à 1000°C pendant 7 h.

## 2 - Analyse des courbes :

### • **Le métal de base :**

L'analyse de la courbe de variation du moment résistant total et donc du coefficient de frottement en fonction du temps montre que pour le métal de base (figure VI.25) et pendant pratiquement tout le temps de l'expérience, le moment total de frottement est resté stable ce qui veut dire que l'usure a été faible.

On remarque un changement apparent du coefficient de frottement en fonction du temps dans le reste des échantillons qui sont revêtus, contrairement à l'échantillon brut, ce qui veut dire qu'on a un changement de l'état d'usure.

Ce comportement du métal de base nu qui diffère de celui qui est revêtu, peut être expliqué par l'homogénéité microstructurale du métal de base.

### • **Revêtements chromisés :**

Dans le cas des revêtements chromisés, en comparant les différents dépôts associés respectivement aux figures VI.26, VI.27 et VI.28 on observe une diminution du coefficient de frottement quand on augmente l'épaisseur du revêtement, ce qui nous permet d'avancer que les dépôts fins susent plus facilement que les revêtements qui sont plus épais.

On peut aussi noter que la valeur du coefficient de frottement du métal de base est supérieur à celle du dépôt chromisé ce qui veut dire par là que le métal de base possède des caractéristiques tribologiques loin d'être meilleures que celles des échantillons traités par Chromisation.

### • **Revêtements aluminisés :**

Les figures VI.29, VI.30 et VI.31 présentent le comportement des revêtements aluminisés vis-à-vis de l'usure. On remarque que le coefficient de frottement a le même comportement que dans le cas précédent, sauf que le coefficient de frottement dans ce cas est légèrement plus grand, ce qui nous laisse affirmer que les dépôts traités par

Aluminisation présentent des caractéristiques d'usure et de frottement moins intéressantes que celles élaborées par Chromisation mais très acceptables devant celles du substrat nu.

- **Revêtements mixtes :**

Les courbes enregistrées concernant les échantillons chromisés puis aluminisés (figures VI.32, VI.33 et VI.34) témoignent que le coefficient de frottement est très faible devant celui du substrat nu d'une part, et les autres revêtements précédents d'autre part, ce qui nous laisse affirmer que ces dépôts présentent les meilleurs propriétés d'anti-usures que ceux déjà cités.

Bien qu'on a remarqué une bonne concordance entre les caractéristiques mécaniques et tribologiques il est à souligner qu'il a été très difficile de faire une bonne extrapolation des résultats obtenus par l'essai d'usure vu la difficulté qu'on a trouvé pour reproduire les mêmes conditions et sollicitations qu'a subi chaque échantillon.

**CONCLUSION  
ET  
RECOMMANDATIONS**

*"Autant j'apprends, autant je deviens bête"*  
**VICTOR - HUGO**

## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS FUTURES

### CONCLUSION :

La présente étude vise à élucider et maîtriser un procédé de protection de surface, plus fréquent industriellement, appelé la cémentation activée en caisse, où nous avons tenté de démontrer, tout au long de ce travail, l'importance de ce traitement thermochimique.

Que ce soit la Chromisation, l'Aluminisation ou la Chromisation suivie d'une l'Aluminisation, afin que ces trois études puissent être menées à bien, on a basé notre travail sur quatre voies de recherche et nous avons tiré les résultats suivants.

### ETUDE CINETIQUE :

- La cinétique de croissance des couches aluminisées est importante par rapport à celles chromisées, cela signifie que l'élément Aluminium qui est de nature non carburigène, a diffusé plus profondément dans le substrat ce qui nous amène à confirmer que l'épaisseur des couches aluminisées est grande contrairement aux couches chromisées.
- Lors de la Chromisation suivie d'Aluminisation, il a été remarqué que la cinétique devient 1.173 fois plus rapide que la cinétique de déposition du procédé d'Aluminisation seule, cela sous-entend que l'incorporation du Chrome sur notre acier par la technique de cémentation activée en caisse améliore la cinétique, l'adhérence et donc le caractère protecteur des couches chromisées puis aluminisées.

### ETUDE MICROGRAPHIQUE :

- Lors de cette étude on a observé l'aspect fin des dépôts du Chrome et sans apparition de porosités sur lui .
- Contrairement aux dépôts de Chromisation seule, les dépôts ayant subi une Aluminisation seule ou la Chromisation suivie de l'Aluminisation sont

caractérisés par leur aspect rugueux et épais, avec apparition de porosités dues probablement à la contraction volumique ou à un dégagement de produits volatils formés au cours du traitement thermochimique.

#### **ETUDE DE LA MICRODURETE :**

- Le profil de microdureté, du substrat vers le revêtement était presque le même pour tous les dépôts où on a remarqué que la valeur de la microdureté des revêtements a été meilleure que celle du substrat nu, ce qui confirme leur caractère protecteur.
- La grande valeur de la microdureté des couches chromisées par rapport à celles aluminisées s'explique par le caractère carburigène du Chrome et la dureté des carbures qu'il forme.
- La Chromisation suivie d'Aluminisation a l'avantage d'avoir une très grande microdureté sur une plus grande profondeur de diffusion où l'épaisseur est considérable comparée aux deux autres traitements, ce qui confère une longévité plus grande pour les pièces traitées par ce procédé.

#### **ETUDE TRIBOLOGIQUE :**

- Les échantillons traités thermochimiquement ont été testés en usure et on a montré qu'on a effectivement eu un gain de résistance à l'usure par rapport au matériau de base.
- Le coefficient de frottement des échantillons chromisés puis aluminisés a été trouvé faible devant les deux autres types de revêtements ce qui nous permet de dire que ce type de dépôt présente les meilleures caractéristiques d'anti-usures.

En fin, on peut annoncer que les revêtements chromisés puis aluminisés, élaborés par la technique de cémentation activée en caisse, à la lumière des résultats qui ont été avancés précédemment peuvent être considérés parmi les meilleurs revêtements pour la protection des surfaces.

### **RECOMMANDATIONS FUTURES :**

En ce qui concerne les recommandations et investigations futures possibles, trois voies de recherches nous paraissent très intéressantes :

L'étude thermodynamique [12,27,55]: Pour permettre de déterminer les conditions optimales de transfert thermochimique et d'identifier préalablement les espèces gazeuses responsables d'un dépôt, l'étude thermodynamique, en maniant des logiciels très performants reste la meilleure et la seule solution.

La tenue à l'oxydation [56,57]: Afin de comparer la tenue à l'oxydation des trois traitements thermochimiques effectués, on peut procéder de deux manières :

a) par oxydation isotherme, au moyen de thermobalances verticales, sous air, à débit constant, où seront enregistrées les prises de masse des échantillons de façon continue sous forme de courbes gravimétriques.

b) par oxydation cyclique où les tests se dérouleront à l'air dans un four cylindrique disposé horizontalement et réglé à température constante, afin de provoquer une succession régulière de chocs thermiques.

Le matériau : En ce qui concerne le matériau, il serait très intéressant de faire une étude similaire sur des substrats à géométries complexes (feutres métalliques par exemple [17]) et d'effectuer des études thermodynamiques sur les mécanismes de diffusion au sein des fibres.

## **BIBLIOGRAPHIE**

*"Tout est dit ... tout reste à faire"*  
*LUDWIG VAN BEETHOVEN*

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. H. MARSHALL  
U.S. PATENT, N° 1-853-369. (1927)
  
- [2] G. H. HOWE  
U.S. PATENT, N° 1-902-503. (1930)
  
- [3] E. HERTEZ, G. BECKER  
U.K. PATENT, N° 440-461. (1934)
  
- [4] N. IZGARYSHEV, E. SARKISOV  
DAN S.S.S.R 18-7. (1938)
  
- [5] G. BECKER, E. HERTEL, C. KASTER  
Z. Phys. Chem 177-213. (1936)
  
- [6] P. GALMICHE  
Revue de Métallurgie 3-192. (1950)
  
- [7] G. W. GOWARD, D. M. BOONE  
Oxidation of Metals, Vol 3, N° 5. (1971)
  
- [8] A. THEVAND, J. P. CROUSIER, R. STREIFF  
C. R. Acad. Sc. (1975)
  
- [9] R. W. HEKKEL, M. YAMADA et Coll  
Tech. Rep. N° 2 Off. of. Naval. Research.0 (1977)
  
- [10] L. L. SEIGEL, A. K. SARKHEL, B. K. GRUPTA  
Thin Solid Films 39-313. (1976)

- [11] G. H. MARIJNISSEN, J. A. KLOSTERMAN  
Proc. 4<sup>e</sup> Europ. Conf. on C.V.D, Eindhoven p: 363. (1983)
- [12] G. ERIKSON  
Acta Chem. Scand. 25-7, pp:2651-2658. (1971)
- [13] B. NCIRI, L. VANDENBÜLKE  
Thin Solid Films 139-311. (1986)
- [14] B. NCIRI  
Thèse d'Etat, Orléans France. (1987)
- [15] L'Usine Nouvelle N° 2439, p:47. (1994)
- [16] B. K. GRUPTA, L. L. SEIGLE  
Thin Solid Films 73-365. (1980)
- [17] G. LEPRINCE  
Thèse de Doctorat, Orléans France. (1989)
- [18] S. AUDISIO  
Techniques de l'ingénieur M 1660-p:2. (1985)
- [19] A. CHIKER  
Thèse d'Ingénieur, E.N.P Algérie. (1988)
- [20] Y. SADOU  
Thèse d'Ingénieur, E.N.P Algérie. (1988)
- [21] P. MAZARS, M. LEROY  
Traitements thermiques 210-87. (1987)

- [22] S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE, H. MAZILLE.....  
Traitements de surface et protection contre la corrosion  
Ecole d'été, Aussois, Ed. De Physique. (1987)
- [23] F. CHABANE, Y. NADER  
Thèse d'Ingénieur, E.N.P Algérie. (1988)
- [24] H. BOTSTEIN  
Galvano-Organo-Traitements de surface 596 pp: 463-465. (1989)
- [25] P. MAZARS, D. MANESSE, M. LEROY  
Les différents Traitements thermochimiques d'Aluminisation  
Traitements thermiques 214 pp:25-29. (1987)
- [26] G. H. MARIJNISSEN  
Codeposition of Chromium and Aluminium during a pack  
process.
- [27] P. A. CHOQUET, R. A. RAPP, V. A. RAVIAND  
Chromizing - Aluminizing of Ni - and Fe - base alloy by the  
pack cementation technique.
- [28] R. A. RAPP  
The codeposition of elements in diffusion coatings by the  
pack cementation method  
Materials at High T<sup>e</sup> emperatures, Vol 11, N°1-4 pp:181-184 (1993)
- [29] P. MAZARS  
Traitement Thermiques 149, p:42 (1980)

- [30] R. MEVREL, S. ALPERINE, R. MORBIOLLI  
Matériaux pour l'aéronautique et l'espace  
40<sup>e</sup> salon international de Paris. (1993)
- [31] DJ. OQUAB  
Thèse de Doctorat, I.N.P Toulouse France. (1988)
- [32] P. GALMICHE  
Metal. Treat. 11-449. (1958)
- [33] S. AUDISIO  
La lutte contre la corrosion et l'usure,  
Les dépôts chimiques en phase gazeuse,  
Ed. Masson. (1990)
- [34] J. BARRALIS, G. MAEDERS  
Précis de métallurgie, 5<sup>ème</sup> Ed.  
Ed. Nathan. (1990)
- [35] W. D. FORGENG  
Metall. Haudbook, vol8 - 402.
- [36] G. NICOLAS  
Mémoire CNAM. (1976)
- [37] J. TACIKOWSKI, W. LILIENTAL  
5th. Int. Sym. Metall. Wärm . Karl Marx Stadt. (1975)
- [38] A. DARBEIDA  
Thèse d'Ingéniorat, E.N.P Algérie. (1989)

- [39] V. G. RIVLIN, G. V. RAYNOR  
Int. Met. Rev 25-139. (1980)
- [40] KUBASCHEVSKI  
Binary alloy phase diagrams vol 1, p:112. (1987)
- [41] R. MEVREL, R. PICHOT  
Les revêtements par diffusion  
Materials Science and Engineering, 88, pp:1-9. (1987)
- [42] R. MEVREL, P. MAZARS  
Corrosion des matériaux à hautes températures  
Ecole d'hiver du C.N.R.S, Ed de physique p:450. (1985)
- [43] I. LAKHTINE  
Métallographie et traitement thermique des métaux  
Ed. Mir - Moscou. (1978)
- [44] G. COLIN  
Les mécanismes de l'usure et du frottement  
Traitements Thermiques p:79. (1987)
- [45] S. FAYEULLE  
Thèse de Doctorat, Lyon. I. (1987)
- [46] M. S. AISSAT  
Thèse d'Ingénieur, E.N.P, p:19 Algérie. (1994)
- [47] J. GALLAND  
Traitements de surface, Techniques de l'ingénieur  
M 1425- p:2. (1983)

- [48] R. MEVREL, C. DURET, R. PICHOIR  
Pack cementation process,  
Material Science and Technology, Vol. 2, p:201. (1986)
- [49] Norme française NF A 35-559.
- [50] Norme française NF A 05-150.
- [51] K. JYRKÄS  
Surface engineering vol. 7 N°3  
pp:225-238. (1991)
- [52] Y. ADDA, J. PHILIBERT  
La diffusion dans les solides  
Presses universitaires de France, Tome 1. (1966)
- [53] Y. BENARIOUA  
Thèse de Magistère, E.N.P, p:37, Algérie. (1993)
- [54] Dr. COLLIGNO  
Le vide, les couches minces  
41 N 230, pp:117-123. (1986)
- [55] J. H. BURSON, J. D. FLEMING  
C.V.D Thermodynamique and Kinetic Analysis pp: 57-71.
- [56] R. MEVREL, M. J. BENNETT, M. F. STROOSNIJDER  
Material at High Temperatures, Vol. 12; N° 1 pp :53-66. (1994)
- [57] R. MEVREL  
Materials Science and Technology, Vol. 3, pp : 531-535. (1987)