



**UNIVERSITE \* MOHAMED BOUDIAF \* DE M'SILA**  
**FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**  
**DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**

## **MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

**Magister**

**Spécialité : Génie Mécanique**

**Option : Construction Mécanique**

par

**Abdelghani BELHOCINE**

*Thème*

**Obtention et caractérisation de carbure du chrome en film mince**

Soutenu publiquement le ...../...../..... devant le jury composé de :

<b>Dr Mohammed HAMIDOUCHE</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Sétif</b>	<b>Président</b>
<b>Dr Younès BENARIOUA</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pro Nourddine BOUAOUADJA</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Sétif</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dr Kamel LOUCIF</b>	<b>Professeur</b>	<b>Université de Sétif</b>	<b>Examineur</b>
<b>Dr Abdellah MERROUCHE</b>	<b>Maître de conférence</b>	<b>Université de M'sila</b>	<b>Examineur</b>

## RESUME

Le carbure de chrome fait partie des matériaux principalement utilisés dans les domaines relevant de la haute technologie. En effet, ce composé présente des propriétés physiques et mécaniques remarquables, leur point de fusion élevé, leur dureté et leur bonne résistance à l'abrasion les distingue pour l'élaboration de revêtement dur, protecteurs de pièces mécaniques soumises à des contraintes de fonctionnement extrême. Le recouvrement de différentes pièces au moyen de carbure de chrome dans des buts divers, dans le domaine de la finition d'outils ou d'éléments de machine comme les roulements à billes, ont contribué à son développement.

L'objectif général s'articule sur l'optimisation des paramètres de l'obtention de carbure de chrome par le choix d'un nouveau traitement portant deux principales opérations, la première consiste la déposition d'une couche mince, par voie électrolytique sur des différents aciers de substrat. La deuxième opération est axée sur un traitement thermique recuit pendant une heure dans l'intervalle de température de 500 à 1100°C avec un pas de 200°C, ce traitement doit permettre la diffusion du carbone du substrat vers la couche de chrome en provoquant sa transformation en carbure. Les paramètres conditionnant ce type de traitement sont aussi la température et les types d'acier utilisés comme substrats.

Les méthodes de caractérisations introduites dans cette étude montrent que la transformation de couche de chrome dépend principalement de la température de traitement par recuit, le dépôt de chrome se transforme progressivement en carbure de chrome par l'effet de diffusion de carbone de substrat vers la couche de chrome.

**Mots clés :** chrome ; revêtement ; dépôt ; diffusion ; structure ; couche mince.

## SUMMARY

The chromium carbide belongs to materials mainly used in the fields concerning the high technology. Indeed, this compound presents physical properties and mechanical characteristics remarkable, their melting point raised, their hardness and their good abrasion resistance distinguish them for the hard, protective development of coating of machine elements subjected

to constraints of extreme operation. The covering of various parts by means of chromium carbide with various aims, the field of the completion of tools or element of machine like the ball bearing, one to contribute to his development.

The objective general is articulated on the optimization of the parameters of obtaining chromium carbide by the choice of a new treatment carrying two principal operations, the first consists the deposition of a thin layer, by electrolytic way on deferent steels of substrate .la second operation is centred on a heat treatment reheated laying one hour in the interval of temperature of 500à 1100°C with a step of 200°C, this treatment must allow the diffusion of the carbon of the substrate towards the layer of chromium by causing its transformation into carbide the parameters conditioning this type of treatment are also the temperature and the type of steel used like substrates.

The methods of characterizations introduced into this study show that the transformation of layer of chromium depends mainly on the temperature of treatment by annealing, the chromium deposit is transformed gradually into chromium carbide by the effect of carbon diffusion of substrate towards the layer of chromium.

## REMERCIEMENTS

Je voudrais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de thèse, Dr BENARIOA YOUNES, Professeur à l'Université Mohamed Boudiaf de M'sila. Il m'a accordé sa confiance dans l'élaboration de ce travail et a suivi de près ma démarche scientifique pour mener à bien ce travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement Monsieur ZAOUI Directeur de l'institut de génie mécanique, ainsi que l'ensemble des personnes pour leur aide à certaines étapes de cette étude.

Je tiens à remercier très vivement les membres de jury de soutenance de ce mémoire :

- Dr Mohammed HAMIDOUCHE, Professeur à l'Université de Sétif, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance,
- Pro Nourddine BOUAOUADJA, Professeur à l'Université de Sétif, d'avoir accepté d'être examinateur,
- Dr Kamel LOUCIF, Professeur à l'Université de Sétif, d'avoir accepté d'être examinateur,
- Dr Abdellah MERROUCHE, Maître de conférences à l'Université de Sétif, d'avoir accepté d'être examinateur,

Sans oublier d'exprimer mes remerciements à tous les Enseignants du Département de Génie mécanique, ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

## SOMMAIRE

Résumé	1
Abstract	2
ملخص	3

INTRODUCTION GENERALE	4
-----------------------	---

### CHAPITRE I

#### METHODES DE REVETEMENT ET DE DEPOSITION DE FILMS MINCES

<b>I.1 projection thermique</b> .....	06
I.1.1 Introduction.....	06
I.1.2 techniques de projection thermique.....	06
I.1.3 types de projection thermique.....	07
I.1.3.1 flamme.....	07
I.1.3.2 flamme supersonique .....	08
I.1.3.2.1 HVOF.....	08
I.1.3.2.2 canon détonation.....	09
I.1.3.2.3 plasma d'arc.....	10
Arc-fil.....	11
<b>I.2 déposition électrique</b> .....	13
I.2.1 Introduction.....	13
I.2.2 revêtements électrolytique par immersion au bain ( voie humide).....	13
I.2.3 revêtements électrolytique localisé au tampon .....	14
I.2.3.1 principes .....	14
I.2.3.2 dispositif anodique.....	15
A/ porte- tampon.....	16
B/ anode.....	16
C/ bonnette.....	16
I.2.4 de calcul pour faire un revêtement à la cote.....	17
I.2.5 caractéristiques de dépôt .....	17
<b>I.3 déposition chimique et physique en phase vapeur</b> .....	18
I.3.1 dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	18
I.3.2 dépôt physique en phase vapeur.....	19
I.3.2.1 les techniques PVD par évaporation sous vide.....	20
- évaporation par bombardement d'électrons .....	20
- évaporation effet joule ( résistance) .....	21
- évaporation par arc électrique .....	21
- évaporation par induction .....	21
I.3.2.2 Les techniques PVD de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide .....	21
- procédé diode.....	22
- procédé triode .....	23
- procédé magnétron.....	24
- pulvérisation par faisceau .....	25
I.3.2.3 les techniques PVD de dépôt ionique ou ion plating .....	26

<b>1.4 traitement de conversion</b> .....	26
1.4.1 Introduction.....	27.
1.4.2 l'anodisation .....	27
1.4.3 Phosphatation .....	28
1.4. 4 L'exaltation.....	30

## CHAPITRE II

### DEPOSITION DE CHROME ET DE CARBURE DES CHROMES

II.1 technique de dépôt de chrome .....	32
II.1.2 déposition de chrome par PVD .....	32
II.2.2 déposition de chrome par CVD.....	36
II.2.3 déposition de chrome par voie électrolytique .....	38
1- schéma de phénomène d'électrolyse .....	39
2- théories sur le mécanisme de déposition .....	39
3- 2.1dépôt à partir du chrome trivalent.....	40
2.2 réduction successives .....	40
2.3 formation du film CrOH , CrO4.....	40
2.4 réductions successives et formation d'hydrures .....	40
2.5 formation de complexe ....	41
2.6 réduction directe de l'état hexavalent à l'état métallique.....	42
II.2.4 technique de dépôt de carbure de chrome .....	43
II.2.4.1 déposition de carbure de chrome par CVD.....	44
A/ chromisation directe .....	44
B/ chromisation séquencée .....	44
II.2.4.2 déposition de carbure de chrome par PVD.....	45

## CHAPITRE III

### CARBURE DE CHROME STRUCTURES ET PROPRIETES

III.1 Introduction .....	48
III.2 structure cristalline de chrome .....	48
III.3 structure du carbure de chrome .....	49
III.4 les diagrammes de phases.....	49
III.4.1 le système Fe-Cr –C nappes liquides.....	49
III.4.2 le système Fe-Cr –C section isothermes, isoplètes.....	53
III.5 propriétés mécaniques et tribologiques .....	55
III.5.1 la dureté.....	56
III.5.2 l'usure .....	56
III.5.3 le frottement.....	56
III.6 propriété chimique .....	56
III.6.1 résistance à la corrosion .....	56

## CHAPITRE IV

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

IV.1	Introduction .....	57
IV.2	matériaux et moyens utilisés .....	57
IV.3	prétraitement .....	58
IV.4	revêtement.....	62
IV.5	poste de traitement .....	63
IV.6	technique d'analyse et de caractérisation de dépôt .....	65
IV.6.1	déffraction des rayons X .....	65
IV.6.2	observation microscopique.....	66
IV.6.3	microdureté .....	67

## CHAPITRE V

### RESULTATS ET DESCUTION

V.1	Introduction.....	69
	Etude de premier type d'acier : (Cr/Z210CW12).....	69
	A / analyse structurale :.....	69
	B/ analyse métallographique .....	71
	C/ analyse de micro dureté .....	73.
	Etude de deuxième type d'acier : (Cr/Z217C12).....	75
	A / analyse structurale .....	75
	B/ analyse métallographique .....	77
	C/ analyse de micro dureté .....	78
	Etude de troisième type d'acier : (Cr/100C6).....	80
	A / analyse structurale .....	80.
	B/ analyse métallographique .....	82
	C/ analyse de micro dureté .....	84
	<b>CONCLUSION</b> .....	85

## INTRODUCTION GENERALE

La difficulté de mise en forme et la fragilité des pièces en carbures ont constitué un frein à leur développement, au profit de pièces métalliques recouvertes par des dépôts en carbure. Les propriétés mécaniques et structurales sont alors apportées par la matrice métallique alors que les propriétés de surface (couleur, résistance à la corrosion, anti-usure, isolation thermique ou électrique ...) sont modifiées par le revêtement.

Au cours du dernier siècle, de nombreuses techniques de dépôt se sont développées et tout particulièrement des procédés chimiques ou électrochimiques. De nos jours, les exigences croissantes en matière de propriétés de surface des matériaux ainsi que les normes en termes de maîtrise de l'énergie, de préservation des ressources naturelles et de pollution favorisent le développement de procédés 'propres' par voie humide.

Chaque procédé 'voie humide' a des applications spécifiques dépendant de sa mise en oeuvre (type de bain), de la structure du dépôt (dense, poreux, colonnaire,...), de son épaisseur et de ses propriétés d'usage. Ces applications sont fonction bien entendu des avantages et des inconvénients de chaque procédé. L'évolution naturelle vers des traitements de surface offrant le maximum de potentialités et de fonctionnalités a conduit à envisager le couplage de deux techniques un dépôt par voie humide et un traitement thermique afin de bénéficier de leurs avantages respectifs dans la construction d'un revêtement.

En prenant appui sur les compétences de l'axe 'Procédés de Traitements de Surface' du unité de BCR, les deux procédés suivants ont été sélectionnés : revêtement électrolytique et un traitement thermique (recuit). Un matériau, le chrome, a été choisi comme revêtement et trois substrats différents ont été utilisés : Z210CW12, Z217C12, 100C6.

Le chrome est un métal de la série des [métaux de transition](#) à reflet bleuté qui s'allie par voie thermique avec d'autres métaux tels que le fer, le nickel ou le cobalt permettant d'obtenir des alliages métalliques aux caractéristiques variées. . Son

utilisation en tant que revêtement de pièces métalliques permet de leur conférer des propriétés d'usage intéressantes (résistance à l'usure, la corrosion et l'oxydation à haute température) pour les applications à fortes sollicitations des industries mécanique, aéronautique et médicale.

Le chromage électrolytique est un procédé de revêtement par électrolyse permettant de déposer du chrome métallique sur les surfaces à traiter pour leur conférer les propriétés de ce métal. Ce traitement bien connu est effectué pour deux applications importantes : le chromage décoratif et le chromage dur, pour lesquelles, la couche déposée ne diffère essentiellement que par son épaisseur.

Ce travail de thèse, notamment axé sur l'étude des interfaces, "Traitements de surface et dépôts de couches minces" au sein duquel ont participé les laboratoires suivants :

Laboratoire de chimie unité de BCR à SETIF

Laboratoire de physique du solide ( INGM) BOUMERDES

Centre de soudage et de contrôle CHRAGA.

Les Chapitres I , II et III de ce mémoire sont dédiés à l'étude bibliographique. Le premier chapitre décrit les méthodes de revêtements et dépôts généraux de films minces, Le deuxième chapitre présente revêtements et dépôts de chrome et de carbure de chrome par les méthodes de PVD , CVD et le dépôt électrolytique avec poste de traitement le troisième chapitre présente structure et diagramme de phase de carbure de chrome et quelques propriétés tribologiques, chimiques et mécaniques.

Le Chapitre IV présente une description des appareillages et matériaux utilisés, les prétraitements et les traitements, et des techniques de caractérisation des couches minces

Le dernier chapitre regroupe les résultats d'optimisation des films à base de chrome et les transformations de phase et de microstructure.

# **CHAPITRE I**

## **METHODES DE REVETEMENTS ET DE DEPOSITIONS DE FILMES MINCES**

# I projection thermique

## I.1 Introduction

L'apparition des revêtements par projection thermique date de 1909 avec l'invention de Schoop portant sur la projection de plomb fondu à l'aide d'un vaporisateur, puis de plomb en poudre à travers une flamme. Les premières applications industrielles sont apparues en 1914 dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), dans celui de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium), ou encore en décoration (dépôts de bronze). Dès 1914 également des essais de projection par arc électrique furent réalisés.

La recherche de propriétés de surface spécifiques sur les pièces en service, dont les conditions d'emploi sont de plus en plus sévères, a permis le développement de nouveaux procédés [plasma, canon à détonation, HVOF High Velocity Oxygene Fuel...] et de nouveaux matériaux associés (céramiques, carbures, composites, superalliages...).

## I.2 Technique de 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)[1] ( *figure1. 1*).

Cette technique permet une pulvérisation de la matière. Et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir.

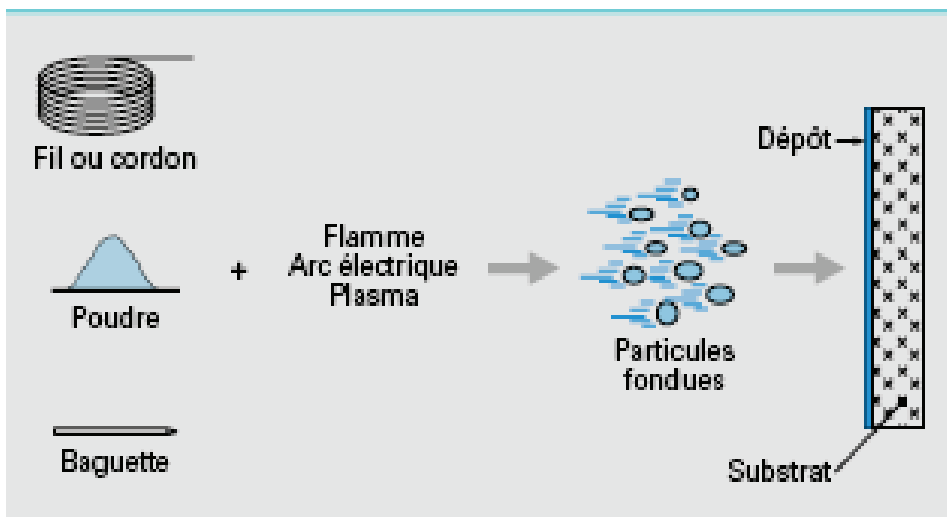


Figure 1.1: principe fondamental de la projection thermique

### I.3 Types de projections thermiques :

#### I.3.1 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 (*figure1-2*).

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 (~50m/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 fondus.

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 3kg/h, sans échauffement important du substrat ( $T < 250^{\circ}\text{C}$ ). 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 échauffés à 1150 °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 .[1]

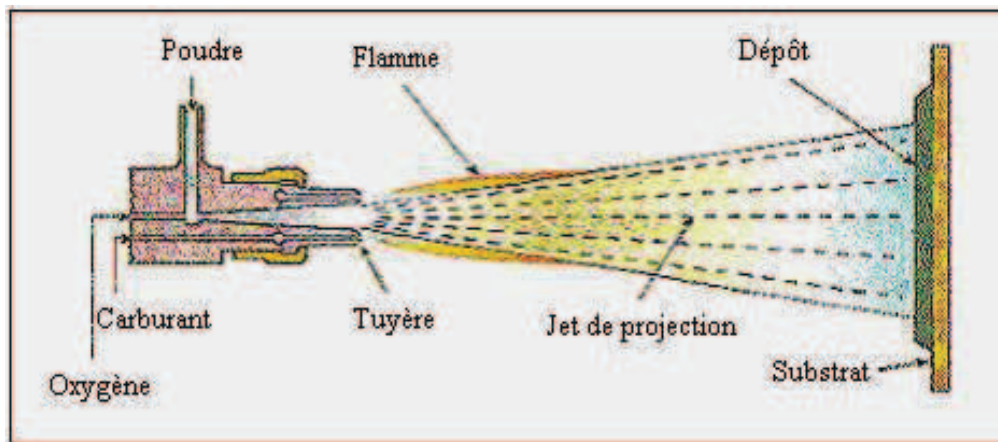


Figure 1.2 : Schéma de principe d'un pistolet flamme-poudre

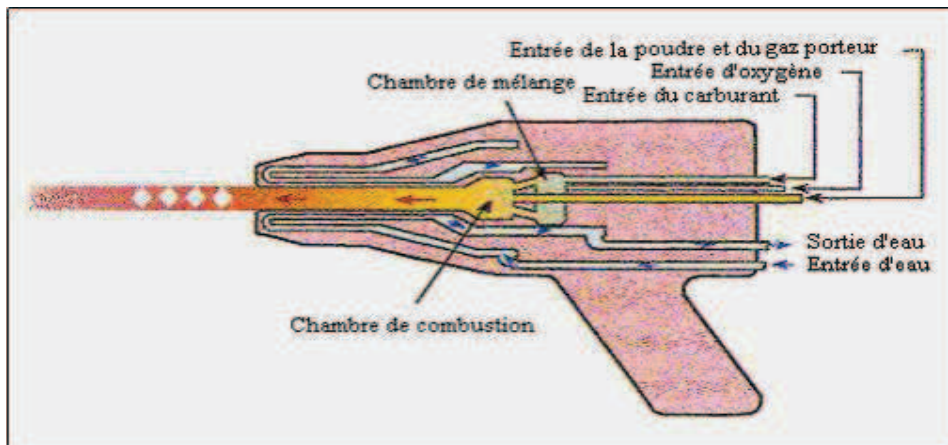
Il existe également un procédé appelé « projection flamme-fil » où le matériau d'apport est sous forme de fil, de baguette ou de cordon. Il utilise les mêmes gaz que ceux utilisés en projection flamme-poudre (oxygène+gaz combustible) auxquels s'ajoute de l'air comprimé servant à l'atomisation de l'extrémité fondue des fils. La vitesse des particules est plus élevée (environ 150m/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 baguette utilisés et des propriétés de dépôts recherchées.

### I.3.2 Flamme supersonique :

#### I.3.2.1 HVOF :

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 0,7MPa), 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 [2-3] (figure1-3)



**Figure 1.3 : Schéma de principe d'un pistolet HVOF**

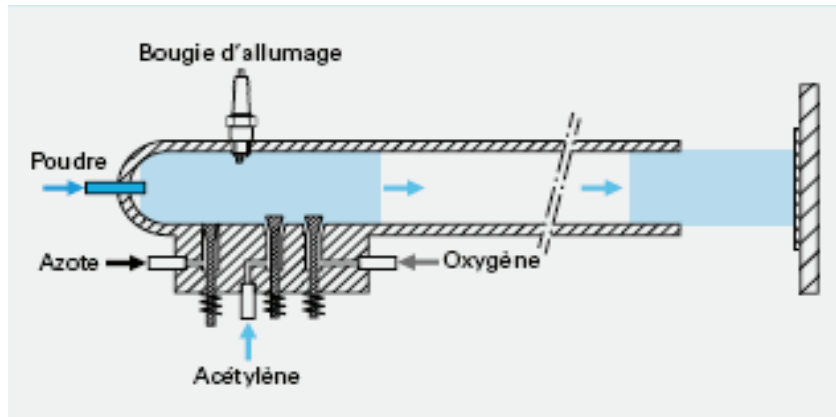
Les pressions importantes atteintes dans le pistolet n'autorisent pas l'utilisation de l'acétylène comme gaz combustible (risque d'explosion). Pendant leur temps de séjour très court (quelques dixièmes de millisecondes) dans la flamme, les particules sont généralement chauffées à l'état pâteux, l'énergie cinétique (vitesse > 300 m/s) acquise permettant cependant la réalisation de dépôts caractérisés par une faible porosité (< 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, Cr<sub>3</sub>C<sub>7</sub>-Co ou NiCr), de métaux, d'alliages et d'alliages auto fusibles [2-3] .

#### I.3.2.2 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 détoure 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 (950m/s) par l'onde de choc qui se propage dans le tube avec une surpression de l'ordre de 2 MP. (*figure1.4*). 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 excellent compte tenu de la vitesse d'impact [2-3]

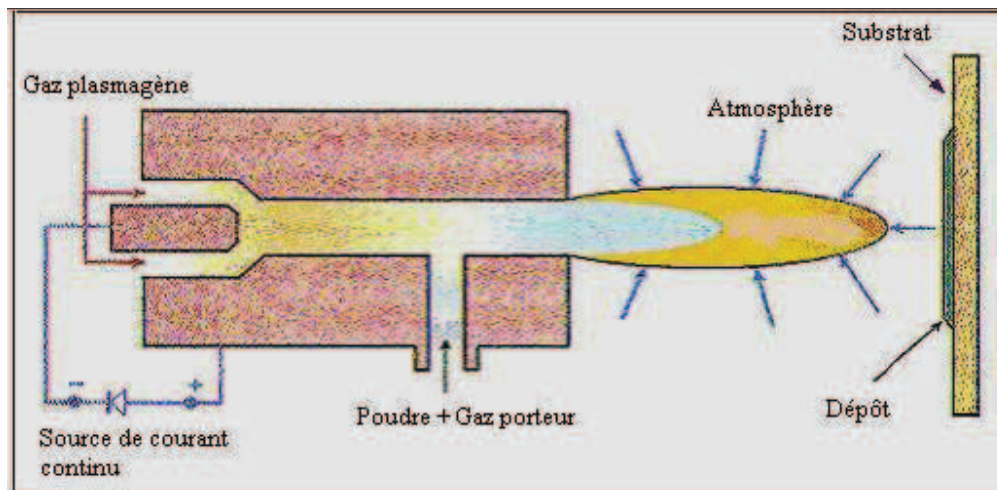


**Figure 1.4: Schéma de principe d'un canon à détonation**

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 ( $Ra = \pm 3 \mu m$ ). 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 WCCo et le revêtement de têtes de foreuses.

### I.3.3 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 2200m/s en sortie de tuyère avec un plasma ayant une très faible densité (1/30 à 1/40 du gaz froid). Cependant, l'écoulement resté subsonique du fait des vitesses élevées du son à ces températures. Ainsi, elle est supérieure à 2800 m/s à 14000 K pour les mélanges Ar-H<sub>2</sub> 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 (*figure1.5*).



**Figure 1.5 : Schéma de principe d'une torche à plasma d'arc**

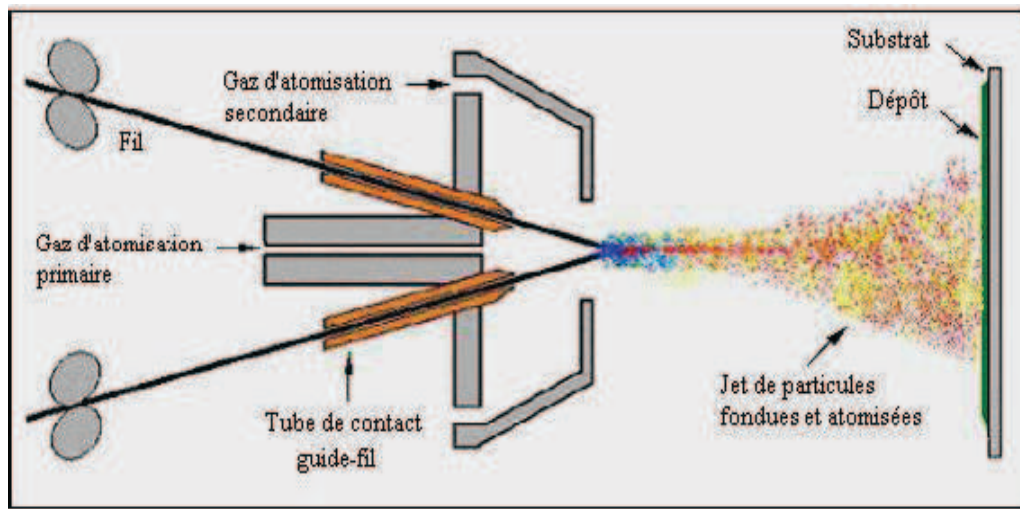
Les dépôts réalisés avec cette technique ont de nombreuses applications : barrières thermiques, protection contre l'oxydation et la corrosion, résistance au frottement et à l'usure, revêtements conducteurs électriques et isolants, implants médicaux, etc. [4]

### **I.3.4 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.

Le principe consiste à faire éclater 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 1.6*). 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. 6: Schéma de principe d'un dispositif de**

### **Projection à l'arc électrique.**

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 6000K 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.

## I.4 Dépôt électrolytique :

### I.4.1. Introduction :

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

Ce procédé permet le revêtement, sur tous les matériaux conducteurs de plus de vingt métaux purs , d'une centaine d'alliages binaires et ternaires , l'anodisation de l'aluminium et des alliages légers, du titane et de ses alliages, et de polissage électrolytique des aciers inoxydables, des alliages légers ,du cuivres ,du laiton.....etc.[6]

L'applications de ces dépôts concernant essentiellement la protection contre la corrosion, la décoration surtout (le chromage, d'orange, l'argentage, nickelage,.....).ou la réalisation de dépôts à propriétés mécaniques spécifiques .en distingue deux types de dépôts électrolytiques

- Revêtement électrolytique par immersion au bain
- revêtement électrolytique localisé au tampon.

### I.4.2- revêtements électrolytiques par immersion au 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. L'immersion peut être totale ou bien ne concerner qu'une partie du matériau (ruissellement ou contact avec des gouttes par exemple).mais la démarche phénoménologique reste inchangée .lorsque l'on veut modifier l'état d'un équilibre électrochimique deux moyens sont offerts (figure 1.7); 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 .[7]

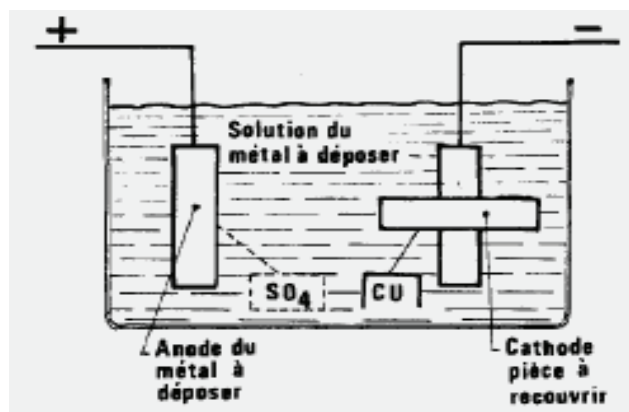


Figure 1.7 : principe de l'électrolyse

la décoration par la méthode électrolytiques est réponde dans les travaux en série telle que l'argenture, la dorure, le nickelage et le chromage. Aussi le polissage et le brillantage

les opérations électrolytiques sont définies par les paramètres suivants ;

- la densité de courant ;
- la température ;
- la concentration (solution) ;
- temps de maintien.

### I.4.3 - revêtement électrolytique localisé au tampon.

#### I.4.3.1 Principe :

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.

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 fallait créer de toutes pièces

- des solutions électrolytiques susceptibles d'être électrolysées entre 100 et 400 A/dm<sup>2</sup> 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 .

Un dispositif anodique fut donc créé et constamment perfectionné jusqu'à nos jours (figure 1.8).[8]

M ←  
 → M : mouvement de  
 Déplacement relatif de  
 L'anode par rapport à la  
 Cathode.

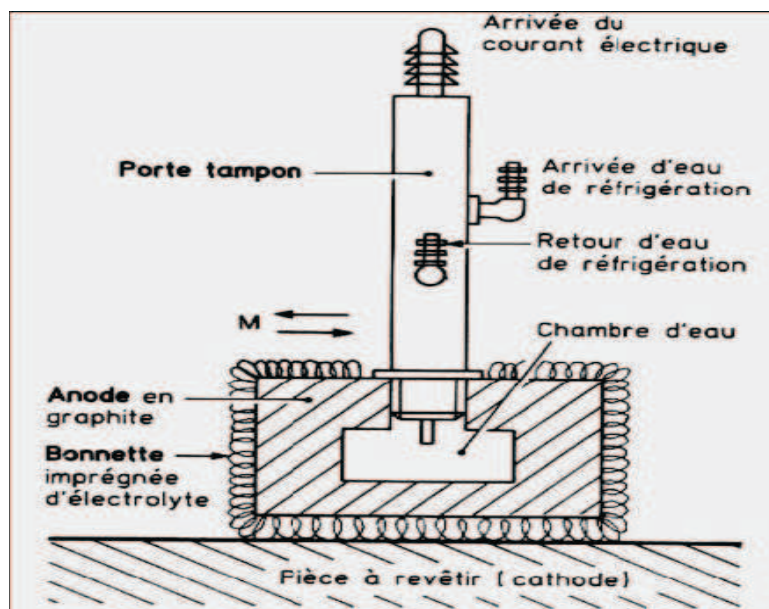


Figure 1.8 : schéma de principe d'électrolyse au tampon .

### 2.32 Dispositif anodique

Le dispositif anodique est constitué d'un porte-tampon, d'une anode et d'une bonnette (figure 1.9).

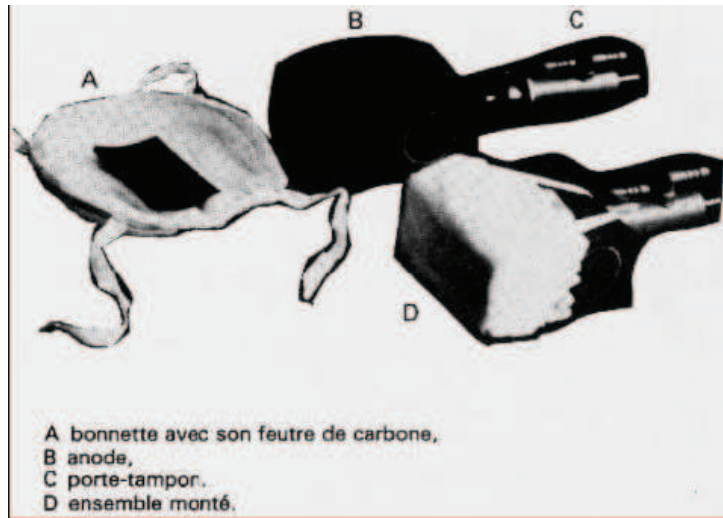


Figure1.9 : dispositif anodique « vue d'ensemble ».

#### A/ Porte-tampon

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

#### B/ Anode

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'imposait. 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 est remplacé par de l'acier inoxydable ou du platine.

## **C/ Bonnette**

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 macro géométrie 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 sera en polypropylène et polyester (oxydation anodique de l'aluminium) ou en tissu de verre (polissage électrolytique de l'acier inoxydable). Si une abrasion légère et permanente du revêtement est souhaitée cette bonnette sera en scotch brise.

### **2.4 Principe de calcul pour faire un revêtement à la cote :**

Il s'agit de déterminer par un calcul simple, en application de la loi de Faraday, la quantité d'électricité (nombre de coulombs ou d'ampères par heure) nécessaire à l'exécution d'un revêtement, connaissant l'épaisseur désirée, la surface à revêtir, la masse volumique du métal déposé, ainsi que le rendement électrolytique de la solution correspondante. Le résultat de ce calcul est programmé sur le système de comptage électronique du générateur et, lorsque cette quantité d'électricité est atteinte (donc également l'épaisseur), l'électrolyse est stoppée automatiquement. Ce dispositif permet ainsi d'obtenir des revêtements rigoureusement identiques pour des travaux de série.[8]

### **2.5 Caractéristique des dépôts :**

Les revêtements électrolytiques obtenus dans le respect des gammes d'application et des paramètres électrolytiques présentent une adhérence parfaite sur tous les supports évoqués précédemment ; la structure est, compacte et quasiment exempte de porosités. Une

caractéristique importante est l'absence presque totale de fragilisation par l'hydrogène provoquée par la polarisation cathodique, des aciers à haute résistance. Plusieurs raisons

Expliquent cette particularité :

— la dimension de l'anode est toujours largement inférieure à celle de la pièce à revêtir (en moyenne une anode couvre entre le sixième et le tiers de la surface de la cathode) ; le revêtement s'effectue donc à l'air libre et non plus au sein d'un milieu liquide ce qui permet à l'hydrogène de se dégager plus facilement à mesure qu'il se forme ;

— de plus le frottement continu de la bonnette sur la pièce contribue encore à la désorption de l'hydrogène ;

— enfin, certains électrolytes ont une formulation spécialement étudiée pour donner un revêtement non fragilisant ; c'est le cas de certains dépôts de cadmium largement utilisés en aéronautique.

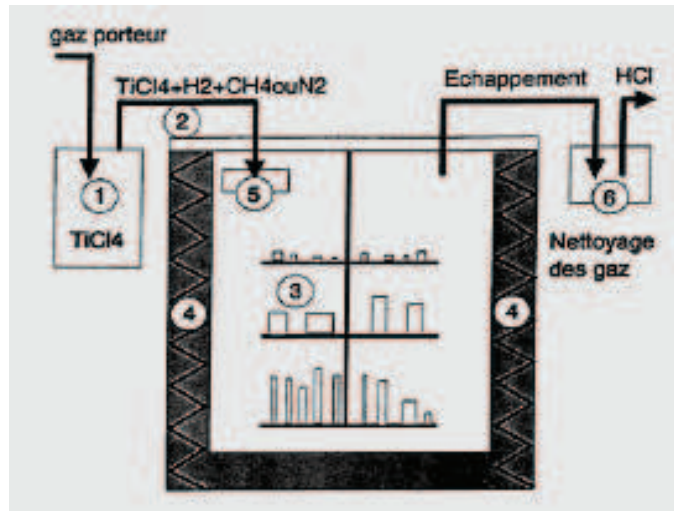
Une nouvelle solution sous le nom Dalinickle permet maintenant d'effectuer des revêtements de nickel ductile, de dureté contrôlée et sans tensions internes. Cet électrolyte permet d'obtenir des dépôts très épais (2 mm et plus) en des temps très courts (100 micromètres sont atteints en 16 à 17 minutes). Les revêtements obtenus avec le Dalinickle Possèdent d'autres propriétés intéressantes : usinabilité à l'outil, très bonne résistance à la corrosion, à l'usure, pas de fragilisation par l'hydrogène, bonne tenue en fatigue et à la température .[8]

## **Déposition chimique et physique en phase vapeur :**

Dans ce titre, Les revêtements déposés industriellement peuvent se décomposer en 2 familles distinctes : les revêtements déposés par voie physique (Physical Vapor Deposition : PVD) et les revêtements déposés par voie chimique (Chemical Vapor Deposition : CVD). Chacune de ces familles possède une variété importante de sous-familles en constante évolution depuis quelques années. Ainsi, les procédés PVD sont basés sur trois types de technologie : l'évaporation, la pulvérisation et le dépôt ionique (ou 'ion-plating'). Chacune de ces sous-familles connaît également des variantes basées sur des moyens différents d'aboutir à l'évaporation ou à la pulvérisation des sources de matière : faisceau d'ions, effet joule, diode, etc.

### **I.2.1. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :**

Le dépôt chimique en phase vapeur (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 CVD est un domaine interdisciplinaire, il comprend un ensemble de réactions chimiques, un processus thermodynamique et cinétique, un phénomène de transport .La réaction chimique est au centre de ces disciplines: elle détermine la nature, le type 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 torr, pour lesquels des dépôts se produisent bien sur les substrats, mais aussi sur les parois (technique LPCVD : Low Pressure Chemical Vapor Deposition ).[9] 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.



**Figure 1.10 schéma d'un dispositif de CVD**

Le dispositif se compose de la façon suivante :

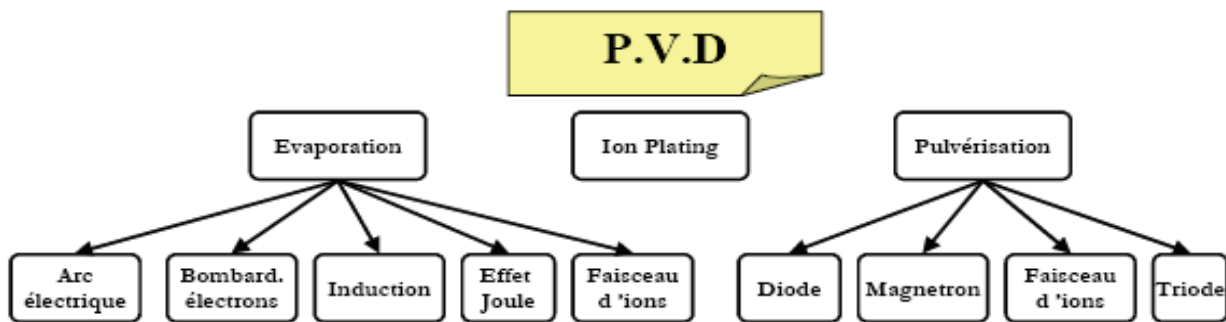
- un générateur de gaz porteurs (1), une centrale de régulation des gaz comprenant un mélangeur (2), des débitmètres volumiques ou massiques, et un système de purification des gaz, forme de tamis moléculaires et d'assécheurs chimiques ;
- Un enceinte de dépôt à parois chaudes en acier réfractaire inoxydable (3) ;
- Un dispositif de chauffage régulé en plusieurs zones afin d'obtenir un contrôle et une homogénéité parfaite en température dans le réacteur de traitement (4) ;
- Un ensemble de distribution des gaz qui permet un écoulement laminaire sur la totalité des surfaces à revêtir (5) ;
- plupart chlorés sont issus des réactions chimiques. Ces gaz polluants sont piégés par des absorbants se trouvant à la sortie de l'installation (6).

Avec la méthode CVD, il est possible de déposer des matériaux métalliques, diélectriques et composites.

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 [9].

### **Déposition physique en phase vapeur :**

Dans les procédés de dépôt par 'voie physique' (PVD) l'élément ou le matériau à déposer est généré par un processus physique, basse pression (de l'ordre du Pascal ou inférieure). Typiquement, une cible solide est évaporée ou pulvérisée pour déposer le matériau de cette dernière sur la surface du substrat. Pour former un film, on distingue différentes techniques de PVD représenté sur cette forme

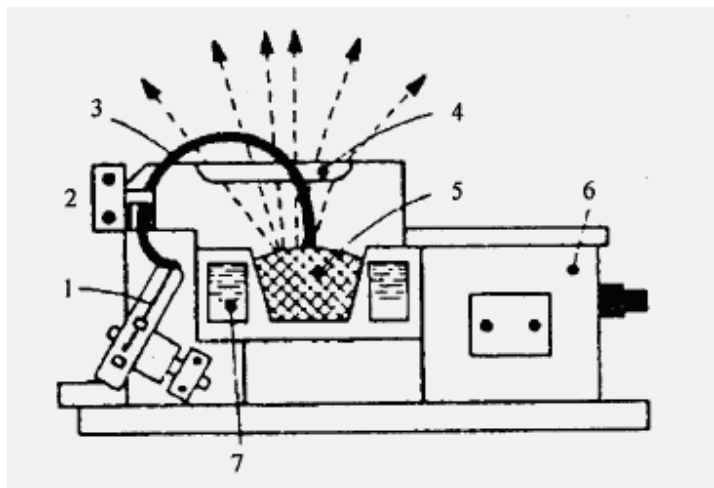


## 2/ les techniques PVD de dépôt par évaporation sous vide :

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est-à-dire que leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation. Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau. [10]

### Evaporation par bombardement D'électrons :

- 1 - filament
- 2 - aimant
- 3 - faisceau d'électron
- 4 - pole magnétique
- 5 - matériau à évaporer
- 6 - électro-aimant
- 7 - circuit de refroidissement



**figure-1.11 : Principe de fonctionnement d'une source  
D'évaporation Par bombardement d'électrons**

Le matériau à évaporer est placé dans un creuset en cuivre refroidi par eau et bombardé par un faisceau d'électrons de 1 à 10 keV (figure1-11). Les sources d'évaporation par bombardement électronique les plus couramment utilisées comportent : un filament en tungstène chauffé à haute température (de 2500 °C à 2800 °C) [11], et qui de ce fait, émet des électrons. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique de quelques kV/cm créée par une anode placée devant et percée d'un trou pour laisser échapper le faisceau d'électrons. La déflexion du faisceau est contrôlée grâce à des bobines magnétiques qui permettent un balayage de toute la surface du creuset.

### Evaporation par effet joule (résistance) :

L'élément chauffant peut être un filament, une nacelle ou un creuset plus ou moins compliqué.

### Evaporation par arc électrique :

Ce procédé fait intervenir un arc électrique (généralement continu) qui est amorcé à la surface du matériau source et qui s'auto-entretient. Une fois ce mécanisme enclenché, la surface de la source est bombardée par un flux d'électrons et la matière s'évapore par échauffement localisé. Les atomes éjectés sont en majorité ionisés et accélérés vers le substrat. Cette technique présente de nombreux avantages notamment des vitesses de dépôt élevées et une bonne homogénéité des revêtements. Elle est utilisée industriellement pour le revêtement des outils en acier rapide et des pièces de frottement.

### Evaporation par induction :

Dans ce cas, le matériau à évaporer est placé dans un creuset en matériau diélectrique. Ce creuset est entouré d'une bobine alimentée en courant alternatif haute fréquence qui induit des courants électriques dans le matériau provoquant ainsi son échauffement.

## 2/ les techniques PVD de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide :

Cette technique consiste à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques, en général des ions argon. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé, [11] (figure 1-12).

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes.

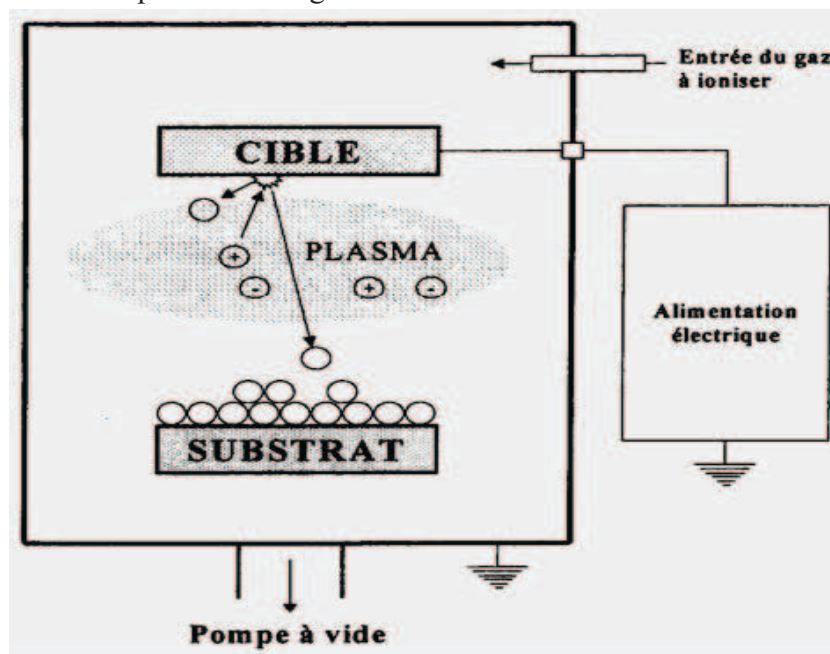


Figure.1-12 : Principe d'une installation de dépôt par pulvérisation.

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- La composition des gaz résiduels ;
- La puissance appliquée sur la cible ;
- La tension de polarisation du porte-substrats ;
- La densité de courant ;
- La géométrie de l'ensemble ;
- La présence ou non des champs magnétiques.

Les ions peuvent provenir soit d'un plasma, soit directement d'une source d'ions. La caractéristique la plus intéressante du procédé de dépôt par pulvérisation est son universalité. Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques.

La vitesse de dépôt dépend de nombreux facteurs comme la masse atomique du matériau cible ou celle des ions incidents, ou bien encore de l'énergie de ces mêmes ions. [11]

#### Procédé diode :

Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz (l'argon par exemple) maintenu à une pression pouvant aller de  $1,3 \cdot 10^2$  à  $0,13$  Pa, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée la cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le porte-substrats, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse

(figure 1-13). La tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 keV. [11]

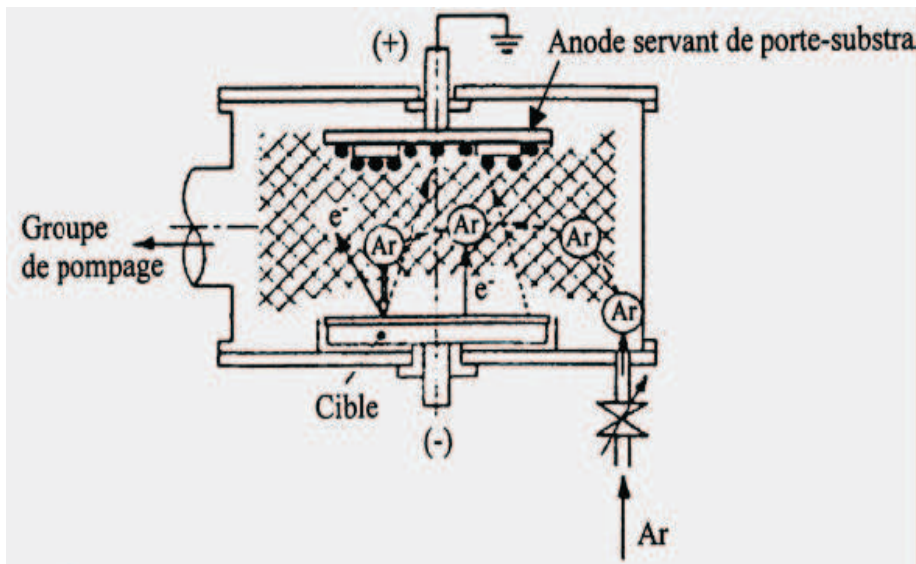


Fig. 1-13: Enceinte de pulvérisation diode .

Le procédé diode D.C. : la tension d'attraction des ions est continue et, par conséquent, le procédé ne permet pas de pulvériser des matériaux conducteurs.

le procédé diode RF : la tension d'attraction des ions est alternative c'est-à-dire qu'on attire alternativement des ions (qui pulvérisent) ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par les ions : on peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques.

### Procédé Triode :

Alors que dans le procédé diode, le plasma se faisait entre la cible et le porte-substrats, dans le procédé triode, le plasma est créé puis entretenu indépendamment de la cible.

Le système triode comporte deux parties :

- Un générateur de plasma ;
- Une cible avec le porte substrats placés devant .

Le générateur de plasma comprend :

- Un filament chaud en tungstène qui émet des électrons ;
- Une anode polarisée qui attire et capte les électrons ;
- Une bobine extérieure dont le champ magnétique a pour effet de spiraler les trajectoires des électrons, retardant ainsi leurs captures par l'anode et augmentant par là même leurs chances de collisions ionisantes avec les atomes du gaz résiduel. Ce système engendre un faisceau de plasma luminescent.

### Procédé Magnétron

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation diode classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible [11](figure1-14).

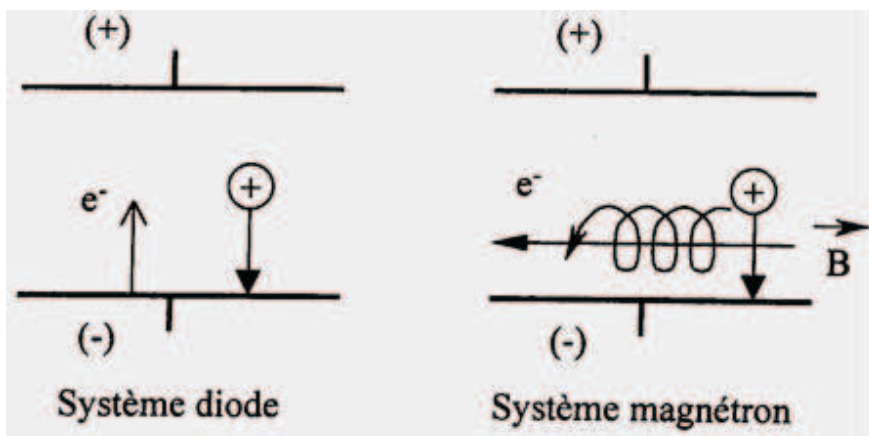


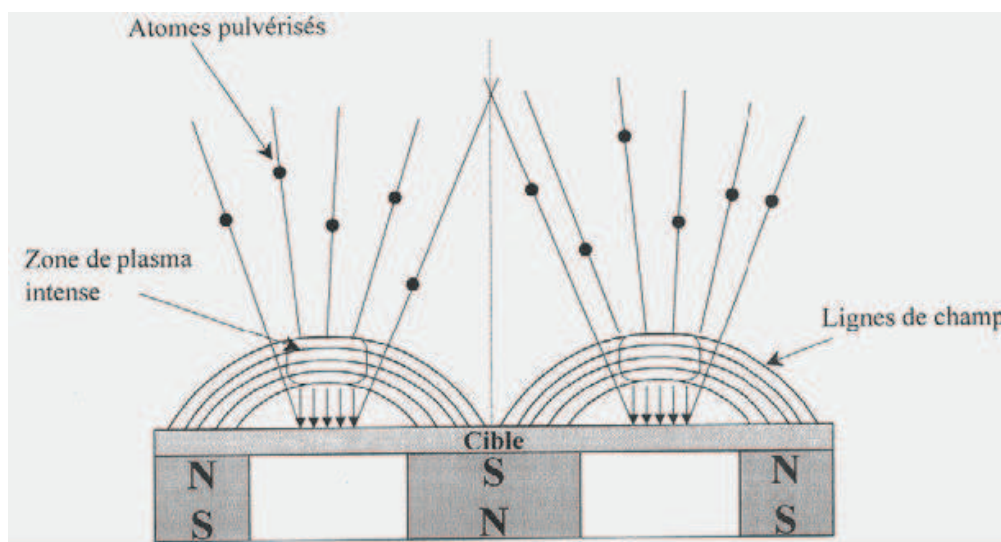
Fig. 1-14 : Trajectoires électroniques

L'effet magnétron consiste en une décharge diode RC ou RF entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement à la cathode et sont captés par l'anode.

Si on superpose au champ électrique E un champ magnétique B, perpendiculaire à celui-ci, c'est-à-dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique, augmentant considérablement les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode.

Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire. Il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte. Il en résulte une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression de maintien du plasma. Bien entendu, ce dispositif n'ajoute rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation de la cible donnée.

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule cathode ou bien plusieurs cathodes (par exemple une cible de chrome et une cible d'aluminium) permet de réaliser des multicouches de composés biphasés (CrN/AlN) et est appelé « dual magnétron ». Actuellement ces techniques de pulvérisation à plusieurs cathodes permettent la synthèse de couches 'superlattices' ou de couches triphasés (Cr,Al)N.



**Fig. 1-15: Magnétron plan circulaire conventionnel**

#### **Pulvérisation par faisceau d'ions :**

Dans le procédé diode, la cible créait elle-même son plasma et attirait les ions qu'elle avait engendrés. Dans le système de pulvérisation triode, on séparait les fonctions de création et d'utilisation des ions. Mais les ions engendrés par le générateur de plasma étaient diffus, la cible devait être polarisée pour

les attirer. Ici on va créer des ions dont on pourra fixer le flux et l'énergie puis les accélérer sous forme d'un faisceau que l'on enverra sur la cible à pulvériser.

Le canon à ions comporte :

- Une chambre d'ionisation, dans laquelle on introduit le gaz qui sera ionisé par un ensemble cathode chaude plus anode ;
- Une (ou plusieurs) électrode extractrice d'ions destinée à les attirer et les accélérer. Afin d'avoir une neutralisation du faisceau, on associe un compensateur. Ce système peut être soit un filament chauffant, soit une source d'électrons.

Ce canon est généralement indépendant de l'enceinte dans laquelle il envoie ses ions et où on place la cible. La conductance entre le canon à ions et l'enceinte est telle qu'elle permet d'avoir des pressions de travail de l'ordre de  $10^{-3}$  Pa. [11]

### **3/ Les techniques PVD de dépôt ionique ou ion plating :**

Le procédé de dépôts ioniques est une sorte de technique hybride entre l'évaporation et la pulvérisation. Il consiste à évaporer le matériau dans une enceinte dans laquelle on entretient une pression résiduelle de 13 à 1,3 Pa en introduisant de l'argon par exemple. [11]

Pendant le dépôt, on provoque et on entretient une décharge électrique luminescente de manière à créer un plasma. Cette décharge est obtenue généralement en appliquant une tension négative de quelques kV au porte-substrats, ce qui a pour effet d'attirer les ions sur ce dernier.

Remarque : Un plasma, dénommé également gaz ionisé, est un gaz auquel on a fourni une énergie suffisante afin d'arracher des électrons des couches externes.

La pression de gaz résiduel élevée diminuant considérablement le libre parcours moyen des atomes évaporés, ceux-ci s'agglomèrent au sein de la vapeur et forment un nuage diffus autour du substrat qui uniformise le flux de particules et, par conséquent, améliore l'uniformité de l'épaisseur. Par ailleurs, le bombardement ionique du substrat améliore l'adhérence de la couche. Ce procédé n'a d'intérêt que si la vitesse d'évaporation est grande. Cela oblige à utiliser des sources d'évaporation par bombardement électronique mais, celles-ci ne peuvent fonctionner qu'en-dessous de  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Pa. Dans la pratique, l'enceinte comprend deux parties :

- La partie inférieure pompée à  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Pa ou en dessous, et qui est occupée par le canon à électrons ;
- La partie supérieure où l'on entretient une pression de 13 à 1.3 Pa et est occupée par le substrat.

La paroi qui sépare ces deux parties comporte :

- L'orifice de passage du faisceau d'électrons ;
- L'orifice d'échappement des vapeurs du creuset ;
- Un orifice de pompage généralement de faible diamètre pour ne pas perturber le fonctionnement du canon à électrons.

D'utilisation relativement compliquée, cette technique est surtout considérée comme un procédé de revêtement permettant de recouvrir des pièces de formes compliquées (outils-coupants du type fraises-mères par exemple).

## **TRAITEMENT DE CONVERSION :**

### **INTRODUCTION :**

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 reproductible, 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 : l'oxydation anodique (anodisation) -traitement électrolytique -, la phosphatation, l'oxalation, et chromatisation –traitement chimique-.

### **L'anodisation :**

L'anodisation est un procédé électrochimique qui transforme la surface de l'aluminium par exemple en oxyde d'aluminium. Ce procédé utilise un électrolyte acide, qui conduit l'électricité, un peu comme dans une batterie d'automobile. L'acide de concert avec l'électricité, suscite et consolide le procédé d'anodisation sur la surface de l'aluminium.[12] (Figure 1.16) .

Dès 1857, Buff découvre que l'aluminium forme un oxyde lorsqu'il est placé comme anode dans une cellule d'électrolyse. En 1911, De Saint-Martin propose les principes de base de l'anodisation sulfurique. En 1923, c'est au tour de Bengough et Stuart de développer l'anodisation chromique.

Par la suite, de nombreux perfectionnements des procédés de traitement anodique voient le jour, mettant à profit l'importante diversité offerte dans ce domaine ; la modification des électrolytes, des conditions opératoires et des alliages traités permet d'obtenir des propriétés de surface très variées.

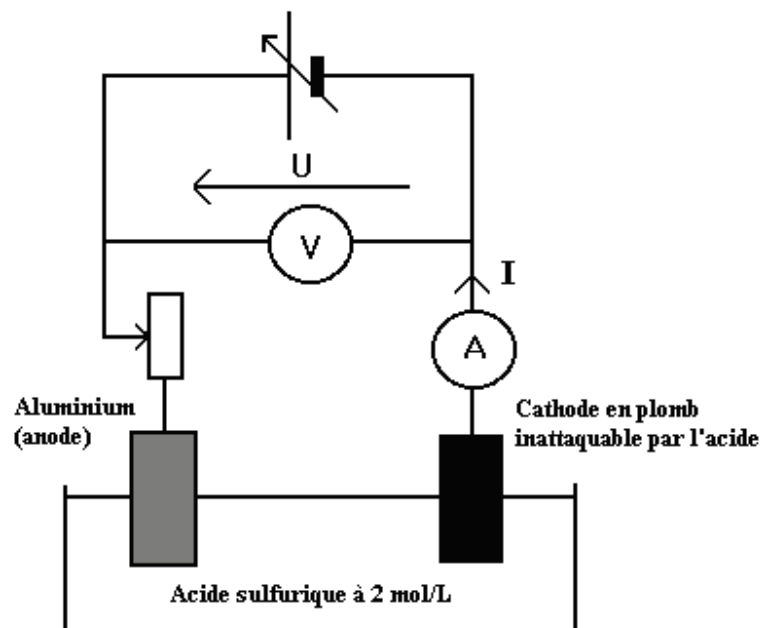
En effet, si l'aluminium et ses alliages sont aujourd'hui largement utilisés pour leurs propriétés intrinsèques (légèreté, bonne tenue à la corrosion, conductibilité thermique ou électrique...), il convient de souligner que les traitements d'anodisation permettent d'ajouter, en fonction des applications visées, des propriétés très spécifiques :

— renforcement important de la tenue à la corrosion ;

- amélioration de la dureté et de la résistance à l'abrasion ;
- diminution du coefficient de frottement ;
- isolation thermique ;
- isolation électrique ;
- possibilité de coloration ;
- base d'accrochage avant revêtement organique ou dépôt galvanique, etc.[12]

C'est la raison pour laquelle les procédés d'anodisation sont aujourd'hui très répandus dans l'industrie comme l'anodisation sulfurique, l'anodisation chromique, l'anodisation phosphorique et l'anodisation sulfurique-borique. Pour des applications très diverses la décoration, protection des pièces mécaniques, .....etc.

Les métaux sur lesquels ce procédé est applicable sont l'aluminium, le titane, le magnésium, le tantale, le zirconium et Au niveau industriel, le métal le plus traité par ce procédé est l'aluminium. Le traitement vise à donner au matériel dur, résistant, non toxique, durable et facile d'entretien. En ce qui a trait à l'équipement, on parle entre autres de trempage, de chariots élévateurs et de ponts roulants.



**Figure 1.16 : Principe de la technique d'anodisation de l'aluminium**

## Phosphatation :

Le dégraissage ou le décapage d'une surface d'acier à l'aide d'une solution diluée et chaude d'acide phosphorique provoque la formation de phosphate de fer, qui assure une passivation et améliore la tenue à la corrosion des revêtements de peinture. C'est un fait connu depuis longtemps, dénommé *Pickling*, ou également procédé *Duplex Footner*, lorsque la passivation phosphorique suit un décapage à l'acide sulfurique.

La phosphatation en solution aqueuse des métaux par le phosphate de fer date de 1906 avec le brevet anglais de Thomas Coslett, déposé en France en 1907, et les premières applications apparurent en 1908 (*Coslettisation*). Dès 1910, Coslett utilisa des solutions à base d'acide phosphorique et de phosphate de zinc.

La *parkérisation* – phosphatation au manganèse dite profonde (durée du traitement 1 h 30 min) – en vue de l'anticorrosion fit son apparition aux États-Unis en 1926.

« La méthode consiste à traiter le fer, la fonte ou l'acier, dans des bains acides bouillants renfermant 3 à 4 pour 100 de phosphates de fer et de manganèse préparés à partir de l'acide ortho phosphorique, lorsque les pièces, préalablement décapées, sont immergées dans ces solutions, il se produit une attaque superficielle avec dégagement d'hydrogène et production d'un phosphate de fer secondaire, lequel atteint rapidement la limite de saturation, l'attaque s'arrête alors et il se produit sur le métal un dépôt des phosphates complexes en excès, le recouvrement obtenu, d'une couleur gris-noir, est extrêmement adhérent puisqu'il se dépose sur un métal légèrement gravé par l'attaque antérieure : il est de plus très résistant à la corrosion atmosphérique normale, il constitue enfin, de par sa nature même, une base d'accrochage remarquable pour des finitions (vernis cellulose, émaux, laques antiacides, etc.) appropriées aux genres de corrosions spéciales contre lesquels les pièces peuvent avoir à lutter. » [13]

La *bondérisation* – phosphatation *légère* au zinc, d'une durée de traitement de 10 min – apparut en 1929, grâce aux études de la Parker Rust Proof Co. Cette phosphatation, plus rapide, pouvait s'étendre aux fabrications de grande série avant revêtement par peinture. En 1934, les travaux de l'Allemand F. Singer firent découvrir l'application de la phosphatation à la déformation à froid de l'acier : emboutissage, étirage, tréfilage, etc. L'idée d'appliquer la phosphatation pour l'amélioration des propriétés de frottement est beaucoup plus récente et fit l'objet aux États-Unis, en 1940.

Les progrès les plus marquants ont été faits depuis 1945 par l'utilisation d'accélérateurs plus efficaces : couple, mélange, etc., et de catalyseurs ou affineurs de cristaux : F<sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup>, phosphates condensés.

Ces perfectionnements ont permis de réduire considérablement les temps de traitement et, dans certains cas, d'abaisser la température des bains et d'élargir l'éventail du point de vue de la nature des couches (Fe ; Zn ; Zn-Ca ; Zn-Mn ; Zn-Fe ; Mn ; Mn-Fe) et de leur épaisseur (de 0,5 à 25 μm).

Dans la technique du *coil-coating* (traitement de bandes métalliques en continu), les temps de phosphatation ou de conversion chimique sont seulement de l'ordre de 5 s.

Il existe d'autres procédés de phosphatation cristalline, tels que la *Waltérisation* (Walter), la *Granodisation*, les procédés *Fosbond* (Penwalt), *Phosphatex* (Sophos).

Vers 1950 est apparu un autre type de phosphatation dite amorphe qui consiste à créer sur les métaux ferreux une couche de phosphate ferreux et d'oxyde de fer, dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre. Ce type de phosphatation, dénommé d'abord passivation, s'obtenait à l'origine par aspersion, mais se pratique maintenant couramment par l'immersion.

Les procédés évoqués jusqu'ici s'opèrent en solution aqueuse. Vers 1963 fut appliqué en France, par Péchiney-Saint-Gobain, le procédé *Trifix* (aux États-Unis, procédé *Triclène*), qui utilise comme solvant le trichloréthylène. Ce type de traitement, dénommé communément phosphatation anhydre, s'applique par immersion et permet la formation d'une couche de phosphate de fer, d'épaisseur 1 à 1,5  $\mu\text{m}$ . Il s'agit donc d'un procédé de phosphatation légère. À l'origine, la phosphatation s'appliquait uniquement aux métaux ferreux (fer, aciers, fontes) à la condition que le total des éléments d'addition (Ni + Cr + Mo, etc.) ne dépasse pas 5 %. Par la suite, les phosphatations amorphe ou cristalline au zinc ont été rendues possibles sur les alliages de zinc et les alliages d'aluminium, et l'on utilise pour ces métaux des bains spécifiques contenant des fluorures

Dans la majorité des cas, les couches de phosphates ne sont pas suffisantes par elles-mêmes, c'est-à-dire que pour avoir leur pleine efficacité elles doivent subir une finition (sauf dans le cas où le traitement vise l'isolation électrique) :[13]

- vernis, peintures, revêtements plastiques ;
- huile ou teinture + huile, finition grasse à base de lanoline, cire, etc. ;
- lubrifiants de frottement, de déformation à froid (MoS<sub>2</sub>, graphite, stéarates, etc.) ;
- primer pour l'adhésivité des caoutchoucs.

Applications industrielles des couches de phosphates :

- protection contre la corrosion : *parkérisation*
  - accrochage des finitions organiques : *bondérisation* ou phosphatation amorphe
- amélioration des propriétés de frottement sous lubrification en mécanique : *Parcolubrite*
- accrochage des lubrifiants dans la déformation à froid des métaux (étirage, tréfilage, filage, extrusion) : *bondérisation*
- isolation électrique : *bondérisation*

### **L'oxalation :**

La conversion chimique par phosphatation au zinc ou au zinc/fer des aciers ordinaires et des aciers faiblement alliés (teneur en éléments d'addition 5 %) est couramment utilisée comme support de lubrifiants dans la déformation à froid (tréfilage, frappe à froid, étirage, extrusion).

Les teneurs en éléments d'addition, tels que le Cr et le Mo, limitent les possibilités de la phosphatation, on constate qu'à partir d'une teneur en Cr de 2,5 à 3 %, les couches de phosphates ne présentent ni une adhérence, ni une homogénéité suffisantes, donc elles deviennent incompatibles avec des opérations de déformation à froid. C'est alors que l'oxalation offre une solution de rechange.

Après une préparation adaptée de la surface du métal, l'oxalation en solution aqueuse est effectuée par immersion de 5 à 15 min, à une température de 50 à 65 °C selon le type de bain (température la plus courante 60 à 65 °C). [14]

Les Constituants des bains sont l'acide oxalique : 30 à 60 g/L. avec un Activateurs : bifluorure (ou acide fluorhydrique), chlorure de sodium (ou acide chlorhydrique). Et un Accélérateurs de réaction : principalement thiosulfate ou thiocyanate.

L'oxalation est apparue en France dans le début des années 1950, alors que son utilisation avait déjà fait ses preuves industrielles aux États-Unis pour la conversion chimique des aciers inoxydables (au Cr, au Ni-Cr, etc.) et des aciers réfractaires (riches en Ni, Cr, Mo, Co, W) pour permettre l'accrochage des lubrifiants lors des opérations de déformation à froid (tréfilage, frappe à froid, étirage, enfonçage, etc.).

Comme pour toutes autres conversions chimiques des métaux une gamme opératoire se subdivise en trois étapes :

- préparation de la surface (dégraissage chimique éventuel, décalaminage, décapage) ;
- conversion chimique ;
- lubrification.

Le rôle de la couche d'oxalate permet l'accrochage du lubrifiant, évite le contact du métal à déformer avec l'outillage (filère, poinçon, matrice, etc.) et garantit ainsi une déformation plastique dans les meilleures conditions ;

- diminution du coefficient de frottement, suppression du grippage, réduction de l'usure des outillages, etc ;
- meilleur état de surface du produit fini.

**Chapitre II**

**Déposition de**

**Chromes et de carbures**

**de chromes**

## **Chapitre II**

### **Déposition de chrome et de carbures de chrome :**

#### **II.1. Techniques de dépôt de chrome :**

##### **II.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 assez poussé (10<sup>-5</sup> Pa) pour transporter les atomes de la cible vers le substrat en évitant la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène.

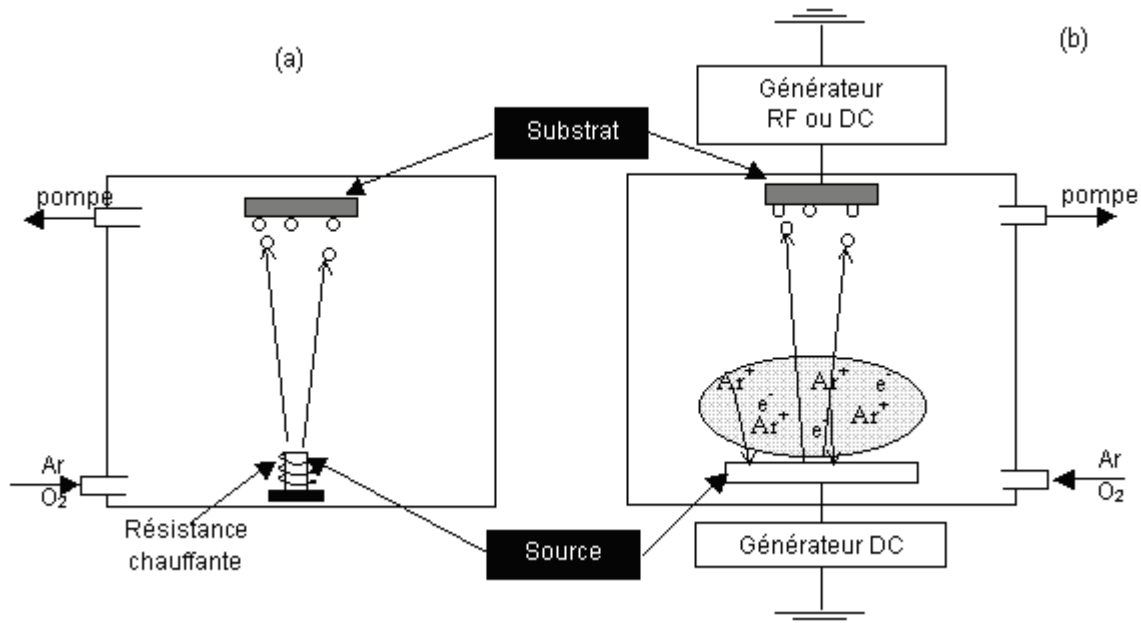
La génération directe de vapeur de chrome à partir d'une source solide est difficile à réaliser à cause de la très haute température de fusion de cette céramique (2100°C). Il faut alors utiliser des procédés physiques (plasma, canon à ions, laser...) permettant la pulvérisation de la surface. Une autre 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 très poussé (10<sup>-5</sup> 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 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 (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>), 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 sans chauffer la cible en utilisant une cible en chrome par pulvérisation (sputtering) cathodique. 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 (1-10 Pa) que pour l'évaporation thermique car un nombre de collisions assez important doit permettre au plasma d'être entretenu.



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

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 impureté, des photons (ablation laser ou Plasma Laser Déposition) peuvent être utilisés : un laser à excimer pulsé (20 ns) irradiant la cible crée un panache plasma composé de vapeur qui viennent se condenser sur le substrat tout en conservant la stœchiométrie 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<sup>-1</sup>) .

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,...).

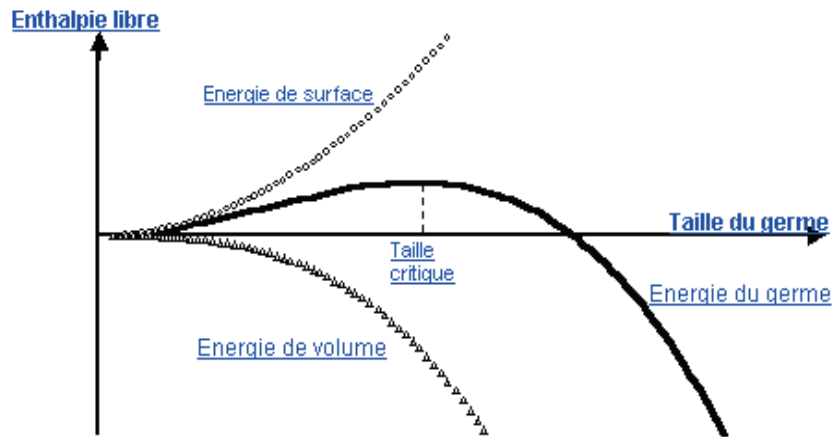


Figure 3-2 : Energie libre d'un germe en fonction de sa taille.

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 adatoms 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).

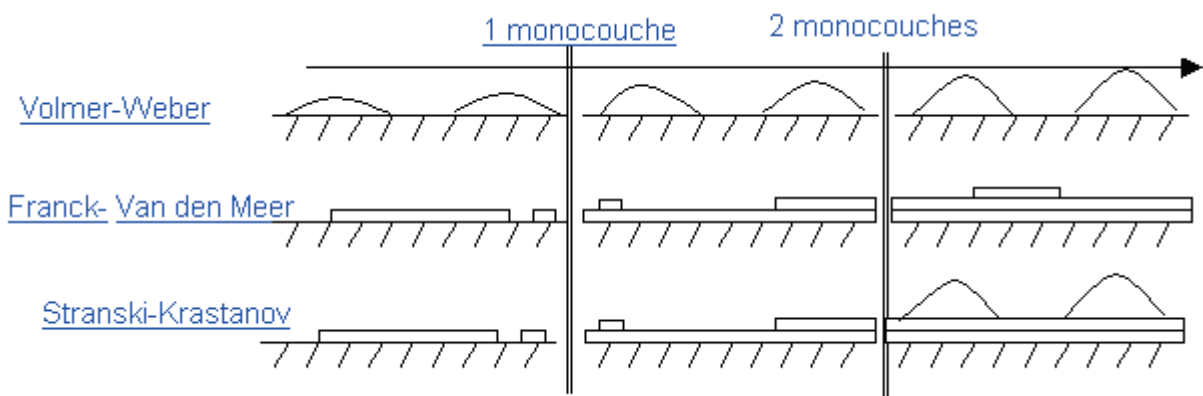


Figure 3-3 : Modèle de croissance des cristaux.

Les modèles de croissance de couche en fonction de la température de synthèse ont été établis principalement dans le cas de la PVD. Movchan et Demchisin ont tout d'abord distingué trois types de croissance pour différents dépôts de métaux et d'oxydes par EBPVD suivant le rapport entre la température du substrat pendant le dépôt ( $T_s$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ):

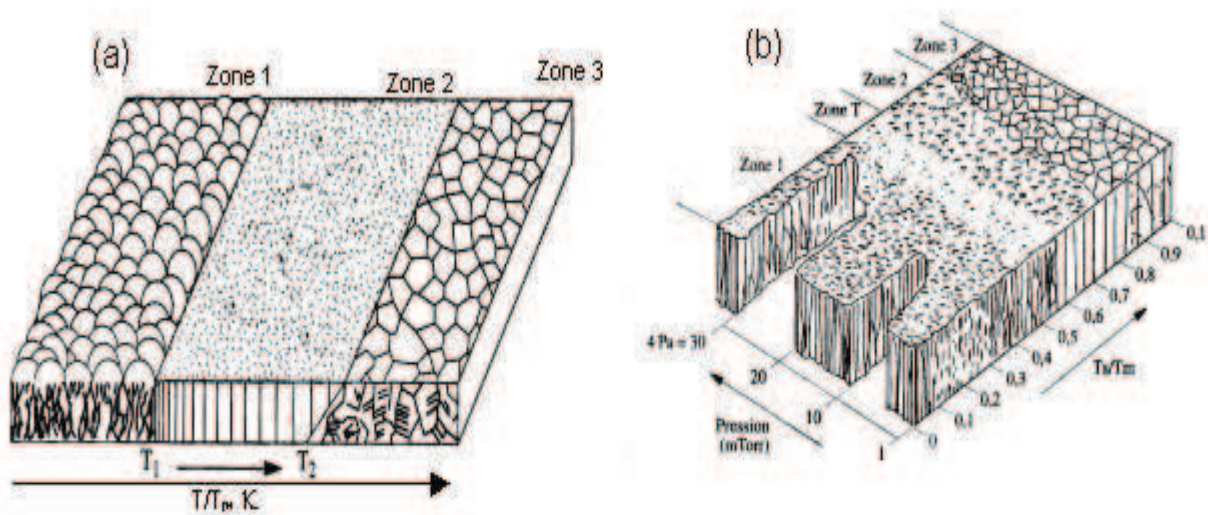
Zone 1 ( $T/T_m < 0,3$ ) : la croissance se fait en colonnes coniques avec une surface en forme de dôme séparées par des zones de vide intercolonnaires. Ce faible nombre de colonnes est provoqué par un faible nombre de germes et une diffusion à la surface faible ;

Zone 2 ( $0,3 < T/T_m < 0,5$ ) : les grains colonnaires sont bien définis et séparés par des joints de grains intercrystallins denses. La taille des colonnes est fixée sur toute l'épaisseur du dépôt tandis que la surface est beaucoup moins rugueuse que pour la zone 1 ;

Zone 3 ( $T/T_m > 0,5$ ) : les grains ne sont plus colonnaires mais équiaxes, caractéristiques d'une recristallisation à haute température.

A partir de ces travaux, Thornton a développé un modèle qui tient compte non seulement de la température mais aussi de la pression dans l'enceinte.

Celle-ci joue sur la distribution des espèces qui arrivent à la surface entraînant des modifications de croissance. Tout en reprenant la définition des 3 zones de Movchan, il introduit une zone de transition supplémentaire entre les zones 1 et 2 (zone T) dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.



**Figure 3-4** : Morphologie des dépôts réalisés par PVD suivant la température du substrat et la pression dans l'enceinte d'après (a) Movchan et (b) Thornton.

## II.2.2. Dépôt de chrome par CVD :

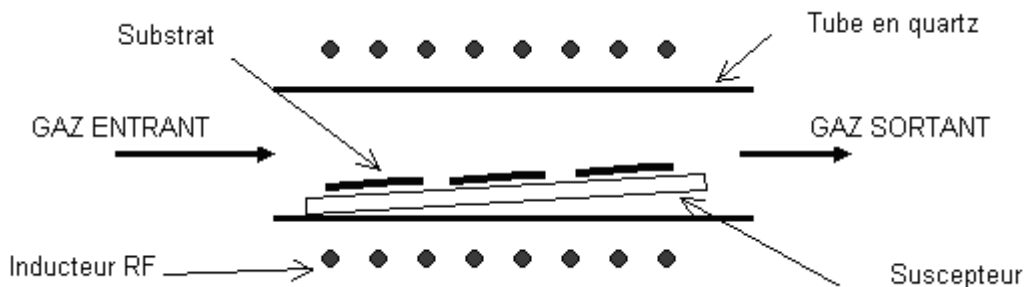
Contrairement à la PVD, le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. La première utilisation industrielle (dépôts de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence) date de 1893 .

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.

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.

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.

### II.2.3. Dépôt de chrome par voie électrolytique :

#### II.2.3. 1. Schéma des phénomènes d'électrolyse :

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

1- a la cathode : - dégagement d'hydrogène,

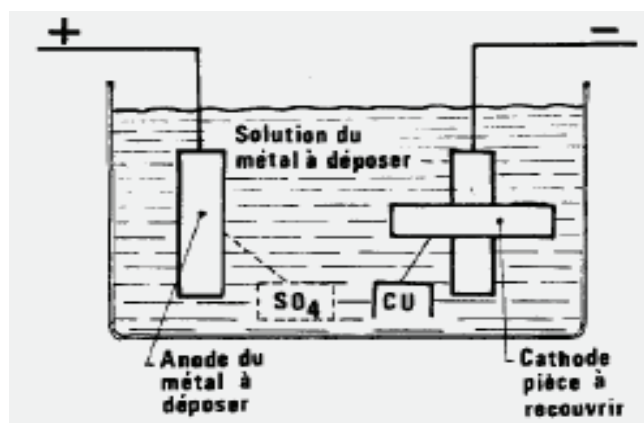
- dépôt de chrome métallique,

- 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.



Un dépôt correct de chrome nécessite que la production de  $\text{SO}_4^{2-}$  par rapport à l'acide chromique ait une valeur définie pratiquement constante et que la quantité de chrome à l'état trivalent ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) dans le bain reste comprise dans certaines limites.

### **II.2.3. 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 déversées ont été émises par plusieurs chercheurs.

Elles sont souvent judicieuses et cohérentes. Malheureusement, sur des points importants elles sont contradictoires. On peut envisager deux groupes de théories, celles qui expliquent la déposition 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 montrent la diversité des interprétations possibles.

#### **II.2.3. 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  $\text{SO}_4^{2-}$  neutralisent la charge du chrome trivalent contenu dans la pellicule cathodique et le chrome métallique se dépose.

#### **II.2.3. 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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ;

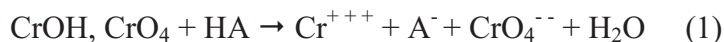
zone touchant la cathode comprenant surtout du chrome divalent (protoxyde  $\text{CrO}$ ).

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 extérieur d'autre part pour donner un complexe de formule générale  $\text{Cr}_2 (\text{CrO}_4) \text{SO}_4$ . ce complexe se dissolvant facilement, il y a non pas formation d'un diaphragme, mais formation d'une couche protectrice liquide ou 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 :



### II.2.3. 2.3. Formation du film $\text{CrOH CrO}_4$ :

- D'après Muller, il y a sur la cathode, formation d'un oxyde basique ou chromate de chrome  $\text{CrOH}$ ,  $\text{CrO}_4$ , formant film de protection. Ce film ne peut être pénétré par les molécules  $\text{CrO}_3$ . Mais il peut subir une dissolution électrostatique en se laissant traverser par les ions  $\text{H}^+$ , à partir d'un certain potentiel. Cette dissolution se produit en présence d'un acide étranger, par exemple  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 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  $\text{CrOH}$ ,  $\text{CrO}_4$ , sont tenues à distance de la cathode par le film, au travers duquel peuvent passer les ions  $\text{H}^+$ . 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  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$  peut surmonter la force contre-électromotrice de la réaction  $\text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}$  métallique. Par suite, si la charge de la cathode atteint le potentiel  $\text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}$  métallique, les deux réactions  $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}$  métallique ont lieu simultanément. Le chrome trivalent formé dans la première réaction peut donc être réduit jusqu'au chrome métallique dans la seconde.

Le mécanisme de ces divers phénomènes est :

- Formation de  $\text{CrOH}$ ,  $\text{CrO}_4$  ;
- Formation de la couche cathodique ;
- Comportement des ions  $\text{H}^+$  lorsque l'électrode est chargée cathodiquement ;
- Réaction de la réaction.

### II.2.3. 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 cube à masse centrée). A la valeur intermédiaire du PH, c'est de l'hydrure hexagonale 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  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  par les particules du dispersoïde facilite le dépôt.

### II.2.3. 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 où la concentration de l'ion sulfate est élevée. Puis le chrome trivalent et les ions sulfate forment immédiatement les complexes connus tels que :  $Cr_2(H_2O)_2(SO_4)_2^{++}$ ,  $(SO_4)^{-}$

Le cation  $Cr_2(H_2O)_2(SO_4)_2^{++}$  va immédiatement à la cathode où il se décharge pour donner du chrome métallique.

### II.2.3. 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.

## II.4. Techniques de dépôt de carbure de chrome :

### II.4.1. Dépôt de carbures chrome par CVD :

#### A - chromisation directe :

Les traitements effectués relèvent des techniques usuelles des procédés statiques de dépôt chimique en phase vapeur. Ils sont mis en œuvre par maintien isotherme hydrogénée. Ce ciment contient une poudre de chrome ou de ferrochrome et un composé halogène.

Au cours de la montée au palier de température ( $\sim 950^\circ C$ ), un halogénure de chrome en phase vapeur est formé et donne lieu à un dépôt de chrome sur le substrat en acier. Si la teneur en carbone de ce dernier est au moins de 0.15 %, il y a, par diffusion de cet élément, formation d'une couche de carbures, conformément aux données des équilibres limites du diagramme chrome fer carbone.

A l'origine du dépôt, la réaction de transport majoritaire est la réaction d'échange telle que :



La croissance étant établie, la réaction de transfert dépend alors, pour la plus grande part, de la réduction par l'hydrogène de la molécule gazeuse telle que :



La croissance est régie par la diffusion et dépend du flux de carbone qui peut franchir l'interface austénite carbure, en équilibre à l'isotherme de traitement. Ce flux est lui-même lié à l'activité du carbone dans la solution solide austénitique.

L'organisation générale du revêtement se fait selon deux couches. Ces deux couches se composent de carbures de chrome alliés  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , avec présence en surface d'îlots de la phase  $\text{Cr}_2(\text{C},\text{N})$  lorsque l'halogénure utilisé pour le transport en phase vapeur est le chlorure d'ammonium.

Les deux carbures, répartis en deux sous-couches, ont une croissance thermoactivée avec une variation d'épaisseur parabolique en fonction du temps. Édifiées en quasi totalité à partir de la surface initiale du substrat, les couches se développent par dépôt de chrome et pompage à grande distance du carbone dans l'acier.

Pour un ciment donné, les paramètres de la cinétique de croissance et la morphologie des couches obtenues sont directement liés à la nuance de l'acier choisi comme substrat. Pour un même couple de température – temps de traitement, les épaisseurs totales du domaine carburé sont d'autant plus importantes que la teneur en carbone croît, avec corrélativement une forte diminution de l'épaisseur de la sous-couche de carbure  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ . Les éléments d'addition, en modifiant l'activité du carbone, interviennent sur la cinétique de croissance, le chrome lors de sa diffusion dans l'austénite tendant à fixer cet élément dans la solution solide.

Le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  qui cristallise dans le système hexagonal s'édifie sous la forme d'une couche à cristaux basaltiques fins d'orientation générale [0001]. Cette sous-couche de carbure et le substrat se comportent comme un couple diffusion, ce qui entraîne :

- Une faible croissance de ce carbure dans le substrat à partir de la surface initiale,
- Une recristallisation qui donne lieu à l'apparition de basaltes plus grossiers.

Cette recristallisation se développe dans une zone pour laquelle une teneur critique en chrome de 60 % a été atteinte, après pompage de cet élément dans le carbure  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  et enrichissement de la solution solide sous-jacente.

Les diverses proportions de phase varient en fonction de la teneur en chrome de la poudre qui constitue le donneur du ciment. Ainsi, en utilisant au lieu de chrome une poudre de ferrochrome, on augmente la proportion de la phase  $Cr_{23}C_6$  au détriment de la phase  $Cr_7C_3$ .

La recristallisation du carbure  $Cr_7C_3$  dépend :

- de l'activité en chrome du ciment :  $R^{\nearrow}$  ;  $a_{Cr}^{\nearrow}$
- de la teneur en carbure du substrat :  $R^{\nearrow}$  ;  $C_s^{\nearrow}$
- de la teneur en chrome du substrat :  $R_{\searrow}$  ;  $Cr_s^{\nearrow}$
- du bilan de diffusion :  $R^{\nearrow}$  ;  $T^0$  ,  $t^{\nearrow}$

### **B - Chromisation séquencée :**

L'édification de couches de carbure de chrome en surface d'un substrat en acier est régit par les lois de la diffusion et dépend des relatives des éléments diffusionnaires. Toute intervention sur ces conditions de diffusion, à même isotherme de traitement, par modification de potentiels standards avec le chrome et (ou) des libres parcours moyens de diffusion pour le carbone, permet le développement d'un nouveau type de couche et ce plus particulièrement par interaction avec des éléments tels que le bore, l'azote ou le soufre.

La recherche de revêtement comprenant des phases susceptible d'offrir une résistance à l'usure accrue telles que des borures, nitrures ou sulfure de chrome passe alors par un traitement séquencé de chromisation ou lors de l'étape initiale de traitement, sont apportés en surface du substrat à traiter le type et la quantité d'atomes nécessaire à l'obtention de ces phases. Ainsi conformément aux équilibre limites par les diagrammes ternaires ou quaternaires considérés, forme-t-on des revêtements polyphasés .

Par carburation préalable, en augmentant le flux de carbone disponible lors de l'interaction avec le chrome déposé, on augmente la cinétique de croissance tout en favorisant la recristallisation du carbure  $Cr_7C_3$ .

Par nitruration ou carbonitruration préalable, on forme des revêtements composés de deux sous-couches principales ayant pour phase commune le carbonitride de chrome  $Cr_2(C,N)$  avec une sous-couche de carbure  $Cr_7C_3$  ou de nitrure  $CrN$ . La cinétique de croissance et l'élimination de la phase  $Cr_7C_3$  sont directement liées à la quantité d'azote que l'on peut faire interagir avec le chrome déposé. Cette source d'azote devra donc être modulée en fonction du type de revêtement recherché.

- Par interaction avec le bore, en minorant le flux relatif de carbone, on forme des revêtements composés de borures de chrome  $Cr_2B$  et  $(Fe, Cr)_2B$ .

- Par interaction avec le soufre, on forme des revêtements bicouches à sulfure de chrome et carbures de chrome.

Ces traitements de chromisation séquentielle permettent d'atteindre des configurations de revêtement aux niveaux de dureté très variables, allant de 770 à 2700 HV<sub>0.02</sub>.

En fonction de leur nature et de leur quantité, ces enrichissements, préalables à la chromisation, conduisent non seulement à l'élaboration de nouvelles phases, mais ils modifient les cinétiques de croissance et, pour une même phase, ils peuvent donner lieu à des propriétés mécaniques variables en fonction de la teneur en éléments métalloïdes diffusés. Ainsi l'apport d'azote pour une teneur supérieure à 8% en poids conduit-il à une cinétique de croissance accrue d'un facteur de 2.5 un enrichissement en carbone de la phase Cr<sub>2</sub>(C,N) donnant lieu à une élévation de dureté de cette phase de 1000 HV<sub>0.02</sub>.

De tels traitements peuvent être pratiqués sur des aciers alliés ou non alliés à bas carbone. D'un point de vue économique, ils apportent une plus-value à des alliages nobles du type acier inoxydable ou à des alliages d'élaboration courante soudables et emboutissables, en leur conférant des propriétés de résistance à l'usure.

**Tableau : Chromisation séquentielle. Distribution des natures et dureté de phase pour les différents revêtements obtenus.**

équence de phase	Enrichissement initial										
	Carbone		Azote faible		Azote élevé		Bore		Soufre		
Surface	Phase	HV <sub>0.02</sub>	Phase	HV <sub>0.02</sub>	Phase	HV <sub>0.02</sub>	Phase	HV <sub>0.02</sub>	Phase	HV <sub>0.02</sub>	
⑧ ⑧ ⑧ ⑧ ⑧ ⑧ ⑧ ⑧ ⑧ ⑧ ↓ Acier de base	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1600	Cr <sub>2</sub> (C,N)	1350	Cr <sub>2</sub> (C,N)	2400	Cr,Fe) <sub>2</sub> B + Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	440	Cr,Mo)S	770	
	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> asaltique	2100	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>								
									Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	1600	
				Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	2350	Cr N	2230	Fe,Cr) <sub>2</sub> B	2460		
	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> recristallisé	2600							Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> recristallisé	2700	
			CrN								

### III.4.2. Dépôt de carbures chrome par PVD :

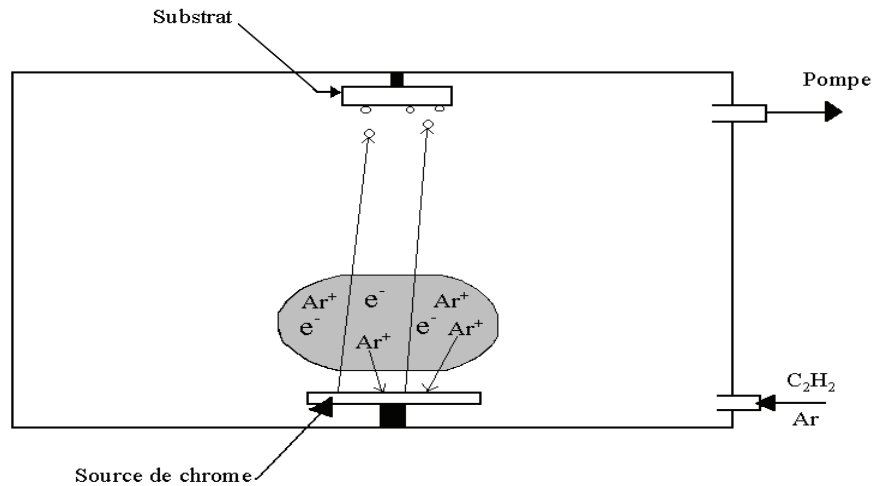
Les techniques PVD et plus précisément la pulvérisation cathodique magnétron permettent le contrôle continu des paramètres de dépôts et par la suite le contrôle de la croissance des films élaborés en terme d'épaisseur et de composition. Ceci nous permet de mieux maîtriser les propriétés physiques et mécaniques des revêtements. On s'intéresse en général : les dépôts des carbures de chromes.

Pour ce qui concerne celle ci, ils sont faciles à élaborer mais ils peuvent présenter des défauts de croissance macroscopiques dans le cas où on ne maîtrise pas bien les différents paramètres ainsi qu'une éventuelle corrosion qui peut être liée à ces défauts.

Les enduits des carbures de chrome ont été déposés sur des substrats en acier. La pulvérisation a été exécutée dans une atmosphère d'Ar et un  $C_2H_2$  a été employé comme gaz de réaction. Le procédé de dépôt est décrit comme suit :

La couche de Cr a été au commencement déposée sur les substrats en acier. Au cours, que l'écoulement de  $C_2H_2$  a été encore présenté et augmenté, causant graduellement plus de contenu de carbone dans les revêtements, pour produire une couche de  $Cr_x\%C$ .

Un spectromètre d'émission optique a été alors utilisé pour mesurer l'intensité de l'émission de Cr d'un des cibles. Après, l'écoulement de  $C_2H_2$  a été admis par une valve piézoélectrique jusqu'à ce que l'intensité de la ligne d'émission ait chuté à une valeur présélectionnée. Le spectromètre et la valve piézoélectrique ont été alors commutés dans un système en circuit fermé pour stabiliser la pression partielle du gaz réactif à ce niveau. Le système d'OEM a facilité le dépôt du film avec une composition exigée en métal constituée en surveillant le rapport de l'empoisonnement de cible à l'intensité relative de la ligne d'émission choisie de chrome concernant l'intensité d'une cible non empoisonnée. La composition finale de l'enduit de  $Cr_x\%C$  dépend du niveau d'empoisonnement de carbone de cette cible.



**Figure 3-7 :** Principe de l'obtention des carbures de chrome par pulvérisation cathodique.

**Tableau 2 :** Les paramètres de dépôt pour revêtement de Cr<sub>x</sub>% C

Paramètres	Revêtements de Cr <sub>x</sub> % C
Gaz réactif	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Valeurs réglées d'OEM (%)	10, 30, 50, 60, 70
Polarisation de substrat (v)	35
Courant de cible (a)	2
La température de dépôt (c)	150
Taux de dépôt ( _ MH - 1)	2

**Tableau 3 :** composition chimique des revêtement de Cr<sub>x</sub>% C pour différentes valeurs réglées d'OEM de l'empoisonnement de cible de Cr .

Enduits	Cr(%)	C(%)	O(%)
Cr10%C	18.2	77.9	4.9
Cr30%C	49.5	48.2	4.9
Cr50%C	68.8	30.1	1.1
Cr60%C	79.2	19.3	1.5
Cr70%C	84.5	14.2	1.3

# **Chapitre III**

## **CARBURE DE CHROME STRUCTURE ET PROPRIETES**

### III CARBURE DE CHROME STRUCTURE ET PROPRIETES :

#### III. 1 Introduction :

Le rôle du carbone associé au fer pour constituer l'acier a été compris seulement au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. Les premières ébauches du diagramme de phases Fe-C remontent à 1895-1899. La détermination de la majeure partie des diagrammes de phases a commencé pendant la première moitié du 20<sup>ème</sup> siècle.

L'acier au chrome est un matériau très largement utilisé dans les applications où la résistance à la corrosion est un facteur important. Les aciers aux chromes ont une nature résistante à la corrosion, découlant de la présence de l'élément d'alliage Cr, formant une couche passive très stable protégeant l'acier.

#### III. 2 Structure cristalline du chrome :

A la température ordinaire la structure cristalline du chrome est cubique centré .M.E. Straumnis et C.C Weng , ont déterminé le paramètre du réseau d'un métal pur A 20°C ils ont obtenu  $a=2,87918 \pm 0,0004$  Kx ( $2,8850 \pm 0,0001$  A .Cette valeur est légèrement supérieure à celles déterminées par Taylor et Floyd ( $2,8784$ Kx)et Pearson et Hume Rthery ( $2,8787$ Kx à 18°C) [15]. La structure hexagonale du chrome mise en évidence par Bradley et Ollard, provient de la présence d'hydrogène dans le métal.

Selon Bloom et Grant une transformation allotropique C C  $\longleftrightarrow$  CFC se produirait à haute température au voisinage du point de fusion.

L'existence de cette transformation n'a pas été confirmée. D'après les études de variation du paramètre réticulaire en fonction de la température, elle ne se produirait qu'à des températures supérieures à 1700°C ou 1800°C.[15]

#### III. 3. Structure de carbure de chrome :

Les carbures de chromes 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 composer 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.

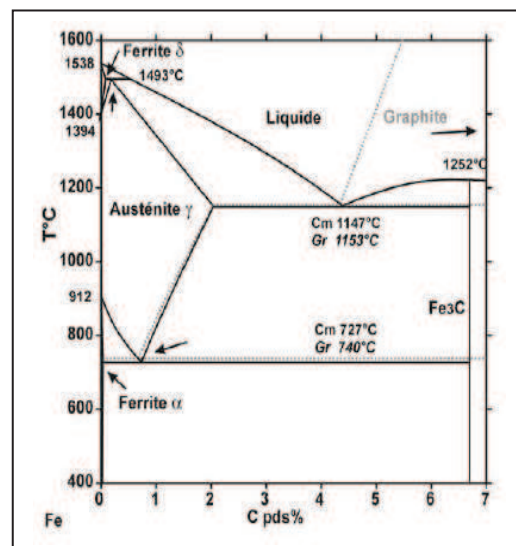
### III -4 Les diagrammes de phases :

#### III-4.1 le système Fe-Cr-C : nappes liquidus

##### Le système Fe-C binaires limitrophes : Fe-C, Fe-Cr et Cr-C

Le système Fe-C Comporte deux variantes, l'une dite stable avec formation de graphite et l'autre dite métastable avec formation de cémentite. Le diagramme publié en 1948 a longtemps servi de référence. Depuis, la correction majeure porte sur l'extension du domaine de l'austénite. Par exemple, la limite de solubilité du carbone dans l'austénite à la température eutectique en présence de  $Fe_3C$  est reconnue à 2,14 % de carbone au lieu de 1,78. Il est présenté [16] ( figure 3.1)

**Figure 3.1**  
Système Fe-Graphite  
(en gris) et Fe-cémentite (en noir).  
Diagramme de phases calculé.



Composition des phases des réactions invariants (par ordre croissant de carbone)	Fe-cémentite			Fer-graphite		
	Pds % C et (at. %) C		T°C	Pds % C et (at. %) C		T°C
Péritectique	0,09	(0,4)-0,16	(0,74)-0,53 (2,43)	0,09	(0,4)-0,16	(0,74)-0,53 (2,43)
Eutectique	1493			1493		
Eutectoïde	2,14	(9,23)-4,3	(17,3)-6,69 (25)	2,1	(9,06)-4,2	(17,1)-100 (100)
	1147			1153		
	0,022	(0,102)-0,76	(3,46)-6,69 (25)	0,021	(0,096)-0,65	(2,97)-100 (100)
	727			740		

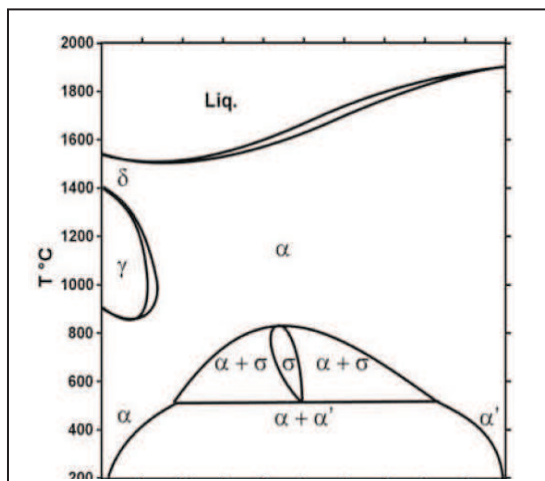
Le système **Fe-Cr** a trois caractéristiques importantes[16] (fig. 3-2) :

- L'existence d'un domaine biphasé séparent l'austénite et la ferrite appelé boucle  $\gamma$  ;
- La formation de la phase intermétallique  $\sigma$  en dessous de 812 °C ;
- La séparation de phases  $\alpha / \alpha'$  à basse température.

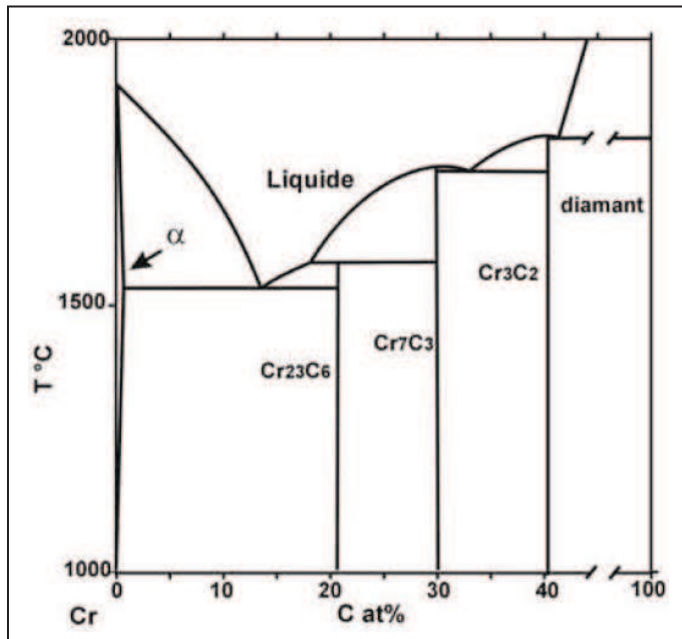
Le système **Cr-C** comporte aussi deux variantes, stable et métastable. La différence entre elles est la forme du carbone, diamant ou graphite [16](fig. 3-3). Cette différence n'affecte pas le domaine des aciers.

### Le système Fe-Cr-C

Comme pour le système **Fe-C** il faut considérer deux possibilités, stable et métastable. En fait, le chrome est un élément fortement carburigène qui stabilise tous les carbures, y compris la cémentite. C'est le système métastable qui est la référence dans le cas des aciers puisque le graphite ne se forme jamais dans la gamme de composition et les conditions de leur élaboration. Le problème est différent pour les fontes dans les quelles certains éléments d'addition et certaines conditions opératoires favorisent l'apparition de graphite.[16]



**Figure 3-2 :**  
Système Fe-Cr.  
Diagramme de phases  
Calculé.



**Figure 3-3 :**  
*Système Cr-diamant.*  
*Diagramme de phases*  
*Calculé.*

les modifications ont porté essentiellement sur l'étendue du domaine de la phase **Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>** qui a été longtemps l'objet de controverse. Le domaine était primitivement raccordé à la nappe primaire de l'austénite vers des teneurs de **20%** en chrome. La divergence peut s'expliquer par le fait que les carbures primaires **M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>** ne sont plus stables au refroidissement et se transforment facilement en carbures **M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>** des températures encore élevées. Depuis la fin des années 90, il y a une bonne convergence entre les auteurs, aussi bien pour les versions expérimentales que calculées.[16]

### Nappes liquidus du système Fe-Cr-C

L'ensemble des nappes qui forment la surface liquidus du système **Fe-Cr-C** est présenté schématiquement (fig.3-4). Les nappes s'appuient sur les systèmes binaires **Fe-Cr**, **Cr-c** et **Fe-C** dans la version dite métastable pour ce dernier. Le liquidus de la version stable est présenté en projection dans le domaine des compositions (fig.3-5). Chaque nappe correspond à la solidification primaire d'une des cinq phases déjà présentes dans un des systèmes binaires, soit **Fe<sub>3</sub>C**, **Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>**, **Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>**, ferrite et l'austénite. La différence entre les deux versions provient de la présence de la nappe primaire du graphite dans la version stable. La ferrite est appelée **α-Cr** du côté chrome et **δ-Fe** du côté fer mais il s'agit de la même phase cubique centrée ; il y a miscibilité totale. Les lignes qui séparent ces nappes sont les lignes monovariantes eutectiques et péritectiques.[16]

**Figure 3-4 :**

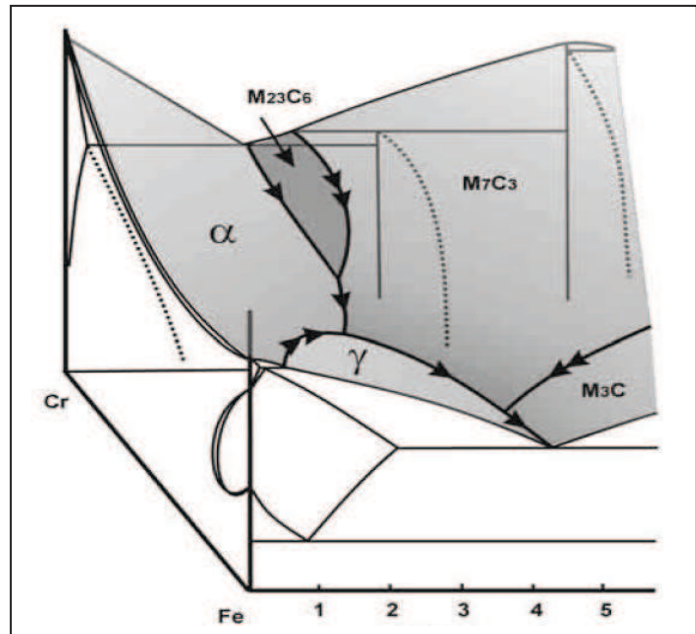
Système **Fe-Cr-C** métastable.

Vue perspective simplifiée adaptée d'après (Jac70) pour des teneurs en carbone inférieures à 5 %. Les lignes noires sont les lignes monovariantes qui séparent les nappes primaires. Conventionnellement les équilibres péritectiques par deux flèches. Les lignes en pointillés sont aussi des lignes polythermales, elles représentent les compositions des phases en équilibre avec un liquide sur la ligne monovariante. Il y a trois équilibres invariants :

Liquide +  $\alpha$  +  $M_{23}C_6$  +  $M_7C_3$

Liquide +  $\alpha$  +  $M_7C_3$

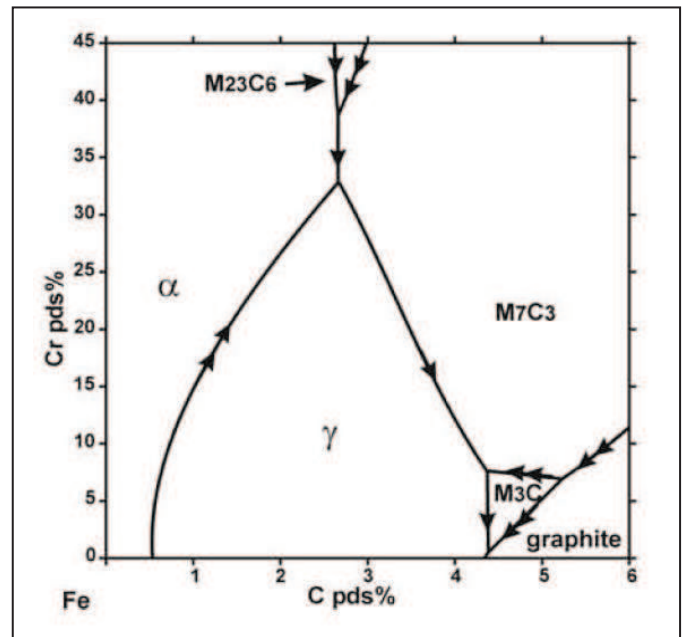
Liquide +  $\gamma$  +  $M_7C_3$  +  $M_3C$



**Figure 3-5 :**

Système **Fe-Cr-C** (graphite) dit stable.

Projection du liquidus calculée dans le coin riche en fer. Dans le diagramme **Fe-Cr-C** avec cémentite, dit métastable, le domaine du graphite n'existe pas.



### III.4.2 Le système Fe-Cr-C : sections isothermes, isoplètes

#### Isothermes

Dans un diagramme ternaire l'isotherme  $T_i$  est la section du diagramme par un plan représentatif d'une température donnée (fig.3-6-A). Deux sortes de lignes figures sur l'isotherme : d'une part les limites de phases qui sont les traces courbes des volumes monophasés sur le plan de la température  $T_i$  et d'autre part les conodes, segments de droites

qui relie les phases en équilibre. Par application de la règle du barycentre dans le triangle délimité par les conodes il est impossible de déterminer la proportion de chaque phase (par exemple  $M_{23}C_6$ ,  $\alpha$  et le liquide) en fonction de la composition globale.[16]

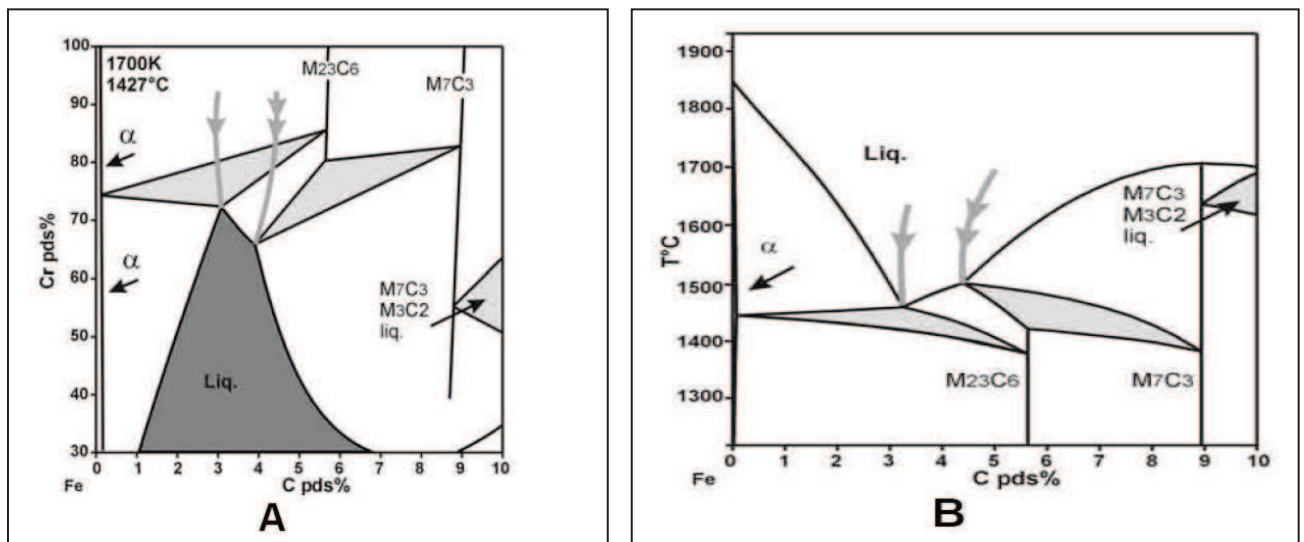
### Isoplètes

L'*isoplète*  $C_i$  est la trace d'un diagramme dans plan vertical pour lequel une seule variable de composition a été fixée (fig.3-6-B). Les lignes sont des frontières des domaines dans lesquels apparaissent le même ensemble de phases. Cette représentation permet seulement de connaître quelles phases seront présentes pour une composition donnée dans le plan à une température donnée. En général, les conodes ne sont pas contenues dans cette section (sauf en cas de section quasi-binaire) et la règle du barycentre ne s'applique pas.

Les deux sections des figures 3-6- A et B sont perpendiculaires, elles ont une trace commune pour la teneur en chrome de 80 % sur l'isotherme et la température de 1427 °C sur l'isoplète. Ces sections peu habituelles dans le cas des aciers ont été choisies cause du caractère exemplaire de la configuration des domaines de phases. Les lignes monovariantes poly thermal figurées en gris sont situées hors les plans. Leur intersection avec ces derniers se limitent à un point. Lors du refroidissement :

-la réaction eutectique est :  $L \rightarrow \alpha + M_{23}C_6$  .il y a disparition du liquide au profit des deux solides. Le plan tangent à la ligne monovariante coupe la conode  $\alpha/M_{23}C_6$  à l'intérieur du triangle .

-la réaction eutectique est :  $L + M_{7}C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ . Il y a disparition d'une phase solide. Le plan tangent à la ligne monovariante coupe la conode  $M_{23}C_6/M_{7}C_3$  à l'intérieur du triangle.



**Figure 3.6 A et B**

Système Fe-Cr-c. Les lignes grises représentent la ligne monovariante eutectique et péritectique situent hors du plan considéré.

Les domaines à trois phases concernés :

$\alpha$  / Liquide/  $M_{23}C_6$  ; Liquide/  $M_{23}C_6/M_7C_3$  ;  
 Liquide/  $M_{23}C_6/M_3C_2$ , sont colorés en gris claire  
 A) isotherme calculée à 1427 °C  
 b) isoplète calculée pour une teneur de 80% cr ;

### III.4.3 Equilibre invariant

Pour un système ternaire, à l'intersection de deux lignes monovariantes, quatre phases sont en présence, la réaction est invariante (fig.3.6 C, D et E). Toujours dans la même fourchette de compositions, trois isothermes sont tracés, dont deux pour des températures légèrement au dessus et une pour une température de l'équilibre invariant  $T_i$ . Les triangles de conodes se soudent à  $T_i$  et forment un quadrilatère qui se scinde en deux nouveaux triangles en dessous de cette température.

**Figure 3.6 :C.D.E**

C, D, E) Série de trois sections isothermes calculées pour montrer l'évolution des équilibres de part et d'autre de la température (1299°C) d'un équilibre invariant qui comporte quatre phases :

Liquide/  $\alpha/M_{23}C_6/M_7C_3$ .

Le domaine de la phase  $\alpha$  (Fe, Cr) est une mince bande le long de l'axe Fe, Cr et les carbures sont représentés par des traits car ils sont considérés comme parfaitement stœchiométriques.

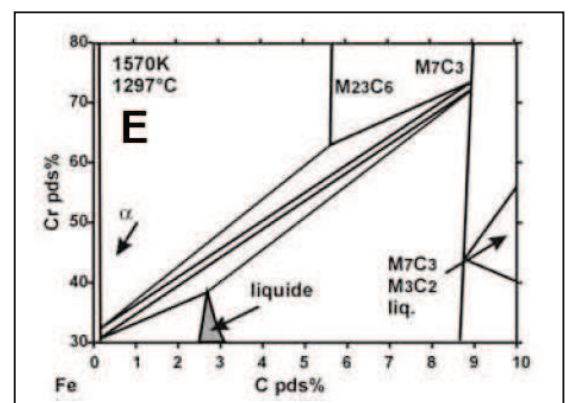
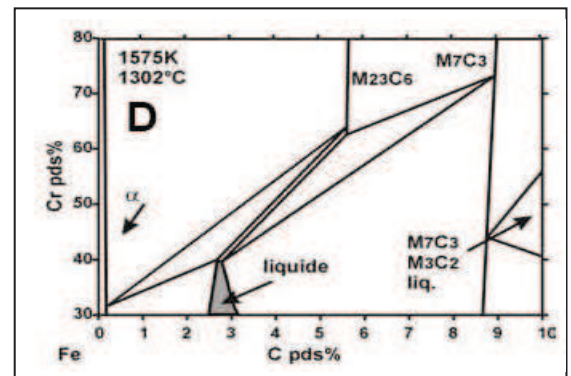
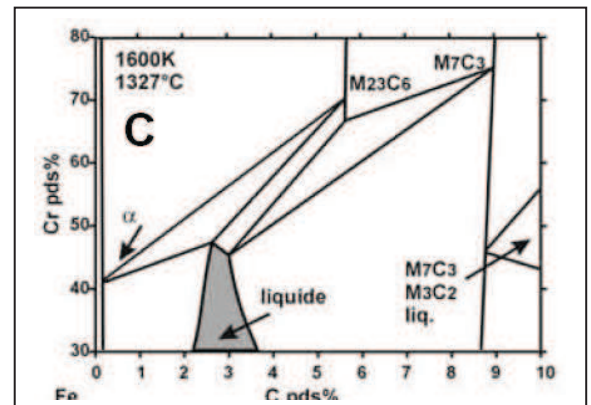
**C) 1327 °C :** deux équilibres à trois phases :

Liquide/  $M_{23}C_6/M_7C_3$

Liquide/  $M_{23}C_6/\alpha$

**D) 1302°C :** ce sont les mêmes équilibres mais les phases communes ont des compositions très proches, à 1299 °C les triangles de conodes fusionnent à une température légèrement inférieure. Les conodes forment un quadrilatère.

**E) 1297°C :** ce sont de nouveaux équilibres, l'un en phase solide avec  $M_{23}C_6/M_7C_3/\alpha$ , l'autre eutectique avec Liquide/  $M_7C_3/\alpha$



### **III.5 Propriété mécanique et tribologique:**

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 ténacité, 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.

#### **III.5.1 La dureté :**

Parmi les grandeurs les plus couramment déterminées, nous citerons d'abord la *dureté*, qui s'exprime comme une résistance à l'enfoncement. On mesure la profondeur de pénétration d'une bille, d'un cône ou d'une pyramide appliquée sur le matériau avec une force déterminée. La bille est en acier dur ou en carbure de tungstène (essai Brinell). Le cône (essai Rockwell) ou la pyramide (essai Vickers) sont en diamant. La force appliquée a plusieurs valeurs possibles, et il existe naturellement autant d'échelles de dureté que de valeurs de la charge, les duretés de métaux différents ne pouvant être comparées que si elles sont déterminées suivant la même méthode et avec la même charge. En effet la dureté de carbure de chrome varier selon la qualité fondamentale du chrome déposé, par électrolyse par exemple la valeur est de 1500/1800 Hv0,1 .

#### **III.5.2 L'usure :**

L'usure est provoquée par le transfert de matière d'une surface à l'autre de deux pièces en contact et en mouvement relatif. La composition, la microstructure et la topographie de la surface, la présence ou l'absence des lubrifiants ou d'autres médias, la charge et la vitesse de contact, et la température, doit prendre en considération, le carbure de chrome a une résistance excellente de l'usure adhésif, l'usure abrasif et l'usure érosif dans le cas général la durée de vie moyenne des pièces revêtus en carbure de chrome 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.5.3 Le 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 de la résistance à l'usure par frottement à des températures allant jusqu'à 482 °C .

### **III.6 Propriété chimique :**

#### **III.6.1 Résistance à la corrosion :**

La résistance à la corrosion de carbure de chrome est en général très bonne, Résiste à pratiquement tous les agents chimiques (sauf acide chlorhydrique), même à haute température. Inoxydable sous 800°C. Son pouvoir de protection contre la corrosion est considérablement amélioré par une sous-couche de nickel.

Les carbures de chrome se distinguent par leur très haute stabilité chimique et thermique.

Enrobés dans une matrice d'acier au chrome hautement résistante à la corrosion et à l'oxydation.

**CHAPITRE IV**

**TECHNIQUES**

**EXPIREMETALES**

## IV TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### IV.1 Introduction :

L'objectif général de cette étude est d'optimiser la formation de carbure de chrome par le choix d'un nouveau traitement portant deux principales opérations. La première consiste la déposition d'une couche mince (quelques micromètres d'épaisseur). Par voie chimique à chaud (immersion). Sur des substrats d'acier au carbone. La deuxième opération est axée sur un traitement thermique approprié (recuit). Celui-ci doit permettre la diffusion du carbone du substrat d'acier vers la couche de chrome pour provoquer sa transformation en carbure de chrome qui combine une bonne résistance à la corrosion pour la protection du substrat et de bonnes propriétés mécaniques.

Dans ce chapitre nous présentons les facteurs de revêtement et de traitement thermique employé pour l'élaboration des couches de carbure, les matériaux et moyen utilisés, les différentes techniques d'analyses et de caractérisation, que nous avons utilisés.

### IV.2- matériaux et moyens utilisés :

Nous avons préparé des substrats d'acier riche en carbone couramment employé dans l'industrie, ces derniers ont été réalisés à partir, des barres étirées à chauds, et découpées sous forme de rouleaux de 20 mm de longueur, à l'aide d'une scie électrique, la deuxième opération c'est le dressage de deux cotés sur un tour parallèle avec lubrifiant pour éviter l'échauffement de métal afin d'obtenir des rouleaux de 15 mm de longueur.

Dans ces travaux nous avons utilisé trois types d'acier au carbone.

- Type A nuance Z210CW12 de diamètre 25 mm ;
- Type B nuance 100C6 de diamètre 18mm ;
- Type C nuance Z217C12 de diamètre 18,5mm.

D'après les avoir achetés de la société PIMA, ALGER, et nous avons confirmé ces nuances par l'analyse spectrale au laboratoire de chimie situé au BCR SETIF.

#### *Type A*

*sa composition chimique est donnée dans le tableau I.1.1*

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
2.09	0.194	0.251	0.0105	0.00159	11.39	0.0827	0.241	0.00979
Co	Cu	Ti	V	W	Sn	As	N	Fe
0.00990	0.0870	0.00330	0.0358	0.564	0.00760	0.00321	0.0311	84.96

#### *Type B*

*sa composition chimique est donnée dans le tableau I.1.2*

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu
1.00	0.25	0.36	0.008	0.020	1.43	Se0.03	0.12	0.0186	0.01	0.12
Ti	W	Sn	As	Ca	Ce	Se	B	N	Fe	
0.0016	0.01	0.008	0.009	0.0001	0.001	0.0012	0.0015	0.0138	96.59	

## Type C

sa composition chimique est donnée dans le tableau I.1.3

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>
2.17	0.250	0.277	0.00761	0.00197	11.68	0.0449	0.116	.0145
<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>W</b>	<b>Sn</b>	<b>As</b>	<b>N</b>	<b>Fe</b>
0.00732	0.0659	0.00303	0.00628	0.0181	0.00817	0.00378	0.0183	85.31

### IV-3 Prétraitement :

#### IV-3-1 Polissage :

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales, dans des conditions métallographiques standard. La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers sablés (en SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des tapis de feutre en rotation (figure 4.1), sur lesquels des pâtes diamantées de granulométrie décroissante(jusqu'à 0.1  $\mu\text{m}$ ) ont été déposées.



Figure 4.1 : Polisseuse semi automatique

#### I-3-2 / nettoyage, dégraissage et décapage des échantillons :

Le nettoyage est certainement le plus important du traitement superficiel des métaux car tous les procédés de protection ou d'embellissement des surfaces métalliques exigent un nettoyage complet.

Le nettoyage des métaux au sens le plus large ne comporte pas seulement l'élimination des graisses, huile et salissure analogues d'origine organique, mais aussi l'enlèvement des couches d'oxyde et autres recouvrements de composés métalliques tels que rouille, calamine, patine, etc..., et des résidus de meulage de peinture et vernis, produits de polissage, copeaux métalliques, particules de sable et similaires. Cependant on désigne l'enlèvement de couches un peu épaisses de composés

métalliques (surtout d'oxyde) par décapage, grillage, dérouillage ; mais la délimitation n'est pas très nette, de sorte que l'enlèvement de couches d'oxyde relativement épaisses tombe dans le domaine de nettoyage des métaux.

D'un point de vue plus étroit, par nettoyages dégraissage des métaux on entend l'élimination de salissures composées principalement de graisse et huiles, ainsi que d'autres matières organiques comme le sueur des mains, la pâte à polir ou les coupeaux de tournage et perçage, etc. , restés à la surface des pièces au cours des traitements ou des manipulations.

### **I-3-3/ classification des procédés :**

Pour le nettoyage des surfaces on dispose d'un certain nombre de procédés différents, de nature physique, chimique et physico-chimique, Ces opérations sont réalisées grâce un système d'immersion automatisé de telle façon les échantillons sont émergés de bain à l'autre selon un temps spécifique Comme l'indique le tableau suivant.

1	R	2	R	R	3	R	4	5	R	R	6	7
---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

R : rinçage

1 : Dégraissage chimique

2 : traitement par ultra-son

3 : dégraissage électrolytique

4 : décapage

5 : activation chrome 0.5 g/l HCrO3

6 : bain de chrome

7 : séchage

#### **- Rinçage :**

Les bains de rinçage ont différents objectifs

\* rendre la surface de la pièce propre et apte à être traitée par les produits chimiques de l'opération suivante

\* diluer le film de liquide polluant entourant la pièce après un bain de traitement afin de limiter la pollution du bain suivant par des produits incompatibles en provenance du bain précédent

\* arrêter l'effet chimique des produits sur la surface de la pièce afin de rendre la pièce manipulable.

#### **-dégraissage chimique (trichloréthylène) :**

Les pièces peuvent être dégraissées par dissolution chimique dans les solvants usuels : essence benzène, etc..... ou par saponification dans les solutions alcalines classiques à base de soude ou potasse.

Mais on utilise surtout les solvants chlorés et parmi eux le trichloréthylène (CCl<sub>2</sub> - CHCl). Celui-ci présente l'avantage d'être ininflammable et à des propriétés dissolvantes remarquables. Ce dégraissage s'effectue soit à la vapeur (point d'ébullition du trichloréthylène : 88°C), soit dans le liquide. Il existe des appareils spéciaux qui permettent de réaliser de bonnes conditions en assurant un contact permanent du solvant pur avec les surfaces à dégraisser.

#### **-Traitement par ultra-son :**

Le traitement dans un bain à ultrasons consiste à conjuguer l'action de vibrations ultrasoniques à celle de solvants, afin de décontaminer la surface d'une pièce immergée. Le fait d'appliquer sur un liquide des ondes de haute fréquence (~ 18 kHz) produit par cavitation des bulles de l'ordre du micron, qui grossissent jusqu'à implosion. L'énergie qui avait été emmagasinée dans la bulle est alors libérée et se propage le long de la surface immergée sous forme d'un jet de petites bulles (de l'ordre du dixième de micron). Celui-ci se déplace à une vitesse d'au moins 400 km/h et brise ainsi les liaisons entre les contaminants de surface et la surface elle-même. Le fait que des bulles du jet soient de faible dimension leur permet d'atteindre les moindres cavités et défauts de surface. Les contaminants organiques, principalement d'origine humaine, sont enlevés, ainsi que les éventuels débris de polissage mécanique.

#### **-Dégraissage électrolytique :**

La pièce à dégraisser est placée en cathode dans une solution alcaline. Il y a à la surface cathodique formation d'un sel alcalin caustique et dégagement d'hydrogène. Le sel alcalin saponifie les graisses et l'hydrogène naissant forme une émulsion avec les graisses non saponifiables, cette émulsion se décomposant en abandonnant les graisses en surface du bain. Il est d'aspérer les gaz dégagés par l'électrolyse et éventuellement d'utiliser un dispositif éliminant les graisses qui assure une grande propreté à la surface du bain. Ce mode de dégraissage, pour les aciers trempés de grande dureté, risque d'augmenter la fragilité de ces aciers à cause du dégagement d'hydrogène.

Parmi les modes opératoires préconisés citons :

##### ***Composition de Bain:***

- Soude caustique : 50 g/litre
- Cyanure de sodium : 300 g/litre.
- Anode en fer
- Tension : 8 volts
- Densité de courant : 10 amp/dm<sup>2</sup>
- Durée du traitement : jusqu'à disparition de la graisse

##### **-Décapage :**

Le décapage a pour but de réaliser ultérieurement une bonne adhérence en éliminant d'une part les oxydes de la surface où le chrome sera déposé et en attaquant d'autre part légèrement le métal de base dans sa structure superficielle, de manière à le livrer au bain de chromage à l'état le plus sain et le plus pur pour l'accrochage du chrome.

Cette opération de décapage est ainsi l'opération fondamentale qui assure la bonne adhérence du dépôt. On la désigne souvent sous le nom d' « attaque anodique », le traitement courant des aciers étant un traitement anodique en bain sulfo-chromique ou sulfurique. Mais ce décapage qui conditionne l'adhérence dépend de la nature du métal de base et surtout de sa composition chimique. Aussi existe-t-il des variantes suivant le métal de base : aciers alliés ; alliage à foret teneurs en nickel, chrome, cobalt, molybdène ; fontes ; carbures métalliques ; métaux non ferreux, etc....

***Composition de Bain:***

- acide chromique 220g/l
- acide sulfurique 2g/l
- température 50° à 55° C
- tension 6 volts
- temps de maintien 1 à 2 min
- densité de courant 20 à 30 amp/cm<sup>2</sup>

**-Activation des surfaces :**

Les aciers inoxydables et les alliages à foret teneurs en nickel, chrome, cobalt, molybdène présentent un phénomène particulier dû à leur inoxydabilité qui peut rendre nécessaire des traitement spéciaux d'activation des surfaces immédiatement avant chromage. En effet l'inoxydabilité de ces aciers et de ces alliages provient de la présence à leur surface d'une fine pellicule transparente d'oxydes, qui retarde l'action corrosive, et qui se reforme immédiatement après avoir été détruite. Cette pellicule d'oxyde est un obstacle à une bonne adhérence du chrome. Aussi l'enlève-t-on par un traitement d'activation approprié suivi dans les délais les plus rapides de l'immersion dans le bain de chromage ; en évitant de laisser sécher les pièces, ce qui provoquerait la formation d'une nouvelle pellicule d'oxydes.

***Composition de bain :***

- acide chromique 200g/l
- acide sulfurique 2g/l
- température 55° C
- densité de courant 30 amp/cm<sup>2</sup>

**1-4/ Revêtement :**

Le chromage dur est effectué, par électrolyse, sous forte épaisseur (de plusieurs micromètres à quelques dixièmes de mm), directement sur la pièce à protéger. Le revêtement de Cr apporte une excellente résistance à l'usure, aux frottements, à la corrosion, une grande dureté de surface et des propriétés antiadhérentes.

Le chromage dur dont sont justiciables la plus part des aciers, certaines fontes, le nickel, le cuivre, les alliages légers avec une gamme de difficultés dépendant de leur nuance et intéressant :

- soit des conditions de préparation des surfaces avant chromage ;
- soit des opérations de traitement thermique après chromage.

D'une manière générale :

On peut obtenir un bon dépôt de chrome dur :

- \* sur tous les aciers au carbone trempés ou non trempés ;
- \* sur les aciers de construction courants (aciers au chrome, au nickel, au chrome-nickel)
- \* sur les fontes fines ;
- \* sur le nickel ;
- \* sur le cuivre et ses alliages.

**Composition de Bain de chrome :** (pour acier au carbone)

- acide chromique 250 à 300 g/l ;
- acide sulfurique 1 à 1.8 g/l ;
- température de bain 40 à 44 C° ;
- anode en plomb antimoine ;
- temps de maintien ½ heures ;
- vitesse de dépôt environ 40mm/h.

#### **I-5/ Poste de traitement :**

Après avoir fait un revêtement électrolytique de chrome, on a un second traitement thermique dont on appelle le recuit .

il se pratique avec un chauffage, un maintien en température et un refroidissement suffisant lent pour éviter la formation de constitution de trempe : il sert à mettre le matériau dans un état proche à l'équilibre thermodynamique.

Quelle que soit la méthode utilisée, le recuit thermique que l'on fait subir au matériau a deux rôles (dans Cr C)

- le premier est de recristalliser la matrice, on dit que l'on guérit les défauts ;
- le deuxième est d'activer les impuretés implantés.

Notre travail est réalisé dans le laboratoire de mécanique de précision, université de Sétif dans un four électrique.

Nous avons fait un traitement thermique de 15 échantillons de différentes natures, on a 03 nuances, chaque nuance possède 05 échantillons, chaque échantillon subit à un traitement spécifique.

Exemples :

gamme A ; les échantillons sont CrA, RA5, RA7, RA9, RA11 :

CrA : revêtement de chrome

RA5 : revêtement de chrome + recuit à une température de 500 C°

RA7 : revêtement de chrome + recuit à une température de 700 C°

RA9 : revêtement de chrome + recuit à une température de 900 C°

RA11 : revêtement de chrome + recuit à une température de 1100 C°

La gamme B ; les échantillons sont : CrB, RB5, RB7, RB9, RB11

CrB : revêtement de chrome

RB5 : revêtement de chrome + recuit à une température de 500 C°

RB7 : revêtement de chrome + recuit à une température de 700 C°

RB9 : revêtement de chrome + recuit à une température de 900 C°

RB11 : revêtement de chrome + recuit à une température de 1100 C°

La gamme C : les échantillons sont : CrC, RC5, RC7, RC9, RC11

CrC : revêtement de chrome

RC5 : revêtement de chrome + recuit à une température de 500 C°

RC7 : revêtement de chrome + recuit à une température de 700 C°

RC9 : revêtement de chrome + recuit à une température de 900 C°

RC11 : revêtement de chrome + recuit à une température de 1100 C°

Temps de maintien ½ h, la vitesse d'échauffement 5 C°/min, refroidissement lent dans le four.

### **Récapitulation :**

température Type	Sans traitement	500 C°	700 C°	900 C°	1100 C°
type A	CrA	RA5	RA7	RA9	RA11
type B	CrB	RB5	RB7	RB9	RB11
type C	CrC	RC5	RC7	RC9	RC11

## **I.6/ Techniques d'analyse et de caractérisation des dépôts**

### **I.6.1 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 ( $\lambda$ ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller ( $dhkl$ ) et l'angle de diffraction ( $\theta$ ), l'entier naturel  $n$  représentant l'ordre de diffraction.

$$n \lambda = 2 dhkl \sin(\theta)$$

L'appareillage utilisé est un diffractomètre PHILIPS -binary (scan) (.RD). 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

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° ( $2\theta$ ). Le pas de balayage est de 1°, pour un temps d'acquisition moyen de 1/5 heure 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 DIFFRACplus (Eva. version 9,0) permet d'étudier le spectre de diffraction des RX et d'identifier les phases cristallines de l'échantillon à analyser. Les raies de diffraction sont comparées aux spectres des différentes phases compilées dans les fiches PDF8 (Powder Diffraction File).



**Figure 4.2 : Diffractomètre**

### **I.6.2 Observations microscopiques**

L'observation microscopique nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe du dépôt à observer. Le polissage mécanique, obtenu manuellement dans notre cas, 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, montés sur des tourets de polissage dont la vitesse est de 300 tr/min. 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 termine le polissage mécanique. Notons aussi que cette même procédure a été suivie pour préparer les échantillons sur lesquels les mesures de dureté ont été effectuées.

L'appareillage utilisé est un microscope métallographique de type ZEISS, permet l'observation des échantillons, avec un grandissement qui varie de 50 à 1000. Ce microscope s'accompagne d'une caméra numérique . 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.



**Figure 4.3 : microscope métallographique optique**

### **I.6.3 Micro dureté :**

Cet essai consiste à mesurer l'empreinte faite dans une partie du dépôt. Ceci est utile pour estimer la dureté des couches à déposer . Les mesures de la micro dureté des dépôts ont été effectuées sur des surfaces ou des coupes polies .c a d une dureté perpendiculaire et une dureté au profile.

Elles ont été réalisées avec un indenteur de type Vickers. Des charges de 25 Newton ont été appliquées

Sur toutes les échantillons au profiles, des charges de 50, 100, 200,300 Newton ont été appliquées sur toutes les échantillons perpendiculairement.

L'appareillage utilisé est un duromètre BUEHLER MICROMET3 d'une échelle de 400,qui est équipé d'un pénétrateur diamant Vickers. Les valeurs de dureté obtenues résultent de la moyenne de 20 mesures.

# **Chapitre v**

## **RESULTAT ET DISCUSSION**

## V Résultats et discussions :

### V.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus par l'analyse de diffraction de rayon X, l'analyse métallographique, et l'indentation Vickers. Nous essayons également d'expliquer les différents phénomènes rencontrés lors du déroulement de ces analyses. Après avoir choisi les aciers de substrat de différentes nuances qui sert à utilisé généralement comme éléments mécaniques subissant des sollicitations sévères, notamment les billets de roulement, les boulets de broyage et les outils, nous allons traiter ces matériaux en vue d'améliorer leurs performance et d'augmenter leurs duré de vie.

Le travail que nous présentons s'articule l'obtention d'un revêtements durs et adhérents qui permet de remédies et corrige les problèmes posés à ces matériaux lors de son utilisation te son usage. Parmi les revêtements, nous avons retenu le carbure de chrome qui présente des caractéristiques et des propriétés excellent tant de point de vue physico-chimique que mécanique. Nous allons présenter et discuter les résultats selon chaque type d'acier de substrat..

#### Etude de premier type d'acier : (Cr/Z210CW12)

##### A / analyse structurale :

La figure (V.1/a,b,c,d,e) représente les spectres de diffraction par rayon X, l'échantillons Cr/Z210CW12 non traité ou traité par recuit,et par différentes températures a un plage de (500-700-900-1100°C).

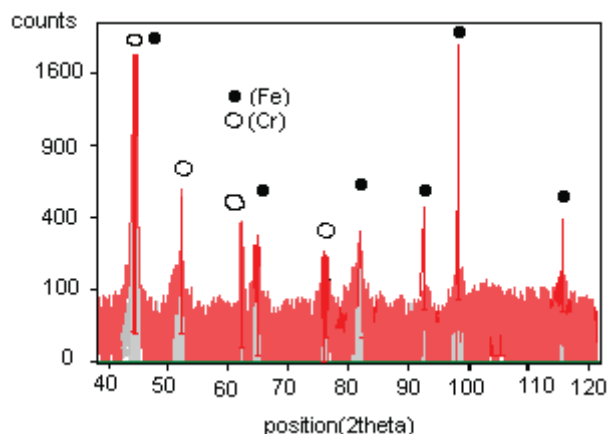


Figure V.1/a : représente des spectres de diffraction de rayon X de l'échantillon Cr/Z210CW12.

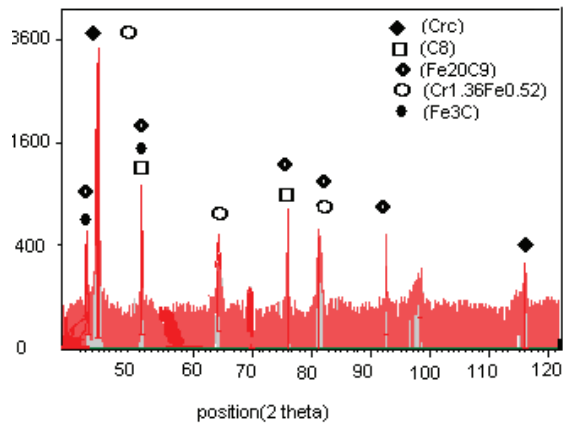


Figure V.1/b : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z210CW12 ,traité à 500°C .

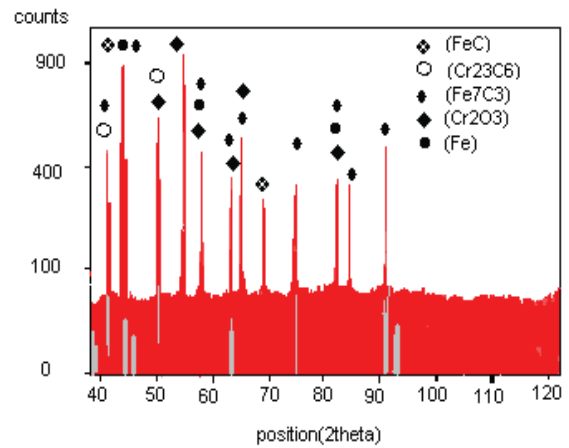


Figure V.1/d : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z210CW12 ,traité à 900°C

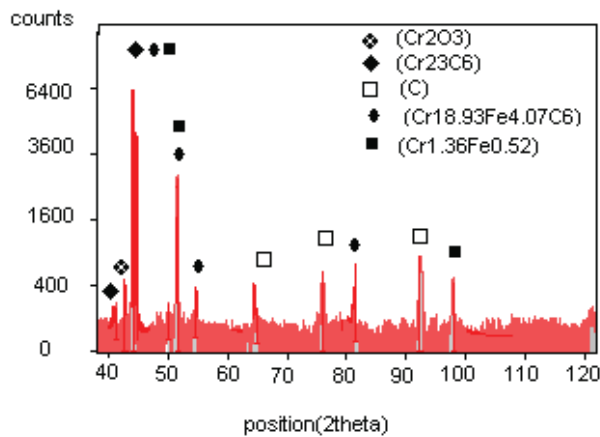


Figure V.1/c : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z210CW12 ,traité à 700°C .

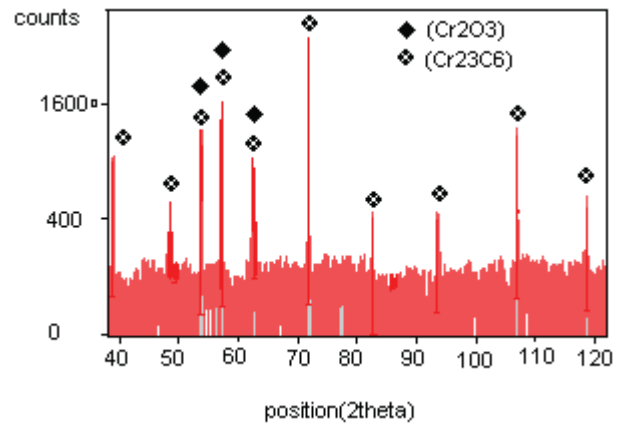


Figure V.1/e : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z210CW12 ,traité à 1100°C

La figure V.1/a, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z210cw12, ont permis de détecter le chrome (Cr), et le fer (Fe), le chrome de la couche déposée, et le fer du substrat .

La figure V.1/b, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z210cw12, traité à 500°C, ont permis de détecter le carbure de chrome (CrC), fer chrome (Cr1.36Fe0.52), carbone (C8), cémentite (Fe3C), et le carbure de fer (Fe20C9). c'est la température de début de transformation et de diffusion du carbone dans le chrome, le pic principal révèle deux phases (CrC) et (Cr1.36Fe0.52) de même valeur d'angle (2θ) et de même intensité, la phase (CrC) se présente dans deux pics, le pic principal d'angle (2θ) 45° et d'angle (2θ) 116° .

La figure V.1/c, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z210cw12, traité à 700°C, ont permis de détecter le carbure de fer et de chrome (Cr18.93Fe4.07C6), oxyde de chrome (Cr2O3), fer chrome (Cr1.36Fe0.52), carbone (C), et le carbure de chrome (Cr23C6). remarquons une nouvelle phase se présente dans le pic principal, c'est le

carbure de fer et de chrome, et une transformation de carbure primaire (CrC) en (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), la présence d'oxyde de chrome dû au atmosphère de recuit, la présence de carbone dans 3 pics signifie la diffusion de se dernier dans la couche superficielle sous l'effet de température .

La figure V.1/d, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z210cw12, traité à 900°C, ont permis de détecter, l'austénite (FeC), le ferrite (Fe), l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carbure de chrome (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), et le carbure de fer (Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>), deux pics principaux dans ces spectres de mêmes intensités, l'un présente 03 phases sont (FeC), (Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>), et (Fe), le deuxième pic révèle l'oxyde de chrome, par l'effet d'augmentation du température et l'oxygène présent dans le milieu du traitement, par conséquent le chrome se transforme en carbure et en oxyde de chrome

La figure V.1/e, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z210cw12, traité à 1100°C, ont permis de détecter, deux phases présentent des spectres relativement identique avec des pics qui apparaissent aux même valeur d'angle (2θ) et avec des hauteurs de pic similaires il s'agit de carbure de chrome et l'oxyde de chrome, l'oxyde de chrome se localise dans 03 pics dont l'angle (2θ) entre 54°-63°, ce film est transformé totalement en carbure de chrome, avec la présence des agrégats d'oxyde de chrome à cause des conditions expérimentales.

### B/ analyse métallographique :

La figure (V.2/a,b,c,d,e) représente la métallographie, de l'échantillons Cr/Z210CW12 non traité ou traité par recuit, et par différentes températures a un plage de (500-700-900-1100°C).

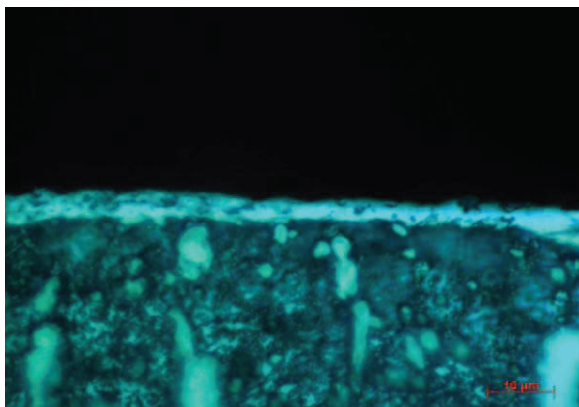


Figure V.2/a: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sur Substrat Z210CW12.X1000

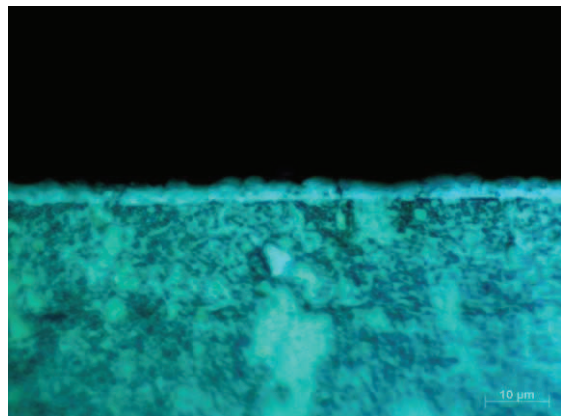
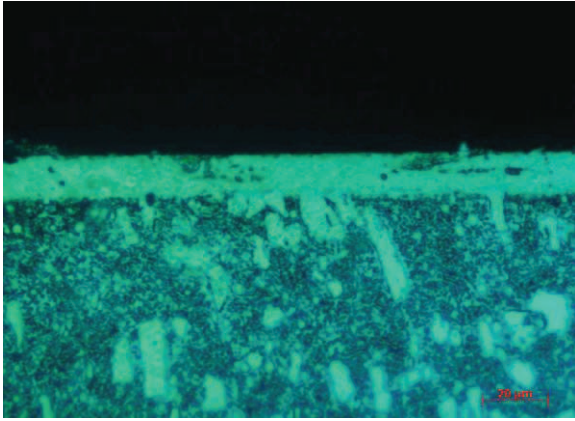
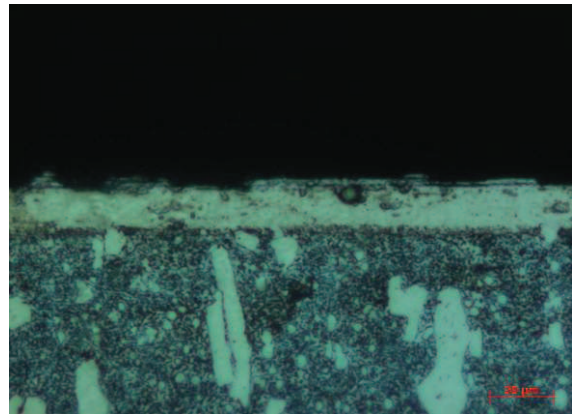


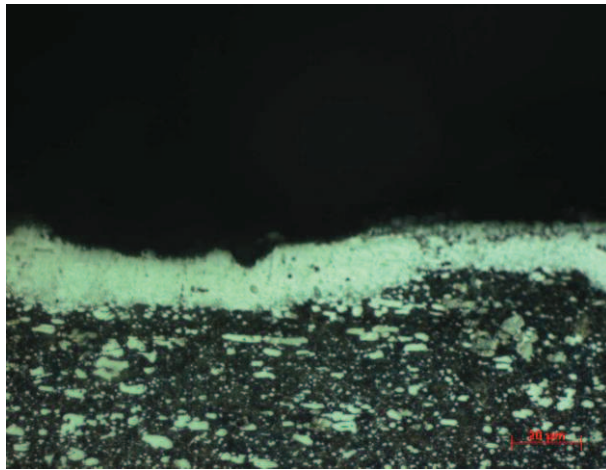
Figure V.2/b: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sur Substrat Z210CW12.X1000



FigureV.2/c: observation au microscope optique d'une  
Couche de chrome sure Substrat Z210CW12.X500



FigureV.2/d: observation au microscope optique d'une  
Couche de chrome sure Substrat Z210CW12.X500



FigureV.2/e: observation au microscope optique d'une  
Couche de chrome sure Substrat Z210CW12.X500

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.2/a), ont montré que l'épaisseur des couches de chromes formées sur le substrat environ  $8\mu\text{m}$ .enrobé sur le long du substrat.

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.2/b), ont montré une couche de chrome et de carbure de chrome formée sur le substrat, une pellicule uniformément réparti avec une faible porosité.

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.2/c), ont montré que une couche épaisse et adhérente de carbure de fer chrome et de carbure de chrome formées sur le substrat environ  $12\mu\text{m}$ , cette image montre que le chrome et le carbone sont répartis de façon homogène dans l'ensemble de dépôt.

Les observations métallographiques en coupe transversale, (figure V.2/d ) ont montré que une couche épaisse et adhérente avec un peu de porosité d'oxyde de chromes et de carbure de chrome formées sur le substrat ,

Les observations métallographiques en coupe transversale, (figure V.2/e) ont montré que une couche épaisse de carbure de de chrome

**C/ analyse de micro dureté :**

La figure (V.3/a,b,c,d,e) représente les profils de la micro duretés parallèles ,de l'échantillons Cr/Z210CW12 non traité ou traité par recuit,et par différentes températures a un plage de (500-700-900-1100°C).

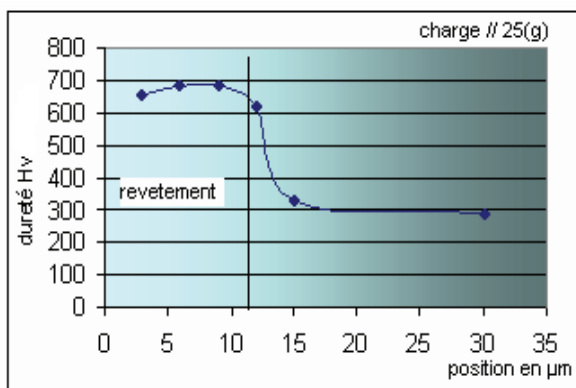


Figure V.3/a : représente le profile de la micro dureté // Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon Cr/Z210CW12.

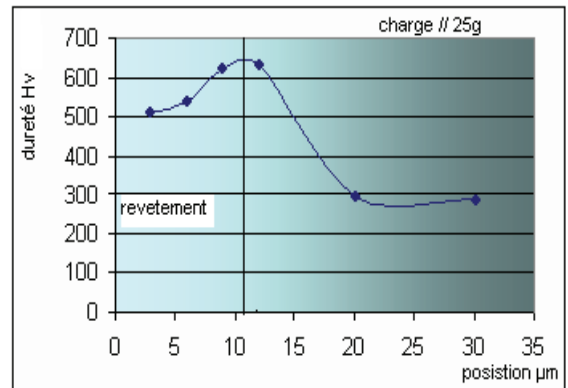


Figure V.3/b : représente le profile de la micro dureté // Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon Cr/Z210CW12, traité à 500°C.

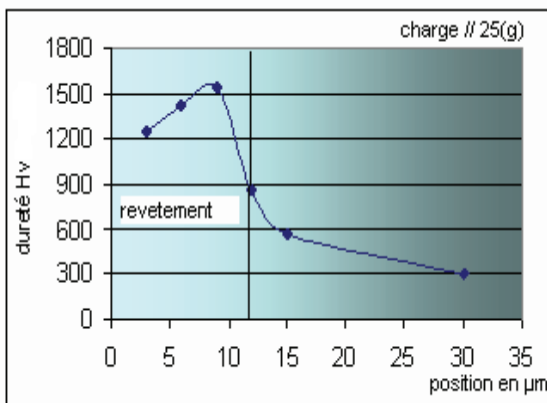


Figure V.3/c : représente le profile de la micro dureté // Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon Cr/Z210CW12, traité à 700°C

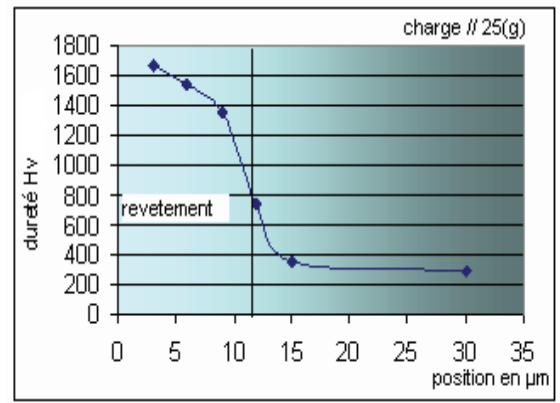


Figure V.3/d : représente le profile de la micro dureté// Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon Cr/Z210CW12, traité à 900°C.

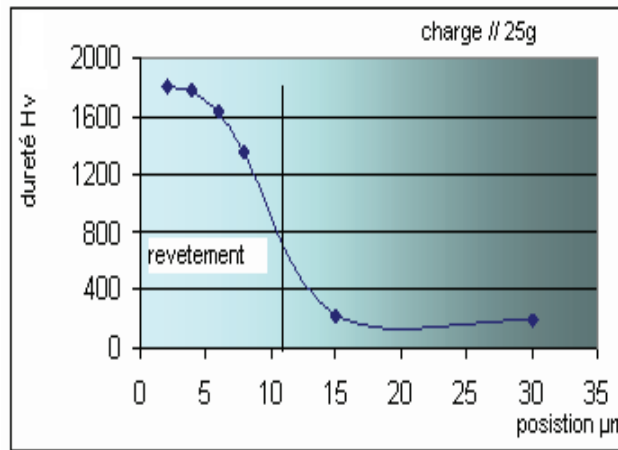


Figure V.3/e : représente le profil de la micro dureté //  
 Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon  
 Cr/Z210CW12. traité à 1100°C.

Le profil de micro dureté au niveau du dépôt et de substrat, donné ( figure V.3/a), montre que ce revêtement est de dureté modéré , en accord avec l'absence de carbures.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat , donné ( figure V.3/b), montre que ce revêtement est de dureté modéré , en accord avec le début de l'apparition de carbure

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat , donné ( figure V.3/c), montre que ce revêtement présente une dureté élevée 1540.6Hv , en accord avec la présence des carbures.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat , donné ( figure V.3/d), montre que ce revêtement présente une dureté élevée 1670Hv , en accord avec la présence des carbure et des oxydes

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné ( figure V.3/e), montre que ce revêtement est très dure 1807Hv , en accord avec la présence de carbure de chrome

### Etude de deuxième type d'acier : (Cr/Z217C12)

#### A / analyse structurale :

La figure (V.4/a,b,c,d,e) représente les spectres de diffraction par rayon X, l'échantillons Cr/Z217C12 non traité ou traité par recuit, et par différentes températures a un plage de (500-700-900-1100°C).

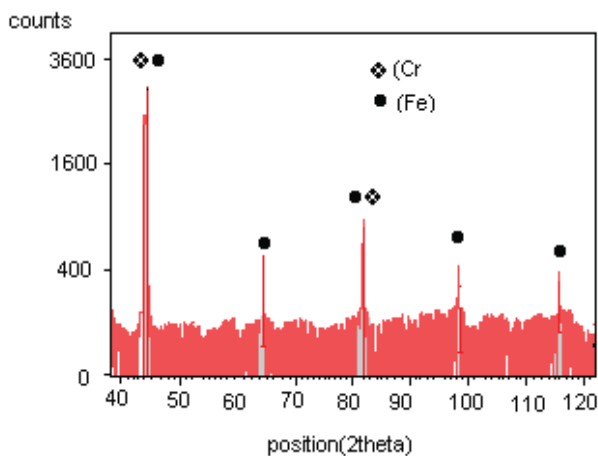


Figure V.4/a : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z217C12.

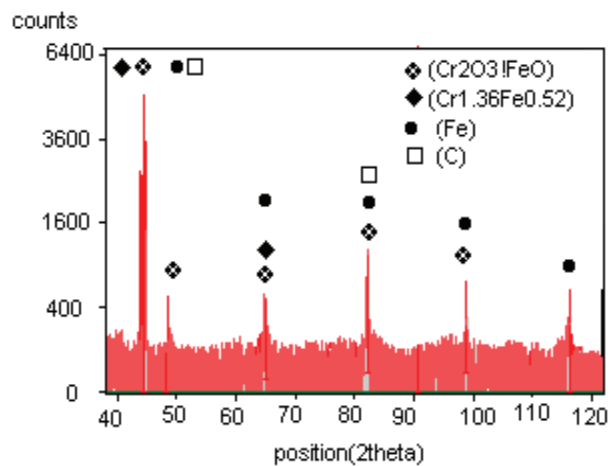


Figure V.4/b : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z217C12, traité à 500°C

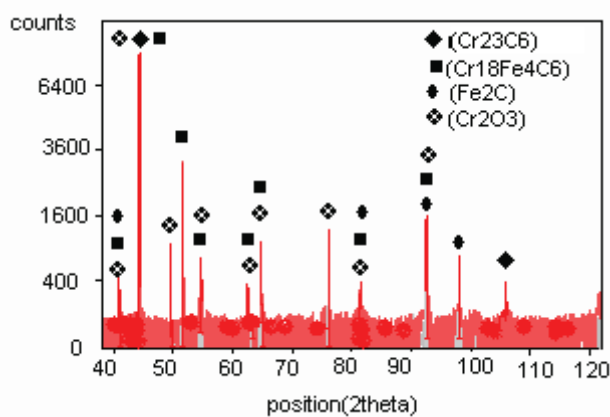


Figure V.4/c : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z217C12 traité à 700°C.

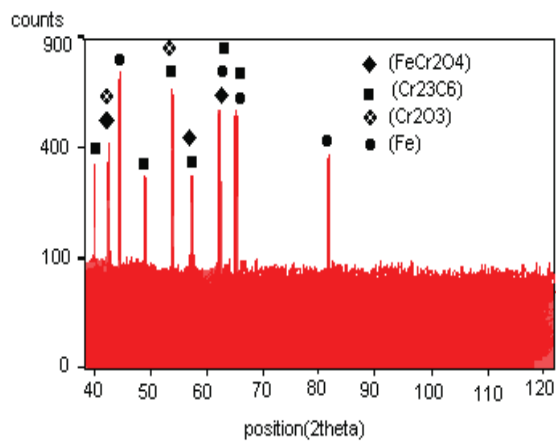


Figure V.4/d : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z217C12, traité à 900°C

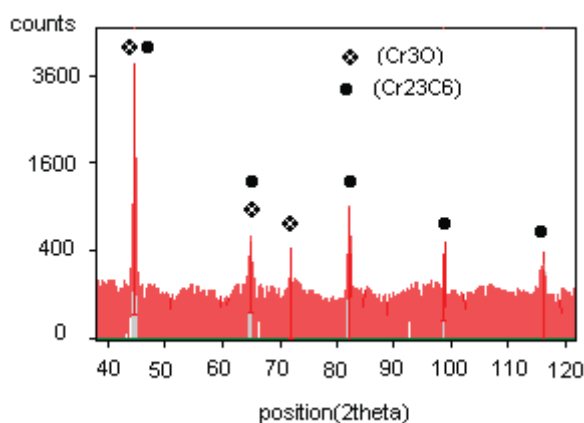


Figure V.4/d : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/Z217C12 traité à 1100°C.

La figure V.4/a, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z217c12, ont permis de détecter le chrome (Cr), et le ferrite (Fe), le chrome de la couche déposée, et le fer du substrat.

La figure V.4/b, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z217c12, traité à 500°C, ont permis de détecter le chromite ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ), fer chrome ( $\text{Cr}_{1.36}\text{Fe}_{0.52}$ ), ferrite (Fe), et le carbone (C), le ferrite et le carbone du substrat et le chromite dû à la réaction avec milieu de traitement.

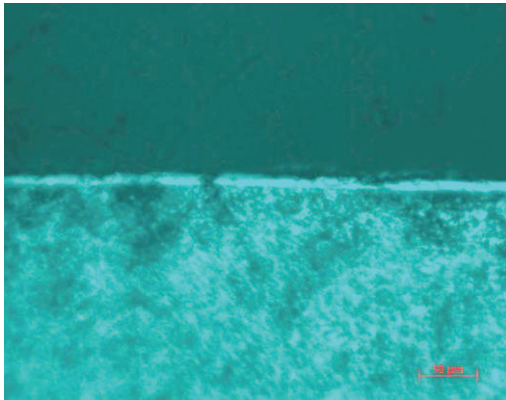
La figure V.4/c, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z217c12, traité à 700°C, ont permis de détecter carbure de fer et de chrome ( $\text{Cr}_{18}\text{Fe}_{4}\text{C}_6$ ), oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), carbure de chrome ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), et le carbure de fer ( $\text{Fe}_2\text{C}$ ). Un grand changement dans ce spectre si l'on compare avec la figure précédente V.4/b concernant le nombre de phase, et sa structure. Le carbone commence la diffusion dans la couche de chrome pour former le carbure de chrome et le carbure de fer chrome.

La figure V.4/d, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z217c12, traité à 900°C, ont permis de détecter oxyde de fer et de chrome ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), carbure de chrome ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), et le fer (Fe), l'influence de l'atmosphère de traitement demeure l'oxygène diffuse dans la couche de chrome et former l'oxyde de chrome et l'oxyde de fer chrome. L'influence de température augmente le flux du carbone vers l'extérieur et par conséquent formation d'une couche de carbure de chrome.

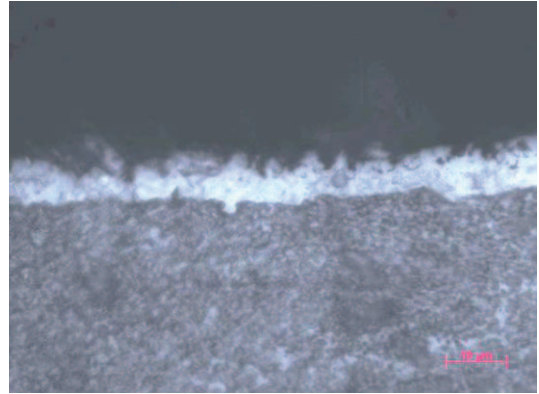
La figure V.4/e, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z217c12, traité à 1100°C, ont permis de détecter l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_3\text{O}$ ), et le carbure de chrome ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ), le chrome se transforme totalement en carbure de chrome par l'effet de l'énergie d'activation des atomes de chrome, et l'oxyde à cause d'oxygène présent dans le milieu de traitement.

### **B/ analyse métallographique :**

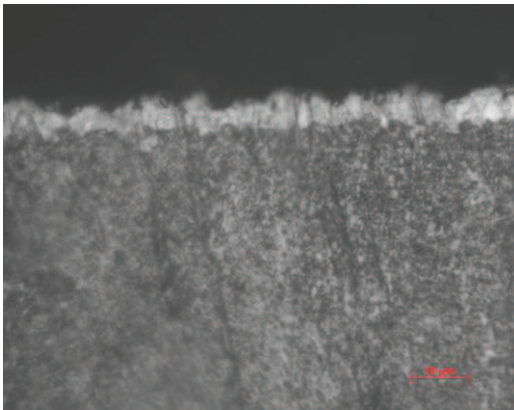
La figure (V.5/a,b,c,d,e) représente la métallographie, de l'échantillon Cr/Z217C12 non traité ou traité par recuit, et par différentes températures à un plage de (500-700-900-1100°C).



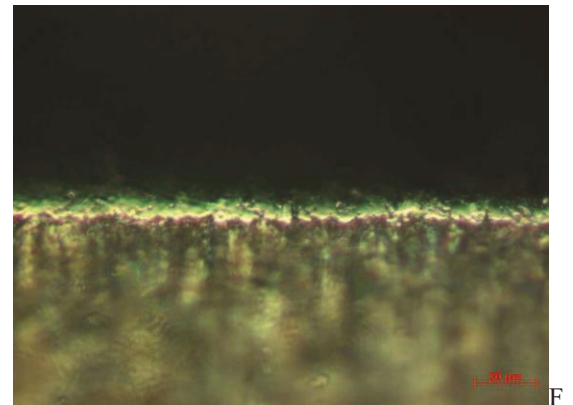
FigureV.5/a: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sure Substrat Z217C12.X1000



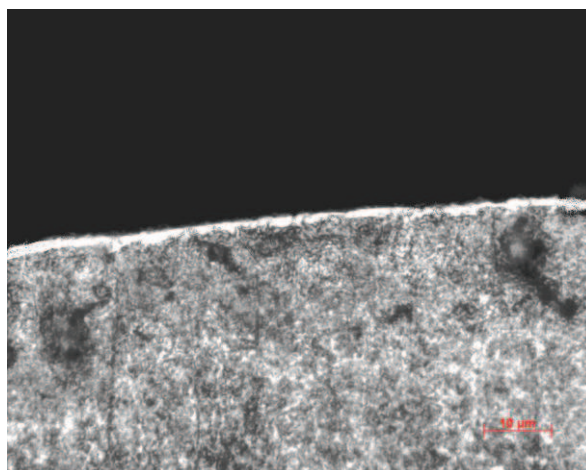
FigureV.5/b: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sure Substrat Z217C12. Traité à 500°C X 1000.



figureV.5/c : observation au microscope optique d'une couche de chrome sure Substrat Z217C12. traité à 700°C X 1000



FigureV.5 /d: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sure Substrat Z217C12. traité à 900°C X 500.



FigureV.5/e: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sure Substrat Z217C12 Traité à 1100°C X 1000

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.5/a), ont montré que l'épaisseur des couches de chromes formées sur le substrat, avec un peu de discontinuité

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.5/b), ont montré une couche d'oxyde chrome et le carbone formé sur le substrat, avec une porosité sur le long de substrat.

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.5/c), ont montré que une couche épaisse et adhérente de carbure de fer et de chrome, et d'oxyde de chrome formées sur le substrat, la couche présente un peu de porosité.

Les observations métallographiques en coupe transversale, (figure V.5/d) ont montré que une couche adhérente avec un peu de porosité d'oxyde de chrome et d'oxyde de fer chrome formées sur le substrat.

Les observations métallographiques en coupe transversale, (figure V.5/e) ont montré que une couche adhérente et homogène de carbure de chrome.

### C/ analyse de micro dureté :

La figure (V.6/a,b,c,d,e) représente les profils de la micro duretés parallèles, de l'échantillons Cr/Z217C12 non traité ou traité par recuit, et par différentes températures a un plage de (500-700-900-1100°C).

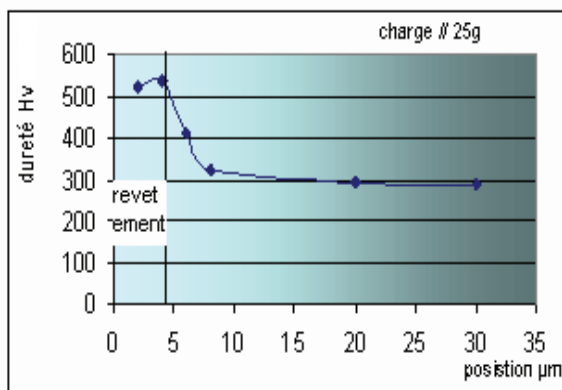


Figure V.6/a : représente le profile de la micro dureté // Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon Cr/Z217C12.

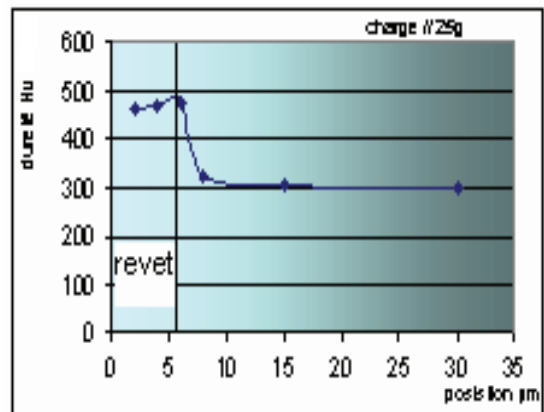


Figure V.6/b : représente le profile de la micro dureté // Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon Cr/Z217C12, traité à 500°C.

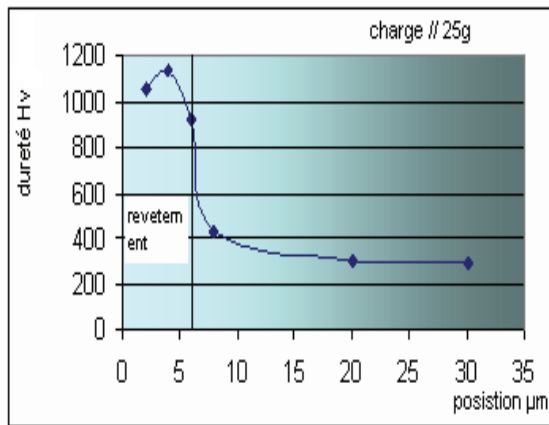


Figure V.6/c : représente le profil de la micro dureté //  
 Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon  
 Cr/Z217C12.traité à 700°C

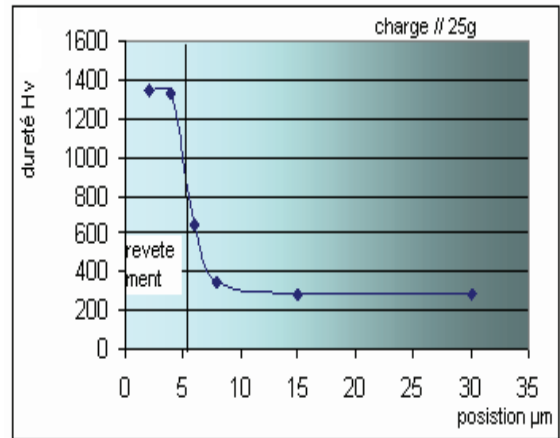


Figure V.6d : représente le profil de la micro dureté //  
 Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon  
 Cr/Z217C12, traité à 900°C

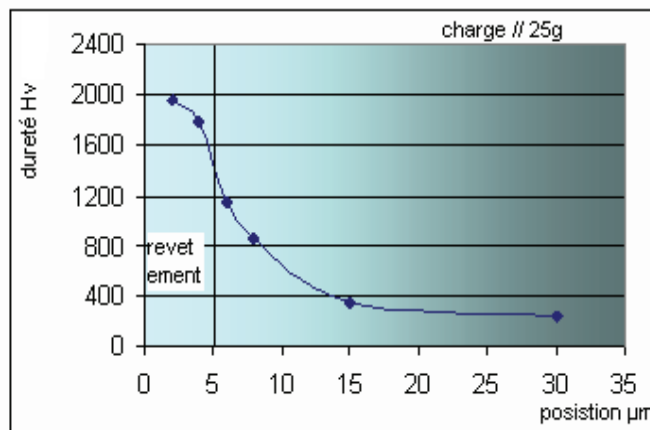


Figure V.6/b : représente le profil de la micro dureté //  
 Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon  
 Cr/Z217C12, traité à 1100°C.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné (figure V.6/a), montre que ce revêtement est de dureté modérée,

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné (figure V.6/b), montre que ce revêtement est mou en accord avec l'absence de carbure et de relâchement des contraintes internes du couche de chrome, également dégagement de l'hydrogène formé durant le chromage

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné (figure V.6/c), montre que ce revêtement est relativement dur 1130. Hv, en accord avec la présence de carbure de fer et de chrome.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné (figure V.6/d), montre que ce revêtement est dure 1350 Hv, en accord avec la présence des oxydes et des carbures.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné ( figure V.6/e), montre que ce revêtement est très dure 1886Hv , en accord avec la présence de carbure de chrome .

### Etude de troisième type d'acier : (Cr/100C6)

#### A / analyse structurale :

La figure (V.7/a,b,c,d,e) représente les spectres de diffraction par rayon X, l'échantillons Cr/100C6 non traité ou traité par recuit, et par différentes températures a un plage de (500-700-900-1100°C).

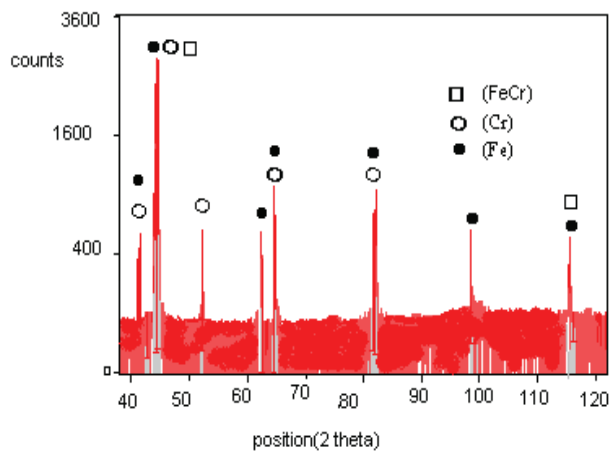


Figure V.7/a : représente des spectres de diffraction de rayon X de l'échantillon Cr/100C6

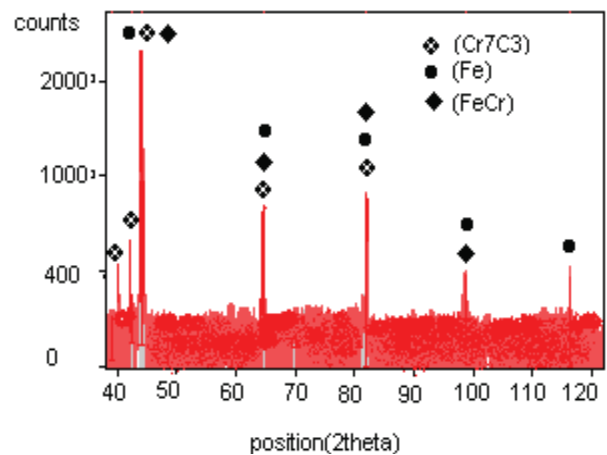


Figure V.7/b : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/100C6 traité à 500°C

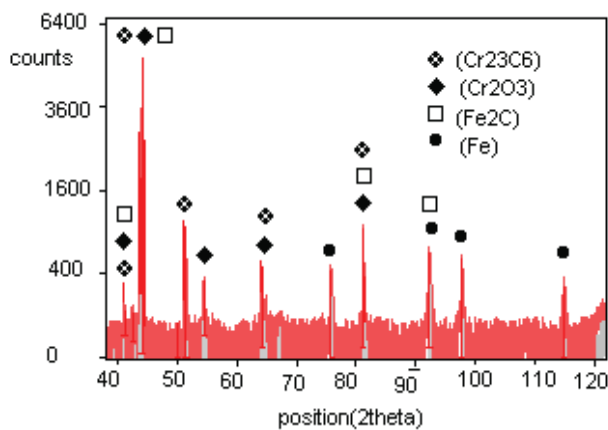


Figure V.7/c : représente des spectres de diffraction de rayon X de l'échantillon Cr/100C6 traité à 700°C

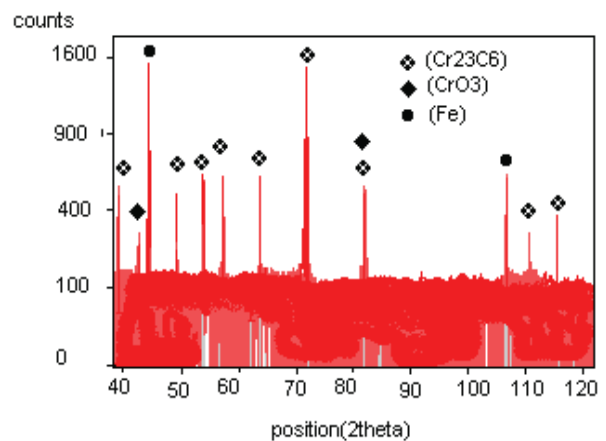


Figure V.7/d : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/100C6 traité à 900°C

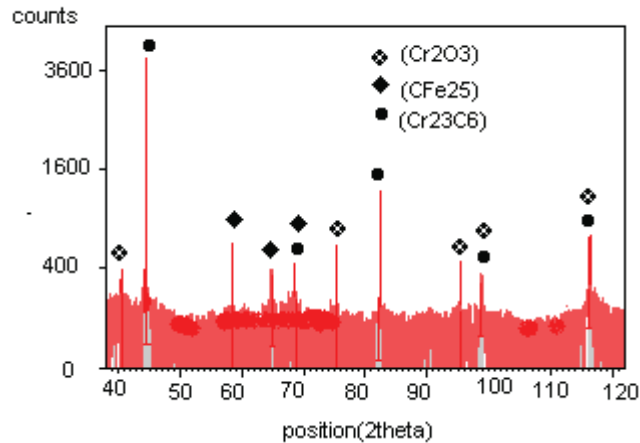


Figure V7/e : représente des spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/100C6 traité à 1100°C

La figure V.7/a, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/100C6, ont permis de détecter le chrome (Cr), le ferrite (Fe), et le chromferide (FeCr) le chrome de la couche déposé, et le fer du substrat, le chromferide est dû au réaction les deux éléments entre eux.

La figure V.7/b, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/100C6 traité à 500°C, ont permis de détecter le chromferide (FeCr), carbone chrome (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>), et le ferrite (Fe), le carbone diffuse dans la couche du chrome pour former la phase (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>), et le fer réagi avec le chrome pour former le chromferide, les 3 phases présentent dans les 3 pics principaux ce ci signifie que leurs concentrations est similaires.

La figure V.7/c, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/100C6, traité à 700°C, ont permis de détecter l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), carbure de chrome (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), carbure de fer (Fe<sub>2</sub>C), et le fer (Fe). Le pic principale présent 3 phases de même angle (2 θ) et de même intensité, le chrome se transforme totalement en carbure du chrome et en oxyde de chrome.

La figure V.7/d, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/100C6, traité à 900°C, ont permis de détecter, l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fer (Fe), et le carbure de chrome (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), le chrome se transforme totalement en carbure de chrome et quelque agrégats d'oxyde de chrome.

La figure V.7/e, représente les spectres de diffraction de rayon X, de l'échantillon Cr/z17c12, traité à 1100°C, ont permis de détecter l'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hagg carbide (CFe<sub>2.5</sub>), et le carbure de chrome (Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), la couche de chrome est transformé partiellement en carbure de chrome et en oxyde de chrome, et l'apparition d'une nouvelle phase hagg carbide.

## B/ analyse métallographique :

La figure (V.8/a,b,c,d,e) représente la métallographie ,de l'échantillons Cr/100C6 , non traité ou traité par recuit,et par différentes températures a un plage de (500-700-900-1100°C).

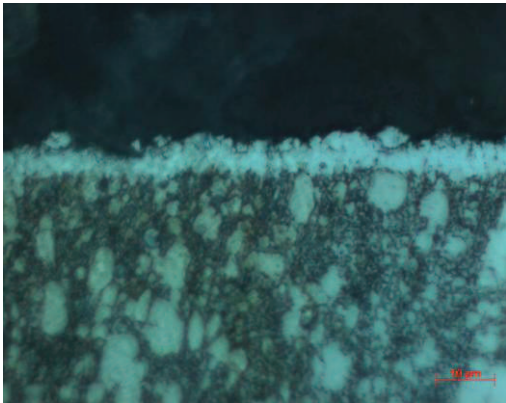
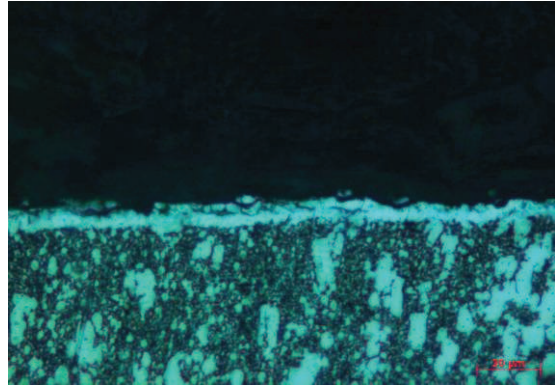


Figure V.8/a : observation au microscope optique d'une couche de chrome sure Substrat 100C6 X1000°C.



FigureV.8 /b: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sure Substrat 100C6 traité à 500°C X 500.

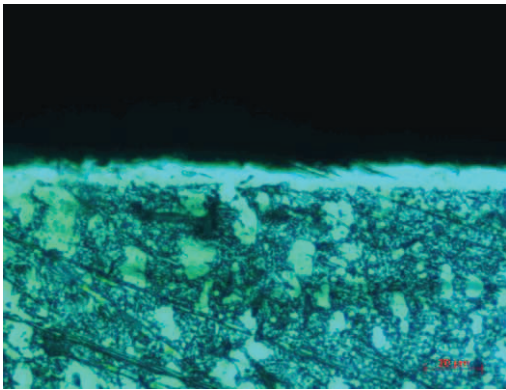
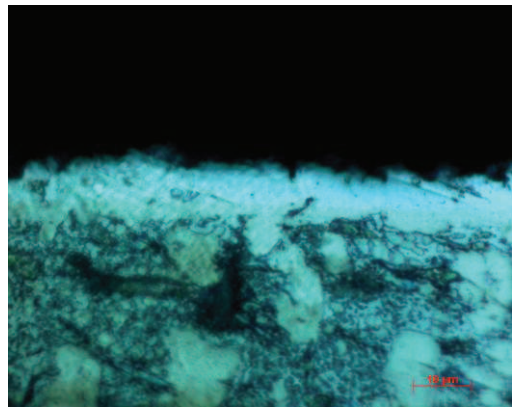


figure V .8/c : observation au microscope optique d'une couche de chrome sure Substrat 100C6 traité à 700°C X 500



FigureV.8 /d: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sure Substrat 100C6 traité à 900°C X 1000.



FigureV.8 /e: observation au microscope optique d'une Couche de chrome sure Substrat 100C6 traité à 1100°C X 500.

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.8/a), ont montré que l'épaisseur de couche de chrome formée sur le substrat environ 8µm.enrobé sur le long du substrat.

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.8/b), ont montré une couche de chromferide et de carbone chrome formée sur le substrat, une pellicule uniformément réparti avec une faible porosité.

Les observations métallographiques en coupe transversale (figure V.8/c), ont montré que une couche épaisse et adhérente de carbure de chrome et d'oxyde de chrome formées sur le substrat environ 8µm , cette image montre que le chrome et le carbone sont répartis de façon homogène dans l'ensemble de dépôt .

Les observations métallographiques en coupe transversale , (figure V.8/d ) ont montré que une couche épaisse et adhérente avec un peu de porosité d'oxyde de chromes et d'oxyde de fer formées sur le substrat environ 12µm , cette image montre que le chrome se transforme en oxyde de chrome et le fer du substrat réagi avec le milieu du traitement pour construire l'oxyde de fer .

Les observations métallographiques en coupe transversale, (figure V.8/e) ont montré que une couche épaisse d'oxyde de fer.

### C/ analyse de micro dureté :

La figure (V.9/a,b,c,d,e) représente les profiles de la micro duretés parallèles ,de l'échantillons Cr/100C6 , non traité ou traité par recuit,et par différentes températures a un plage de (500-700-900-1100°C).

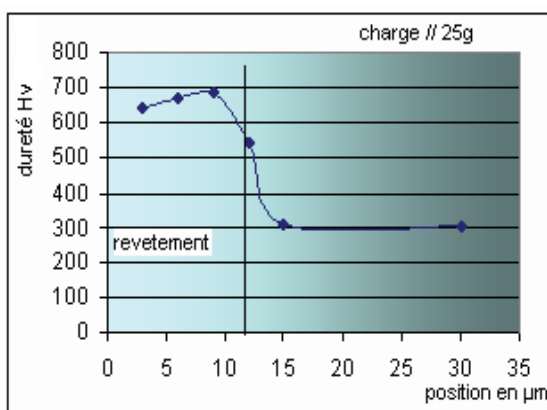


Figure V.6/a : représente le profile de la micro dureté // Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon Cr/100C6

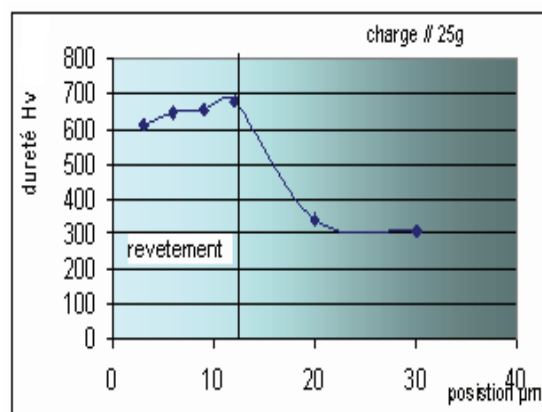


Figure V.6/b : représente le profile de la micro dureté // Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon Cr/100C6ité à 500°C.

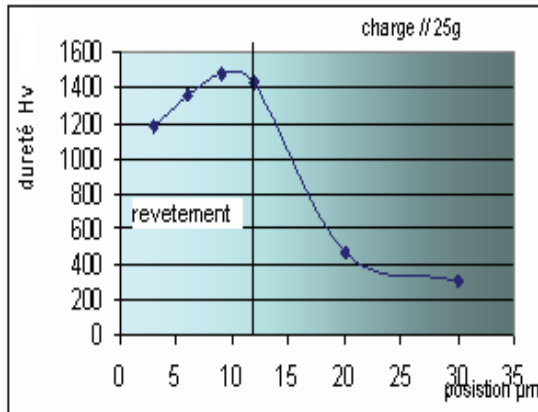


Figure V.6/c : représente le profil de la micro dureté //  
 Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon  
 Cr/100C6t à 700°C.

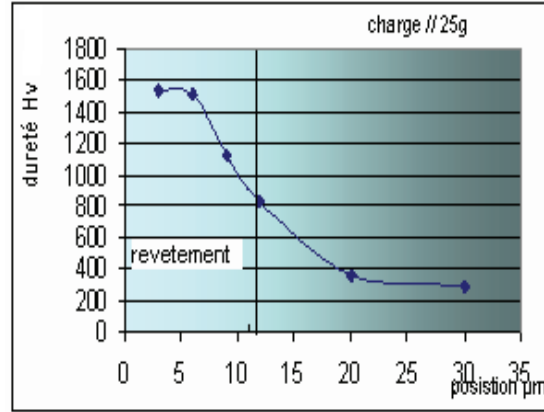


Figure V.6/d : représente le profil de la micro dureté //  
 Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon  
 Cr/100C6traité à 900°C

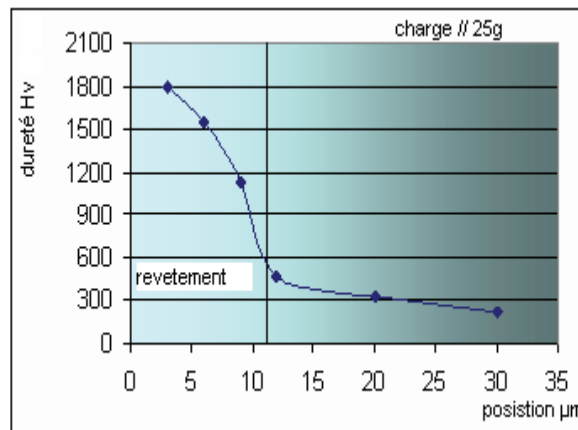


Figure V.6/e : représente le profil de la micro dureté //  
 Au niveau de revêtement/substrat de l'échantillon  
 Cr/100C6 traité à 1100°C .

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné ( figure V.9/a), montre que ce revêtement est de dureté modéré , en accord avec l'absence de carbures.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné (figure V.9/b), montre que ce revêtement est relativement dur, en accord avec la présence de carbures.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné (figure V.9/c), montre que ce revêtement présente une dureté élevée 1450. Hv, en accord avec la présence des carbures.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné (figure V.9/d), montre que ce revêtement est très dure 1540Hv, en accord avec la présence des carbures et des oxydes.

Le profil de microdureté au niveau du dépôt et de substrat, donné (figure V.9/e), montre que ce revêtement est très dure 1790Hv, en accord avec la présence de carbure et d'oxyde de chrome.

## CONCLUSION

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

En effet, après déposition par bain électrolytique d'une couche mince de chrome pur d'épaisseur moyenne  $10\mu\text{m}$ , sur les aciers Z210CW12, Z217C12, et 100C6, 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 déroulé principalement par diffusion de carbone de substrat dans la couche a été déterminée par diffraction des rayons X et analyse métallographique.

La dureté et l'adhésion des couches produites ont évolué suivant les températures de traitement, leurs valeurs ainsi obtenues sont en accord avec l'évolution des propriétés physico-chimiques déterminées par les moyens physiques utilisés.

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

Nous notons qu'à la température de recuit 500 - 700 C, Les films minces commencent sa transformation vers les carbures, avec une petite variation dans les valeurs de dureté.

Il est à noter que dans l'intervalle de température 700 à 900 C, une compétition de formation de carbure de chrome notamment ( $\text{Cr}_2\text{3C}_6$ ), et l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Après un recuit à 1100 C, la couche de chrome est transformée totalement en carbure de chrome avec une dureté très élevée.

Dans ce qui suit on peut dire que le processus dépend uniquement à la température avec un peu d'influence de l'oxygène présent dans l'atmosphère de recuit, pour des raisons des compositions chimiques différentes, rien n'autorise à penser que le chromage (électrolytique) réalisés sur un acier Z210CW12 conduise au même revêtement sur un acier Z217C12 ou 100C6.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Revêtements par projection thermique, Techniques de l'Ingénieur, Vol. (MD3),
- [2] **K. Korpiola, P. Vuoristo**, Effect of HVOF Gas Velocity and Fuel to Oxygen Ratio on the
- [3] **B. Arsenault, J.G. Legoux, H. Hawthorne**, HVOF Process Optimization for the Erosion Resistance of WC-12Co and WC-10Co-4Cr Coatings
- [4] **M. Leylaverigne**, Rechargement par plasma d'arc transféré de substrats d'alliages
- [6] **Jean PICAUT**, Dépôts électrolytiques des métaux nobles
- [7] **Patrick BENABEN** Chromage Techniques de l'Ingénieur
- [8] **Daniel PRIOUX** Revêtements électrolytiques localisés au tampon, Techniques de l'Ingénieur
- [9] **Sylvain AUDISIO** Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse, Techniques de l'Ingénieur
- [10] thèse revêtement pour outils-copants
- [11] thèse ANNEXE 1 Description des modes de dépôts PVD et CVD
- [12] **Jean Sylvestre SAFRANY** Anodisation de l'aluminium et de ses alliages Techniques de l'Ingénieur
- [13] **Théophile GUÉGUEN** Phosphatation, Techniques de l'Ingénieur
- [14] **Théophile GUÉGUEN** Oxalation des aciers spéciaux
- [15] **G.CHAUDRON** monographies sur les métaux de haute pureté tome 2
- [16] **MADLINE DURAND- CHARE**. la microstructure des aciers et des fontes .[www.sirpe.com](http://www.sirpe.com)