

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT **Mines et Metallurgie**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**SUJET**

**ETUDE DE LA  
CALORISATION  
D'UN ACIER XC 10**

Proposé par :

**V. Nguyen**

Etudié par :

**F. Chabane  
Y. Nader**

Dirigé par :

**V. Nguyen**

PROMOTION : **Janvier 88**



DÉDICACES

---

Nous dédions ce travail à :

- nos parents qui ont fait tant de sacrifices pour notre formation.
- nos freres, soeurs , et toutes nos familles.
- nos amis qui nous ont aider afin d'accomplire notre tâches .
- et enfin a tout ceux qui ont contrâbué de pres ou de loin à l'accomplissement de ce modeste travail .

R E M E R C I E M E N T S

/)ous exprimons notre profonde et respectueuse gratitude à notre promoteur Monsieur NGUYEN , qui nous à suivit dans cette étude et n'a menagé aucun effort pour nous permettre d'accomplire ce modeste travail.

Nous tenons aussi à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur SAADA, chef de département, mine et métallurgie. Ainssi que tout le personnel du departement métallurgie, sans oublier ceux de l'atelier mécanique .

Enfin nos remerciement vont également à tout les enseignants qui ont contribué à notre formation .

S O M M A I R E

	Pages
Introduction .....	1
A - Partié theorique	
I. Stades élémentaire du traitement thermochimique .....	4
I. -1- Processus assurant le dégagement de l'élément diffusant .....	4
I. -2- Adsorption .....	5
I. -3- Notions élémentaire sur la théorie de la diffusion .....	5
II. Procédé de calorisation .....	10
II.-1- Procédé dit statique .....	10
II.-2- Procédé dynamique .....	11
II.-3- Diagramme d'équilibre Fe - Al .....	12
III. Calorisation en caisse ( procédé dit statique ) .....	13
III.-1- Constituants du mélange .....	14
III.-2- Optimisation de la composition du mélange .....	15
III.-3- Homogeneisation du mélange cement .....	15
III.-4- Influence de la granulometrie .....	16
III.-5- Séchage du constituants du mélange .....	16
III.-6- <del>Etanchéité</del> de cementation .....	16
III.-7- Etanchéité des caisses de cementation .....	16
III.-8- Préparation du surface des pieces avant traitement .....	17
IV.-1- Cinétique et propriétés .....	18
IV. -1- Cinétique .....	18
IV. -2- dureté de couche calorisée .....	19
IV. -3- Resistance à l'oxydation .....	20
IV. - - Influence du carbone et des elements d'addition .....	23
sur l'épaisseur de la couche .	

INTRODUCTION

V. Revêtements mixtes obtenues avec la calorisation.....24

VI. Domaines d'application des protecteurs contre la corrosion.....24

■- Partie experimentale

I. Procédé utilisé.....28

I.1 Preparation des constituants du melange.....28

I.2 Caisses de cemetation.....28

I.3 Optimisation des proportions des constituants.....29

I.4 Choix de la nuance et preparation des echantillons.....32

I.5 Sechage des constituants.....32

I.6 Homogénéisation.....32

I.7 Disposition des pieces dans la caisse.....33

I.8 Fermeture des caisses;;;.....33

I.9 Regime de traitement.....34

I.10 Four utilise.....34

I.11 Recuperation et preparation des echatillons.....37

I.12 Essais des corrosion sèche.....37

I.13 Mise en evidence de la diffusion du carbone vers l'interieur.....37  
 de la piece.

II. Resultats et interpretations.....38

II.1 Interpretations des resultats de l'optimisation.....38

II.2 Cinetique.....38

II.3 Microstructure de la couche.....48

\* \* Diffusion du carbone vers l'interieur.....49

II.4 Dureté de la couche .....51

II.5 Resistance à l'oxydation à haute temperature.....52

Conclusion .....60

Bibliographie

La diffusion du carbone vers l'interieur des pieces en acier est un processus qui se produit lors du traitement thermique. Ce processus est influencé par plusieurs facteurs, notamment la température, le temps de traitement et la composition chimique de la piece. Les revêtements mixtes obtenus avec la calorisation offrent une grande résistance à l'oxydation à haute température, ce qui les rend adaptés pour des applications dans des environnements agressifs. Les essais de corrosion sèche ont permis de mettre en évidence la diffusion du carbone vers l'interieur de la piece, ce qui est un indicateur de la qualité du traitement thermique. Les résultats obtenus montrent que les revêtements mixtes offrent une grande résistance à l'oxydation à haute température, ce qui les rend adaptés pour des applications dans des environnements agressifs. Les essais de corrosion sèche ont permis de mettre en évidence la diffusion du carbone vers l'interieur de la piece, ce qui est un indicateur de la qualité du traitement thermique.

V. Revêtements mixtes obtenues avec la calorisation.....	24
VI. Domaines d'application des protecteurs contre la corrosion .....	24
<b>I- Partie expérimentale</b>	
I. Procédé utilisé.....	28
I.1 Préparation des constituants du mélange.....	28
I.2 Caisses de cémentation.....	28
I.3 Optimisation des proportions des constituants.....	29
I.4 Choix de la nuance et préparation des échantillons.....	32
I.5 Séchage des constituants.....	32
I.6 Homogénéisation.....	32
I.7 Disposition des pièces dans la caisse.....	33
I.8 Fermeture des caisses;;;	33
I.9 Régime de traitement.....	34
I.10 Four utilisé.....	34
I.11 Récupération et préparation des échantillons.....	37
I.12 Essais de corrosion sèche.....	37
I.13 Mise en évidence de la diffusion du carbone vers l'intérieur.....	37
de la pièce.	
II. Résultats et interprétations.....	38
II.1 Interprétations des résultats de l'optimisation.....	38
II.2 Cinétique.....	38
II.3 Microstructure de la couche.....	48
* * Diffusion du carbone vers l'intérieur.....	49
II.4 Dureté de la couche .....	51
II.5 Résistance à l'oxydation à haute température.....	52
Conclusion .....	60
Bibliographie	

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



Malgré le développement spectaculaire de matériaux nouveaux, l'acier est encore largement utilisé dans l'industrie. Malheureusement son domaine d'utilisation est très limité aux températures élevées qui sont de plus en plus nécessaires, en particulier dans les procédés modernes de conversion de l'énergie. De plus on sait que les atmosphères industrielles sont très souvent chargées de particules solides qui peuvent entraîner une abrasion notable des pièces métalliques, réduisant ainsi leur durée de vie. Dans le but de remédier à ces inconvénients, on a recour aux traitements thermo-chimiques.

Ces traitements consistent en une saturation superficielle de l'acier en tel ou tel élément par diffusion à partir d'un milieu extérieur porté à une température élevée.

Les différents procédés de traitement thermo-chimiques en fonction des éléments employés comme agent de saturation superficielle sont :

- 1 - cémentation ( saturation en carbone )
- 2 - nitruration ( saturation en azote )
- 3 - cyanuration et carbonitruration ( saturation simultanée en carbone et en azote ) .
- 4 - Métallisation par cémentation ( saturation de l'acier en élément métallique Cr , Al , Si ... ) .

La saturation en Cr s'appelle chromisation, en aluminium, aluminisation ou aluminisation, en Br, boruration en Si silicification, etc .... ) .

La cémentation, la nitruration, la cyanuration assurent une dureté ~~supérieure~~ <sup>élevée</sup> ~~faible~~ <sup>élevée</sup> ~~à~~ <sup>à</sup> la température élevée ~~et~~ <sup>et</sup> ~~en~~ <sup>en</sup> augmentant la résistance générale de la pièce, et en améliorant la limite de fatigue.

Les aciers réfractaires résistants à haute température sont souvent des aciers alliés au chrome, Nickel, Mais leur prix de revient élevé a poussé à les remplacer par des aciers aluminisés.

L'aluminium confère à tous les métaux une grande résistance à l'oxydation à haute température, le fer, le nickel, le molybdène l'acceptent bien, mais l'aluminium n'agit efficacement qu'avec une teneur de plus de 10% et l'alliage devient cassant. Ce fâcheux fait a donné naissance au procédé de métallisation dit CALORISATION, assurant une bonne résistance à l'oxydation à haute température, aux gaz de combustion.

Grace a ce procedé on peut reduire l'épaisseur des caisses de cementation, ce qui assure une bonne homogeneité thermique, une diminution du temps mort de traitement et par conséquent de temps et les coûts de l'opération. Elle se pratique aussi sur <sup>les</sup> pieces chauffées constamment à haute température se deteriorant rapidement par oxydation, tel que les tubes protecteurs de pyrometres, les barreaux de grille des fours, les pieces métalliques placées à l'interieur des fours etc ... , car leur remplacement est très couteux.

Le principe de la calorisation est simple, il consiste à introduire la piece à traiter dans une caisse contenant un mélange ciment constitué de l'Al ;  $Al_2 O_3$  et  $NH_4 Cl$  ) pulverulent, le tout est porté a haute température ( 900 - 1100° C ). L'Aluminium diffuse dans l'acier et forme une couche superficielle resistente à l'oxydation à haute température.

P A R T I E - T H E O R I Q U E

I. STADES ELEMENTAIRES DU TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE

( Cas de la calorisation en caisse )

On s'accorde à considérer que les traitements thermochimique comportent trois stades :

- Procéssus assurant le degagement de lélement diffusant ( Al )
- Adsorption de lélement diffusant
- Pénétration de l'élelement diffusant dans le métal de base.

I. - 1 - Proceessus assurant le dégagement de lélement diffusant

Lorsque la temérature depasse 335° C l'agent chimique  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  se décompse suivant la réaction :



Le chlorure d'hydrogène ainsi obtenue attaque l'aluminium :



Pour former le trichlorure d'aluminium qui se décompose à son tour :



à la surface de la piece aura lieu la réaction suivante :



\* Aspect thermodynamique

Une étude thermodynamique complète de l'aluminisation du fer dans un mélange de poudre contenant un générateur d'aluminium ( Al Ou Fe- Al ), un diluant inerte (  $\text{Al}_2 \text{O}_3$  ) et un diluant chloré (  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  ), a été présenté recemment par NGIRI et VANDUNBULK.

Il en ressort de ces travaux que les équilibres thermodynamiques sont probablement atteints au contact entre la phase gazeuse et générateur d'Aluminium, d'une part et entre la phase gazeuse et le substrat d'autre part.

Les pressions partielles des différents chlorures d'Aluminium en ces points ont pu être calculés. On constate alors que  $AlCl$  est l'espèce prédominante au contact du générateur d'Aluminium. Au contraire c'est  $AlCl_3$  qui prédomine au contact du substrat.

### I. - 2 - Adsorption

L'élément diffusant ( $Al$ ) libéré à l'état atomique est adsorbé par le substrat, ce dernier lui permet de former des liaisons chimiques avec le fer ; on parle alors d'adsorption chimique.

### I. - 3 - Notion élémentaires sur la théorie de la diffusion

La quasi totalité des processus métallurgiques sont régies par les lois de la diffusion. En ce qui concerne les traitements thermo-chimiques la diffusion joue un rôle capital. D'où l'intérêt d'exposer quelques notions à ce sujet.

#### a - 1ère équation de Fick

Par analogie avec la loi d'Ohm (électricité), ou de Fourier (transfert de chaleur), Fick admet que le flux de matière  $J$  traversant une section droite, suivant une direction  $X$  est proportionnel au gradient de concentration suivant cette direction :

On écrit donc :

$$J = - D \frac{dc}{dx}$$

$[C]$  : atomes/cm<sup>2</sup>

$[D]$  : cm<sup>2</sup>/s

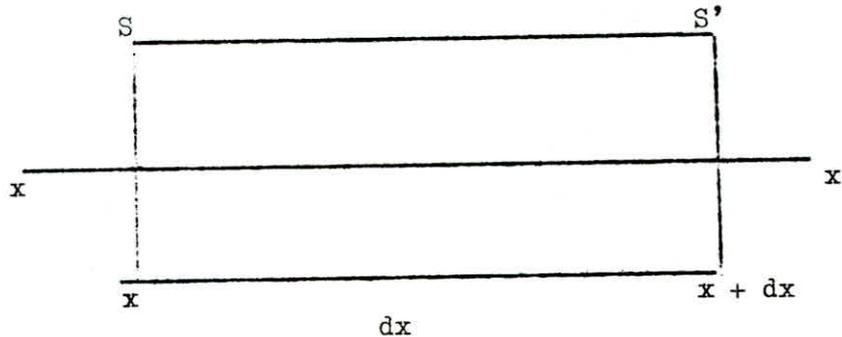
Le flux se produit en sens inverse du gradient.

- La 1ère équation de Fick n'est valable que lorsque le gradient de concentration est permanent. Ce qui n'est pas le cas de la diffusion dans les solides.

b - 2<sup>ème</sup> équation de Fick

Le fait que le gradient de concentration soit variable dans le temps a conduit Fick à établir une seconde équation qui tienne compte de cela.

Soit un cylindre d'axe parallèle à l'axe X et de surface de base S et S'



Le flux à travers S est  $J(x)$ , le flux à travers S' est  $J(x + dx)$ .

La quantité de matière accumulée par unité de temps est :

$$J(x) - J(x + dx) \, dt$$

Le nombre d'atome  $\left[ J(x) - J(x + dx) \right] = -\frac{\partial J}{\partial x} \, dx \, dt$

D'autre part, le nombre d'atomes par unité de volume est égale à  $dc \cdot dx$ , on a donc :

$$\frac{\partial J}{\partial x} \, dx \, dt = dc \, dx$$

En substituant la 1<sup>ère</sup> équation de Fick à la précédente on obtient :

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

Si le coefficient de diffusion D est indépendant de X on aura alors :

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

c - Solution de la seconde equation de Fick

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

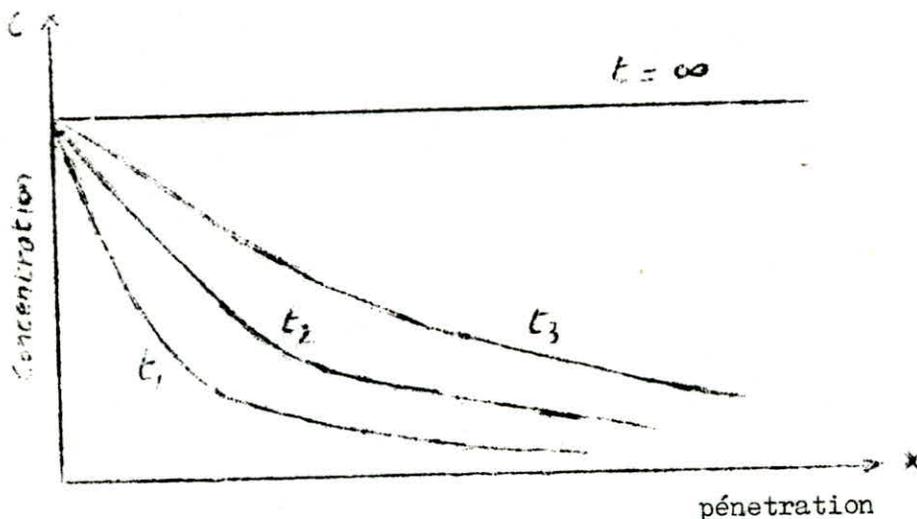
Dans le cas d'un échantillon dont la surface est maintenue en contact avec une atmosphère, où l'élément diffusant se trouve à pression partielle constante . on a alors la solution suivante :

$$C = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

$$\text{ou } \operatorname{erf} ( x ) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy ; ;$$

t = durée de recuit

C<sub>0</sub> = Concentration superficielle



courbes représentant les allures de la fonction :

$$C = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \text{ pour différents temps}$$

$$( t_1 < t_2 < t_3 )$$

#### d - Mode de diffusion

A haute température la diffusion intracrystalline prend de plus en plus de l'importance du fait de la croissance exponentielle du nombre de lacunes dans le réseau cristallin, ce qui ne signifie pas, pour autant que la diffusion à travers les joints de grains ne se produit plus.

#### c - Mécanisme élémentaire de diffusion

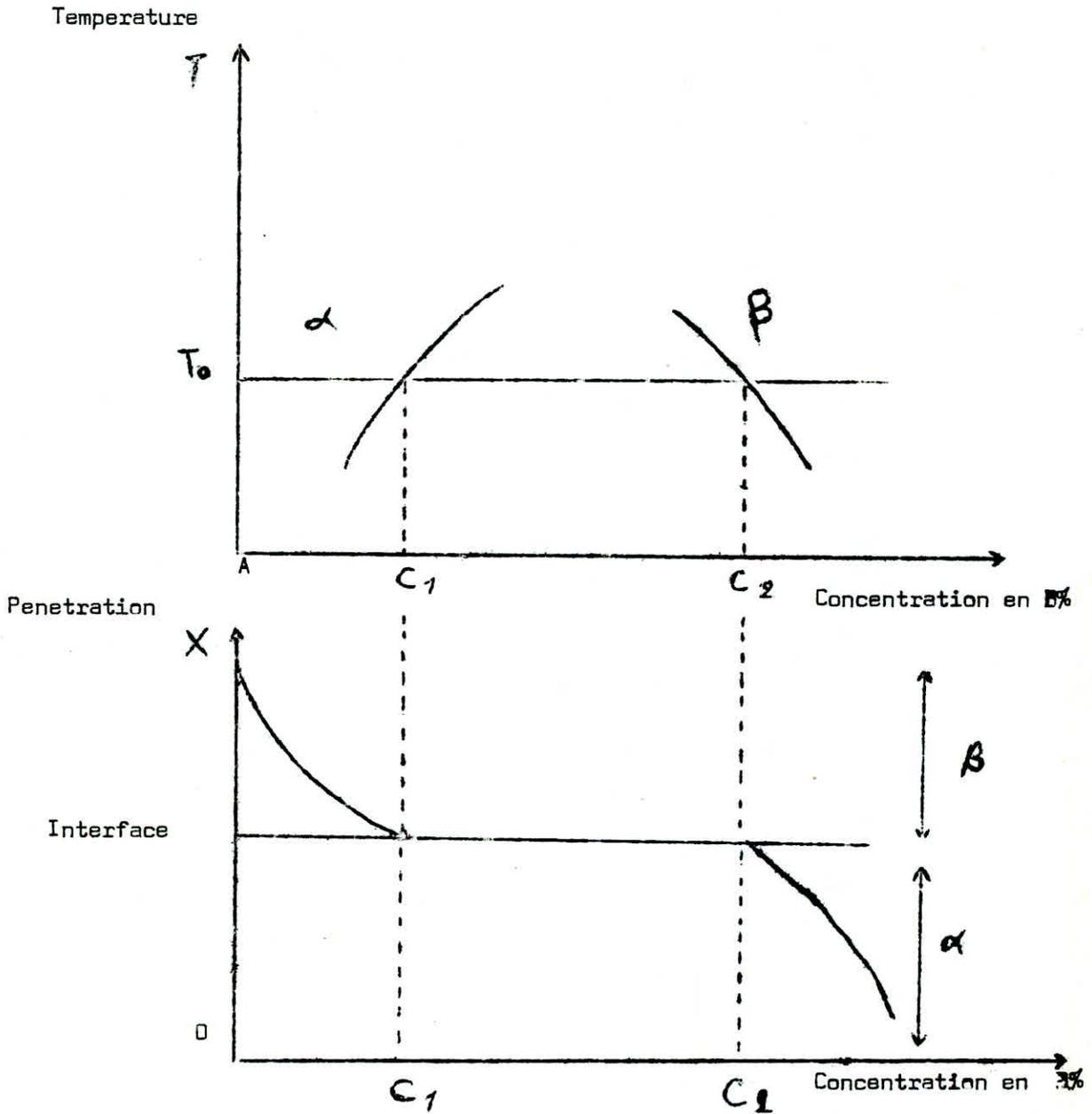
Le mécanisme élémentaire est dicté par le degré d'encombrement des atomes les uns par rapport aux autres. En particulier en hétérodiffusion une impureté B dans une matrice A peut occuper soit un site interstitiel, soit un site de substitution ; dans ce dernier cas les mouvements atomiques ne sont possibles que par l'intermédiaire des lacunes. Dans le cas de la carbonisation le mécanisme de diffusion est lacunaire en raison de l'égalité approximative des diamètres atomiques de l'aluminium et du fer, ( $\phi_{Al} = 2,86 \text{ \AA}$ ;  $\phi_{Fe} = 2,54 \text{ \AA}$ )

en plus de la présence d'une lacune dans son voisinage, l'atome diffusant doit posséder une énergie suffisante pour, quitter sa position d'équilibre et sauter dans la lacune voisine.

#### f - Diffusion en polyphase

L'allure des courbes concentration - pénétration caractérisant une diffusion polyphasée peut être prévue, dans une certaine mesure à partir du diagramme d'équilibre.

Considérons sur le diagramme d'équilibre AB (figure ci-dessous) les solutions solides  $\alpha$  et  $\beta$ , durant la diffusion à la température  $T_0$ , l'élément A va s'enrichir en élément B jusqu'à ce que la concentration en B atteigne la valeur  $C_1$ . En raison de la règle des phases, la diffusion ne pourra se poursuivre que dans un domaine monophasé. La concentration varie donc brusquement de  $C_1$  à  $C_2$ . Ce qui entraîne l'apparition de la phase  $\beta$ .



## II. - 1 - Procédés de calorisation

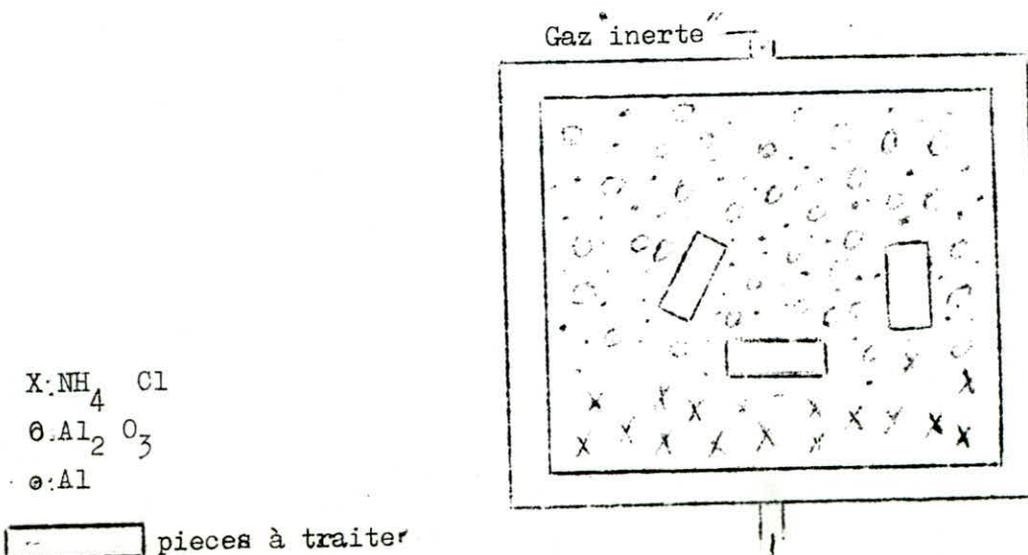
Bien que le procédé CVD ( chemical , vapor déposition) c'est a dire depot chimique à partir d'une phase gazeuse soit prédominant il n'est pas rare qu'on utilise des bains d'aluminium fondu. Les pieces sont immergées dans de l'Aluminium fondu saturé en fer ( jusqu'a 6 ou 8 % ) ajouté pour eviter la dissolution des pieces . L'opération s'effectue à 700° C ou 800° C pendant 45 minutes à 90 minutes.

Il arrive qu'on procède à la calorisation par métallisation ( pulvérisation d'une couche d'aluminium sur la surface à traiter ) suivie de recuit d'homogeneisation à 900° C ou 1000° C. Avant de soumettre au recuit la piece est couverte d'un enrobage composé de 48 % de graphite argenté de 30 % de sable de quartz, de 20 % d'argil et de 2 % de chlorure d'ammonium. L'enrobage est petri avec du verre liquide.

Il existe deux procédés permettant d'obtenir un dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse.

## II. - 1 - Procédé dit statique

Dans ce type de procédé la piece est mise dans une enceinte close, au contact d'un mélange ciment généralement constitué de poudre d'aluminium d'un agent chimique activant (  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  ) et d'un corps inerte ayant pour rôle d'empêcher le " frittage " de l'aluminium. à la température de traitement , l'agent chimique réagit avec l'élément donneur pour former insitu le composé gazeux à déposer.



## II. - 2 - Procédé dynamique

Le corps à déposer est préalablement formé à l'extérieure de l'enseinte où sont déposées les pièces à traiter, il est ensuite acheminé au moyen d'un système de conduites vers l'enseinte de traitement. L'environnement de la pièce à couvrir est continuellement renouvelé grâce à des trous d'évacuation.

## II. - 3 - Diagramme d'équilibre Fe - Al

D'après le diagramme d'équilibre on remarque que pendant le chauffage, l'aluminium ne subit aucune transformation allotropique. Au dessous de 450° C la solubilité du fer dans l'aluminium est presque négligeable. Dans les régions riches en fer, lorsque le refroidissement est infiniment lent il se produit des transformations désordre ordre.

### - Structure des phases présentes :

- $\alpha$  : Cubique centrée.
- $B_1$  : ( Fe Al ) cubique ordonnée
- $B_2$  : ( Fe Al ) cubique ordonnée
- $\gamma$  : Cubique à faces centrée
- $\epsilon$  : Cubique centrés complexe
- $\zeta$  : Rhomboédrique
- $\eta$  : Monoclinique
- $\theta$  : Monoclinique
- Al : cfc

( Voir figure 2.1 page suivante )

MASSE POUR CENT D'ALUMINIUM

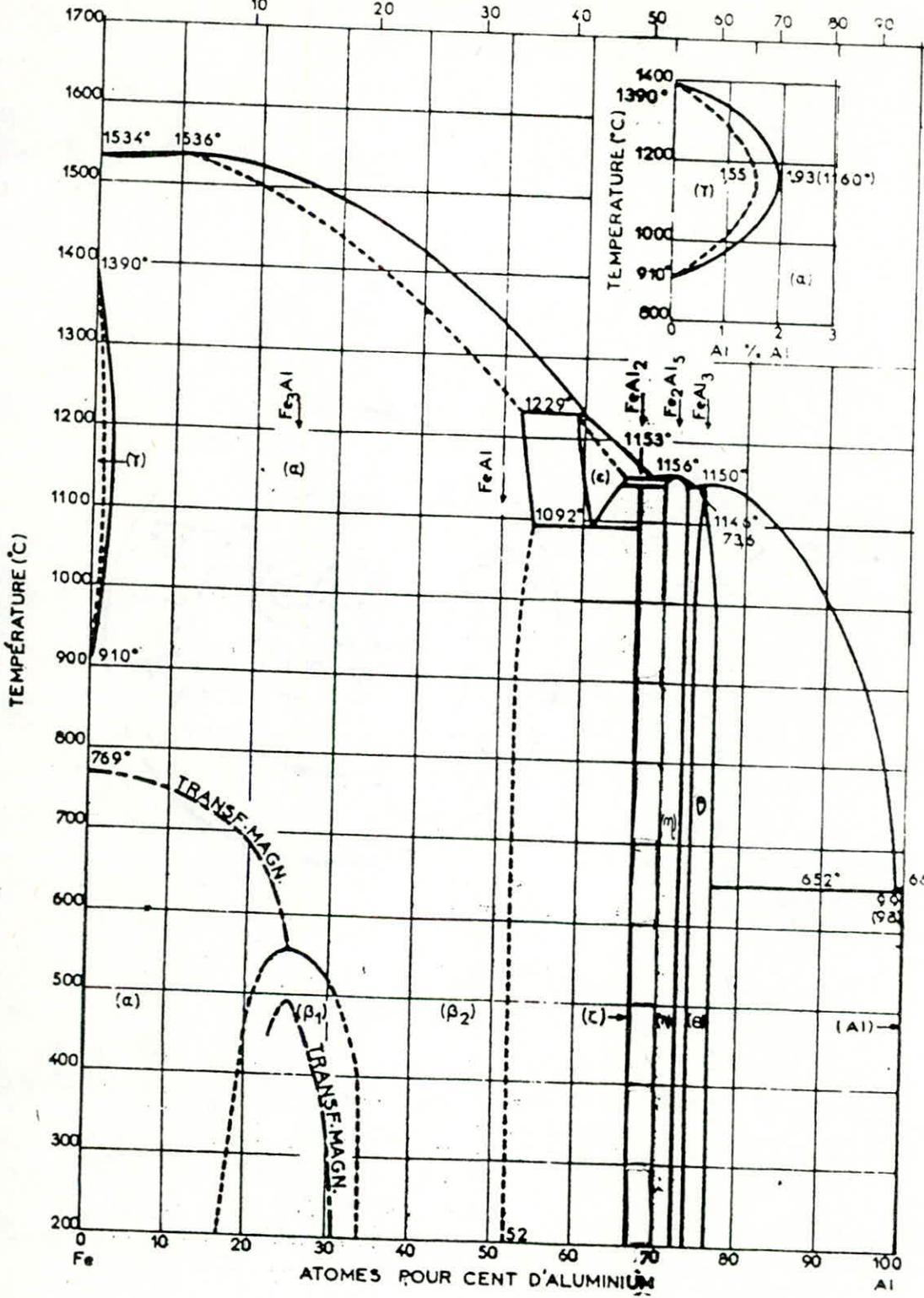


Diagramme d'équilibre Fe-Al

### III. CALORISATION EN CAISSE ( Procédé dit statique )

Les pièces sont déposées dans une caisse remplie d'un mélange pulverulent composé souvent d'Al,  $Al_2O_3$  et de  $NH_4Cl$  dans des proportions convenables.

Le tableau suivant donne les constituants et leur proportion pour la préparation du mélange.

8888

Al %	$Al_2O_3$ %	$NH_4Cl$ %	Fe AL %	Ca $Al_2$ %
49-49,5	49-49,5	1 - 2	0	0
0	0	0,5	99,5	0
0	20	0,5	79,5	0
0	39-39,5	0,5-1	60	0
0	80	0	0	20
0	70	2	-	30
15-20	79-84	1	0	0

la calorisation en caisse pose des problèmes d'ordres techniques auxquels on ne trouve des solutions, souvent qu'après de longues expériences.

### III. - 1 - Constituants du mélange

#### a - Poudre d'Aluminium

L'Aluminium est un métal qui trouve un usage très répandu, grâce à ces caractéristiques ; faible densité (2,7) conductivité électrique, propriété mécanique et sa très bonne résistance à la corrosion.

Le procédé d'élaboration de l'Aluminium le plus répandu est l'électrolyse ignée. Ses impuretés principales sont le silicium et le fer. L'électrolyse directe permet d'obtenir une pureté de 99,89 %. ~~Avec le développement~~ Avec le développement de la métallurgie des poudres, la fabrication des poudres métalliques a connu un essor considérable. Les différents procédés permettent de fabriquer des poudres de métaux et alliages à des prix acceptables.

#### \* procédé mécanique :

Seuls les métaux et alliages fragiles peuvent être réduits en poudre dans les broyeurs usuels à boulets. Les métaux ductils, tel que l'aluminium s'agglutinent en boules empêchant leur désagrégation. Le rendement très faible de ce procédé lorsqu'il s'agit de métaux ductils, conduit à ne l'utiliser que pour la récupération des déchets métalliques (feuilles, copeaux d'usinage etc ..)

#### \* pulvérisation d'un métal ou alliage liquide :

Tous les métaux ou alliage dont les températures de fusion n'excèdent pas 1000° C peuvent être réduits en poudre en dirigeant un jet de l'alliage liquide sur un disque tournant à grande vitesse et portant, à sa périphérie des couteaux métalliques qui pulvérisent le jet liquide.

Il existe d'autres procédés très variés tant mécaniques que physico-chimiques de fabrication des poudres métalliques qu'on peut pas citer (se référer aux ouvrages de la métallurgie des poudres.)

#### b - Poudre d'Alumine ( $Al_2O_3$ )

Le principal minéral d'alumine est la bauxite dont la teneur en alumine est comprise entre 48 et 58 %. Elle est extraite par voie hydrométallurgique.

Sa très haute température de fusion ( 2050° C ) et sa stabilité à haute température la recommande comme matériau réfractaire.

En calorisation, l'alumine n'entre pas en réaction chimique, car elle est inerte, cependant elle joue un rôle important; elle empêche l'aluminium de se solidifier en un bloc métallique, et peut dans une certaine mesure éviter la congglomération de celui-ci à la surface de la pièce.

#### c- Le chlorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>Cl)

C'est un sel jouant un rôle important dans le traitement. En effet bien qu'il soit utilisé en faible proportion, sans sa présence l'opération se réduirait à une situation analogue à une immersion dans un bain d'aluminium (absence de phase gazeuse). Il permet la production et le transport de l'aluminium à l'état gazeux combiné pour être cédé à l'état atomique à la surface du substrat (pièce à traiter).

### III 2- Optimisation de la composition du mélange

On donne en générale comme composition du mélange 25 à 50% d'aluminium 25 à 75 % d'alumine et 1 à 2 % de NH<sub>4</sub>Cl.

Les proportions des trois constituants sont optimales lorsque avec celle-ci, on obtient après traitement les objectifs visés; épaisseur de couche voulue et un état de surface acceptable. Il est à noter que la position optimale change en fonction de la granulométrie et de la pureté des constituants.

### III 3 - Homogénéisation du mélange ciment

Elle concerne surtout le mélange d'alumine et de l'aluminium, quand à l'agent chimique (NH<sub>4</sub>Cl) on le place de préférence au fond de la caisse. Cela permettra un meilleur brassage du mélange Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PAR le chlorure d'hydrogène qui se produit suite à la décomposition de NH<sub>4</sub>Cl; Cependant le fait de mélanger les trois constituants ensemble et d'homogénéiser le mélange obtenue, permet également d'obtenir des résultats positifs:

### III. - 4 - Influence de la granulometrie

La granulometrie des deux constituants du mélange (  $Al-Al_2O_3$  ) est un paramètre non négligeable dont l'impact sur la qualité des resultats est loin d'être minime. Pour en être plus précis, la granulometrie de l'alumine a une influence certaine sur l'état de surface ~~dans~~ pièces, ainsi que sur le frittage du ciment. Le problème est loin d'être aussi simple, donc nécessitant une étude expérimentale, grace a laquelle on peut réellement en estimer le sens de l'influence.

### III. - 5 - Séchage des constituants du mélange

La présence eventuel d'humidité au sein de chaque constituant, risque de provoquer des réactions parasites lors du déroulement du processus de calorisation. D'ou la nécessité d'un séchage préalable de chaque constituant.

### III. - 6 - Caisses de cementation

Lorsqu'elles sont en acier ordinaire, elles s'usent facilement au bout de 3 à 4 opérations, suite à l'oxydation à haute température. Donc elle doivent être en acier refractaire ou bien, ce sont des caisses en acier ordinaire qui ont justement subit une calorisation.

### III. - 7 - Etanchéité des caisses ;

Les caisses de cementation doivent être étanche dès que la température dépasse les  $600^{\circ}C$ . Ainsi à la température de diffusion, la phase gazeuse se trouve confinée à l'interieur. Dans le cas contraire les gaz de l'atmosphère exterieur ( Four ) en pénétrant dans la caisse peuvent provoquer des réactions indésirables entraînant ainsi le déroulement du processus de calorisation. On recommande généralement pour assurer l'étancheite requise, un mélange composé de 72 % de  $SiO_2$  ; 27 %  $Na_2O$  et de 1 % de  $CaO$   $SiO_2$ , qu'on pulvérise sur le mélange ciment contenant la piece à traiter.

### III. - 8 - Préparation de surface des pièces avant traitement

Il est nécessaire, comme dans tout traitement de surface, de préparer celle-ci avant d'effectuer le dépôt. Mais la préparation dans de très nombreux cas, ne nécessite pas le même degré de propreté que dans d'autres traitements de surface. ( galvanoplastie, peinture etc .. ) En effet très souvent le dépôt CVD s'effectue à des températures élevées, d'une part, d'autre part dans des atmosphères reductrices, ce qui a pour conséquence la destruction et le départ de la plus part des impuretés ( graisses, oxydes, etc .. ) généralement responsable de la mauvaise adhérence des revêtements.

Les techniques mises en oeuvre en préparation de surface sont :

- le décapage
- le dégraissage
- et le polissage

les deux premières sont utilisées pour nettoyer et mettre à vif l'épiderme d'un métal, la troisième a pour but d'améliorer l'aspect de la surface.

a - le décapage: son but est principalement d'éliminer les couches chimiques adhérentes des surfaces, c'est souvent l'opération préliminaire de préparation, mais dans certains cas, pour éviter de polluer les bains, un dégraissage précède cette opération.

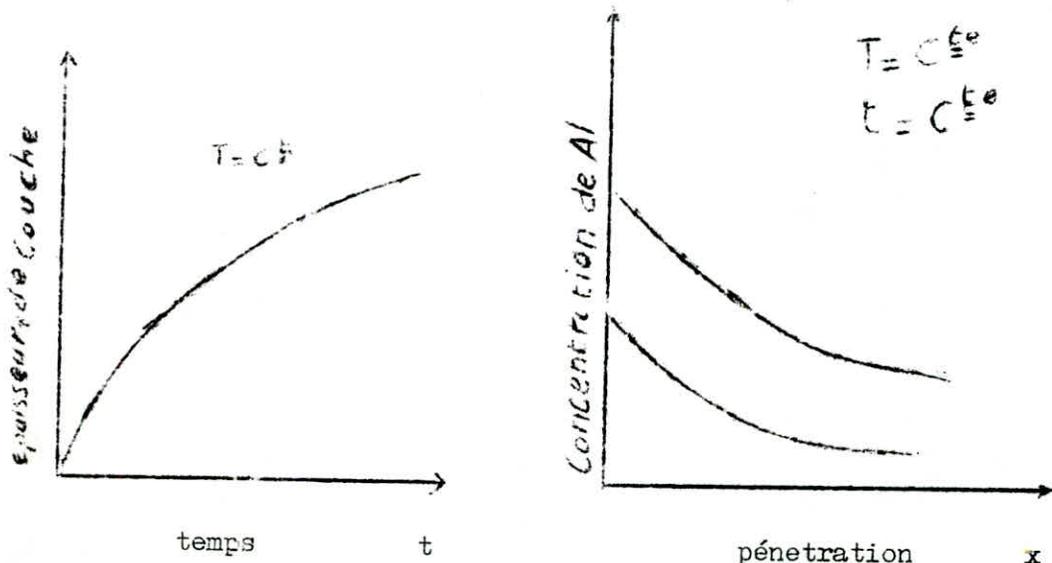
b - Le dégraissage : employé pour débarrasser les surfaces, des corps gras et de toute matière étrangère qui les souillent. Sa place dans la gamme de préparation est décidée selon les circonstances. Les méthodes de dégraissage peuvent être :

- Alcaline : exemple solution alcaline + mouillant ( à chaud )
- Electrolytique.
- Aux solvants ( solvants organiques )

c - Polissage : employé pour améliorer l'aspect générale des surfaces. Dans sa phase finale il est destiné à effacer les imperfections microgéométriques. L'amélioration de l'aspect est dans la plupart des cas l'objectif principal.

IV . CINETIQUE ET PROPRIETESIV. - 1 - CINETIQUE

Le temps de maintien est imposé par le stade le plus long, qui est généralement celui de la pénétration .  
L'épaisseur, de la couche en fonction de la durée de maintien suit une lois parabolique , par conséquent la vitesse de pénétration diminue progressivement avec le temps.



l'épaisseur de la couche ( pour un temps et une température constants) est d'autant plus grandes, celle ci depend de la teneur du mélange en element diffusant, et de l'activité du milieu assurant l'apport de cette élément à la surface .

*Augmentation de la température*  
L'augmentation de la température accélère la diffusion, c'est pourquoi l'épaisseur de la couche formée augmente avec la température pour un temps de maintien fixe.

Les phénomènes sont régis par les lois de la diffusion que nous avons vu dans le chapitre concernant la diffusion.

En effet la pénétration en fonction du temps de maintien et du coefficient de diffusion est donnée par l'équation :

$$X = cte \sqrt{Dt}$$

D'autre part le coefficient de diffusion suit la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \cdot \exp \left( - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \right)$$

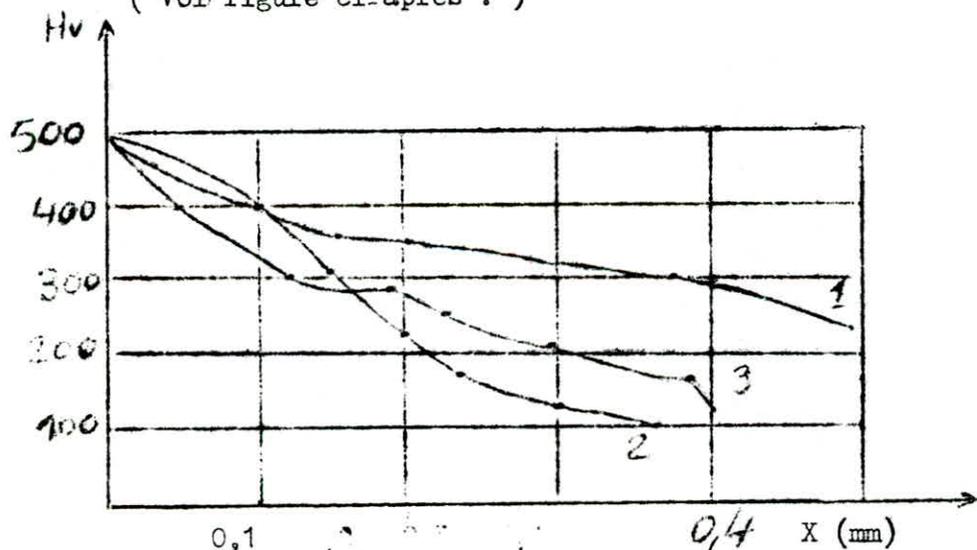
En combinant ces deux équations nous aurons :

$$\log_e \frac{X^2}{t} = \log \frac{D_0}{cte} - \frac{Q}{R} \frac{1}{T \ln 10}$$

#### IV. - 2 - Dureté de la couche calorisée

Bien que la dureté ne soit pas une propriété visée par ce traitement thermo-chimique ; néanmoins une augmentation de la dureté est à signaler. A la surface on a une microdureté Vickers atteignant jusqu'à 500 Hv . Cela correspond à une solution solide d'aluminium dans le fer avec une concentration en aluminium de plus de 30 %.

( Voir figure ci-après . )



Variation de Microdureté Vickers en fonction de la pénétration.

1 - 1000° C , 12 h

2 - 1000° C, 6 h

3 - 900° C, 6 h

#### IV - 3 - Résistance à l'oxydation à haute température

La résistance à l'oxydation d'un alliage, est associée à la formation d'une pellicule d'oxyde protectrice constituant une barrière entre le métal et l'atmosphère oxydante. Pour jouer pleinement <sup>ce</sup> rôle la pellicule d'oxyde doit être adhérente, non poreuse et présente une faible concentration en défauts.

D'une façon générale on cherche à former soit une couche de  $Cr_2 O_3$ , soit une couche d'alumine  $Al_2 O_3$ . En effet ces deux oxydes sont particulièrement protecteurs.

Les alliages réfractaires à base de Ni, de Cr, sont connus depuis longtemps comme très résistants aux atmosphères oxydantes à température élevée.

Les alliages à base de fer contenant du chrome et de l'aluminium forment une couche d' $Al_2 O_3$ . Ils offrent par rapport aux nuances à base de Ni et de Cr, un intérêt particulier. car l'alumine à la différence de l'oxyde de chrome ne se volatilise pas au dessus de  $1000^{\circ} C$ .

Le caractère protecteur de la couche dépend en plus de la concentration en Al, <sup>la T°</sup> de l'oxydation, de la pureté etc...

-Porosité de la couche d'oxyde.

Si le volume d'oxyde est inférieur à celui du métal dont il provient, la couche ne suffit pas à recouvrir le métal, elle est donc poreuse et laisse l'oxygène parvenir au contact du métal, ainsi l'oxydation se poursuit. Si au contraire le volume de la pellicule d'oxyde est plus grande que celui du métal attaqué, la couche sera compacte et l'oxydation ne pourra plus se produire par réaction directe de l'oxygène sur le métal.

La protection par le film d'oxyde, même compact n'est efficace que si la diffusion de l'oxygène est suffisamment faible.

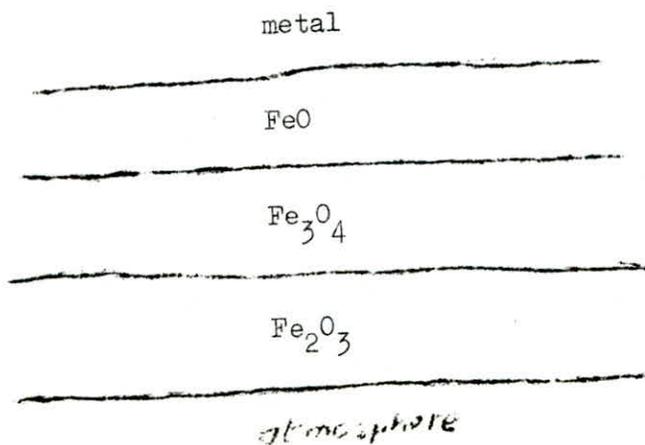
Le tableau suivant donne le coefficient de diffusion et l'énergie d'activation de <sup>quelques</sup> l'oxygène et du métal dans quelques oxydes.

( voir page suivante )

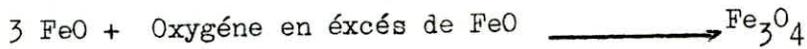
Oxyde	element diffusant	$D_0$ ( $\text{cm}^2 / \text{s}$ )	( K cal / atmg )
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	O	2	78
	Fe	$1,3 \cdot 10^6$	100
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Fe	$6,5 \cdot 10^6$	84
$\text{FeO}$	Fe	0,01	30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	O	$6,3 \cdot 10^{-8}$	57 ( t 1500°C )
	Al	$2,5 \cdot 10^4$	

- Mecanisme d'oxydation du fer :

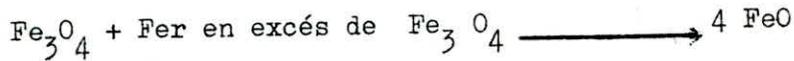
Dans le cas du fer la diffusion vers la périphérie est la plus importante ; ceci s'explique par le fait que le fer à l'état ionique est beaucoup moins volumineux que l'ion oxygène. La diffusion du fer et de l'oxygène à travers la pellicule d'oxyde s'explique par le fait que celle-ci possède une composition variable depuis la surface vers l'intérieur. On peut illustrer ceci par le schéma suivant



A la limite des phases on peut concevoir les réactions suivantes :



Reaction qui développe la phase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  au dépend de  $\text{FeO}$ .



qui tend à étendre la phase  $\text{FeO}$  au dépend de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Dans de tels cas l'oxydation se poursuit grâce à la possibilité de diffusion de l'oxygène et du métal, la vitesse d'oxydation est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche.

On peut écrire :

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{y}$$

le phénomène suit alors une loi parabolique :

$$y^2 = Kt.$$

Cette loi s'observe dans le cas du fer et des aciers .

Les métaux et alliages dont les films d'oxydes sont invariables ( en composition ) tel que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  constituant une barrière impénétrable pour l'oxygène , leur oxydation est extrêmement lente dès la formation de la 1<sup>ère</sup> pellicule d'oxyde. leur loi d'oxydation peut s'écrire :

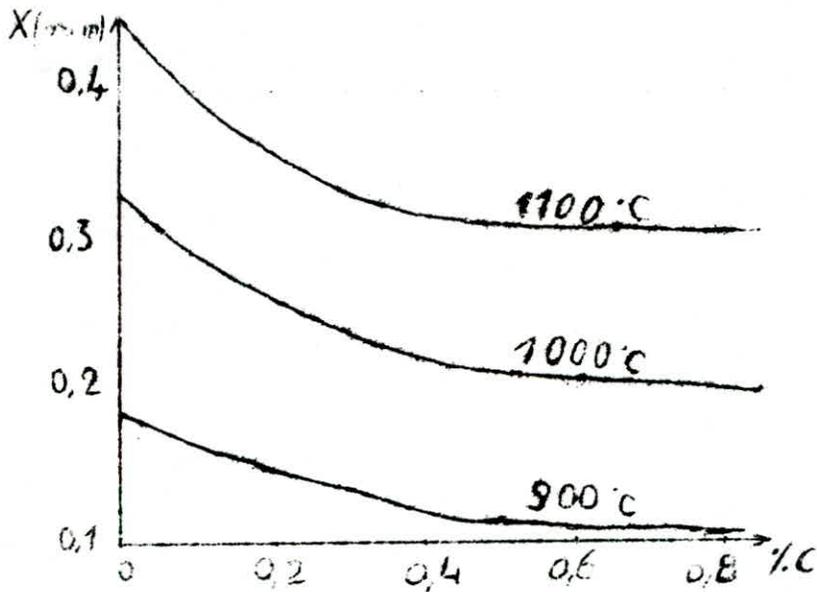
$$\frac{dY}{dt} = K \exp(-ay)$$

#### IV. - 4 ' Adhérence de la couche

Les dépôts chimiques en phase gazeuse ont <sup>généralement</sup> une bonne adhérence surtout si la surface du substrat a été préalablement préparée , et si on réussit à provoquer un début de diffusion. Si aucune couche de diffusion ne se forme, l'adhérence de la couche déposée se trouve sérieusement altérée.

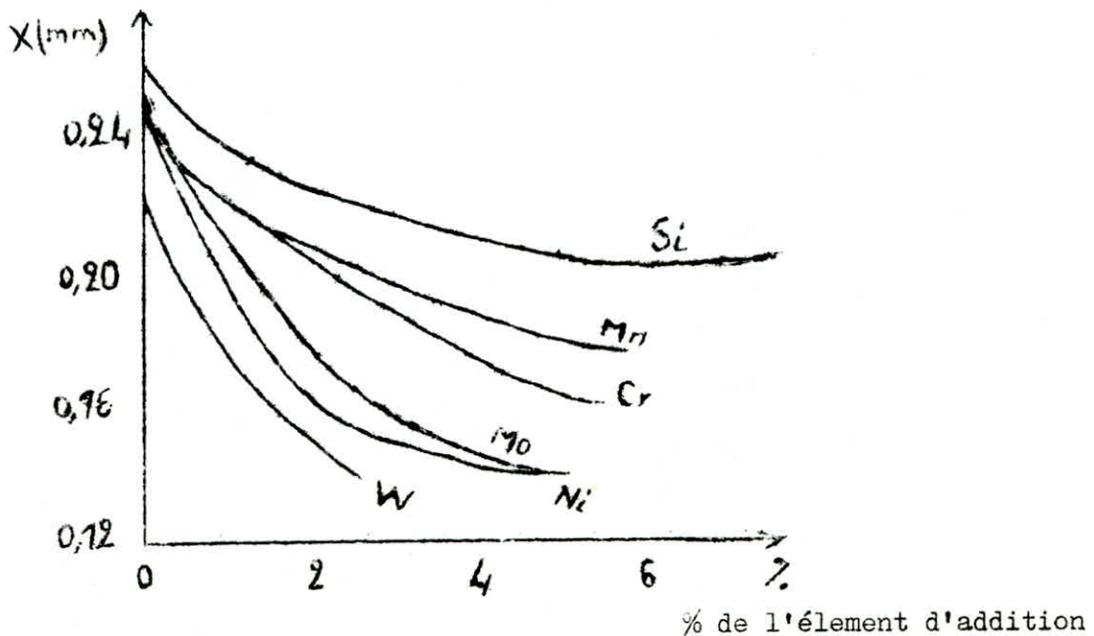
IV. - 5 - Influence du carbone et des elements d'addition surL'épaisseur de la couche

La diffusion de l'aluminium dans l'acier devient de plus en plus difficile si le titre en carbone augmente.



Influence du titre en carbone sur la pénétration

Les différents éléments d'alliage tels que Si, Mn, Cr, Mo, Ni, W gênent énormément la pénétration de l'élément diffusant (Al) et par conséquent la couche de diffusion sera réduite si leur concentration dans l'acier augmente.



Influence des éléments d'addition sur la pénétration

## V. REVETEMENT MIXTE OBTENUE AVEC LA CALORISATION

### 1° Chromaluminisation

Le processus opératoire de la chromaluminisation se décrit sommairement comme une double diffusion métallique à la manière d'une cémentation.

Dans une première <sup>phase</sup> ~~phase~~, on réalise un apport simultané de chrome et d'aluminium avec prédominance du chrome.

En deuxième phase, on complète par un apport plus limité d'aluminium pour <sup>gagner</sup> l'ensemble du dépôt et éviter la fragilité des zones superficielles exposées aux <sup>l'</sup>écaillasses.

Le ciment métallique est composé d'un mélange ultrafin de chrome et d'aluminium, particulièrement dosé et dans lequel se trouve vraisemblablement un élément favorisant la diffusion à chaud comme la calorisation.

Selon le type de pièce et l'importance des dépôts désirés la durée de traitement peut varier de quelques heures à une vingtaine d'heures, dans une marge de température s'étalant de 860 à 1100° C.

Comme résultat, des arbres de turbines, travaillant en atmosphère saline ont vu leur durée de vie passer de 2000 à 7000 heures après chromoluminisation.

### 2°- Aluminisation - Nitruration

Par aluminisation en caisse ( 825° C ) puis nitruration ( 930 au 950° C ) il est possible d'élaborer un revêtement mixte aluminisé-nitruré sur un acier allié au chrome molybdène.

Ce revêtement est formé d'une matrice des solutions solides fer aluminium ordonnées ( Fe<sub>3</sub> AL , Fe AL ) contenant des particules très dures ( Al N et Cr N ).

Ce traitement permet de réunir des caractéristiques très intéressantes de l'aluminisation et de la nitruration, à savoir une bonne résistance à l'oxydation à haute température et une bonne résistance à l'usure.

## VI. Domaines d'application des revêtements protecteurs contre la corrosion

Les revêtements obtenus par calorisation, chromatisation, siliciuration sont largement utilisés pour lutter contre la corrosion aussi bien à basse température qu'à haute température.

Ces traitements sont efficaces contre la corrosion sèche par l'air, ou les gaz de combustion, même fortement sulfurés, jusqu'à une température de 850 à 990° C dans le cas de pièces en acier ordinaire, et jusqu'à 1000° C à 1100° C dans le cas des aciers réfractaires.

L'industrie aéronotique, par sa position de pointe dans le domaine de la technologie des matériaux, a provoqué la mise au point de nombreux procédés de traitement de surface par diffusion métallique.

Le tableau suivant donne les principaux traitements d'Aluminisation utilisés en aéronotique.

Procedé	Substrat	methode	Pression partielle de la phase gazeuse	Cement	Activ-ateur	atmosphère de depot	T° de depot	T° de diffusion C°
Gn AL	Ni	caisse	Basse	Al <sup>C.</sup> Cn	Al	H <sub>2</sub>	1040°	1040°
Cn AL	Co	" "	"	" "	"	"	1080	1080
AL(Vap- eur )	Ni /Co	gaz	"	"	F	Ar	1150	1150
DED	"	caisse	haute	Al	F +Cl	Ar	900	Facul- tative
BED	"	"	"	Al	Br	Ar	1100	"
SED	Ni	"	"	Al	Br	Ar	750	"
PWA 37	Ni	"	"	Al Si	Cl	Ar/H <sub>2</sub>	750	1080
PWA 273	Ni	"	"	Al Si	Cl	H <sub>2</sub> /Ar	1000	1080
CODEP.A	Ni	"	"	Al Ti	F	H <sub>2</sub>	1060	1060
" " . B	Ni	"	variable	AlTi ic	F	H <sub>2</sub>	1060	1060
" " . B	Co	"	haute	AlTi ic	F	H <sub>2</sub>	1060	1060
" " . C	Ni	"	"	AlTi ic	F	H <sub>2</sub>	1060	1060

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

## I. PROCEDE UTILISE

Necessitant un materiel relativement simple, nous avons opté dès le départ pour la calorisation en caisse.

Le travail que nous avons effectué consiste à caloriser des échantillons d'acier ordinaire de nuance XC 10 . le traitement, est caractérisé par des expériences à haute température.

### I. - 1 - Préparation des constituants du mélange

Nous disposons d'alumine relativement grossiere, pure à 95° ( PHLOX ) contenant 5% de silice. Nous disposons aussi de copeaux d'usinage ~~des~~ en aluminium.

Le broyage de l'alumine était relativement facile, par contre celui des copeaux d'aluminium était très difficile, à cause de ductilité de l'aluminium, cela a nécessité un temps de broyage assez long ( plus de 10 heures ) avec un rendement faible

L'opération de broyage a été effectuée dans un broyeur à boulets.

Classes granulométrique retenues :

- Alumine : ( - 0,1 mm )
- Aluminium : ( -0,2 ; + 0,5 mm )

Le chlorure d'ammonium (  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  ) est disponible sous forme de grain cristallin de taille n'excédant pas 1 mm.

### I. - 2 - Les caisses de cementation

L'expérience préliminaire de calorisation fut essayer avec une caisse en acier ordinaire d'épaisseur égale à 4 mm. Après un séjour de 6 heures dans le four à 1000° C , la caisse était complètement oxydée. Ce qui nous a obligé à construire trois caisses pour gagner du temps en variant les différents paramètres, et elles sont en acier inoxydables. Le problème d'oxydation n'était pas encore totalement résolu, puisque après chaque essai à une température comprises entre 900 et 1050° C , Les caisses étaient couvertes d'une couche de calamine.

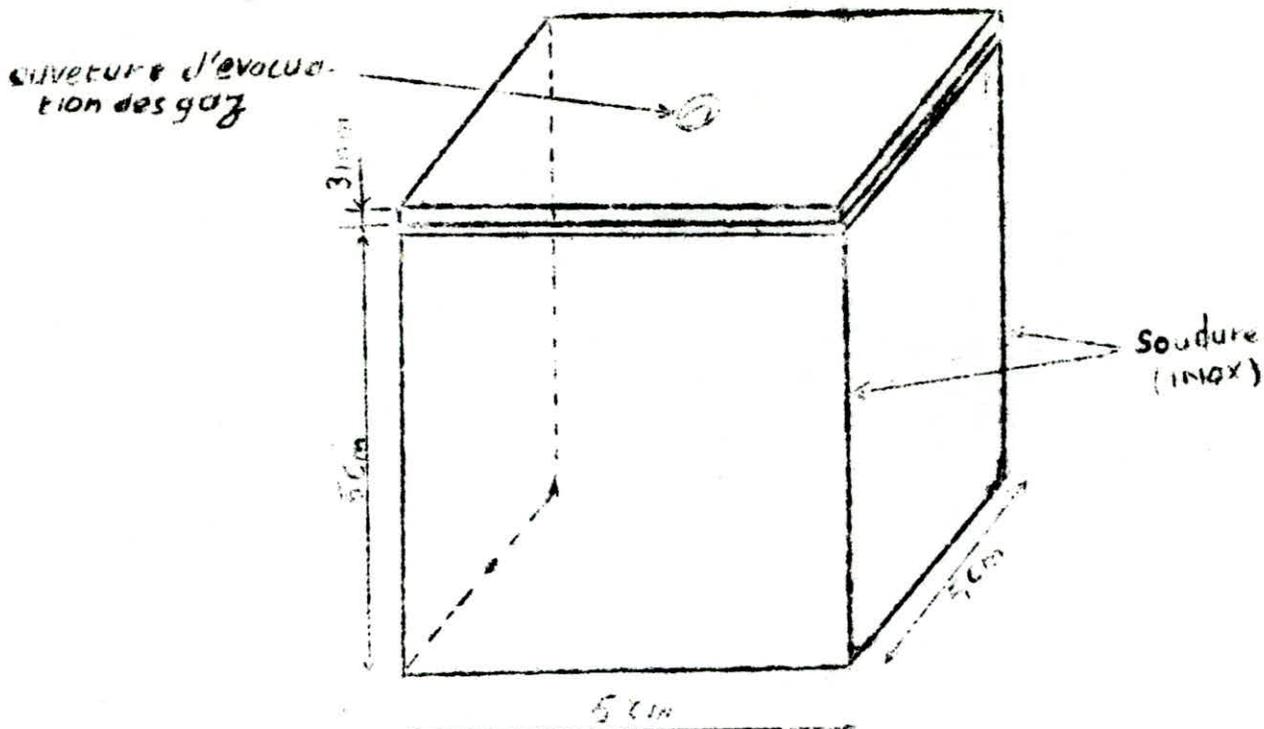


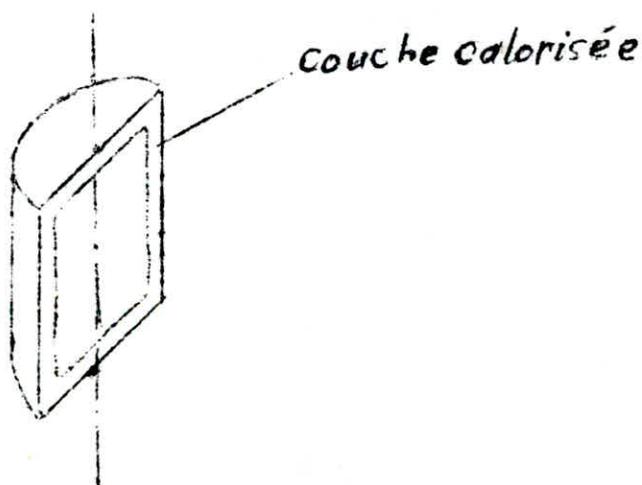
Schéma d'une caisse utilisée

### I. - 3 - Optimisation des proportions des constituants

#### a - Choix du pourcentage d'aluminium

Le pourcentage du chlorure d'ammonium a été fixé à 1 % tandis que celui de l'aluminium variant de 20 à 40 % ( en poids ).  
trois mélanges ont été ainsi préparé , contenant chacune 20 % ; 30 % et 40 % d'aluminium .

Après traitement à 1000° C pendant 4 heures les échantillons ont été coupés suivant l'axe longitudinal ( voir schéma )



L'examen microscopique après polissage et attaque au nital à 4 % montre des épaisseurs de couche irrégulières, cela nous a conduit à faire huit ~~mesures~~ mesures par échantillon.

Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau suivant

% Al	épaisseur des couches									6
	e ( m m )									
20	0,510	0,416	0,480	0,560	0,520	0,720	0,400	0,410	0,503	0,093
30	0,576	0,496	0,640	0,680	0,760	0,600	0,240	0,700	0,586	0,151
40	0,640	0,640	0,800	0,580	0,400	0,610	0,700	0,900	0,660	0,152

Bien que l'état de surface relativement mauvais de l'échantillon traité avec 40 % d'Aluminium, mais présentant la plus grande épaisseur de couche le choix a été porté sur celui-ci, c'est à dire le mélange contenant 40 % d'Aluminium pour s'assurer une grande épaisseur de couche.

#### b - choix du pourcentage de chlorure d'ammonium

Avec la même température et le même temps de maintien que précédemment, nous avons varié cette fois-ci le pourcentage de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( 0,5 % ; 1 % ; 1,5 % ) en fixant celui d'Aluminium à 40 % . Donc on a utilisé les trois mélanges suivants avec les proportions ci-après .

- 1<sup>er</sup> : 0,5  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 40 % Al - 59,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 2<sup>ème</sup> : 1 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 40 % Al - 59 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 3<sup>ème</sup> : 1,5 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  - 40 % Al - 48,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

La mesure des épaisseurs nous a donné les résultats suivants :

% $\text{NH}_4\text{Cl}$	épaisseur des couches en mm								e (mm) moyen	$\sigma$
0,5	0,496	0,600	0,560	0,840	0,600	0,504	0,512	0,470	0,572	0,110
1	0,400	1,010	0,920	0,800	0,800	0,560	0,680	0,770	0,742	0,182
1,5	0,320	0,400	0,400	0,240	0,336	0,240	0,400	0,314	0,331	0,062

Nous avons remarqué que la plus grande épaisseur de couche a été obtenue avec le mélange contenant 1% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Par contre le meilleur état de surface était celui obtenu avec le mélange à 0,5 % de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , ensuite vient celui à 1 % puis enfin à 1,5 %.

Le choix de la composition du mélange dépend de ce que nous voulons obtenir; si par exemple l'état de surface présente une importance primordiale, il faut choisir alors le mélange à 0,5 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; si par contre l'épaisseur de la couche est la plus importante on choisit le mélange à 1 % en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Pour la suite de notre expérience nous avons opté pour un mélange de composition :

- 40 % Aluminium
- 1 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$
- 59 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### I. - 4 - Choix de la nuance et préparation des échantillons

L'usage très répandu des aciers ordinaires, en raison de leur faible coût nous a conduit à choisir un acier ordinaire de nuance XC 10. Car le faible pourcentage en carbone et l'absence d'élément d'addition facilitent la diffusion de l'Aluminium ce qui nous donne des épaisseurs de couche plus grandes.

Les échantillons ont des formes cylindriques de diamètre égale à 10 mm. Ceux destinés à l'étude de la cinétique de calorisation avaient une hauteur de 10 mm, alors que ceux destinés aux essais d'oxydation à haute température ont une épaisseur de 20 mm.

Pour obtenir une interface substrat élément à diffuser aussi réguliers que possible les échantillons d'acier furent polis au tour avec du papier abrasif de plus en plus fin, ensuite lavés dans une solution diluée de soude afin d'éliminer toute trace d'impureté (graisses, calamine...) après rinçage et séchage (par essuyage) les échantillons sont mis en caisse prêts au traitement.

#### I. - 5 - Séchage des constituants du mélange.

Les constituants avant d'être mélangés sont placés dans une étuve réglée à une température de 110° C, après un temps de séchage d'une heure environ et la disparition probable de toute l'humidité ils sont mélangés et utilisés aussi tôt que possible.

#### I. - 6 - Homogénéisation

Elle concerne essentiellement l'alumine et l'aluminium. Si l'Al se trouvait concentré dans une région de la caisse, on obtiendrait alors des blocs "frittés" pouvant entraîner des difficultés de récupération des échantillons, et probabilité d'influencer le processus de calorisation en diminuant le pourcentage d'Aluminium pouvant diffuser à l'état atomique.

Le chlorure d'ammonium a été mélangé avec l'alumine et l'aluminium pour constituer enfin un seul mélange.

L'homogénéisation a été faite manuellement.

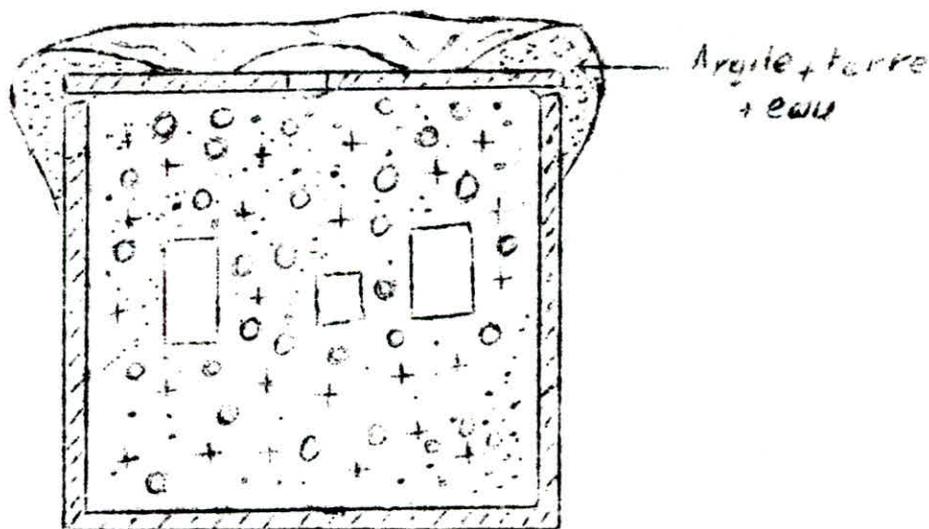
## I. Disposition des pieces dans la caisse

Les pieces sont disposées dans la caisse de telle maniere que chacune d'elles <sup>Soit</sup> entoureé d'aumoins un centimetre de cement de tout les cotés. Cela dans le but d'assurer pour chaque piece une phase gazeuse entourant celle ci en quantité suffisante et eviter par conséquent les irrregularités des couches.

### I. - 8 - Fermeture des caisses

N'ayant pas trouvé les differents constituants du mélange de fermeture cité au paragraphe III - 7  
 Nous avons fermé les caisses avec des couvercles en acier de même nature que celui des caisses ( INOX ), l'étanchéité est assurée par un mélange pateux ( argile + terre + eau )

( Voir schéma suivant )



□ échantillon

+  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Melange cement o Al.

o  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Schéma d'une coupe de la caisse avec fermeture avant traitement.

Le système de fermeture rudimentaire bien qu'il ne soit pas très efficace néanmoins il permet d'assurer une certaine étanchéité suffisante pour mener à bien le procédé.

### I. - 9 - Régime de traitement

la calorisation se faisant généralement entre une température de 900 à 1100° C, vu les conditions de manipulation ( four, temps ) nous avons choisi les températures suivantes : 900 , 950 , 1000 , 1050° C. Quand aux temps de traitement, ils étaient choisis à partir de la température, plus la température augmente plus on devait diminuer le temps de maintien, le tableau suivant donne les paramètres temps, température que nous avons variés.

t (h) T(°C)	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>
900?	4	6	8
950	3	5	7
1000	2	4	6
1050	1	2	4

Les trois caisses sont introduites dans le four alors que sa température n'excédait pas 60° C. Les caisses se rechauffent en même temps que le four. Cette manière de procéder est recommandée pour assurer une bonne homogénéité thermique et éviter les chocs thermiques risquant de fissurer la couche d'argil assurant l'étanchéité au niveau caisse - couvercle.

### I. - 10 - Four utilisé

C'est un four électrique de marque HERAEUS , type KS sa température <sup>120</sup> peut atteindre jusqu'à 1500° C, chauffé par des résistances en carbure de silicium ( baguettes de silite ), avec porte baculante, régulation

electronique à deux points , a asservissement electronique le transformateur de puissance comporte plusieurs sortie permettant de compenser le vieillissement des elements chauffants .

Dimmension interieur :

- Largeur 12 Cm
- Hauteur 10 Cm
- Profondeur 32 cm

transmission de la chaleur parfait par rayonnement  
puissance de raccordement : 5,4 KW.

La courbe de chauffage est donnée dans la pagé suivante (fig. 1)

Courbe de chauffage du Four  
 $T = f(t)$

$T(^{\circ}C)$

1000

500

0

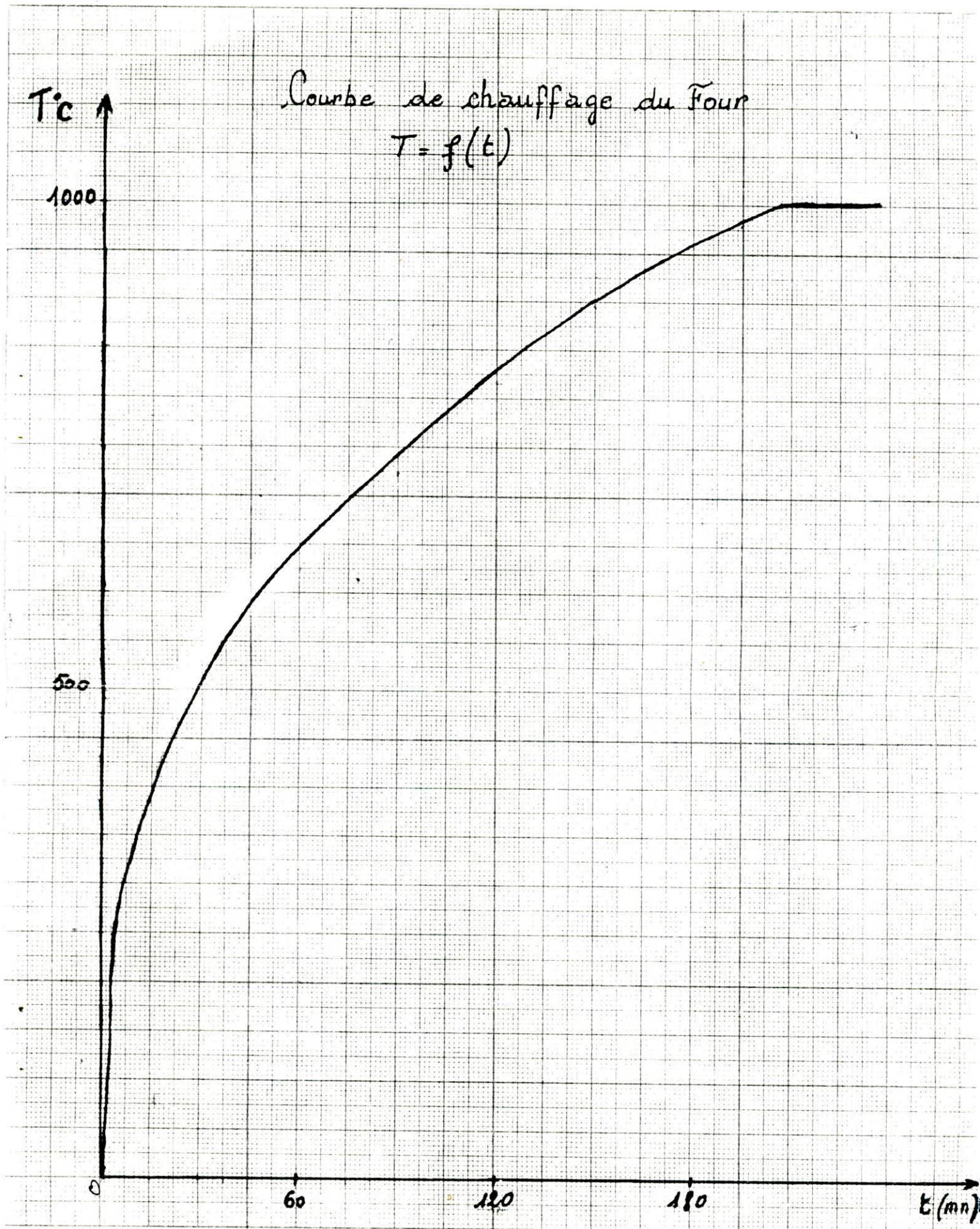
60

120

180

$t(\text{mn})$

fig: 1



### I. - 11 - Récupération et préparation des échantillons

Après l'écoulement du temps de maintien, requis les caisses sont retirées du four et laissées libres pour que les échantillons refroidissent lentement dans celle-ci.

Les ~~refroidis~~ <sup>refroidis</sup> ~~ils~~ sont récupérés et lavés à l'eau bouillante et débarrassés de la poudre déposée à leur surface. Ceux destinés à la mesure des épaisseurs de couche sont coupés suivant un plan diamétral, comme il a été déjà signalé précédemment.

### I. - 12 - Essais de corrosion sèche

La finalité de ce traitement ( calorisation ) est de conférer à des aciers ordinaires ou alliés une meilleure résistance à la calamine alors il est indispensable de faire des essais de corrosion, en particulier à haute température, grâce auxquels on peut trancher quant à la réussite du traitement. Avec un échantillon non traité, mis dans un creuset en céramique, deux échantillons traités ont été soumis à une oxydation à une température atteignant 900° C dans le four, chaque deux heures on effectue la pesée des trois échantillons sur une balance de précision de marque SATORIUS permettant de détecter une prise de poids de l'ordre du dixième du milligramme .

### I. - 13 - Mise en évidence de la diffusion du carbone vers l'intérieur de la pièce

Un petit échantillon de deux millimètres environ, de dimension, de même nuance que les autres échantillons ( XC 10 ) a été traité à une température de 1000° C pendant 4 heures.

Un échantillon de cette taille permet à l'examen microscopique de remarquer une forte concentration en carbone dans les régions du cœur. En effet le carbone de la couche superficielle diffuse vers l'intérieur, il est remplacé par de l'Aluminium diffusant.

## III. Resultat

II. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Dans ce chapitre nous presenterons les resultats des expériences tout en essayant d'en discuter et de les interpreter.

II. - 1 - Interpretation des resultats de l'optimisation

Les essais effectués pour choisir les proportions de chaque constituant du mélange sont donnés dans les tableaux du paragraphe I.3 .

## a / Influence du pourcentage d'Aluminium

Le premier tableau montre qu'a 1 % de  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  , l'épaisseur de la couche augmente avec le pourcentage d'aluminium. L'augmentation de la quantité d'aluminium dans le mélange implique une augmentation de la surface totale des grains. Ainsi la quantité d'aluminium susceptible d'être transféré en phase gazeuse se trouve accrue. Ce qui implique une concentration élevée à la surface du substrat et par conséquent un accroissement de l'épaisseur de la couche.

b / Influence du pourcentage de  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  .

Lorsque on augmente le pourcentage du chlorure d'ammonium ( en fixant celle de l'Al à 40 % ), la phase gazeuse augmente ce qui permet d'augmenter la quantité d'aluminium transféré en phase gazeuse, par conséquent la concentration d'aluminium a la surface du substrat s'élève, ce qui permet d'obtenir des couches de plus en plus épaisses.

Mais au delà d'une certaine concentration le nombre d'atome d'aluminium qui diffuse dans l'acier devient trop faible par rapport à celui qui se trouve en surface. Ceci entraîne une agglomération de l'aluminium à la surface gênant ainsi la diffusion de l'élément en question ,

Ce qui explique qu'a 1,5 % de  $\text{NH}_4 \text{Cl}$  on ait obtenu une épaisseur de couche inférieure avec 0,5 et 1 % .

II. - 2 - Cinétique

A l'aide d'un microscope optique muni d'un oculaire avec graduation, nous avons mesuré les épaisseurs de couche des différents échantillons traités. Ce qui nous a permis de dresser les tableaux suivants:

$T^{\circ} : 900^{\circ} \text{ C}$

t (heures )	4	6	7
X ( mm )	0,25	0,40	0,45

$T^{\circ} : 950^{\circ} \text{ C.}$

t ( h )	3	5	7
X ( mm )	0,35	0,48	0,65

$T^{\circ} : 1000^{\circ} \text{ C.}$

t ( h )	2	4	6
X ( mm )	0,38	0,60	0,90

$T^{\circ} : 1050^{\circ} \text{ C}$

t ( h )	1	3	5
X ( mm )	0,48	0,77	1,09

cinétique de la carbonisation  
Graphique  $X = f(t)$

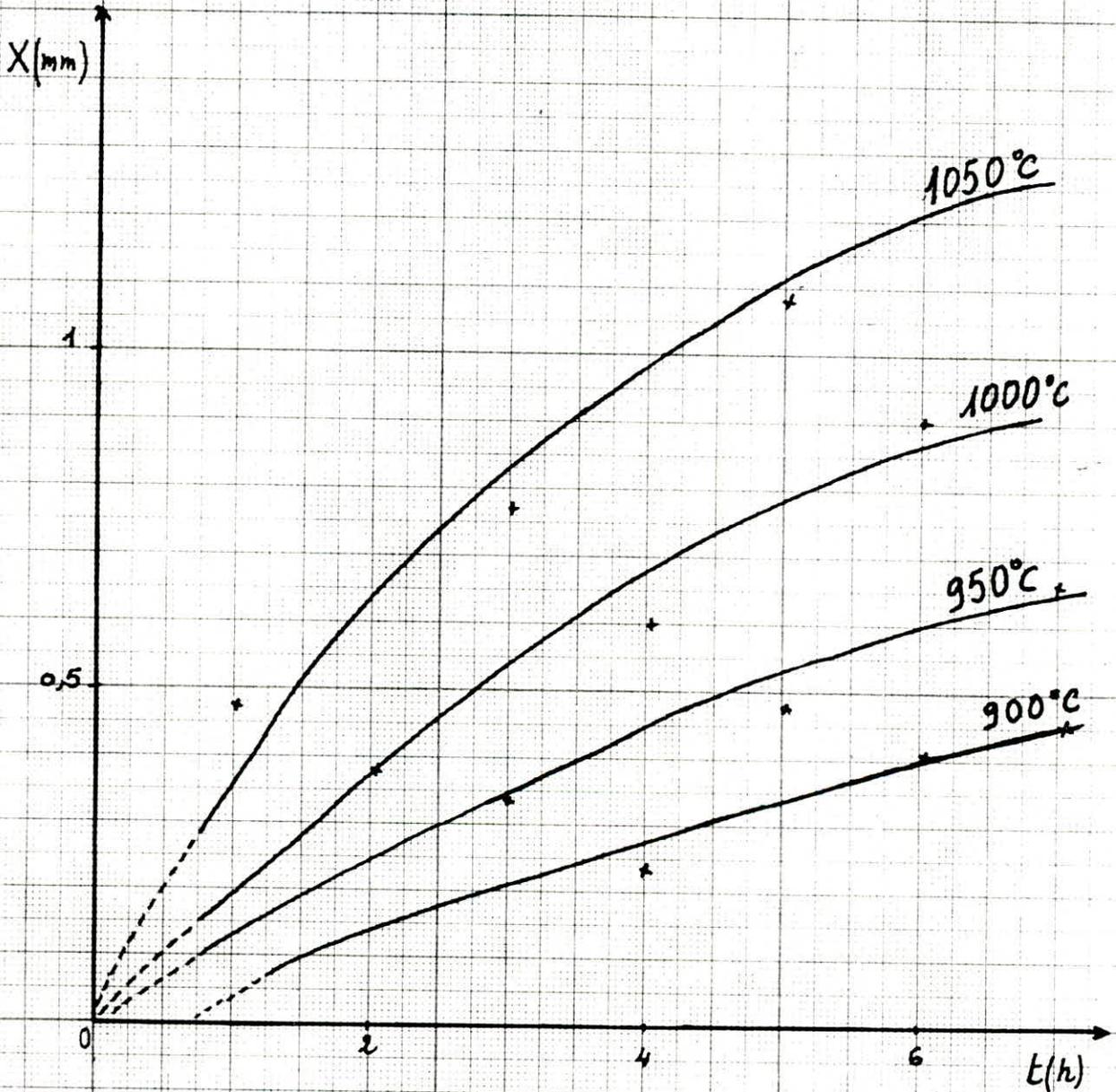


fig 2

Ces résultats nous ont permis de tracer les courbes  $X = f(t)$   
 où  $X$  est l'épaisseur de la couche et  $t$  le temps de maintien ( voir  
 figure 2 ).

Ces courbes montrent que l'épaisseur de la couche augmente avec une plus  
 grande vitesse au début de la diffusion, ensuite au fur et à mesure que  
 la couche augmente la vitesse de pénétration diminue. Ceci est valable aux  
 températures de 950 et 1000 et 1050°C. tandis qu'à 900°C, la vitesse  
 d'accroissement de l'épaisseur de la couche est pratiquement constante.  
 Ces courbes semi-empiriques sont en accord avec la théorie, puisque cette  
 dernière prévoit des courbes d'allures parabolique lorsque la température  
 est constante et ayant pour équation :  $X = Cte \sqrt{Dt}$   
 Ces courbes sont d'un intérêt pratique. En effet elle nous permettent de  
 choisir le régime de traitement pour avoir des résultats selon les  
 objectifs visés.

\* Influence de la température sur l'épaisseur de la couche

L'exploitation des courbes précédente a permis de déterminer  
 pour des temps de maintien fixe les épaisseurs de couche correspondant à  
 chaque température, et grâce à ces résultats nous avons tracé les courbes  
 $X = F(T)$  (voir figure 3) à partir des tableaux suivants :

$t = 2$  heures

$X$ ( mm )	0,13	0,25	0,38	0,65
$T$ ( °C )	900	950	1000	1050

$t = 4$  heures

$X$ ( mm )	0,27	0,44	0,68	0,98
$T$ ( °C )	900	950	1000	1050

$t = 6$  heures

$X$ ( mm )	0,40	0,58	0,87	1,19
$T$ ( °C )	900	950	1000	1050

$$X = f(T)$$

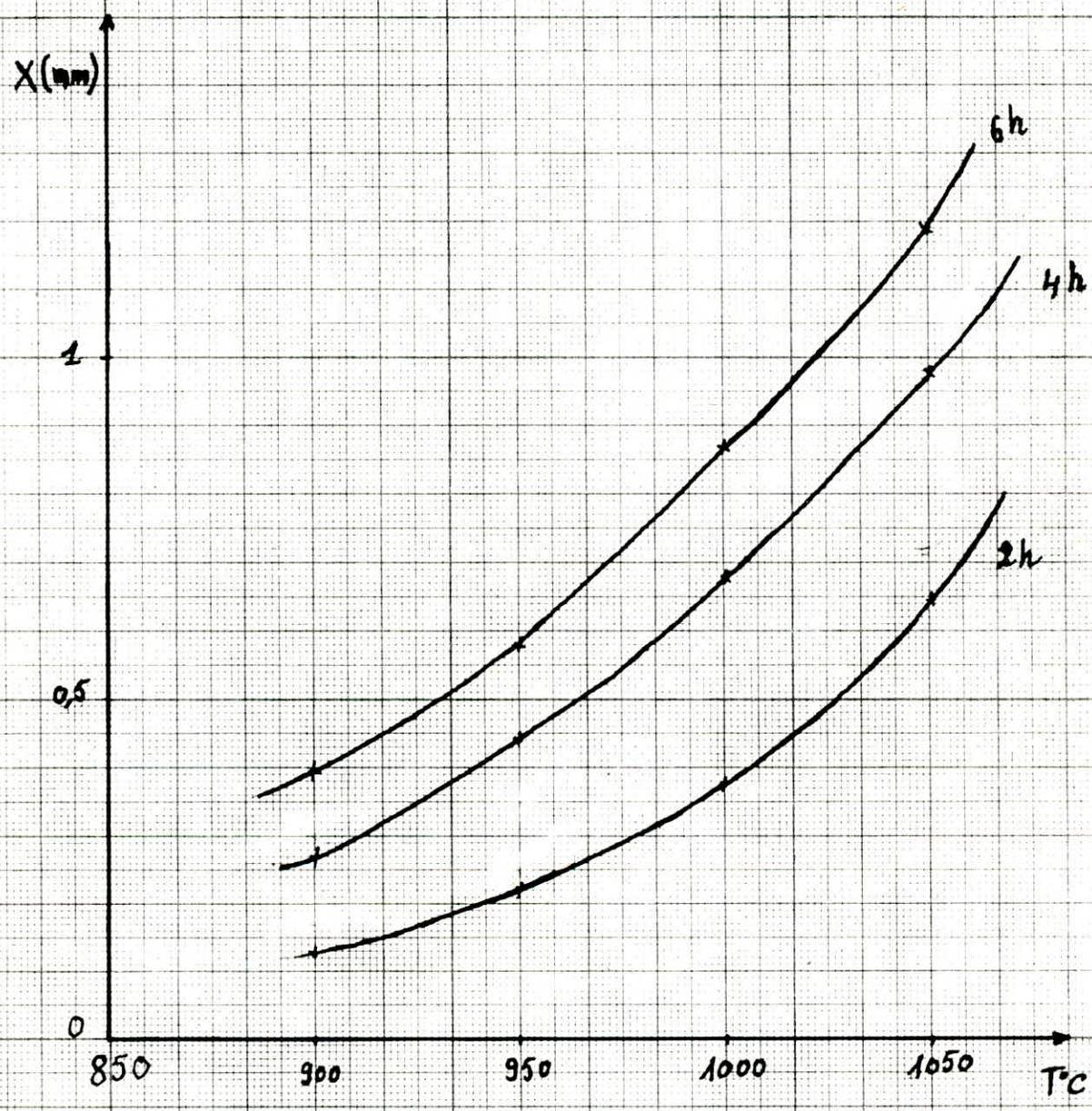


fig 3

De ces courbes il en ressort que la température ~~accroît~~ l'épaisseur de la couche. Nous remarquons aussi que le taux d'accroissement de la couche qui n'est rien d'autre que la pente de la tangente à la courbe, augmente avec la température. on peut expliquer cela par le fait suivant : nous avons vu dans la partie théorique que lors du ~~traitement de~~ <sup>traitement de</sup> calorisation la diffusion est lacunaire, d'autre part on sait que la température augmente la concentration lacunaire, donc la diffusion est plus facile et la pénétration sera plus rapide.

\* Détermination de l'énergie d'activation du processus d'aluminisation

la résolution de la seconde équation de Fick en prenant comme conditions aux limites , les conditions expérimentales, donne la solution suivante :

$$C = C_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

ou  $C$  = la concentration en aluminium à la pénétration  $x$ .

$C_0$  = la concentration en aluminium à la surface du substrat.

$t$  = la durée de maintien.

En supposant qu'à l'interface acier couche , la concentration en aluminium est nulle , l'épaisseur de la couche  $x$  est mesurée entre cette concentration  $C = 0$  et la concentration superficielle  $C = C_0$  et l'équation précédente devient :

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

D'après la table de la fonction erreur ,  $\operatorname{erf}(y) = 1$  pour  $y = 3$  environ  
Donc on aura :

$$\frac{X}{2\sqrt{Dt}} = 3 \implies X = 6\sqrt{Dt} \quad (1)$$

D'autre part la relation d'Arrhenius donne :

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

En combinant l'équation ( 1 ) et ( 2 ) nous aurons :

$$\frac{X^2}{t} = 36 D_0 \exp \left( - \frac{Q}{RT} \right) \quad \text{où } R = 1,987 \text{ cal / mol} \cdot \text{°K}$$

ou bien

$$\log \frac{X^2}{t} = \log 36 D_0 - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{loge}$$

C'est une équation de la forme :

$$\log \frac{X^2}{t} = A + B \cdot \frac{1}{T}$$

Apartir des courbes  $X = f(t)$  on dresse les tableaux donnant la valeur de  $\log \frac{X^2}{t}$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  pour les temps de maintien  $t = 2 \text{ h}, 4\text{h}, 6\text{h}$ .

T +

$$t = 2 \text{ h} = 7200 \text{ s}$$

X (cm)	0,014	0,025	0,038	0,065
$\log \frac{X^2}{t}$	-7,56	-7,06	-6,69	-6,23
$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4}$ (°K <sup>-1</sup> )	8,52	8,17	7,85	7,56

$$t = 4 \text{ h} = 14400 \text{ s}$$

X (cm)	0,027	0,044	0,068	0,098
$\log \frac{X^2}{t}$	-7,29	-6,87	-6,49	-6,17
$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	8,52	8,17	7,85	7,56

$$t = 6 \text{ h} = 21600 \text{ s}$$

X(Cm)	0,040	0,058	0,087	0,119
$\log \frac{X^2}{t}$	-7,13	-6,81	-6,45	-6,18
$\frac{1}{T} \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$	8,52	8,17	7,85	7,56

On trace la droite  $\log \frac{X^2}{t} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , la pente de cette droite

$$B = \text{tg} \alpha = -\frac{Q}{2,3R} = -1,17 \cdot 10^4 \quad (\text{voir fig 4})$$

D'où on tire l'énergie d'activation  $Q = 53,34 \text{ K cal / mole}$

L'ordonnée à l'origine de la droite  $\log \frac{X^2}{t} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  est égale à

$$A = \log 36 D_0 = 2,64$$

$$D_0 = 12,16 \text{ Cm}^2 / \text{s}$$

$$\log \frac{x^2}{t} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

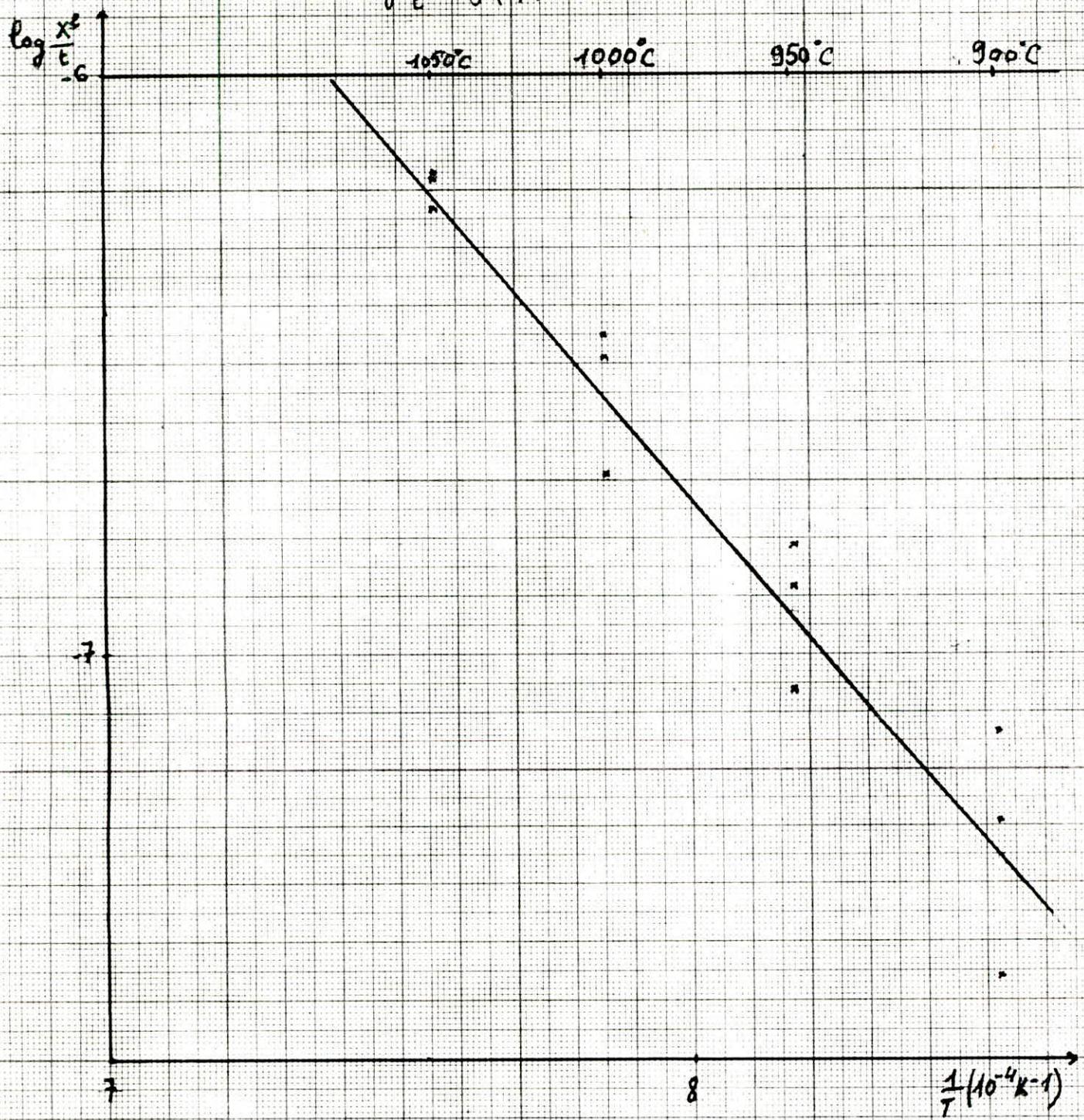


fig 4

Une comparaison entre ces resultats (  $Q$ ,  $D_0$ ,  $D$  ) de calorisation et ceux de la diffusion de l'aluminium dans le fer montre leur rapprochement, donc la calorisation est bien regie par une diffusion de l'Aluminium dans le fer.

Calorisation

$$Q = 53,34 \text{ K cal / mole}$$

$$D_0 = 12,16 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$\text{à } T = 1000^\circ \text{ C} \quad D = 7,84 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

diffusion de Al dans Fe

$$Q = 55,44 \text{ K cal / mole}$$

$$D_0 = 40,46 \text{ cm}^2 / \text{s}$$

$$D_{1000^\circ \text{C}} = 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{s}$$

## II. - 3 - Microstructure de la couche

La couche qui se forme après traitement de 4 heures à 1000° C est visible sur la microphotographie ci dessous (fig 5)

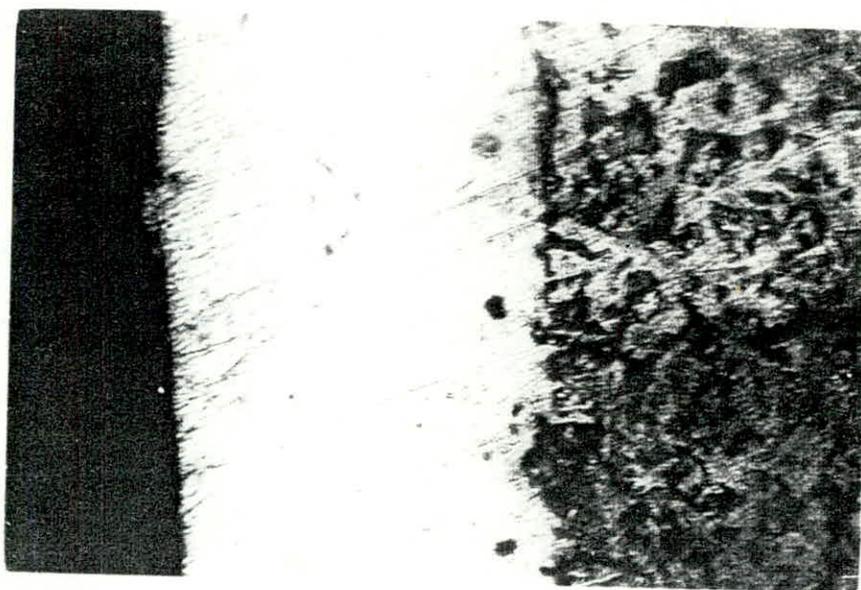


fig 5 - Couche calorisée ( zone blanche )

X 100

sur cette photo on voit une zone blanche c'est essentiellement une solution solide d'aluminium dans le fer.

Les données de la microdureté ( voire paragraphe suivant) confirme ce qui à été dit précédement.

L'analyse aux rayons X , d'une poudre prelevé à la surface de la couche, dans une chambre Debbay-Scherrer, aurait decelé la presence d'autres phases à la surface de la couche.

\* Diffusion du carbone vers l'intérieur

les micrographies ci dessous illustrent parfaitement ce phénomène

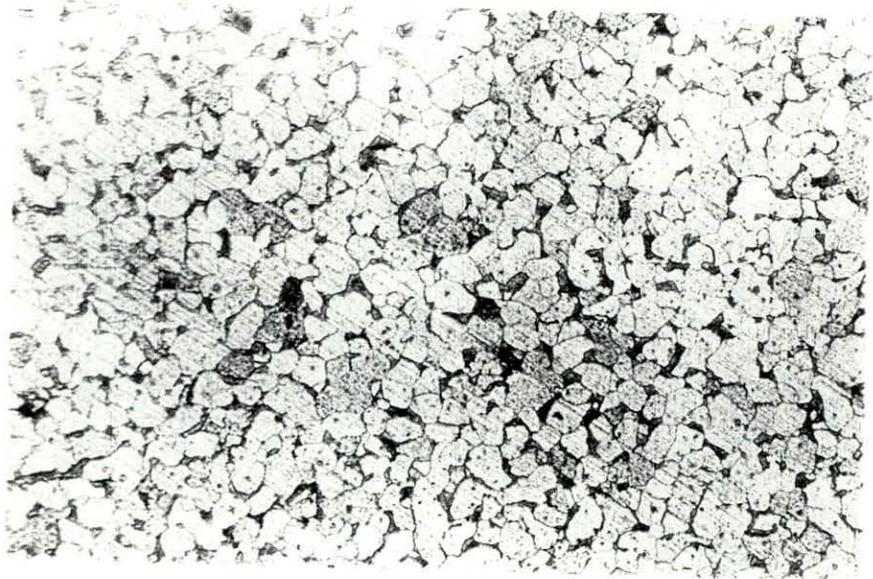


fig 6 échantillon non traité X 200

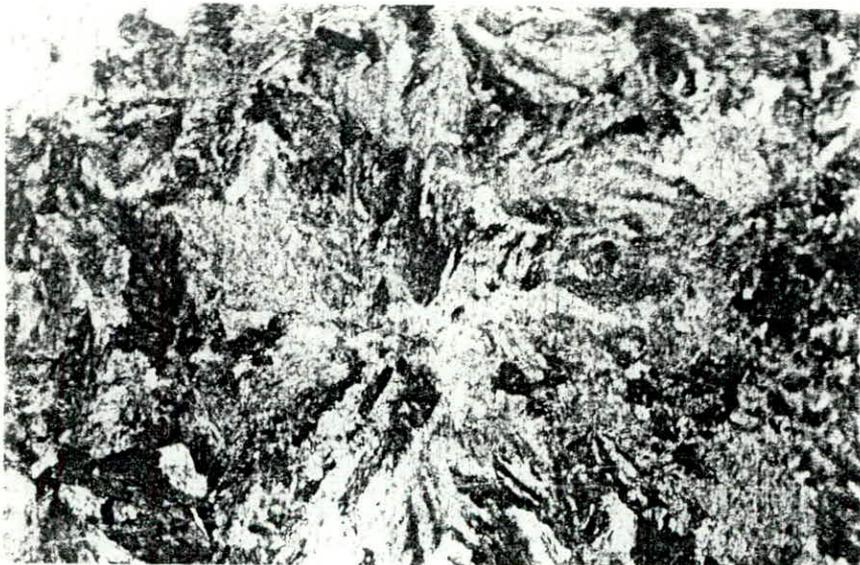


fig 7 échantillon traité X 200

La première figure ( fig 6 ) montre une abondance de ferrite, alors que la perlite est quasi-inexistante, sur la seconde ( fig 7 ) on remarque une abondance de plage noire ( perlite ), sachant qu'il s'agit de deux photos prises sur deux échantillons de même nuance ( XC10) l'un calorisé, l'autre non et ayant le même grossissement .

En comparant la figure 7 avec la figure 8 qui représentent la micrographie d'un même échantillon, prisent à des endroits différents ( l'une au centre, l'autre à l'interface acier-couche ) . On peut dire que le taux de carbone est plus élevé à l'interface qu'au centre.

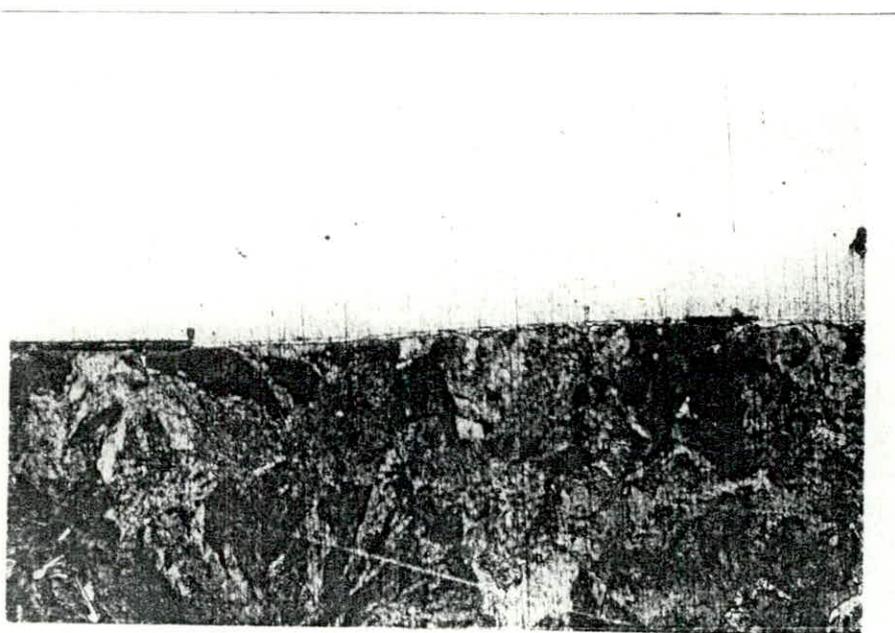


fig 8. Échantillon traité à 1000° C, 4 h  
prise de l'interface acier couche ( X 200 )

II. - 4 - Durete de la couche

Des essais de microdureté sont effectués sur un échantillon traité à 1000°C pendant 4 heures, avec une charge de 200 g ont donnés les résultats suivants.

d = distance entre l'empreinte et la surface de la couche.

d (μ)	70	169	256	379	494	604	774
Hv	593	509	299	317	254	148	127

La microphotographie montre les empreinte correspondantes aux différents essais de microdureté.

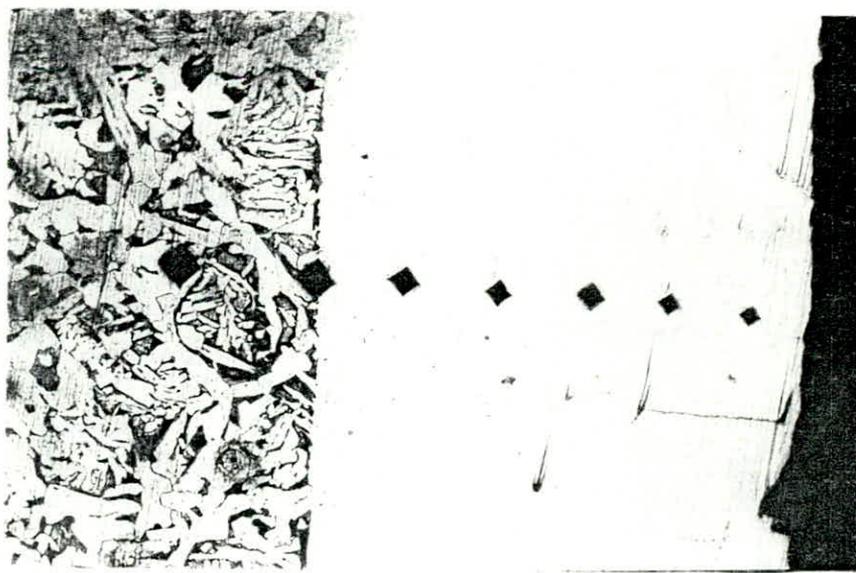


fig 9) échantillon traité à 1000° C 4 h  
( X 100 )

107

# Courbe de microdureté

$$H_v = f(x)$$

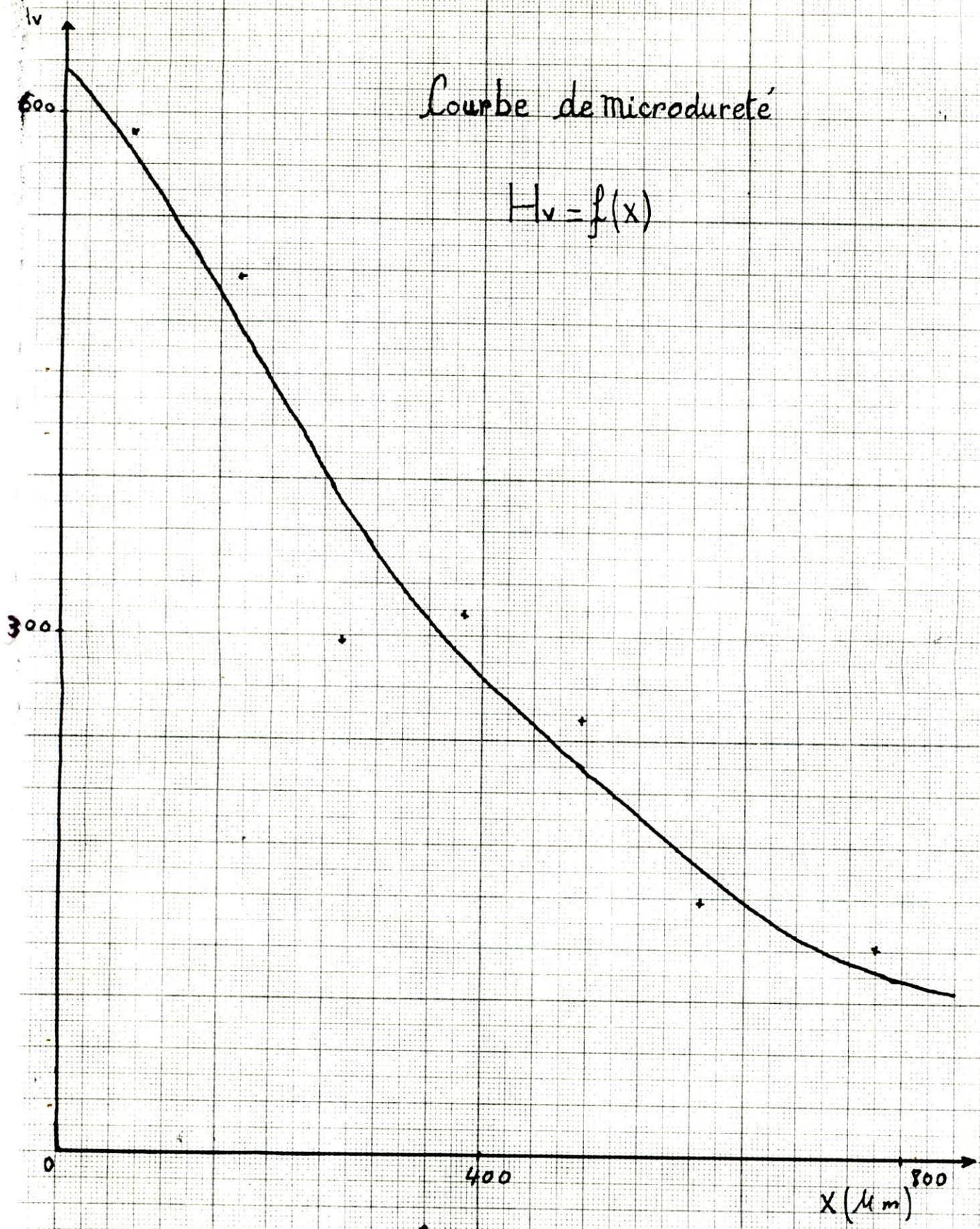


fig 10

- L'augmentation de la microdureté en allant de l'interface acier couche vers l'extérieur s'explique par l'augmentation du pourcentage d'Aluminium dans le fer.

Ces résultats sont en accord avec ceux donnés dans la partie théorique.

## II. - 5 - Resistance à l'oxydation à haute température

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats de l'oxydation à 900° C effectué sur trois échantillons, dont deux ont été calorisés à 950° C pendant trois heures et l'autre cinq heures, le troisième échantillon est non traité.

Le tableau suivant donne la prise de poids au bout de chaque deux heures à la température de 900° C.

durée d'oxydation en heure	échantillon calo- risé à 900°C pendant 3 h. m/s (g/cm <sup>2</sup> ) 10 <sup>-4</sup>	Echantillon calorisé à 900°C pendant 5h m/s (g/cm <sup>2</sup> )10 <sup>-4</sup>	échantillon nu ( non traité ) m/s (g/cm <sup>2</sup> ) 10 <sup>-4</sup>
2	3,87	3,23	248,97
4	6,45	5,60	487,50
6	10,30	9,32	640,60
8	13,69	12,81	801,40
10	17,82	16,79	922,93
12	21,43	20,89	1037,25
16	24,40	23,51	1157,32
20	30,99	29,23	

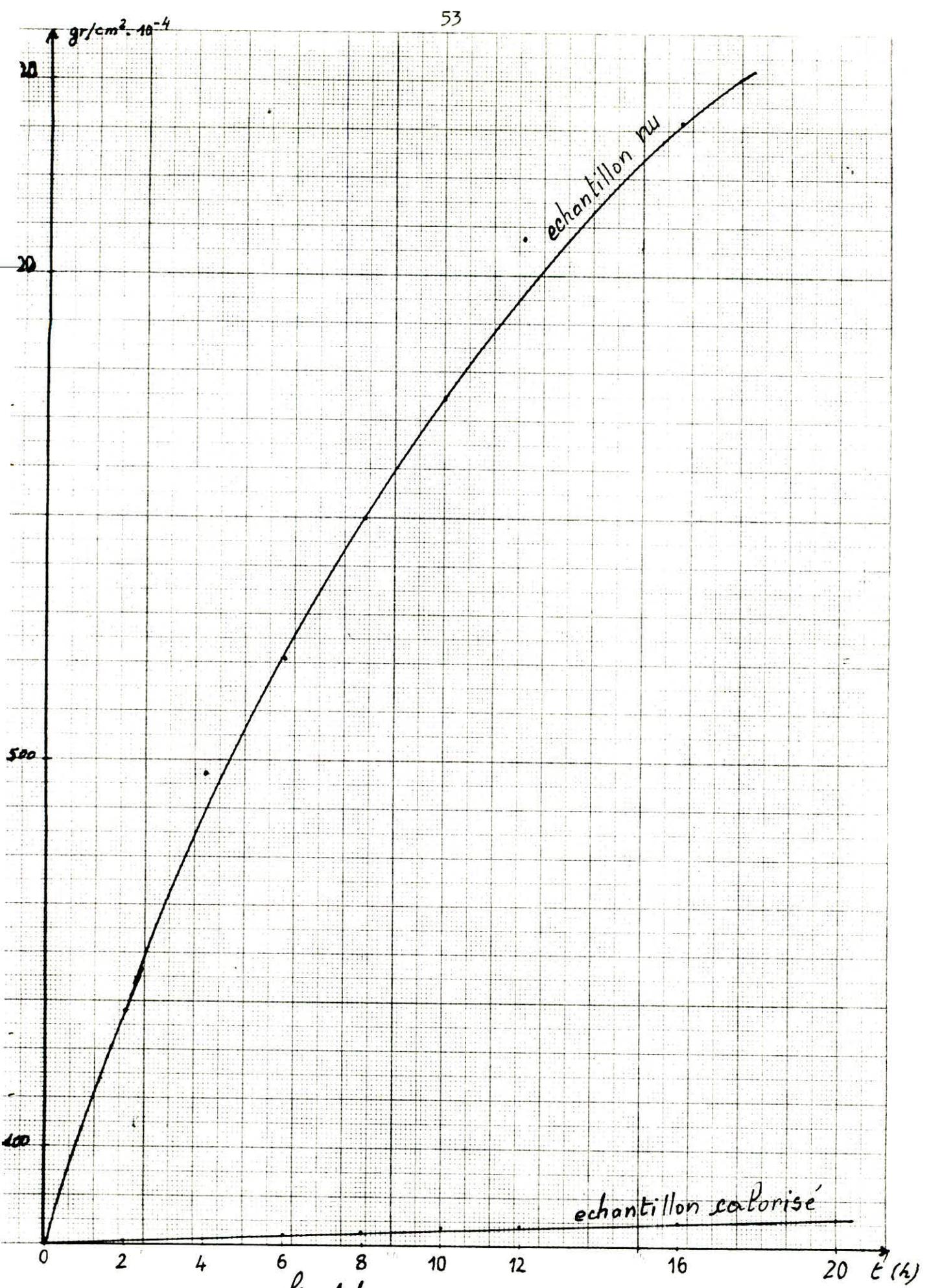


fig 11

$$\frac{\Delta m}{s} = f(t)$$

$\frac{\Delta m}{s} \text{ g cm}^{-2} \cdot 10^{-4}$

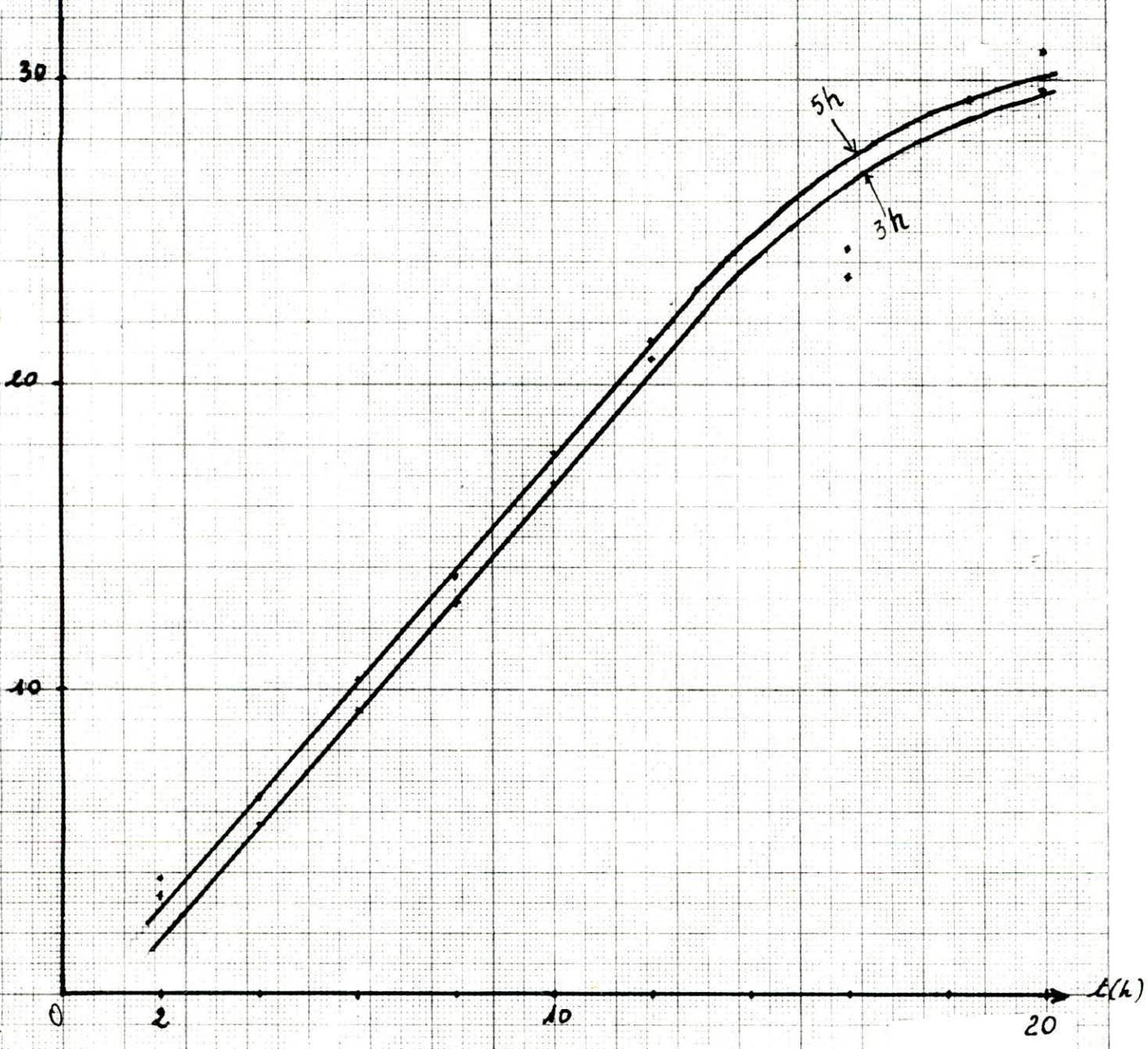


fig: 12

La figure 11 donne les courbes de prise de poids en fonction du temps, d'un échantillon nu et un autre calorisé à 950° C pendant trois heures.

La différence de prise de poids entre ces deux échantillons est très nette.

~~ceci~~<sup>est</sup> à dire que l'oxydation de l'échantillon traité est très faible, ce qui prouve la grande efficacité du traitement.

Sur la figure 12 nous avons représenté les courbes de prise de poids des deux échantillons traités ( 3 h , 5 h ) à une échelle plus grande que celle de la figure 11. Cela nous a permis de voir l'influence du temps de maintien sur ~~l'oxydation~~ l'oxydation, et l'allure des courbes.

En effet on remarque que l'oxydation se fait linéairement jusqu'à 12 h, ~~après cela~~<sup>pour cela</sup> ~~la~~ correspond à la formation de la couche d'alumine.

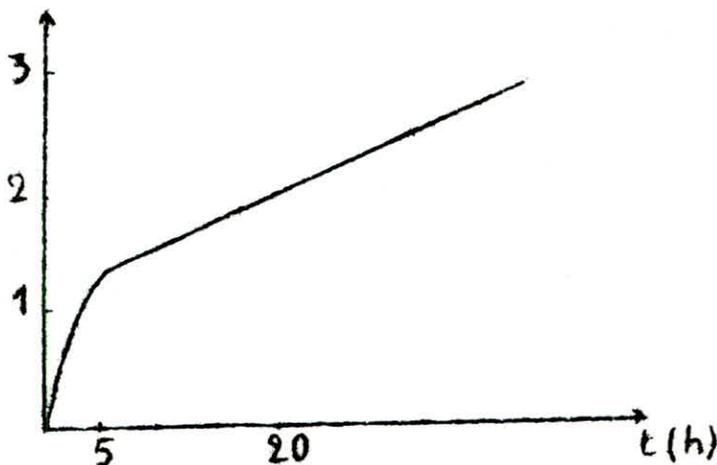
L'oxydation se poursuit avec les vitesses de plus en plus faible, la couche d'alumine commence à empêcher le contact de l'oxygène avec le métal et ralentit sensiblement l'oxydation.

Les prises de poids de l'échantillon calorisé pendant 5 heures sont inférieures légèrement, à celle de l'échantillon traité pendant 3 heures.

Comme argumentation nous dirons que le premier possède une concentration à la surface de la couche supérieure, en aluminium que le second.

À titre comparatif, un alliage industriel Fe-Cr-Al oxydé à 900°C sous pression atmosphérique, voit son poids augmenter de 4,24 mg / cm<sup>2</sup>, au bout de 15 h. Tandis que l'échantillon calorisé à 950° C pendant 3 h oxydé dans les mêmes conditions prend seulement 2,4 mg / cm<sup>2</sup>.

$$\left( \frac{m}{S} \right)^2 \left( \text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \times 10^4 \right)$$



Alliage Fer-Al oxydé à 900°C.

Sous pression atmosphérique

La croissance de la couche d'alumine, après sa formation est régit par la diffusion de l'oxygène ou de l'aluminium à travers cette couche d'oxyde (  $Al_2O_3$  ). Si bien qu'avant la passivité ( si elle a lieu ) la loi suivit est parabolique, vérifiant l'équation :

$$Y^2 = Kt$$

où Y est la prise de poids par unité de surface

K est la constante de vitesse.

D'autre part on a ~~Y = Kt~~

$$K = A \exp \left( - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) \quad ( A = \text{Cte} )$$

En combinant ces deux équations ; on obtient

$$Y^2 = A \exp \left( \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \right) \cdot t$$

$$\frac{Y^2}{t} \implies \frac{Y^2}{t} = A \exp - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

et on aboutit enfin à :

$$\log \frac{Y^2}{t} = A - \frac{Q}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T}$$

La prise de poids, d'un échantillon traité pendant trois heures à  $950^\circ C$  suite à une oxydation ) à  $750^\circ$  pendant 4 heures est de  $m = 0,3$  mg, avec  $S = 8,8105$  cm<sup>2</sup>.

$$Y = \frac{m}{S} = 0,034 \quad ( \text{mg} / \text{Cm}^2 )$$

$$\log \frac{Y^2}{t} = - 2,07 \quad \text{Où } t = 4 \text{ heures}$$

$$\frac{1}{T} = 9,77 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

D'autre part d'après le premier tableau, les prises de poids d'un échantillon ayant subi le même traitement, mais oxydé à 900° C avec des durées successives de 2 à 20 heures.

t (h)	2	4	6	8	10	12	16	20
$\log \frac{Y^2}{t}$	-1,12	-0,983	-0,752	-0,630	-0,490	-0,497	-0,429	-0,318

Ces résultats ont donné le graphe de la figure 13 donnant pour chaque température une estimation de la prise de poids par heure par Cm<sup>2</sup>.

Exemple :

$$\text{Pour } T = 900^\circ \text{ C} \quad \Longrightarrow \quad \log \frac{Y^2}{t} = -0,72$$

$$\frac{Y^2}{t} = 0,1905 \text{ mg}^2 \cdot \text{Cm}^{-2}, \text{ h}^{-1}$$

si la pièce est soumise à une oxydation pendant une année c'est à dire  $24 \times 365 = 8760$  heures, sa prise de poids sera :

$$y = 40,85 \text{ mg}$$

La prise de poids de l'échantillon nu pour la même durée d'oxydation est de :

$$Y = 2527 \text{ mg}$$

Une comparaison de ces deux valeurs au moyen du calcul du rapport p de leur prise de poids.

$$P = \frac{2527}{40,85} = 61,86$$

Nous permet d'affirmer que l'acier calorisé résiste à l'oxydation à 900°C environ 60 fois plus que l'acier non traité.

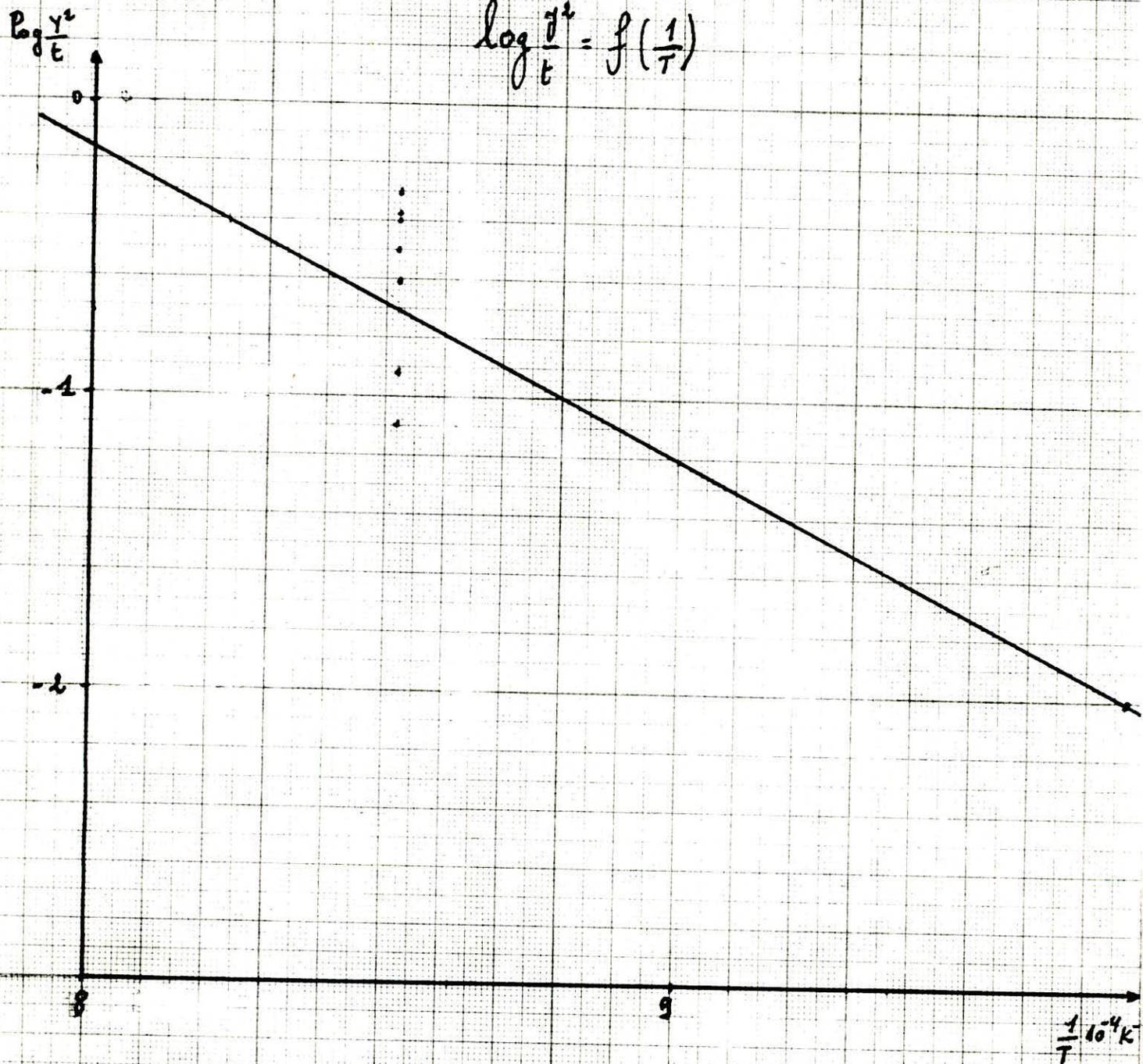


fig: 13

## C O N C L U S I O N

De cette étude, ressort la réalisation d'une calorisation d'acier XC 10 dans un interval de température de 900 à 1050 °C, avec des temps de maintien variant entre une heure et six heures. Dans un mélange de 40% d'Al, 49% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 1% d'NH<sub>4</sub>Cl.

La structure de la couche obtenue est essentiellement composée d'une solution solide  $\alpha$ . La microdureté à la surface de celle-ci est de 500 Hv.

La cinétique de la calorisation obéit à la loi suivante :

$$\frac{X^2}{t} = 12,16 \cdot \exp\left(\frac{-53,44 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right) \quad \left[ \text{cm}^2 / \text{s} \right]$$

Le coefficient de diffusion de l'aluminium dans le fer  $\delta$  est donné par :

$$D = 40,46 \cdot \exp\left(\frac{-55,44 \cdot 10^3}{RT}\right) \quad \left[ \text{cm}^2 / \text{s} \right]$$

Des essais d'oxydation aux températures 750 ET 900 °C à pression atmosphérique (en contact avec l'air) montrent que la calorisation augmente la résistance à l'oxydation plusieurs fois que celle d'un acier non traité de même nuance.

