

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

152

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

**INFLUENCE DE LA
SHERARDISATION SUR LA
CINETIQUE DE CHROMISATION
D'UN ACIER A 0.35% C**

Proposé par :

Mr A. DELLALI

Etudié par :

Mr A. DARBEIDA

Dirigé par :

Mr A. DELLALI

PROMOTION : JUIN 89

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

S U J E T

**INFLUENCE DE LA
SHERARDISATION SUR LA
CINETIQUE DE CHROMISATION
D'UN ACIER A 0.35% C**

Proposé par :

Mr A. DELLALI

Etudié par :

Mr A. DARBEIDA

Dirigé par :

Mr A. DELLALI

PROMOTION : JUIN 89

A mes très chers parents .
A mon frère et mes sœurs .
A la mémoire de M^{me} ABSI (Épse. KHERBACH)
Nadia .
A tous les amis qui me sont chers .

Hamid

Ce travail a été réalisé avec la précieuse contribution de MR.A-DELLALI qui a proposé et dirigé mes travaux, je le remercie tout particulièrement.

Que MM.MAISTROUK ,KARPATI, ABADLI, DJEGHLAL et DAIMALLAH , tous enseignants au département de METALLURGIE de l'ENP, trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir contribué à ma formation .

. Je tiens particulièrement à remercier MR. N'GUYEN VAN CHI d'avoir suivi ce travail avec beaucoup d'attachement et un souci permanent .

Que ma très chère sœur Halima , trouve ici mes sincères remerciements pour le souci qu'elle a témoigné quant à ma formation et l'accomplissement de ce travail; je la remercie vivement .

Je n'oublierai guère l'effort déployé par MR. LECONTE , de l'université des sciences techniques de Tours(FRANCE) pour m'avoir fait parvenir les documents utiles, et combien précieux, pour l'accomplissement de ce mémoire; qu'il trouve ici, l'expression de profonde reconnaissance .

Tous les techniciens de l'atelier de génie mécanique ainsi que le chef d'atelier MR. BENBRAIKA, trouveront ici l'expression de ma reconnaissance pour la précieuse aide qu'ils m'ont accordée pour mener à bien les travaux d'usinage et de traitement thermique. Un grand merci à Mourad, technicien au génie Minier pour les travaux de reliure de la thèse qu'il a si bien fait .

Je tiens enfin à remercier vivement la famille ET-TOUIL Ali .

Hamid .

PREMIERE PARTIE - ETUDE THEORIQUE

CHAPITRE 1 - DEPOT CHIMIQUE EN PHASE GAZEUSE	3
1-1- Exemples	3
1-2- Buts des dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse	4
1-3- Processus élémentaires	4
1-4- Diffusion	4
1-4-1- Première loi de Fick	5
1-4-2- Deuxième loi de Fick	5
1-4-3- Solution de la seconde loi de Fick	6
CHAPITRE 2 - INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES PREALABLES (TTCP) SUR LA CHROMISATION	9
2-1- Influence des TTCP sur les TTC en général	9
2-1-1- Facteurs influençant sur la cinétique d'un TTC	9
2-1-2- Influence du TTCP sur le TTC	10
2-1-3- Influence du traitement de shérardisation sur la cinétique de chromisation	12
CHAPITRE 3 - SHERARDISATION	14
3-1- Principe de shérardisation	14
3-2- Diagramme d'équilibre Fe-Zn	16
3-3- Morphologie et caractéristiques mécaniques des couches obtenues par shérardisation	18
CHAPITRE 4 - CHROMISATION	18
4-1- Procédés de chromisation	19

4-1-1- Procédés statiques	19
4-1-2- Procédés dynamiques	21
4-2- Processus réactionnel	21
4-2- Morphologie des couches chromisées	24
4-4- Diagramme ténaire Fe-C-Cr	24
4-5- Caractéristique de dureté des couches à carbures	26
DEUXIEME PARTIE - CALCUL THERMODYNAMIQUE	
Introduction	28
CHAPITRE 1 - METHODE DE CALCUL DE LA COMPOSITION CHIMIQUE A L'EQUILIBRE D'UN SYSTEME	
1-1- Rappel thermodynamique	29
1-2- Méthode de calcul	29
1-2-1- Formules élémentaires	29
1-2-2- Méthode de calcul	30
CHAPITRE 2 - CALCUL DE LA COMPOSITION A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DANS LE CAS DE LA CHROMISATION	
2-1- Equilibre GAZ-CEMENT	32
Résultats et interprétations	33
2-2- Equilibre GAZ-SUBSTRAT	36
Résultats et interprétations	37
2-3- Mécanisme de transport du chrome	40
Conclusion	42
TROISIEME PARTIE - ETUDE EXPERIMENTALE	
CHAPITRE 1 - TECHNOLOGIES DE SHERARDISATION ET DE CHROMISATION	
1-1- Paramètres de traitement	44
1-1-1- Acier de base	44

1-1-2- Cais e de cémentation	45
1-1-3- Le céne	45
1-1-4- Four de traitement	47
CHAPITRE 2 - CINETIQUE DE SHERARDISATION	47
2-1- Influence du temps sur le gain de masse des éprouvettes shérardisées	48
2-2- Influence du temps sur l'épaisseur de la couche shérardisée	48
Lois de croissance	51
2-3- Variation de la dureté en profondeur de la couche shérardisée	51
Conclusion	54
CHAPITRE 3 - CINETIQUE DE CHROMISATION	55
3-1- Influence du temps sur l'épaisseur de la couche chromisée	55
3-1-1- Gain de masse des éprouvette chromisées	55
3-1-2- Epaisseurs des couches chromisées	55
3-2- Variation en fonction de la température	59
3-3- Profil de dureté en profondeur d'une couche chromisée	59
Conclusion	63
CHAPITRE 4 - INFLUENCE DE LA SHERARDISATION SUR LA CINETIQUE DE CHROMISATION	64
4-1- Techniques expérimentales	64
4-2- Cinétique de chromisation mixte	64
4-3- Profil de dureté des couches obtenues par chromisation mixte	66

4-4- Comparaison des cinétiques de chromisation directe et mixte	66
Conclusion	70
CONCLUSIONS GENERALES	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	73

ANNEXES

ANNEXE 1

- A-1-1. Programme de calcul SOLGAS MIX
- A-1-1. Listing des résultats et données thermodynamiques
- A-1-2. Système GAZ-CEMENT
- A-1-10. Système GAZ-SUBSTRAT
- A-1-15. Résultats (Système GAZ-CEMENT)
- A-1-18. Résultats (Système GAZ-SUBSTRAT)

ANNEXE 2

- A-2-1. Energie d'activation Q (Méthode de calcul)
- A-2-2. Résultats des essais de dureté en profondeur des revêtements

I N T R O D U C T I O N

La chromisation en phase gazeuse est un traitement d'origine ancienne (1), qui fût utilisé dans le but de lutter contre la corrosion des aciers .

Si de nombreuses études théoriques ont été effectuées pour appréhender le mécanisme de formation des phases rencontrées lors de la chromisation et leurs cinétique de croissance, elles s'avèrent à ce jour peu nombreuses quant à l'étude de l'influence de traitements thermochimiques préalables au traitement de chromisation .

La shérardisation ou depot chimique de zinc à l'état solide, a été choisi pour le traitement préalable à la chromisation parce que rares sont les études qui ont mis en évidence l'influence du zinc sur la cromisation en général et sur sa cinétique en particulier .

Aussi la présente étude a pour but :

- 1- Donner une meilleure compréhension du traitement thermochimique en phase gazeuse et la cinétique de formation des dépôts .
- 2- Etude des phénomènes qui régissent le transport en phase gazeuse lors de la chromisation , et ce, en utilisant un calcul thermodynamique adéquat pour mettre en évidence le processus réactionnel qui s'y déroule .
- 3- Mettre en évidence l'influence de la shérardisation sur la la cinétique de chromisation .

4- Comparer la cinétique de chromisation directe et celle séquencée par un traitement de shéardisation .

Ainsi, le présent mémoire , se trouve être divisé en trois grandes parties :

- 1^{ère} Partie : Etude théorique .
- 2^{ème} Partie : Calcul thermodynamique .
- 3^{ème} Partie : Etude expérimentale .

PREMIERE PARTIE :

ETUDE THEORIQUE

Chapitre 1: DEPOT CHIMIQUE A PARTIR D'UNE
PHASE GAZEUSE (CVD) . (3)

Le procédé pour obtenir des dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse, consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact soit avec un autre gaz au voisinage de la surface à recouvrir, soit avec la surface en question, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide .

La température fournit l'énergie d'activation nécessaire pour déclencher la réaction et favoriser, lorsqu'elle est suffisamment élevée, la diffusion dans le substrat, des atomes apportés à la surface . Cette diffusion à l'état solide entraîne une modification des produits de la réaction et assure généralement une bonne adhérence au revêtement .

L'obtention d'un revêtement permet la protection contre l'usure mécanique (TiC , TiN , Al₂O₃, etc...), la protection contre la corrosion et l'oxydation à haute température (Cr , Al , Si, ...) la réalisation de composants pour la microélectronique (GaAs, Si , AlN , ...) .

1-1 : EXEMPLES .

- Cementation: C ----- metal (acier, Ti, ...)
- Nituration: N ----- metal (acier, Ti, ...)
- Cyanuration ou
Carbonituration: C + N ----- metal
- Chromisation : Cr ----- acier
- Boruration : Br ----- acier
- Dépot mixte : Cr + Br

1-2' : BUTS DES DEPOTS CHIMIQUES A PARTIR
D'UNE PHASE GAZEUSE .

Des sollicitations mécaniques exigent l'utilisation de pièces dont les surfaces doivent avoir des propriétés telles qu'elles puissent résister à l'usure, la fatigue, et d'autres phénomènes néfastes .

Les dépôts chimiques donnent aux surfaces des propriétés complètement différentes, on peut donc changer complètement les caractéristiques d'une pièce mécanique en saturant sa surface par un métal qui confère à celle-ci des propriétés meilleures, dans ce contexte, la CVD a pour but de :

- 1- augmenter la dureté, la tenue à l'usure, à la fatigue, au fluage, etc ...
- 2- augmenter la tenue à l'oxydation, à la température ordinaire et aux températures élevées .
- 3- remplacer des matériaux chers dont les propriétés peuvent être obtenues par un traitement thermo-chimique convenable sur d'autres matériaux .

1-3 : PROCESSUS ELEMENTAIRES .

les principaux mécanismes qui se déroulent lors du dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse :

- Dégagement de l'élément diffusant à l'état atomique .
- Contact des atomes de l'élément diffusant avec la surface de la pièce : ADSORPTION .
- pénétration de l'élément diffusant en profondeur du métal : DIFFUSION .

1-4: DIFFUSION (1) .

La diffusion est en général une migration d'atomes d'un site à un autre site libre voisin à travers un cristal.

Le processus de diffusion fait intervenir les interstices et les lacunes, où les défauts en général, favorisent le processus .

1-4-1: PREMIERE LOI DE FICK :

Si on considère un système unidirectionnel avec un flux de particules d'une espèce. Les particules peuvent être des molécules, des atomes ou des ions, des défauts ponctuels, des électrons libres ou des trous électroniques.

Soit $c(x,t)$, leur concentration exprimée en nombre de particules ou de moles par unité de volume.

En présence d'un gradient de concentration $\frac{\partial c}{\partial x}$, on admet qu'il s'établit un flux de particules, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant :

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

D est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité

L'équation (1) dite première loi de FICK n'est utilisable qu'en régime permanent, c'est-à-dire lorsque le flux ne dépend pas du temps.

En régime non permanent, c'est-à-dire lorsque le flux en chaque point varie avec le temps, il faut compléter l'équation de FICK par une équation de bilan. C'est l'équation de continuité:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial c}{\partial t} \quad (2)$$

1-4-2: DEUXIEME LOI DE FICK :

Combinons les équations (1) et (2):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3)$$

L'équation générale de la diffusion est une équation aux dérivées partielles du second ordre. Elle ne peut être résolue analytiquement tant que D dépend de la concentration et donc de x et t .

Si on considère que D est indépendant de la concentration -cas des systèmes qui restent chimiquement homogènes (autodiffusion, par exemple)-

L'équation (3) devient alors :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

L'équation (4) est souvent qualifiée de seconde loi de FICK. Il existe des expressions analytiques pour les solutions de l'éq: (4), différentes suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions expriment la forme du profil de diffusion $c(x,t)$ et permettent de calculer le coefficient de diffusion D à partir de résultats expérimentaux.

1-4-3: SOLUTIONS DE LA SECONDE LOI DE FICK :

Si on considère le cas d'une couche mince superficielle où l'espèce diffusante est déposée sous forme d'une couche à la surface de l'échantillon, les conditions initiales et aux limites seraient :

$$t = 0, c(x,0) = Q d(x)$$

où d désigne la distribution de DIRAC,

$$\forall t, \int_0^{+\infty} c dx = Q$$

Q est la quantité d'atomes déposés par unité de surface.

Les limites d'intégration sont 0 et $+\infty$ pour la couche superficielle .

La solution analytique s'écrit :

$$c(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D t}\right) \quad (5)$$

C'est l'expression d'une Gaussienne (courbe cloche) .

Si on considère que la concentration superficielle est constante (cas de la diffusion dans un solide semi-infini); les conditions initiales et aux limites seraient :

$$t = 0, x > 0, c(x,0) = c_0$$

$$t > 0, x = 0, c(0,t) = c_s$$

La solution s'écrit alors :

$$\frac{c - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D t}}\right) \quad (6)$$

erf désigne la fonction erreur ou intégrale de GAUSS :

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

Cette fonction est tabulée dans de nombreux ouvrages et notamment ceux de statistiques .

Si on considère que la concentration à l'infini (au cœur de l'échantillon) de l'espèce diffusante, est nulle ($c_0 = 0$), l'eq:(6) devient :

$$\frac{c}{c_s} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{D t}}\right) \quad (7)$$

La diffusion étant établie, à un temps t du début du processus, la concentration en l'espèce diffusante atteint z fois celle à la surface : $c = z c_s$, $0 < z < 1$

L'eq:(7) devient :

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = 1 - z \quad (8)$$

A partir de tables ,donnant les valeurs des fonctions erreur , on tire la valeur de y telle que :

$$\operatorname{erf} (y) = 1 - z , \text{ soit } l \text{ cette valeur lue :}$$

$$\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = l , \text{ d'où :}$$

$$x = 2 l \sqrt{D} \sqrt{t} = k \sqrt{t} \quad (9)$$

La relation (9) exprime la variation linéaire de la profondeur qu'a acquit l'élément diffusant, avec la racine carrée du temps durant lequel le processus s'est déroulé .

Sachant que le coefficient de diffusion est donné par la relation :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (10)$$

où :

Q : Énergie d'activation .

T : Température .

R : Constante des gaz parfaits

En combinant les eq:(9) et (10), on obtient :

$$\operatorname{Log} \left(\frac{x^2}{t} \right) = B + \frac{A}{T} \quad (11)$$

où :

$$A = \operatorname{Log} (4 l^2 D_0) ,$$

$$B = - \frac{Q}{R} .$$

La relation (11), exprime la variation de x avec la température ; c'est la deuxième loi de croissance .

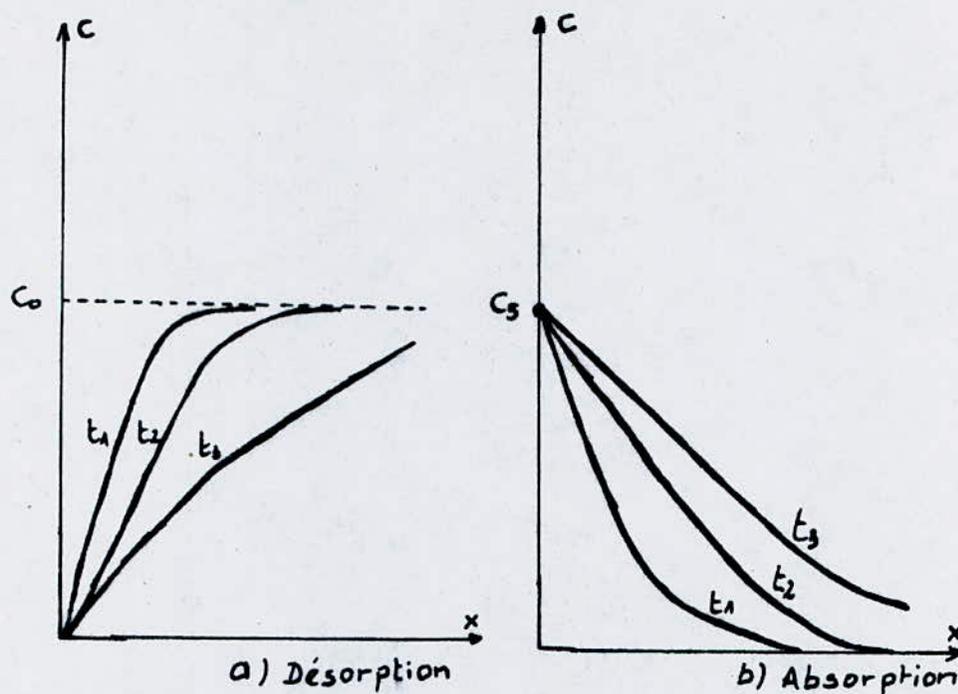


Fig.1.- Evolution des profils de concentration avec la durée de diffusion :

Dans la pratique on portera graphiquement x en fonction de \sqrt{t} .
On doit obtenir des droites dont la pente permet de calculer D .

$\text{Log}\left(\frac{x^2}{t}\right)$ sera représenté en fonction de $\frac{1}{t}$, la variation linéaire de cette courbe permet de calculer D_0 et Q .

Chapitre 2 : INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMOCHIMIQUES PREALABLES (TTCP) SUR LA CHROMISATION .

2-1 : INFLUENCE DES TTCP SUR LES TTC EN GENERAL .

2-1-1 : FACTEURS INFLUENCANTS SUR LA CINETIQUE D'UN TTC .

La cinétique d'un TTC est complètement déterminée par les facteurs temps, température et épaisseur des couches déposées; cette cinétique peut être accélérée ou du moins améliorée par l'utilisation ou variation d'un paramètre d'une des

méthodes ,entre-autre ,l'utilisation d'un TTCP .

Dans le tableau(1), nous avons réuni toutes les méthodes susceptibles d'améliorer la cinétique d'un TTC .

METHODES		degagement	adsorption	diffusion
Méthodes technologiques	Augmentation de la T°	-	-	+
	Augmentation de la vitesse de chauffage	-	-	+
	Traitement thermique cyclique	-	-	+
	Changement des dimensions des grains	-	-	+
Méthodes physiques	Champs électrique et magnétique	-	-	+
	Ultrasons	-	-	+
	Déformation plastique	-	-	+
Méthodes chimiques	Changement du milieu du TTC	+	+	+
	Changement de la couche superficielle par TTCP	-	-	+

Tableau 1 : Influence des méthodes utilisées sur le processus du TTC .

2-1-2 : INFLUENCE DU TTCP SUR LE TTC .

a/ VIS-A-VIS DE LA CINETIQUE DU TTC :

Comme le montre le tableau(1), le TTCP influe directement sur la diffusion et ce à cause de la couche préalablement déposée par TTCP .

Si la diffusion est améliorée ,cela entraine une déposition de couches plus épaisses et par conséquent une cinétique plus

rapide .

Exemple 1 :

La boruration d'un acier préalablement revêtu par le Fer ou le Nickel est 2 à 3 fois plus rapide qu'une boruration directe .

Exemple 2 :

La calorisation du Titane est 2 à 5 fois améliorée par l'utilisation d'un revêtement préalable de Nickel ou de Cobalt .

b/ VIS-A-VIS DES PROPRIETES MECANIQUES :

-Les propriétés des couches obtenues par TTCP sont complètement différentes des propriétés obtenues par TTC directe

Exemple :

La boruration de l'acier avec un revêtement préalable de Ta donne une dureté superficielle égale 4000 Vickers; alors que la dureté obtenue par boruration directe est de l'ordre de 2000 .

-La liaison entre la couche déposée et le métal de base est fortement améliorée par TTCP .

Remarque :

Il existe des TTC qui ne se font qu'après un TTCP .

La boruration du Cuivre ne peut se produire qu'après revêtement du Cuivre par le Fer ou le Nickel .

L'influence du TTCP sur le TTC est commandé par plusieurs phénomènes dont on cite les principaux :

1-La diffusion dans la couche préalablement déposée est supérieure

à celle dans le metal de base

2- L'élément préalablement déposé favorise la diffusion du metal à déposer et augmente la diffusion du diffusant dans le substrat, ce qui permet d'obtenir des couches plus épaisses .

3- Formation d'une couche dont la structure favorise la diffusion .

* Structure de défauts : Oxydes .

* Liquide partiel .

2-1-3 : INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SHERARDISATION SUR LA CINETIQUE DE CHROMISATION .

L'influence de la shérardisation sur la cinétique de chromisation n'a pas jusqu'alors été étudié malgré son importance ce à l'échelle industrielle(3) .

Le problème fût étudié, mais ^{d'un} aspect théorique et tres superficiel par très peu d'auturs (4), (5), qui étudièrent l'influence de la shérardisation sur la résistance de la couch chromisée à la corrosion .

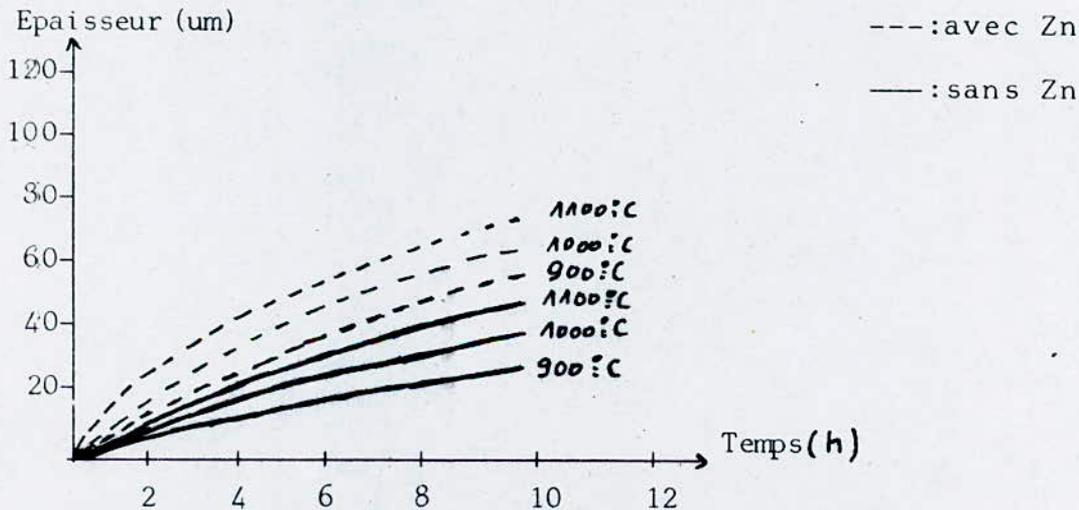


Fig. 2- Variation de la couche chromisée après shérardisation et sans shérardisation préalable, avec le temps

Si on caractérise la cinétique par la variation des dimensions de la couche chromisée avec le temps de maintien au palier de température de chromisation (Fig:2), on remarque l'augmentation de l'épaisseur de la couche chromisée après shéardisation préalable.

Une étude faite dans ce contexte (6) a révélé les résultats suivants :

Acier	sans shéardisation préalable		avec shéardisation préalable (Tzn=500°C.)		Remarques
	e(μm)	Hv	e(μm)	Hv	
0,08%C	17	150	28	450	cinétique augmentée de 1,5 fois
0,7%C	16	%Cr=38	26	%Cr=66	" augmente de 1,5 fois

On estime (6) que le phénomène responsable de l'augmentation de la cinétique de chromisation après shéardisation est la formation, au sein de la couche de zinc, d'un liquide partiel; en effet, à la température de chromisation, la couche de Zinc (Fig:5) est sous forme liquide qui favorise la diffusion du chrome dans la couche de Zinc et même dans le substrat car cette couche est intermédiaire entre le Zinc et le Fer du substrat.

Durant la montée en température, vers le palier de chromisation (900 - 1000°C), se forme au sein de la couche de Zinc des porosités qui facilitent la pénétration du chrome et la présence d'un liquide partiel dans cette couche (Fig:5), à ce palier de tempé-

rature facilite le transport, par diffusion toujours, du chrome vers le métal de base .

Chapitre:3- SHERARDISATION .

INTRODUCTION :

Le phénomène par lequel, la poudre de Zinc est alliée au Fer à haute température, a été découvert en Angleterre en 1900 par SHERARD COWPER COLES, qui a développé une méthode de revêtir de petites pièces en acier par le Zinc et l'appela par son nom .

La sherardisation est donc une saturation superficielle des aciers par le Zinc utilisée le plus souvent pour la protection contre la corrosion .

3-1 : PRINCIPE DE SHERARDISATION .

Le procédé de sherardisation est un processus qui met en jeu initialement de la poudre de Zinc mise en mélange avec un diluant (sable ou alumine: Al_2O_3) qui joue le rôle de transporteur du Zinc vers le substrat préalablement dégraissé .

Le mélange ou ciment est placé dans un creuset ou caisse de cementation pour être introduit dans un four à la température de sherardisation , comprise entre 420 et 650°C pendant une durée de maintien à cette température qui dépasse les deux heures (5) .

La sherardisation est un processus de diffusion du Zinc dans le Fer; la diffusion a lieu à une température inférieure à la température de fusion du Zinc (480°C), elle commence vers 420°C .

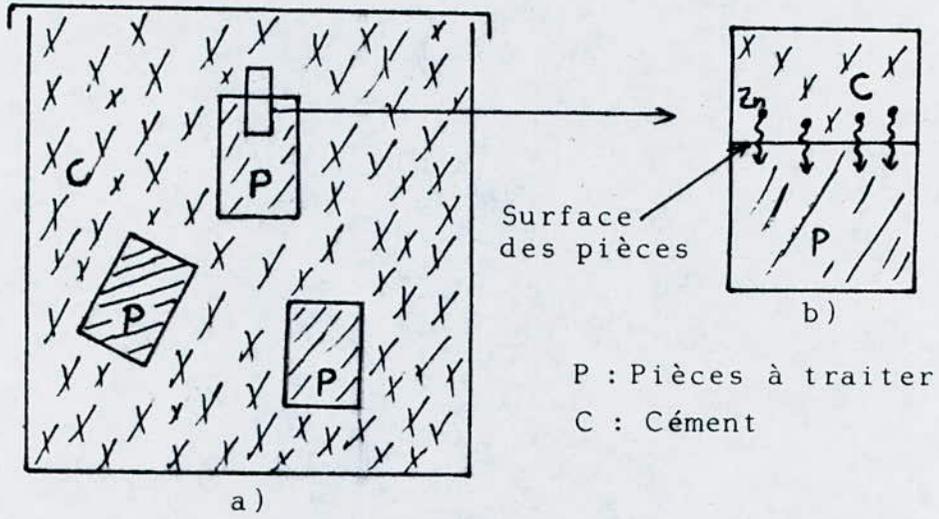


Fig: 3- Principe de shérardisation .

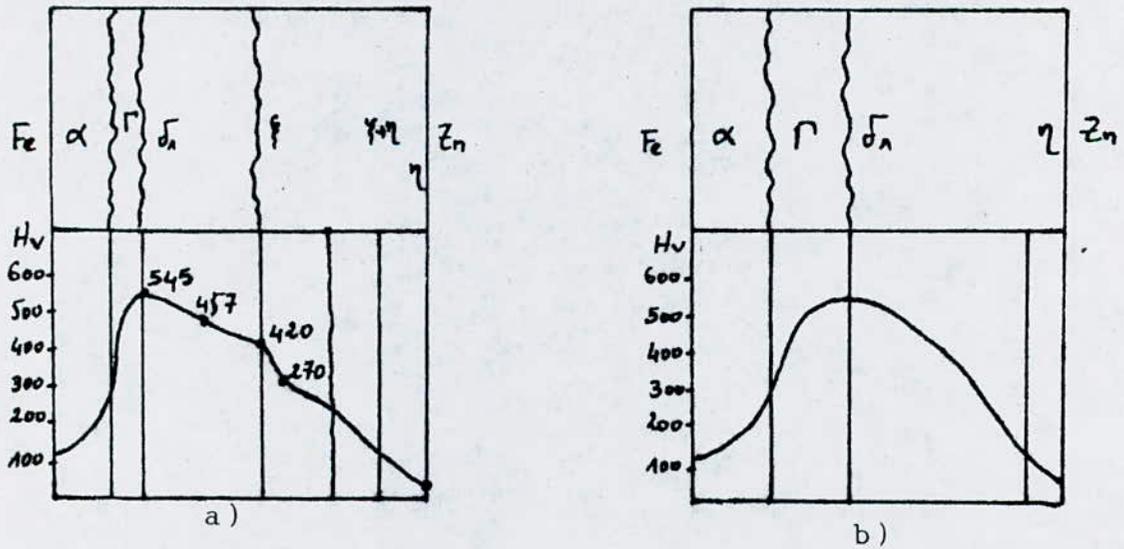


Fig: 4 - Profil de dureté des couches obtenues par:
a) Galvanisation , b) Shérardisation .

La shérardisation comparée à la galvanisation : (7)

La galvanisation est un procédé de saturation des surfaces des pièces par le Zinc à l'état liquide.

Le processus se fait par immersion des pièces dans le bain de Zinc liquide. La température de galvanisation est supérieure à la température de fusion du Zinc (supérieure à 480°C), une température aussi élevée favorise la diffusion du Zinc liquide dans le Fer, la durée d'immersion des pièces est donc courte (moins de 10 minutes), ce qui est économique par rapport à la shérardisation.

Les couches obtenues par galvanisation sont toutes les phases intermétalliques prévues par le diagramme d'équilibre Fe-Zn (Fig:5) dont la morphologie et la caractéristique de dureté en profondeur sont représentées à la figure 4-a)

3-2: DIAGRAMME D'EQUILIBRE FER-ZINC : (7)

Le diagramme d'équilibre Fe-Zn (Fig:5) montre, qu'à la température de shérardisation ($420-600^{\circ}\text{C}$), il y'a coexistence de trois phases intermétalliques des solutions terminales (Fer) et (Zinc) pur :

- La phase (Γ) de formule chimique $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ dont la structure est cubique centrée ; ses limites sont: 68,7 et 76,3%Zn.
- La phase (δ_1) compacte de formule FeZn_7 , sa structure est hexagonale complexe ; ses limites sont: 86,9 et 91,9%Zn.

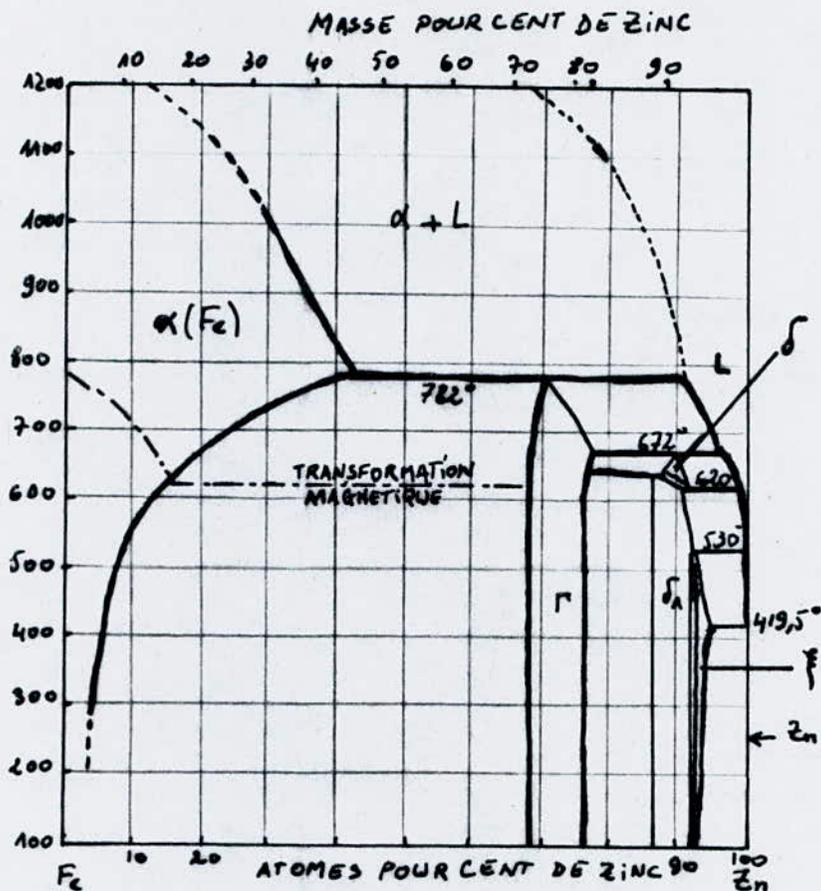


Fig: 5- Diagramme binaire Fe-Zn

- La phase (δ) dont les limites restent jusqu'à ce jour douteuses (entre 93,1 et 93,65% Zn); sa structure est monoclinique; sa formule chimique est: FeZn_{13} .

Le Zinc possède une structure hexagonale alors que le Fer est cubique centré; la solubilité du Zinc dans le Fer est de 0,21% alors que celle du Fer dans le Zinc solide est très faible, elle est de l'ordre de 0,008% en masse de Fer.

3-3 : MORPHOLOGIE ET CARACTERISTIQUES MECANQUES DES COUCHES OBTENUES PAR SHERARDISATION (4) .

En shérardisation, la température est souvent inférieure à la température de fusion du Zinc, donc la diffusion de celui-ci est faible par rapport au cas du Zinc liquide; la durée du traitement est donc assez longue produisant ainsi des couches (Γ) plus épaisses que celles obtenues par galvanisation (Fig:4).

Seulement deux solutions intermétalliques sont obtenues par shérardisation; une couche (Γ) et une couche (δ_1) compacte alors qu'en galvanisation trois zones sont obtenues; (Γ), (δ_1) et (δ_2), et celles-ci sont disposées entre les phases terminales α (Fer) et (Zn) pur .

Un test de microdureté" sur chacune des phases qui forment la couche shérardisée permet d'évaluer la dureté de chacune d'elles, ainsi la couche (Γ) possède une dureté de l'ordre de 545 Hv ; la couche (δ_1) compacte est dure de 450-460 Hv .

Chapitre 4 : CHROMISATION (3), (8) .

La chromisation à partir d'un ciment solide, relève des procédés de dépôts thermochimiques en phase gazeuse . Ils résultent de plusieurs processus concomitants, qui, aux températures élevées employées, réagissent les uns sur les autres suivant les étapes principales suivantes :

- 1 - Diffusion en phase gazeuse des produits réactifs vers le substrat .
- 2 - Adsorption d'une ou plusieurs espèces gazeuses à la surface du substrat .
- 3 - Réactions chimiques , nucléation , germination .
- 4 - Diffusion dans le substrat des atomes déposés à sa surface et contre diffusion des éléments du substrat vers cette même surface , si la température est suffisamment élevée et si la diffusion à l'état solide est possible .
- 5 - Désorption des produits volatils formés lors de la réaction ion .
- 6 - Diffusion de ses produits volatils à travers la couche limite vers la phase gazeuse .

4-1 : PROCEDES DE CHROMISATION (8) :

La formation des revêtements par chromisation est régie par les phénomènes de dépôt chimique en phase gazeuse (CVD) . Ils peuvent être élaborés selon deux techniques de base :

4-1-1 : PROCEDES STATIQUES :

Les pièces à traiter sont mises dans une enceinte close en contact d'un cément et sous atmosphère (Fig:6), le cément pouvant être de natures différentes, mais sont en général à base de chrome avec un transporteur halogéné et un diluant réfractaire ; ceci, avec un certain nombre de variantes telles que :

* Poudre de chrome - Alumine - Chlorure , fluorure ou iodure d'ammonium .

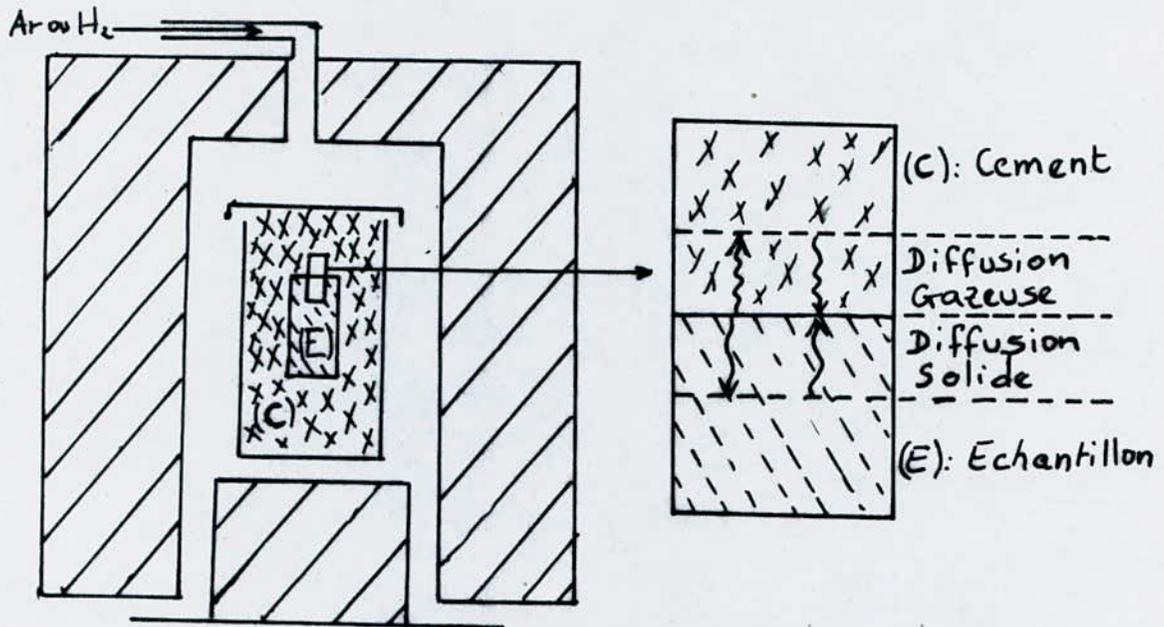


Fig: 6 - Procédé de chromisation (Statique)

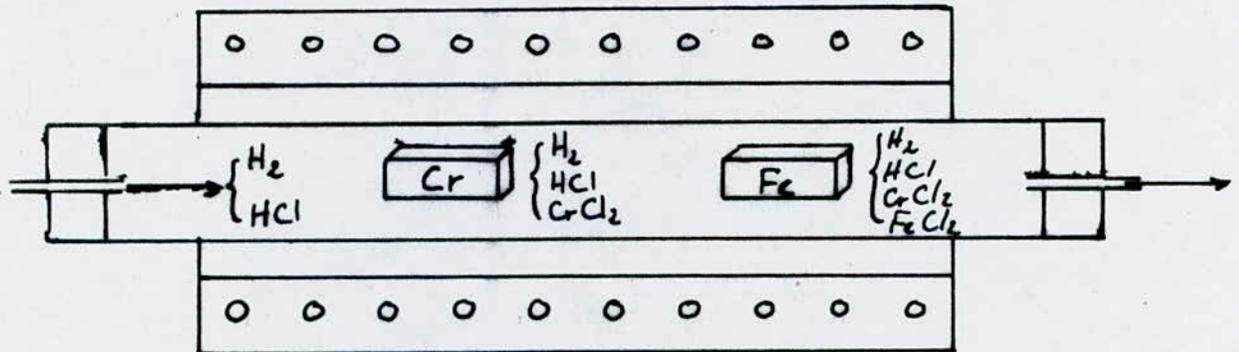


Fig: 7 - Procédé dynamique de chromisation.

- * Poudre de chrome - Silice - Chlorure d'ammonium
- * Ferrochrome - Alumine - Chlorure d'ammonium
- * Chlorure de chrome - Alumine .

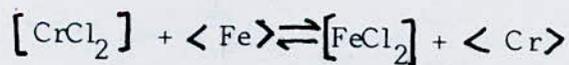
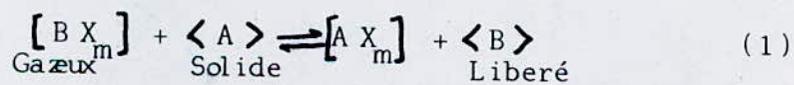
4-1-2 : PROCEDES DYNAMIQUES (3) :

Autour de la pièce à traiter, circule un mélange gazeux (Fig:7), préalablement formé à l'extérieur de l'enceinte réactionnelle et amené par circulation forcée sur la surface à traiter. Le plus souvent ce mélange gazeux est à base de CrCl_2 .

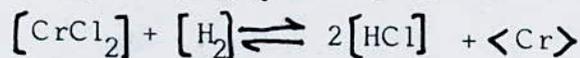
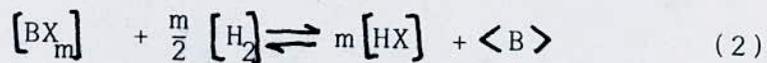
4-2 : PROCESSUS REACTIONNEL (8) :

Lors d'un dépôt en phase gazeuse, les réactions chimiques susceptibles de se produire sont de trois types:

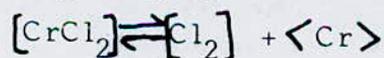
1 - Déplacement ou échange entre le substrat et l'atome métallique transporté :



2 - Réduction :



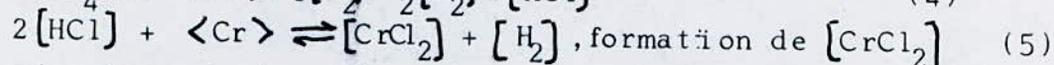
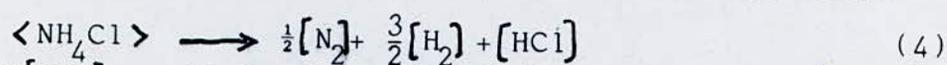
3 - Décomposition thermique :



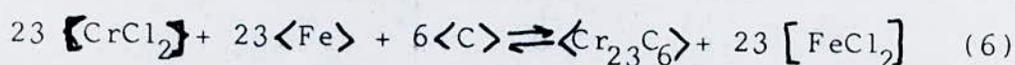
Dans le cas de la chromisation et pour un domaine de température de 850 à 1100°C, on pense généralement que le chrome

peut être libéré à partir des réactions (1) et (2) .

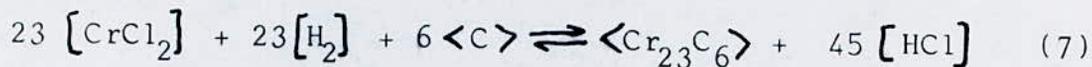
Au cours de la montée en température , le chlorure d'ammonium se sublime puis se dissocie suivant la réaction:



Le mécanisme de transfert du chrome à la surface du substrat, et celui de formation des carbures de chrome, sont régis par la réaction de transfert :



La croissance étant établie, la réaction de transfert dépend alors pour la plus grande partie, de la réduction, par la molécule d'hydrogène, de la molécule gazeuse qui est donnée par :



Quant à la diffusion solide, elle dépend de la composition du substrat (Fig:9), cette diffusion régit la croissance des couches formées et dépend donc, du flux de Carbone qui peut franchir l'interface Austénite-carbure, en équilibre à l'isotherme du traitement. Ce flux est lui-même lié à l'activité du Carbone dans la solution austénitique, ce flux est donné par:

$$-J_c = \frac{L_{cc}}{T} \frac{d}{dx} \left[g_c + \frac{N_c}{N_{Fe}} g_c + \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}} g_{Cr} \right] + \frac{L_{cCr}}{T} \frac{d}{dx} \left[g_{Cr} + \frac{N_c}{N_{Fe}} g_c + \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}} g_{Cr} \right]$$

où :

L_{cc} et L_{cCr} : coefficients phénoménologiques d'Osanger

g_c et g_{Cr} : potentiels chimiques du Carbone et du Chrome

N_c, N_{Fe} et N_{Cr} : concentration en C, Fe et Cr .

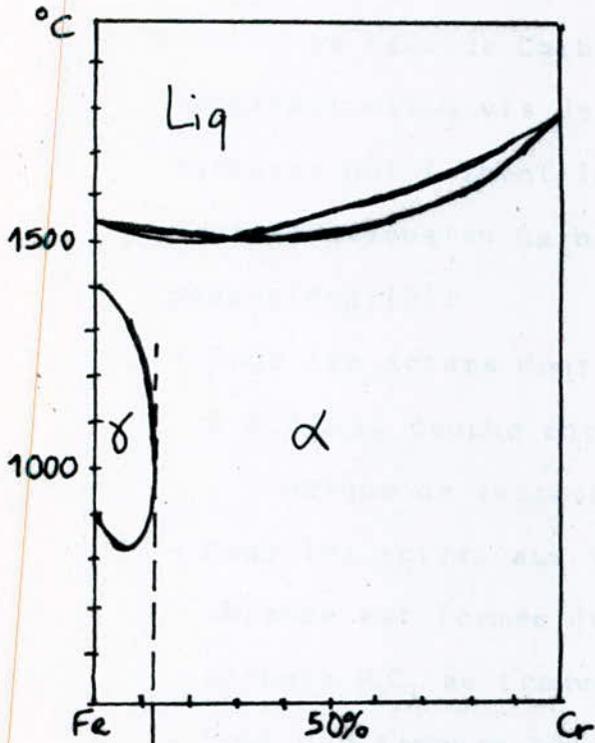


Fig: 9a/ Diagramme binaire massique Fe-Cr

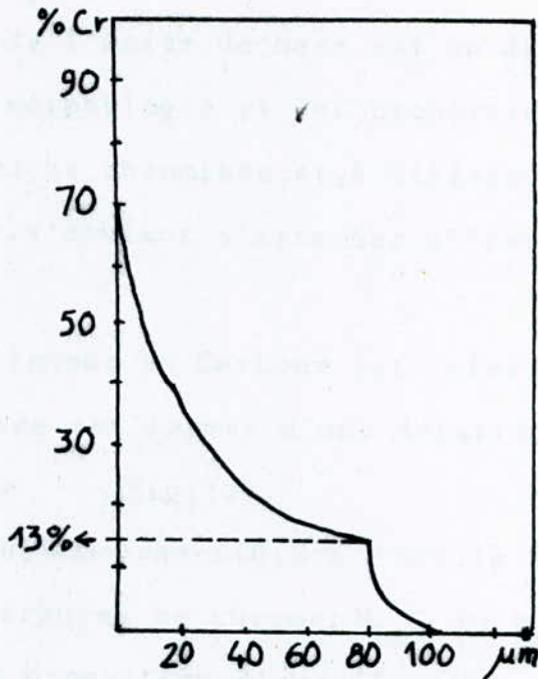


Fig: 9b/ Profil de concentration en Cr d'une couche chromisée sur du Fer pur

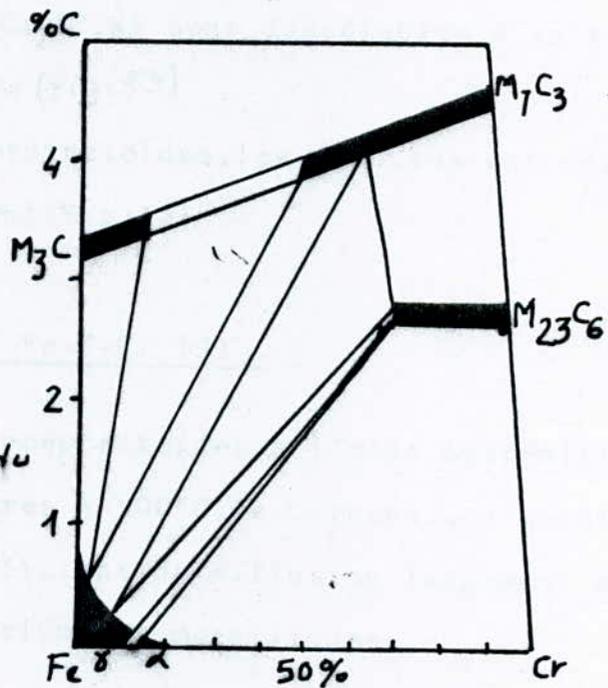


Fig: 10 - Coupe isotherme à 1000°C du diagramme ternaire Fe-C-Cr.

d'autres éléments métalliques carburigènes . La nature de ces phases peut être prévue à partir des coupes isothermes du diagramme Fe-C-Cr (Planche:1)

Dans le domaine de température 850-1200°C , les carbures susceptibles de se former lors du traitement par chromisation sont les carbures: M_3C , M_7C_3 et $M_{23}C_6$ qui se situe dans une zone riche en chrome et pauvre en carbone , le carbure M_3C , au contraire , se situe dans une zone pauvre en chrome .

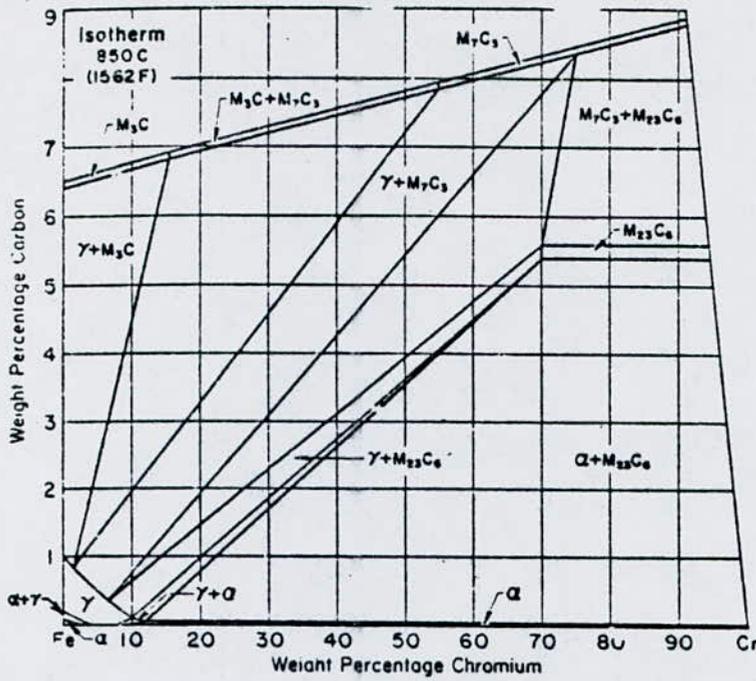
Les carbures $M_{23}C_6$ et M_7C_3 se cristallisent respectivement dans les systèmes cubique à faces centrées ($a=10,638 \text{ \AA}$) et hexagonal ($a=13,98 \text{ \AA}$, $c=4,52 \text{ \AA}$) .

4-5 : CARACTERISTIQUE DE DURETE DES COUCHES

A CARBURES .

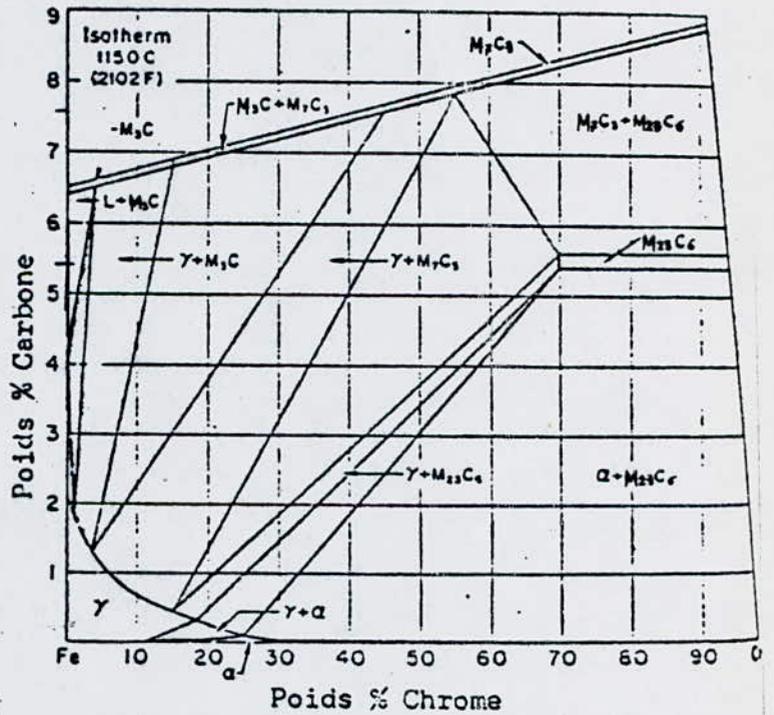
Les carbures de chrome ont la caractéristique de dureté très élevée , elle est de l'ordre de 1600 Hv en surface où le carbure $M_{23}C_6$ se trouve formé en une couche très fine (1 à 3 μm), en profondeur, ou l'existence du carbure M_7C_3 , la dureté s'élève à 2200 Hv, cette zone s'étend de 2 à 4 μm .

Planche:1



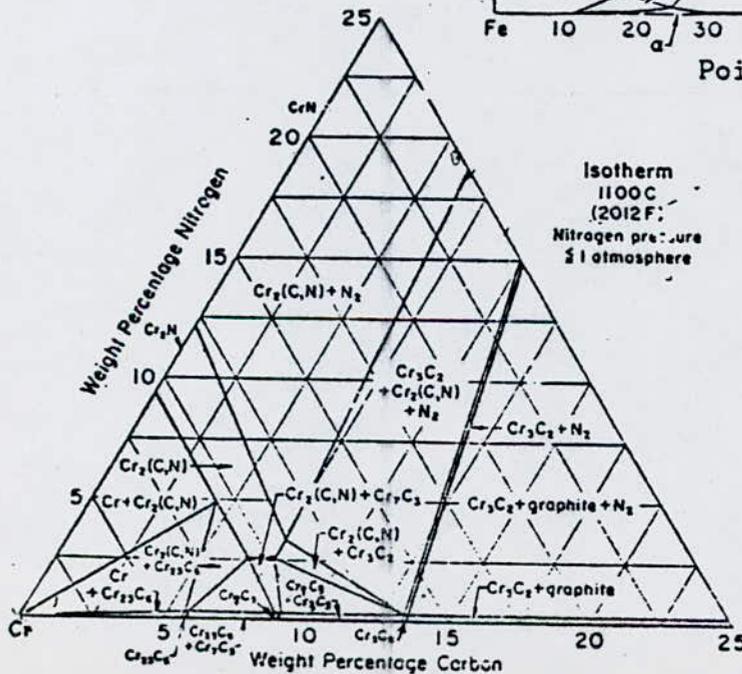
Fe - Cr - C (16)

Coupe isotherme N° 1
850°C



Fe - Cr - C

Coupe isotherme N° 2
1150°C



Isotherm
1100C
(2012 F)
Nitrogen pressure
1 atmosphere

Cr - C - N (16)

Coupe isotherme
1100°C

DEUXIEME PARTIE :

CALCUL

THERMODYNAMIQUE

INTRODUCTION

Le calcul de la composition chimique à l'équilibre thermodynamique d'un système, est essentiel pour expliquer les phénomènes qui se produisent et prévoir ainsi les réactions chimiques qui s'y déroulent .

La composition à l'équilibre thermodynamique des systèmes complexes intervenant dans le procédé de chromisation des aciers, est déterminée par minimisation de l'énergie libre totale du système .

La comparaison de la composition de la phase gazeuse en équilibre avec le ciment d'une part et avec le substrat d'autre part, permet d'expliquer le phénomène de transport du chrome en phase gazeuse, elle permet aussi de déterminer l'importance relative des réactions de dismutation ou d'échange lors de la cémentation .

Dans cette partie, on a usé des notations suivantes:

[A] : A espèce gazeuse .

< A > : A espèce condensée pure .

Chapitre 1: METHODE DE CALCUL DE LA COMPOSITION
CHIMIQUE D'UN SYSTEME A L'EQUILIBRE .

1-1 : RAPPEL THERMODYNAMIQUE .

Lorsqu'un système ,à température et pression constantes , tend vers son équilibre thermodynamique, son énergie libre décroît et devient minimale une fois l'équilibre atteint; cette énergie libre est donnée par :

$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i (g_i^{\circ} + RT \ln a_i) \quad (1)$$

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

g_i° : Potentiel chimique standard de l'espèce i .

a_i : Activité de l'espèce i .

R : Constante des gaz parfaits .

T : Température .

1-2 : METHODE DE CALCUL .

Parmi les méthodes de calcul de la composition chimique à l'équilibre proposées par (9),(10),(11), on a choisi si celle développée par ERIKSON(9) qui est l'une des méthodes les plus complètes et la plus utilisée actuellement .

1-2-1: FORMULES ELEMENTAIRES (9-bis) .

Si on considère un système isolé du système extérieur, à température et pression constantes, l'énergie libre totale(Eq:1) est rendue minimale en tenant compte des principes suivants :

1- La non négativité des variables n_i ; $n_i > 0$.

2- Le principe de conservation de masse:

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

avec: $N = N_c + N_g$ N_g : Nbre d'espèces en phase gazeuse

N_c : Nbre d'espèces en phase condensée

a_{ji} représente le Nbre d'atomes de l'élément j dans l'espèce i .

b_j : le Nbre de moles total de l'élément j .

Dans un système qui réagit à haute température, il y a formation d'une (1) phase gazeuse, q solutions solides et liquide et s phases condensées pures.

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

$$\begin{aligned} \frac{G}{RT} = & \sum_{p=1}^1 \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left[\left(\frac{g^0}{RT} \right)_{pi} + \ln P + \ln \frac{n_{pi}}{N_p} \right] + \sum_{p=2}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left[\left(\frac{g^0}{RT} \right)_{pi} + \ln \frac{n_{pi}}{N_p} \right] + \\ & + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left(\frac{g^0}{RT} \right)_{pi} \end{aligned} \quad (3)$$

Dans cette expression on trouve :

N_p : Nbre de moles total dans la phase p .

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

P : Pression totale.

Les phases en présence varient respectivement de :

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

- $p = 2$ à $p = q + 1$, pour les solutions solides et liquides,

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

1-2-2 : METHODE DE CALCUL .

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

1- Minimisation de la fonction $\left(\frac{G}{RT} \right)$ donnée par l'équation (3)

par le polynôme de LAGRANGE, le polynôme est ensuite développé par le développement limité de TAYLOR au voisinage d'un point quelconque y_{pi} ($p=1, q+s+1$; $i=1, m_p$) qui est la solution de l'équation $\frac{G}{RT} = 0$ ou Nbre de moles à l'équilibre de l'espèce i dans la phase p

L'équation (3) devient après transformations :

$$\sum_{p=1}^{q+1} \sum_{k=1}^l \pi_k r_{pjk} + \sum_{p=1}^{q+1} \left[\frac{N_p}{Y_p} - 1 \right] \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} y_{pi} + \sum_{p=q+2}^{q+s+1} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} n_{pi} = \sum_{p=1}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} (f_{pi} + y_{pi}) + b_j \quad (4)$$

Pour simplifier l'écriture on a utilisé :

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

$$f = y_{pi} \left[\left(\frac{g^0}{RT} \right) + \ln P + \ln \left(\frac{y_{pi}}{Y_{pi}} \right) \right] \quad (5)$$

où : $Y = \sum_{i=1}^{m_p} y_i$

π_k : facteurs du polynôme de LAGRANGE .

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

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

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

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

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

- Les coefficients de LAGRANGE : π_j ($j=1, 1$) ;
- $(\frac{N_p}{Y_p} - 1)$, ($p=1, q+1$): Nbre de moles des solutions solides et liquides .
- n_{pi} ($p=q+2, q+s+1$; $i=1$): Nbre de moles des espèces gazeuses et condensées pures .

Chapitre 2 : CALCUL DE LA COMPOSITION A L'EQUILIBRE
THERMODYNAMIQUE DANS LE CAS DE LA CHROMISATION .

Pour calculer la composition chimique à l'équilibre thermodynamique des systèmes complexes qui interviennent dans le procédé de chromisation des aciers, on a utilisé la méthode d'ERIKSON précédemment décrite :

2-1 : EQUILIBRE GAZ-CEMENT .

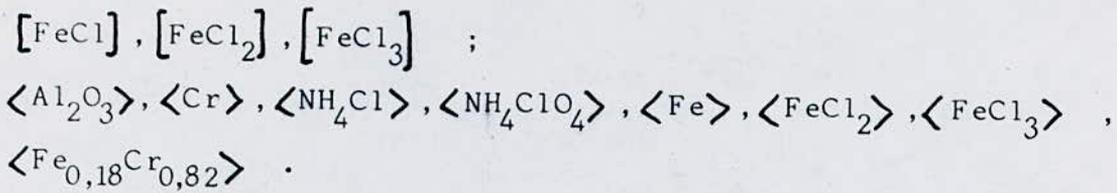
La composition initiale du ciment, mise en jeu dans le procédé de chromisation est donnée au tableau:2 .

Composés	% masse	Quantité eng	Quantité en mole
$\langle \text{Fe}_{0,18}\text{Cr}_{0,82} \rangle$	70	5,9099	0,12098
$\langle \text{NH}_4\text{Cl} \rangle$	5	0,4221	$7,89028 \cdot 10^{-3}$
$\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$	25	2,1106	$2,06999 \cdot 10^{-2}$

Tableau:2 - Equilibre gaz-cément. Composition initiale

A l'équilibre thermodynamique de ce système, on a prévu la présence de 40 espèces dont 32 gazeuses et 8 condensées pures:

$[\text{AlCl}], [\text{AlClO}], [\text{AlCl}_2], [\text{AlCl}_3], [\text{AlO}], [\text{AlO}_2], [\text{Al}_2\text{O}_2], [\text{Cl}], [\text{Cl}_2],$
 $[\text{ClCr}], [\text{HCl}], [\text{ClOH}], [\text{Cl}_2\text{Cr}], [\text{Cl}_2\text{CrO}_2], [\text{Cl}_3\text{Cr}], [\text{Cl}_4\text{Cr}], [\text{Cl}_4\text{Cr}_2],$
 $[\text{H}], [\text{H}_2], [\text{HN}], [\text{H}_2\text{N}], [\text{H}_3\text{N}], [\text{N}_2], [\text{NO}_2], [\text{N}_2\text{O}_4], [\text{O}], [\text{O}_2], [\text{H}_2\text{O}], [\text{CrO}],$



Les données thermodynamiques (énergies libres de formation à différentes températures) des espèces citées ci-dessus ont été tirées des tables JANAF (12), d'autres ont été estimées ou calculées (13) .

RESULTATS ET INTERPRETATIONS .

A différentes températures de traitement; les résultats obtenus de la composition chimique à l'équilibre thermodynamique gaz-cément, sont détaillés dans l'Annexe: 1 , pages: A1-15 .

A partir de ces résultats , on a réuni dans les tableaux (3) et (4), les pressions partielles des espèces gazeuses et le Nbre de moles des espèces condensées, dont le Nbre de moles dépasse 10^{-7} ($n_i > 10^{-7}$),

espèces T[K]	[H ₂]	[N ₂]	[HCl]	[CrCl ₂]	[CrCl ₃]	[FeCl ₂]
1173	5,22 10 ⁻¹	1,66 10 ⁻¹	2,87 10 ⁻¹	1,02 10 ⁻²	7,25 10 ⁻⁴	1,33 10 ⁻²
1273	5,55 10 ⁻¹	1,67 10 ⁻¹	2,27 10 ⁻¹	4,55 10 ⁻²	1,39 10 ⁻³	1,90 10 ⁻³
1373	5,62 10 ⁻¹	1,67 10 ⁻¹	2,09 10 ⁻¹	5,71 10 ⁻²	9,76 10 ⁻⁴	1,93 10 ⁻³

Tableau:4- Pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre gaz-cément.

espèces T[K]	< Al ₂ O ₃ >	< Cr >	< Fe >
1173	2,07 10 ⁻²	7,35 10 ⁻³	3,44 10 ⁻²
1273	2,07 10 ⁻²	3,52 10 ⁻²	7,83 10 ⁻³
1373	2,07 10 ⁻²	3,58 10 ⁻²	8,09 10 ⁻³

Tableau:5- Nbre de moles des espèces condensées à l'équilibre gaz-cément.

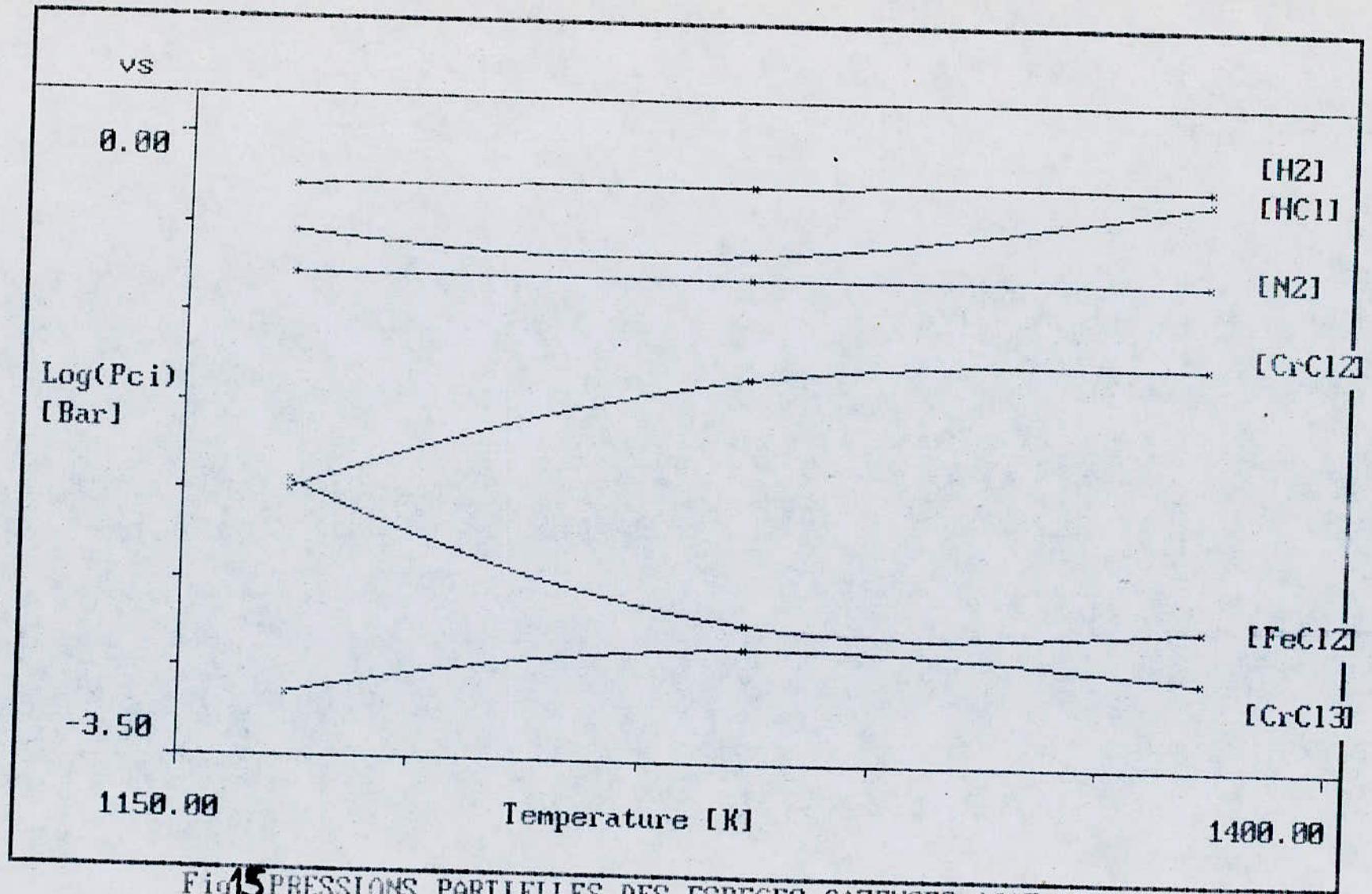


Fig 15 PRESSIONS PARTIELLES DES ESPECES GAZEUSES (GAZ-CEMENT)

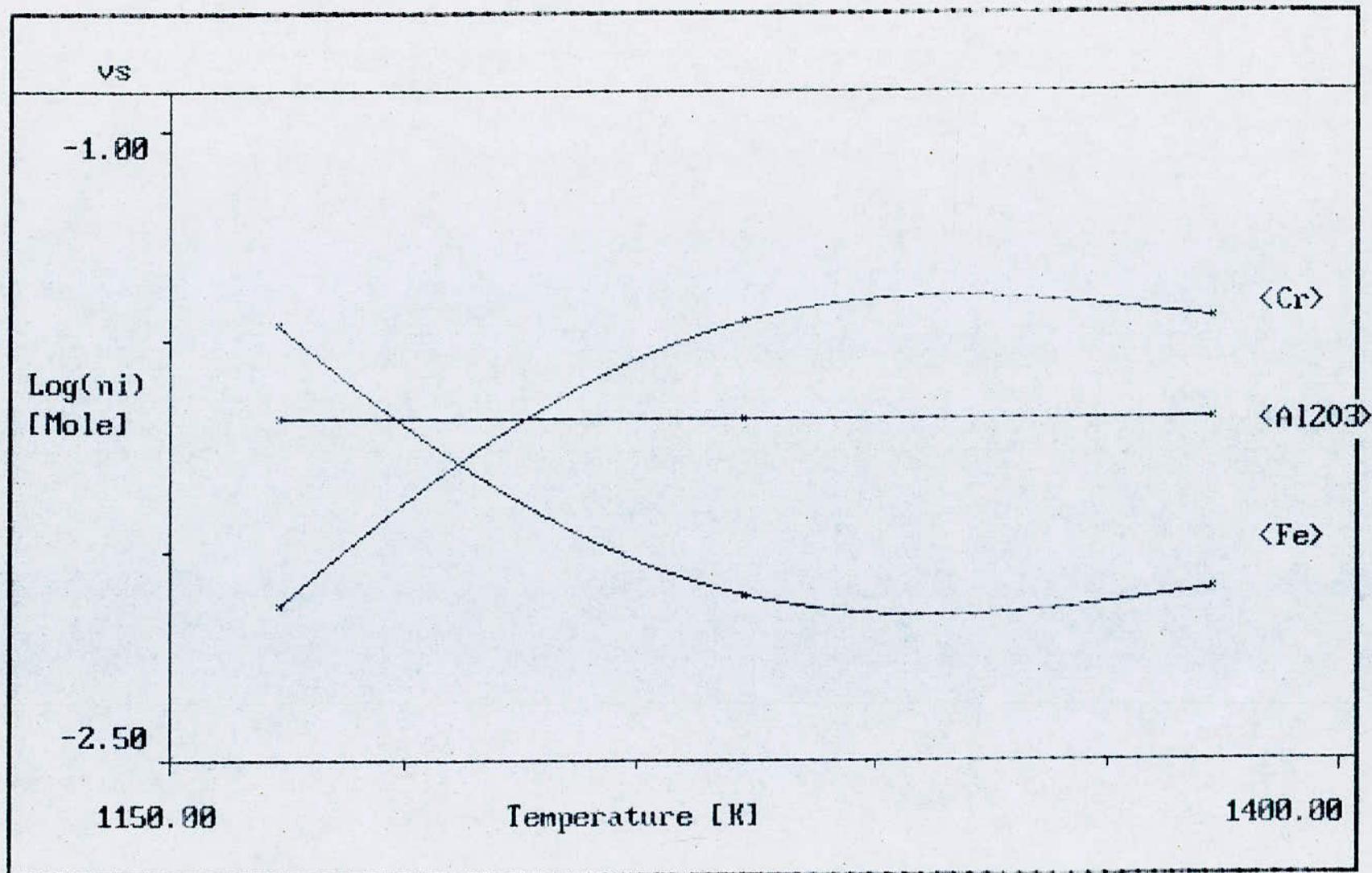
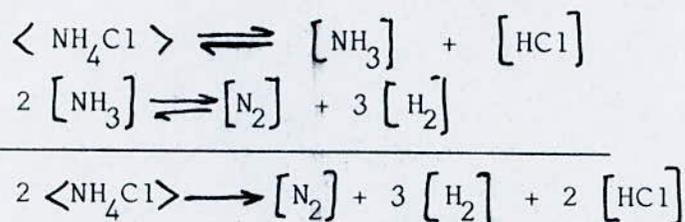


Fig 16 COMPOSITION EN MOLES DES ESPECES CONDENSEES (GAZ CEMENT)

On a porté sur les figures (15) et (16) , les variations des pressions partielles de espèces gazeuses majoritaires, et celles les du Nbre de moles des espèces condensées majoritaires à l'équilibre gaz-cément, en fonction de la température de traitement .

On constate que l'alumine $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$ présent à l'équilibre est toujours celui introduit initialement , ceci montre que ce composé ne participe pas aux réactions (composé inerte) .

Le chrome se trouve majoritaire sous forme de $\langle \text{Cr} \rangle$ (de 5,55 à 27,6 %) , ainsi que $[\text{H}_2]$, $[\text{N}_2]$ et $[\text{HCl}]$ ce qui confirme la décomposition presque totale ^{de} $\langle \text{NH}_4\text{Cl} \rangle$ suivant la réaction:



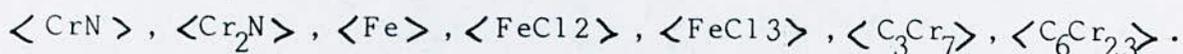
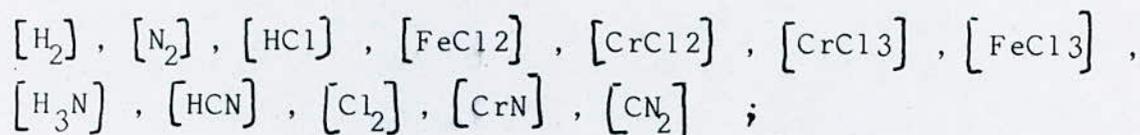
2-2 : EQUILIBRE GAZ-SUBSTRAT .

L'équilibre gaz-substrat met en jeu , dans le processus réactionnel, la phase gazeuse générée par le ciment et le substrat (Acier à 0,35%C; le Fer y est considéré en excès)

La composition du système , mise en jeu initialement, est donnée par le tableau:6 (composition en moles) .

espèces \ T [K]	1173	1273	1373
$[\text{H}_2]$	0,01236	0,01308	0,03292
$[\text{N}_2]$	$3,944 \cdot 10^{-3}$	$3,944 \cdot 10^{-3}$	$3,945 \cdot 10^{-3}$
$[\text{FeCl}_2]$	$2,674 \cdot 10^{-4}$	$4,481 \cdot 10^{-5}$	$4,569 \cdot 10^{-5}$
$[\text{CrCl}_2]$	$2,408 \cdot 10^{-4}$	$1,073 \cdot 10^{-3}$	$1,390 \cdot 10^{-3}$
$[\text{CrCl}_3]$	$1,716 \cdot 10^{-5}$	$3,287 \cdot 10^{-5}$	$2,308 \cdot 10^{-5}$
$\langle \text{C} \rangle$	$5,833 \cdot 10^{-4}$	$5,833 \cdot 10^{-4}$	$5,833 \cdot 10^{-4}$

20 espèces, dont 12 gazeuses et 8 condensées pures, ont été prises en considération à l'équilibre de ce système :



RESULTATS ET INTERPRETATIONS .

Les résultats complets et détaillés de la composition à l'équilibre du système gaz-substrat sont disponibles dans l'Annexe 1, pages: A 1-18, d'où on trié les pressions partielles et Nbre de moles des espèces majoritaires ($n_i > 10^{-7}$), respectivement gazeuses et condensées pures :

<i>espèces</i> T[K]	[CrCl ₂]	[CrCl ₃]	[FeCl ₂]
1173	$3,95 \cdot 10^{-6}$	$4,59 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$
1273	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$	$6,00 \cdot 10^{-3}$
1373	$6,42 \cdot 10^{-4}$	$6,51 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$

Tableau 7-Pressions partielles des espèces gazeuses à l'équilibre gaz-substrat

<i>espèces</i> T[K]	$\langle C_3Cr_7 \rangle$	$\langle C_6Cr_{23} \rangle$	$\langle C_2N \rangle$	$\langle CrN \rangle$
1173	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$7,95 \cdot 10^{-7}$	$6,17 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-4}$
1273	$1,88 \cdot 10^{-4}$	$5,15 \cdot 10^{-7}$	$2,07 \cdot 10^{-4}$	$6,87 \cdot 10^{-4}$
1373	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-7}$	$4,49 \cdot 10^{-4}$	$5,03 \cdot 10^{-4}$

Tableau 8 - Nbres de moles des espèces condensées pures à l'équilibre gaz-substrat .

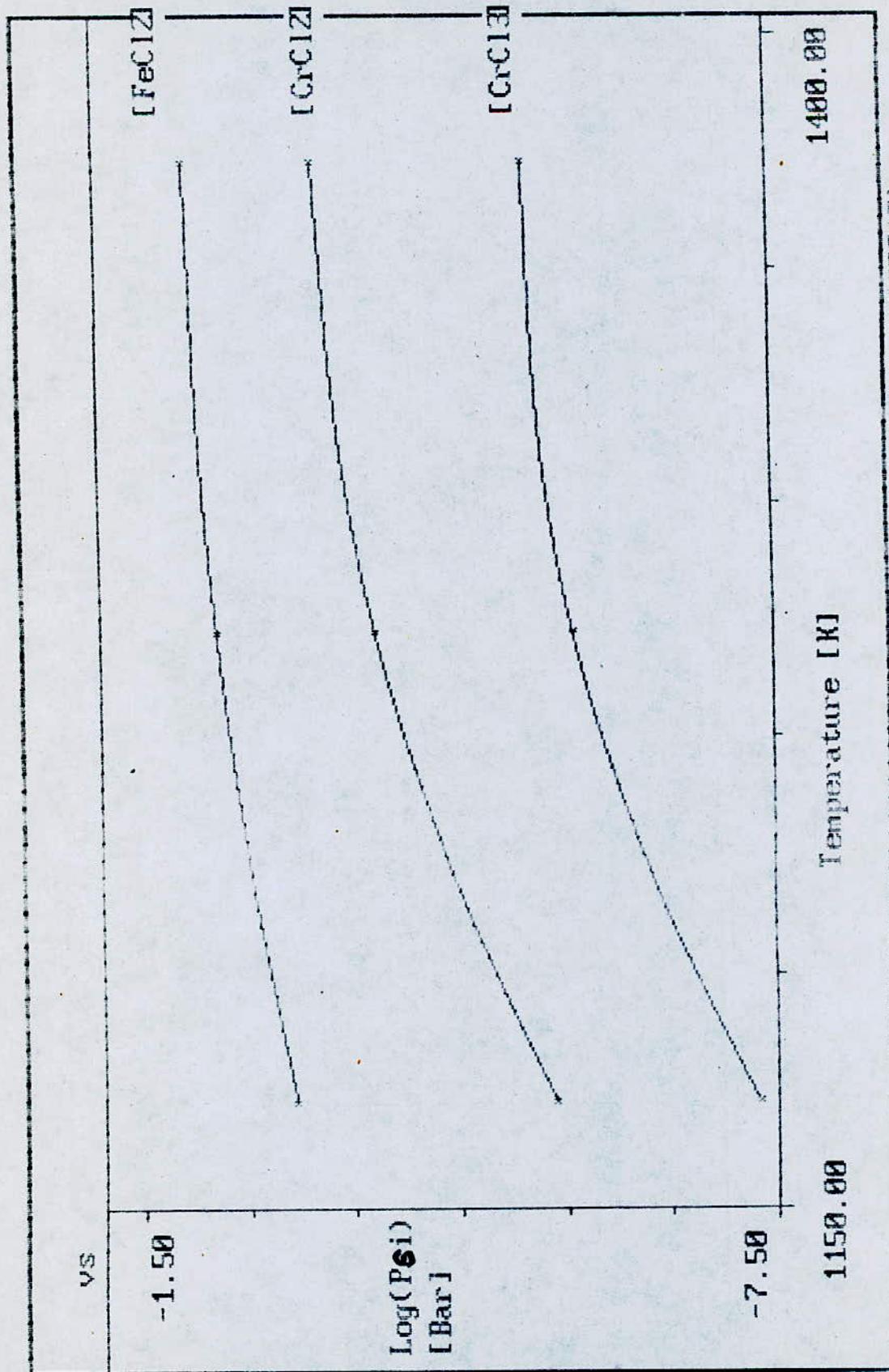


Fig 17 PRESSIONS PARTIELLES DES ESPECES GAZEUSES (GAZ-SUBSTRAT)

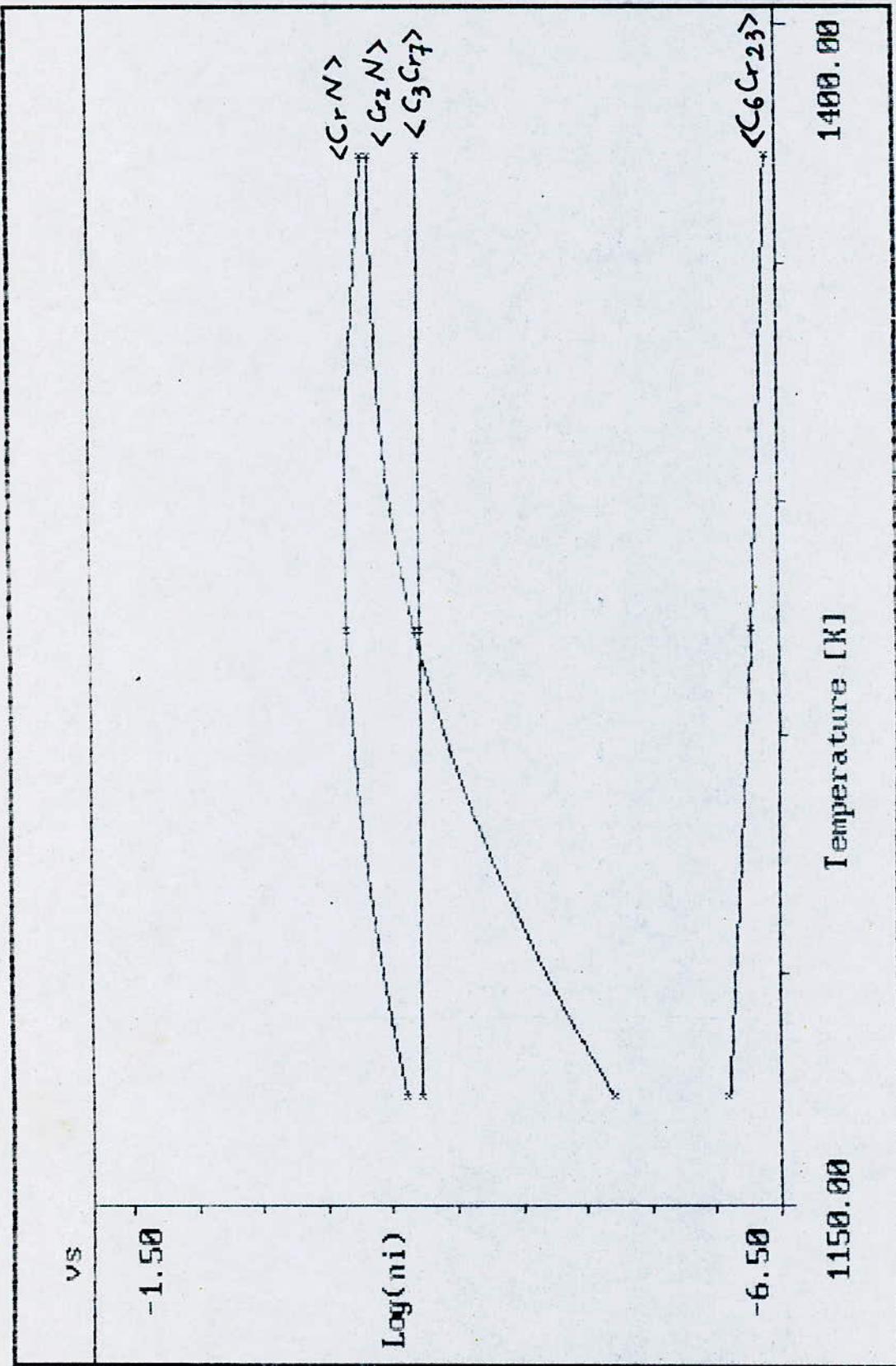


Fig: 48- Nbre de moles des espèces condensées du système gaz-substrat

Les figures (17) et (18) mettent en évidence les variations des pressions partielles des espèces gazeuses et celles du Nbre de moles des espèces condensées pures, majoritaires dans les deux cas ($n_1 > 10^{-7}$), avec la température du traitement.

L'équilibre gaz-substrat met en évidence les réactions de transport de l'élément diffusant (Cr), du ciment vers le substrat, et ceci s'effectue en phase gazeuse générée dans le ciment. D'autre part, au niveau de la phase condensée, il y a formation de carbures de chrome $\langle C_3Cr_7 \rangle$ et $\langle C_6Cr_{23} \rangle$ où le $\langle C_3Cr_7 \rangle$, se trouve en proportions relativement élevées.

2-3 : MECANISME DE TRANSPORT DU CHROME .

Pour comprendre le mécanisme par lequel, le chrome est porté du ciment au substrat, on a porté à la figure (19), les variations du rapport des pressions partielles des espèces générées à l'équilibre gaz-cément (P_{ci}) et celles des espèces générées à l'équilibre gaz-substrat (P_{si}).

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

La pression partielle de l'espèce $[FeCl_2]$, présent à l'équilibre gaz-substrat (Fig:17), augmente avec la température, il provient donc de la réduction (par la molécule gazeuse) du Fer du substrat. Le $[FeCl_2]$ présent à l'équilibre gaz-cément est dû à la réduction du Fer issu de la décomposition du ferrochrome du ciment.

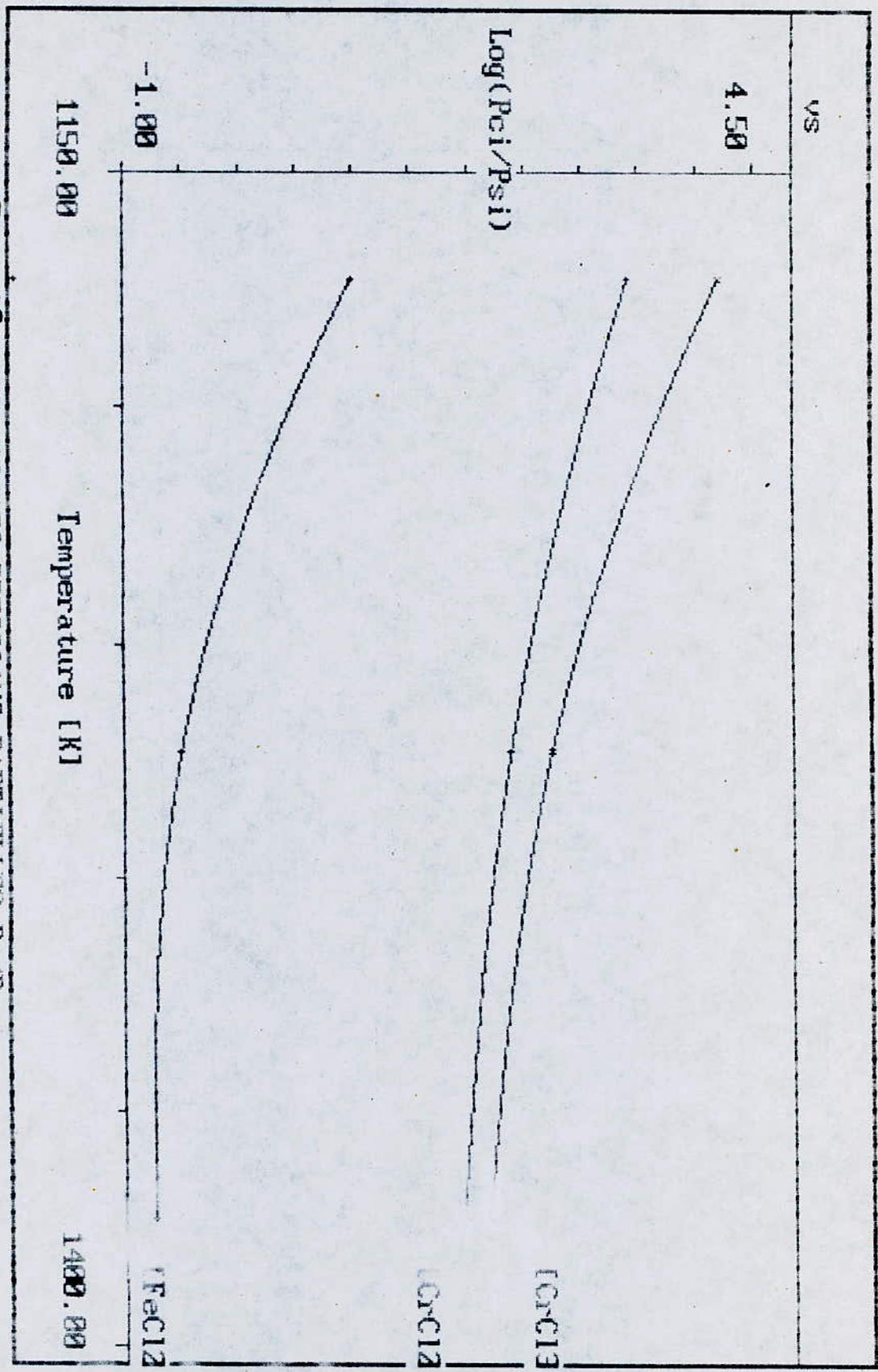
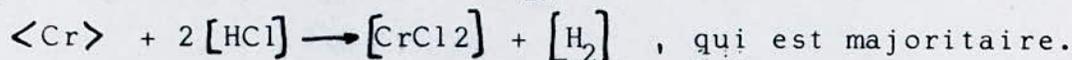
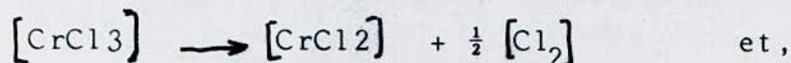


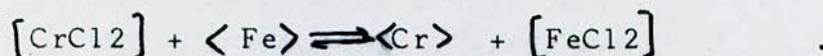
Fig: 19 RAPPORT DES PRESSIONS PARTIELLES P_c/P_s

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

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



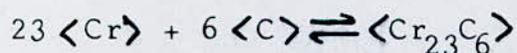
- Echange avec le substrat :



2-4 : MECANISME DE FORMATION DES CARBURES .

L'énergie libre de formation du carbure $\langle C_3Cr_7 \rangle$ (Annexe A, P:MM) étant inférieure à celle du carbure $\langle C_6Cr_{23} \rangle$, donc la composition du premier, à l'équilibre, est supérieure à celle du second, ce qui a été confirmé par notre calcul (tableau 8).

Les réactions donnant lieu à la formation des carbures sont les suivantes :



CONCLUSION .

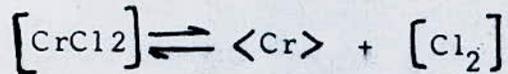
En utilisant le calcul de la composition chimique à l'équilibre du système qui met en jeu le processus du dépôt du chrome en phase gazeuse, on a pu appréhender le mécanisme réactionnel qui régit le transport du chrome vers le substrat et celui de formation des carbures;

Ces mécanismes peuvent être résumés par une succession de réactions chimiques, qui en fait, se produisent simultanément, les unes au même moment que les autres:

1-Formation de l'halogène transporteur du chrome :



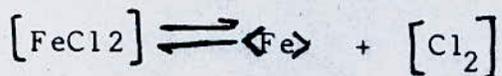
2-Adsorption du chrome à la surface du substrat :



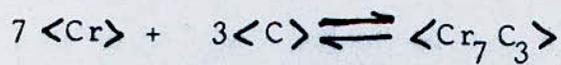
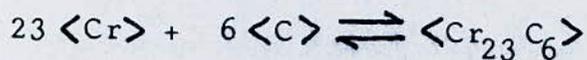
3- Echange du chrome avec le substrat :



4- Désorption du $[\text{FeCl}_2]$ du substrat vers le ciment :



5- Formation des carbures :



TROISIEME PARTIE :

ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre 1: TECHNOLOGIES DE SHERARDISATION

ET DE CHROMISATION .

La cinétique de croissance et l'influence de la couche de zinc sur les caractéristiques de la cinétique de chromisation, sont les axes d'investigation retenus dans cette partie; les méthodes de traitement et d'analyse sont ainsi définies.

1-1 : PARAMETRES DE TRAITEMENT .

1-1-1 : ACIER DE BASE .

Le choix de l'acier de base, pour la réalisation d'un système mécanique, doit être fait suivant les critères suivants:

- Suivant les caractéristiques internes à obtenir .
- Suivant les caractéristiques du revêtement obtenu par TTC.

Le pourcentage de carbone dans l'acier de base est un paramètre important à connaître au préalable à cause de son influence sur la morphologie des revêtements à obtenir .

En conséquence, l'acier choisi pour cette étude est un acier mi-dûr, à 0,35% de carbone (acier industriel 35CD4), qui permet d'obtenir des couches chromisées à carbures .

Les éprouvettes à traiter sont en forme de disques minces (Fig:20) de 10mm de diamètre et 2mm d'épaisseur, découpées et usinées à partir de barres de 22mm de diamètre .

Avant tout traitement, les éprouvettes sont polies, dégraissées et bien séchées .

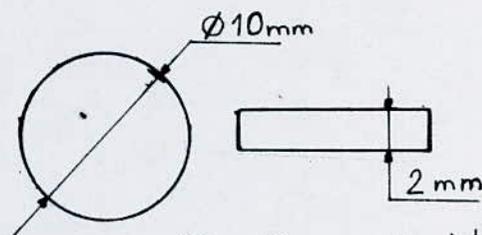


Fig: 20 : Eprouvette à traiter.

1-1-2: CAISSE DE CEMENTATION .

Les caisses utilisées pour les traitements de shéradisation et de chromisation sont identiques , de formes cylindriques (Fig:21), fabriquées en céramique réfractaire, qui peuvent résister aux hautes températures utilisées pour la chromisation .

Durant la montée de température vers le palier de chromisation ou de shéradisation, il y'a formation de gaz qui doivent trouver une issue pour s'échapper.

Un dispositif d'échappement de ces gaz doit être prévu , pour cela, on dispose le couvercle (Fig:22) du creuset (caisse) incliné par rapport à sa position normale; l'inclinaison engendre des fuites par lesquelles les gaz puissent s'échapper librement .

1-1-3: LE CEMENT .

-CEMENT DE SHERARDISATION .

Il est composé d'un mélange de poudre de zinc très fine et d'alumine (Al_2O_3); le mélange doit être fait d'une façon à obtenir un mélange homogène .

Le ciment subit un séchage pendant 1 à 2 heures de cuisson, dans une étuve à 120-200°C; le séchage du ciment permet d'éliminer toute l'humidité qui y existe et qui gêne le bon déroulement du traitement, elle engendre la formation d'oxydes

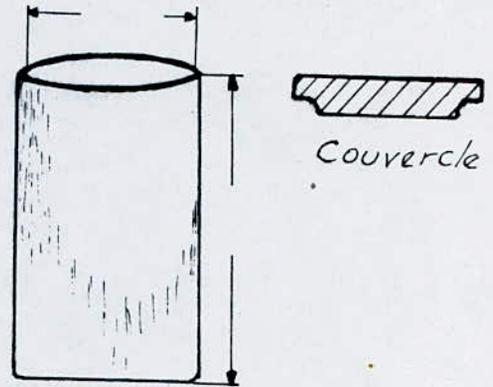


Fig:21. Caisse de Cementation

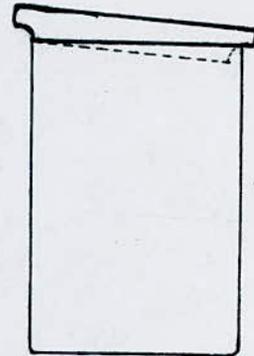


Fig:22. Disposition du Couvercle

à la surface du substrat qui freine le processus du dépôt.

Du chlorure d'ammonium est ajouté au mélange précédent, mais en faible proportion.

La composition du ciment de shérardisation est donnée au tableau 9 :

Composés	Quantité en g	% en masse
Zn	3,1012	65
Al ₂ O ₃	1,6221	34
NH ₄ Cl	0,0477	1

Tableau:9- Composition du ciment de shérardisation .

On peut toutefois se passer du chlorure d'ammonium lors du traitement car ce dernier est la source de formation des gaz qui sont indésirables au processus. Des essais ont été faits sans NH₄Cl, ont donné des résultats positifs .

- CEMENT DE CHROMISATION .

Il est composé de poudre de ferrochrome, d'alumine et de chlorure d'ammonium. Le mélange est mis au séchage à 150-200°C pendant 1 à 2 heures. La composition du mélange est la suivante:

Composés	Quantité en g	% en masse
Fe-Cr	5,9099	70
Al ₂ O ₃	2,1106	25
NH ₄ Cl	0,4221	5

Tableau:10-Composition du ciment de chromisation .

Le ferrochrome utilisé est composé en masse de 20% Fe et 80% Cr, sa formule stœchiométrique est : Fe_{0,18}Cr_{0,82} .

Le ciment est mis ensuite, dans la caisse de cémentation, les éprouvettes doivent être disposées comme c'est indiqué à

la figure 23 ,de façon à équilibrer la quantité du ciment de part et d'autre de l'échantillon .

1-1-4 : FOUR DE TRAITEMENT .

Le four employé est un four à moufle (Fig:24) .

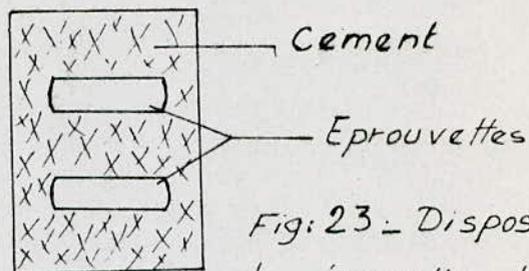


Fig:23 - Disposition des éprouvettes dans la caisse .

La caisse de cémentation est disposée au centre du four pour avoir une meilleure homogénéité de température .Le four est préalablement chauffé jusqu'au palier de température du traitement de chromisation ou de shéardisation .

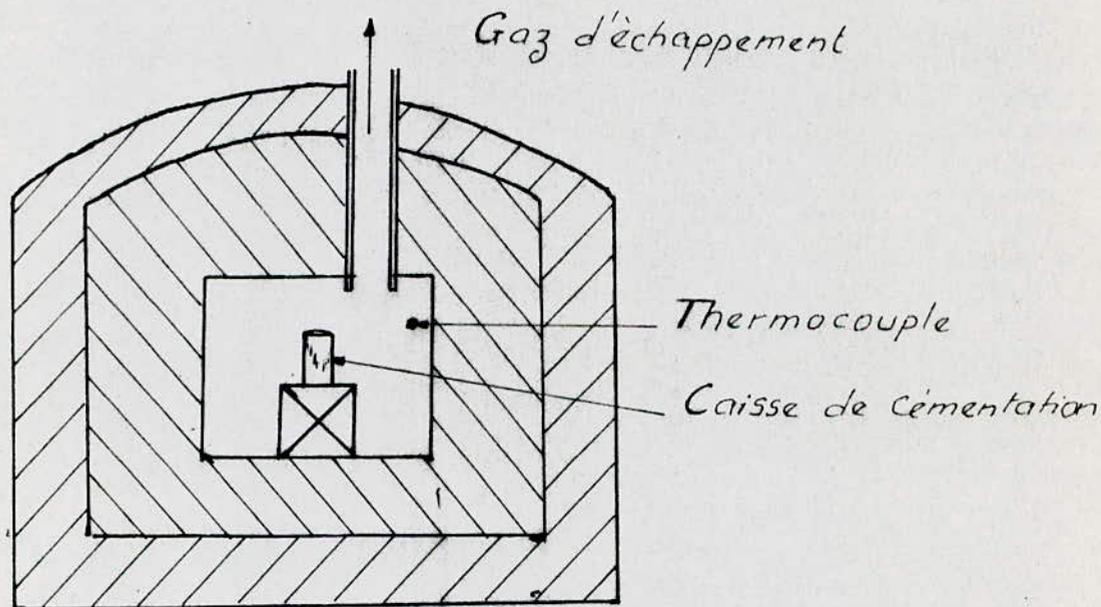


Fig:24 - Four de traitement

Chapitre 2: CINETIQUE DE SHERARDISATION .

L'étude de la cinétique de shéardisation est limitée aux seules variations de l'épaisseur shéardisée et du gain en masse des éprouvettes traitées, avec le temps de maintien à la température du traitement fixée à 600°C .

2-1: INFLUENCE DU TEMPS SUR LE GAIN DE MASSE
DES EPROUVETTES SHERARDISEES .

Le gain de masse des éprouvettes est mesuré à partir de:

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{où} \quad \begin{cases} m_0 : \text{masse de l'éprouvette avant traitement} \\ m : \text{masse de l'éprouvette après traitement} \end{cases}$$

Les mesures ont été faites en utilisant une balance de précision au 0,0001g près, les résultats sont présentés au tableau suivant:

$t(h)$	$\frac{\Delta m}{m_0}$			$\left(\frac{\Delta m}{m_0}\right)_{\text{moy}}$
3	0,1155	0,1726	0,2342	0,1881
5	0,3328	0,2248	0,1587	0,2387
7	0,1954	0,2179	0,3556	0,2563

Tableau:11-Gain de masse des éprouvettes shérardisées.

Le temps de maintien à la température de shérardisation (600°C) est un paramètre influant sur le gain en masse des éprouvettes shérardisées, ce dernier peut atteindre 0,25g pour un traitement de 7 heures, pour une éprouvette de 1g de masse initiale.

La représentation graphique de la variation du gain de masse en fonction du temps (Fig:25), présente un profil parabolique.

2-2: INFLUENCE DU TEMPS SUR L'ÉPAISSEUR DE LA
COUCHE SHERARDISEE .

L'évaluation de l'épaisseur de la couche shérardisée a été faite en différents endroits du contour de celle-ci. Les résultats présentés au tableau 12 donnent les valeurs moyennes et les écart-types à (n-1) degré de liberté.

Temps (h)	μ (μm)	$\sqrt{s(n-1)}$
3	182,77	16,51
5	280,60	20,10
7	342,22	19,87

Tableau:12-Epaisseurs des couches shérardisées.

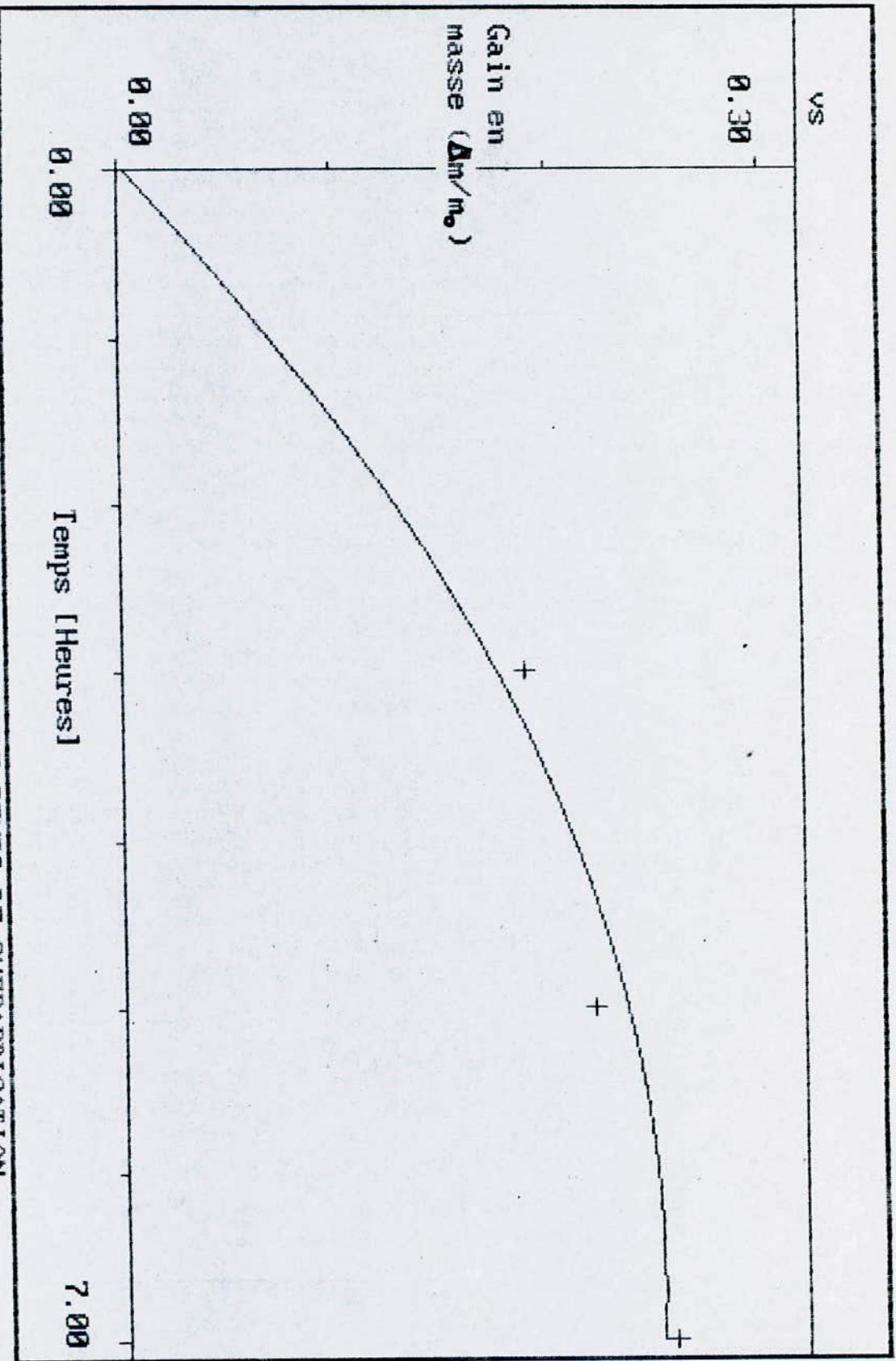


Fig: 25 - VARIATION DU GAIN EN MASSE AVEC LE TEMPS DE SHERARDISATION

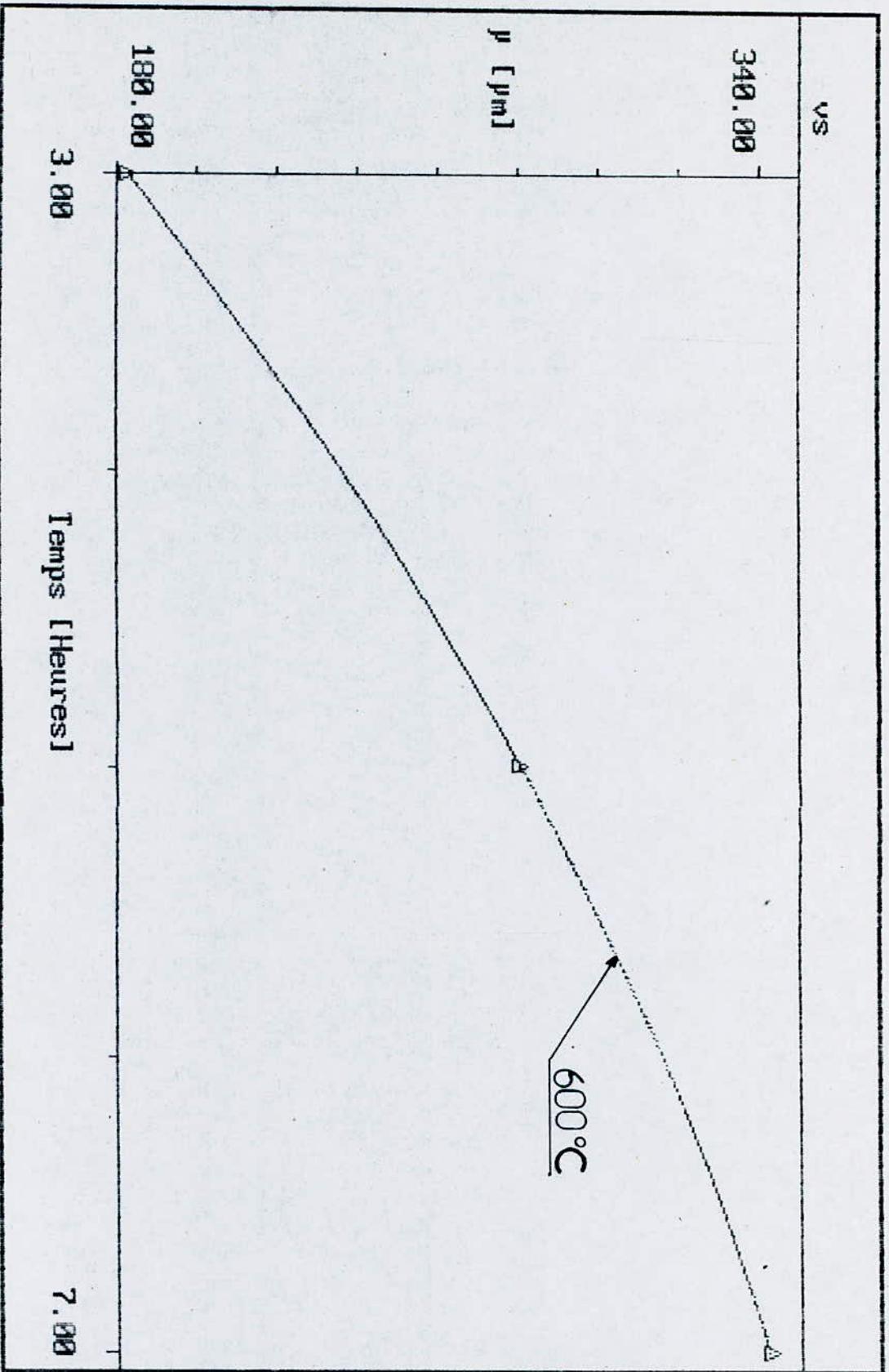


Fig: 26 - VARIATION DE L' EPAISSEUR AVEC LE TEMPS DE SHERARDISATION

LOIS DE CROISSANCE .

La détermination de ces lois est abordée par le tracé de la courbe représentative de la variation de l'épaisseur avec le temps pour le palier de température de 600°C (Fig:26) qui présente une variation parabolique dont l'abscisse est proportionnelle au carré de l'ordonnée: $\mu^2 = at$.

La cinétique de croissance est donc régie par la diffusion, conformément à la théorie .

2-3: VARIATION DE LA DURETE EN PROFONDEUR

DE LA COUCHE SHERARDISEE .

Les empreintes de microdureté sont réalisées à l'aide d'un microduromètre TESTWELL doté d'un pénétrateur Vickers sous une charge de 50g. Les mesures sont prises de la surface vers le cœur avec un pas variant suivant les dimensions des couches .

En allant de la surface vers le cœur, la dureté suit le profil représenté à la figure 27 où on rencontre (Planche:2):

- une fine couche de zinc pur de dureté moyenne $30 \text{ Hv}_{0,05}$.
- une couche large de dureté moyenne $320 \text{ Hv}_{0,05}$; dureté qui caractérise la couche δ_1 compacte .
- une troisième couche de dureté supérieure ($480 \text{ Hv}_{0,05}$) qui caractérise la couche Γ .

Des fissures bien visibles (Photo:3) se forment sur les couches shérardisées et traversent toute la phase δ_1 ; ces fissures sont dues aux contraintes internes créées en conséquence du volume plus grand de l'alliage Fe-Zn par rapport à celui de la matrice ferritique de base (4), (14) .

La planche:1 montre, à partir des photos 1, 2 et 3, l'évolution de la couche shérardisée avec le temps (1, 2 et 3 heures) de maintien au palier de 600°C

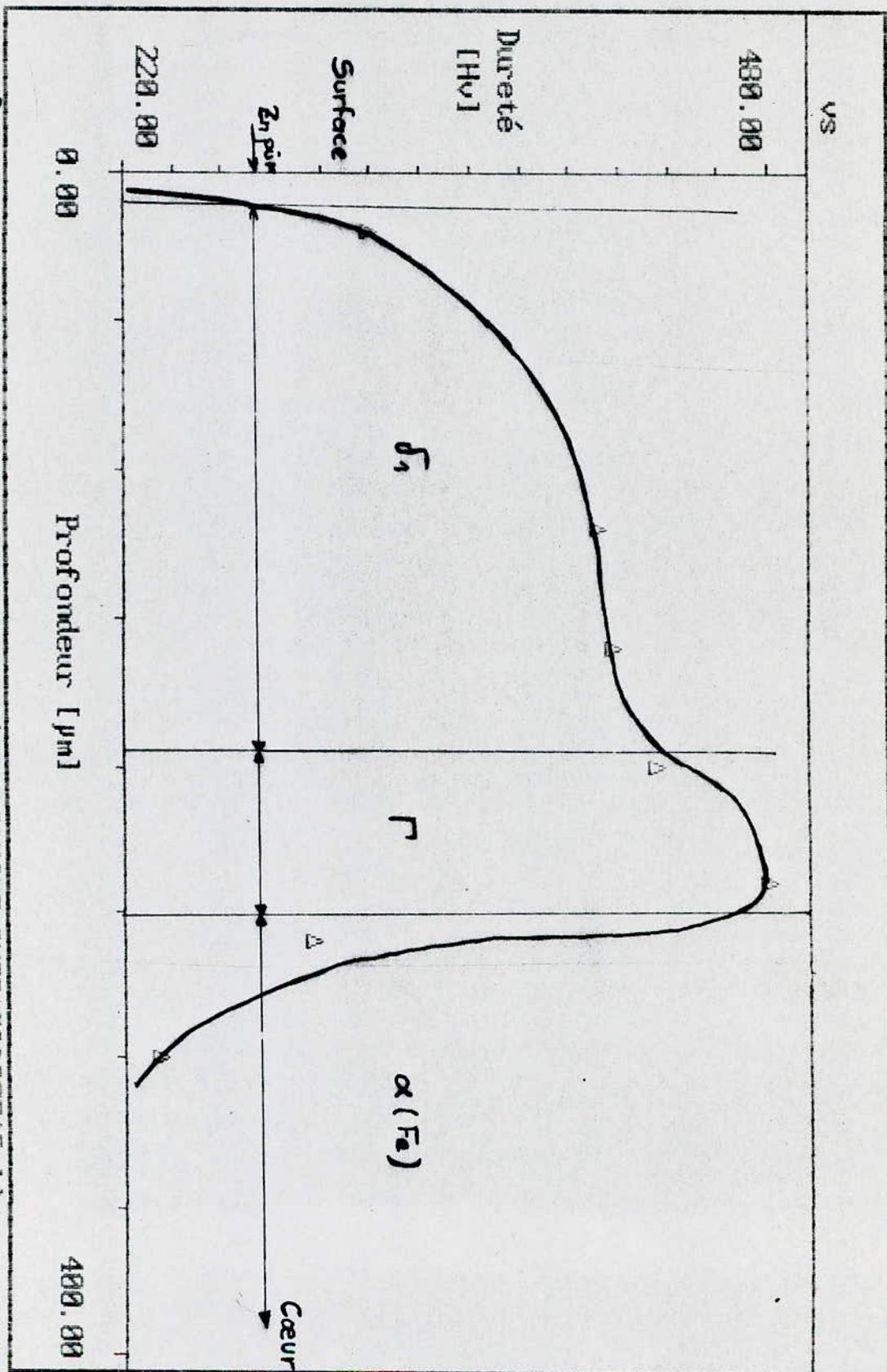


Fig:27 - PROFIL DE DURETE EN PROFONDEUR D'UNE COUCHE SHERARDISEE (5 h)

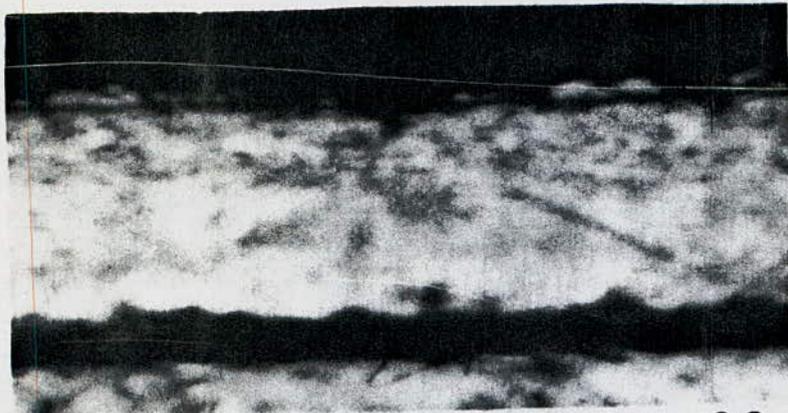


Photo:1

G: 500

Zn pur

δ_n compacte

Γ

Zn Pur

δ_n compacte

Γ

Photo: 3

G:500

Zn pur

δ_n compacte

Γ

Coeur



Photo: 2

G:500



CONCLUSION .

La shérardisation fournit une couche de Zinc pouvant arriver jusqu'à 0,4mm d'épaisseur pour un temps de maintien suffisamment long à une température de 600°C; cette couche s'organise en trois sous-couches; du Zinc pur à la surface, δ_1 compacte et Γ pour arriver enfin à la solution terminale α (Fe) .

La loi qui gère la croissance des couches shérardisées est une loi parabolique qui caractérise donc la diffusion à l'état solide du Zinc dans le Fer .

Chapitre 3- CINETIQUE DE CHROMISATION .

L'étude de la cinétique de chromisation est nécessaire pour pouvoir dégager une conclusion quant à l'influence d'une shérardisation préalable à celle-ci. L'étude des lois de croissance est basée dans ce paragraphe sur les variations des paramètres temps et température .

3-1: INFLUENCE DU TEMPS SUR L'EPAISSEUR DE LA COUCHE CHROMISEE .

3-1-1: GAIN DE MASSE DES EPROUVETTES CHROMISEES .

La variation du gain de masse des éprouvettes avec la durée de maintien au palier de température de chromisation présente un profil parabolique (Fig:28), tout à fait compatible avec celui prévu théoriquement (8) .

3-1-2: EPAISSEURS DES COUCHES CHROMISEES .

Les valeurs de l'épaisseur chromisée, présentées au tableau 13, sont des valeurs moyennes prises d'un échantillonnage de 10 mesures dont l'écart-type à (n-1) degré de liberté, varie de 4 à 6 μm .

T(°C) \ t(h)	2	3	4	5	7
1000	8,50	12,20	14,20	15,60	----
1050	----	17,42	23,45	30,15	38,00

Tableau:13- Epaisseurs des couches chromisées en μm

La variation parabolique de la courbe représentative de l'épaisseur en fonction du temps (Fig:29) était prévisible, elle confirme donc, que le mécanisme qui régit la croissance des couches chromisées est un processus diffusif du chrome .
Lois de croissance .

La loi parabolique de croissance des couches chromisées peut s'écrire sous forme:

$$\mu = k \cdot \sqrt{t}$$

Le tracé des variations de l'épaisseur (μ) en fonction de la racine du temps donne une droite à partir de laquelle on peut déterminer la constante de proportionnalité k, qui représente donc sa pente .

Le coefficient k qui est fonction de la température, augmente du passage de température de 1000 à 1050°C .

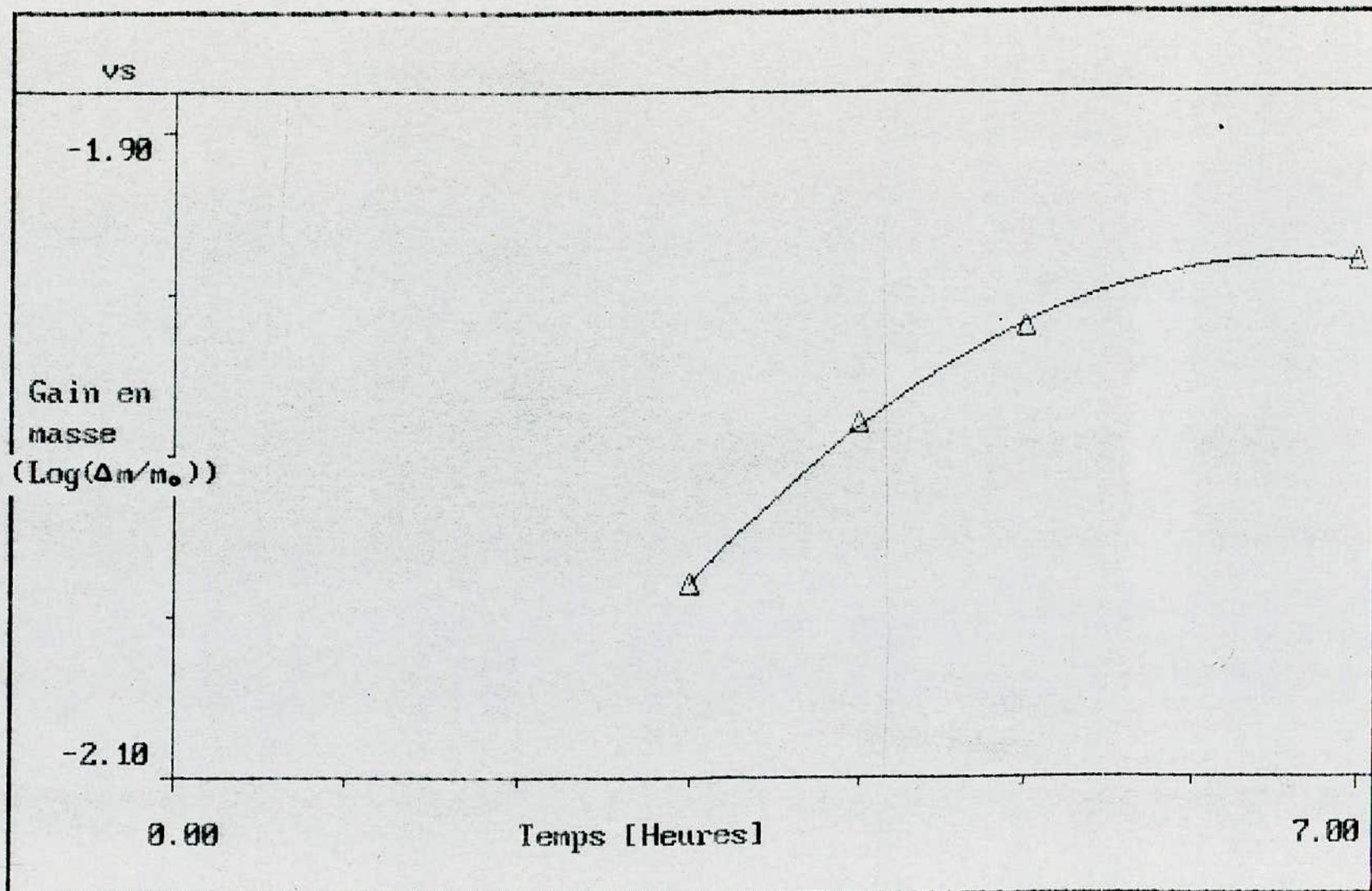


Fig: 28 - GAIN EN MASSE D'UNE EPROUVETTE CHROMISEE A 1050°C

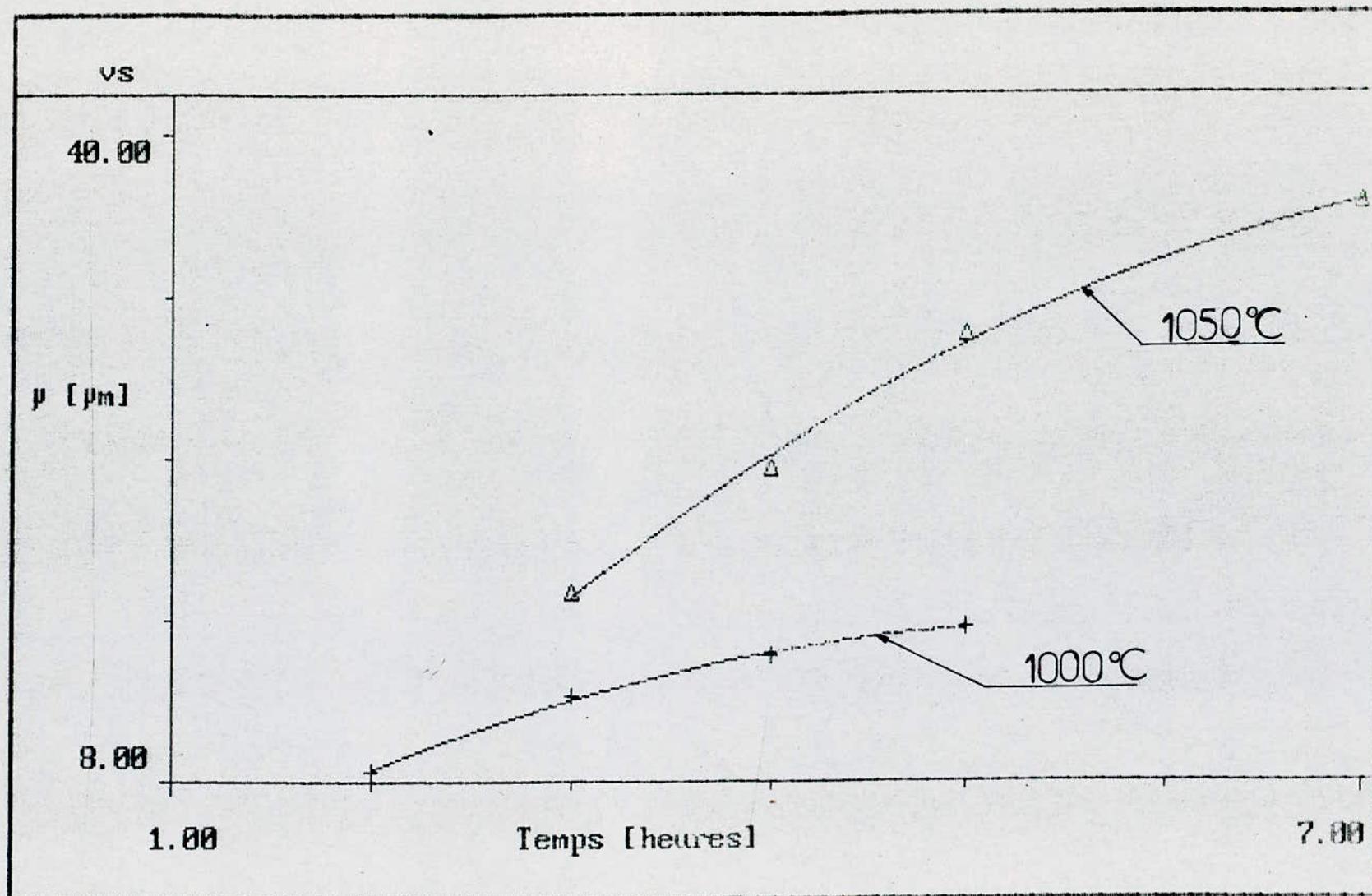


Fig 29. VARIATION DE L'ÉPAISSEUR CHROMISÉE AVEC LE TEMPS

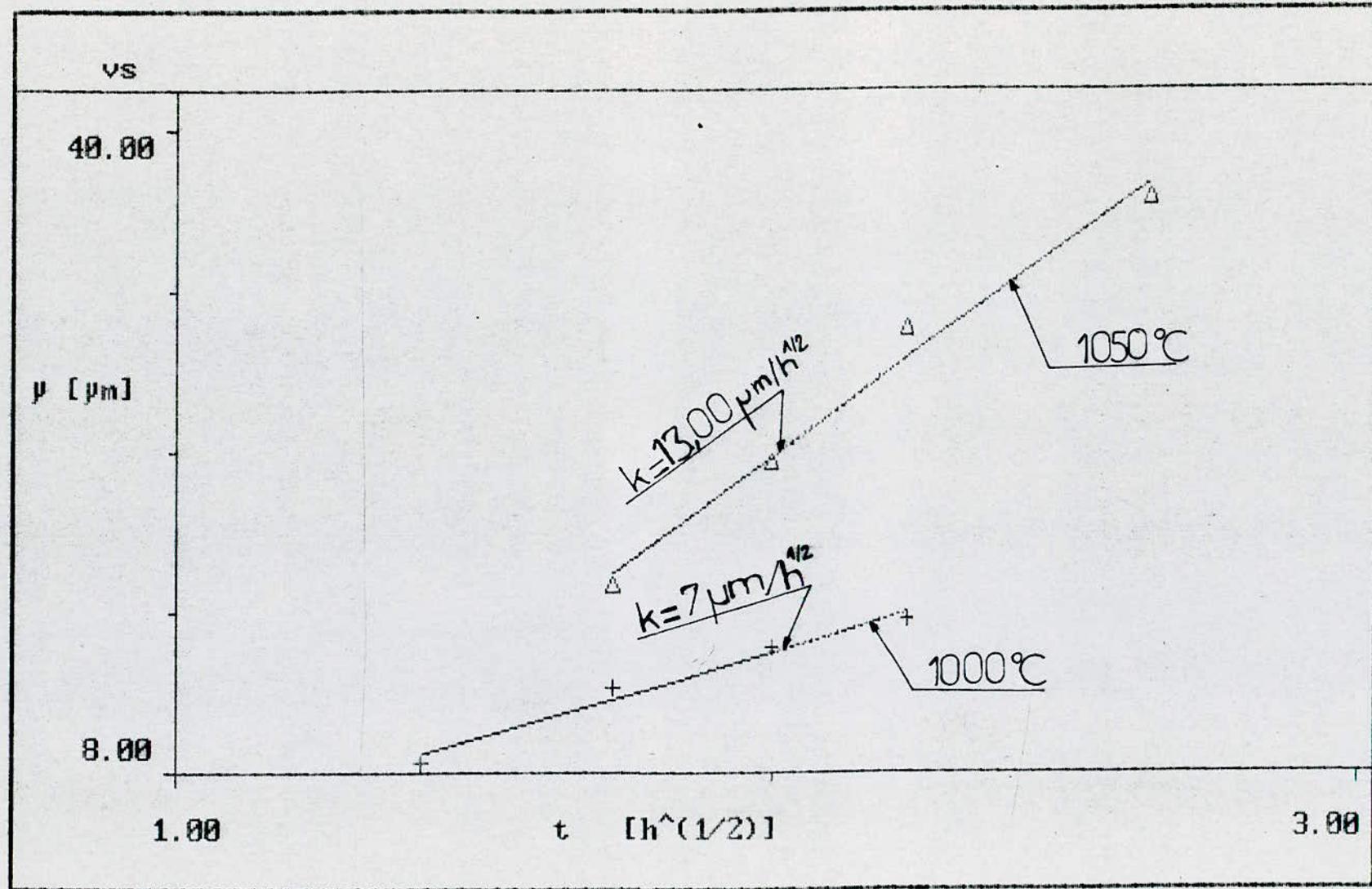


Fig:30_VARIATION DE L'EPAISSEUR CHROMISEE AVEC LA RACINE DU TEMPS

3-2: VARIATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE .

Régie par la diffusion, la croissance des couches chromisées est très sensible à l'effet de la température ; et, bien qu'une telle loi ne soit déterminée qu'avec trois températures, la linéarité des courbes obtenues à la figure 31, montre que la croissance est thermoactivée, la variation d'épaisseur pour un temps donné étant liée à la température par la relation suivante :

$$\mu = k' \exp\left(\frac{-Q}{2RT}\right)$$

La quantité Q correspond à l'énergie d'activation par mole de phase considérée .

t = 3 heures	—————>	Q = 38,2 kcal/mol
t = 4 heures	—————>	Q = 48,4 kcal/mol
t = 5 heures	—————>	Q = 55,77 kcal/mol .

Une étude comparative a été faite avec les résultats obtenus pas (14) donnent une énergie d'activation égale à 57 kcal/mol pour un traitement de longue durée .

3-3: PROFIL DE DURETE EN PROFONDEUR D'UNE COUCHE CHROMISEE .

La dureté des couches de carbures pour leurs différents types de morphologie est caractérisée par un profil de microdureté qui donne, à partir de la surface, la variation de celle-ci pour chacun des domaines rencontrés . La détermination de la dureté est effectuée sur un échantillon metallographique en coupe radiale, après une attaque sélective par le Nital.

Les empreintes sont obtenues sous une charge de 10g. A la surface (Fig:32) on a pu obtenir une dureté de l'ordre de $1600 \pm 300 \text{ Hv}_{0,01}$ qui caractérise le carbure $M_{23}C_6$.

Vis-à-vis du carbure M_7C_3 , il n'en est plus de même, car il s'est avéré difficile de mesurer sa dureté à cause de la couche très mince (Planche 2- Photo:6) d'une part, d'autre part le grossissement du microduromètre n'est pas assez fort pour pouvoir désceler son domaine .

La figure 32 donne un profil de dureté d'une couche chromisée en 4 heures à 1050°C, dans laquelle extrapolée est représentée pour donner au profil, une représentation plus

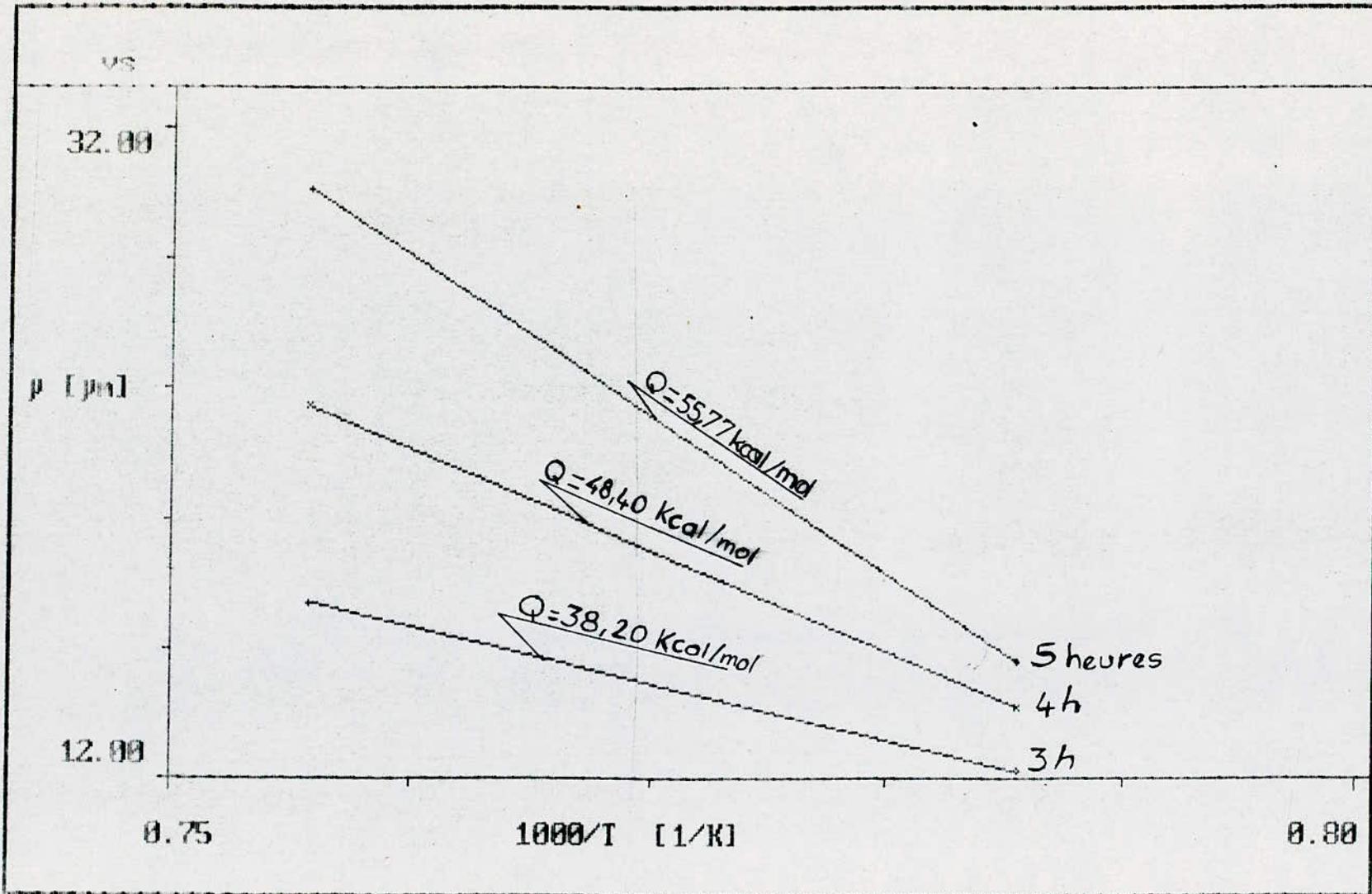


Fig:31 .VARIATION DE L' EPAISSEUR CHROMISEE AVEC $1000/T^{\circ}\text{K}$

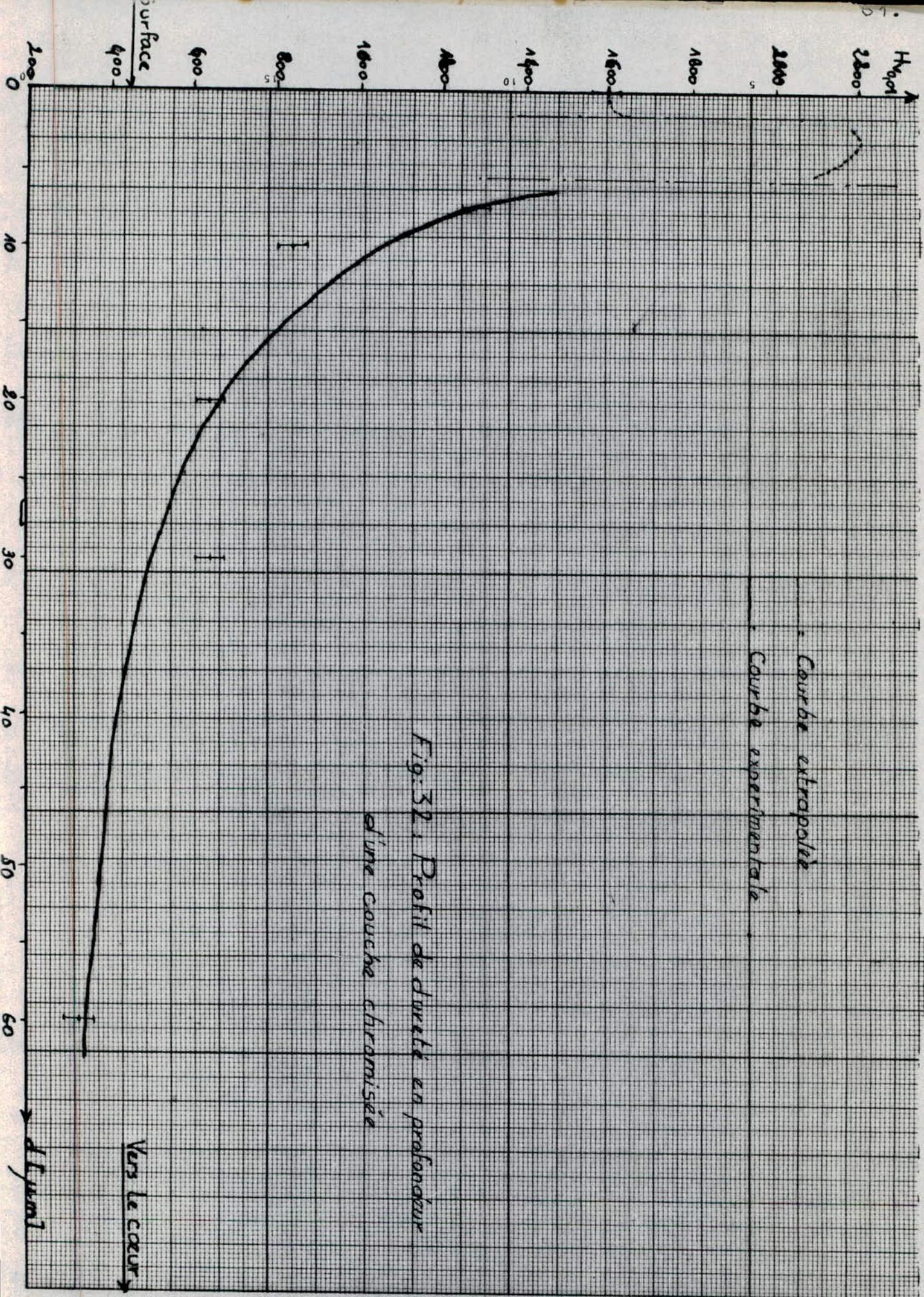


Fig. 32. Profil de dureté en profondeur
d'une couche chromisée

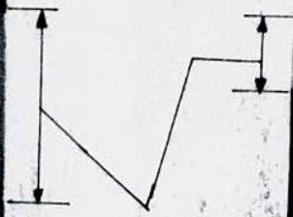
— Courbe extrapolée
- - - Courbe expérimentale

Vers le coeur

Planche : 3



Photo:4 G:1000



Couches
Chromiseés

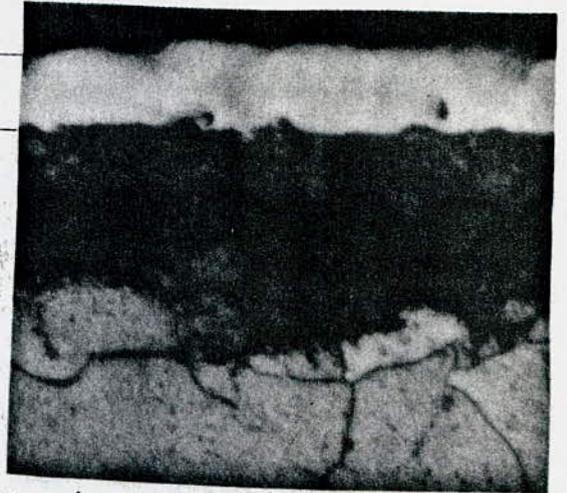


Photo:5 G:500

Couche à Carbures
Couche de Ferrochrome

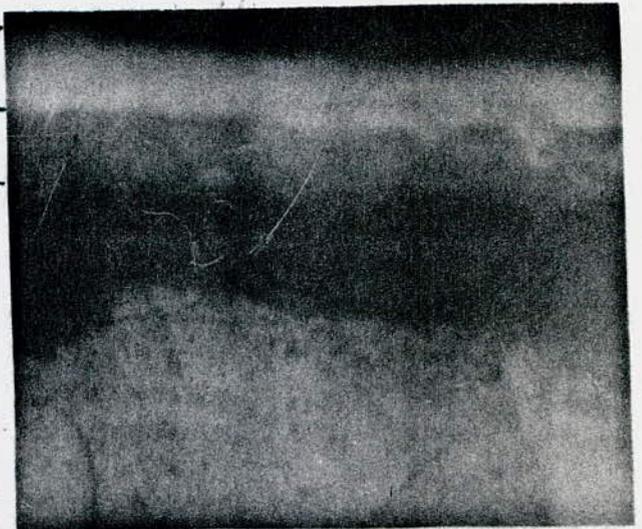
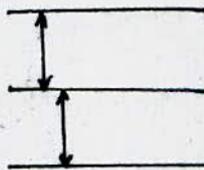


Photo:6 G:1000

correcte par rapport aux valeurs obtenues expérimentalement à partir d'une distance de 7,5 μm de la surface et au-delà .

Des micrographies ont été prises (Planche 3) sur la couche chromisée où on peut difficilement distinguer (Photo 6) les domaines à carbures et celui de la solution solide de ferrochrome ; le contraste a été créé sur cette photo pour mettre en évidence la différence entre les deux zones, mais les deux carbures M_{23}C_6 et M_7C_3 n'ont pas pu être identifiés car la microscopie optique ne le permet pas ; un microscope électronique est donc nécessaire pour de telles investigations .

Les photos 4 et 5 donnent l'aspect général de la couche chromisée .

CONCLUSION .

Pour la gamme des aciers hypoeutectoides faiblement alliés dont la teneur en carbone est de 0,35%, le traitement de chromisation en caisse conduit à la formation d'une couche carburée dont la croissance est régie par la diffusion .

La croissance est très sensible aux variations des paramètres temps et température dont la variation a donné une énergie d'activation de l'ordre de 57 kcal/mol .

Un essai de dureté à la surface des couches chromisées a permis d'obtenir une dureté superficielle de 1600 Hv_{0,01} qui caractérise le carbure M_{23}C_6 . Mais une dureté en profondeur de la couche à carbures était pratiquement impossible à obtenir pour détecter la présence du carbure M_7C_3 .

Chapitre 4 : INFLUENCE DE LA SHERARDISATION SUR LA CINETIQUE DE CHROMISATION .

L'axe principal d'investigation retenu dans ce chapitre est de procéder expérimentalement à une chromisation des éprouvettes préalablement saturées en surface par le zinc par shéardisation à 600 °C durant 5 heures .

On appellera chromisation mixte , le procédé de chromisation des éprouvettes préalablement shéardisées .

4-1: TECHNIQUES EXPERIMENTALES .

Des éprouvettes préalablement shéardisées sont mises en contact d'un ciment composé de ferrochrome, d'alumine et de chlorure d'ammonium ; la composition du ciment est la même utilisée lors de la chromisation directe (70 % Fe-Cr , 25 % Al_2O_3 et 5 % NH_4Cl) .

Le ciment est chauffé au préalable (120-160°C), pour éliminer l'humidité qui y existe, avant d'être introduit dans la caisse de cémentation .

La température du traitement est fixée à 1050°C, on fait donc varier le temps de maintien à ce palier de température .

4-2: CINETIQUE DE LA CHROMISATION MIXTE .

Pour étudier la cinétique , on a utilisé les variations du seul paramètre temps ; la température étant fixée à 1050°C (température pour laquelle on a obtenu une couche d'épaisseur maximale en chromisation directe)

Les résultats présentés au tableau 14, sont des valeurs moyennes des épaisseurs obtenues :

t (h)	μ (μm)	∇ (um)
3	33,10	3,38
4	39,90	3,43
5	46,16	2,46

Tableau:14- Epaisseurs obtenues par chromisation mixte .

La variation parabolique de la courbe représentative de l'épaisseur en fonction du temps (Fig:33) caractérise une croissance par diffusion dont l'équation caractéristique:

$$u^2 = k \cdot t$$

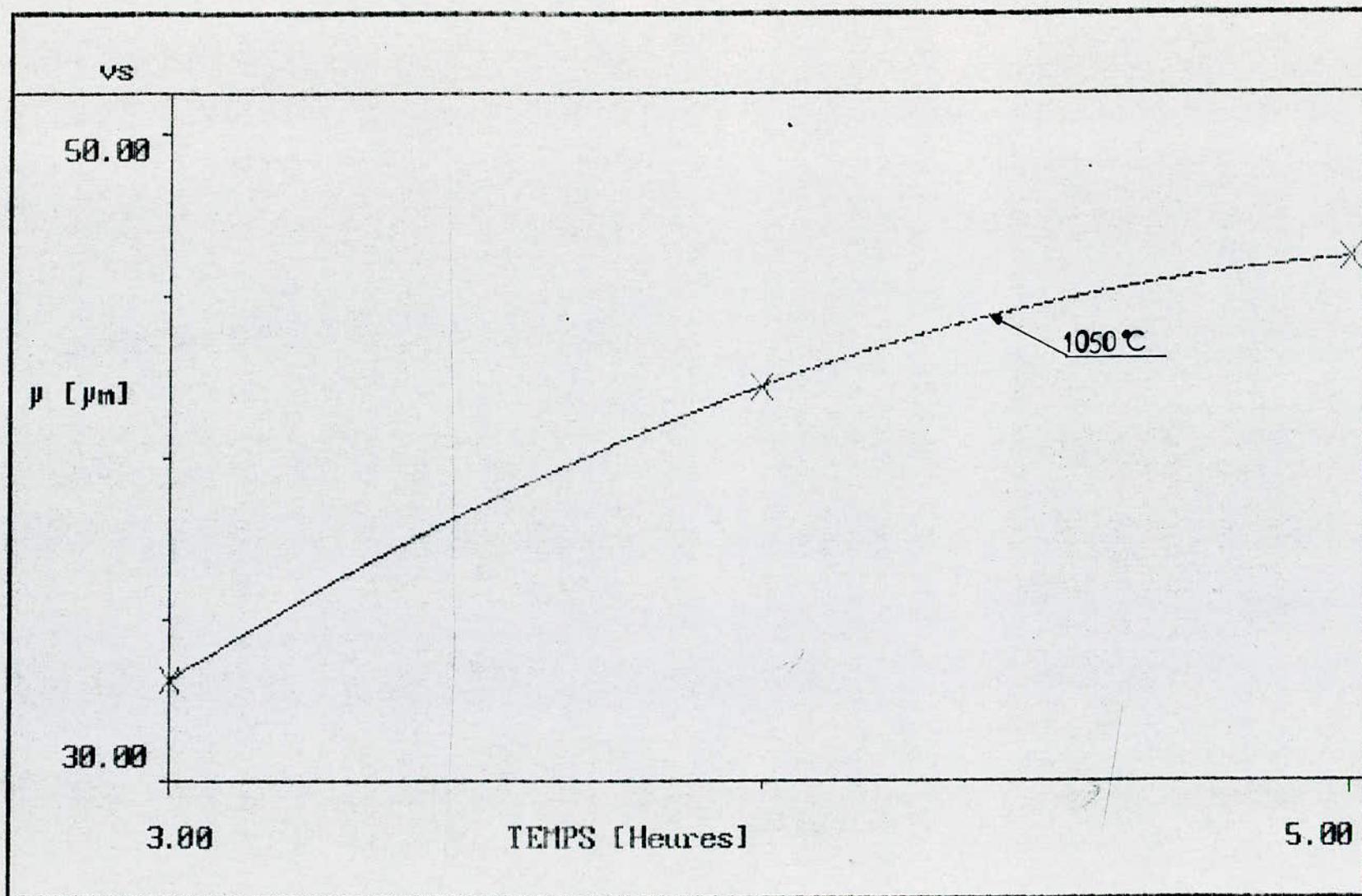


Fig:33 - VARIATION DE L'EPAISSEUR CHROMISEE SUR Zn AVEC LE TEMPS

Le tracé de l'épaisseur (μ) en fonction de la racine carrée du temps permet d'évaluer la pente de la droite représentative. On trouve $k = 20,20 \text{ um/h}^{\frac{1}{2}}$.

4-3: PROFIL DE DURETE DES COUCHES OBTENUES PAR CHROMISATION MIXTE .

Le même problème rencontré lors de la mesure de dureté en profondeur d'une couche directement chromisée, s'est posé dans le cas de la chromisation mixte; toutefois, un essai de dureté en surface a permis d'obtenir une valeur de l'ordre de $1450 \pm 300 \text{ Hv}_{0,01}$ avec une charge de 10 g .

Une diminution de la dureté superficielle est notable dans le cas de la chromisation mixte qu'on pense est due à la présence de quelques vestiges de la couche shérardisée au préalable (Planche 4. Photo: 7 et 10); cette diminution n'est pas très importante, vu l'erreur de mesure évaluée à $300 \text{ Hv}_{0,01}$ par conséquence, le profil de dureté en profondeur (Fig: 35) est pratiquement identique à celui obtenu pour une chromisation directe .

La morphologie des couches obtenues par chromisation mixte est pratiquement identique à celle obtenue par chromisation directe, mais on peut tout de même, dans le deuxième cas, différencier la couche à carbures et celle de ferrochrome au sein de laquelle on note la présence de vestiges de zinc qui est due à la vitesse de chauffage rapide utilisée (la caisse de cémentation était introduite au four une fois la température atteignait le palier de traitement), la vitesse de chauffage devait être donc lente pour permettre la formation de porosités au sein de la couche de zinc par lesquelles le chrome diffuse, avant de disparaître complètement une fois la température de fusion des solutions solides présentes est dépassée .

4-4: COMPARAISON DES CINÉTIQUES DE CHROMISATION DIRECTE ET MIXTE .

La comparaison des deux cinétiques est mise en évidence par le tracé des deux variations de l'épaisseur obtenue en fonction du temps représentées à la figure 36 où on remarque la position aux épaisseurs élevées de la chromisation mixte (avec Zn) par rapport à celle obtenue sans shérardisation

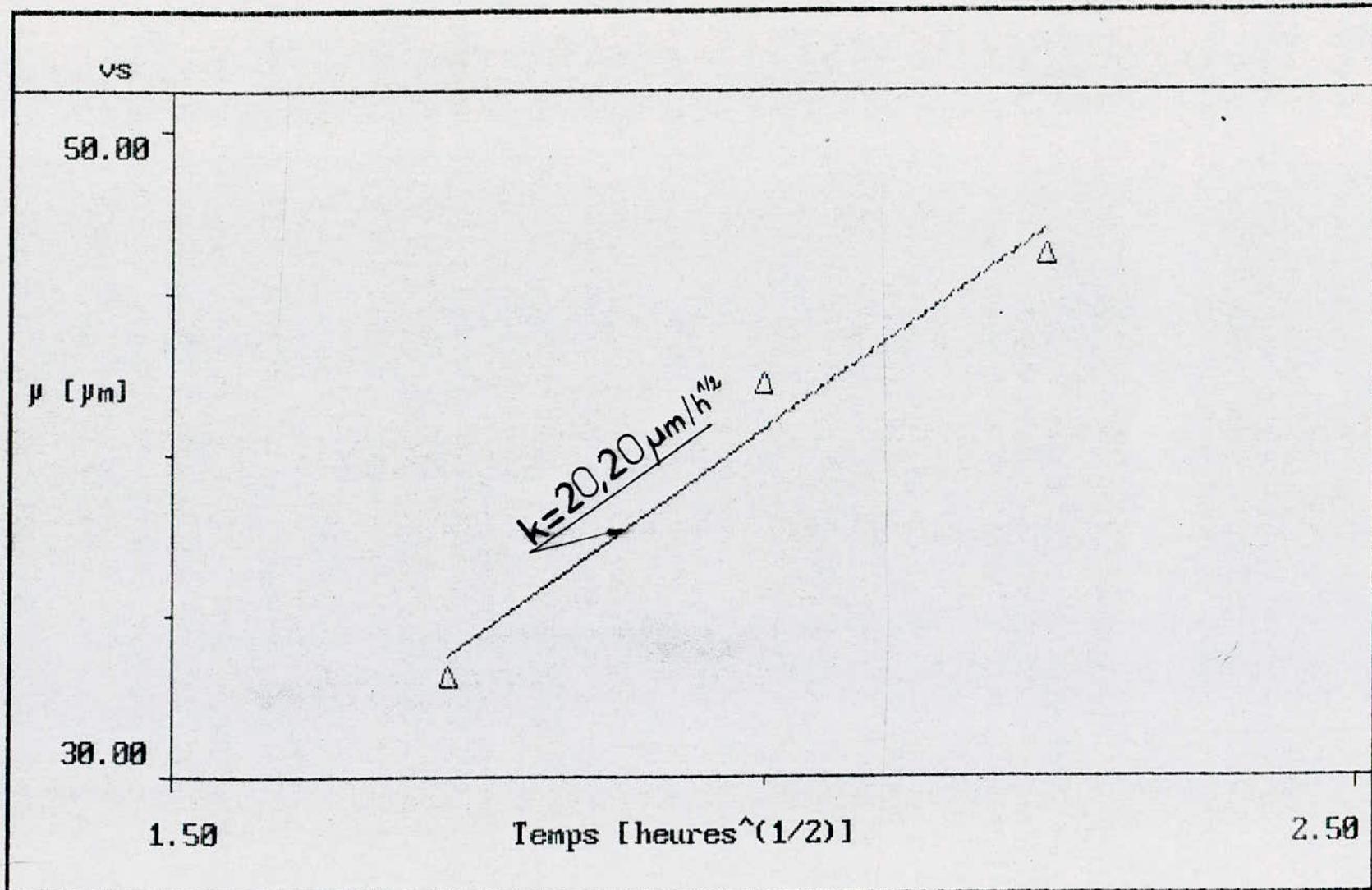


Fig:34 VARIATION DE L' EPAISSEUR CHROMISEE SUR Zn/RACINE DU TEMPS

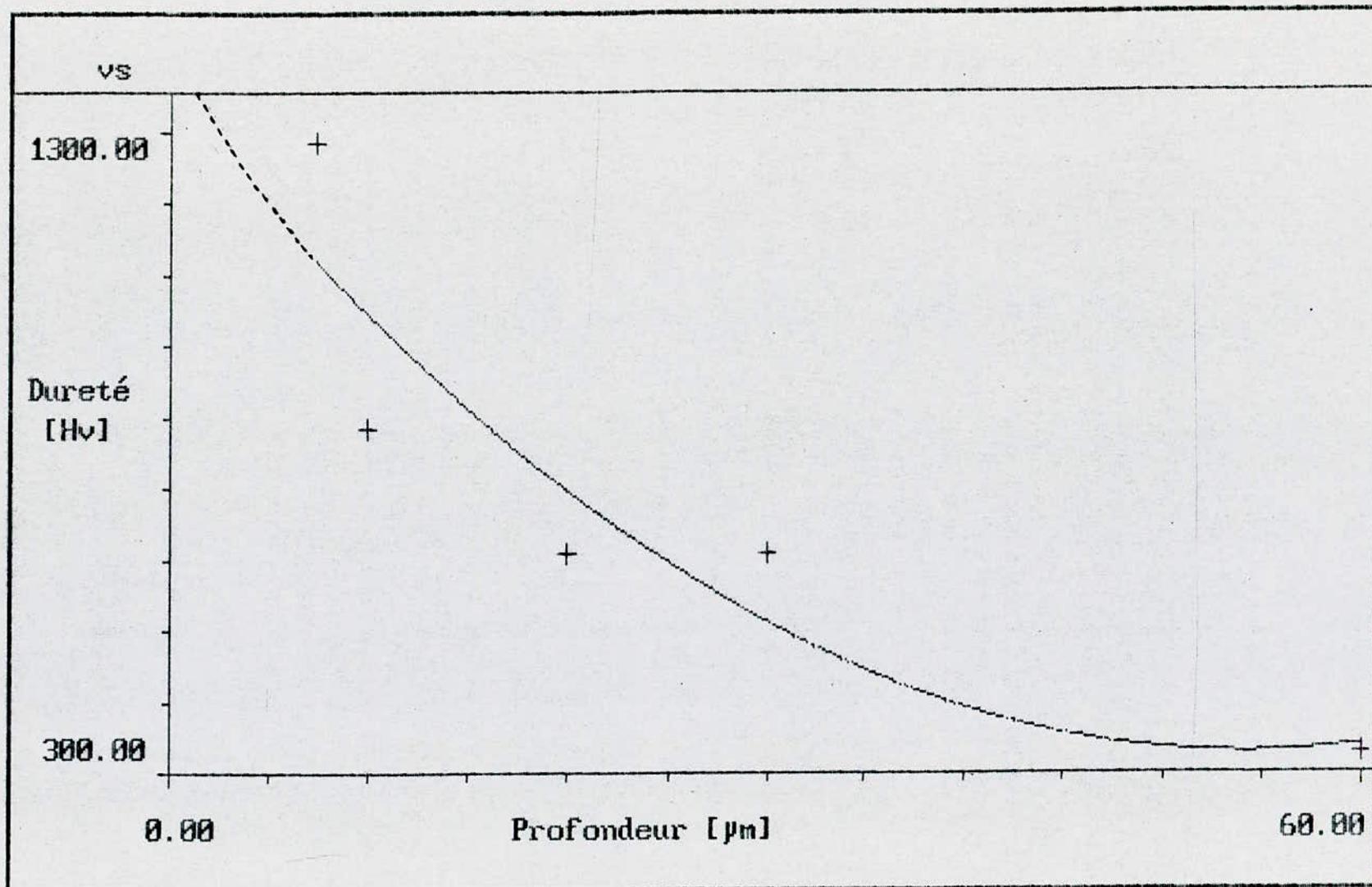


Fig:35-PROFIL DE DURETE EN PROFONDEUR D'UNE COUCHE CHROMISEE SUR Zn

Planche: 4



Photo:7 G:1250

Carbures
de chrome

Ferrocchrome



Photo:8 G:2000



Photo:9 G:500



Photo:10 G:1250

préalable (sans Zn) .

On peut donc dire que la cinétique de chromisation a été améliorée par l'utilisation d'une shérardisation préalable.

En faisant le rapport des constantes de proportionnalité k qui caractérisent la croissance des couches chromisées au cours du temps; tels que :

$$\mu = k_1 \sqrt{t} \longrightarrow \text{chromisation directe}$$

$$\mu = k_2 \sqrt{t} \longrightarrow \text{chromisation mixte}$$

Le rapport k_2/k_1 se trouve égal à 1,55 , d'où on peut avancer que la cinétique de chromisation a été améliorée de 1,5 fois .

CONCLUSION .

A partir d'une étude expérimentale de la chromisation effectuée sur un acier à 0,35%C et dont la surface a été au préalable saturée par le Zinc à l'état solide, on a pu améliorer la cinétique de croissance des couches chromisées de 1,5 fois, par rapport à celle des couches obtenues par chromisation directe , sans pour cela qu'il y ait de changements notables sur la morphologie des couches à carbures .

Les inclusions de Zinc qui persistent après traitement , peuvent être évitées en utilisant une vitesse de chauffage lente , à partir d'une température inférieure à la température de fusion du Zinc .

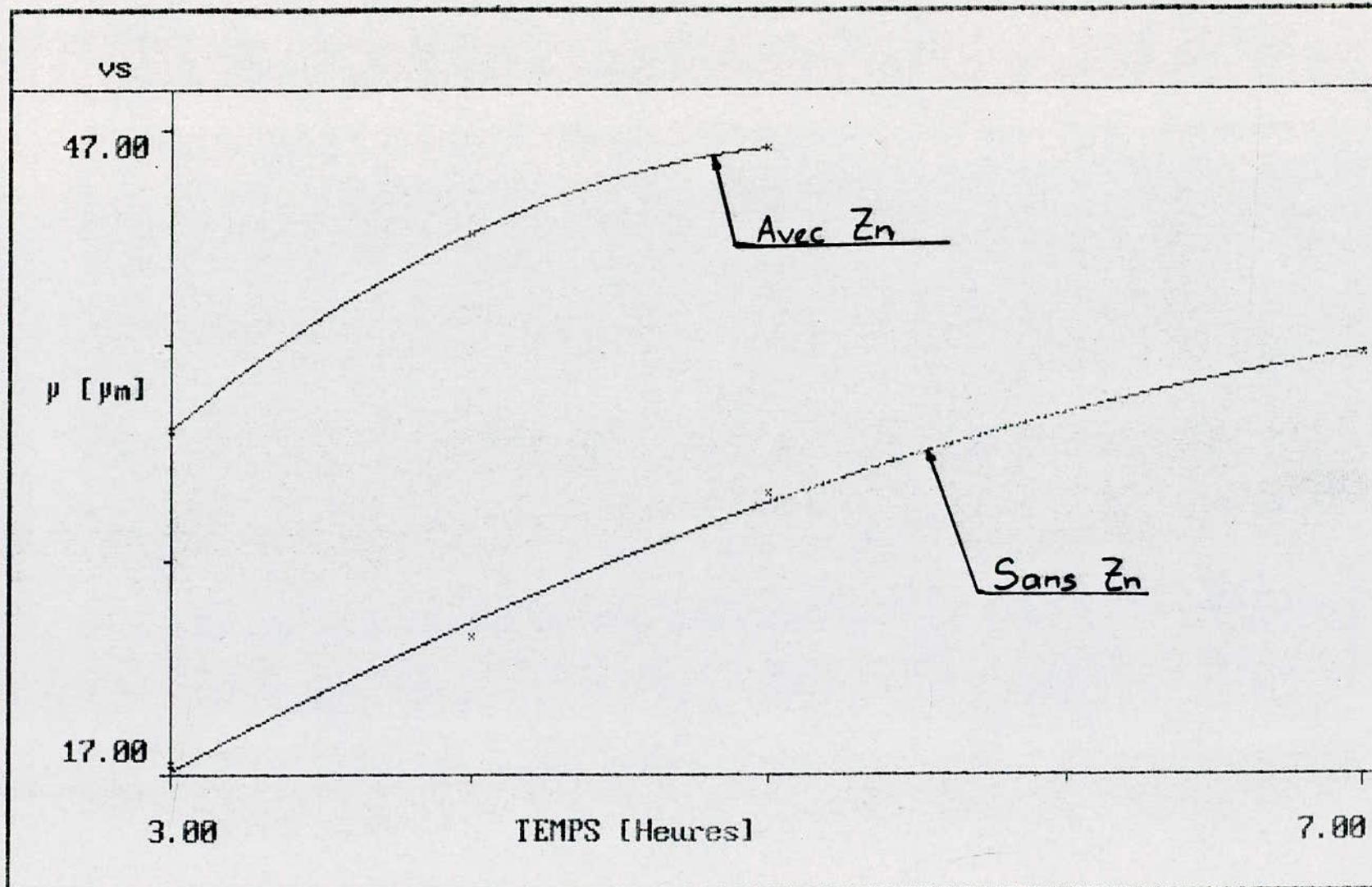


Fig:36 - CINETIQUES DE CHROMISATIONS DIRECTE ET MIXTE A 1050°C (4 heures)

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail constitue, une étude de la cinétique de chromisation, et l'influence d'un dépôt préalable de Zinc, par shérardisation, sur la cinétique de celle-ci .

La chromisation, mise en œuvre à des températures de 1000°C et 1050°C, permet avec un acier à 0,35% C d'obtenir des couches de carbures de chrome $M_{23}C_6$ et M_7C_3 .

Un calcul thermodynamique de la composition à l'équilibre du système qui met en jeu le processus de chromisation, a permis de prévoir les différentes réactions d'échange et de réduction des molécules gazeuses et condensées présentes à l'équilibre d'un tel système ; le dépôt de chrome est édifié par un apport de celui-ci en phase gazeuse sous forme de chlorure de chrome qui, à la surface du substrat, échange le chrome avec le Fer du substrat pour former le chrome atomique diffusant et du chlorure de fer qui, par désorption à partir du substrat, subit une réduction .

L'influence du temps de maintien sur la croissance des couches chromisées a donné une variation parabolique caractérisant une croissance par diffusion .

L'étude expérimentale de shérardisation a permis d'obtenir un revêtement par le Zinc dont la croissance est régie par la diffusion du Zinc à l'état solide . La shérardisation d'un acier à 0,35% C développe une couche de Zinc qui s'organise en sous-couche Γ (Fe_3Zn_{10}) et δ_1 compacte ($FeZn_7$), disposées entre les solution solides terminales α de Fer et Zinc pur .

Une étude expérimentale de l'influence d'un dépôt Zinc préalable à la chromisation des aciers à 0,35% C a permis d'améliorer la cinétique de cette dernière de 1,5 fois.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .

- (1) H.SAINTE CLAIRE DEVILLE , Ann.Chim. 120,1861(176-187)
- (2) J.PHILIBERT , "Diffusion et transport de matière dans les solides"
Edition de physique (1-10)
- (3) S.AUDISIO , Tech.de l'Ing. tomeIV,(M1660-1àM1660-12)
- (4) F.SJOKES ,Wire28(1979),(285-287)
- (5) B.HOCHEID et P.POUPEAU, Tech.de l'Ing tomeII,(1987),(M76-2;M76-10)
- (6) N'GUYEN VAN CHI. Communication Personnelle
- (7) PANTELKO et LIAKOBICH,"Metallurgie",TomeIV,p5,(1981),Edité en Russe
- (8) G.NICOLAS,"Contribution à l'étude de la CHROMISATION appliquée à des
aciers hypoeutectofdes faiblement alliés" thèse CNAM,Paris(1979)
- (9)G.ERIKSON,"Thermodynamic studies of high temperature equilibria"
Chemica Scripta ,(1975),8,100-103
- (9 bis) G.ERIKSON et E.ROSEN,Chemica Scripta,1973,4,193-194
- (10) S.R.BRINKLEY Jr,j.Chem.Phys,15,(1947),107
- (11) W.R.SMITH, Ma.Sc.Thèse University of Toronto,(1966)
- (12)"JANAF Thermodynamic Tables", j.Phys.Chem,Ref Data,Vol,Suppl. 1,(1975 et 1985)
- (13) Bureau des Mines de Grenoble .
- (14) P.C.MUKHERJEE ,J.Electrochem.Soc.India,(1982),5-10
- (15) J.H.NICHOLLS, Metallurgia,(1967),57-66
- (16) "Metallography,Structures and Phase Diagrams",Vol8,Met.Handbook
Eighth edition
- (17) "The structure of intermediate layers in diffusion coating",D.R.GABE,
p.134-140.
- (18) A.GALERIE,N'GUYEN VAN TU,M.CAILLET, Mem.et Etu. Sci.Rev.Met, Juin1988
- (19) P.GALMICHE , "CORROSION",Vol19,n°7,Nov 1971
- (20) R.LEVEQUE ,Trait.Therm.,Vol 186 (1986),33-41
- (21) P.MAZARS et M.LEROY , Trait.Therm.Vol210(1987),43-50
- (22) "Pack Chromised Coating-A Kinetic Study",Transaction of the Indian
Institute of Metals, Vol 33, n° 5, October 1980
- (23) M.PAPAPIETRO,"Sur la cémentation du Fer par le Chrome.Etude de
l'interaction surface métallique-Phase gazeuse(Fe-FeCl₂-H₂-N₂)
Thèse Lyon 1967 .

A n n e x e 1

- .) Programme de calcul de la composition chimique à l'équilibre d'un système thermodynamique .

- .) Listing des résultats et des données thermodynamiques .

PROGRAMME DE CALCUL "SOLGASMIX" .

Un programme informatique est utilisé pour le calcul de la composition chimique à l'équilibre du système qui met en jeu le processus de chromisation .

Le logiciel SOLGASMIX qui fut développé par G.ERIKSON et E.ROSEN (9bis) est un outil très efficace pour ce genre de calcul complexe où la méthode du même auteur est développée .

Le logiciel permet de calculer le nombre de moles de toutes les espèces considérées initialement ainsi que les pressions partielles pour les espèces gazeuses, les fugacités pour les espèces liquides et les activités des espèces condensées.

L'énergie libre de formation des espèces considérées est estimée à une fonction de température telle que :

$$G_i^{\circ} = A/T + B + CT + DT^2 + ET^3 + FT^4 + GT^5 + HT \ln T \quad (1)$$

où A, B, ..., H, représentent les constantes thermodynamiques tirées des tables JANAF (12) ou estimées par un lissage aux moindres-carrés du polynôme (1) où les constantes A et H sont considérées nulles .

Une matrice stoechiométrique doit être préparée au préalable, cette matrice doit contenir toutes les espèces prévues à l'équilibre du système considéré .

LISTING DES RESULTATS ET DES DONNEES THERMODYNAMIQUES

Dans le cas de la chromisation on a pris en considération deux systèmes concomitants : le système GAZ-CEMENT et le système GAZ-SUBSTRAT .

SYSTEME GAZ - CEMENT .

STOICHIOMETRY MATRIX (Matrice stoechiometrique)

GAS							
'ALCL	'	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'ALCL0	'	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'ALCL2	'	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
'ALCL3	'	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0
'AL0	'	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'AL02	'	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'AL202	'	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'CL	'	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'CL2	'	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
'CLCR	'	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	1.0
'CLH	'	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
'CL0H	'	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0
'CL2CR	'	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	2.0
'CL2CR02	'	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	2.0
'CL2CR02	'	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	2.0
'CL3CR	'	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	3.0
'CL4CR	'	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	4.0
'CL4CR2	'	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	4.0
'H	'	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
'H2	'	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0
'HN	'	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
'H2N	'	0.0	0.0	0.0	1.0	2.0	0.0
'H3N	'	0.0	0.0	0.0	1.0	3.0	0.0
'N02	'	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
'N204	'	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0
'O	'	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'O2	'	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'H2O	'	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0
'CR0	'	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
'FECL	'	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	1.0
'FECL2	'	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	2.0
'FECL3	'	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	3.0
CONDENSEES							
'AL203	'	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'CR	'	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0
'NH4CL	'	0.0	0.0	0.0	1.0	4.0	1.0
'NH4CL04	'	0.0	0.0	0.0	1.0	4.0	1.0
'FE	'	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0
'FECL2	'	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	2.0
'FECL3	'	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	3.0
'FE.18CR.82	'	0.0	.8200	.1800	0.0	0.0	0.0

Le programme se poursuit par l'introduction des données thermodynamiques A,B,C,D,E et H (on néglige les facteurs au degré supérieur ou égal à 4) .

CONSTANTES THERMODYNAMIQUES A T = 1173 K DU SYSTEME GAZ-CEMENT.

GIBBS ENERGY/J.MOL-1

	A/T	B	C*T	D*T**2	
E*T**3	H*TLNT				
ALCL	4.70260000E+04	-5.65682000E+04	-1.67816000E+02	-3.40368000E-05	-1.9
2359000E-08	1.30319000E+01				
ALCLO	4.46520000E+05	-3.58169000E+05	-2.50503000E+01	1.28765000E-03	-9.5
1314000E-08	4.36726000E-03				
ALCL2	9.91355000E+04	-2.94739000E+05	-1.02443000E+02	2.34388000E-04	1.3
9467000E-09	1.09738000E+01				
ALCL3	4.65181000E+05	-5.95163000E+05	4.76088000E+01	2.32088000E-03	-2.7
7914000E-07	2.26235000E+00				
ALO	-7.00216000E+05	6.89185000E+04	-2.16861000E+02	-2.85454000E-03	-1.5
0069000E-07	2.00003000E+01				
AL02	5.20080000E+05	-1.98789000E+05	-1.56337000E+01	1.65112000E-03	-5.5
7101000E-08	2.17083000E+00				
AL202	-1.81649000E+03	-4.06468000E+05	-1.42645000E+02	-4.40636000E-03	7.9
6528000E-07	2.10751000E+01				
CL	-2.30752000E+05	1.20954000E+05	-2.28046000E+01	1.31396000E-03	-1.2
0052000E-07	-4.89024000E+00				
CL2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
CLCR	2.62960000E+05	9.99588000E+04	-1.04456000E+02	6.85649000E-04	1.2
2241000E-06	1.55115000E+00				
CLH	5.56386000E+05	-9.37728000E+04	-2.36330000E+01	-7.34261000E-04	1.9
7136000E-08	2.42798000E+00				
CLOH	1.53550000E+06	-8.21482000E+04	6.54557000E+01	1.17691000E-03	-1.0
9578000E-07	-2.07483000E+00				
CL2CR	-5.20804000E+05	-1.24555000E+05	-1.07094000E+02	-2.97682000E-03	1.3
8596000E-06	5.70919000E+00				
CL2CR02	7.72324000E+05	-5.46816000E+05	2.26306000E+02	3.18591000E-03	1.0
8571000E-06	-1.47979000E+01				
CL3CR	4.72265000E+05	-3.01219000E+05	5.10694000E+01	2.42969000E-03	1.0
4501000E-06	-6.56497000E+00				
CL4CR	8.41822000E+05	-4.21869000E+05	1.97920000E+02	3.51738000E-03	9.1
5473000E-04	-1.40664000E+01				
CL4CR2	1.17943000E+04	-3.52519000E+05	7.79497000E+01	-6.78959000E-04	2.4
6314000E-06	-7.51421000E+00				
H	6.40018000E+05	2.11712000E+05	3.23571000E+01	2.92084000E-03	-1.5

7309000E-07	-1.18618000E+01					
H2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01					
HN	8.71000000E+05	3.72743000E+05	9.46525000E+00	1.64170000E-03		-1.4
2124000E-07	-3.96524000E+00					
H2N	1.88911000E+06	1.60023000E+05	2.73993000E+01	-1.42883000E-03		1.2
7781000E-07	2.28827000E+00					
H3N	2.05863000E+06	-5.17354000E+04	1.49146000E+01	-9.31505000E-03		7.6
8117000E-07	1.52290000E+01					

N2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01					
N02	8.93023000E+05	2.70626000E+04	9.12607000E+01	1.10227000E-04		7.9
6500000E-08	-3.42912000E+00					
N204	3.93411000E+05	4.93973000E+03	2.93382000E+02	-1.69900000E-02		2.2
3167000E-06	3.07039000E+00					
0	-3.05802000E+05	2.49776000E+05	-3.34150000E+01	7.22667000E-04		-1.9
0937000E-08	-4.20175000E+00					
02	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01					
H20	9.39320000E+05	-2.43782000E+05	2.85479000E+00	-6.39969000E-04		-1.9
7427000E-07	6.97804000E+00					
CR0	6.89759000E+05	1.85542000E+05	-1.19581000E+02	1.08297000E-03		1.2
5500000E-06	1.49099000E+00					
FECL	0.00000000E-01	2.67596400E+05	-1.66173400E+02	4.30152900E-02		-7.1
7088600E-06	0.00000000E-01					
FECL2	0.00000000E-01	-1.24861900E+05	-9.36766800E+01	3.78682600E-02		-5.2
5350000E-06	0.00000000E-01					
FECL3	0.00000000E-01	-2.36324000E+05	-2.83802900E+01	3.78133100E-02		-6.3
3635000E-06	0.00000000E-01					
AL203	1.33199000E+06	-1.70359000E+06	3.62063000E+02	-5.43830000E-03		2.5
8190000E-07	-2.32009000E+00					
CR	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01					

NH4CL	2.08418000E+06	-3.08622000E+05	1.22393000E+02	-5.10991000E-02		1.2
1727000E-06	4.10386000E+01					
NH4CL04	1.25059000E+06	-2.29451000E+05	-6.26894000E+02	-2.24131000E-01		2.0
6701000E-05	2.08447000E+02					
FE	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0

0000000E-01	0.00000000E-01					
FECL2	0.00000000E-01	-3.43524700E+05	1.47026000E+02	-3.23345600E-02	1.2	
7475000E-02	0.00000000E-01					
FECL3	0.00000000E-01	-4.02279000E+05	2.38938200E+02	-3.24911300E-02	1.6	
5705200E-07	0.00000000E-01					
FE.18CR.82	0.00000000E-01	-7.27481800E+03	-1.96311000E+00	-9.98885400E-05	6.0	
0502900E-08	0.00000000E-01					

A T=1273 K :

GIBBS ENERGY/J.MOL-1

	A/T	B	C*T	D*T**2	
E*T**3	H*TLNT				
ALCL	-2.42379000E+04	-5.58861000E+04	-1.75709000E+02	-8.76430000E-04	9.1
9399000E-08	1.41921000E+01				
ALCLO	3.75256000E+05	-3.57487000E+05	-3.29442000E+01	4.45260000E-04	1.6
0444000E-08	5.52744000E+00				
ALCL2	2.85763000E+05	-2.95556000E+05	-9.77769000E+01	4.10959000E-04	-7.3
3323000E-09	1.06540000E+01				
ALCL3	2.51389000E+05	-5.93117000E+05	2.39268000E+01	-2.06299000E-04	5.5
6131000E-08	5.74290000E+00				
ALO	-7.00216000E+05	6.89185000E+04	-2.16861000E+02	-2.85454000E-03	-1.5
0069000E-08	2.00003000E+01				
AL02	5.20080000E+05	-1.98789000E+05	-1.56337000E+01	1.65112000E-03	-5.5
7101000E-08	2.17083000E+00				
AL202	4.20087000E+05	-4.10407000E+05	-9.50031000E+01	1.18922000E-03	-1.3
4916000E-08	1.39948000E+01				
CL	-3.02016000E+05	1.21637000E+05	-3.06986000E+01	4.71572000E-04	-8.8
7639000E-09	-3.73006000E+00				
CL2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
CLCR	1.91696000E+05	1.00641000E+05	-1.12350000E+02	-1.56744000E-04	1.3
3359000E-06	2.71134000E+00				
CLH	4.85122000E+05	-9.30906000E+04	-3.15270000E+01	-1.57665000E-03	1.3
0889000E-07	3.58816000E+00				
CLOH	1.46424000E+06	-8.14660000E+04	5.75617000E+01	3.34517000E-04	1.5
9759000E-09	-9.14644000E-01				
CL2CR	-6.63331000E+05	-1.23191000E+05	-1.22882000E+02	-4.66161000E-03	1.6

0831000E-06	8.02956000E+00					
CL2CR02	6.29797000E+05	-5.45452000E+05	2.10518000E+02	1.50112000E-03	1.3	
0806000E-06	-1.24775000E+01					
CL3CR	2.58473000E+05	-2.99173000E+05	2.73875000E+01	-9.74834000E-05	1.3	
7853000E-06	-3.08442000E+00					
CL4CR	5.56767000E+05	-4.19141000E+05	1.66344000E+02	1.47808000E-04	1.3	
6018000E-06	-9.42571000E+00					
CL4CR2	-2.73261000E+05	-3.49790000E+05	4.63738000E+01	-4.04853000E-03	2.9	
0785000E-06	-2.87349000E+00					
H	6.40018000E+05	2.11712000E+05	3.23571000E+01	2.92084000E-03	-1.5	
7309000E-07	-1.18618000E+01					
H2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0	
0000000E-01	0.00000000E-01					
0000000E-01	0.00000000E-01					
HN	8.71000000E+05	3.72743000E+05	9.46525000E+00	1.64170000E-03	-1.4	
2124000E-08	-3.96524000E+00					
H2N	1.88911000E+06	1.60023000E+05	2.73993000E+01	-1.42883000E-03	1.2	
7781000E-07	2.28827000E+00					
H3N	2.05863000E+06	-5.17354000E+04	1.49146000E+01	-9.31505000E-03	7.6	
8117000E-07	1.52290000E+01					
N2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0	
0000000E-01	0.00000000E-01					
N02	8.93023000E+05	2.70626000E+04	9.12607000E+01	1.10227000E-04	7.9	
6500000E-08	-3.42912000E+00					
N204	4.69290000E+06	-2.40231000E+04	5.56756000E+02	4.85340000E-03	-2.0	
2284000E-07	-3.42961000E+01					
0	-3.05802000E+05	2.49776000E+05	-3.34150000E+01	7.22667000E-04	-1.9	
0937000E-08	-4.20175000E+00					
02	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0	
0000000E-01	0.00000000E-01					
H20	9.39320000E+05	-2.43782000E+05	2.85479000E+00	-6.39969000E-04	-1.9	
7427000E-07	6.97804000E+00					
CR0	6.89759000E+05	1.85542000E+05	-1.19581000E+02	1.08297000E-03	1.2	
5500000E-06	1.49099000E+00					
FECL	0.00000000E-01	2.67596400E+05	-1.66173400E+02	4.30152900E-02	-7.1	
7088600E-06	0.00000000E-01					
FECL2	0.00000000E-01	-1.24861900E+05	-9.36766800E+01	3.78682600E-02	-5.2	
5350000E-06	0.00000000E-01					
FECL3	0.00000000E-01	-2.36324000E+05	-2.83802900E+01	3.78133100E-02	-6.3	
3635000E-06	0.00000000E-01					
AL203	1.33199000E+06	-1.70359000E+06	3.62063000E+02	-5.43830000E-03	2.5	

A1-7

8190000E-07	-2.320090000E+00					
CR	0.000000000E-01	0.000000000E-01	0.000000000E-01	0.000000000E-01	0.000000000E-01	0.0
0000000E-01	0.000000000E-01					
NH4CL	2.012910000E+06	-3.079400000E+05	1.449900000E+02	-5.194140000E-02		1.3
2345000E-05	4.219880000E+01					
NH4CL04	1.179330000E+06	-2.287690000E+05	-6.347880000E+02	-2.249730000E-01		2.0
7812000E-05	2.096080000E+02					
FE	0.000000000E-01	0.000000000E-01	0.000000000E-01	0.000000000E-01	0.000000000E-01	0.0
0000000E-01	0.000000000E-01					
FECL2	0.000000000E-01	-3.435247000E+05	1.470260000E+02	-3.233456000E-02		1.2
7475000E-05	0.000000000E-01					
FECL3	0.000000000E-01	-4.022790000E+05	2.389382000E+02	-3.249113000E-02		1.6
5705200E-07	0.000000000E-01					
5705200E-07	0.000000000E-01					
FE.18CR.82	0.000000000E-01	-7.274818000E+03	-1.963110000E+00	-9.988854000E-05		6.0
0502900E-08	0.000000000E-01					

A 1373K :

GIBBS ENERGY/J.MOL-1

E*T**3	A/T H*TLNT	B	C*T	D*T**2	
ALCL	-2.423790000E+04	-5.588610000E+04	-1.757090000E+02	-8.764300000E-04	9.1
9399000E-08	1.419210000E+01				
ALCL0	3.752560000E+05	-3.574870000E+05	-3.294420000E+01	4.452600000E-04	1.6
0444000E-10	5.527440000E+00				
ALCL2	2.857630000E+05	-2.955560000E+05	-9.777690000E+01	4.109590000E-04	-7.3
3323000E-09	1.036540000E+01				
ALCL3	2.513890000E+05	-5.931170000E+05	2.392680000E+01	-2.062990000E-04	5.5
6131000E-08	5.742900000E+00				
AL0	-7.002160000E+05	6.891850000E+04	-2.168610000E+02	-2.854540000E-03	-1.5
0069000E-07	2.000030000E+01				
AL02	5.200800000E+05	-1.987890000E+05	-1.563370000E+01	1.651120000E-03	-5.5
7101000E-09	2.170830000E+00				
AL202	4.200870000E+05	-4.104070000E+05	-9.500310000E+01	1.189220000E-03	-1.3
4491600E-08	1.399480000E+01				
CL	-3.020160000E+05	1.216370000E+05	-3.069860000E+01	4.715720000E-04	-8.8
7639000E-09	-3.730060000E+00				

CL2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
00000000E-01	0.00000000E-01				
CLCR	1.83011000E+06	8.80703000E+04	1.13065000E+01	1.07532000E-02	9.2
3091000E-08	-1.50069000E+01				
CLH	4.85122000E+05	-9.30906000E+04	-3.15270000E+01	-1.57665000E-03	1.3
0889000E-07	3.58816000E+00				
CLOH	1.46424000E+06	-8.14660000E+04	5.75617000E+01	3.34517000E-04	1.5
9759000E-09	-9.14644000E-01				
CL2CR	9.75081000E+05	-1.35762000E+05	7.74539000E-01	6.24833000E-03	3.6
7034000E-07	-9.68864000E+00				
CL2CR02	2.26821000E+06	-5.58022000E+05	3.34174000E+02	1.24111000E-02	6.6
7792000E-08	-3.01957000E+01				
CL3CR	1.89689000E+06	-3.11743000E+05	1.51044000E+02	1.08125000E-02	1.3
7254000E-07	-2.08026000E+01				
CL4CR	2.19518000E+06	-4.31711000E+05	2.90001000E+02	1.10577000E-02	1.1
8896000E-07	-2.71439000E+01				
CL4CR2	3.00356000E+06	-3.74931000E+05	2.93687000E+02	1.77713000E-02	4.2
5285000E-07	-3.83099000E+01				
H	6.40018000E+05	2.11712000E+05	3.23571000E+01	2.92084000E-03	-1.5
7309000E-07	-1.18618000E+01				
H2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
HN	8.71000000E+05	3.72743000E+05	9.46525000E+00	1.64170000E-03	-1.4
2124000E-07	-3.96524000E+00				
H2N	1.88911000E+06	1.60023000E+05	2.73993000E+01	-1.42883000E-03	1.2
7781000E-07	2.28827000E+00				
H3N	2.05863000E+06	-5.17354000E+04	1.49146000E+01	-9.31505000E-03	7.6
8117000E-07	1.52290000E+01				
N2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E+01	0.00000000E+00	0:0
000000E+00	0.00000000E+00				
N02	8.93023000E+05	2.70626000E+04	9.12607000E+01	1.10227000E-04	7.9
6500000E-08	-3.42912000E+00				
N204	4.69290000E+06	-2.40231000E+04	5.56756000E+02	4.85340000E-03	-2.0
2284000E-07	-3.42961000E+01				
0	-3.05802000E+05	2.49776000E+05	-3.34150000E+01	7.22667000E-04	-1.9
0937000E-08	-4.20175000E+00				
02	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
H20	4.97999000E+06	-2.61546000E+05	1.02708000E+02	2.37984000E-03	-1.6

8105000E-07	-5.93028000E+00					
CR0	2.32817000E+06	1.72972000E+05	4.07525000E+00	1.19929000E-02	1.3	
7213000E-08	-1.62272000E+01					
FECL	0.00000000E-01	2.67596400E+05	-1.66173400E+02	4.30152900E-02	-7.1	
7088600E-06	0.00000000E-01					
FECL2	0.00000000E-01	-1.24861900E+05	-9.36766800E+01	3.78682600E-02	-5.2	
5350000E-06	0.00000000E-01					
FECL3	0.00000000E-01	-2.36324000E+05	-2.83802900E+01	3.78133100E-02	-6.3	
3635000E-06	0.00000000E-01					
AL203	1.33199000E+06	-1.70359000E+06	3.62063000E+02	-5.43830000E-03	2.5	
8190000E-07	-2.32009000E+00					
CR	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0	
0000000E-01	0.00000000E-01					
NH4CL	2.01291000E+06	-3.07940000E+05	1.14499000E+02	-5.19414000E-02	1.3	
1845000E-06	4.21988000E+01					
NH4CL04	1.17933000E+06	-2.28769000E+05	-6.34788000E+02	-2.24973000E-01	2.0	
7812000E-05	2.09608000E+02					
FE	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0	
0000000E-01	0.00000000E-01					
FECL2	0.00000000E-01	-3.43524700E+05	1.47026000E+02	-3.23345600E-02	1.2	
7475000E-05	0.00000000E-01					
FECL3	0.00000000E-01	-4.02279000E+05	2.38938200E+02	-3.24911300E-02	1.6	
5705200E-07	0.00000000E-01					
FE.18CR.82	0.00000000E-01	-7.27481800E+03	-1.96311000E+00	-9.98885400E-05	6.0	
0502900E-11	0.00000000E-01					

A1-11.

DONNEES THERMODYNAMIQUES DU SYSTEME GAZ-SUBSTRAT A T= 1173 K

GIBBS ENERGY/J.MOL-1

E*T**3	A/T H*TLNT	B	C*T	D*T**2	
CL2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
CLH	5.56386000E+05	-9.37728000E+04	-2.36330000E+01	-7.34261000E-04	1.9
7136000E-08	2.42798000E+00				
CL2CR	-5.20804000E+05	-1.24555000E+05	-1.07094000E+02	-2.97682000E-03	1.3
8596000E-06	5.70919000E+00				
CL3CR	4.72265000E+05	-3.01219000E+05	5.10694000E+01	2.42969000E-03	1.0
4501000E-06	-6.56497000E+00				
H2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
H3N	2.05863000E+06	-5.17354000E+04	1.49146000E+01	-9.31505000E-03	7.6
8117000E-07	1.52290000E+01				
N2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
CRN	0.00000000E-01	5.02141000E+05	-1.03673600E+02	-5.34290800E-03	6.2
5325900E-06	0.00000000E-01				
FECL2	0.00000000E-01	-1.24861900E+05	-9.36766800E+01	3.78682600E-02	-5.2
5350000E-06	0.00000000E-01				
FECL3	0.00000000E-01	-2.36324000E+05	-2.83802900E+01	3.78133100E-02	-6.3
3635000E-06	0.00000000E-01				
HCN	0.00000000E-01	1.38250000E+05	-4.74597600E+01	1.81891000E-02	-9.7
5599800E-06	0.00000000E-01				
CN2	0.00000000E-01	4.51221900E+05	5.20894300E+01	-1.15667000E-01	6.8
7929300E-05	0.00000000E-01				
CRN	0.00000000E-01	-1.15624700E+05	8.00272000E+01	-3.35677000E-03	-1.3
3426900E-06	0.00000000E-01				
CR2N	0.00000000E-01	-1.08882900E+05	2.07709600E+01	7.48345200E-02	-4.9
8642300E-05	0.00000000E-01				
FE	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
FECL2	0.00000000E-01	-3.43524700E+05	1.47026000E+02	-3.23345600E-02	1.2
7475000E-05	0.00000000E-01				
FECL3	0.00000000E-01	-4.02279000E+05	2.38938200E+02	-3.24911300E-02	1.6
5705200E-07	0.00000000E-01				
C3CR7	0.00000000E-01	-1.63184700E+05	9.98984800E-01	-3.94509500E-02	1.4

```

5914600E-05  0.00000000E-01
C6CR23      0.00000000E-01 -3.42809800E+05  4.21129200E+01 -1.27695900E-01  5.2
6994700E-05  0.00000000E-01
C          0.00000000E-01  0.00000000E-01  0.00000000E-01  0.00000000E-01  0.0
0000000E-01  0.00000000E-01
ENTER EXECUTION OPTION:

```

A T = 1273 K

GIBBS ENERGY/J.MOL-1

	A/T	B	C*T	D*T**2	
E*T**3	H*TLNT				
CL2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
CLH	4.85122000E+05	-9.30906000E+04	-3.15270000E+01	-1.57665000E-03	1.3
0889000E-07	3.58816000E+00				
CL2CR	-6.63331000E+05	-1.23191000E+05	-1.22882000E+02	-4.66161000E-03	1.6
0831000E-06	8.02956000E+00				
CL3CR	2.58473000E+05	-2.99173000E+05	2.73875000E+01	-9.74834000E-05	1.3
7853000E-06	-3.08442000E+00				
H2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
H3N	2.05863000E+06	-5.17354000E+04	1.49146000E+01	-9.31505000E-03	7.6
8117000E-07	1.52290000E+01				
N2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
CRN	0.00000000E-01	5.02141000E+05	-1.03673600E+02	-5.34290800E-03	6.2
5325900E-06	0.00000000E-01				
FECL2	0.00000000E-01	-1.24861900E+05	-9.36766800E+01	3.78682600E-02	-5.2
5350000E-06	0.00000000E-01				
FECL3	0.00000000E-01	-2.36324000E+05	-2.83802900E+01	3.78133100E-02	-6.3
3635000E-06	0.00000000E-01				
HCN	0.00000000E-01	1.38250000E+05	-4.74597600E+01	1.81891000E-02	-9.7
5599800E-06	0.00000000E-01				
CN2	0.00000000E-01	4.51221900E+05	5.20894300E+01	-1.15667000E-01	6.8
7929300E-05	0.00000000E-01				
CRN	0.00000000E-01	-1.15624700E+05	8.00272000E+01	-3.35677000E-03	-1.3
3426900E-06	0.00000000E-01				

CR2N	0.00000000E-01	-1.08882900E+05	2.07709600E+01	7.48345200E-02	-4.9
8642300E-05	0.00000000E-01				
FE	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
FECL2	0.00000000E-01	-3.43524700E+05	1.47026000E+02	-3.23345600E-02	1.2
7475000E-05	0.00000000E-01				
FECL3	0.00000000E-01	-4.02279000E+05	2.38938200E+02	-3.24911300E-02	1.6
5705200E-07	0.00000000E-01				
C3CR7	0.00000000E-01	-1.63184700E+05	9.98984800E-01	-3.94509500E-02	1.4
5914600E-05	0.00000000E-01				
C6CR23	0.00000000E-01	-3.42809800E+05	4.21129200E+01	-1.27695900E-01	5.2
6994700E-05	0.00000000E-01				
C	0.00000000E-01	0.00000000			
C	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				

A T = 1373 K

GIBBS ENERGY/J.MOL-1

E*T**3	A/T H*TLNT	B	C*T	D*T**2	
CL2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
CLH	4.85122000E+05	-9.30906000E+04	-3.15270000E+01	-1.57665000E-03	1.3
0889000E-07	3.58816000E+00				
CL2CR	9.75081000E+05	-1.35762000E+05	7.74539000E-01	6.24833000E-03	3.6
7034000E-07	-9.68864000E+00				
CL3CR	1.89689000E+06	-3.11743000E+05	1.51044000E+02	1.08125000E-02	1.3
7254000E-07	-2.08026000E+01				
H2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
H3N	2.05863000E+06	-5.17354000E+04	1.49146000E+01	-9.31505000E-03	7.6
8117000E-07	1.52290000E+01				
N2	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
CR00000E-01	0.00000000E-01				
CRN	0.00000000E-01	5.02141000E+05	-1.03673600E+02	-5.34290800E-03	6.2
5325900E-06	0.00000000E-01				

FECL2	0.00000000E-01	-1.24861900E+05	-9.36766800E+01	3.78682600E-02	-5.2
5350000E-06	0.00000000E-01				
FECL3	0.00000000E-01	-2.36324000E+05	-2.83802900E+01	3.78133100E-02	-6.3
3635000E-06	0.00000000E-01				
HCN	0.00000000E-01	1.38250000E+05	-4.74597600E+01	1.81891000E-02	-9.7
5599800E-06	0.00000000E-01				
CN2	0.00000000E-01	4.51221900E+05	5.20894300E+01	-1.15667000E-01	6.8
7929300E-05	0.00000000E-01				
CRN	0.00000000E-01	-1.15624700E+05	8.00272000E+01	-3.35677000E-03	-1.3
3426900E-06	0.00000000E-01				
CR2N	0.00000000E-01	-1.08882900E+05	2.07709600E+01	7.48345200E-02	-4.9
8642300E-05	0.00000000E-01				
FE	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				
FECL2	0.00000000E-01	-3.43524700E+05	1.47026000E+02	-3.23345600E-02	1.2
7475000E-05	0.00000000E-01				
FECL3	0.00000000E-01	-4.02279000E+05	2.38938200E+02	-3.24911300E-02	1.6
5705200E-07	0.00000000E-01				
C3CR7	0.00000000E-01	-1.63184700E+05	9.98984800E-01	-3.94509500E-02	1.4
5914600E-05	0.00000000E-01				
C6CR23	0.00000000E-01	-3.42809800E+05	4.21129200E+01	-1.27695900E-01	5.2
6994700E-05	0.00000000E-01				
C	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.00000000E-01	0.0
0000000E-01	0.00000000E-01				

T = 1173.00 K
 P = 1.00000E+00 BAR
 V = 2.30751E+00 DM3

RESULTAT DE LA COMPOSITION A L'EQUILIBRE

DU SYSTEME GAZ-CEMENT A T = 1173 K

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	0.00000E-01	1.23685E-02	5.22763E-01	5.22763E-01
CLH	0.00000E-01	6.81219E-03	2.87922E-01	2.87922E-01
N2	0.00000E-01	3.94475E-03	1.66728E-01	1.66728E-01
N2	0.00000E-01	3.94475E-03	1.66728E-01	1.66728E-01
FECL2	0.00000E-01	2.67403E-04	1.13020E-02	1.13020E-02
CL2CR	0.00000E-01	2.40872E-04	1.01807E-02	1.01807E-02
CL3CR	0.00000E-01	1.71683E-05	7.25631E-04	7.25631E-04
H2O	0.00000E-01	4.79949E-06	2.02854E-04	2.02854E-04
ALCL3	0.00000E-01	3.19901E-06	1.35209E-04	1.35209E-04
H3N	0.00000E-01	7.88972E-07	3.33465E-05	3.33465E-05
FECL3	0.00000E-01	1.32456E-07	5.59835E-06	5.59835E-06
CLCR	0.00000E-01	3.00602E-08	1.27052E-06	1.27052E-06
H	0.00000E-01	2.01947E-09	8.53546E-08	8.53546E-08
CL	0.00000E-01	9.72592E-10	4.11073E-08	4.11073E-08
ALCL2	0.00000E-01	6.45285E-10	2.72735E-08	2.72735E-08
CL4CR2	0.00000E-01	2.38375E-10	1.00751E-08	1.00751E-08
CL2	0.00000E-01	3.17464E-12	1.34179E-10	1.34179E-10
H2N	0.00000E-01	2.02036E-12	8.53921E-11	8.53921E-11
ALEL	0.00000E-01	6.57473E-13	2.77886E-11	2.77886E-11
FECL	0.00000E-01	3.15702E-13	1.33434E-11	1.33434E-11
ALCL0	0.00000E-01	8.91302E-14	3.76716E-12	3.76716E-12
CR0	0.00000E-01	6.54609E-18	2.76675E-16	2.76675E-16
CL0H	0.00000E-01	4.16965E-18	1.76233E-16	1.76233E-16
HN	0.00000E-01	1.23569E-18	5.22274E-17	5.22274E-17
CL2CR02	0.00000E-01	6.55720E-19	2.77145E-17	2.77145E-17
O	0.00000E-01	9.18406E-22	3.88171E-20	3.88171E-20
AL0	0.00000E-01	6.45064E-25	2.72641E-23	2.72641E-23
O2	0.00000E-01	1.82383E-25	7.70855E-24	7.70855E-24
AL02	0.00000E-01	8.18452E-29	3.45925E-27	3.45925E-27
N02	0.00000E-01	1.30814E-30	5.52893E-29	5.52893E-29
AL202	0.00000E-01	1.11676E-31	4.72006E-30	4.72006E-30
N204	0.00000E-01	3.51891E-65	1.48729E-63	1.48729E-63
CL4CR	0.00000E-01	9.26032E-74	3.91394E-74	3.91394E-74
TOTAL:		2.36598E-02	1.00000E+00	
PHASE: CONDENSEES				
			MOLE FRACTION	ACTIVITY
AL2O3	2.06999E-02	2.06983E-02	1.56484E-01	1.56484E-01
CR	0.00000E-01	7.34930E-03	5.55626E-02	5.55626E-02
NH4CL	7.89028E-03	2.40126E-12	1.81541E-11	1.81541E-11
NH4CL04	0.00000E-01	1.55463E-75	1.17534E-74	1.17534E-74
FE	0.00000E-01	3.43883E-02	2.59984E-01	2.59984E-01
FECL2	0.00000E-01	0.00000E-01	0.00000E-01	0.00000E-01
FECL3	0.00000E-01	1.35214E-09	1.02225E-08	1.02225E-08
FE.18CR.82	1.12098E-01	6.98348E-02	5.27969E-01	5.27969E-01
TOTAL:		1.32271E-01	1.00000E+00	

T = 1273.00 K
 P = 1.00000E+00 BAR
 V = 2.49427E+00 DM3

COMPOSITION A L'EQUILIBRE DU SYSTEME GAZ-

CEMENT A T = 1 2 7 3 K

PHASE: GAS	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
H2	0.00000E-01	1.30887E-02	5.55415E-01	5.55415E-01
CLH	0.00000E-01	5.36998E-03	2.27873E-01	2.27873E-01
N2	0.00000E-01	3.94487E-03	1.67399E-01	1.67399E-01
CL2CR	0.00000E-01	1.07335E-03	4.55470E-02	4.55470E-02
FECL2	0.00000E-01	4.48152E-05	1.90171E-03	1.90171E-03
CL3CR	0.00000E-01	3.28739E-05	1.39499E-03	1.39499E-03
H2O	0.00000E-01	5.99234E-06	2.54282E-04	2.54282E-04
ALCL3	0.00000E-01	3.99089E-06	1.69352E-04	1.69352E-04
H3N	0.00000E-01	5.49869E-07	2.33335E-05	2.33335E-05
CLCR	0.00000E-01	5.01900E-07	2.12979E-05	2.12979E-05
FECL3	0.00000E-01	1.53971E-08	6.53370E-07	6.53370E-07
H	0.00000E-01	1.25414E-08	5.32190E-07	5.32190E-07
CL	0.00000E-01	4.36915E-09	1.85403E-07	1.85403E-07
ALCL2	0.00000E-01	3.98103E-09	1.68933E-07	1.68933E-07
CL4CR2	0.00000E-01	2.39038E-09	1.01434E-07	1.01434E-07
CL4CR	0.00000E-01	6.34831E-10	2.69388E-08	2.69388E-08
ALCL	0.00000E-01	2.11194E-11	8.96192E-10	8.96192E-10
H2N	0.00000E-01	7.89812E-12	3.35153E-10	3.35153E-10
FECL	0.00000E-01	7.53516E-13	3.19751E-11	3.19751E-11
ALCL0	0.00000E-01	5.85926E-14	2.48635E-12	2.48635E-12
CR0	0.00000E-01	1.16000E-15	4.92239E-14	4.92239E-14
CL0H	0.00000E-01	3.28939E-17	1.39584E-15	1.39584E-15
HN	0.00000E-01	2.58476E-17	1.09683E-15	1.09683E-15
CL2CR02	0.00000E-01	8.74105E-18	3.70922E-16	3.70922E-16
O	0.00000E-01	6.17797E-20	2.62159E-18	2.62159E-18
AL0	0.00000E-01	2.83525E-22	1.20312E-20	1.20312E-20
O2	0.00000E-01	1.39813E-23	5.93289E-22	5.93289E-22
AL02	0.00000E-01	4.29098E-26	1.82086E-24	1.82086E-24
AL202	0.00000E-01	3.33109E-28	1.41353E-26	1.41353E-26
N02	0.00000E-01	1.30296E-28	5.52904E-27	5.52904E-27
N204	0.00000E-01	2.43029E-61	1.03128E-59	1.03128E-59
TOTAL:		2.35657E-61	1.03128E-59	1.03128E-59
TOTAL:		2.35657E-02	1.00000E+00	
PHASE: CONDENSEES			MOLE FRACTION	ACTIVITY
AL203	2.06999E-02	2.06979E-02	1.57226E-01	1.57226E-01
CR	0.00000E-01	3.51822E-02	2.67252E-01	2.67252E-01
NH4CL	7.89028E-03	1.13937E-15	8.65488E-15	8.65488E-15
NH4CL04	0.00000E-01	2.83548E-72	2.15389E-71	2.15389E-71
FE	0.00000E-01	7.83463E-03	5.95136E-02	5.95136E-02
FECL2	0.00000E-01	8.64015E-05	6.56325E-04	6.56325E-04
FECL3	0.00000E-01	7.93773E-11	6.02968E-10	6.02968E-10
FE.18CR.82	1.12098E-01	6.78432E-02	5.15352E-01	5.15352E-01
TOTAL:		1.31644E-01	1.00000E+00	

T = 1373.00 K

COMPOSITION A L'EQUILIBRE DU SYSTEME GAZ-CEMENT

P = 1.00000E+00 BAR

V = 2.69772E+00 DM3

A T = 1 3 7 3 K

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	0.00000E-01	1.32919E-02	5.62467E-01	5.62467E-01
CLH	0.00000E-01	4.95932E-03	2.09861E-01	2.09861E-01
N2	0.00000E-01	3.94495E-03	1.66936E-01	1.66936E-01
CL2CR	0.00000E-01	1.35039E-03	5.71437E-02	5.71437E-02
FECL2	0.00000E-01	4.56931E-05	1.93357E-03	1.93357E-03
CL3CR	0.00000E-01	2.30813E-05	9.76719E-04	9.76719E-04
H2O	0.00000E-01	8.36702E-06	3.54063E-04	3.54063E-04
ALCL3	0.00000E-01	5.54785E-06	2.34765E-04	2.34765E-04
CLCR	0.00000E-01	1.69493E-06	7.17234E-05	7.17234E-05
H3N	0.00000E-01	3.81661E-07	1.61505E-05	1.61505E-05
H	0.00000E-01	5.91101E-08	2.50133E-06	2.50133E-06
ALCL2	0.00000E-01	2.98105E-08	1.26147E-06	1.26147E-06
CL	0.00000E-01	1.82555E-08	7.72508E-07	7.72547E-06
CL	0.00000E-01	1.82555E-08	7.72508E-07	7.72508E-07
FECL3	0.00000E-01	1.32821E-08	5.62049E-07	5.62049E-07
CL4CR2	0.00000E-01	2.10810E-09	8.92072E-08	8.92072E-08
CL4CR	0.00000E-01	3.64041E-10	1.54049E-08	1.54049E-08
CL2	0.00000E-01	2.66344E-11	1.12707E-09	1.12707E-09
H2N	0.00000E-01	2.43806E-11	1.03170E-09	1.03170E-09
FECL	0.00000E-01	6.49736E-12	2.74945E-10	2.74945E-10
ALCL0	0.00000E-01	1.02044E-12	4.31815E-11	4.31815E-11
CR0	0.00000E-01	3.07054E-14	1.29934E-12	1.29934E-12
HN	0.00000E-01	3.57704E-16	1.51368E-14	1.51368E-14
CL0H	0.00000E-01	2.60267E-16	1.10136E-14	1.10136E-14
CL2CR02	0.00000E-01	4.03977E-17	1.70949E-15	1.70949E-15
O	0.00000E-01	2.71835E-18	1.15031E-16	1.10949E-15
O	0.00000E-01	2.71835E-18	1.15031E-16	1.15031E-16
AL0	0.00000E-01	4.89732E-20	2.07237E-18	2.07237E-18
O2	0.00000E-01	8.22146E-22	3.47903E-20	3.47903E-20
AL02	0.00000E-01	9.74363E-24	4.12316E-22	4.12316E-22
AL2O2	0.00000E-01	2.54560E-25	1.07721E-23	1.07721E-23
N02	0.00000E-01	9.56130E-27	4.04600E-25	4.04600E-25
N2O4	0.00000E-01	9.64728E-58	4.08238E-56	4.08238E-56
TOTAL:		2.36315E-02	1.00000E+00	
PHASE: CONDENSEES				
AL2O3	2.06999E-02	2.06971E-02	1.57543E-01	1.57543E-01
CR	0.00000E-01	3.58235E-02	2.72683E-01	2.72683E-01
NH4CL	7.89028E-03	1.22437E-13	9.31970E-13	9.31970E-13
NH4CL04	0.00000E-01	4.22024E-69	3.21238E-68	3.21238E-68
FE	0.00000E-01	8.09430E-03	6.16126E-02	6.16126E-02
FECL2	0.00000E-01	2.55433E-05	1.94432E-04	1.94432E-04
FECL3	0.00000E-01	4.11933E-11	3.13557E-10	3.13557E-10
FE.18CR.82	1.12098E-01	6.67338E-02	5.07967E-01	5.07967E-01
TOTAL:		1.31374E-01	1.00000E+00	
			MOLE FRACTION	ACTIVITY

T = 1173.00 K
 P = 1.00000E+00 BAR
 V = 1.62513E+00 DM3

COMPOSITION A L'EQUILIBRE DU SYSTEME GAZ-SUBSTRAT
 COMPOSITION A T= 1373 K

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	1.23685E-02	1.19092E-02	7.14705E-01	7.14705E-01
N2	3.94475E-03	3.81833E-03	2.29149E-01	2.29149E-01
CLH	0.00000E-01	9.15451E-04	5.49388E-02	5.49388E-02
FECL2	2.67403E-04	1.90042E-05	1.14050E-03	1.14050E-03
H3N	0.00000E-01	1.04134E-06	6.24940E-05	6.24940E-05
CL2CR	2.40872E-04	6.58603E-08	3.95246E-06	3.95246E-06
FECL3	0.00000E-01	1.53620E-09	9.21915E-08	9.21915E-08
CL3CR	1.71683E-05	7.66049E-10	4.59727E-08	4.59727E-08
HON	0.00000E-01	1.38241E-10	8.29624E-09	8.29624E-09
CL2	0.00000E-01	5.95421E-14	3.57329E-12	3.57329E-12
CRN	0.00000E-01	5.57284E-23	3.34442E-21	3.34442E-21
ON2	0.00000E-01	2.05735E-27	1.23468E-25	1.23468E-25
TOTAL:		1.66631E-02	1.00000E+00	
PHASE: CONDENSEES				
CRN	0.00000E-01	2.45620E-04	7.17630E-03	7.17630E-03
CR2N	0.00000E-01	6.17674E-06	1.80466E-04	1.80466E-04
FE	3.48750E-02	3.37181E-02	9.85145E-01	9.85145E-01
FECL2	0.00000E-01	5.72284E-05	1.67204E-03	1.67204E-03
FECL3	0.00000E-01	5.76172E-12	1.68340E-10	1.68340E-10
C3CR7	0.00000E-01	1.89961E-04	5.55011E-03	5.55011E-03
C6CR23	0.00000E-01	7.95594E-07	2.32449E-05	2.32449E-05
C	5.83300E-04	8.64309E-06	2.52526E-04	2.52526E-04
TOTAL:		3.42266E-02	1.00000E+00	

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

COMPOSITION A T=1273 K

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR BAR
PHASE: GAS				
PHASE: GAS				
H2	1.30887E-02	1.21015E-02	6.84432E-01	6.84432E-01
N2	3.94487E-03	3.49697E-03	1.97780E-01	1.97780E-01
CLH	0.00000E-01	1.97248E-03	1.11558E-01	1.11558E-01
FECL2	4.48152E-05	1.06169E-04	6.00462E-03	6.00462E-03
CL2CR	1.07335E-03	3.31787E-06	1.87650E-04	1.87650E-04
H3N	0.00000E-01	6.13442E-07	3.46947E-05	3.46947E-05
CL3CR	3.28739E-05	4.48150E-08	2.53462E-06	2.53462E-06
FECL3	0.00000E-01	1.60866E-08	9.09814E-07	9.09814E-07
HCN	0.00000E-01	6.90753E-10	3.90672E-08	3.90672E-08
CL2	0.00000E-01	1.25276E-12	7.08530E-11	7.08530E-11
CRN	0.00000E-01	1.94444E-20	1.09972E-18	1.09972E-18
CN2	0.00000E-01	6.02309E-26	3.40650E-24	3.40650E-24
TOTAL:		1.76812E-02	1.00000E+00	
PHASE: CONDENSEES			MOLE FRACTION	ACTIVITY
CRN	0.00000E-01	6.87510E-04	1.98825E-02	1.98825E-02
CR2N	0.00000E-01	2.07676E-04	6.00589E-03	6.00589E-03
FE	3.48750E-02	3.34087E-02	9.66164E-01	9.66164E-01
FECL2	0.00000E-01	7.16585E-05	2.07233E-03	2.07233E-03
FECL3	0.00000E-01	2.90333E-11	8.39630E-10	8.39630E-10
C3CR7	0.00000E-01	1.88779E-04	5.45940E-03	5.45940E-03
C6CR23	0.00000E-01	5.14853E-07	1.48893E-05	1.48893E-05
C	5.83300E-04	1.38730E-05	4.01202E-04	4.01202E-04
TOTAL:		3.45787E-02	1.00000E+00	

T = 1373.00 K
 P = 1.00000E+00 BAR
 V = 2.07703E+00 DM3

COMPOSITION A L'EQUILIBRE DU SYSTEME

GAZ-SUBSTRAT A T= 1373 K

	INPUT AMOUNT MOL	EQUIL AMOUNT MOL	EQUIL PRESSURE BAR	FUGACITY BAR
PHASE: GAS				
H2	1.32919E-02	1.20626E-02	6.62989E-01	6.62989E-01
N2	3.94495E-03	3.46853E-03	1.90638E-01	1.90638E-01
CLH	0.00000E-01	2.45732E-03	1.35059E-01	1.35059E-01
FECL2	4.56931E-05	1.93597E-04	1.06405E-02	1.06405E-02
CL2CR	1.39035E-03	1.16956E-05	6.42815E-04	6.42815E-04
H3N	0.00000E-01	4.01852E-07	2.20866E-05	2.20866E-05
CL3CR	2.30813E-05	1.18499E-07	6.51294E-06	6.51294E-06
FECL3	0.00000E-01	3.33581E-08	1.83344E-06	1.83344E-06
HCN	0.00000E-01	2.83725E-09	1.55941E-07	1.55941E-07
CL2	0.00000E-01	7.20555E-12	3.96033E-10	3.96033E-10
CRN	0.00000E-01	8.38387E-19	4.60796E-17	4.60796E-17
CN2	0.00000E-01	8.73340E-25	4.80007E-23	4.80007E-23
TOTAL:		1.81943E-02	1.00000E+00	
PHASE: CONDENSEES				
CRN	0.00000E-01	5.03237E-04	1.47573E-02	1.47573E-02
CR2N	0.00000E-01	4.49190E-04	1.31724E-02	1.31724E-02
FE	3.44070E-02	3.29046E-02	9.64921E-01	9.64921E-01
FECL2				
FECL2	0.00000E-01	3.64866E-05	1.06996E-03	1.06996E-03
FECL3	0.00000E-01	3.48797E-11	1.02284E-09	1.02284E-09
C3CR7	0.00000E-01	1.87024E-04	5.48445E-03	5.48445E-03
C6CR23	0.00000E-01	3.84855E-07	1.12858E-05	1.12858E-05
C	5.83300E-04	1.99153E-05	5.84014E-04	5.84014E-04
TOTAL		3.41008E-02	1.00000E+00	

A n n e x e 2

.) Détermination graphique de l' énergie d'activation .

.) Dureté en profondeur (résultats complets)

A 2-1: ENERGIE D'ACTIVATION Q .

On peut obtenir une relation liant l'épaisseur de la couche déposée en utilisant la relation :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

A partir des variations de l'épaisseur en fonction du temps, découle la relation :

$$\mu = k \sqrt{t} = k \sqrt{D} \sqrt{t} \quad (2)$$

En substituant (2) dans (1), on obtient :

$$\frac{\mu^2}{k^2 D_0 t} = \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

ou bien,

$$\frac{\mu}{k \sqrt{D_0 t}} = \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}Q}{RT}\right) \quad (4)$$

Un développement limité de la fonction exponentielle au voisinage de 0 ($1/T=0 \longrightarrow T$ grand), donne :

$$\exp\left(-\frac{\frac{1}{2}Q}{RT}\right) = 1 + \left(-\frac{Q}{2R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{2}\left(-\frac{Q}{2R}\right)\left(\frac{1}{T}\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(-\frac{Q}{2R}\right)\left(\frac{1}{T}\right)^3 + \dots$$

comme T est supposé grand, on peut négliger les facteurs du développement dont le degré est supérieur ou égal à 2 .

(4) devient alors :

$$\frac{\mu}{k \sqrt{D_0 t}} = 1 - \frac{Q}{2R} \left(\frac{1}{T}\right)$$

ou finalement :

$$A = - \frac{kQ\sqrt{D_0 t}}{2R}$$

$$\mu = B + A/T \quad \text{avec}$$

$$B = k\sqrt{D_0 t}$$

La variation linéaire de l'épaisseur en fonction de l'inverse de la température permet donc de déterminer l'ordonnée à l'origine de la droite représentative (qui donne D_0) ainsi que sa pente (qui donne Q) .

A 2 - 2: DURETE EN PROFONDEUR D'UNE COUCHE SHERARDISEE .

$t(h)$ \ μ (μm)	20	40	50	60	80	120	160	200	240	260	300	340	380
3	303	306	—	—	396	394	423	232	—	—	232	—	—
5	320	—	232	—	210	412	418	435	480	296	234	—	—
7	313	—	—	317	—	362	362	453	—	435	413	232	232

A 2 - 3: DURETE EN PROFONDEUR D'UNE COUCHE CHROMISEE .

$t(h)$ \ μ (μm)	5	7.5	10	15	20	25	35	45	60	70	80	
1050°C	3	1523	—	927	—	—	313	—	232	—	186	—
	4	2128	—	—	—	603	353	257	208	—	—	188
	5	1892	—	—	603	336	—	244	—	168	—	—

