



N° d'ordre:

UNIVERSITE DE M'SILA

FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

Département de Génie Mécanique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magistère

Spécialité: Génie Mécanique

Option: Construction Mécanique

P a r

BOUBAAYA Rabah

SUJET

**CONTRIBUTION A L'ETUDE D'UN TRAITEMENT DE CONVERSION
DE SURFACE D'UN ACIER CEMENTE ET REVETU DE FILMS DE
CHROME**

Soutenu publiquement le 12 avril 2007 devant le jury composé de:

K. LOUCIF

Y. BENARIOUA

N. BOUAOUDJA

M. HAMIDOUCHE

N. DOUIB

M.C Université de Sétif

M.C Université de M'sila

Pr. Université de Sétif

M.C Université de Sétif

C.C Université de M'sila

Président

Rapporteur

Co-rapporteur

Examineur

Invité

Résumé :

Des substrats en acier à faible teneur en carbone ont été cémentés par cémentation en caisse, puis des couches minces de chrome ont été déposées par voie électrolytique sur ces substrats. Après déposition les échantillons ont été exposés à des recuits isothermes dans l'intervalle de température 500-1100°C.

La caractérisation des couches minces a été faite au moyen de : diffraction de rayons x, microscopie optique et interférométrie microdureté Vickers.

A partir des résultats obtenus, on a principalement établi la cinétique de changement de phase (sous effet du recuit et la couche de cémentation) dans les couches minces de chrome qui se transforment en carbures de chrome en passant par des phases métastables de transition. Ces transformations se sont produites par diffusion des atomes de carbone provenant de couche de cémentation, germination et croissance en phase solide. On a également examiné en fonction de la température de recuit l'évolution du paramètre cristallin et la morphologie de la couche de chrome déposée. Pour ce qui est des propriétés mécaniques, il a été établi que la microdureté croît avec l'évolution du changement de phase .

Mots clés : acier, chrome, cémentation, carbure de chrome, diffusion, précipitation, déposition.

Abstract:

Steel substrates low carbon were face-hardened by cementing in case, then thin layers of chromium were deposited by electrolytic way on these substrates. After deposition the samples were exposed to isothermal annealings in the interval of temperature 500-1100°C.

The characterization of the thin layers was made by means of: diffraction of x-rays, optical microscopy and interferometric Vickers microhardness.

From the results obtained, one mainly established the kinetics of phase shift (under effect of annealing and the layer of cementing) in the thin layers of chromium which are transformed into chromium carbide while passing by metastable phases of transition. These transformations occurred by diffusion of the carbon atoms coming from layer of cementing, germination and growth in solid phase. One also examined according to the temperature of annealing the evolution of the lattice parameter and the morphology of the layer of chromium deposited. As regards the mechanical properties, it was established that the microhardness believes with the evolution of the phase shift.

Key words: steel, chromium, cementing, chromium carbide, diffusion, precipitation, deposition.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : Méthodes générales de revêtement et dépôt de couches minces.....	4
I .1- Dépôt chimique et physique en phase vapeur.....	5
I .1.1- Dépôt en phase vapeur chimique (CVD).....	5
I .1.2- Dépôt en phase vapeur physique (PVD).....	8
I .2- Projection thermique.....	10
I .2.1- Flamme.....	10
I .2.2- Flamme supersonique.....	11
I .2.3- Plasma d'arc.....	13
I .2.4- Arc-fil	14
I .3- Dépôt par voie chimique.....	17
I .3.1- Placage par immersion.....	17
I .3.2- Dépôt par contact.....	17
I .3.3- Placage par réduction	17
I .3.4- Métallisation des matériaux diélectriques.....	18
I .4- Dépôt par voie électrolytique.....	18
I .4.1- Dépôt électrolytique par immersion au bain (voie humide).....	18
I .4.2- Dépôt électrolytique localisé au tampon	19
I .5- Dépôt indirecte (traitement de conversion).....	21
CHAPITRE II : Cémentation.....	22
II .1- Mécanisme de la formation et structure de la couche cémentée.....	23
II .2- Modes de cémentation.....	26
II .2.1- Cémentation par ciment solide.....	26
II .2.2- Cémentation gazeuse.....	27
II .2.3- Cémentation par ciment liquide.....	29
II .3- Traitement thermique de l'acier après cémentation et propriétés des pièces cémentées.....	30
II .4- Aciers de cémentation	31
CHAPITRE III : Dépôt de chrome	32
III .1- Structure cristalline du chrome.....	34
III .2- Techniques de dépôt de chrome.....	34
III .2.1- Dépôt de chrome par PVD	34
III .2.2- Dépôt de chrome par CVD.....	37

III .2.3- Dépôt de chrome par voie électrolytique.....	38
III .3- Structure de carbures de chrome.....	43
III .4- Propriétés des carbures de chrome.....	44
CHAPITRE IV : Stratégie et procédure expérimentale.....	45
IV.1- Préparation des échantillons d'acier.....	46
IV.2- Cémentation.....	47
IV.3- Dépôt de chrome.....	48
IV.3.1- Prétraitement.....	48
IV.3.2- Dépôt de chrome.....	49
IV.4-Traitement thermique.....	49
IV.5- Caractérisation des dépôts obtenus.....	50
IV.5.1- Observations microscopiques.....	50
IV.5.2- Diffraction des rayons X.....	51
IV.5.3- Essais de microdureté	51
CHAPITRE V : Résultats et discussions.....	52
V.1- Transformation de phase et structure des dépôts obtenus.....	53
V.2- Morphologie.....	62
V.3- Microdureté.....	69
CONCLUSION.....	73
BIBLIOGRAPHIE.....	76

Introduction

Introduction :

L'utilisation de la déposition des couches minces dans le traitement des matériaux ou des pièces mécaniques, notamment les outils qui sont les clés de n'importe quelle opération d'usinage, a connu un développement rapide au cours des dernières décennies.

Durant ces dernières années, les couches minces de carbures et nitrures des métaux de transition obtenues par diverses méthodes ont été largement étudiées.

Il est en ressort de ces études que les films déposés peuvent améliorer les couches superficielles des matériaux à l'égard soit d'une augmentation de dureté, soit d'une réduction de frottement des pièces en contact, soit d'une protection contre la corrosion.

Les premiers résultats concernant cette amélioration proviennent des Etats Unis. Le relais ensuite a été pris par les Japonais et les Européens [1-2].

Le carbure de chrome se distingue par une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion vis à vis de l'air et de l'eau.

Les propriétés citées ci-dessus nous ont conduit à choisir les composés carbures de chrome pour notre travail.

Dans ce dernier, le film choisi est obtenu après avoir déposé du chrome par voie électrolytique sur un acier faiblement allié et traité par recuit.

Les dépôts obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons x, analyse métallographique et micodureté VICKERS.

Afin de mener à bien ce travail, nous avons réparti le plan comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à un exposé bibliographique sur les différents procédés de déposition de couches minces.
- La théorie de la cémentation est traitée dans le deuxième chapitre.
- Les différentes méthodes de déposition de chrome sont exposées dans le troisième chapitre.

- Le quatrième chapitre est consacré à la description de la procédure et les différentes techniques de caractérisation.
- Les résultats expérimentaux et leurs interprétations font l'objet du dernier chapitre.
- On termine ce mémoire par une conclusion générale où on présente les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Méthodes générales de revêtement et dépôt de couches minces

I. Méthodes générales de revêtement et dépôt de couches minces :

Différentes technologies de dépôt permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électrodéposition, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur et la projection thermique. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique,...) [1-2].

I.1. Dépôt chimique et physique en phase vapeur :

Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces sous vide font appel à la technique de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition) et de dépôt en phase vapeur physique (PVD : Physical Vapor Deposition). La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure I-1 [3].

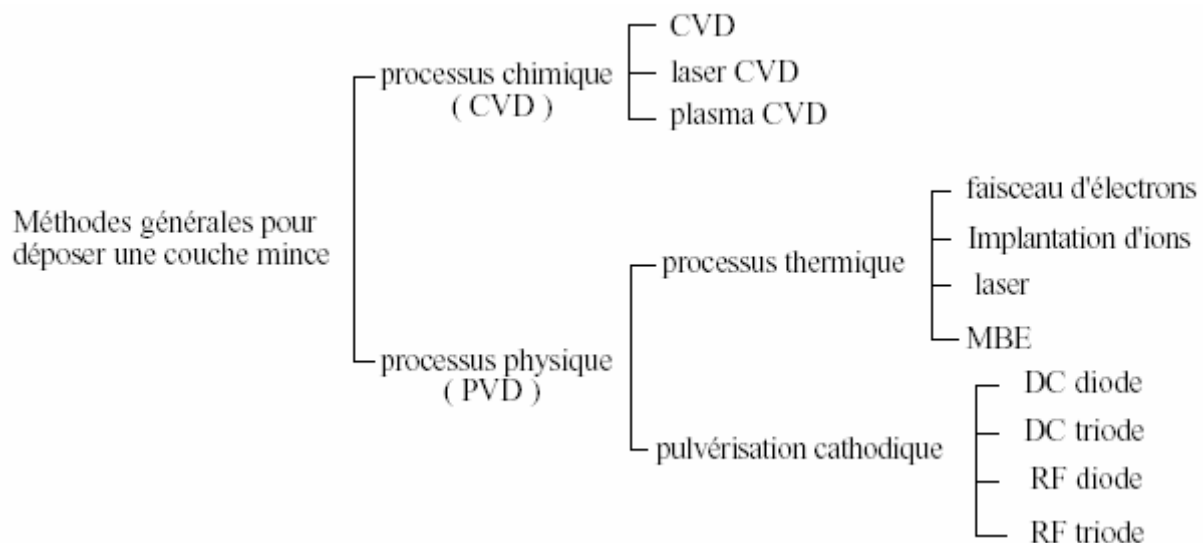


Figure 1-1 : Méthodes générales de dépôt de couches minces sous vide [1].

I.1.1. Dépôt en phase vapeur chimique (CVD) :

Le dépôt en phase vapeur chimique (CVD) est une méthode dans laquelle le ou les constituants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide déposé sur un substrat. Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Le film est obtenu par réaction chimique entre la phase vapeur et le substrat chauffé. Dans certains cas, une élévation de

température est nécessaire pour maintenir la réaction chimique. Le dépôt CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport [4]. La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature et les espèces présentes. Il existe deux types de réacteurs: le réacteur à paroi chaude et le réacteur à paroi froide. Dans le cas du réacteur à paroi chaude, ce dernier est chauffé directement, ce qui permet d'opérer à plus faible pression: à peu près 75 mtorr. Les dépôts se produisent sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition) [5]. Dans le cas du réacteur à paroi froide, seul le substrat est chauffé, si bien que la réaction n'est effective qu'au niveau du substrat chauffé; elle se produit à pression atmosphérique. Le principe de cette méthode de dépôt est présenté dans la figure I-2, dans le cas de la paroi chaude.

Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques et composites comme nous le montrons dans les tableaux (I-1) et (I-2).

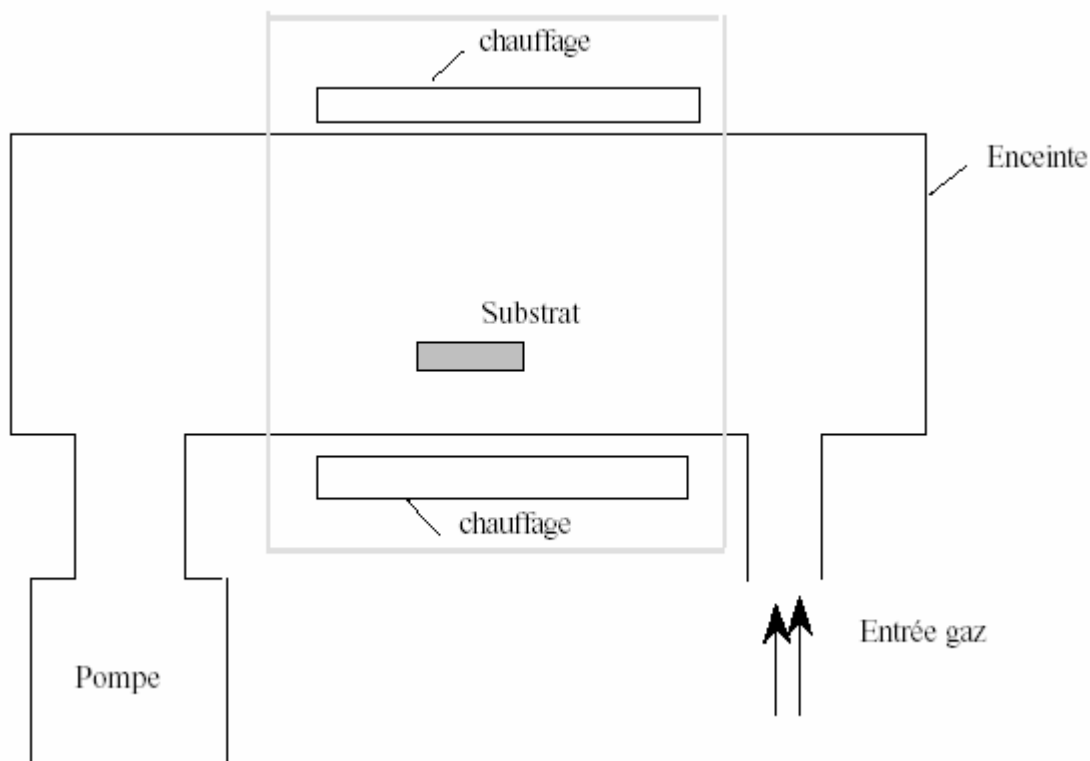


Figure 1-2 : Schéma de principe de dépôt en phase vapeur chimique (CVD), réacteur à paroi chaude [1].

La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Dans ce cas, il y a création en plus de particules énergétiques [6].

Tableau (1-1) : Matériaux métalliques et diélectriques obtenus par vois CVD [1].

Matériaux	Méthode CVD	Température °C
Al	$3 \text{ AlCl} \leftrightarrow 2 \text{ Al} + \text{AlCl}_3$	
Cu	$\text{CuCl}_3 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{FeCl}_3$	500 — 1000
Au	$3 \text{ AuCl}_2 \rightarrow \text{Au} + \text{AuCl}_6$ décomposition d'AuCl par chauffage	
Ge	$2 \text{ GeI}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{GeI}_4$ décomposition de GeH ₄ par chauffage	450 400 — 1100
Ti	$\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ décomposition de TiI ₄ par chauffage	1100 — 1400 1200 — 1500
W	$\text{WF}_6 + \text{H}_2$ $\text{WCl}_6 + \text{H}_2$ décomposition de W(CO) ₆ par chauff.	400—700 600 — 700 350 — 600

Tableau (1-2) : Matériaux composites obtenus par vois CVD [1].

Matériaux	Méthode CVD	Température °C
Si ₃ N ₄	$\text{SiH}_4 + \text{NH}_3$	900 — 1050
	$\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$	1000 — 1500
Al ₂ O ₃	$\text{AlCl}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	800 — 1300
MoSi	$\text{Mo} + \text{SiCl}_2$	1100 — 1300
WB	$\text{WCl}_3 + \text{BBr}_3$	1400 — 1600
SiC	$\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4$	1900 — 2000
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	900—1100
	$\text{TiCl}_4 + \text{C} + \text{H}_2$	900—1100

La fabrication de couches minces métalliques grâce à ces méthodes s'est particulièrement développée ces dernières années. Les avantages de ce procédé sont les suivants : il est facile d'obtenir un assez grand nombre d'éléments ou de composés chimiques.

On obtient une bonne qualité des couches, un excellent recouvrement des marches, et une bonne adaptabilité dans une chaîne de production. De plus, elle offre la possibilité de réaliser des dépôts sélectifs [7], ce qui permet d'éliminer une étape de gravure et de planarisation de la surface.

Les inconvénients sont les suivants : les films sont peu denses et ils sont souvent contaminés par des gaz très réactifs issus de la réaction chimique (hydrogène, fluor, chlore...), tous les

matériaux ne peuvent être déposés par voie CVD, et le système de dépôt est une mise en œuvre relativement lourde.

I.1.2. Dépôt en phase vapeur physique (PVD) :

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique. Par exemple les films sont denses, le processus est facile à contrôler et il n'y a pas de pollution.

1. Évaporation :

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir et une couche se forme sur le substrat. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, typiquement 5 à 10 KeV [5] ou à l'aide d'un laser. Le premier sert à l'évaporation un matériau facile à fondre et le deuxième sert à l'évaporation des matériaux réfractaires. La vitesse de dépôt dépend de la température de la source, de la distance entre le creuset et le substrat mais aussi du coefficient de collage des espèces évaporées sur le substrat. Elle varie classiquement de 01 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute. Le schéma de principe est présenté sur la figure I-3.

L'évaporation est la méthode la plus simple car il n'est pas nécessaire d'injecter un gaz pour créer un plasma, alors que les autres méthodes PVD ont besoin du plasma comme intermédiaire. Cependant, certains problèmes spécifiques à l'évaporation existent: il est difficile de déposer des matériaux très réfractaires ou à faible tension de vapeur.

Cette méthode ne permet pas de maîtriser facilement la composition chimique dans le cas d'un alliage par suite d'un effet de distillation du composant le plus volatil. Les couches peuvent être aussi contaminées par réaction avec le creuset, avec le filament et surtout par le dégazage des parois induit par l'échauffement ou le bombardement des électrons. Dans le cas de l'évaporation par faisceau d'électrons, les rayons X mous émis peuvent être à l'origine de défauts cristallins [8].

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car elle conduit à l'élaboration de matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression pendant le dépôt est faible. La pression dans les systèmes d'évaporation classiques demeure le plus souvent inférieure à 10^{-6} torr pendant le dépôt et elle est particulièrement basse dans les systèmes d'épitaxie par jets moléculaires (EJT, ou "MBE"). Cependant elle ne convient pas à la fabrication de films hors d'équilibre thermodynamique pour lesquels nous devons faire appel à une méthode utilisant un bombardement ionique.

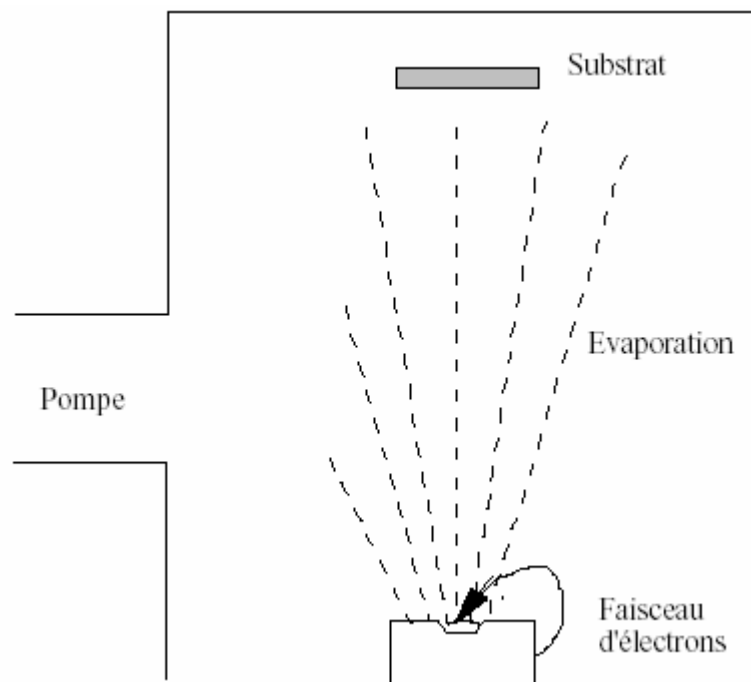


Figure 1-3 : Schéma de principe d'un système de chauffage par un faisceau d'électrons [1].

2. Ablation laser :

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [9] et rapidement appliquée par d'autres groupes. Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser excimère ou laser YAG. Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions, l'ablation se produisant sur une surface de quelques millimètres carrés.

En fait, le processus d'ablation - dépôt est plus complexe, puisqu'il se forme localement une "plume" de plasma et que les particules éjectées ne sont pas en équilibre thermodynamique. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide.

3. Pulvérisation cathodique :

Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont moins performants que le procédé CVD au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais incontestablement, ils sont plus simples à mettre en œuvre. Ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. Bien entendu, on ne peut pas pulvériser les solides organiques peu stables à cause de l'augmentation de la température.

Les polymères, qui possèdent de très longues chaînes moléculaires, ne peuvent pas être pulvérisés non plus. Les matériaux très volatils posent souvent des problèmes de déficience conduisant à des films non stœchiométriques à cause du système de pompage. Ces mêmes effets sont observés dans le cas de la méthode d'évaporation.

En pulvérisation cathodique, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de 10^{-6} torr. On injecte ensuite le gaz d'argon pur pour créer le plasma. Dans le cas de la pulvérisation cathodique réactive l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on introduit un certain pourcentage de gaz actif dans l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 . Dans chacun de ces cas, la cible peut être constituée d'un élément simple ou bien d'un composé. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu, triode à courant continu, ou haute fréquence [4].

I.2. Projection thermique :

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer, sous forme de poudre, de fil ou de baguette est fondue totalement ou partiellement dans la source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma) [10-11]. Ces techniques permettent de projeter une grande gamme de matériaux : métaux et alliages, cermets, céramiques et dans certaines conditions, des polymères. Une différence de 300 K entre la température de fusion et la température de décomposition ou d'évaporation du matériau est nécessaire pour que le matériau puisse être projeté dans de bonnes conditions [12].

I.2.1. Flamme :

Le procédé de projection par flamme est basé sur la combustion d'un carburant sous forme gazeuse avec l'oxygène de l'air. Dans la technologie dite flamme-poudre, le matériau est introduit sous forme de poudre dans la flamme diffusante qui le véhicule jusqu'au substrat (figure 1-4). Les températures de la flamme sont de l'ordre de 3000 °C, et donc les températures atteintes par les particules à projeter ne dépassent pas environ 2000 °C.

La vitesse des particules projetées par la flamme est faible (~50 m/s) et c'est pourquoi elles sont souvent accélérées avec de l'air. La distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm afin que les particules de poudre aient un temps de séjour suffisamment long pour être fondues. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts de quelques dixièmes à

quelques centièmes de millimètre d'épaisseur, à des taux horaires de dépôt d'environ 2 à 3 kg /h, sans échauffement important du substrat ($T < 250 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les matériaux les plus utilisés restent les alliages auto-fusibles (alliages à base Nickel ou Cobalt contenant des éléments de petite taille tels que le bore et/ ou le silicium et chargés éventuellement en carbures), qui sont réchauffés à $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ après dépôt pour améliorer l'adhérence, éliminer en partie les oxydes et diminuer la porosité du dépôt. Notons que cette température exclut l'usage de substrats à base d'aluminium. La projection d'acier, d'alliages à bas point de fusion ou de polymères est également possible par le procédé flamme-poudre [10-12].

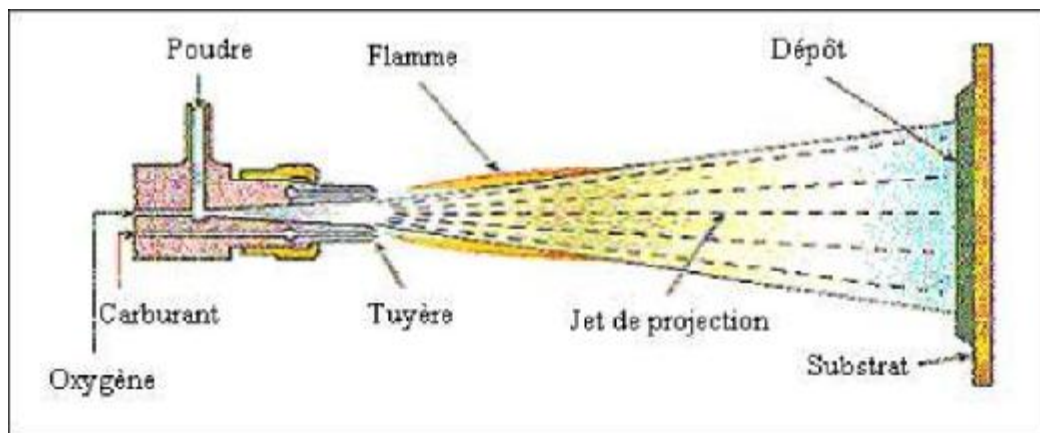


Figure 1-4 : Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre [13].

Il existe également un procédé appelé « projection flamme-fil » où le matériau d'apport se présente sous forme de fil, de baguette ou de cordon. On utilise les mêmes gaz que ceux utilisés en projection flamme-poudre (oxygène + gaz combustible) auxquels on ajoute de l'air comprimé servant à l'atomisation de l'extrémité fondue des fils. La vitesse des particules est élevée (environ 150 m/s). La température de l'extrémité du fil ou de la tige peut atteindre 0,95 fois la température de la flamme, ce qui permet de projeter des céramiques. Les taux horaires varient de 1 kg/h à plus de 30 kg/h en fonction du matériau, des diamètres de fil ou de baguettes utilisés et des propriétés de dépôts recherchées.

1.2.2. Flamme supersonique :

1. HVOF(High Velocity Oxyfuel Flame) :

La projection à la flamme supersonique utilise également une torche à flamme, mais la géométrie spéciale de la tuyère et l'ajout d'une chambre de combustion (où règne une pression de 0,5 à 0,7 MPa), suivie d'une tuyère convergente-divergente, permet à la flamme d'atteindre des vitesses supersoniques. Le matériau à projeter se présente généralement sous

forme de poudre. Il est injecté à l'aide d'un gaz neutre dans la flamme où il est fondu et accéléré dans la tuyère à une vitesse de 300 – 600 m/s (figure 1-5) [14-15].

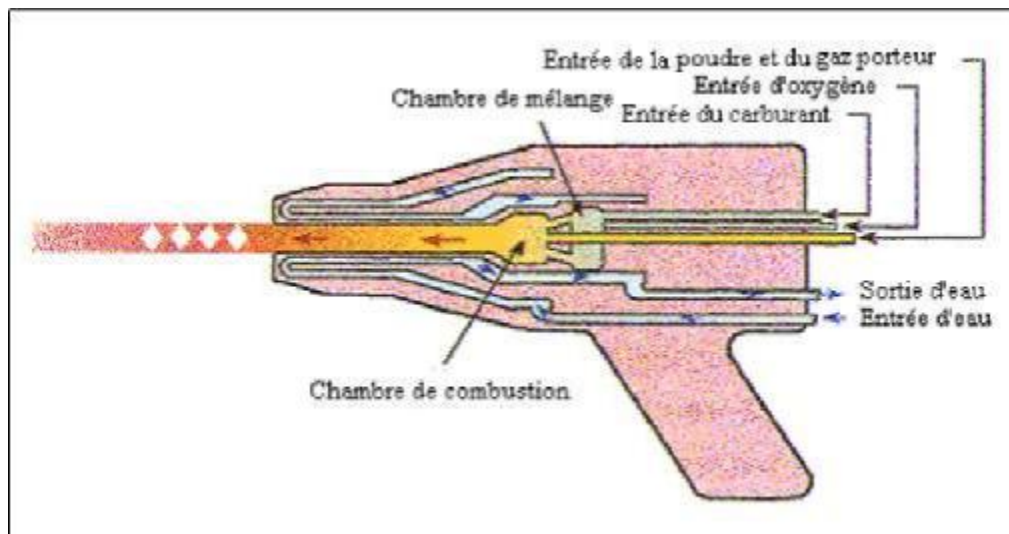


Figure 1-5 : Schéma de principe d'un pistolet HVOF [13].

Les pressions importantes atteintes dans le pistolet n'autorisent pas l'utilisation de l'acétylène comme gaz combustible (risque d'explosion). Pendant leur temps de séjour très court (quelques dixièmes de millisecondes) dans la flamme, les particules sont généralement chauffées à l'état pâteux. L'énergie cinétique (vitesse supérieure à 300 m/s) acquise permet cependant la réalisation de dépôts caractérisés par une faible porosité (inférieure à 2%), une bonne adhérence (70-100 MPa) et une faible rugosité de surface. Les principales applications de ce procédé sont la projection de cermets (WC-Co, Cr₃C₇-Co ou NiCr), de métaux, d'alliages et d'alliages auto fusibles [14-15].

2. Canon à détonation :

Cette technique de projection consiste à introduire le matériau d'apport sous forme de poudre, dans un tube fermé à une extrémité, en même temps que les gaz de combustion (généralement oxygène et acétylène). Ce mélange détone grâce à une étincelle. Les gaz brûlés sont balayés par de l'azote et les gaz explosifs frais réinjectés à la fréquence de 6 à 60 allumages par seconde. La poudre est chauffée et éjectée à très grande vitesse (950 m/s) par l'onde de choc qui se propage dans le tube avec une surpression de l'ordre de 2 MPa (figure 1-6). Le régime de projection est discontinu. Les particules impactent dans un état plastique donc avec une oxydation très faible (moins de 0,1 % en poids). La densification du dépôt est excellente compte tenu de la vitesse d'impact [14-15].

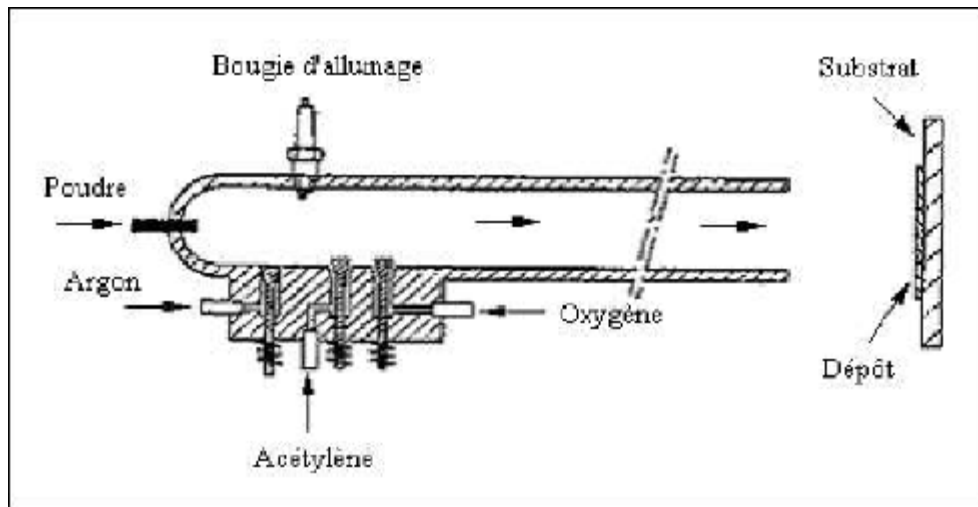


Figure 1-6 : Schéma de principe d'un canon à détonation [10].

Ce procédé permet d'obtenir des dépôts très denses (porosité inférieure à 1%), avec une adhérence élevée (souvent supérieure à 80 MPa) et une rugosité faible ($R_a = \pm 3 \mu\text{m}$). Les taux de dépôt sont compris entre 2 et 5 kg/h. Il est, cependant, peu répandu du fait de la complexité et du prix du matériel. Les revêtements par canon à détonation sont réservés aux pièces techniques nécessitant une qualité de dépôt optimale. Les matériaux les plus fréquemment utilisés sont les carbures de chrome ou de tungstène avec un liant métallique (Ni ou Co), l'alumine et l'oxyde de chrome. Une des principales applications de cette technique est la protection de rouleaux d'imprimerie par le cermet WC-Co et le revêtement de têtes de foreuses.

1.2.3. Plasma d'arc:

La source de chaleur utilisée est un plasma thermique créé par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène. Le jet de plasma est caractérisé par des températures comprises entre 10000 et 14000 K. Celles-ci dépendent essentiellement de la composition du gaz plasmagène et de son enthalpie spécifique. Les vitesses de l'écoulement sont typiquement de l'ordre de 800 à 2200 m/s en sortie de tuyère avec un plasma ayant une très faible densité (1/30 à 1/40 du gaz froid). Cependant, l'écoulement reste subsonique du fait des vitesses élevées du son à ces températures. Ainsi, la vitesse est supérieure à 2800 m/s à 14000 K pour les mélanges Ar-H₂ qui sont très utilisés pour la projection des matériaux réfractaires.

Les particules de poudre sont introduites dans le jet de plasma à l'aide d'un gaz porteur, généralement de l'argon en raison de sa masse molaire élevée (figure 1-7).

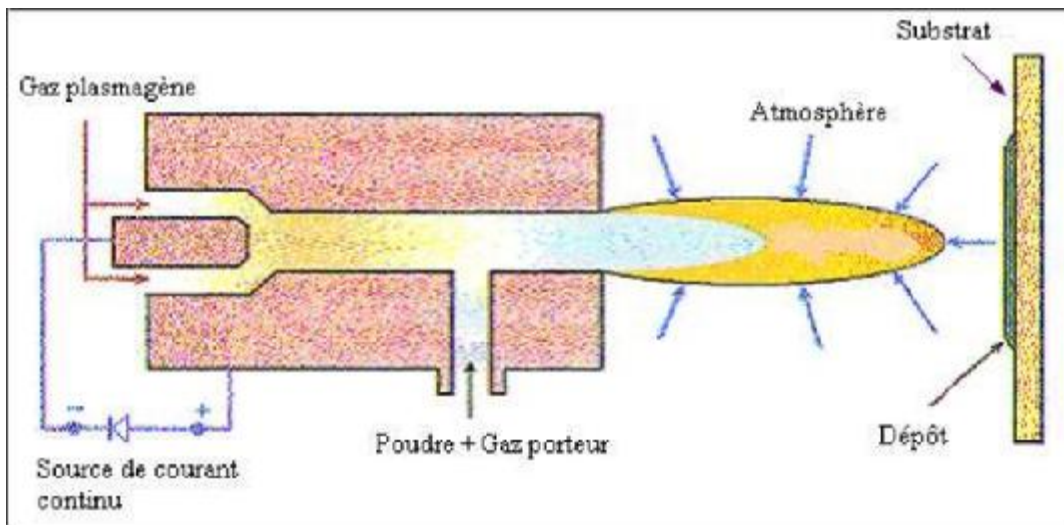


Figure 1-7 : Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc [13].

Les dépôts réalisés avec cette technique ont de nombreuses applications : barrières thermiques, protection contre l'oxydation et la corrosion, résistance au frottement et à l'usure, revêtements conducteurs électriques et isolants, implants médicaux, etc.[16-17].

I.2.4. Arc-fil:

La projection arc-fil est une technique de revêtement de surface relativement économique qui compte de nombreuses applications industrielles. Elle est utilisée industriellement en Europe depuis 1945 [18-19].

Le principe consiste à créer un arc électrique entre deux fils ductiles consommables et à atomiser le matériau aussi fondu par un jet de gaz comprimé (généralement de l'air) qui le projette sur le substrat (figure 1-8).

Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu avec des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités de courant allant de 100 à 500 A. Ils sont essentiellement constitués de deux parties :

- la première sert à l'entraînement des fils ;
- la seconde assure la fusion et la projection du métal fondu .

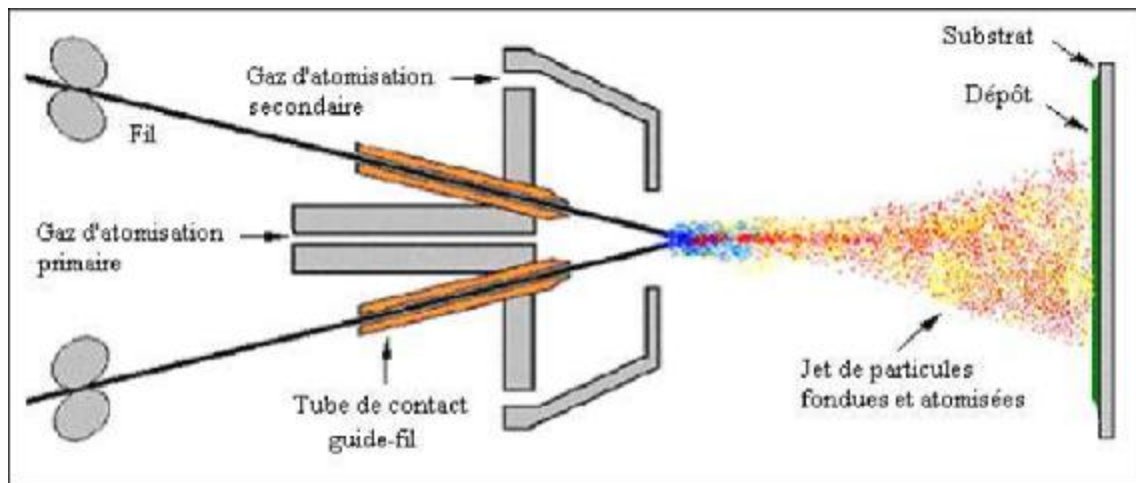


Figure 1-8 : Schéma de principe d'un dispositif de projection à l'arc électrique [20].

Les fils sont conditionnés en bobines et sont tirés, au travers de gaines souples, par des molettes d'entraînement intégrées au pistolet et mues par des moteurs électriques. Dans le cas de fils très rigides ou de grandes distances entre le pistolet et les bobines (supérieures à 5m), il est nécessaire d'adjoindre à l'installation un système d'entraînement des fils par poussée à l'entrée des gaines. Ce type d'équipement est communément appelé « poussé-tiré ».

A l'intérieur du pistolet, les fils sont guidés par deux tubes permettant, d'une part, le positionnement du fil avant son entrée dans la zone de fusion et, d'autre part, la transmission du courant électrique aux fils. Une buse située derrière le point d'intersection des fils, dirige un flux de gaz comprimé à grande vitesse sur l'extrémité des fils en fusion, et propulse le matériau atomisé sur le substrat.

La température de l'arc, d'environ 6000 K dans l'aire à pression ambiante, est largement au-dessus du point de fusion des matériaux projetés, ce qui peut entraîner une vaporisation relativement importante et un chauffage excessif des gouttelettes. Cependant, ce dernier peut aider à créer des zones d'interaction métallurgique dans le dépôt ou à l'interface dépôt-substrat et des zones de diffusion améliorant, ainsi, sensiblement l'adhérence et la cohésion des dépôts.

L'avance des fils à vitesse constante permet la projection en continue avec des débits de matière élevés (jusqu'à 20 kg/h), ceci en dépit du caractère discontinu qu'induit la création et l'extinction de l'arc électrique lors de la formation et de l'atomisation des gouttelettes de matériau fondu (figure 1-9).

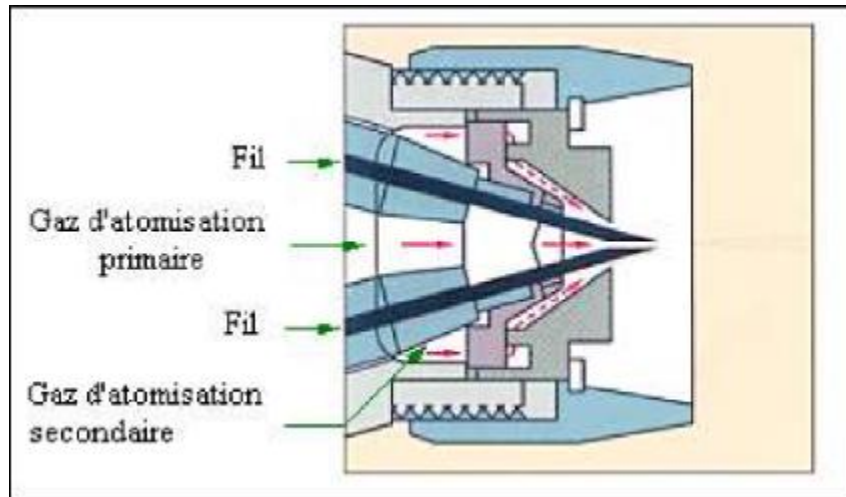


Figure 1-9 : Schéma de la tête d'un pistolet de projection Arc-Fil équipé d'un système de gaz d'atomisation secondaire [21].

L'utilisation d'un gaz d'atomisation secondaire (gaz de gainage) conduit à une meilleure canalisation du jet des particules et à l'augmentation de leurs vitesses à l'impact sur le substrat, ce qui améliore les propriétés du dépôt. Le gaz d'atomisation secondaire permet aussi de réduire l'entraînement de l'air ambiant et l'oxydation du dépôt.

En effet, l'air comprimé utilisé comme gaz d'atomisation ainsi que l'air ambiant provoquent une oxydation des gouttelettes métalliques surchauffées. L'inclusion d'oxydes dans le dépôt métallique a pour effet de diminuer la ductilité du dépôt et d'augmenter la dureté du matériau, ce qui peut être un inconvénient pour certaines applications, en particulier celles qui nécessitent un ré-usinage, mais un avantage dans les cas où une résistance à l'usure est recherchée. Elle peut aussi affecter la cohésion du dépôt. Cette oxydation est diminuée en utilisant un gaz d'atomisation neutre (azote, par exemple).

La plupart des matériaux métalliques tels que le zinc, le cuivre, l'aluminium, le bronze, l'acier ainsi que de nombreux alliages peuvent être projetés par cette technique. En raison d'une température d'arc élevée, la variété des matériaux métalliques déposés n'est limitée que par la fabrication des fils. Récemment, l'émergence de fils fourrés ductiles, composés d'une gaine métallique remplie de poudre de matériaux non ductiles a permis de projeter une gamme plus large de matériaux, ce qui rend cette technique concurrente de la projection à la torche à plasma

ou à la flamme pour certaines applications et, en particulier, pour le revêtement de grandes surfaces.

Un autre intérêt de la technique de projection à l'arc réside dans son coût de mise en œuvre relativement peu élevé par rapport aux procédés à la torche à plasma ou à la flamme en raison d'une conception particulièrement simple ne nécessitant qu'une maintenance réduite et l'utilisation de gaz courants comme l'air comprimé ou l'azote à un degré de pureté inférieur à celui nécessaire en projection plasma pour garantir une durée de vie correcte des électrodes. Par ailleurs, le coût de l'équipement de tir seul est de plus d'un ordre de grandeur plus faible que celle d'un dispositif de projection par plasma d'arc ou HVOF.

La technique de projection à l'arc tire également sa compétitivité d'une productivité très élevée. Celle-ci peut aller jusqu'à 40 kg/h pour certains modèles de pistolet, mais va jusqu'à 15 kg/h pour les modèles courants, ce qui permet de réduire de 3 à 6 fois les temps de cycle par rapport aux torches flamme ou plasma [22-23].

I.3. Déposition par voie chimique :

C'est un procédé de déposition d'une couche métallique sans implication d'une source de courant extérieur. Le procédé de base sur le fait que certains métaux de bas potentiel délogent certains métaux de haut potentiel chimique de leurs sels. Les métaux ionisés enduisent la surface de substrat. Ce dernier est immergé dans une électrolyte contenant le sel du métal à déposer [24].

Parmi les différents procédés utilisés, on cite les trois principaux suivants :

I.3.1. Placage par immersion :

Le placage par immersion est caractérisé par une dissociation partielle de substrat en ions. Dans l'exemple suivant, les ions de cuivre sont neutralisés par les électrons provenant du fer. Le cuivre neutralisé, se dépose sur le substrat. Dans ce cas, il est à noter que l'échelle de l'électropositivité doit être respectée pour l'obtention d'un dépôt.

I.3.2. Déposition par contact :

C'est un processus anodique. La mise en marche est assurée par utilisation d'un matériau métallique connecté au substrat. Le matériau de contact est moins noble que ce lui du substrat.

I.3.3. Placage par réduction :

Dans ce processus, les électrons nécessaires sont créés par un matériau de réduction dissout dans l'électrolyte. Ce matériau de réduction est moins noble que le substrat et l'enduit. En solution il dégage les électrons nécessaires en s'oxydant. Les électrons réduisent les ions de l'enduit présents dans l'électrolyte, qui se dépose ensuite sur la surface de la pièce.

Le placage par réduction a trouvé un vaste emploi dans l'industrie électronique. Son seul désavantage peut être le petit nombre de métaux qui peuvent être déposés dans des solutions aqueuses (par exemple : Ni, Cu, Ag, Au) .

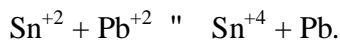
I.3.4. Métallisation des matériaux diélectriques :

La métallisation des diélectriques exige des traitements préalables tels que : la sensibilisation et l'activation de la surface à traiter dont la procédure est la suivante :

- préparation du substrat par voie mécano-chimique.
- sensibilisation par immersion dans une solution de chlorure d'étain et d'acide sulfurique ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$). L'opération est suivie par un lavage à l'eau selon la réaction suivante :



- activation de la surface par un traitement dans une solution de ($\text{Pb Cl}_2 + \text{HCl}$) l'hydrolyse Sn Cl_2 est un réducteur très puissant :



La couche de plomb sert de support électrique pour une métallisation ultérieure.

I.4. Déposition par voie électrolytique :

Les dépôts électrolytiques en générale réalisés par électrolyse de solutions aqueuses de différents types de sels suivant l'application et les caractéristiques des dépôts que l'on cherche à produire.

Ce procédé permet le revêtement, sur tous les matériaux conducteurs : plus de vingt métaux purs, une centaine d'alliages binaires et ternaires , l'anodisation de l'aluminium et des alliages légers, du titane et de ses alliages, du polissage électrolytique des aciers inoxydables, des alliages légers, du cuivre, du laiton.....etc. [24].

L'application de ces dépôts concerne essentiellement la protection contre la corrosion, la décoration surtout (le chromage, l'orage, l'argentage, le nickelage,...). On distingue deux types de dépôts électrolytiques :

- revêtement électrolytique par immersion dans un bain ;
- revêtement électrolytique localisé au tampon.

I.4.1. Dépôt électrolytique par immersion dans un bain (voie humide) :

Une réaction électrochimique résulte d'un déplacement d'équilibre entre une électrode et l'électrolyte dans le quel elle se trouve immergée (figure 1-10). L'immersion peut être totale ou bien ne concerner qu'une partie du matériau (par exemple ruissellement ou contact avec des gouttes), mais la démarche phénoménologique reste inchangée. Lorsque l'on veut modifier l'état d'un équilibre électrochimique deux moyens sont offerts : modifier la composition de l'électrolyte (moyen chimique) ou bien la valeur du potentiel électrique du métal (moyen électrique). Dans les deux cas, on polarise le système de telle sorte que celui-ci tende à réagir et à se placer dans une nouvelle situation d'équilibre .

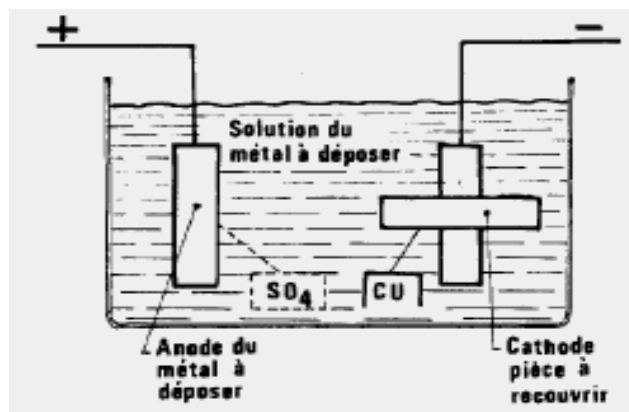


Figure 1-10 : Principe d'électrolyse [24].

La décoration par la méthode électrolytique est a dans les productions en série telle que l'argenture, la dorure, le nickelage et le chromage, ainsi le polissage et le brillantage.

Les opérations électrolytiques sont définies par les paramètres suivants :

- la densité de courant ;
- la température ;

- la concentration (solution) ;
- le temps de maintien.

I.4.2. Dépôt électrolytique localisé au tampon :

L'électrolyse au tampon est un procédé sélectif d'électrolyse sans immersion dont le principe est le suivant : l'anode, ou plus exactement le dispositif anodique, est imprégnée d'une solution électrolytique spéciale. Ce dispositif anodique est déplacé sur la pièce à revêtir qui constitue la cathode. Sous l'action du courant électrique le métal se dépose sur la pièce (figure 1-11) [24].

Cette opération qui s'apparente aux procédés classiques d'usinage mécanique est effectuée soit manuellement à l'aide d'unités de production standard, soit automatiquement par des machines robotisées, automatisées et adaptées à la dimension des pièces à traiter ainsi qu'à la cadence de production envisagée. De plus, cette technique d'électrolyse sélective et hors cuve donne la possibilité de faire des interventions sur sites. Pour atteindre ce but il faudrait créer de toutes pièces :

- des solutions électrolytiques susceptibles d'être électrolysées entre 100 et 400 A/dm² de surface anodique ;
- un dispositif anodique maniable, simple et capable d'accepter de telles densités de courant et tout particulièrement de pouvoir dissiper l'énergie thermique due à l'effet joule.

MD : mouvement de déplacement relatif de l'anode par rapport à la cathode.

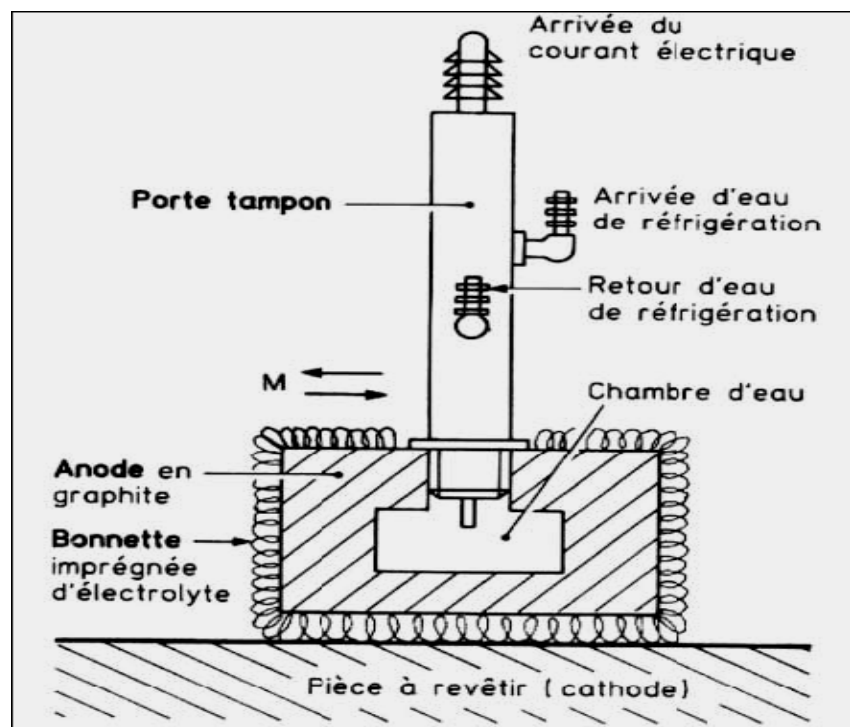


Figure 1-11 : schéma de principe de dépôt électrolytique localisé au tampon [24] .

Le dispositif anodique est constitué d'un porte-tampon, d'une anode et d'une bonnette.

- Le porte-tampon, comme son nom l'indique porte le tampon, c'est-à-dire l'anode. Il alimente en courant d'électrolyse fourni par le générateur de courant continu et si nécessaire en eau de réfrigération.

- L'anode, c'est-à-dire le tampon proprement dit, est habillée d'une masse poreuse et spongieuse formée par la bonnette.

L'anode a deux fonctions principales :

- provoquer l'électrolyse au travers de la bonnette ;
- évacuer l'énergie thermique due à l'effet Joule au cours de l'électrolyse, de manière à maintenir l'électrolyte qui imprègne la bonnette au-dessous de sa température d'ébullition, condition indispensable pour que l'électrolyse puisse s'effectuer.

Cette anode est toujours une anode de forme, c'est-à-dire adaptée à la forme et à la dimension de la pièce à revêtir. Cette anode est insoluble et ne doit pas être attaquée au cours de l'électrolyse. Elle sera aussi facilement usinable pour pouvoir s'adapter aisément à la forme de la pièce à revêtir. Comme de plus cette anode doit être conductrice de l'électricité, le choix du graphite s'impose. Cette anode doit également servir d'échangeur thermique et comporte donc un système de refroidissement qui est, la plupart du temps, une chambre d'eau étanche où circule le liquide de réfrigération. Dans le cas des machines automatiques dans lesquelles une utilisation intensive des anodes est demandée, le graphite devient assez vite pulvérulent en surface et dans ce cas il est remplacé par de l'acier inoxydable ou du platine.

- La bonnette est la pièce de tissu qui enveloppe l'anode et au travers de laquelle s'effectue l'électrolyse. Ce tissu est donc à la fois poreux et spongieux pour laisser passer l'électrolyte et en garder une certaine réserve dans sa masse, de manière à assurer

l'électrolyse. Il doit être isolant, condition indispensable pour qu'il n'y ait pas de court-circuit entre la pièce à revêtir et l'anode, et pour que l'électrolyse puisse avoir lieu. Enfin ce tissu est fait d'un matériau inerte chimiquement vis-à-vis des solutions électrolytiques et suffisamment souples et déformables pour suivre la macrogéométrie de la pièce et maintenir un champ électrique uniforme, gage d'un dépôt régulier. Cette bonnette, dans la plupart des utilisations, est en tissu mi-coton, mi-nylon. Cependant dans le cas de certains électrolytes agressifs elle est en polypropylène et en polyester (oxydation anodique de l'aluminium) ou en tissu de verre (polissage électrolytique de l'acier inoxydable).

I.5. Déposition indirecte (traitement de conversion) :

Au contact de l'atmosphère ou des milieux où ils sont placés, les métaux subissent une oxydation. Il en résulte la formation d'une couche de produit qui, si elle est continue et insoluble dans le milieu donné, constitue une passivation pour le métal. Dans certains cas, cette couche protectrice se forme mal (discontinuités, épaisseur insuffisante) ou a un aspect déplaisant (aspect blanchâtre ou noircissement d'un dépôt brillant décoratif). Il est donc préférable pour empêcher ces inconvénients d'effectuer un traitement de conversion. Il s'agit d'un traitement chimique ou électrolytique au cours duquel il y a réaction entre le métal traité et le bain de traitement, et formation d'une couche dont la composition est fonction du bain, des conditions de traitement et de la nature du métal. Cette couche de conversion, de propriétés connues et reproductibles, vient donc se substituer à la passivation qui se formerait naturellement, en évitant les inconvénients que nous avons signalés.

Les principaux traitements de conversion sont : la diffusion et la précipitation.

Le transport thermiquement activé des atomes à travers la matière s'appelle diffusion. Le flux d'atomes dans un volume granulaire de métal ou d'alliage peut faire intervenir plusieurs modes de diffusion :

- 1- les atomes peuvent se déplacer à travers le réseau (diffusion en volume) ;
- 2- ils peuvent se propager à la surface de l'échantillon ;
- 3- ils peuvent aussi diffuser le long des joints des grains (diffusion intergranulaire) ;
- 4- ils peuvent enfin longer les dislocations ou tout autre défaut linéaire ou plan.

Chapitre II

Cémentation

II. Cémentation :

On appelle cémentation le processus de saturation en carbone de la couche superficielle de l'acier. Le but principal de la cémentation est l'obtention d'une surface dure et résistante à l'usure par enrichissement de la couche superficielle en carbone jusqu'à la concentration de 0.8 à 1.2 % et par trempe ultérieure suivie d'un revenu à basse température. Ce procédé accroît également la limite de fatigue .

La cémentation est appliquée aux aciers à faible teneur en carbone, titrant de 0.1 à 0.18 % C. Pour de grosses pièces on emploie des aciers à une teneur en carbone plus grande variant de 0.2 à 0.3 % . Le choix des aciers est nécessaire pour que le cœur de la pièce non saturé en carbone par cémentation garde une ductilité élevée après trempe.

Les pièces à cémenter sont fournies après usinage qui doit prévoir alors une surépaisseur de rectification de 0.05 à 0.10 mm, ou après finition. Dans de nombreux cas, la cémentation ne porte que sur une partie de la pièce, les parties ne devant pas subir de durcissement étant protégées par un dépôt électrolytique de cuivre (0.02 à 0.04 mm d'épaisseur) ou par des enrobages spéciaux, composés d'un mélange d'argile réfractaire, de sable d'amiante pétris avec du verre soluble, etc. [25-26].

II.1. Mécanisme de la formation et structure de la couche cémentée :

La diffusion du carbone dans l'acier n'est possible que lorsque le carbone se trouve à l'état atomique, obtenu , par exemple, par dissociation des gaz contenant du carbone (CO , CH_4 , ...). Le carbone atomique absorbé par la surface de l'acier diffuse vers l'intérieur du métal. L'énergie d'activation de la diffusion du carbone dans le fer α atteint 17 à 20 kcal/g. atome, et dans le fer γ , 31 à 32 kcal/g. atome. C'est pourquoi dans la ferrite, la diffusion progresse plus facilement que dans l'austénite. Pourtant, aux températures de l'existence de la ferrite (au- dessous du point A_1), la cémentation ne se fait pas par suite d'une faible solubilité du carbone dans le fer α .

La cémentation est réalisée généralement aux températures supérieures au point Ac_3 (920 à 950°C), qui rendent stable l'austénite, dissolvant en quantité le carbone. Pendant la cémentation, les atomes de carbone diffusent dans le réseau du fer γ . Lorsque la limite de saturation de l'austénite en carbone , déterminée par la ligne SE du diagramme Fe-Fe₃C (figure 2-1, a), est atteinte, les conditions favorisent la formation à la surface d'une couche de cémentite continue [26].

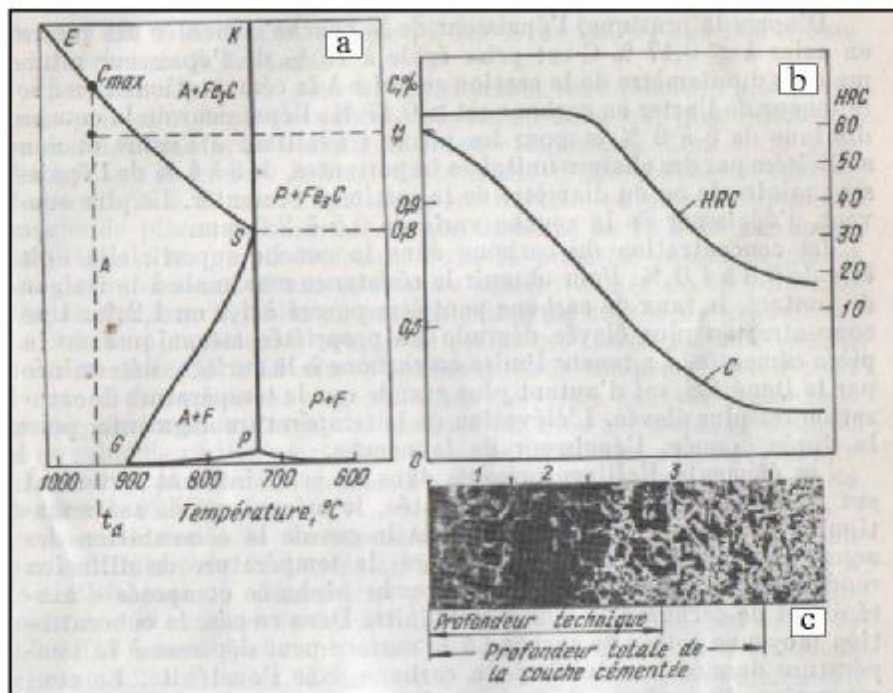


Figure 2-1 : Variation de la teneur en carbone, microstructure après refroidissement lent et dureté (après trempe) en profondeur de la couche cémentée [25].

Dans les conditions réelles, il est rare qu'on observe la formation d'une couche de cémentite continue à la surface. Dans les conditions courantes la cémentation au-dessus du point Ac_3 ne forme que l'austénite qui se décompose après refroidissement lent en précipitant la ferrite et la cémentite.

La concentration du carbone suivant la profondeur de cémentation (figure 2-1, b) varie en diminuant depuis la surface dans le sens du cœur de la pièce . Un refroidissement lent produit dans ces conditions trois zones dans la structure de la couche cémentée (figure 2-1, c) :

- 1- Hypereutectoïde constituée de perlite et de cémentite secondaire, formant un réseau suivant l'ancien grain d'austénite ;
- 2- Eutectoïde composée de perlite lamellaire ;
- 3- Hypoeutectoïde constituée de perlite et de ferrite. La quantité de ferrite dans cette dernière zone augmente sans cesse à mesure qu'on s'approche du cœur.

On considère que l'épaisseur de la couche cémentée est égale à la somme des épaisseurs des zones hypereutectoïde, eutectoïde et de la moitié de la zone de transition (hypoeutectoïde)

(figure 2-1, c). Parfois on admet que l'épaisseur technique de la couche est celle dont la structure après trempe se compose de martensite (95%) + austénite résiduelle .

D'après la pratique, l'épaisseur de la couche cémentée des pièces en acier (% C \leq 0.17 %) est prise égale à 15 % de l'épaisseur minimale ou du diamètre de la section soumise à la cémentation. Lorsque la teneur de l'acier en carbone est $>$ 0.17 % , l'épaisseur de la couche diminue de 5 à 9 % . Pour les pièces travaillant à l'usure et non sollicitées par des charges unitaires importantes, de 3 à 4 % de l'épaisseur de la couche varie de 0.5 à 2.0 mm .

La concentration du carbone dans la couche superficielle doit être de 0.8 à 1.0 % . Pour obtenir la résistance maximale à la fatigue de contact, le taux de carbone peut être poussé à 1.1 ou 1.2 % . Une concentration plus élevée dégrade les propriétés mécaniques de la pièce cémentée. La teneur limite en carbone à la surface, déterminée par la ligne SE du diagramme, est d'autant plus grande que la température de saturation est plus élevée . L'élévation de la température augmente , pour une durée donnée , l'épaisseur de la couche.

Les éléments d'alliage présents dans un acier influent fortement sur la structure de la couche cémentée, le mécanisme de sa formation et la vitesse de diffusion . Dans le cas de la cémentation des aciers alliés en éléments carburigènes, la température de diffusion rend possible la formation d'une couche biphasée composée d'austénite et de carbures de forme globulaire. Dans ce cas, la concentration moyenne totale de carbone à la surface peut dépasser à la température donnée, la solubilité du carbone dans l'austénite. La concentration du carbone dans les aciers contenant les éléments : Cr, Mn, W, Mo ou V peut atteindre 1.8 à 2.0 % .

La majorité des éléments d'alliage exercent une action différente sur le coefficient de diffusion et la concentration du carbone dans la couche périphérique. C'est pourquoi leur influence sur la profondeur de cémentation dépend du facteur qui est dominant. Le chrome et le tungstène diminuent le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite D_γ , car ils augmentent l'énergie d'activation Q . Mais en renforçant la concentration du carbone à la surface, ils augmentent quelque peu la profondeur de cémentation. Le nickel, au contraire, accroît la vitesse de diffusion mais diminue la concentration du carbone à la surface et, donc, la profondeur de cémentation. Le manganèse n'exerce presque aucune action sur le coefficient de diffusion, accroît la concentration du carbone à la surface et augmente donc quelque peu la profondeur de cémentation [25].

II.2. Modes de cémentation :

Il existe trois procédés de cémentation : par agents solides (contenant du carbone) , par des gaz et par agents liquides [25-26].

II.2.1. Cémentation par ciment solide :

L'agent de saturation dans cette opération est un ciment solide, le plus souvent le charbon de bois activé (de bouleau ou de chêne) en grains de 3.5 à 10 mm de diamètre, ainsi que le semi-coke de houille et le coke de tourbe.

Pour accélérer la cémentation, on ajoute au charbon des activants dont le carbonate de baryum $BaCO_3$ et le carbonate de sodium Na_2CO_3 à raison de 10 à 40 % du poids du charbon. Le ciment solide largement utilisé se compose de charbon de bois, de 20 à 25 % de $BaCO_3$ et jusqu'à 3.5 % de $CaCO_3$ que l'on ajoute pour prévenir le frittage.

Les pièces prévues pour la cémentation sont placées après décapage préalable dans des caisses soudées en acier ou, plus rarement, en fonte, d'une forme rectangulaire ou cylindrique. Lors de la pose des pièces, on couvre le fond de la caisse d'une couche de ciment damée de 20 à 30 mm d'épaisseur, sur laquelle on place la première couche de pièces en maintenant une distance de 10 à 15 mm entre les pièces et les parois latérales. Puis, la première couche de pièces est encore couverte d'une couche de ciment damée de 10 à 15 mm d'épaisseur, sur laquelle on pose la deuxième couche de pièces, etc. La dernière (supérieure) couche de pièces est couverte d'une couche de ciment de 35 à 40 mm d'épaisseur pour compenser son retrait éventuel. La caisse est couverte d'un couvercle dont les bords sont mastiqués avec de l'argile réfractaire ou avec un mélange d'argile et de sable de rivière pétris dans l'eau jusqu'à l'état de pâte. Ensuite la caisse est placée dans un four. La température de cémentation varie de 910 à 930 °C.

Le maintien à la température de cémentation est de 7 à 9 min par centimètre de la dimension minimale de la caisse. Le séjour à la température de cémentation pour une caisse de dimension minimale de 150 mm est de 5.5 à 6.5 h; la couche obtenue est alors de 0.7 à 0.9 mm d'épaisseur. Avec un séjour de 9 à 11 h, l'épaisseur atteint 1.2 à 1.5 mm. Dans le cas d'une grande caisse (dimension minimale 250 mm), pour obtenir une couche cimentée de 0.7 à 0.9 mm d'épaisseur, le séjour doit être de 7.5 à 8.5 h, et pour une épaisseur de 1.2 à 1.5 mm, de 11 à 14 h.

Après cémentation, les caisses ne sont ouvertes qu'après leur refroidissement à l'air jusqu'à 400 ou 500 °C.

Nous avons déjà indiqué que la cémentation de l'acier s'effectue avec du carbone atomique. Dans la cément solide, le carbone atomique est obtenu de la manière suivante. La caisse de cémentation contient de l'air dont l'oxygène qui réagit à une température élevée avec le carbone de ciment pour produire de l'oxyde de carbone. En présence de fer, l'oxyde de carbone se dissocie :

$$2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{at}}$$

Le carbone ainsi obtenu est atomique au moment de sa formation, il diffuse dans l'austénite . L'addition des carbonates rend le ciment beaucoup plus actif et enrichit l'atmosphère carburante en oxyde de carbone [25] :

$$\text{BaCO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{BaO} + 2\text{CO}$$

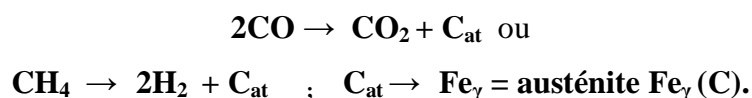
II.2.2. Cémentation gazeuse :

La cémentation gazeuse se fait en chauffant les pièces dans un milieu de gaz contenant du carbone. Elle présente plusieurs avantages par rapport à la cémentation dans un milieu solide, ce qui détermine sa large extension dans les usines de fabrication en grandes séries.

- Cette forme de traitement permet d'obtenir une concentration exacte du carbone dans la couche ;
- Diminue la durée du processus en rendant inutile le chauffage préalable des caisses remplies de ciment à faible conductibilité thermique ;
- Rend possible la mécanisation et l'automatisation totales de la gamme de fabrication en simplifiant sensiblement le traitement thermique ultérieur des pièces ;
- La tempe pouvant être réalisée directement à la sortie du four.

La meilleure couche cémentée s'obtient en employant comme agent de cémentation le gaz naturel (CH_4) composé complètement de méthane, ainsi que les mélanges de propane et de butane soumise à un traitement spécial.

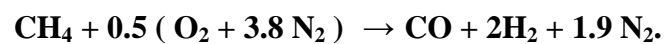
Pour la cémentation, on utilise souvent les hydrocarbures liquides (benzène, kérosène, synthol). La réaction principale qui assure la carburation est la dissociation du méthane et de l'oxyde de carbone :



La cémentation gazeuse s'opère le plus souvent dans des fours à moufle et sans moufle, à marche continue, ainsi que dans des fours à cuve à marche discontinue. Dans le cas des fours à cuve, on emploie pour la cémentation le kérosène, le synthol, les alcools, etc., amenés dans le four sous forme de gouttes . La stabilité thermique élevée et une bonne vaporisation des

hydrocarbures liquides (kérosène, synthol, etc.) permettent de cumuler dans le même espace utile l'obtention du gaz et le processus de cémentation.

Dans les fours à marche continue on emploie essentiellement les gaz naturels. Pour obtenir la concentration nécessaire en carbone (ordinairement, 0.8%), on utilise le plus souvent une atmosphère contrôlée endothermique composée de 92 à 95 % d'endogaz et de 5 à 8 % de gaz naturel. Une atmosphère endothermique (20% CO, 40% H₂ et 40 % N₂) s'obtient par combustion partielle à 1000 ou 1200 °C du gaz naturel ou d'un autre hydrocarbure dans un générateur endothermique spécial en présence d'un catalyseur. La réaction s'écrit :



Pour diminuer la durée du processus, on recourt généralement dans l'industrie à la cémentation gazeuse dans laquelle le potentiel de carbone de l'atmosphère endothermique (par potentiel de carbone de l'atmosphère on entend son pouvoir de cémentation qui assure une concentration définie de carbone à la surface de la couche cémentée) est d'abord maintenu à un niveau élevé pour assurer dans la zone superficielle de l'acier 1.3 à 1.4 % C, puis ce potentiel est réduit à 0.8 % C. Le potentiel de carbone de l'atmosphère s'établit d'après le point de rosée (le point de rosée est la température à laquelle s'amorce la condensation des vapeurs d'eau contenues dans l'atmosphère. Sa mesure est donnée par des appareils spéciaux) ou d'après sa teneur en CO₂, puisque les concentrations des vapeurs d'eau et de CO₂ sont liées entre elles. Pour réaliser une concentration de 0.8 % C à la surface de l'acier, le point de rosée doit être de 8 à 10 °C , et pour 1.3 à 1.4 % C, de 12 à 16 °C (à 930°C) [25].

Les fours à marche continue comportent deux zones dans le sens de la longueur du four. Dans la première zone, qui couvre à peu près les ²/₃ de cette longueur, on amène du gaz qui se compose de gaz naturel (10 à 15 %) et de gaz endothermique (90 à 85 %) (potentiel de carbone de l'atmosphère : 1.3 à 1.4 % C); la deuxième zone ne reçoit que le gaz endothermique en équilibre avec la concentration de carbone à obtenir à la surface (ordinairement, 0.8 %). En appliquant cette modalité de cémentation, il faut tenir compte que la diminution de la teneur en carbone de la couche de 1.3 ou 1.4 à 0.8 % s'obtient seulement aux dépens du carbone dissous dans l'austénite.

L'azote, en se dissolvant dans l'austénite, compense partiellement les pertes en chrome et en manganèse, en augmentation ainsi sa stabilité. Toutefois, il faut tenir compte qu'avec une

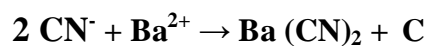
teneur élevée de l'atmosphère en ammoniac il peut se former dans la couche de diffusion ce qu'on appelle « un composant sombre » (probablement, des pores) qui altère les propriétés mécaniques de l'acier (la nature et le mécanisme de la constitution du « composant sombre » sont à établir par une étude ultérieure). Pour éliminer l'oxydation interne il est recommandé d'utiliser les aciers à addition supplémentaire de nickel et de molybdène.

La cémentation s'effectue à la température de 930 à 950 °C, la durée de l'opération assurant l'obtention d'une couche de 0.7 à 1.5 mm d'épaisseur à 930 °C dans des fours à moufle (ou sans moufle) à marche continue est de 6 à 12 h , et dans fours à cuve, de 3 à 10h .

Pour accélérer l'opération, on fait circuler les gaz et, parfois, la température de la cémentation gazeuse est portée à (1000 – 1050) °C à condition que les aciers employés soient à grains fins par hérédité. La cémentation est accélérée également si les pièces sont fabriquées par des méthodes de déformation plastique à froid [25].

II.2.3. Cémentation par ciment liquide :

Les bains de cémentation sont formés de cyanure de sodium NaCN, de chlorure de baryum BaCl₂ (activateur) et de chlorures alcalins (modérateurs), permettant de réaliser une fluidité convenable. Du graphite en poudre surnage à la surface du bain et empêche l'action de l'air. La réaction prépondérante de cémentation peut se formuler par :



On distingue deux types de bains :

- L'un contient 20% NaCN et peut être porté à (870-900)°C,
- L'autre contient 8% NaCN et peut être chauffé jusqu'à 950°C, ce qui permet une cémentation plus rapide.

On plonge les pièces dans un bain de sel contenant essentiellement le cyanure de sodium NaCN (contient C , N et Na).

Le bain est porté à une température allant de 850° C à 950 ° C. Les pièces, suspendues par un fil en acier doux (vers 500 °C) (cyanuration), sur une profondeur qui atteint 0.5 mm après une heure de traitement.

On constate que la couche cyanurée est, après trempe, beaucoup plus dure que celle à laquelle donne naissance la cémentation solide. Mais elle très fragile à cause du nitrure de fer.

La teneur en carbone de la couche cémentée atteint 0.7 % et la trempe de durcissement doit être faite à 775 °C. Comme l'opération est rapide (1 heure), le métal n'est pas surchauffé par conséquent on ne procède à aucun traitement de régénération. La trempe à l'eau pour les aciers au Cr – Ni est suivie d'un revenu à 175°C pour augmenter la résilience.

L'emploi de la cyanuration est limité aux pièces de petites dimensions qui ne sont soumises ni aux chocs, ni à des efforts importantes (pièces de machine à coudre, à écrire, axes, engrenages...etc.) [26].

II.3. Traitement thermique de l'acier après cémentation et propriétés des pièces cémentées :

Pour donner aux pièces des propriétés définitives, on les soumet après cémentation à un traitement thermique dont le but est :

- De corriger la structure et d'affiner le grain au cœur et dans la couche cémentée qui augmente pendant le long séjour à une température de cémentation élevée ;
- D'obtenir une bonne dureté de la couche cémentée et de bonnes propriétés du cœur ;
- D'éliminer le réseau de carbure dans la couche cémentée, qui peut apparaître par suite de la sursaturation en carbone.

Dans la grande majorité des cas, surtout lors du traitement des aciers à grains fins par hérédité, on recourt à la trempe à partir du domaine au-dessus du point Ac_1 (depuis 820 ou 850 °C). On arrive ainsi à affiner le grain de la couche cémentée et partiellement à recristalliser et à affiner le grain au cœur. Il est fréquent que la cémentation gazeuse est suivie directement à la sortie du four de cémentation d'une trempe après refroidissement jusqu'à 840 ou 860 °C.

Un tel traitement ne permet pas de corriger la structure de la couche cémentée et du cœur, c'est pour cette raison que ce mode de trempe n'est utilisé que pour des pièces en aciers à grains fins par hérédité.

Pour diminuer la déformation des pièces cémentées, on emploie également la trempe dans l'huile chaude portée à 160 ou 180 °C.

Quels que soient les cas, l'opération terminale des pièces ayant subi la cémentation est un revenu à basse température à 160 ou 180°C, qui transforme la martensite de trempe de la couche superficielle en martensite de revenu supprimant les contraintes.

La dureté de la couche superficielle dans le cas de l'acier au carbone est HRC 60 à 64, et dans celui de l'acier allié, HRC 58 à 61 ; la diminution de la dureté est due à la formation d'une quantité élevée d'austénite résiduelle.

La cémentation suivie d'un traitement thermique élève la limite de fatigue des pièces en acier par suite de la formation dans la couche superficielle des contraintes de compression résiduelles importantes (jusqu'à 40 ou 50 kgf/ mm²) et diminue sensiblement l'aptitude aux

concentrateurs de contraintes à condition que la couche consolidée soit continue suivant toute la surface de la pièces. Par exemple, après cémentation, trempe et revenu d'un acier au chrome- nickel (0.12 % C ; 1.3 % Cr ; 3.5 % Ni), la limite de fatigue des éprouvettes sans concentrateurs de contraintes s'accroît de 56 à 75 kgf/ mm², et en présence d'une entaille, de 22 à 56 kgf/ mm². La limite de fatigue peut être encore élevée par écrouissage réalisé par grenailage.

Ce traitement conduit à la transformation de l'austénite résiduelle en martensite, au renforcement des contraintes de compression à la surface, et comme conséquence, à l'augmentation supplémentaire de la limite de fatigue. Dans certains cas, la cémentation est suivie de trempe avec chauffage par induction, qui rend le grain beaucoup plus fin en améliorant sensiblement la limite de fatigue. Un acier cémenté possède une résistance à l'usure et une résistance de contact élevées [25-26].

II.4. Aciers de cémentation :

Pour les pièces soumises à la cémentation on emploie les aciers à bas carbone (0.1 à 0.25 % C). Dans ce cas, après cémentation, trempe et revenu à basse température, la dureté de la couche cémentée doit être HRC 58 à 62, et au cœur, HRC 20 à 40. Les aciers de cémentation doivent avoir au cœur des propriétés mécaniques très élevées, surtout une très haute limite élastique, de plus, ils doivent avoir un grain fin par hérédité .

Pour les pièces de petites dimensions qui travaillent à l'usure et qui n'imposent pas de résistance élevée au cœur, on emploie les aciers au carbone titrant : 0.1 % C, 0.15 % C, 0.2 % C [25].

II.4.1. Aciers au chrome :

Pour les pièces de forme simple (bagues, doigts, axes, petits arbres, certains engrenage) cémentées à une profondeur de 1.0 à 1.5 mm, il faut employer les aciers au chrome titrant de 0.7 à 1.0 % Cr. Les aciers au chrome sont plus susceptibles de transformation bainitique, et la trempe avec refroidissement à l'huile, réalisée après cémentation, donne au cœur des pièces une structure bainitique. Il en résulte que les aciers au chrome ont par rapport aux aciers au carbone une résistance plus élevée, la plasticité au cœur étant quelque peu plus faible : $R = 70$ à 80 kgf/mm², $R_{0.002} = 50$ à 65 kgf /mm² ; $A = 12$ à 11 % ; $Z = 45$ à 40 % ; $K = 7$ à 6 kgf.m/ cm² et une meilleure résistance de la couche cémentée. L'acier au chrome est sensible à la surchauffe (mais moins que l'acier au carbone) et peut recevoir par cémentation une couche superficielle à teneur accrue en carbone. La pénétration de trempe des aciers au

chrome n'est pas grande. Pour 95% de martensite, le diamètre critique pour la trempe à l'eau est de 12 à 20 mm, et pour la trempe à l'huile, de 5 à 12 mm .

II.4.2. Aciers au chrome- vanadium :

L'addition de vanadium (0.1 à 0.2 %) à un acier au chrome améliore ses propriétés mécaniques. Elles deviennent au cœur $R = 75$ à 80 kgf/mm^2 ; $R_{0.002} = 55$ à 60 kgf/mm^2 ; $A = 13$ à 12% ; $Z = 50 \%$; $K = 8 \text{ kgf.m/cm}^2$. Les aciers chrome- vanadium sont moins susceptibles de surchauffe. Pourtant, leur faible pénétration de trempe ne permet de les utiliser que pour des pièces relativement petites (axes de piston, arbres à cames, etc.).

II.4.3. Aciers au chrome- nickel :

Les pièces importantes supportant en service des charges dynamiques importantes se font en aciers au chrome - nickel et en alliages plus complexes.

L'addition simultanée de chrome et de nickel augmente la résistance, la plasticité et la ductilité au cœur. Le nickel augmente de plus la résistance et la ductilité de la couche cémentée.

Les aciers au chrome - nickel sont peu susceptibles de surchauffe en cémentation prolongée et n'ont pas de tendance à la sursaturation en carbone de la couche superficielle. La stabilité élevée de l'austénite surfusionnée dans les domaines perlitique et bainitique assure à l'acier au chrome - nickel une pénétration de trempe élevée. Le diamètre critique pour trempe à l'huile (pour 95 % de la martensite) est de 25 à 70 mm. C'est ce qui permet également de tremper de grosses pièces avec refroidissement dans l'huile et, dans certains cas, à l'air .

Chapitre III

Déposition de chrome

III. Déposition de chrome:

III.1. Structure cristalline du chrome :

Le chrome est un métal blanc grisâtre susceptible d'acquérir un beau poli. Sa structure cristalline est cubique centré, (arête 2.8 angströms).

Le chrome fond à très haute température (1800° C). Le coefficient de dilatation linéaire du chrome est : $\alpha = 8 \times 10^{-6}$.

A l'état de dépôt électrolytique normal, la dureté de chrome est très élevée, de l'ordre de 1000 HV, ce qui correspond à environ 70 HRC, et par extrapolation à 800 HB. Sous l'influence de traitements thermiques à partir de 400° C la dureté des dépôts de chrome, quel que soit le mode opératoire avec lequel ils ont été obtenus, décroît jusqu'à atteindre 200 HV environ pour un traitement thermique à 1200° C [24].

III.2. Techniques de dépôt de chrome :

III.2.1. Déposition de chrome par PVD :

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) consistent à utiliser des vapeurs du matériau à déposer pour réaliser un dépôt sur un substrat quelconque. Le transport des vapeurs de la cible au substrat nécessite un vide poussé (10⁻⁵ Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène.

La génération directe de vapeur de chrome à partir d'une source solide est difficile à réaliser à cause de la très haute température de fusion de chrome (1800°C). Il faut alors utiliser des procédés physiques (plasma, canon à ions, laser...) permettant la pulvérisation de la surface. Une autre technique consiste à générer une vapeur de chrome qui est oxydée en phase vapeur ou en surface par l'introduction d'un gaz oxydant comme l'oxygène (PVD réactive). Ces deux techniques qui distinguent les régimes de pulvérisation élémentaire et de pulvérisation des composés peuvent être couplées.

On distingue différentes variantes en fonction de la technique d'évaporation de la cible.

L'évaporation thermique est la technique la plus simple : un résistor réfractaire chauffé par effet Joule permet d'obtenir les températures nécessaires pour obtenir une tension de vapeur saturante de chrome suffisante. Un vide poussé (10⁻⁵ Pa) est nécessaire pour éviter que les collisions entre les particules lors du transport entre la source et le substrat entraîne une germination en phase homogène. Cependant, les vapeurs obtenues ne réagissent que partiellement avec l'oxygène ce qui ne permet pas d'obtenir une bonne adhérence entre le dépôt et le substrat. Afin de combler ce manque de réactivité, par la suite, oxydée soit en chauffant le dépôt sous atmosphère oxydante (H₂O, O₂), soit par un plasma d'oxygène.

Comme la tension de vapeur saturante de chrome est trop faible, les dépôts par évaporation thermique directe de chrome solide ne sont pas possibles. Une technique de pulvérisation de la surface de la source (cible) sans passer par l'état liquide doit être employée. Le bombardement ionique créé par un plasma de décharge continue ou radiofréquence d'un gaz neutre (Ar) permet d'obtenir des dépôts de chrome par pulvérisation cathodique sans chauffer la cible. Afin d'améliorer la pulvérisation de la source, l'application d'un champ magnétique permet de confiner les électrons énergétiques du plasma aux alentours de la cible et donc de créer un nombre plus important d'ions et, de ce fait, d'augmenter la vitesse de pulvérisation (magnétron sputtering). Les espèces créées sont plus énergétiques que pour l'évaporation thermique (quelques eV contre 0,1 eV) mais peuvent être excitées par un plasma radiofréquence (ionized sputtering). Les pressions utilisées sont plus élevées que pour l'évaporation thermique (1-10 Pa) car un nombre de collisions assez important doit permettre au plasma d'être entretenu [27].

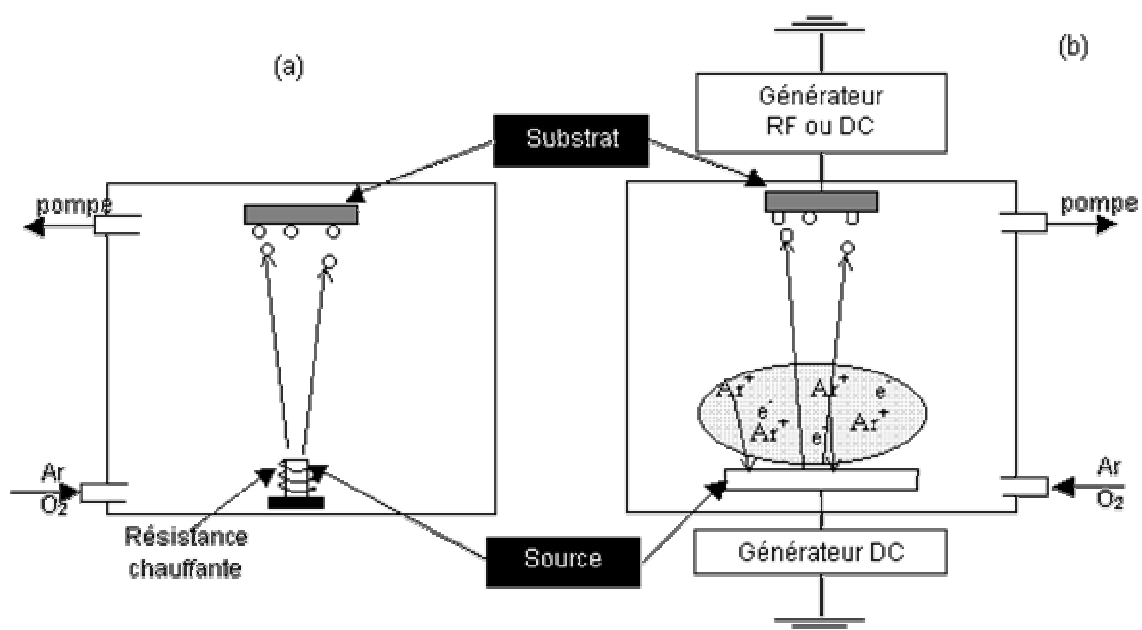


Figure 3-1 : Principe de (a) l'évaporation thermique et (b) la pulvérisation cathodique [27].

L'utilisation d'un gaz annexe entraîne l'incorporation d'impuretés dans la couche (par exemple, jusqu'à 6 % at d'argon dans les couches) qui peut entraîner une détérioration importante de ses propriétés. Pour obtenir des couches sans impuretés, des photons (ablation laser ou Plasma Laser Déposition) peuvent être utilisés : un laser à excimer pulsé (20 ns) irradiant la cible crée un nuage composé de vapeur qui viennent se condenser sur le substrat tout en conservant la stoechiométrie de la cible. Cependant, un taux d'évaporation faible conduit à des vitesses de dépôt limitées.

Une autre technique consiste à liquéfier localement la surface de la cible à l'aide d'un faisceau électronique (Electron Beam PVD, EBPVD) : cette technique permet de vaporiser et de déposer le matériau à des vitesses très importantes (entre 500 et 1000 nm.min⁻¹).

Quelle que soit la technique de PVD, au niveau de la surface, la croissance des dépôts se fait en 2 phases : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. En fonction de la vitesse de ces deux réactions, différents types de croissance peuvent apparaître.

Les espèces (atomes) qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatome puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt croissent par ajout d'un adatome ou d'un autre germe permettant au système de minimiser son énergie libre. Cependant, la diminution de l'énergie libre engendrée par l'augmentation de volume est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe ; il existe donc, d'un point de vue thermodynamique, un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître. Afin d'atteindre la taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat (terrasse, contremarche, lacune,...) [27-28].

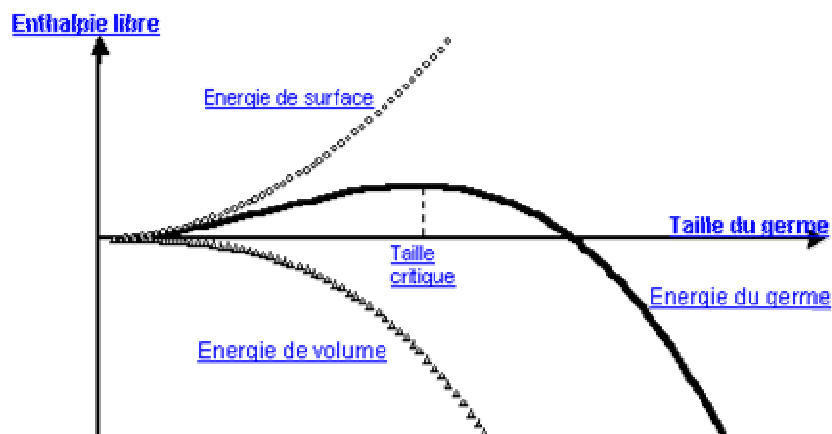


Figure 3-2 : Energie libre d'un germe en fonction de sa taille [28].

Après la germination, trois types de croissance peuvent être distingués :

Volmer-Weber : il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat : les adatomes se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes ;

Franck-Van den Meer : au contraire du mode de croissance précédent, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître ;

Stranski-Krastanov : l'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Meer) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (type Volmer-Weber).

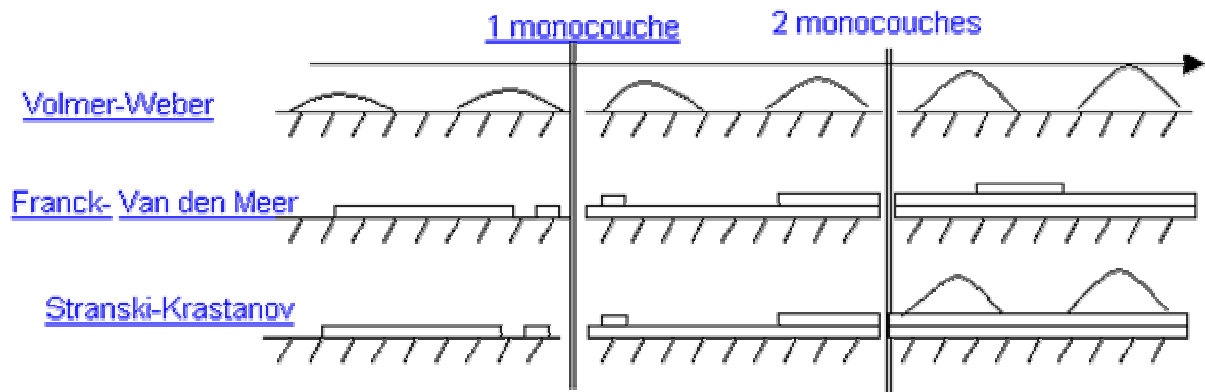


Figure 3-3 : Modèle de croissance des cristaux [28].

III.2.2. Déposition de chrome par CVD :

Contrairement à la PVD, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition) n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. La première utilisation industrielle (dépôts de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence) date de 1893 .

Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz . On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur [29].

La réaction peut se décomposer en 5 phases :

- transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat ;
- adsorption de ces réactifs sur la surface ;
- réaction en phase adsorbée et croissance du film ;
- désorption des produits secondaires volatils ;
- transport et évacuation des produits gazeux.

La création du dépôt ne peut se faire que dans des conditions thermodynamiques permettant la réaction : l'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme thermique en chauffant soit l'intégralité de l'enceinte (four à paroi chaude) soit seulement le porte-substrat (four à parois froides).

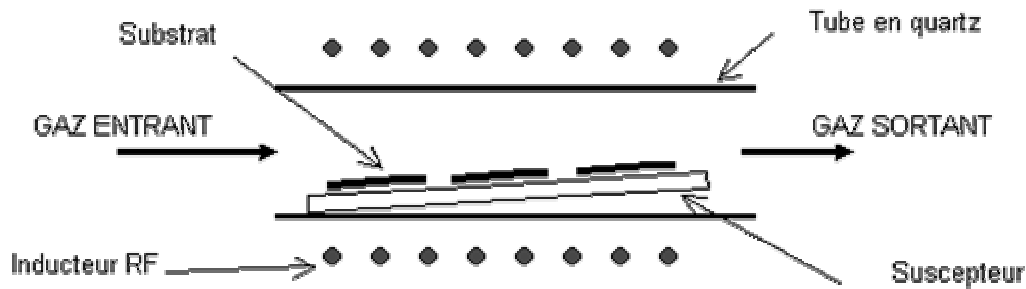


Figure 3-5 : Exemple de réacteur de CVD thermique à paroi froide [29].

Les principaux précurseurs utilisés en CVD thermique sont poudre de chrome ou de ferrochrome.

Dans le cas d'une réaction chimique à la surface d'un substrat, différents types de régime de cinétique peuvent être observés en fonction de l'étape limitant la réaction. Si la réaction à la surface consomme l'intégralité des réactifs apportés par diffusion, c'est cette dernière étape qui limite la croissance : le régime est dit régime de diffusion (ou de transfert de masse). Si, au contraire, l'apport de matière réactive est supérieure à sa consommation par la réaction à la surface du substrat, c'est cette dernière étape qui limite la croissance : le régime est dit régime de réaction.

La réaction conduisant au dépôt peut provenir :

- de la décomposition d'un précurseur (AB) directement adsorbé à la surface (s) suivant la réaction : $AB_{(g)} + S \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$;
- soit de la réaction $A_{(g)} + B_{(g)} + S \rightarrow C_{(s)} + D_{(g)}$ entre un précurseur A adsorbée sur un site S et un autre précurseur B qui peut être soit en phase gazeuse (modèle du type Langmuir-Hinshelwood) soit adsorbé sur un autre site (modèle du type Rideal-Eley).

Le régime de réaction est favorisé par : une faible réactivité des espèces, un flux d'espèce limité, une température faible (la vitesse de diffusion varie faiblement avec la température, une pression totale abaissée (permettant de limiter la diffusivité des espèces) tandis que la vitesse de réaction suit une loi d'Arrhénius .

Les phases de germination-croissance puis les différentes morphologies des dépôts pour la PVD sont la plupart du temps valables en CVD [28-29].

III.2.3. Déposition de chrome par voie électrolytique :

1. Schéma des phénomènes d'électrolyse :

Ceux-ci sont très complexes, et peuvent être schématisés, comme suit :

- 1- a la cathode : - dégagement d'hydrogène,
 - dépôt de chrome métallique,
 - réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent.

2- a l'anode : oxydation du chrome trivalent en chrome hexavalent, c'est à dire régénération de l'acide chromique.

Ces phénomènes se produisent en présence d'anions tels SO_4^{2-} ou SiF_6^{2-} qui jouent un rôle de catalyseurs.

Le fonctionnement du bain se traduit donc par le dépôt du chrome d'une part et l'appauvrissement de la solution en acide chromique d'autre part, les autres constituants pouvant conserver en fonctionnement normal une concentration et de réduction.

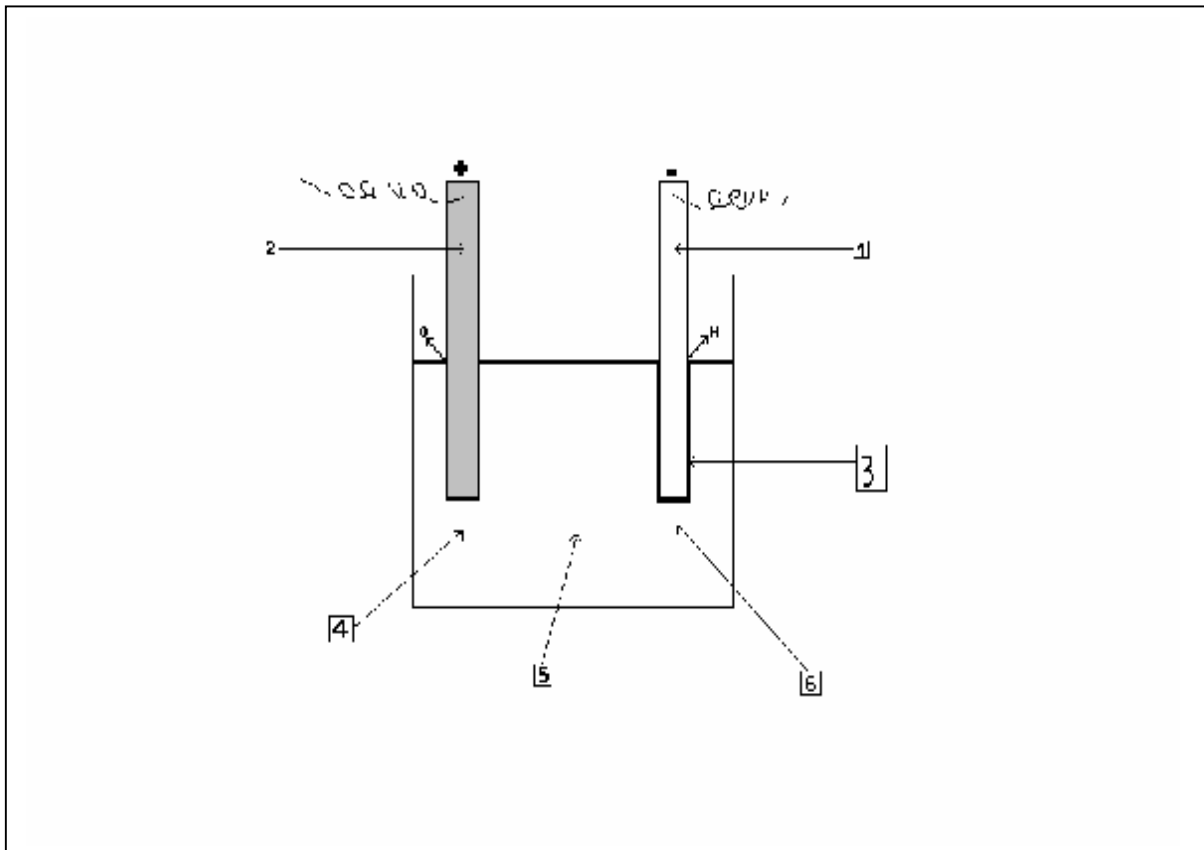


Figure 3-6 : Schéma de l'électrolyse[24].

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| 1- Cathode : pièce à chromer. | 4- Régénération de CrO_3 . |
| 2- Anode en plomb antimoné. | 5- Solution d'acide chromique ($\text{CrO}_3 + 1\% \text{SO}_4\text{H}_2$). |
| 3- Dépôt de chrome. | 6- Formation de Cr_2O_3 . |

Un dépôt correct de chrome nécessite que la production de SO_4^{2-} par rapport à l'acide chromique ait une valeur définie pratiquement constante et que la quantité de chrome à l'état trivalent (Cr_2O_3) dans le bain reste compris dans certaines limites [24].

2. Théories sur le mécanisme de déposition:

Si on veut pénétrer plus avant dans le mécanisme de déposition, le rôle du chrome trivalent et le rôle cathodique des anions ajoutés à la solution d'acide chromique, on tombe dans le domaine des hypothèses vu la grande complexité des compositions du chrome et leur instabilité. Des théories déverses ont été émises par plusieurs chercheurs.

Elle sont souvent judicieuses et cohérentes. Malheureusement, sur des points importants elles sont contradictoires. On peut envisager deux groupes de théories, celles qui expliquent la disposition par réduction directe du chrome hexavalent en chrome métallique, et celles qui supposent des réductions successives par divers états de chrome trivalent, divalent, etc....

Pour justifier leurs hypothèses les chercheurs ont fait appel à des phénomènes chimiques connus et supposés se produisant dans le bain électrolytique et aux phénomènes électrolytiques habituellement rencontrés. Nous donnons ci-dessous un résumé de certaines théories qui montre la diversité des interprétations possibles [24].

2.1. Dépôt à partir du chrome trivalent :

- D'après Sargent, le dépôt de chrome métallique directement à partir du chrome hexavalent est impossible. Le dépôt ne peut se faire qu'à partir du chrome trivalent, ce dernier se formant par action de l'acide sulfurique sur l'hydrate chromique produit à la cathode par réduction de l'acide chromique. Ensuite le chrome trivalent est réduit partiellement à l'état de chrome divalent ; et c'est le chrome divalent qui se décharge sur la cathode pour donner du chrome métallique.

- D'après LIEBREICH, il y a formation autour de la cathode d'un film formé d'oxyde et d'hydrate de chrome colloïdaux. Les anions SO_4^- neutralisent la charge du chrome trivalent contenu dans la pellicule cathodique et le chrome métallique se dépose [24].

2.2. Réductions Successives :

- D'après Burynkov, il se produit une succession de réductions et d'oxydation entre acide chromique, oxyde chromique, protoxyde de chrome, chrome métallique.

Il y a lieu de distinguer pendant l'électrolyse trois zones différentes autour de la cathode :

zone extérieure comprenant de l'acide chromique ;

zone moyenne comprenant surtout du chrome trivalent (oxyde Cr_2O_3) ;

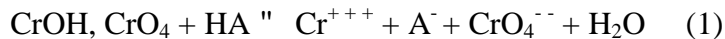
zone touchant la cathode comprenant surtout du chrome divalent (protoxyde CrO).

Il y a dégagement d'hydrogène à la cathode. Celui-ci réduit l'oxyde chromique en protoxyde de chrome qui est lui-même réduit ensuite en chrome métallique. Dans la couche moyenne l'acide sulfurique réagit avec les produits de réduction formés à la cathode d'une part et l'acide chromique de la couche extérieure d'autre part pour donner un complexe de formule générale $Cr_2 (CrO_4) SO_4$. ce complexe se dissolvant facilement, il y a non pas formation d'un diaphragme, mais formation d'une couche protectrice liquide où se rencontrent le protoxyde de chrome venant de la cathode et l'acide chromique venant du bain. Dans cette zone il y a réduction de l'acide chromique en chrome trivalent suivant la formule :



2.3. Formation du film CrOH CrO₄:

- D'après Muller, il y a sur la cathode, formation d'un oxyde basique ou chromate de chrome CrOH, CrO₄, formant film de protection. Ce film ne peut être pénétré par les molécules CrO₃. Mais il peut subir une dissolution électrostatique en se laissant traverser par les ions H⁺, à partir d'un certain potentiel. Cette dissolution se produit en présence d'un acide étranger, par exemple SO₄H₂, suivant la formule :



Le dépôt de chrome n'est possible que si le chrome du bain peut former un oxyde convenable, donnant le chromate de chrome CrOH, CrO₄, sont tenues à distance de la cathode par le film, au travers duquel peuvent passer les ions H⁺. le film se forme sans aucune solution de continuité, dès que l'on commence à charger la cathode et il ne peut se dissoudre que lorsque le potentiel a atteint une certaine valeur dite potentiel de pénétration . il n'y a pas alors destruction totale du film, mais simplement dissolution partielle électrostatique, suivant la formule (1), puis colmatage.

La réduction du chrome hexavalent en chrome trivalent peut ainsi avoir lieu dès que le, potentiel de pénétration est atteint. En même temps, par l'endommagement du film, le chrome qui était passif, devient actif et la réaction Cr⁶⁺ Cr³⁺ peut surmonter la force contre-électromotrice de la réaction Cr²⁺ D Cr métallique. Par suite, si la charge de la cathode atteint le potentiel Cr²⁺ D Cr métallique, les deux réactions Cr⁶⁺ Cr³⁺ Cr métallique ont lieu simultanément. Le chrome trivalent formé dans la première réaction peut donc être réduit jusqu'au chrome métallique dans la seconde [4].

Le mécanisme de ces divers phénomènes est :

- Formation de CrOH, CrO₄ ;
- Formation de la couche cathodique ;
- Comportement des ions H⁺ lorsque l'électrode est chargée cathodiquement ;
- Réaction de la réaction.

2.4. Réductions successives et formation d'hydrures :

- D'après Snavely, la réduction du chrome au cours de la formation du dépôt, s'effectue par des atomes d'hydrogène, plutôt que par transfert direct d'un électron de la cathode à l'ion chrome. Ce mécanisme suppose la formation, sous l'effet du dégagement d'hydrogène, d'une pellicule de cathode contenant de l'hydrogène atomique fortement réducteur. Dans cette pellicule de cathode, la concentration du chrome trivalent et le PH de la pellicule sont normalement suffisants pour former un dispersoïde complexe contenant du chrome trivalent, du chrome hexavalent, de l'hydrogène et de l'oxygène. Ainsi, d'une part le bain de chromage

est considéré comme une solution véritable, d'autre part, la pellicule de cathode à oxyde basique.

Cette pellicule de cathode consiste en une membrane colloïdale de composition et disposition telles que son point isoélectrique est situé à l'intérieur de la gamme de variation du PH à la surface de la cathode. A l'extrémité inférieure de cette gamme, il y a réduction du chrome à l'état purement métallique et dépôt de chrome (arrangement en réseau à cubes à masse centrée). Aux valeurs intermédiaires du PH, c'est de l'hydrure hexagonal qui se dépose. A l'extrémité supérieure c'est l'hydrure cubique à faces centrées qui se dépose. Entre ces limites, il se produit des mélanges de structures variées.

La réduction de l'acide chromique s'effectue progressivement d'après cette théorie. Il y a d'abord passage de l'état hexavalent à l'état trivalent, ce passage pouvant s'accomplir par l'intermédiaire d'un couple chromique-chromeux. Le chrome trivalent est réduit à l'état divalent par l'hydrogène atomique à l'intérieur de la pellicule de cathode. Si une partie de ce chrome divalent s'échappe hors de la pellicule, elle réduit le chrome hexavalent. Cette migration du chrome divalent hors de la pellicule de cathode a lieu sous l'effet de l'agitation consécutive au violent dégagement d'hydrogène.

Le mécanisme de réduction du chrome divalent à l'état de chrome métallique s'effectue par le passage intermédiaire à l'état d'hydrures. Si le PH de la pellicule de cathode est relativement faible, les atomes d'hydrogène réduisent les ions de chrome divalent et entrent en combinaison avec les ions hydroxydes arrachés du chrome. Tous les hydrures formés sont instables à un point tel qu'ils se dissocient quand l'atome de chrome occupe sa position correcte dans le réseau cubique à masse centrée du dépôt de chrome.

L'action catalytique de l'ion SO_4^{2-} s'explique par le fait que l'addition de sulfate réduit la vitesse d'électrophorèse du dispersoïde contenant du chrome trivalent. Il en résulte que le point isoélectrique du dispersoïde s'abaisse. Ainsi l'absorption de l'ion SO_4^{2-} par les particules du dispersoïde facilite le dépôt [24].

2.5. Formation de complexes :

Un schéma simple du mécanisme de dépôt a été donné par Silverman. Il est basé sur le fait que les acides chromique et sulfurique présentent de grandes analogies et que, d'autre part, le chrome trivalent sous sa forme verte donne des complexes (complexes de Werner) notamment avec l'ion sulfate. Dans ces complexes il n'existe plus ni ion chrome, ni ion sulfate.

On peut envisager qu'il se produit le fonctionnement suivant du bain d'électrolyse. Lorsque le courant passe dans le bain d'acide chromique, les ions hydrogène H^+ vont vers la cathode, tandis que le chromate CrO_4^{2-} et l sulfate SO_4^{2-} vont à l'anode. L'oxygène devrait se dégager,

mais comme il est à l'état naissant et particulièrement actif, il se combine soit avec l'ion chromate, soit avec l'acide chromique pour former du chrome trivalent. Ceci a lieu à l'anode ou la concentration de l'ion sulfate est élevée. Puis le chrome trivalent et les ions sulfate forment immédiatement les complexes connus tels que : $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2^{++}$, $(\text{SO}_4)^{-}$

Le cation $\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2^{++}$ va immédiatement à la cathode où il se décharge pour donner du chrome métallique [24].

2.6. Réduction directe de l'état hexavalent à l'état métallique :

- D'après Kasper, le chrome est réduit cathodiquement de façon directe par passage de l'état hexavalent à l'état métallique. En effet si on ajoute des quantités relativement grandes de sels de zinc, nickel, cadmium, fer, ou cuivre, à un bain d'acide chromique, ces métaux ne peuvent pas déposer que ces derniers métaux, ne pourra l'être en présence d'acide chromique [24].

III.3. Structure de carbures de chrome :

Les carbures de chrome sont, à la température ambiante, constitués essentiellement par des mélanges de chrome et de carbone. Mais la superposition de ces deux constituants peut prendre des formes très différentes selon les conditions dans lesquelles ils ont pris naissance. Les structures de carbure de chrome peuvent ainsi être extrêmement variées, elles sont mises en évidence par les techniques de la métallographie.

Celles-ci comportent l'examen d'une surface du métal très soigneusement polie et attaquée par des réactifs convenables qui mettent en évidence, par des différences dans l'intensité de l'attaque, les divers constituants de carbure de chrome. L'examen se fait à l'aide d'un microscope optique. Des procédés un peu différents permettent l'examen au microscope électronique avec des grossissements beaucoup plus grands. On a pu constater que les propriétés de carbure de chrome étaient essentiellement fonction de cette structure, par conséquent, l'obtention d'une structure convenable est la clé qui permet d'attribuer à la composition les propriétés désirées.

Des additions de chrome améliorent les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion, et cet élément est très employé, en teneur variant de 0.25 à 30%, suivant l'application précise que l'on veut faire. Il se combine de préférence avec le carbone, et le carbure qui en résulte, (généralement le carbure orthorhombique Cr_3C_2 lorsque la teneur est modérée, ou le carbure cubique Cr_4C quand la teneur est forte) se dissout dans le Fe_3C restant pour former un carbure double, dur et stable. Par suite, le chrome diminue la décarburation et corrige la tendance graphitisante dans les aciers à forte teneur en carbone.

Ces structures dépendent des conditions dans lesquelles le carbure de chrome a été refroidi depuis le moment où, chauffé au-dessus du point de transformation. En particulier, suivant la vitesse de refroidissement, on peut avoir, dans le cas de faibles vitesses, une répartition dans

le chrome de particules très petite de carbone, ou, au contraire, dans le cas de plus grandes vitesses, une superposition des deux constituants en éléments extrêmement fins, discernables seulement avec de très forts grossissements [24].

III.4. Propriétés des carbures de chrome:

L'évaluation des possibilités d'utilisation des divers matériaux dans les états variables auxquels ils peuvent être amenés par des traitements se fait en déterminant un certain nombre de grandeurs relatives aux diverses propriétés du métal. Les plus courantes, sinon les plus importantes, se rattachent, d'une part, à la résistance, c'est-à-dire à la résistance opposée aux déformations, d'autre part, à la ductilité, c'est-à-dire à la capacité de se déformer sans se rompre. Ces deux qualités étant dans une certaine dépendance [30-32].

III.6.1. Dureté :

Parmi les grandeurs les plus couramment déterminées, nous citons d'abord la dureté, qui s'exprime comme une résistance à l'enfoncement. La dureté du carbure de chrome varie selon la qualité du chrome déposé, par électrolyse par exemple, la valeur est de (1500-1800) HV_{0,1} .

III.6.2. Usure :

L'usure est provoquée par un enlèvement de matière d'une surface en contact et en mouvement relatif avec une autre surface. La composition, la microstructure, la topographie de la surface, la présence ou l'absence de lubrifiant ou d'autres médias, la charge, la vitesse de contact, et la température , sont des facteurs déterminant taux d'usure. Le carbure de chrome a une résistance excellente de l'usure adhésive, l'usure abrasive et l'usure érosive. En général, la durée de vie moyenne des pièces revêtues en carbure de chrome est multipliée par 5 à 10 fois. Les couches de protection contre l'usure obtenues conviennent particulièrement pour des applications à hautes températures et elles ont parfaitement fait leurs preuves dans l'industrie chimique ainsi que dans l'aviation.

III.6.3. Frottement :

Le carbure de chrome possède un très faible coefficient de frottement, qui en fait un très bon matériau pour les frottements dans les usages industriels et notamment les frottements à sec. Le carbure de chrome maintient la résistance à l'usure par frottement à des températures allant jusqu'à 482 °C .

III.6.4. Résistance à la corrosion :

La résistance à la corrosion des carbures de chrome est en général très bonne. Son pouvoir de protection contre la corrosion est considérablement amélioré par une sous-couche de nickel. Pratiquement les carbures de chrome se distinguent par leur très haute stabilité chimique et thermique. Ils résistent à tous les agents chimiques (sauf l'acide chlorhydrique), même à une haute température. Ils sont inoxydables jusqu'à 800 °C [30-32].

Chapitre IV

Stratégie et procédure expérimentale

IV. Stratégie et procédure expérimentale :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les principales techniques utilisées en vue obtenir le carbure de chrome en couche mince sur des substrats en acier. Par la suite nous allons caractériser les revêtements obtenus afin de montrer leur qualité à la mise en œuvre.

Les différentes techniques expérimentales utilisées sont :

- Préparation des échantillons ;
- Cémentation ;
- Déposition d'une couche de chrome ;
- Traitement thermique ;
- Caractérisation des dépôts obtenus.

IV.1. Préparation des échantillons d'acier :

L'acier à revêtir a été fourni par l'unité de SONATRACH (AGHOUATE). Les échantillons ont été prélevés à partir d'un barreau cylindrique. 17 échantillons cylindriques ont été sélectionnés après avoir passer le barreau à l'opération de découpage, à l'aide d'une scie électrique. La deuxième opération est l'usinage (tournage + dressage) sur un tour parallèle avec lubrifiant pour éviter l'échauffement de métal afin d'obtenir des barreaux de 20mm de diamètre et 15 mm de longueur.

La figure 4-1 représente l'observation microscopique de l'acier de substrat avant et après cémentation.

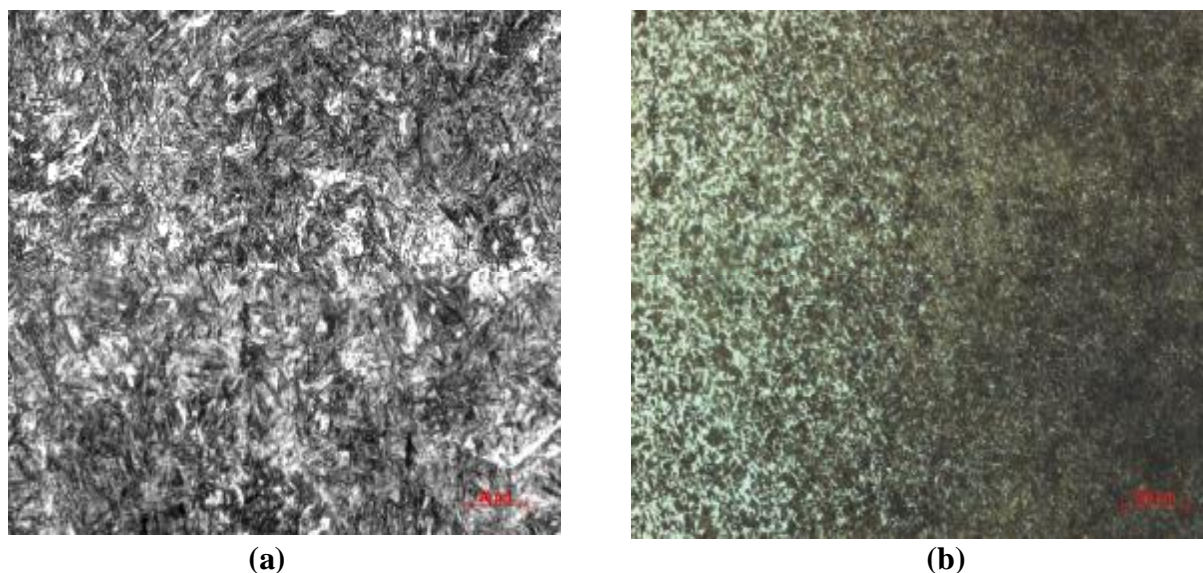


Figure 4-1 : la structure de l'acier de substrat : (a) sans cémentation, (b) avec cémentation.

Le diffractogramme correspondant à l'acier de substrat (figure 4-2) présente les pics de diffraction relatifs au fer seulement.

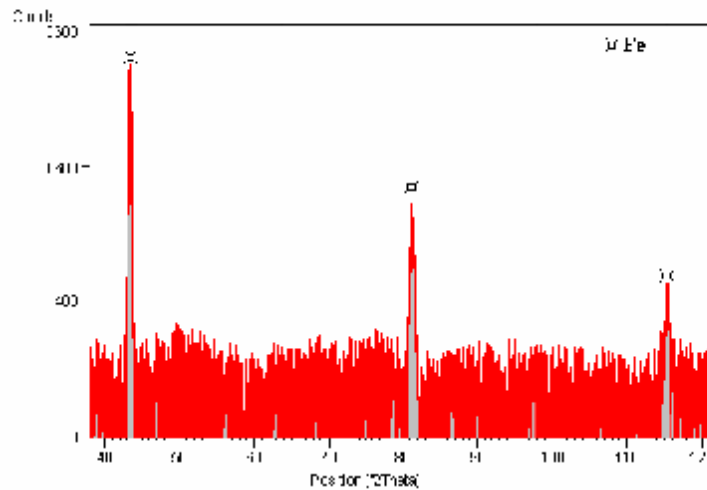


Figure 4-2 : L'analyse par diffraction des rayons x de l'acier de substrat.

La composition chimique de substrat (tableau 4-1) a été déterminée par l'analyse spectrométrique, à l'aide d'un spectromètre HILGER de type d'arc de H-T dans l'argon au laboratoire de la société BCR (Sétif).

Tableau (4-1) : Composition chimique de l'acier a revêtir (%).

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Ti	Sn
95.99	0.19	0.22	0.94	0.003	0.056	1.12	0.07	1.18	0.0116	0.01	0.20	0.0012	0.010

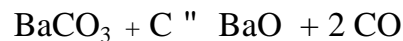
La préparation du substrat comporte un polissage mécanique sur chaque échantillon à l'aide des papiers abrasifs 180, 320, 500, 1000 et 1200. L'opération de finition permet d'obtenir un bon polissage à l'aide de feutre arrosé d'une suspension d'Aluminé dans l'eau. La face polie doit être nettoyée soigneusement à l'eau et séchée à l'air chaud comprimé et filtré.

Pour pouvoir mener une étude comparative, nous avons partagés les échantillons en 04 groupes de 04 échantillons à chacun.

IV.2. Cémentation :

La cémentation est faite à l'aide d'un ciment solide de coke sous forme du grains, dans un four sous vide. Pour accélérer la cémentation, on ajoute au charbon des activants dont le

carbonate de baryum BaCO_3 . La présence des carbonates enrichit l'atmosphère de cémentation en gaz CO selon la réaction :



A son tour, le gaz CO s'oxyde en présence du fer en donnant du carbone actif C qui diffuse dans l'acier :



L'étape de cémentation (tableau 4-2) se fait comme suit:

Groupe I: Sans cémentation (simple).

Groupe II: Durée de maintien dans le four est trois (03) heures, à une température de 900°C. On obtient une couche de 0.6mm d'épaisseur.

Groupe III: Durée de maintien dans le four est six (06) heures, à une température de 900°C. On obtient une couche de 1.3mm d'épaisseur.

Groupe IV: Durée de maintien de douze (12) heures, à une température de 900°C. On obtient une couche de 2.5mm d'épaisseur.

Tableau (4-2) : Paramètres d'essais de cémentation.

Groupe	I	II	III	IV
Nombre d'échantillons	04	04	04	04
Durée de maintien	00	03 heures	06 heures	12 heures
Epaisseur de cémentation	$E_1 = 00 \text{ mm}$	$E_2 = 0.6 \text{ mm}$	$E_3 = 1.3 \text{ mm}$	$E_4 = 2.5 \text{ mm}$

Après cémentation le refroidissement des échantillons s'effectue à l'air libre.

IV.3. Déposition du chrome :

IV.3.1. Prétraitement :

La première condition à réaliser pour qu'un dépôt électrolytique soit adhérent est que la surface du métal de base soit propre. Le bain électrolytique doit d'une part mouiller la surface d'une manière correcte ce qui exige que toute souillure, graisse, etc.... soit éliminée ; d'autre par il doit être en contact avec le métal ou alliage dans son état le plus pur ; ce qui exige l'enlèvement des couches superficielles gênantes composées d'oxydes, de calamine, etc.... On entend en général par décapage, l'opération qui consiste à éliminer par voie chimique la calamine et les oxydes. Le décapage précède les opérations de polissage. Les nettoyages-

dégraissages sont alternés suivant les états des surfaces. De toute façon, l'ensemble « décapage- nettoyage- dégraissage » a pour but d'éliminer :

- La calamine ;
- Les couches d'oxydes ;
- Les particules métalliques ;
- Les produits de polissage ;
- Les huiles et les graisses.

Dans le bain de dégraissage, les échantillons d'acier à revêtir ont subi pendant quelques secondes un prétraitement par dégraissage à l'aide d'une solution alcaline, un décapage anodique pendant 10-15 minutes dans une solution d'acide sulfurique à une concentration de 30 % à des températures de 60-70°C et une densité de courant de 5 à 10 amp/dm².

IV.3.2. Déposition du chrome :

Les échantillons ont été chromés par voie électrolytique dans l'atelier de chromage de la société BCR (Sétif).

La composition standard de bain de chromage est :

- 250 g/l CrO₃ ;
- 2.5 g/l SO₄H₂ ;
- Température de bain 40 à 44 °C;
- Anode en plomb antimoine ;
- Temps de maintien ½ heures ;
- Vitesse de dépôt environ 40 µm/h.

IV.4. Traitement thermique :

Dans le but d'obtenir une couche de carbures de chrome, les échantillons revêtus de chrome ont subi un traitement thermique de recuit dans l'intervalle de température (500-1100°C). Le temps de maintien est une (01) heure (tableau 4-3).

Le dispositif de recuit est constitué d'un four électrique (T_{max} = 1400 °C). Un thermocouple a été introduit dans le four afin de mesurer la température au voisinage des échantillons.

Exemples :

I-1: échantillon N°:1 de groupe I, température de recuit est 500°C.

II-3: échantillon N°:3 de groupe II, température de recuit est 900°C.

III-4: échantillon N°:4 de groupe III, température de recuit est 1100°C.

IV-2: échantillon N°:2 de groupe IV, température de recuit est 700°C.

Les opérations de recuit sont réalisées au laboratoire des matériaux non métalliques (département d'OMP université de Sétif).

Tableau (4-3) : Traitement thermique par recuit.

Groupe I	Groupe II	Groupe III	Groupe IV	Température de recuit (°C)
I-1	II-1	III-1	IV-1	500
I-2	II-2	III-2	IV-2	700
I-3	II-3	III-3	IV-3	900
I-4	II-4	III-4	IV-4	1100

IV.5. Caractérisation des dépôts obtenus :

Les méthodes de contrôle des produits obtenus sont très diverses à la fois dans leurs principes et dans les informations qu'elles fournissent. Généralement, il n'existe pas de méthode absolue, mais il y a une complémentarité entre certaines méthodes.

Les méthodes et les moyens de caractérisation sont présentés en détail dans ce qui suit :

IV.5.1. Observations microscopiques :

L'observation microscopique nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe du dépôt à observer. Le polissage mécanique vise à rendre les surfaces uniformes. Il consiste à abrader la surface, sous une charge constante, à l'aide de papiers revêtus de carbure de silicium (SiC) de grade progressif, la diminution de la taille des grains d'abrasif d'un papier à l'autre permet d'affiner progressivement l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne. Un nettoyage à l'acétone et un séchage par flux d'air chaud terminent le polissage mécanique.

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

- Acide nitrique (05 ml) ;
- Ethanol (95 ml).

L'attaque chimique permet de révéler les différentes phases présentes que l'on observe au microscope optique.

L'appareillage utilisé est un microscope métallographique optique universel de type ZEISS permet l'observation des échantillons, avec un agrandissement qui varie de 50 à 1000. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, micro-ordinateur et d'une imprimante. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

IV.5.2. Diffraction des rayons X :

La technique d'analyse par diffraction de rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ). L'entier naturel n représentant l'ordre de diffraction.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta)$$

L'appareillage utilisé est un diffractomètre PHILIPS XPERT MPD. Il est couplé à un ordinateur réalisant l'automatisation des balayages angulaires et des enregistrements. La source de rayon X est constituée d'un tube scellé à anticathode de cuivre ($\lambda = 1.5428 \text{ \AA}$).

Le montage utilisé permet d'obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm. Le balayage est de 38-121° (2θ). Le pas de balayage est de 1°, pour un temps d'acquisition moyen de deux (02) heures pour l'identification des composés, 12 heures pour des études plus poussées. L'identification des composés cristallins s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires avec les données de la littérature. Un logiciel de type (X PERT collector) permet d'étudier le spectre de diffraction des RX et d'identifier les phases cristallines de l'échantillon à analyser.

IV.5.3. Essais de microdureté :

L'essai de micro dureté Vickers consiste à mesurer la taille de l'empreinte réalisée sur le dépôt. Les mesures de la micro dureté des dépôts ont été effectuées sur des surfaces ou des coupes polies.

Les indentations sous une charge de 50 grammes ont été faites grâce à un microduromètre de type BUEHLER MICROMET (HARDNESS TESTER) qui est équipé d'un pénétrateur diamant Vickers.

Pour notre cas, la couche de Cr et/ou CrC a une épaisseur de 30 μm , il est par conséquent nécessaire d'appliquer une faible charge au pénétrateur.

Les échantillons ont subi des essais de la microdureté Vickers à raison de cinq mesures sur chaque échantillon. On considère la valeur moyenne obtenue sur cinq empreintes pour limiter les erreurs de mesures.

Conclusion

Conclusion :

Notre travail a consisté essentiellement à présenter une méthode qui permet l'augmentation des performances des aciers par la création de carbure de chrome présentant des caractéristiques élevées.

En effet, après cémentation et déposition par voie électrolytique d'une couche de chrome sur l'acier, les échantillons (couche/substrat) ont subi des recuits dans l'intervalle (500-1100°C).

Dans cette plage de température, le film déposé est transformé progressivement en carbure de chrome.

La transformation de phase qui s'est déroulée principalement par diffusion des atomes de carbone de substrat dans la couche a été déterminée par diffraction des rayons x et analyse métallographique.

La dureté des couches produites a évolué suivant les températures de traitement, sa valeur ainsi obtenue est en accord avec l'évolution des propriétés déterminées par la diffraction des rayons x et l'observation microscopique.

Globalement, il est nécessaire de constater que les résultats obtenus ont été partagés suivant trois intervalles de température.

Nous notons qu'au température de recuit 500°C, les films minces conservent leur caractère monophasique de Cr α , ils gardent presque les mêmes valeurs de dureté que ceux de l'échantillon témoin.

Il est à noter que dans l'intervalle de température 700 à 900°C la phase naissante qui apparaît à 700°C est augmentée tandis que la phase mère de chrome subit une diminution. Ce phénomène provoque un durcissement élevé du dépôt obtenu.

Après un recuit à 1100°C, la couche de chrome est totalement transformée en carbures de chrome qui serait responsable de l'augmentation de la dureté et de l'adhésion couche / substrat.

Nous constatons qu'après avoir traité les échantillons par recuit à haute température, le film revêtant l'acier a une microdureté plus grande que celle du substrat. Elle augmente fortement avec la température de recuit, et donc avec l'évolution du changement de phase.

A cet effet, il faut que l'échantillon traité à 1100°C subisse une trempe afin de corriger les propriétés mécaniques, physiques et structurales du substrat qui ont été modifiées durant le recuit. Dans cette phase, il est préférable d'effectuer les deux traitements précédents dans une seule opération (trempe étagée) afin d'éviter la contamination de la couche par des altérations externes.

Nous pensons finalement que l'objectif visé par ce travail a été atteint. Il faut par ailleurs souligner que la méthode de déposition utilisée est onéreuse, nous proposons à cet effet d'envisager l'utilisation de la méthode de déposition par PVD ou CVD en gardant le même traitement thermique par recuit.

Bibliographie

- [1] Yan-mei Jiang, Pulvérisation cathodique assistée par ordinateur, thèse de l'Université d'Orsay, 1992.
- [2] Salman Nourouzi, Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive, thèse de l'Université de Limoges, 2004.
- [3] T. Matsushima, thèse de l'Université d'Osaka, Japon, 1991.
- [4] J.L. Vossen et W.Kern, Thin film processes Ed.Academic press 1978.
- [5] D. Bouchier, thèse (Orsay, 1985) p. 122.
- [6] Chen Bao-qing, La technologie de pulvérisation cathodique (en chinois) (Editions scientifiques du ministère de l'industrie de Chine, 1990).
- [7] Ph. Lami et Y.Pauleau J, Electrochem.Soc. (Solid-state science and technology).
- [8] A. Bosseboeuf, thèse (Orsay, 1989) p. 223.
- [9] D.Dijkkamp, Y.H.Min-Lee et W.L. Mc, Appl.Phys.Lett. 51, 619 (1987).
- [10] A. Prôner, Revêtements par projection thermique, Techniques de l'Ingénieur, Vol. (MD3), M1645, pp11-12.
- [11] E. Pfender, Fundamental Studies Associated with the Plasma Spray Process, Thermal Spray, Advances in Coatings Technology, (Ed.) C.C Berndt, (Pb.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1992), pp1-10.
- [12] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, Quo Vadis Thermal Spraying ?, Thermal Spray Technology, Vol.10 (No.1), 2001, pp44-66.
- [13] Site Internet Air Products and Chemical, Inc: www.thrmlal spray basics airproducts.com
- [14] K. Korpiola, P. Vuoristo, Effect of HVOF Gas Velocity and Fuel to Oxygen Ratio on the Wear Properties of Tugsten Carbide Coating: Practical Solutions for Engineering Problems, (Ed.) C.C. Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1996), pp177-184.
- [15] B. Arsenault, J.G. Legoux, H. Hawthorne, HVOF Process Optimization for the Erosion Resistance of WC-12Co and WC-10Co-4Cr Coatings: New Surfaces for a New Millennium, (Ed.) C.C Berndt, K.A. Khor, E. Lugscheider, ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2001), pp1051-1060.
- [16] M. Leylavergne, Rechargement par plasma d'arc transféré de substrats d'alliages (base fer et base nickel) recouverts de films métalliques déposés par coulage en bande, Thèse de l'Université de Limoges, 1999.

- [17] R.W. Smith, Reactive Plasma Spray Forming for Advanced Materials Synthesis, Powder Metallurgy International, Vol. 25 (No.1), 1992, pp9-16.
- [18] Thermal Spraying: Practice, Theory and Application, Committee on Thermal Spraying, American Welding Society, Miami, USA, 1985, pp3-12.
- [19] M.L. Thorpe, Thermal Spray Applications, Advanced Materials and Processes, Vol. 10, 1988, pp69-75.
- [20] Site Internet de Gordon England: www.gordonengland.com.
- [21] TAFE Incorporated, Model Arc jet 9000, Arc Spray System, Concord, N.H (USA), 1995
- [22] X. Wang, D. Zhuang, E. Pfender, J. Heberlein, W. Gerberich, Effect of Atomizing Gas Pressure on Coating Properties in Wire Arc Spraying: Thermal Spray Industrial Application, (Ed.) C. Coddet, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1994), pp587-592.
- [23] S. Dallaire, H. Levert, Synthesis and Deposition of TiB₂-Containing Materials by Arc Spraying, Surface and Coatings Technology, 1992, pp241-248.
- [24] P. Morisset, Chromage dur et décoratif, Centre technique des industries mécaniques 1988, p 976.
- [25] I. Lakhtine, Métallographie et traitements thermiques des métaux, Mir. Moscou, 1978, p413.
- [26] B. Stauder, O. Rey, M. Buvron, P. Jacquot et G. Prunel, Influence de la cémentation à basse température sur la résistance au grippage et à l'usure des aciers inoxydables austénitiques, Acta Metallurgica, 2000.
- [27] Y.C.Feng, D.E.Laughlin et D.N.Lambeth, Formation of crystallographic texture invf. Sputter-deposited Cr thin films, American Institute of Physics, 1994.
- [28] Site Internet de Belgique.com: www.Belgique.com/encyclopedia/index.php/revetement_anti-usure.
- [29] L. Carreras Vendrell, L.Carreras Gil, F. Montalà, P.Nisio et S. Bentivegna, Revêtements CVD pour l'emboutissage d'aciers à haute résistance, Elsevier, 2005.
- [30] D.Music, U.Kreissig, R.Mertens et J.M.Schneider, Electronic structure and mechanical properties of Cr C, Elsevier, 2004.
- [31] Y.L.Su, T.H. Liu, C.T. Su, J.P.Yur, W.H. Kao et S.H.Yao, Tribological characteristics and cutting performance of Cr C-coated carbide tools, Elsevier, 2004.

- [32] S.C. Kwon, M. Kim, S.U. Park, D.Y. Kim, D. Kim, K.S. Nam et Y. Choi, Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths, Elsevier, 2003.
- [33] Y. Benarioua, Etude d'une nouvelle technique de titanuration des aciers à outils, thèse de l'école polytechnique (El Harrach), 1993.
- [34] A. Amroune, Etude de recuit sous vide de couches minces de tantale, thèse de l'Université de Sétif, 1992.