

Abstract — Development of a treatment of conversion of surface by diffusion precipitation

This present work concerns the development of an indirect method to produce chromium carbide coatings known for their properties of wear, corrosion and oxidation resistance and that by the combination of a treatment of metalloid diffusion and of an electrolytic coating of low carbon steels.

This process of superficial hardening allows to increase and to improve the superficial properties of materials and more particularly those of the cutting tools.

Treatment of conversion of surface by diffusion precipitation proposed is realized in three stages :

The first stage is a pack carburizing or pack cementation (metalloid diffusion) by carbon on two low carbon steels : the XC18 and the 16MC5 (AFNOR NF A 35-551).

The second stage concerns the deposition on the surface of treated steels a film of metallic chromium of a few μm (electrolytic coating).

In the third step the parts previously obtained are heated at high temperature (annealing heat treatment) to convert the chromed surface into carbide by diffusion of carbon from the cemented zone towards chromed surface in order to obtain chromium carbide by precipitation.

the characterizations of the elaborate coatings were carried by using the data from several physico-chemical and mechanical analysis techniques : the scanning electron microscopy (SEM), the X-ray diffraction (XRD) and the nanoindentation.

The results obtained are relatively encouraging, however, complementary experiments are necessary and the development of this process needs to be improved.

Keywords: Superficial hardening / treatment of diffusion / precipitation / coating / chromium carbide / nanoindentation.

ANNEXE I

**MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
A BALAYAGE**

La microscopie électronique à balayage [99]

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran. La figure AI.1 représente les différents phénomènes d'interaction électron - matière.

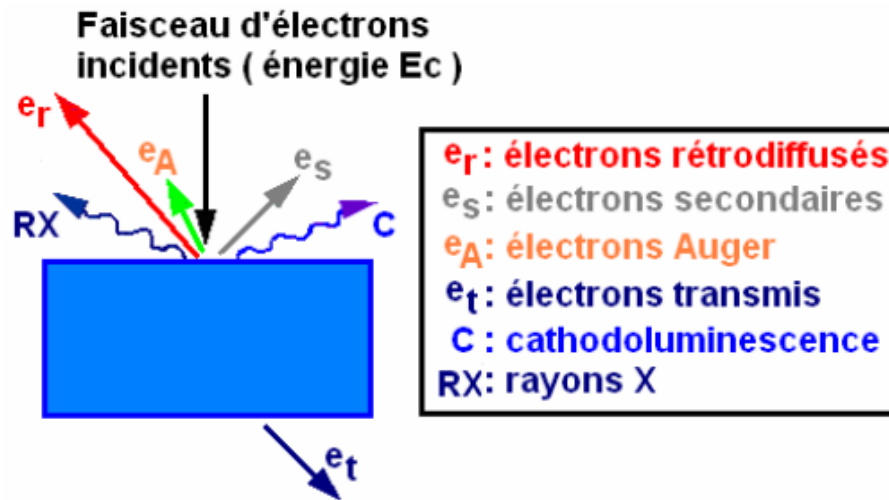


Fig. AI.1 : Interaction électron – matière

L'information reçue des électrons secondaires ou rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètres. L'étude des émissions X permet l'analyse de la composition de l'échantillon.

Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice, il est nécessaire de métalliser la surface en la recouvrant d'un film de 30 nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique.

ANNEXE II

DIFFRACTION DES RAYONS X

1. Loi de Bragg [100]

Le rayonnement X est un rayonnement électromagnétique ayant des propriétés très proches de celles de la lumière (il peut être réfléchi, réfracté et polarisé). Sa longueur d'onde se situe entre celle des ultraviolets ($\lambda=1$ nm) et celle du rayonnement γ ($\lambda=10^{-3}$ nm). Elle est de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires rencontrées dans la plupart des métaux.

Le principe d'émission des rayons X est le suivant : un atome excité par un faisceau d'électron (éjection d'un électron de sa couche électronique) suite à un réarrangement électronique, émet un photon X. Ce photon est caractérisé par son énergie $E=hc/\lambda$ propre à la transition radiative de laquelle il est issu ("c" désignant la célérité et "h" la constante de Planck) et par ses champs électrique et magnétique.

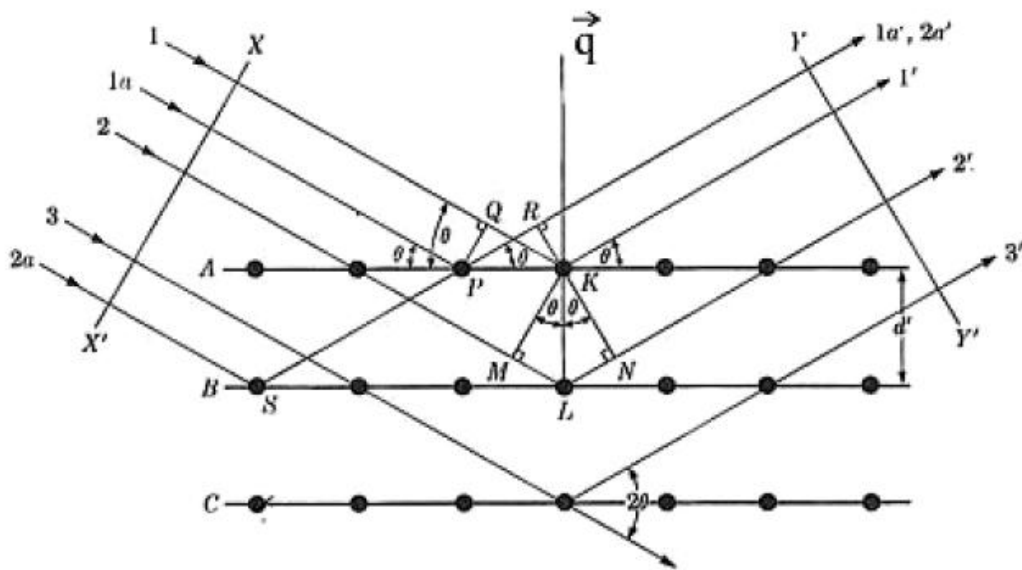


Fig. AII.1 : Principe de la loi de Bragg sur un réseau cristallin

Soient plusieurs plans d'atomes successifs baignés dans un faisceau de rayons X, chaque atome se met à vibrer et à émettre des radiations électromagnétiques de même fréquence dans toutes les directions de l'espace avec une intensité définie par la formule de Thomson (donne l'intensité d'une onde diffusée par un électron :

$$I_e = I_0 r_e^2 \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad \text{AII.1}$$

S'il existe le moindre déphasage entre les ondes diffusées, alors leurs interférences sont destructives. La loi de Bragg montre qu'il existe une seule direction dans laquelle elles sont en phase. La condition nécessaire et suffisante pour que deux ondes électromagnétiques soient en phase est que leur différence de marche δ soit égale à un nombre entier de longueurs d'ondes.

Prenons le cas des atomes P et K de la figure AII.1, la différence de marche δ est nulle pour des rayons diffusés dans la direction θ : ceci est vrai pour n'importe quel couple d'atomes pris dans un même plan (hkl). D'autre part, la différence de marche entre deux atomes K et L appartenant à deux plans successifs est égale à $2d\sin\theta$. En appliquant $\delta=n\lambda$, la loi de Bragg peut être établie :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} \quad \text{AII.2}$$

La loi de Bragg relie la longueur d'onde du faisceau incident, la distance interréticulaire du plan (hkl) dont la normale est parallèle à la bissectrice du faisceau incident et diffracté, et l'angle de diffraction. Cette bissectrice intérieure repérée sur la figure AII.1 par le vecteur " \vec{q} " définit le vecteur de diffraction. "n" est un nombre entier qui définit l'ordre de diffraction. Le rayon incident, le rayon diffracté et la normale au plan diffractant sont coplanaires.

2. Définition des angles de rotations et appareils de DRX

La figure AII.2 décrit les angles de rotation de l'échantillon utilisés lors des acquisitions de DRX. L'angle $\frac{\pi}{2} - \theta$ définit l'angle entre la normale au plan diffractant (équivalent au vecteur \vec{q}) et le rayon incident. 2θ décrit l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. ψ est l'angle entre la normale au plan de l'échantillon et la normale au plan diffractant. ϕ est l'angle de rotation autour de la normale au plan de l'échantillon.

Les appareils de DRX (diffractomètres) que l'on rencontre fréquemment dans les laboratoires de recherche sont semblables à celui présenté sur la figure AII.3 (appareil X-Pert Philips). Un diffractomètre est composé de cinq éléments : un tube à rayons X, une optique primaire, un goniomètre, une optique secondaire et d'un système de détection.

Le tube à rayons X permet de produire les photons X. L'optique primaire est utilisée afin de limiter la taille et la divergence du faisceau incident, celui-ci étant complètement divergent à la sortie du tube RX. Elle permet également le positionnement d'un filtre permettant de supprimer la raie K_{β} du rayonnement initial. Les dispositifs d'optiques primaires couramment rencontrés se présentent sous la forme de collimateurs circulaires, de fentes croisées, de miroirs multicouches et de multicapillaires (assemblage de fibres optiques).

L'optique secondaire sélectionne la direction des photons X diffractés par l'échantillon. Dans les cas où le détecteur est ponctuel et le montage focalisant (montage de Bragg-Brentano) elle est limitée à une fente verticale d'une largeur adaptée à la résolution désirée.

Un bloc de fentes de Soller horizontales peut être utilisé afin de limiter la divergence verticale. Les détecteurs permettent de mesurer l'intensité diffractée par l'échantillon en comptant le

nombre de photons. Ils peuvent être ponctuels (scintillateurs, compteur proportionnel, diode), linéaires (Position Sensitive Detector), courbes (CPS 120) ou bidimensionnels suivant le type d'applications.

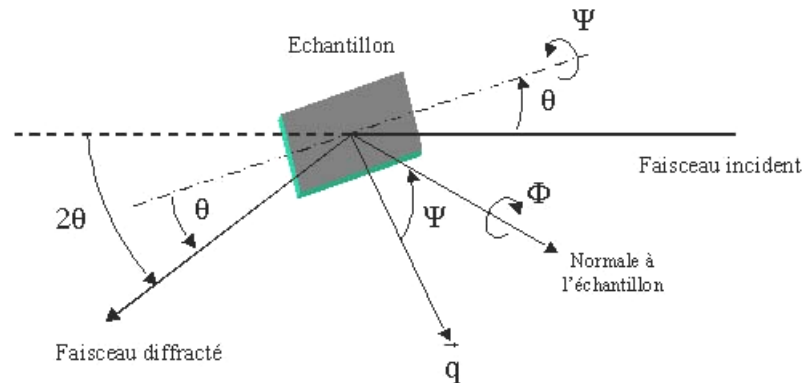


Fig. AII.2 :: Définition des angles de rotation

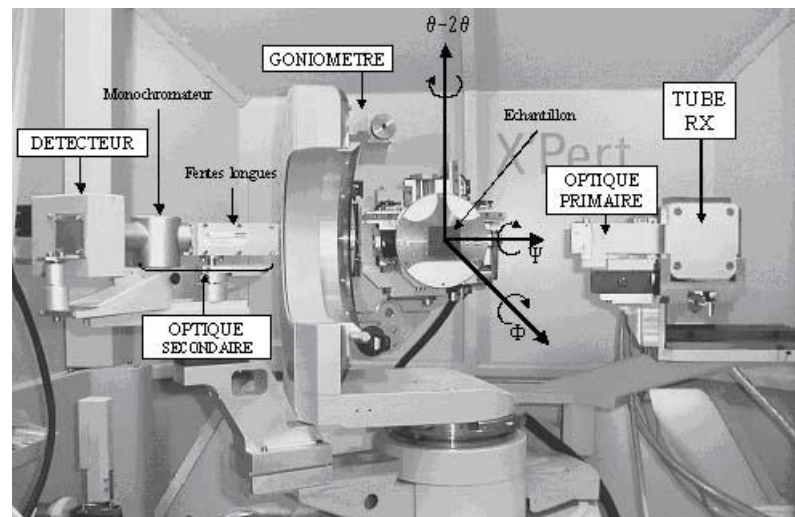


Fig. AII.3 :: Photo d'un appareil de DRX et définition des différentes rotations

3. Raies de diffraction des rayons X

En diffraction des rayons X sur des matériaux polycristallins, les informations de base que l'on traite essentiellement sont les raies de diffraction. L'analyse fine de raies nous permet d'accéder à trois catégories d'informations : la position, l'intensité (aire de la raie de diffraction) et la forme des raies. Les différents facteurs qui influencent une raie de diffraction sont reportés dans le tableau AII.1. La caractérisation par DRX de l'état mécanique et microstructural du matériau repose donc :

- sur le calcul des contraintes macroscopiques à partir de la mesure précise des positions des raies obtenues dans diverses directions de l'échantillon ;
- sur la caractérisation de la distribution des orientations cristallines, à partir de la mesure des intensités de différentes raies qui peut donc nous renseigner à la fois sur la répartition des phases

(afin de les doser) et sur la distribution des orientations des domaines cohérents dans l'espace, donc la texture cristallographique, ainsi que sur l'anisotropie élastique et plastique du matériau.

- sur la caractérisation de la microstructure du matériau à partir de l'analyse fine de la forme des raies.

Tab.AII.1 : Paramètres de DRX et les principaux facteurs influençant la DRX

Paramètre d'une raie de DRX	Facteurs explicatifs
Position de raie	<ul style="list-style-type: none"> * aberrations géométriques de l'appareillage * composition chimique moyenne du volume diffractant * contraintes macroscopiques du volume diffractant
Intensité de raie	<ul style="list-style-type: none"> * répartition des phases * distribution des orientations
Forme de raie	<ul style="list-style-type: none"> * élargissement instrumental * distribution des compositions chimiques * distribution des déformations élastiques microscopiques * taille des domaines cohérents/cristallites * déformation interne aux domaines cohérents/cristallites

ANNEXE III

NANOINDENTATION

1. La nanoindentation [99]

1.1. Principe

La technique d'indentation est basée sur l'application d'une force à la surface d'un matériau à l'aide d'une pointe en diamant de forme connue. L'analyse de la forme de l'empreinte laissée par la pointe permet de déterminer certaines propriétés du matériau étudié, notamment sa dureté.

Dans les années 1970, il a été montré qu'il était possible de déduire le module d'Young à partir de la courbe de charge-décharge d'une courbe d'indentation. La visualisation de l'empreinte n'étant plus nécessaire, il est assez facile de comprendre l'intérêt suscité par la technique de nanoindentation, notamment pour l'analyse des couches minces (épaisseur inférieure à $1\mu\text{m}$), cas dans lequel l'indentation n'est pas adaptée (la profondeur de l'indent étant largement supérieure à l'épaisseur de la couche). Cette technique permet donc d'atteindre les propriétés mécaniques locales de petits volumes de matériaux.

Le principe réside dans l'application d'une charge réalisée par l'intermédiaire d'une bobine insérée dans un aimant (C). Une force correspondant à la charge appliquée est générée dans l'axe de la colonne (B) assurant ainsi son déplacement (figure AIII.1).

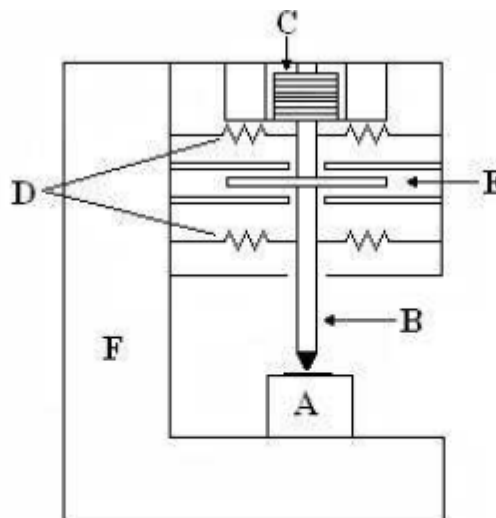


Fig. AIII.1 : Schéma de principe du nanoindenteur XP

Cette force est contrôlée par l'intensité du courant qui circule dans la bobine. Des ressorts de rappel et de maintien (D) permettent d'assurer le guidage de la colonne perpendiculairement à la surface de l'échantillon (A). Le déplacement est mesuré par la variation des capacités (E). L'ensemble est monté sur un bâti fermé (F) qui possède une rigidité très élevée afin d'isoler les mesures des vibrations parasites.

L'appareillage utilisé dans cette étude est un nanoindenteur XP MTS équipé d'un module de mesure particulier appelé CSM (Continuous Stiffness Measurement).

Ce module permet, par l'application d'une légère oscillation dynamique, de mesurer la raideur de contact en continu pendant la charge de l'indenteur au lieu de s'intéresser uniquement au point de décharge.

L'installation comprend un porte-substrat (1), un microscope (x40) permettant de visualiser les échantillons et un système de fixation de la pointe (la pointe utilisée est en diamant et de type Berkovich) (2). L'appareillage est placé sur une table anti-vibrations (3) à l'intérieur d'un caisson (4) afin de l'isoler au maximum des vibrations mécaniques transmises par le sol (figure AIII.2).

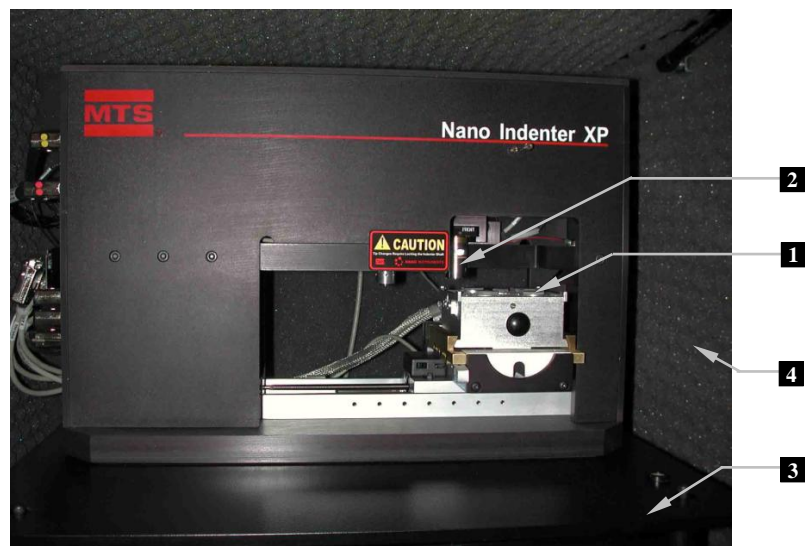


Fig. AIII.2 : Principaux éléments d'un NanoIndenteur XP MTS [82]

1.2. Détermination des propriétés mécaniques

Les deux propriétés mécaniques les plus couramment étudiées sont le module d'Young (E) et la dureté (H). Elles sont déterminées par l'étude de la courbe d'un cycle de charge et décharge d'un essai d'indentation représenté figure AIII.3.

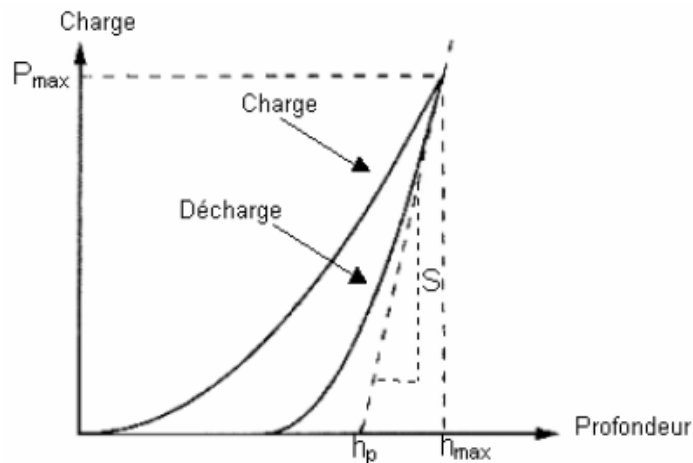


Fig. AIII.3 : Courbe de charge-décharge d'un essai de nanoindentation

1.2.1. Mesure de la dureté

La dureté mesurée par nanoindentation est définie par la charge maximale appliquée (P_{\max}) divisée par la surface horizontale projetée (quand $h = h_{\max}$) :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{AIII.1}$$

Elle diffère de la dureté conventionnelle qui correspond à la charge maximale appliquée rapportée à la surface projetée résiduelle (quand $h = h_p$), ce qui conduit à des différences notables lorsque le retour élastique de la partie décharge est très important.

1.2.2. Calcul du module d'Young

Le module d'Young est calculé à partir de la raideur de contact (pente S) en début de décharge, grâce à l'utilisation de la méthode d'analyse d'Oliver et Pharr. La raideur de contact est reliée à la géométrie du contact par :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad \text{AIII.2}$$

où A est l'aire de contact projetée, E_r est le module élastique réduit et β est un facteur correctif appelé facteur de forme, qui dépend de la géométrie de l'indenteur. De nombreuses études ont porté sur la détermination de cette constante, généralement prise égale à 1,034 pour un indenteur de type Berkovich.

Le module élastique réduit E_r prend en compte les déformations élastiques apparaissant à la fois dans l'échantillon et dans l'indenteur. Il est défini par la formule suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad \text{AIII.3}$$

avec E et ν respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon, E_i et ν_i ceux de l'indenteur. En général pour un indenteur en diamant, $E_i = 1141$ GPa et $\nu_i = 0,07$.

L'aire de contact A correspond à la surface projetée résiduelle quand $h = h_p$ avec :

$$h_p = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{AIII.4}$$

avec $\varepsilon = 0,75$ pour un indenteur de type Berkovich.

L'aire de contact est alors définie par l'expression :

$$A(h_p) = 24,56h_p^2 + C_1h_p^1 + C_2h_p^{1/2} + C_3h_p^{1/4} + \dots + C_8h_p^{1/128} \quad \text{AIII.5}$$

dans laquelle les termes $C1 \dots C8$ sont des termes correctifs employés en raison de l'usure de la pointe.

Il est donc nécessaire de procéder à une calibration. Pour cela, une série d'indents est réalisée sur un matériau (généralement de la silice fondue) dont le module réduit E_r est parfaitement connu. En utilisant l'équation AIII.2, il est possible de remonter à l'aire de contact A .

Cette méthode, qui reste aujourd'hui la plus répandue, n'est valable que dans le cas d'un système élastiquement homogène et atteint ses limites dans l'analyse d'un système ne respectant pas cette condition. En effet, dans le cas d'un film mince déposé sur un substrat présentant un module d'Young très différent, il faut veiller à ce que la zone modifiée par l'indentation n'atteigne pas le second matériau afin de ne pas fausser l'évaluation de l'aire de contact A . Pour cela, il est nécessaire que la profondeur de pénétration de l'indenteur reste largement inférieure à l'épaisseur du film et cette condition est parfois difficile à respecter dans le cas de couches très fines ($< 1\mu\text{m}$).

ANNEXE IV

CYCLES DE CHARGE ET DECHARGE

Les cycles de charge et décharge successifs avec des charges égales respectivement à 12,5, 25, 50, 100, 200 et 400 mN, imposées aux échantillons cimentés, chromés et recuits.

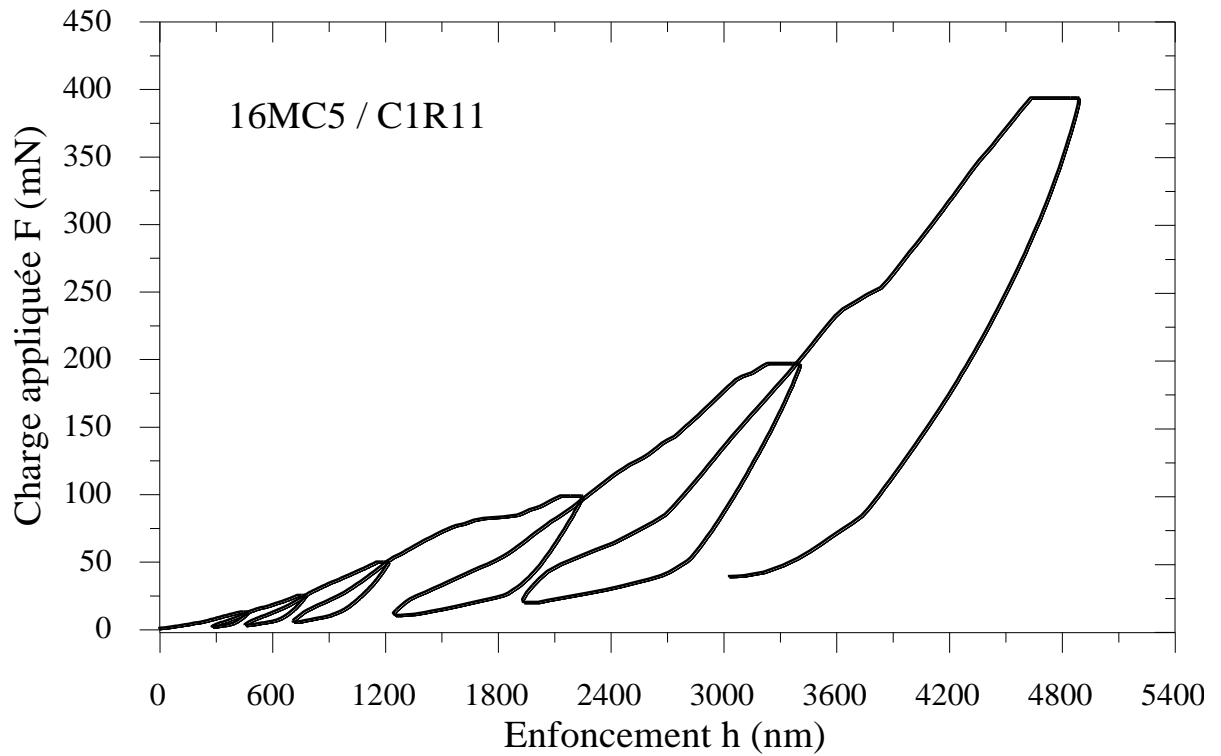


Fig. AIV.1 : Séquence de nanoindentation à charges imposées, obtenue sur un échantillon cimenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1150 °C

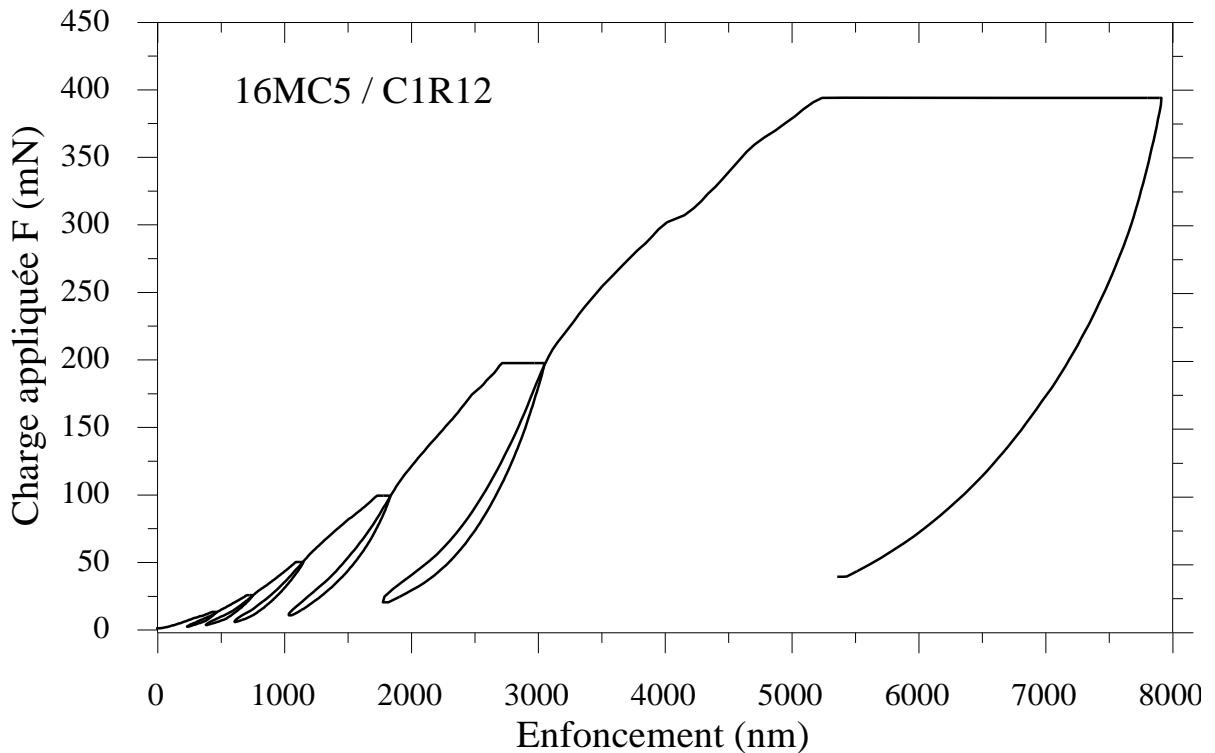


Fig. AIV.2 : Séquence de nanoindentation à charges imposées, obtenue sur un échantillon cimenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1100 °C

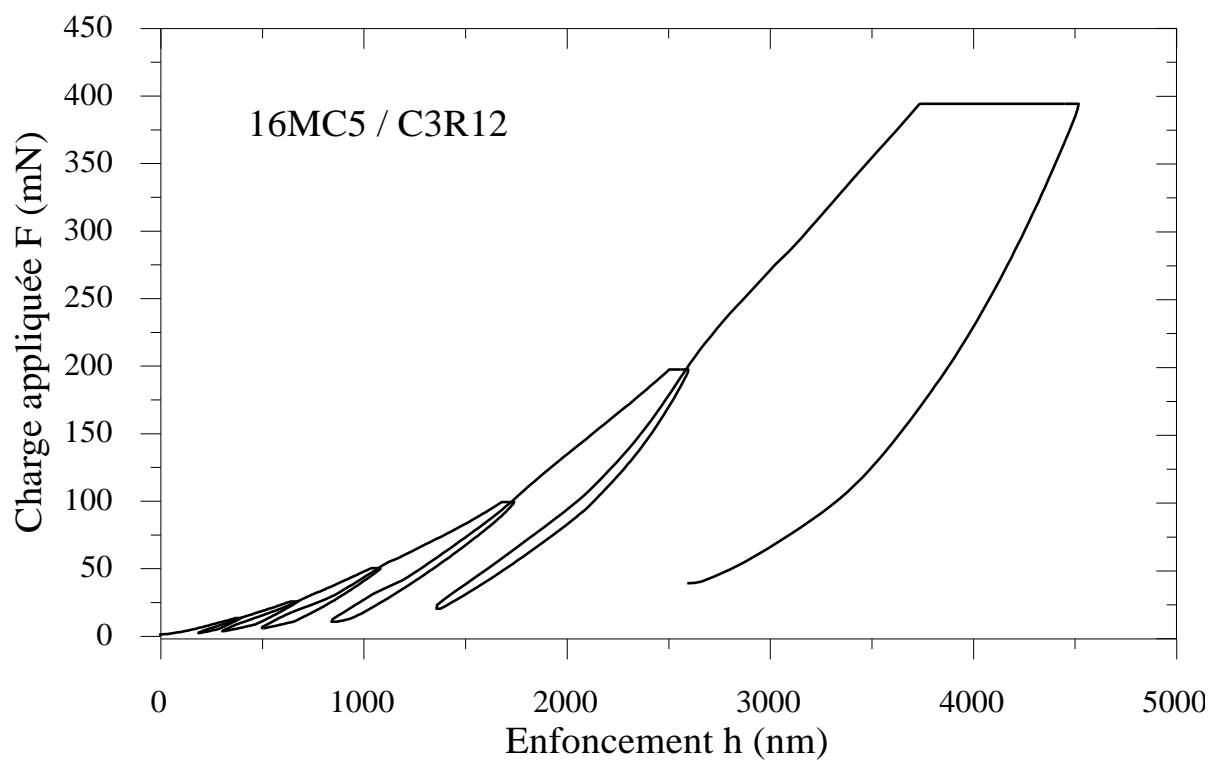


Fig. AIV.3 : Séquence de nanoindentation à charges imposées, obtenue sur un échantillon cimenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1100 °C

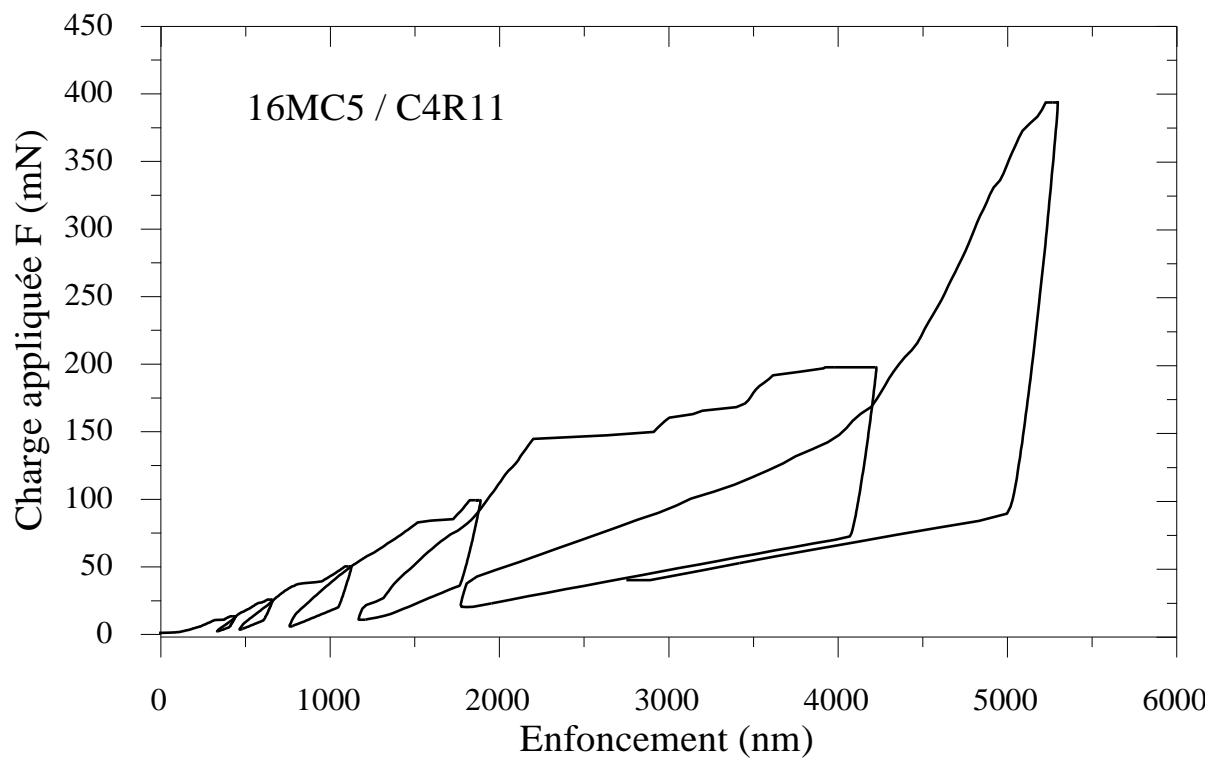


Fig. AIV.4 : Séquence de nanoindentation à charges imposées, obtenue sur un échantillon cimenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C

ANNEXE V

**FICHES DE LA BASE DE DONNEES
JCPDS (JOINT COMMITTEE ON
POWDER DIFFRACTION STANDARDS)**

Fiches de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) donnant toutes les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives correspondante I_{hkl} de l'espèce cristalline considérée. Ces fiches ont été procurées du laboratoire de Mme Serre Ingrid, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille – France.

14-406

d	2.30	2.23	1.69	2.73	(Cr ₃ C ₂) ₂₀₀				
I/I ₁	100	80	40	20		CHROMIUM CARBIDE			
Rad. CrKα	λ 2.2909	Filter	Dia.	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁ VISUAL			2.73	20	101	1.367	20	202
Ref.	LUX AND EBERLE, CHEM. BER. 94 1562 (1961)			2.53	20	410	1.325	20	630
Sys. ORTHORHOMBIC	S.G. PBNM (62)			2.49	5	220	1.298	5	340
a ₀ 11.46	b ₀ 5.52	c ₀ 2.821	A 2.076 C 0.511	2.30	100	211	1.280	5	531
α	β	γ	Z 4 Dx	2.23	80	320	1.261	20	721
Ref.	HELLBOM AND WESTGREN, SVIKEMISK TIDSK 45 141 (1933)			2.11	20	510	1.246	50	811
ε α	n ω β	ε γ	Sign	1.99	20	420	1.235	20	440,910+
2V	D	mp 1890°	Color	1.94	30	121	1.225	50	141,222
Ref.				1.91	20	600	1.212	20	730,241
				1.89	20	411	1.200	70	631
				1.86	30	221	1.195	70	322
				1.81	30	130	1.180	70	341
				1.78	30	501	1.177	30	512
				1.75	10	230	1.161	40	901
				1.69	40	511	1.159	10	821
				1.62	10	421	1.153	50	
				1.57	10	710	1.151	30	
				1.52	10	131			
				1.496	10	521			
				1.410	50	002			

11-550

d	2.04	2.28	2.12	2.68	Cr ₇ C ₃				
I/I ₁	100	70	70	20		CHROMIUM CARBIDE			
Rad. CrK	λ 2.290	Filter	Dia.	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁ VISUAL ESTIMATE			2.68	20	311	1.32	30	
Ref.	J.H. WESTBROOK, RESEARCH LABORATORY, GENERAL ELECTRIC COMPANY, SCHENECTADY, NEW YORK			2.35	20	321	1.29	30	
Sys. HEXAGONAL (TRIGONAL)	S.G. P31c (159)			2.28	70	411	1.28	60	
a ₀ 13.98	b ₀	c ₀ 4.523	A C 0.3235	2.22	50	102	1.27	30	
α	β	γ	Z 8 Dx D 6.9	2.14	50	112	1.26	70	
Ref.	WESTGREN, JERNKONTORETS ANN., 119 231 (1935)			2.12	70	202,501	1.24	20	
				2.04	100	421	1.227	60	
				2.02	50	-	1.215	60	
				1.96	70	511	1.21	80	
				1.90	50	222	1.194	50	
				1.84	60	601	1.188	100	
				1.81	70	431	1.174	70	
				1.78	50	521	1.170	100	
				1.75	70	412			
				1.71	60	611			
				1.62	60	531			
				1.51	50	711,602			
				1.44	70	801			
				1.35	80	641,811			
				1.33	50				

SINGLE CRYSTAL DATA TAKEN.
 WORK INITIATED BY J. ANDRE AMY, DEPT. OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF MICHIGAN, ANN ARBOR, MICHIGAN.
 SAMPLE PREPARED IN A MULTIPLE HEARTH BUTTON FURNACE; WATER COOLED COPPER CRUCIBLE; ARGON ATMOSPHERE; ARC ROTATED ELECTROMAGNETICALLY FOR UNIFORM MELTING; ANNEALED AT A HIGH TEMPERATURE FOR ABOUT 8 HOURS.
 X-RAY DIFFRACTION PATTERN IS FREE OF CARBIDE IMPURITIES. METALLOGRAPHIC STUDIES SHOWED CONTAMINATION ONLY BY A VERY SMALL VOLUME FRACTION OF INCLUSIONS, PROBABLY OXIDES (NOT DETECTED IN THE X-RAY PATTERN).
 REPLACES 6-0683, 6-0687, 3-0975

14-407

d	2.05	2.37	2.17	3.20	(Cr ₂₃ C ₆)116F				
I/I ₁	100	50	50	5		CHROMIUM CARBIDE			
Rad. CrKα	λ 2.2909	Filter	Dia.	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁ VISUAL			3.20	5	311			
Ref.	LUX AND EBERLE, CHEM. BER. 94 1562 (1961)			3.08	5	222			
Sys. CUBIC	S.G. Fm3m (225)			2.66	30	400			
a ₀ 10.638	b ₀	c ₀	A	2.37	50	420			
α	β	γ	Z 4	2.17	50	422			
Ref.	WESTGREN, JERNKONTORETS ANN. P501 (1933)		Dx	2.05	100	511			
ε α	n ω β	ε γ	Color	1.88	50	440			
2V	D	mp	Sign	1.80	50	531			
Ref.				1.78	40	600,442			
				1.63	5	533			
				1.61	30	622			
				1.49	5	551,711			
				1.48	5	640			
				1.333	40	800			
				1.293	60	644,820			
				1.256	100	660,822			
				1.231	90	555,751			
				1.192	80	840			
				1.170	90	753,911			

9-332

d	3.11	1.63	2.42	3.11	CrO ₂				
I/I ₁	100	75	60	100		CHROMIUM DI OXIDE			
Rad. CuKα	λ 1.5418	Filter Ni	Dia. 114.6MM	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁ DENSITOMETER			3.114	100	110	0.8718	10	213
Ref.	THAMER ET AL., J. AM. CHEM. SOC. 79 547-50 (1957)			2.424	60	101	.8479	5	332
Sys. TETRAGONAL	S.G. D _{4h} ¹⁴ - P4 ₂ /MNN			2.207	10	200	.8460	15	431,501
a ₀ 4.421	b ₀	c ₀ 2.916	A	2.128	20	111	.8183	< 5	422
α	β	γ	Z	1.976	10	210	.8113	5	303
Ref.	IBID.		Dx	1.634	75	211	.7901	10	521
ε α	n ω β	ε γ	Color	1.562	25	220			
2V	D	mp	Sign	1.457	15	002			
Ref.				1.398	15	310			
				1.322	10	112			
				1.316	25	301			
				1.219	< 5	202			
				1.130	10	321			
				1.104	5	400			
				1.067	10	222			
				1.042	5	330			
				1.008	20	312			
				0.9889	< 5	420			
				.9501	< 5	103			
				.8812	< 5	402			

REPLACES 7-248

6-0504

d	2.67	2.48	1.67	3.633	Cr_2O_3					
I/I ₁	100	96	90	74	CHROMIUM (III) OXIDE					
Rad. Cu	λ 1.5405		Filter		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dia.	Cut off		Coll.		3.633	74	012	0.9370	12	410
I/I ₁			d corr. abs.?		2.666	100	104	.8957	14	1.3.10
Ref.	SWANSON ET AL., NBS CIRCULAR 539 VOL. V (1955)				2.480	96	110	.8883	7	3.0.12
Sys.	HEXAGONAL		S.G. $D_{3d}^6 - R\bar{3}c$		2.264	12	006	.8658	23	416
a ₀	4.954	b ₀	c ₀ 13.584	A C	2.176	38	113	.8425	8	4.0.10
a	β	γ	Z 6		2.048	9	202	.8331	11	1.0.16
Ref.	IBID.				1.8156	39	024	.8263	9	330
ϵ a	n ω β	ϵ γ	Sign		1.672	90	116	.7977	15	3.2.10
2V	Dx 5.23 mp		Color		1.579	13	122			
Ref.					1.465	25	214			
					1.4314	40	300			
					1.2961	20	1.0.10			
					1.2398	17	220			
					1.2101	7	306			
	SAMPLE FROM JOHNSON, MATTHEY AND CO. LTD.				1.1731	14	128,312			
	SPECT. ANAL.: <0.001% CA, Mg; <0.0001% Si, Cu.				1.1488	10	0.2.10			
	X-RAY PATTERN AT 26°C. Fe_2O_3 STRUCTURE TYPE.				1.1239	10	134			
					1.0874	17	226			
					1.0422	16	2.1.10			
	REPLACES 1-1294, 2-1362, 3-1124, 4-0765				0.9462	13	324			

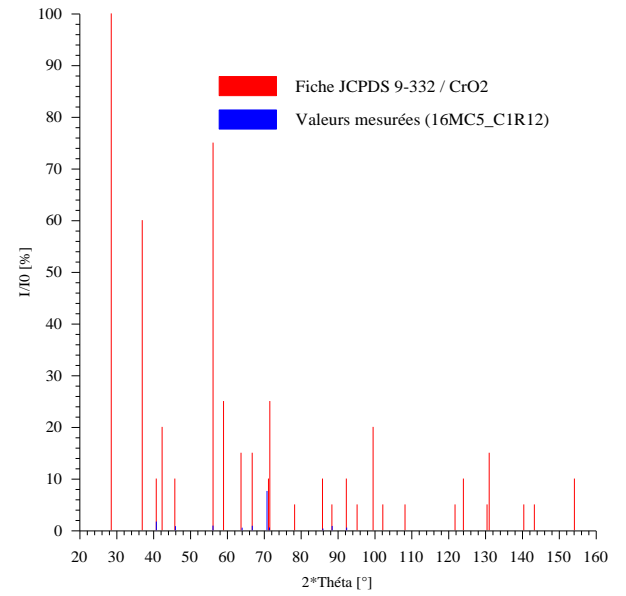
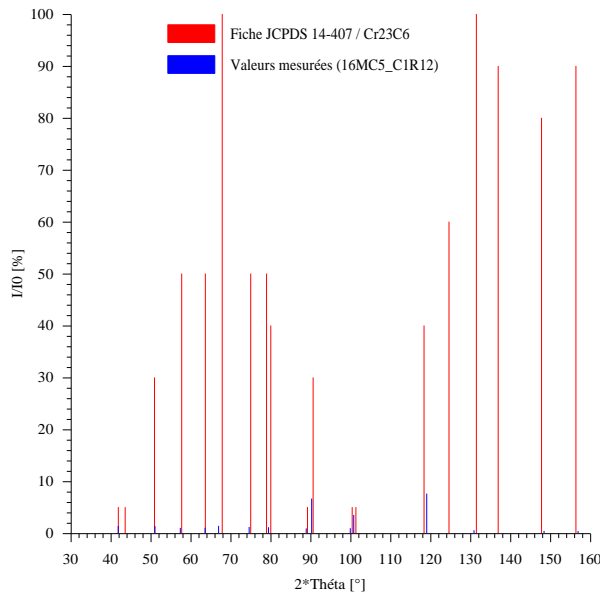
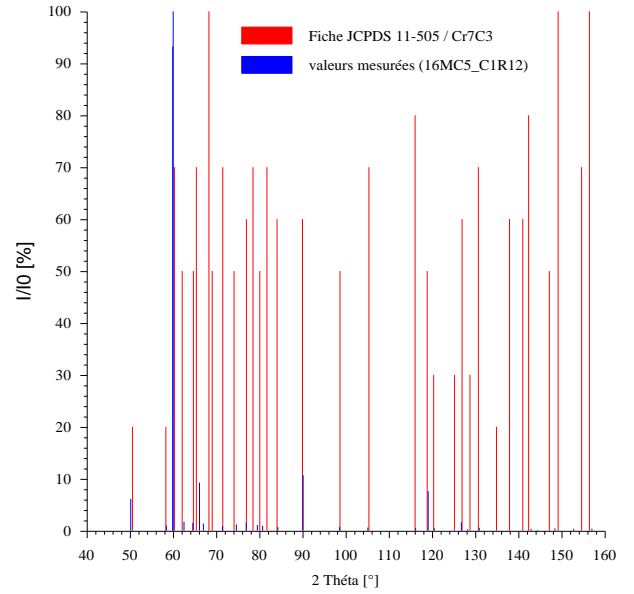
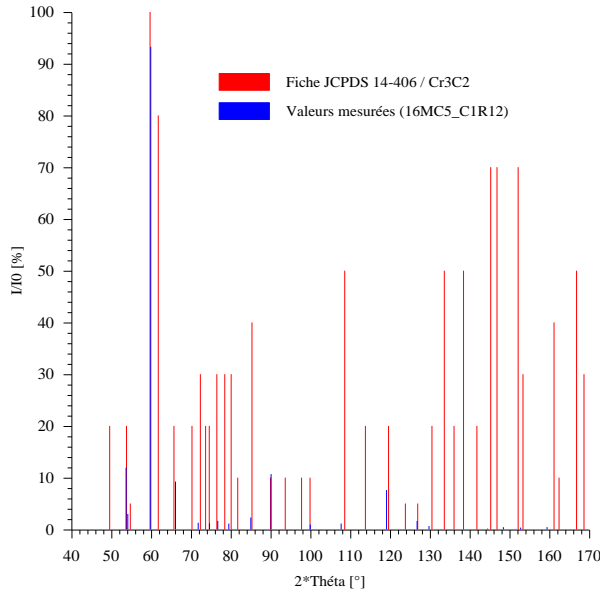
9-47

d	4.16	3.42	3.36	4.25	CrO_3					
I/I ₁	100	100	100	40	CHROMIUM TRI OXIDE					
Rad. CrK α	λ 2.2909		Filter		d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off	I/I ₁		Dia. 19cm		4.25	40	020	1.433	60	004
Ref.	BYSTROM AND WILHELMI, ACTA CHEM. SCAND. 4 1131-41 (1950)				4.16	100	110	1.423	60	043,060
Sys.	ORTHORHOMBIC		S.G. $C_{2v}^{16} - C2cm$		3.42	100	021	1.412	40	223
a ₀	4.789	b ₀ 8.557	c ₀ 5.743	A 0.5596 C 0.6711	3.36	100	111	1.402	60	152
a	β	γ	Z	Dx	2.86	80	002	1.391	40	242,330
Ref.	IBID.				2.44	10	130	1.379	10	061
ϵ a	n ω β	ϵ γ	Sign		2.39	80	200,022	1.374	60	312
2V	D mp		Color		2.36	80	112	1.356	20	024
Ref.					2.24	80	131	1.351	60B	114,331
					1.998	70	041	1.274	40	062
					1.960	80	221			
					1.833	10	202			
					1.742	60B	023,113			
					1.710	40	042			
					1.685	50	222			
					1.605	20	150			
					1.590	20	240			
					1.565	20	310			
					1.533	20	241			
	REPLACES 1-0622				1.508	40B	311,133			

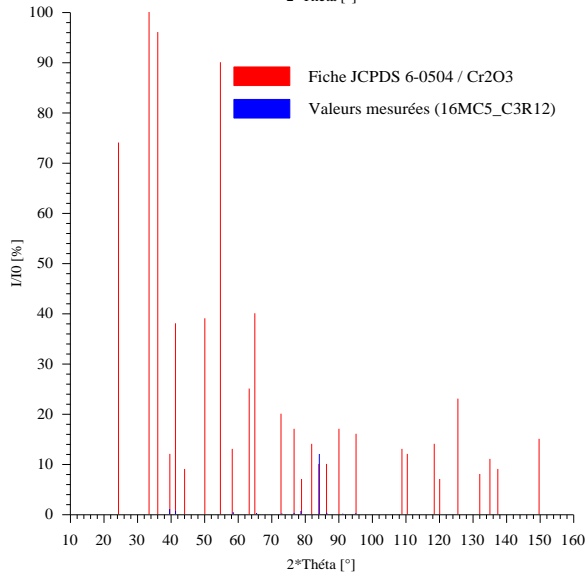
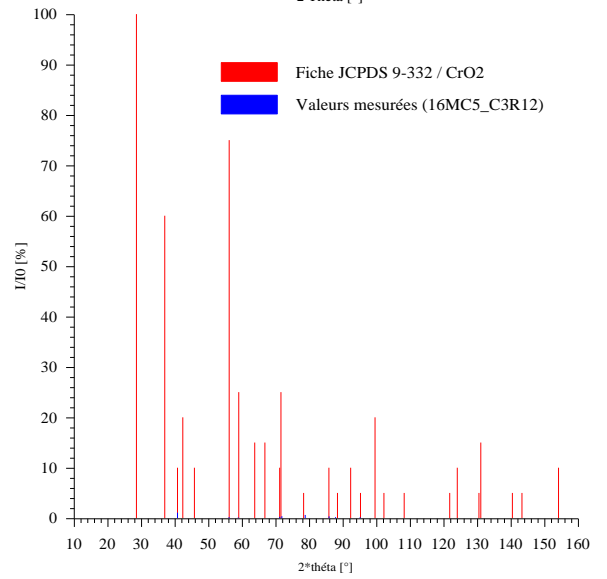
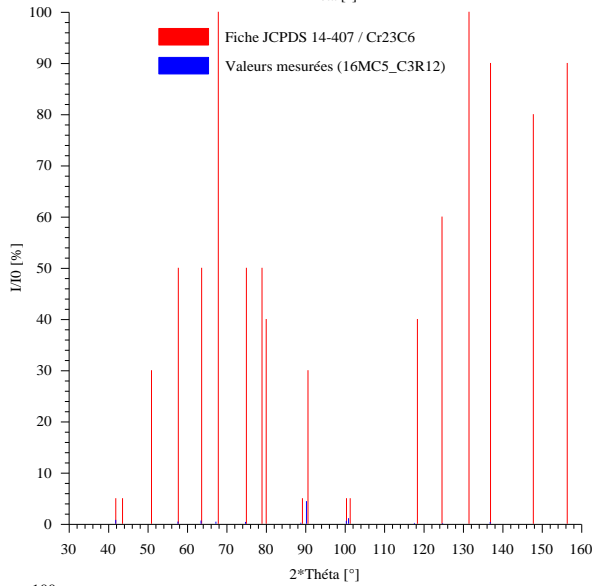
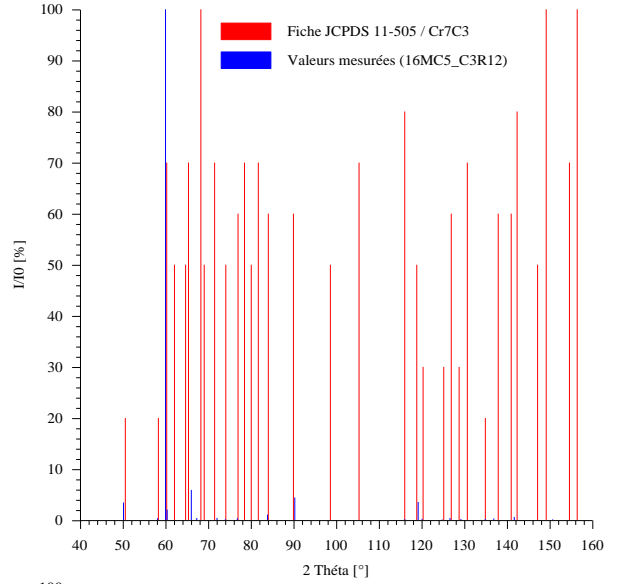
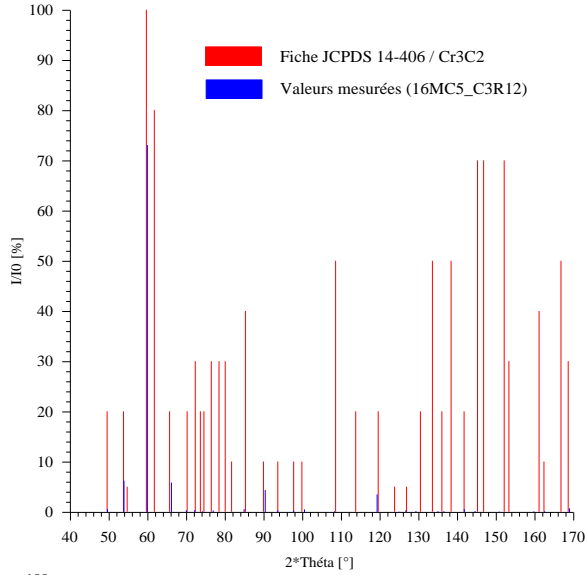
ANNEXE VI

COMPARAISON DES VALEURS MESUREES DES INTENSITES RELATIVES AUX VALEURS FOURNIES PAR LES FICHES JCPDS

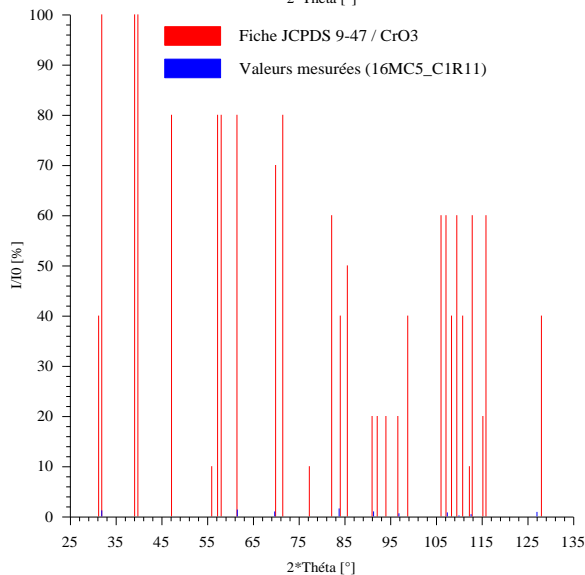
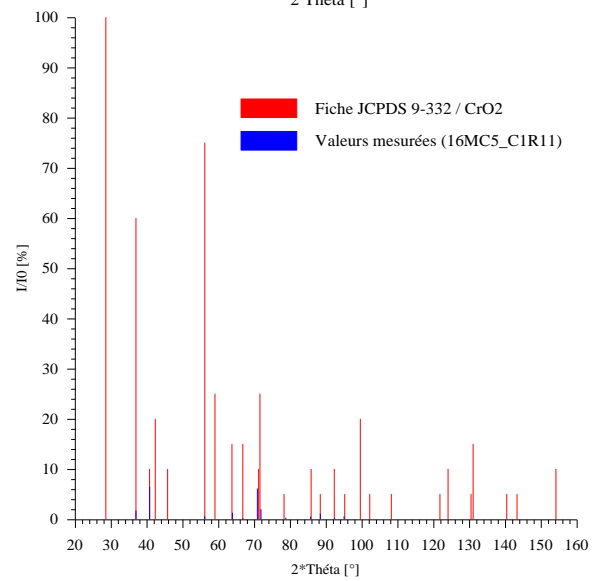
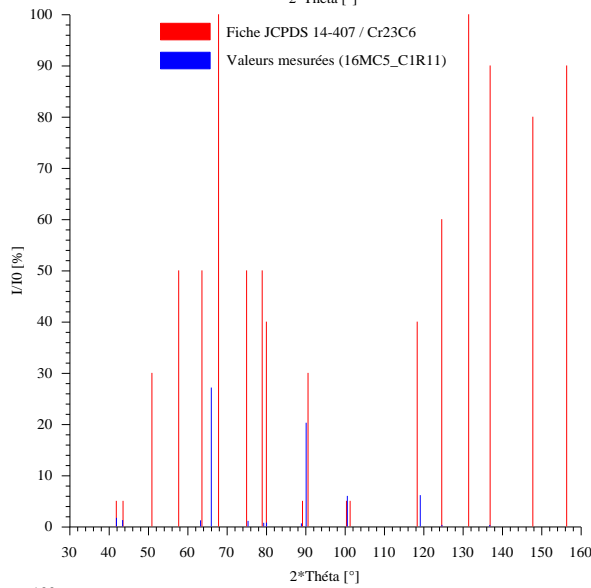
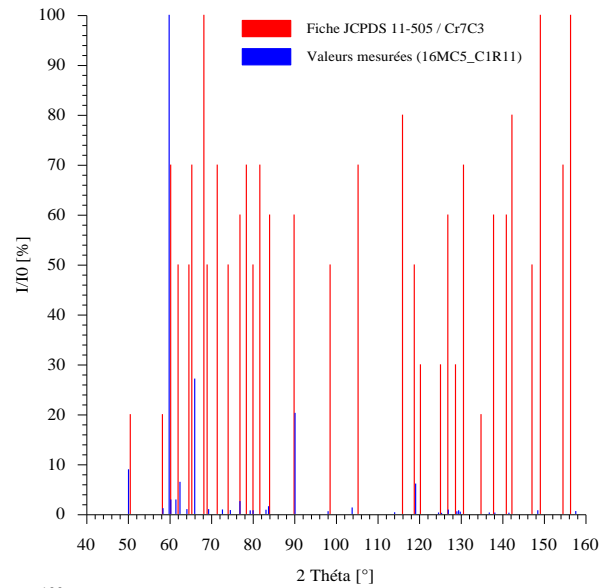
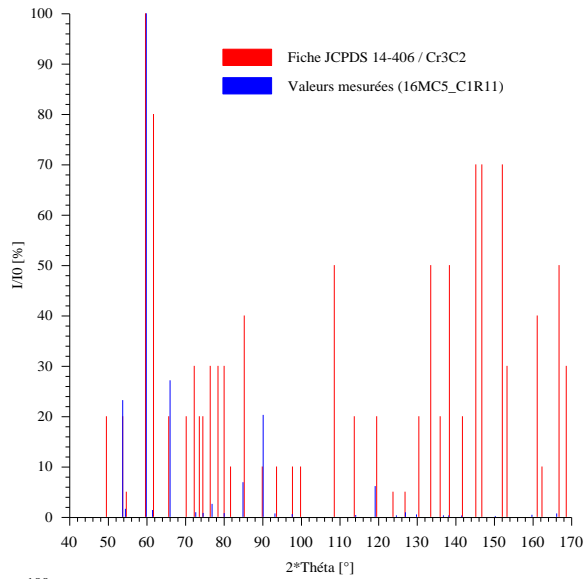
1. Comparaison des intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ , des valeurs mesurées obtenues par dépouillement du diffractogramme réalisé sur l'échantillon en acier 16MC5 cémenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C1R12), aux valeurs fournies par les fiches JCPDS.



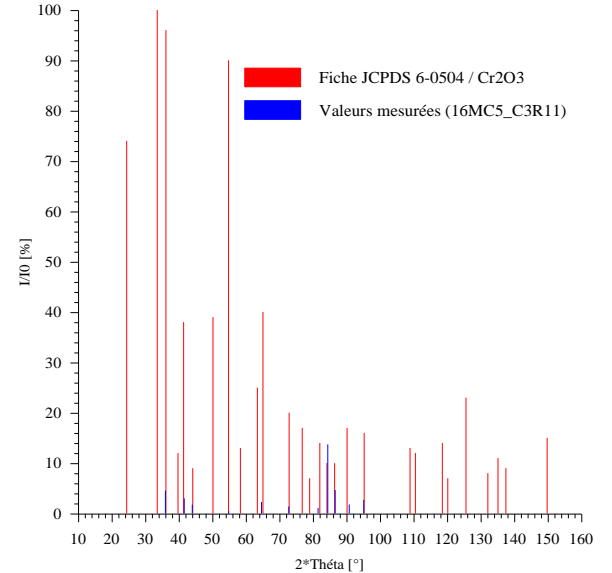
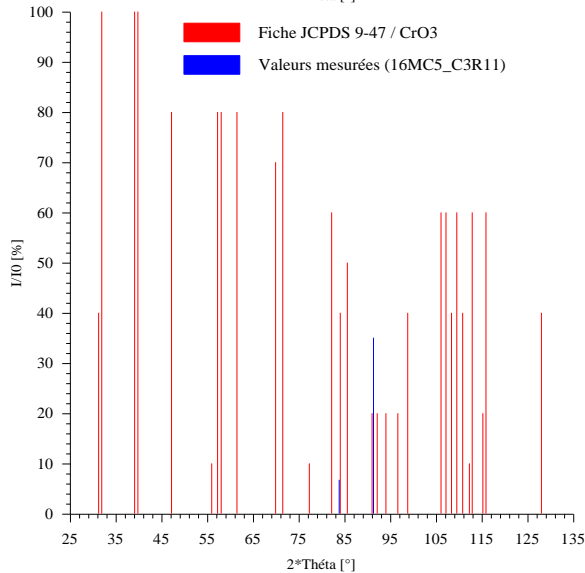
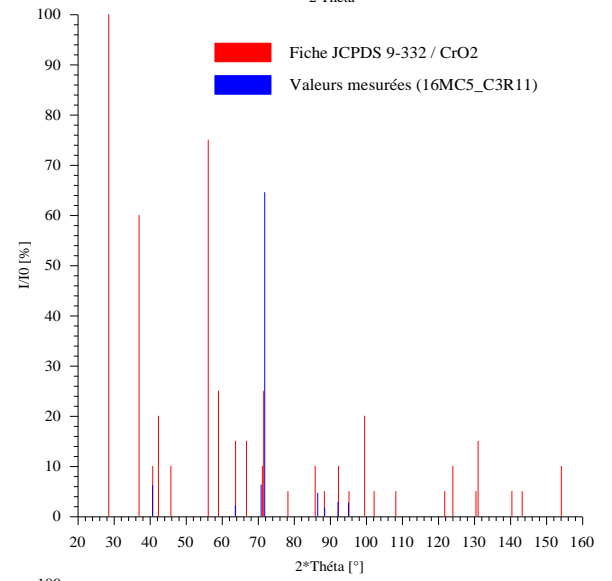
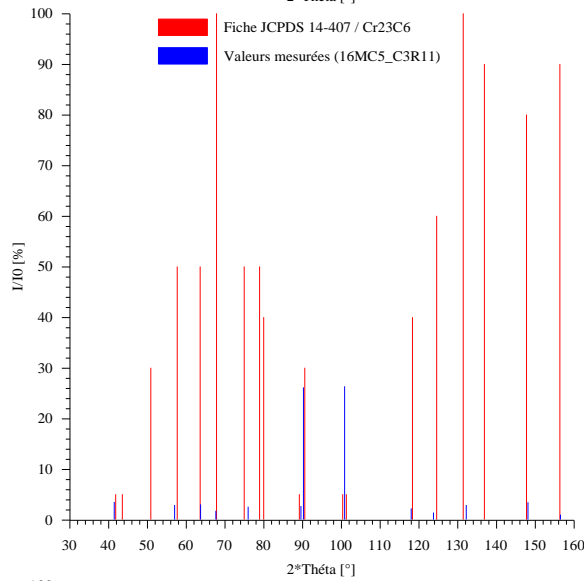
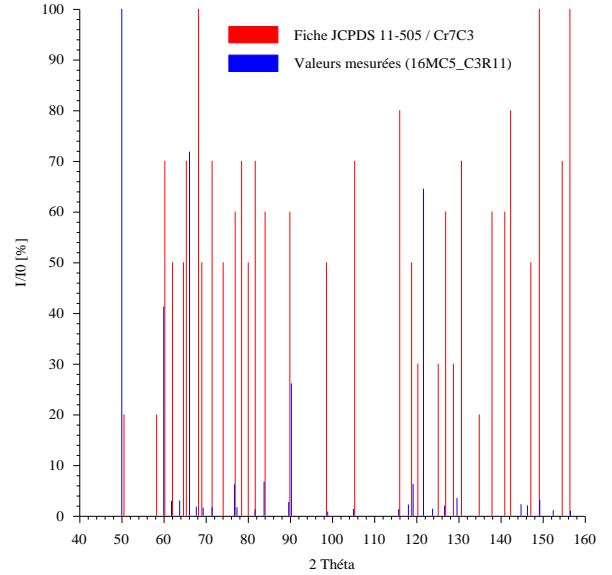
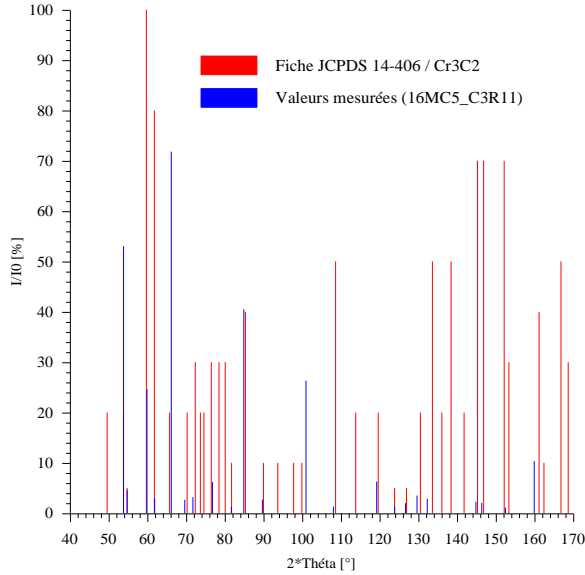
2. Comparaison des intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ , des valeurs mesurées obtenues par dépouillement du diffractogramme réalisé sur l'échantillon en acier 16MC5 cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C3R12), aux valeurs fournies par les fiches JCPDS.



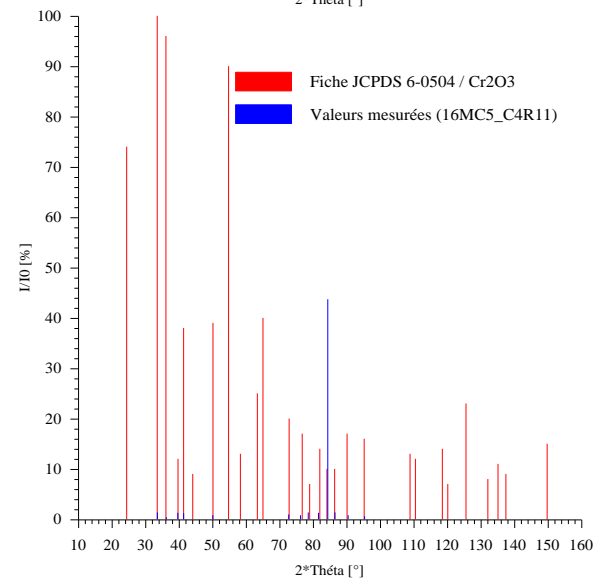
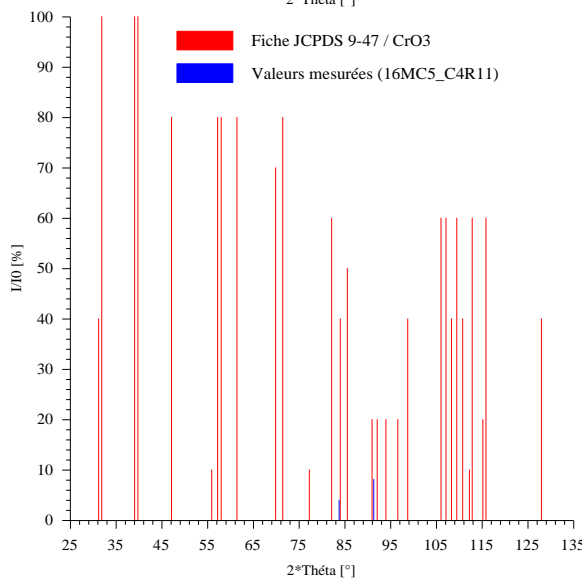
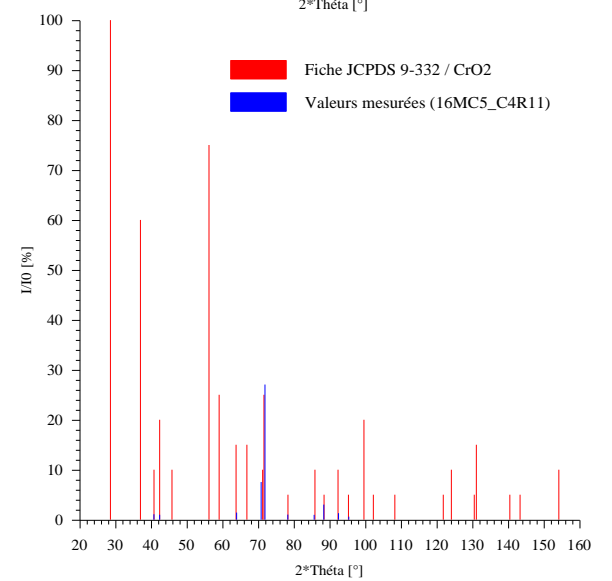
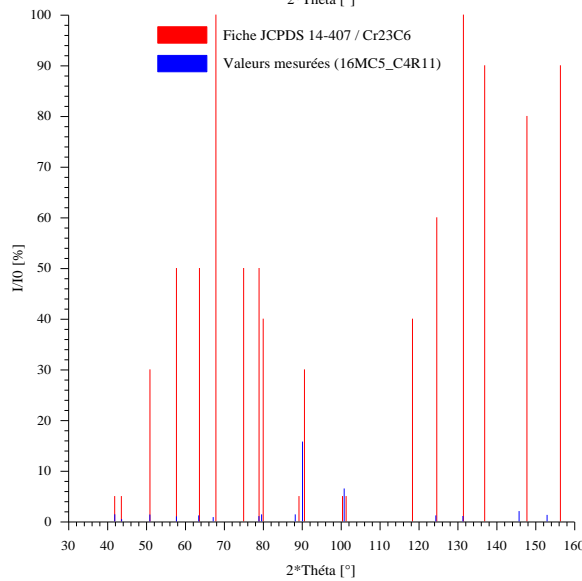
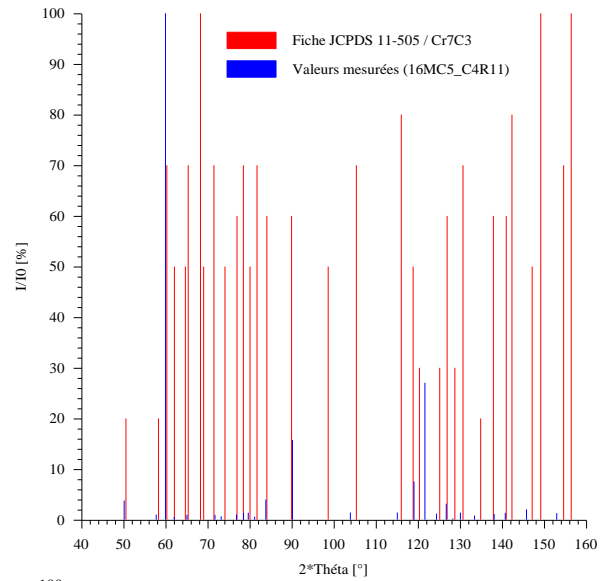
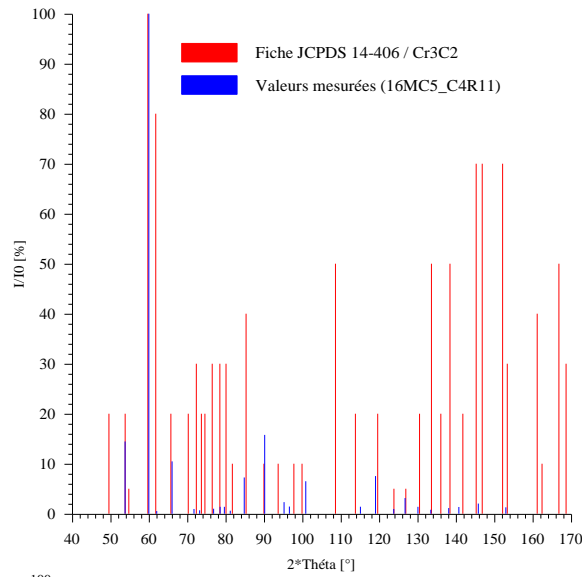
3. Comparaison des intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ , des valeurs mesurées obtenues par dépouillement du diffractogramme réalisé sur l'échantillon en acier 16MC5 cimenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C1R11), aux valeurs fournies par les fiches JCPDS.



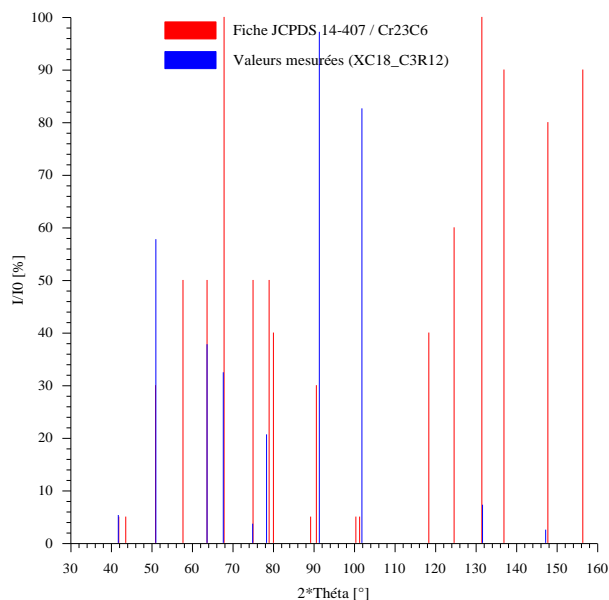
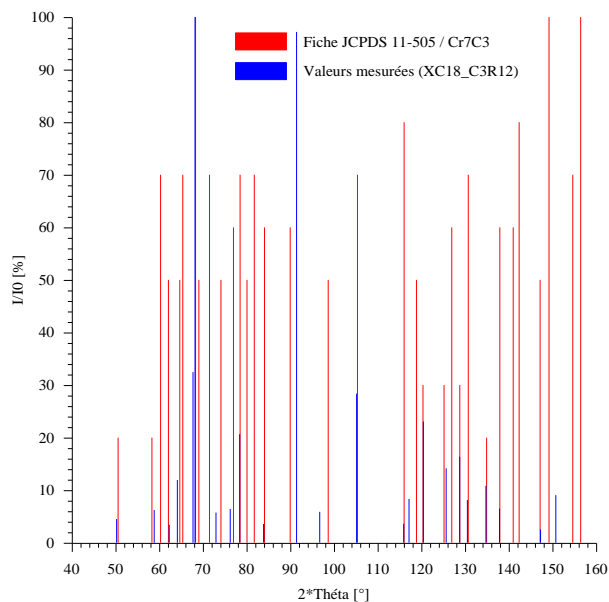
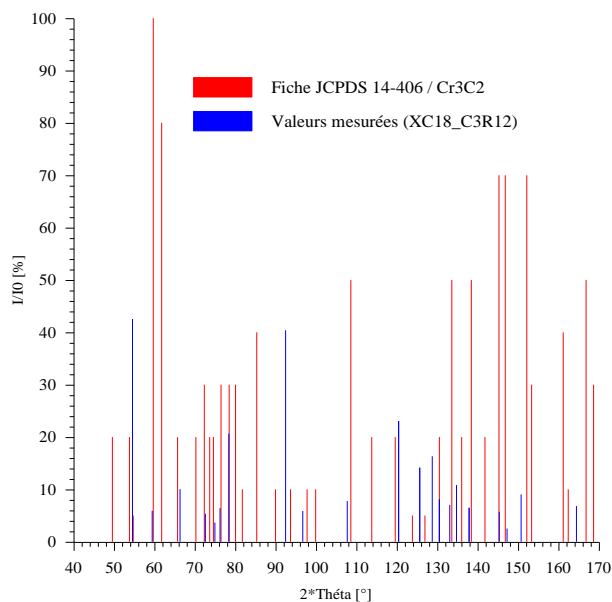
4. Comparaison des intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ , des valeurs mesurées obtenues par dépouillement du diffractogramme réalisé sur l'échantillon en acier 16MC5 cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C3R11), aux valeurs fournies par les fiches JCPDS.

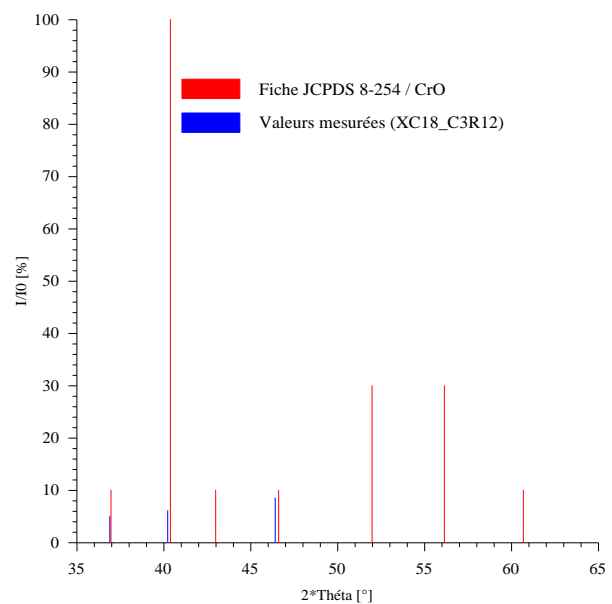
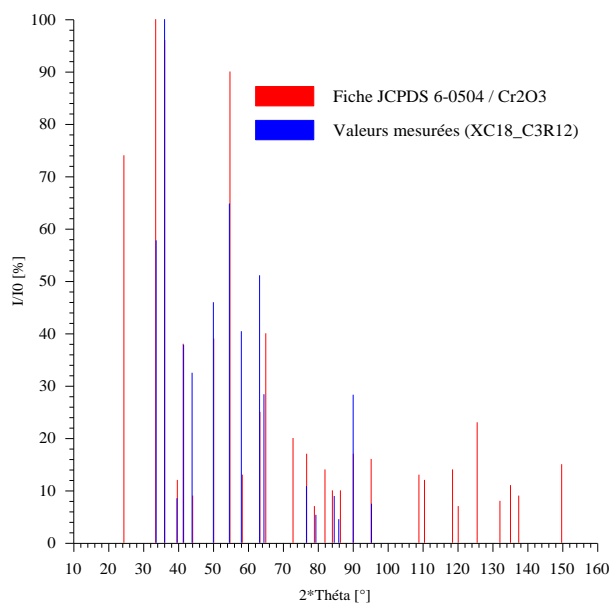
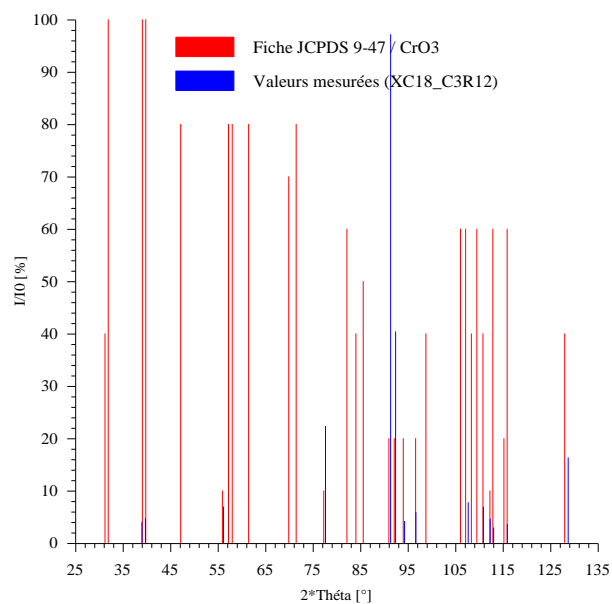
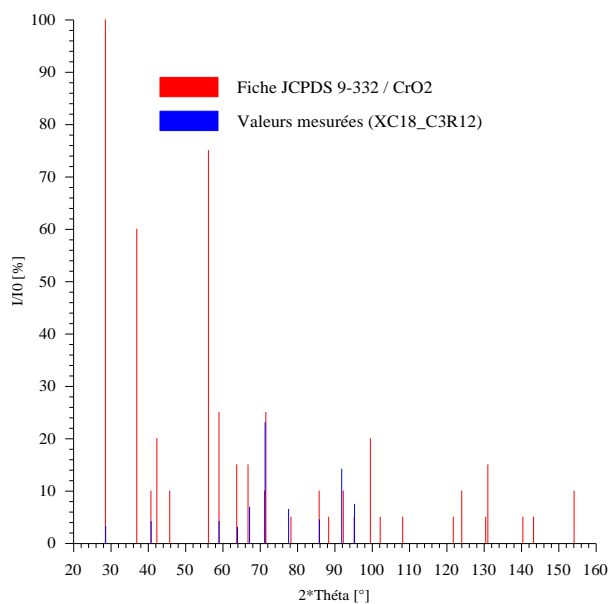


5. Comparaison des intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ , des valeurs mesurées obtenues par dépouillement du diffractogramme réalisé sur l'échantillon en acier 16MC5 cémenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C4R11), aux valeurs fournies par les fiches JCPDS.

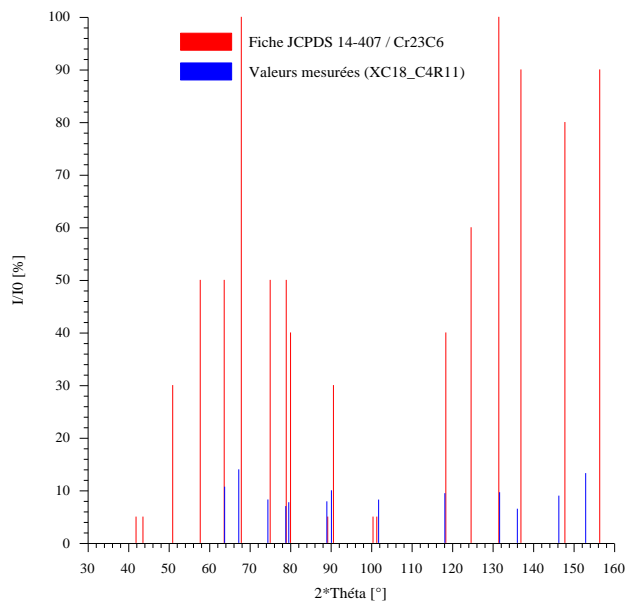
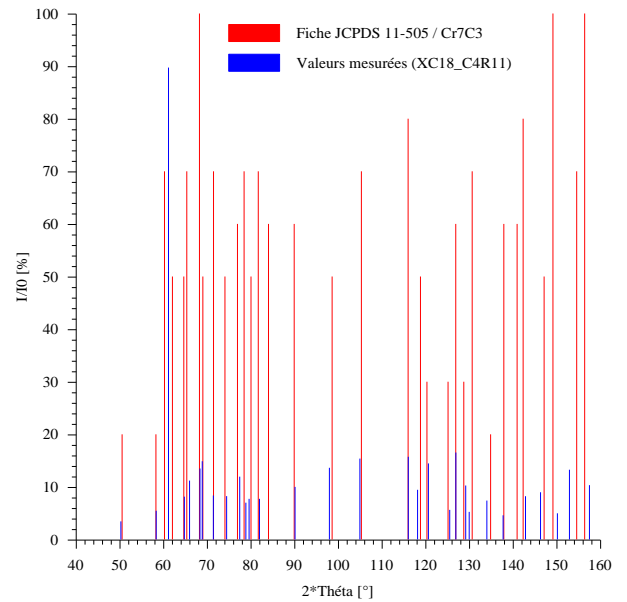
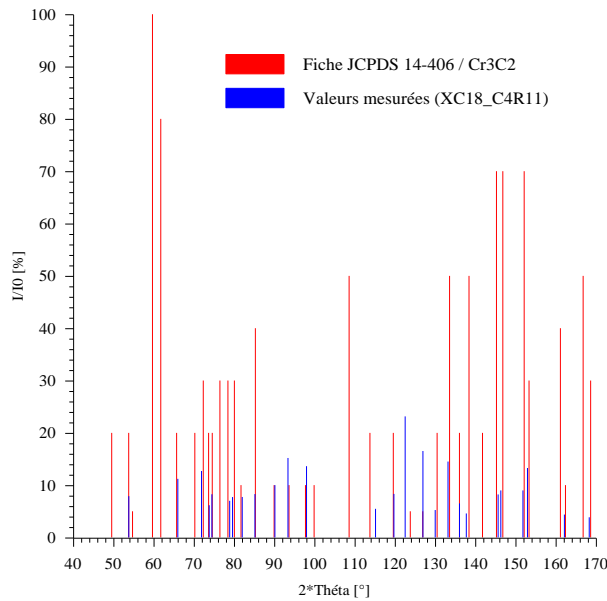


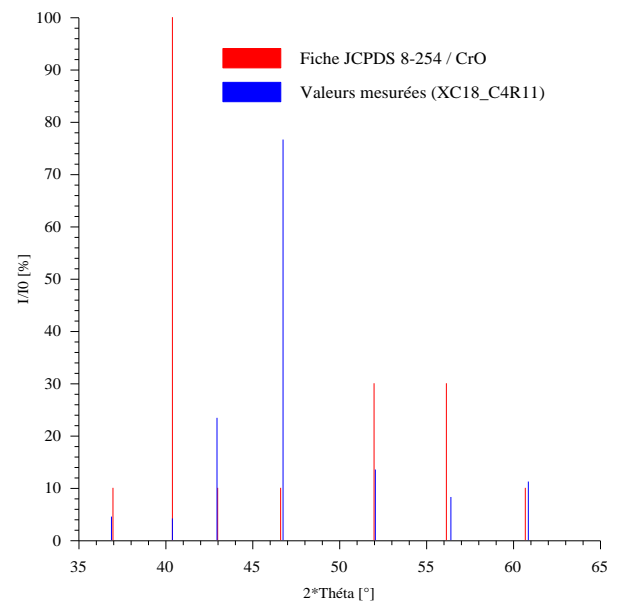
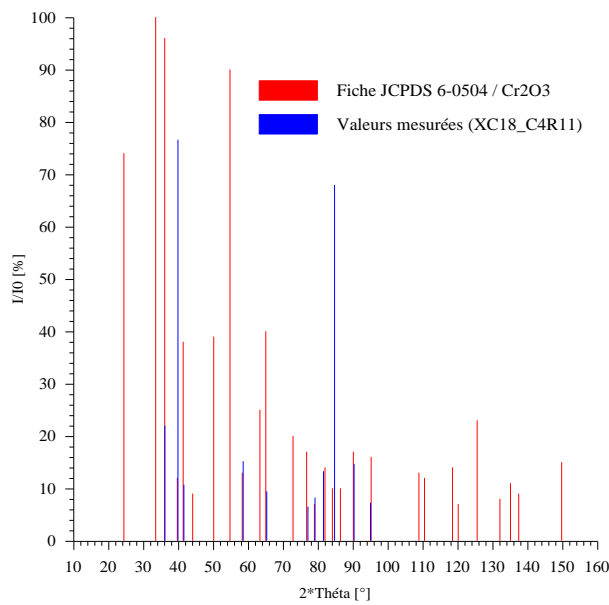
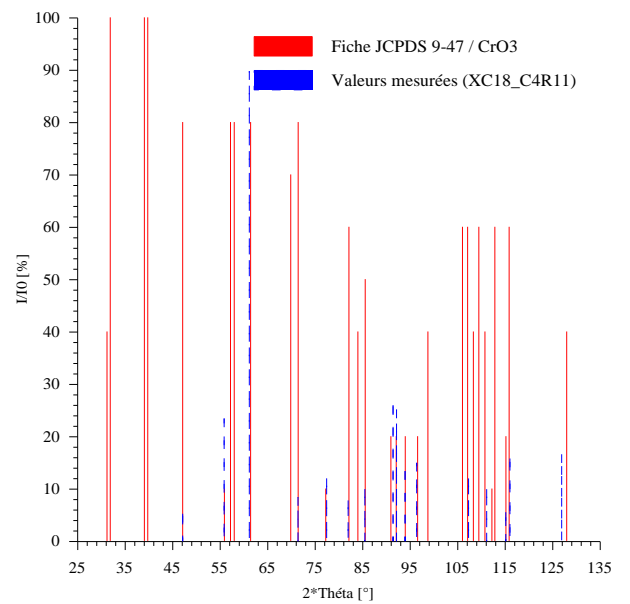
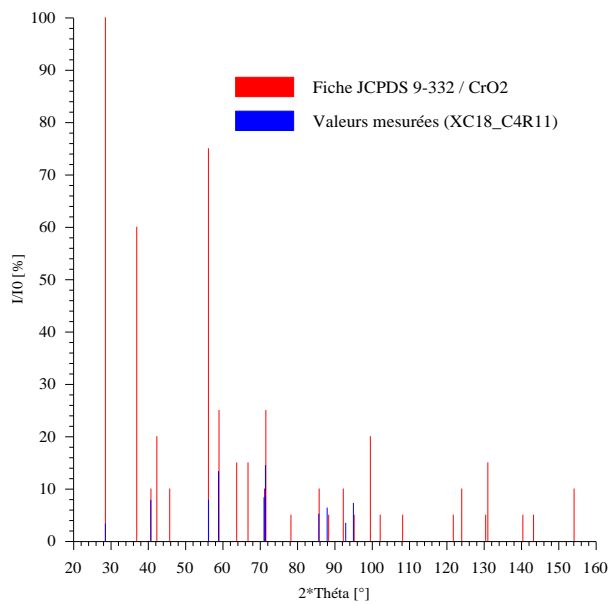
6. Comparaison des intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ , des valeurs mesurées obtenues par dépouillement du diffractogramme réalisé sur l'échantillon en acier XC18 cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C3R12), aux valeurs fournies par les fiches JCPDS.





7. Comparaison des intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ , des valeurs mesurées obtenues par dépouillement du diffractogramme réalisé sur l'échantillon en acier XC18 cémenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C4R11), aux valeurs fournies par les fiches JCPDS.





ANNEXE VII

COURBES CHARGE - ENFONCEMENT

Courbes charge – enfoncement des revêtements déposés sur le substrat 16MC5 pour les différentes charges maximales 25, 50, 100, 200 et 400 mN.

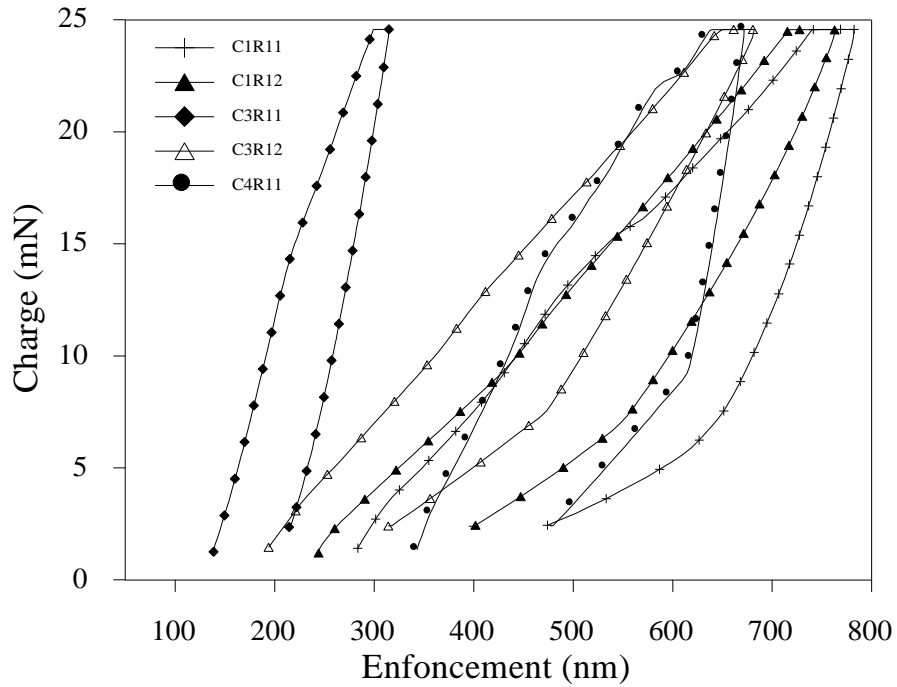


Fig. AV.1 : Evolution des courbes charge–enfoncement des revêtements déposés sur le substrat 16MC5 (charge maximale 25 mN)

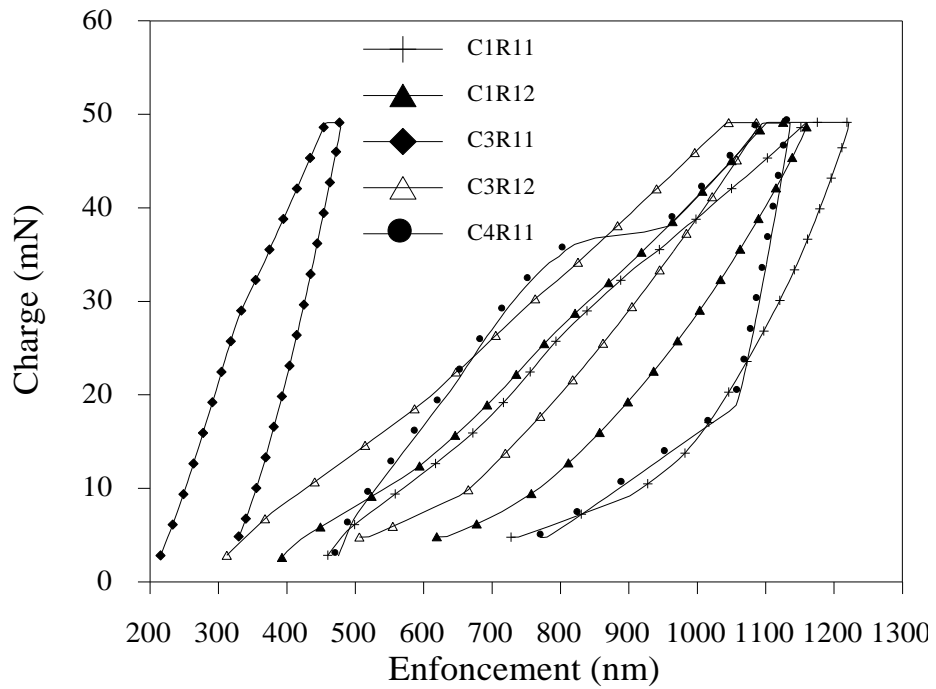


Fig. AV.2 : Evolution des courbes charge–enfoncement des revêtements déposés sur le substrat 16MC5 (charge maximale 50 mN)

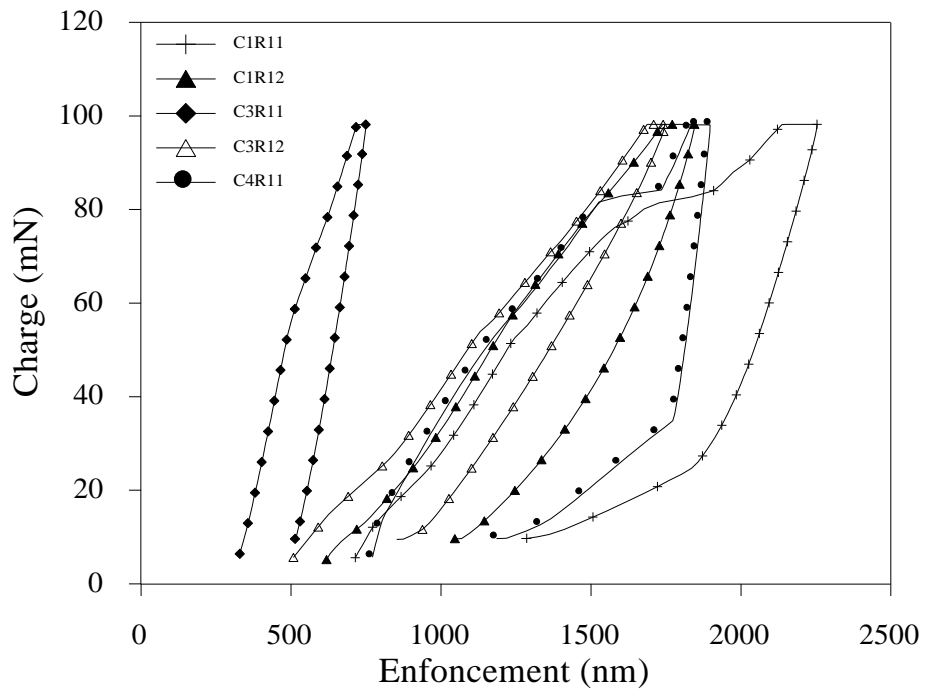


Fig. AV.3 : Evolution des courbes charge–enfoncement des revêtements déposés sur le substrat 16MC5 (charge maximale 100 mN)

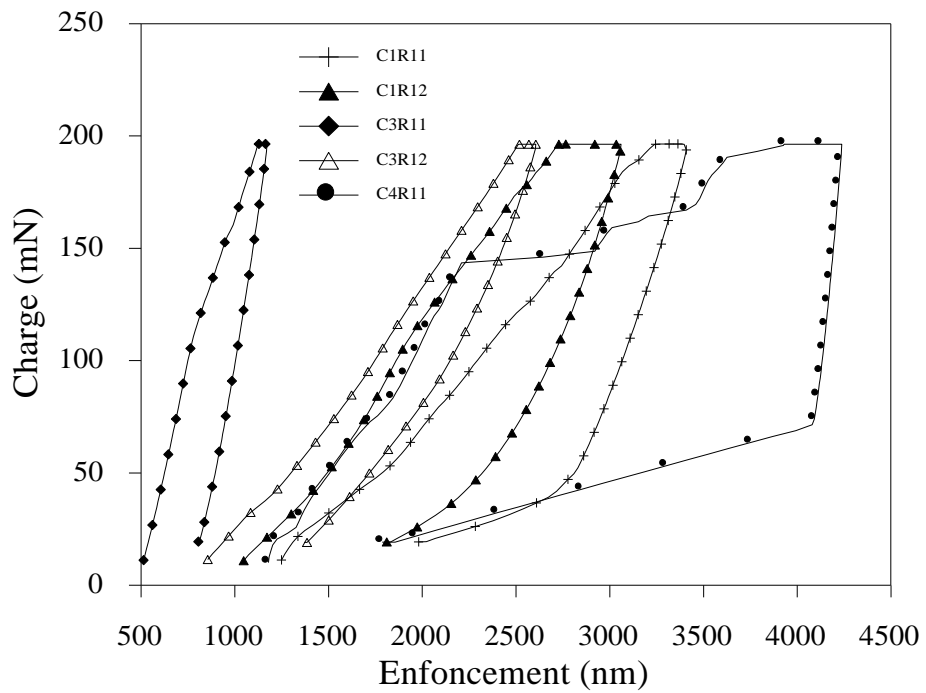


Fig. AV.4 : Evolution des courbes charge–enfoncement des revêtements déposés sur le substrat 16MC5 (charge maximale 200 mN)

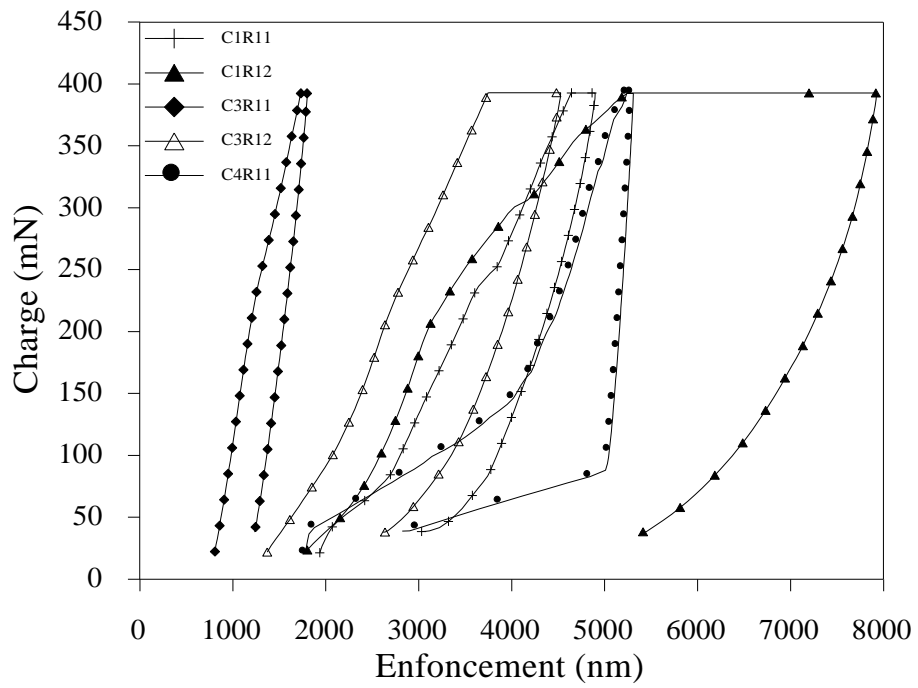


Fig. AV.5 : Evolution des courbes charge–enfoncement des revêtements déposés sur le substrat 16MC5 (charge maximale 400 mN)

CHAPITRE I

CEMENTATION ET CHROMAGE (ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE)

Introduction

La zone superficielle est très souvent la partie d'un composant qui subit les plus fortes contraintes. Celles-ci sont les plus élevées lorsque intervient une flexion ou une torsion, c'est également cette zone qui est exposée aux frottements et aux attaques chimiques. Il est donc logique que l'on ait développé un certain nombre de méthodes pour améliorer les propriétés de surface.

I.1. Définition d'un traitement de surface

C'est l'ensemble des opérations, de nature chimique ou électro-chimique, permettant la modification de la surface d'une pièce métallique (ou en plastique et autre matériau) en vue d'obtenir une protection contre la corrosion, une amélioration des caractéristiques physiques ou une amélioration de l'aspect.

Les traitements de surface constituent une étape essentielle de la conception d'une pièce, en vue de répondre à l'ensemble des propriétés exigées par les conditions d'utilisation. En effet, rares sont les matériaux présentant l'ensemble des propriétés requises; les traitements de surface permettent de choisir un matériau de base pour ses propriétés à cœur et de modifier ses caractéristiques superficielles par une ou plusieurs opérations.

Les propriétés d'ensemble de la pièce seront améliorées pour un coût souvent raisonnable, en faisant le choix d'un traitement de surface plutôt que de tenter de trouver un autre matériau de base répondant à toutes les exigences [04].

La plupart des objets manufacturés ont subi ainsi au moins un traitement de surface avant d'être mis sur le marché : dans l'automobile, la connectique, l'aéronautique, l'électronique, les emballages, la parfumerie, la pharmacie, l'optique, la verrerie, la bijouterie, la robinetterie, les Télécommunications, etc.

I.2. Classification des procédés de traitements et de revêtements de surfaces

Il existe quatre grandes familles de traitements et de revêtements de surfaces :

I.2.1. Revêtements

Les revêtements sont depuis quelques années un nouvel axe de recherche dans le monde industriel afin d'améliorer les différentes propriétés des matériaux telles que : les résistance à l'usure et/ou à l'oxydation, tenue à la température, réduction du frottement, etc.

Le but recherché pour le revêtement est complexe (figure I.1). Il doit à la fois protéger le substrat de l'usure (adhésion, abrasion, oxydation, diffusion), faire office de barrière thermique, résister à la fissuration et tout ceci grâce à un dépôt d'épaisseur très faible [05].

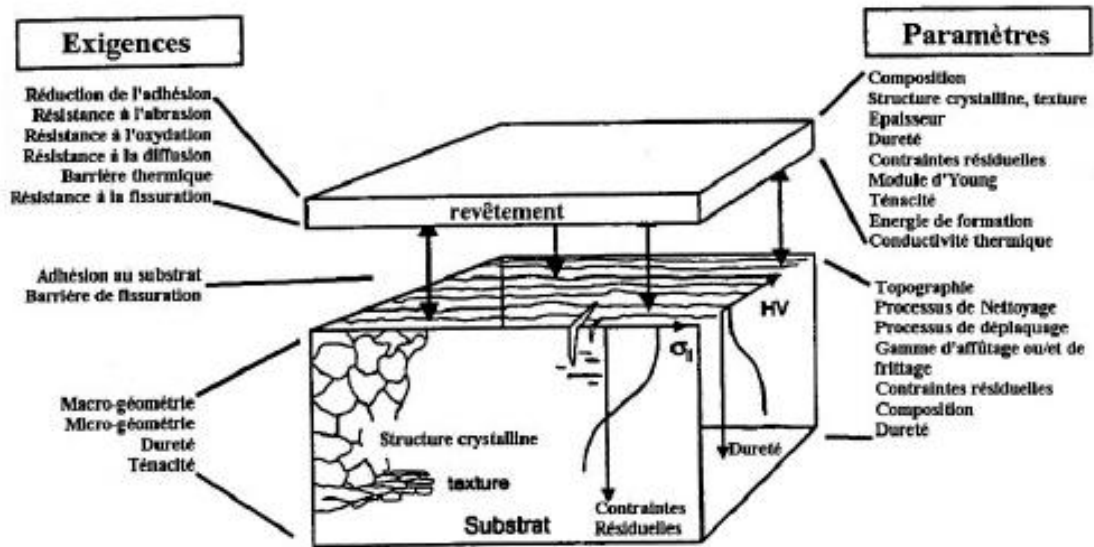


Fig. I.1 : Représentation des exigences envers les revêtements et des paramètres à maîtriser pour répondre aux exigences

Le principe consiste à recouvrir d'un film mince le substrat S par un matériau d'apport A (figure I.2). Ce dernier ne réagit pas avec le substrat et ne diffuse pas ou que très peu. On distingue :

I.2.1.1. Revêtements par voie humide

Dépôts électrolytiques, dépôts chimiques, dépôts par immersion en métal fondu, peintures industrielles.

I.2.1.2. Revêtements par voie sèche

Placage, projection thermique (flamme, plasma), rechargement par soudure (flamme, étincelage, etc...), dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), dépôts physiques en phase vapeur (PVD) [06].

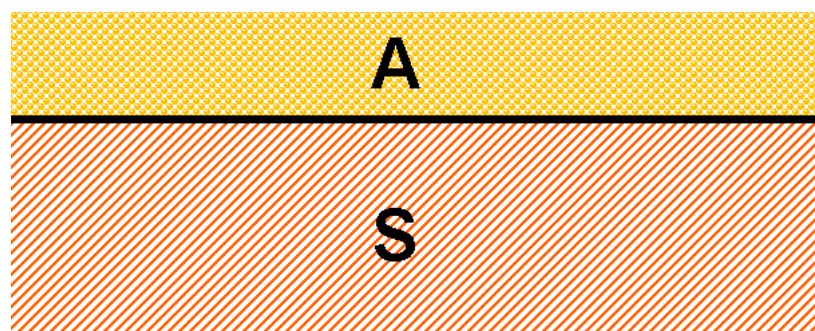


Fig. I.2 : Principe des revêtements de surfaces

I.2.2. Traitements de conversion

Le matériau d'apport A réagit superficiellement avec le substrat S. On distingue : l'oxydation anodique, la sulfuration, la phosphatation [06].

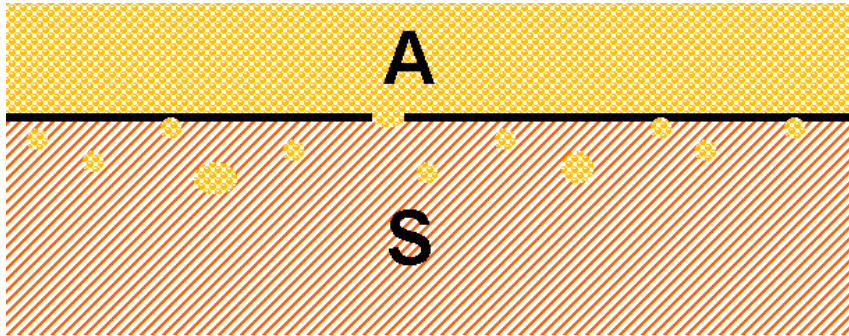


Fig. I.3 : Principe des traitements de conversion

I.2.3. Traitements de conversion diffusion

Le matériau d'apport A diffuse dans le substrat S et réagit ou non avec lui. On distingue :

- **Diffusion des métaux** : aluminisation, chromisation, implantation ionique
- **Diffusion des métalloïdes** : cémentation, nitruration, carbonitruration, boruration [06].

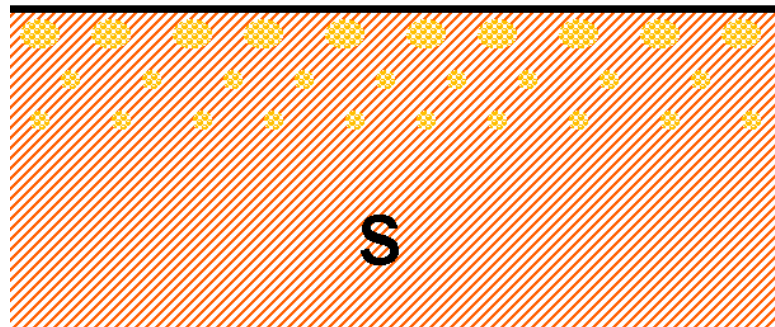


Fig. I.4 : Principe des traitements de conversion diffusion

La diffusion est le transport activé thermiquement des atomes à travers la matière.

Le flux d'atomes dans un volume granulaire de métal ou d'alliage peut faire intervenir plusieurs modes de diffusion :

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

I.2.4. Traitements par transformation structurale

Il n'y a pas de matériau d'apport, la structure métallique superficielle du substrat S est modifiée. On distingue :

- **Fusion et trempe superficielle** : induction et chalumeau, laser, bombardement électronique.
- **Traitement mécanique** : durcissement par choc, grenailage de précontrainte, martelage [06].

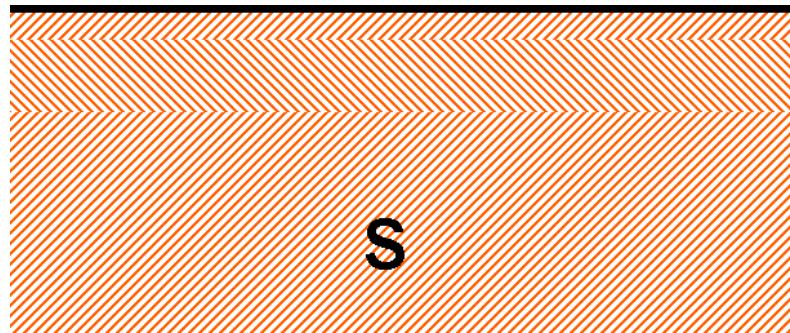


Fig. I.5 : Principe des traitements par transformation structurale

Les fonctions préalablement attribuées à un revêtement doivent en définitif se traduire par des objectifs opérationnels, en lien avec des propriétés physiques quantifiables et/ou qualifiables. Ainsi, il est possible de demander au système substrat + revêtement de répondre au cahier des charges suivant [05] :

- ◆ Une ténacité élevée ;
- ◆ Une parfaite adhésion sur le substrat ;
- ◆ Une grande résistance à la formation et à la progression des fissures ;
- ◆ Une dureté élevée ;
- ◆ Une inertie chimique élevée ;
- ◆ Une faible conductivité et diffusivité thermique ;
- ◆ Une haute résistance à l'oxydation ;
- ◆ Une épaisseur adéquate ;
- ◆ Une fonction barrière de diffusion.

Le tableau I.1 donne une version simplifiée de la classification des traitements de surface d'après [3].

	Phase solide	Phase liquide		Phase gazeuse
Revêtements	(<i>m, th</i>) Revêtements par voie mécanique	(<i>m, th</i>) Projection d'un milieu d'apport dilué dans un solvant	(<i>m, th</i>) Immersion dans un milieu d'apport dilué dans un solvant	(<i>m, th</i>) Déposition physique en phase vapeur (PVD)
	(<i>m, th</i>) Projection d'un apport solide	(<i>ch</i>) Voie chimique	(<i>e, ch</i>) Voie électrolytique	(<i>ch, th</i>) Déposition chimique en phase vapeur (CVD)
Couches de conversion		(<i>ch</i>) Voie chimique	(<i>e, ch</i>) Voie électrolytique	
Couches de conversion diffuse	(<i>th, ch</i>) Traitement thermochimique dans un milieu d'apport solide	(<i>th</i>) Immersion dans un milieu d'apport fondu	(<i>th, ch</i>) Traitement thermo/électro chimique dans un milieu d'apport liquide	(<i>th, ch</i>) Traitement thermochimique dans un milieu d'apport gazeux
Transformations structurales	(<i>m</i>) Traitement mécanique superficiel	(<i>th</i>) Traitement thermique superficiel		(<i>m</i>) Implantation ionique

Traitement à haute température →

Tab. I.1 : Classification des traitements de surface [07].

« *m* » action mécanique, « *ch* » réaction chimique, « *e* » passage d'un courant électrique et « *th* » action thermique.

La démarche adoptée pour la réalisation de notre traitement de surface par la combinaison d'un traitement de conversion diffusion d'un métalloïde (cémentation par le carbone en phase solide), suivi d'un revêtement électrolytique par le chrome (chromage) est indiquée par une flèche sur le tableau 1 (sens du bas vers le haut).

Ces deux traitements seront suivis par un traitement à haute température (recuit), qui va permettre la conversion de la surface chromée en carbure par diffusion du carbone de la zone cémentée du substrat vers la surface et précipitation du carbure de chrome.

Les traitements de surface, ainsi que les traitements thermiques, qui seront mis en œuvre dans le cadre de ce travail, seront davantage détaillés dans les sous chapitres §I.3, §I.4, et §I.5.

I.3. Cémentation

La cémentation est un procédé thermochimique de durcissement superficiel. Ce procédé est utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques, tribologiques et de résistance à la corrosion, grâce aux modifications de structure dans la zone superficielle des composants cimentés.

La cémentation est un traitement thermochimique de diffusion ayant pour but l'enrichissement en carbone d'une zone superficielle de la pièce à traiter. On obtient cet enrichissement par mise en contact avec un milieu carburant pulvérulent (en forme de poudre), pâteux, liquide ou gazeux. Ce traitement s'effectue sur de aciers à faible pourcentage en carbone ($C < 0,25 \%$). La teneur souhaitée de carbone en surface est comprise entre 0.7 et 0.9 % de carbone [08-09].

Deux phénomènes interviennent pendant la cémentation (figure I.6) :

- Une réaction chimique qui fournit du carbone (le composé XC) à la surface de la pièce.
- Un processus de diffusion dans la zone superficielle, de la surface vers l'intérieur du substrat S.

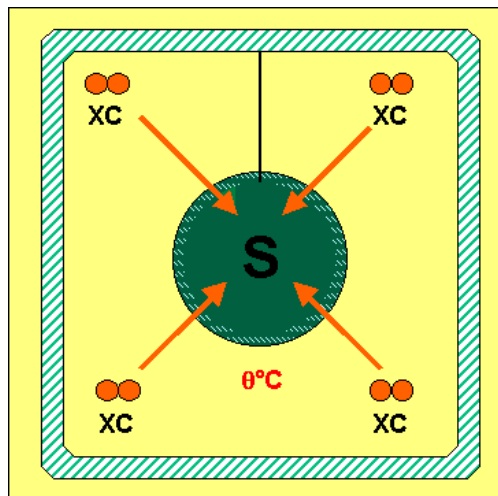


Fig. I.6 : Principe de la cémentation [06]

I.3.1. Procédés de cémentation

I.3.1.1. Cémentation en milieu solide ou cémentation en caisse

Le principe est de noyer les pièces à traiter dans un ciment solide à base de charbon de bois, le tout étant maintenu dans une caisse fermée portée à la température de cémentation (900 à 950°C).

D'une manière pratique, les pièces sont placées dans des caisses en acier réfractaire au chrome sur un lit de ciment, convenablement espacées les unes des autres et recouvertes d'une couche de ciment de 2 à 3 mm d'épaisseur.

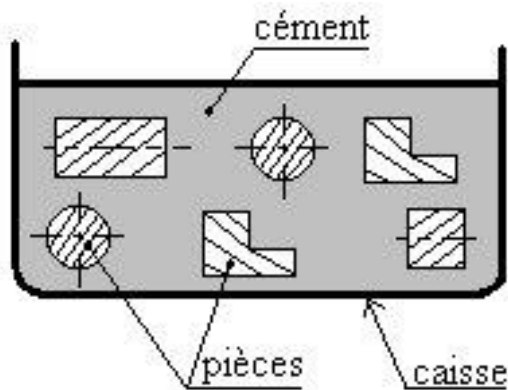
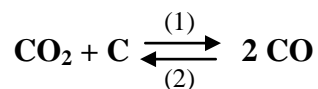
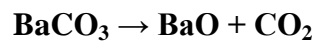


Fig. I.7 : Cémentation en caisse [09]

Le ciment est constitué de carbone amorphe, généralement du charbon de bois additionné d'un activateur, le carbonate de baryum BaCO_3 . Il se présente soit sous forme de granulés reconstitués à partir d'un mélange de charbon de bois (60 à 75 %) et de carbonate de baryum (25 à 40 %) en poudre.

Le principe de la cémentation se ramène en fait à une cémentation gazeuse par suite des réactions de décomposition suivantes :



dans le sens (1) formation de CO, la réaction se fait avec le carbone amorphe contenu dans le ciment ; dans le sens (2) de décomposition du CO, on obtient la réaction de cémentation, le carbone diffuse dans le fer [10].

La maîtrise de la profondeur de cémentation est en effet assez difficile car la richesse du ciment peut être mal connue et surtout le temps réel de cémentation n'est pas bien déterminé car le temps de montée en température est imprécis.

En première approximation, avec un ciment de 0,9 % de potentiel carbone, la pénétration du carbone est donnée par la figure I.8 [10].

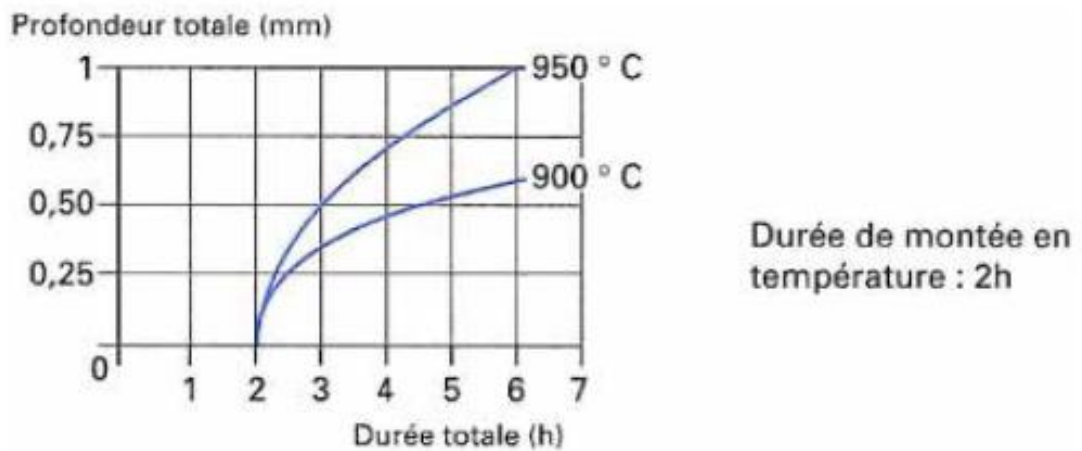


Fig. I.8: Relation entre la profondeur totale de cémentation et la durée totale de l'opération à température constante après cémentation en caisse

Aujourd'hui ce procédé est encore intéressant pour réaliser des cémentations sur des pièces unitaires ou en faible quantité dont les dimensions sont supérieures à celles des fours de cémentation gazeuse.

Après cémentation en caisse, la trempe directe est généralement exclue. Plusieurs procédés peuvent être employés, comme le refroidissement en coffret et le défournement à chaud et trempe directe.

I.3.1.2. Cémentation en milieu liquide

Le milieu liquide est un bain de sels en fusion riche en produits carburants (le cyanure de sodium NaCN par exemple) dans lequel on immerge les pièces. Ce procédé fortement développé jusqu'aux années 70 a beaucoup décliné depuis la dernière décennie.

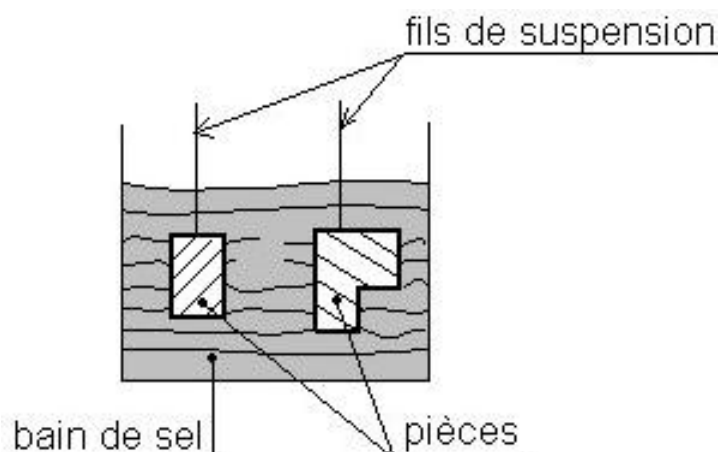
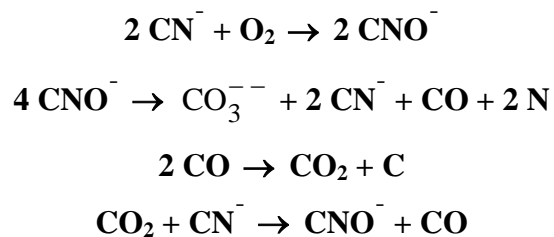


Fig. I.9 : Cémentation en milieu liquide [09]

Les raisons essentielles sont liées à l'environnement et aux conditions de travail et principalement à la nature cyanurée de ces bains. Des formulations sans cyanure ont été développées pour s'affranchir de cet aspect mais l'efficacité relative de ces formules et les contraintes des bains de sels même exempts de cyanures n'ont pas permis de maintenir la place de cette technique par rapport aux procédés gazeux.

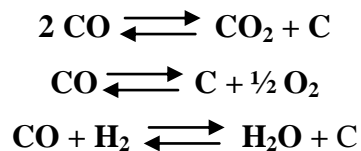
Les réactions principales de cémentation en milieu liquide sont [10] :



I.3.1.3. Cémentation en milieu gazeux

Le traitement est réalisé dans un four étanche dans lequel on maintient une atmosphère contrôlée constituée d'un gaz support auquel on ajoute si nécessaire, pour atteindre le potentiel carbone souhaité, un gaz d'enrichissement en carbone.

Les réactions principales de cémentation sont [11] :



Les proportions de CO et H₂ varient selon le mode d'élaboration de l'atmosphère.

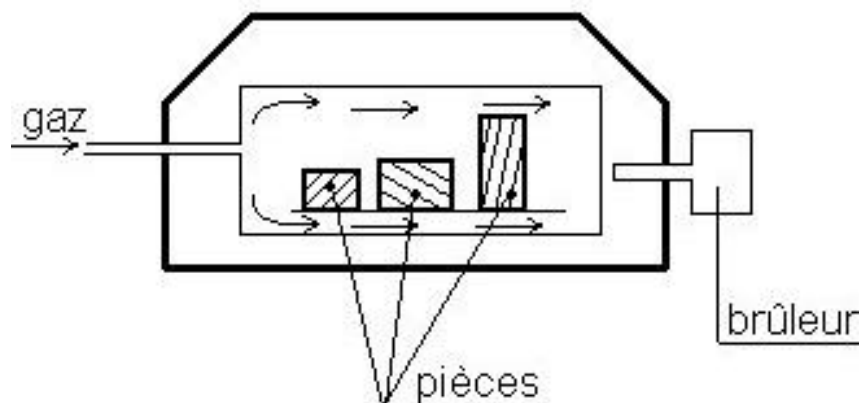


Fig. I.10 : Cémentation en milieu gazeux [09]

I.3.2. Nature des couches cémentées (Aspects métallographiques des couches obtenues) [12]

Le but d'une cémentation suivie d'un durcissement par trempe est d'obtenir en surface une martensite riche en carbone sur un cœur ayant une structure bainitique ou martensitique à bas carbone.

En pratique, un certain nombre d'autres constituants peuvent être présents dans les couches cémentées et durcies par trempe :

- 1) L'austénite résiduelle, constituant de faible dureté (≈ 150 HV), figure I.11.

Les paramètres influant sur l'apparition de l'austénite résiduelle dans un cycle de cémentation et trempe directe figurent : la température d'arrêt de la trempe, la vitesse de refroidissement et les divers facteurs qui peuvent agir sur la composition de l'austénite avant trempe. La nuance d'acier, par l'intermédiaire de ses éléments d'alliage, agit sur la présence d'austénite résiduelle.



Fig. I.11 : Austénite résiduelle dans une couche cémentée et durcie par trempe (Attaque Nital 4%, austénite blanc, martensite chamois, grossissement 280)

- 2) La perlite ou bainite superficielle, dont la présence en surface des couches cémentées trempées est due à un mécanisme appelé oxydation interne, figure I.12.

Ce phénomène est lié à la présence de certains éléments d'alliage : manganèse, silicium, chrome, présents dans l'acier et qui ont tendance à s'oxyder dans les milieux contenant de l'oxygène.



Fig. I.12 : Oxydation interne sur fond de martensite et d'austénite résiduelle
(Attaque Nital 4%, grossissement 280)

3) la cémentite en nodules (figure I.13) ;



Fig. I.13 : Carbures en nodules (blancs) en surface sur fond martensitique
(Attaque Nital 2%, grossissement 280)

4) la cémentite en réseaux (figure I.14).

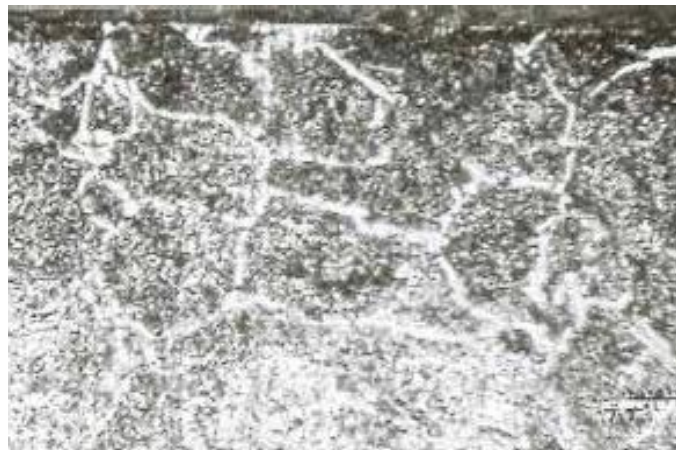


Fig. I.14 : Carbures en réseaux (blancs) aux joints des grains
(Attaque Nital 4%, grossissement 280)

Ces carbures apparaissent dans la couche enrichie en carbone dès que la teneur en cet élément franchit la ligne Acm du diagramme d'équilibre. Les paramètres importants pour

contrôler l'apparition des carbures sont donc : la teneur en carbone introduite lors de la cémentation, la température de maintien avant la trempe et les éléments d'alliage de l'acier qui agissent sur la position de A_{cm} (figure I.15) [13].

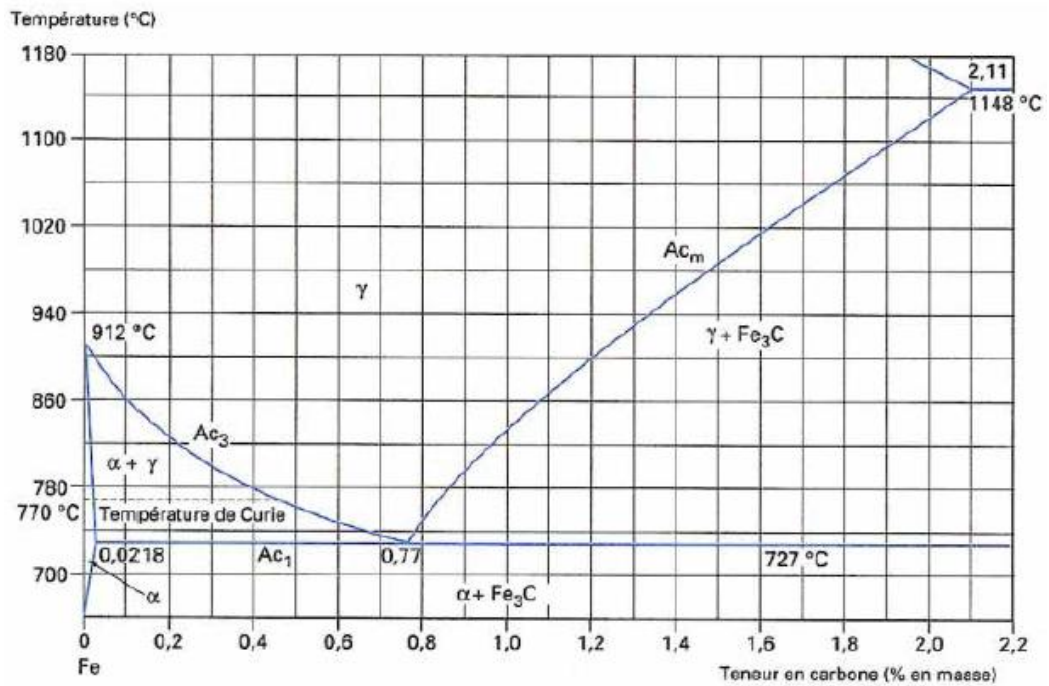


Fig. I.15 : Diagramme d'équilibre fer-carbone

I.3.3. Paramètres influençant la cémentation

I.3.3.1. Influence des éléments d'alliage sur les teneurs superficielles en carbone

La figure I.16 (d'après [14]) montre, pour quelques nuances classiques de cémentation, la relation entre potentiel carbone et teneur en carbone.

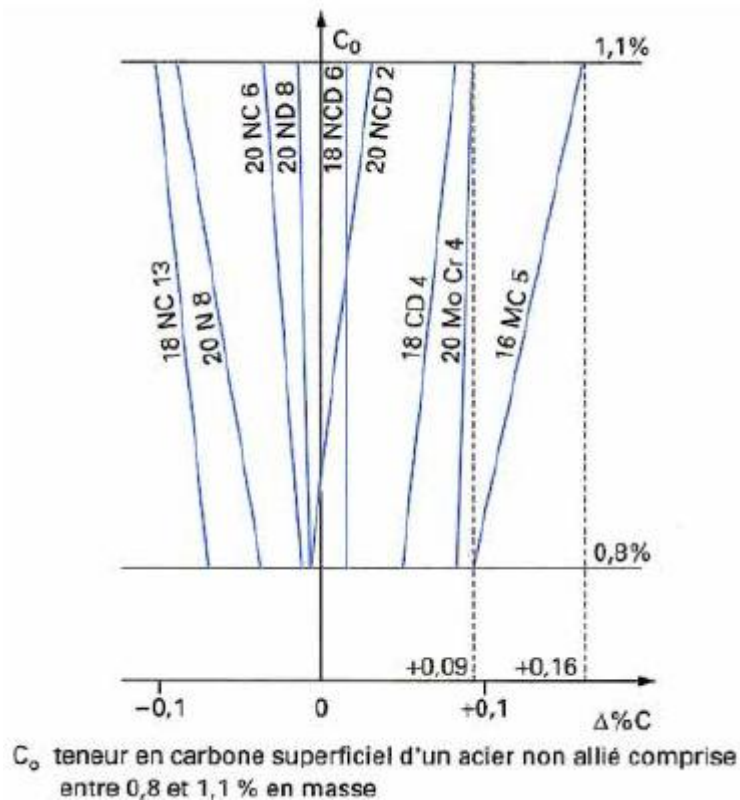
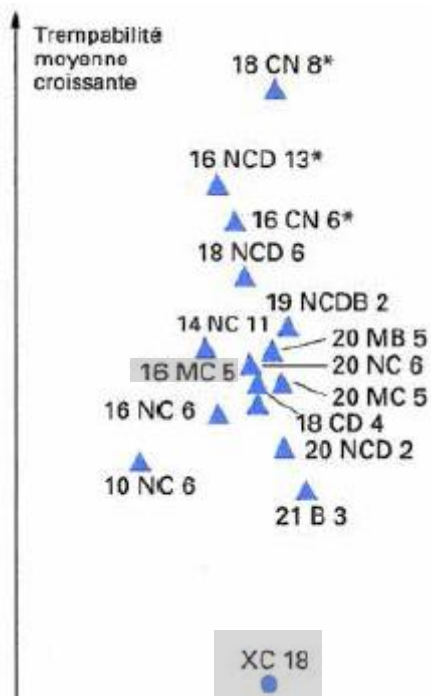


Fig. I.16 : Influence des nuances d'acier sur la teneur en carbone

I.3.3.2. Influence de la composition chimique de l'acier sur la résistance à cœur après cémentation

Les caractéristiques à cœur et en particulier le niveau de résistance et la dureté après traitement de trempe dépendent de la teneur en carbone et de la trempabilité de la nuance. Le choix des caractéristiques à cœur de la pièce est donc le problème classique du choix d'une nuance en fonction des dimensions et de la masse de la pièce.

La figure I.17 donne une première approche de ce choix pour quelques nuances couramment utilisées en pratique [15].



Les nuances encadrées sont celles utilisées pour la réalisation de nos essais.

L'acier 16MC5 représente un niveau de résistance – trempabilité plus élevé que l'acier XC18.

Fig. I.17 : Diagramme niveau de résistance – trempabilité pour quelques nuances de cémentation

I.3.3.3. Influence de la composition chimique de la nuance sur l'épaisseur de traitement

L'épaisseur cémentée est, d'après sa définition normalisée (NF A 04-202), appréciée à l'aide d'une mesure de dureté. La nuance utilisée exerce une influence sur ce paramètre par l'intermédiaire de sa trempabilité. Pour les pièces de petites dimensions, cette influence est faible. Le profil carbone et les conditions de refroidissement sont les éléments prépondérants qui agissent sur l'épaisseur traitée. En revanche, pour de grosses pièces, la prise en compte de ce paramètre prend toute son importance (figure I.18 d'après [16]). Pour choisir un acier en prenant en compte cet effet, plusieurs méthodes ont été proposées. Wyss [16], par exemple, détermine la teneur en carbone nécessaire pour conférer la dureté qui sert de référence pour l'évaluation de l'épaisseur (550 HV1 le plus souvent) à partir de courbes déduites de Grossmann (donc prenant en compte les paramètres de refroidissement : taille de pièce, efficacité du fluide de refroidissement, etc.) et des formules de Just qui permettent une évaluation de la trempabilité à partir de la composition chimique de la nuance ([17]). D'autres auteurs utilisent les courbes Jominy cémentées publiées par [18] ou calculées par la méthode Murry [19]. Tous ces travaux ne prennent pas en compte l'influence de l'azote ; ils s'appliquent donc essentiellement aux pièces cémentées.

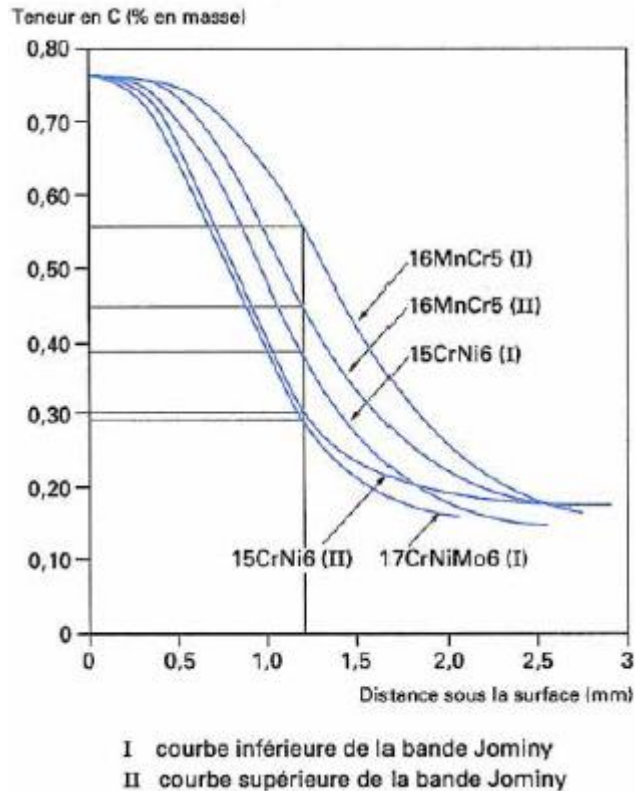


Fig. I.18 : Profils carbone nécessaires pour différents aciers de cémentation pour obtenir une profondeur de cémentation de 1,20 mm (dureté conventionnelle de 52,5 HRC).
Diamètre de la pièce 60 mm et sévérité de trempe H 0,30.

I.3.3.4. Influence de la composition chimique des aciers sur la dureté superficielle des couches cémentées

La dureté des couches cémentées dépend de leur teneur superficielle en carbone, des conditions de refroidissement, des éléments d'alliage de l'acier qui agissent sur la trempabilité de la couche, mais aussi sur la proportion d'austénite résiduelle et d'une façon générale sur la microstructure, et des contraintes résiduelles de la couche.

Afin d'avoir une approche industrielle de cette caractéristique, Moulin et al. [14] ont tracé, pour quelques nuances de cémentation parmi les plus courantes, des courbes Jominy cémentées et, à partir de celles-ci, déterminé des zones d'isodureté qui permettent de définir les teneurs optimales en carbone qui conduisent aux duretés les plus élevées.

Par ailleurs, l'étendue des teneurs en carbone qui donnent les duretés les plus élevées permet une appréciation de la facilité de cémentation de la nuance si l'on considère comme but l'obtention d'une dureté élevée (figure I.19). Sur le principe, on peut cémenter n'importe quelle nuance d'acier destinée au traitement thermique. Actuellement, avec les nouveaux procédés de cémentation, on réalise ces traitements sur des aciers à outils contenant jusqu'à 2 % de carbone avec un certain profit en ce qui concerne la résistance à l'usure. De même, on cimente parfois

des aciers inoxydables martensitiques afin d'obtenir un bon compromis résistance à l'usure
résistance à la corrosion.

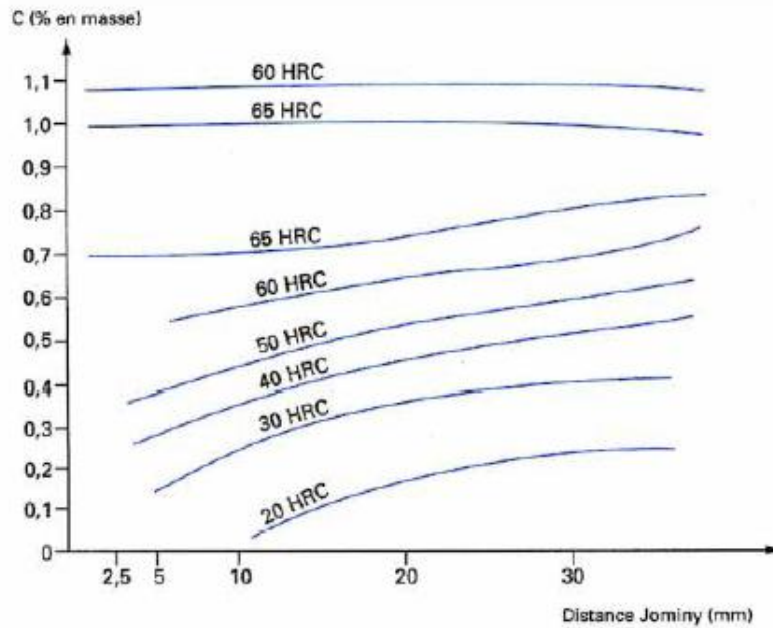


Fig. I.19 : Courbes Jominy d'éprouvettes cémentées et facilité de cémentation (courbes d'isodureté d'un acier du type 20 NiMo8, trempe à 925 °C) [20]

Le tableau suivant donne les teneurs optimales en carbone qui conduisent aux duretés les plus élevées, comme celles de la figure I.19 et qui concerne l'acier 20 NiMo8, trempé à 925 °C.

Acier	Teneur superficielle en C %
16 MC 5	0,7 - 0,9
20 NCD 2	0,7 - 1
16 NCD 6	0,6 - 0,9
18 NC 13	0,6 - 0,85
12 NC 16	0,6 - 0,7
20 ND 8	0,7 - 1
20 NCD 8	0,7 - 0,9
18 CD 4	0,7 - 0,9
20 Mo Cr 4	0,6 - 0,85

Tab. I.2 : Carburation optimale déterminée d'après les courbes d'isoduretés d'éprouvettes Jominy cémentées [20].

D'autres facteurs, tels la vitesse de refroidissement entre la température de cémentation et la température de trempé, les temps de maintien, etc., peuvent également avoir une influence sur la présence de carbures.

I.3.4. Aciers de cémentation

Le tableau I.3 présente les différentes classes d'aciers utilisées en cémentation et carbonituration en indiquant, pour chacune d'elles, les teneurs obtenues avec un potentiel carbone de 0,8 %, ainsi que la sensibilité à l'oxydation interne.

Les aciers utilisés pour la réalisation de nos essais, représentent un pourcentage de 0,8 de carbone superficiel pour le XC18 et 0,89 % pour le 16MC5. Ce dernier est très sensible à l'oxydation interne que le XC18 qui est peu sensible.

Nuances	C superficiel (% en masse) pour un potentiel carbone de 0,8 % (1)	Sensibilité à l'oxydation interne (2)
XC 10	0,80	+
XC 12	0,80	+
XC 18	0,80	+
16 MC 5	0,89	+++
20 MC 5	0,89	+++
18 CD 4	0,89	++
10 NC 6	0,85	++
16 NC 6	0,85	++
20 NC 6	0,85	++
14 NC 11	0,78	+
20 NCD 2	0,83	++
18 NCD 6	0,85	+
21 B 3	-	+
20 MB 5	-	+
19 NCDB 2	-	+

(1) Valeurs calculées à partir des compositions moyennes données par la norme NF A 35-551 et d'après F. Neuman et B. Person (Hart. Tech. Mitt. 23, 1968, Heft 4).

(2) Notation : + peu sensible ; ++ sensible ; +++ très sensible
 Potentiel carbone : teneur en carbone à la surface d'un échantillon de fer pur en équilibre avec le milieu de cémentation dans les conditions retenues.

Tab. I.3 : Principales nuances pouvant être cémentées ou carbonitrurées [13]

I.3.5. Propriétés des pièces cémentées

La cémentation permet de conférer aux pièces de très hautes caractéristiques de résistance à la fatigue, à l'usure et, d'une façon générale, de bonnes propriétés d'ensemble par rapport aux autres traitements à la disposition du mécanicien (figure I.20) [21].

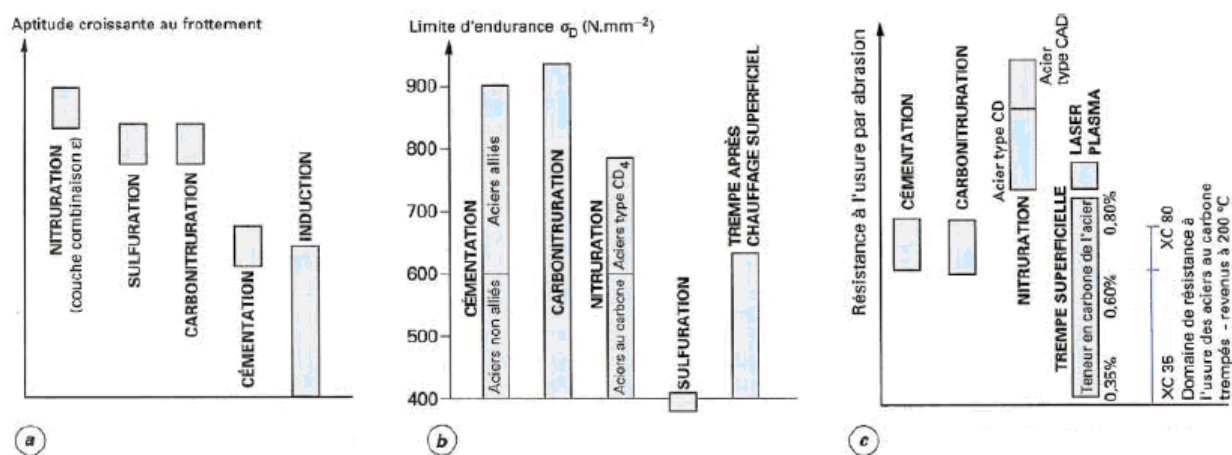


Fig. I.20 : Comparaison de quelques propriétés d'emploi des principaux traitements superficiels
a) Propriétés de frottement, b) Niveaux de limite d'endurance, c) Résistance à l'usure par abrasion

I.3.6. Les accidents de cémentation [22]

Un traitement de cémentation peut causer les accidents suivants :

- **Dureté superficielle inégale** - Plage douce après trempe

La dureté superficielle inégale est causée par : une carburation insuffisante, des pièces oxydées, des zones ségréguées sulfureuses, des pièces malpropres, une température irrégulière et insuffisante en certains endroits et des parties de pièces refroidies trop lentement.

- **Dureté régulière mais insuffisante après trempe**

Les causes probables sont : durée de l'opération trop courte ou température insuffisante, atmosphère incorrecte, régénération ou chauffage avant trempe effectué dans un four décarburant ou oxydant, température avant trempe insuffisante, vitesse de refroidissement trop faible.

- **Ecaillage, Tapures, Criques**

Ces anomalies sont constatés dans le cas d'une cémentation très prononcée et souvent trop rapide générant de la cémentite libre, son point de transformation étant différent de celui de la perlite.

- **Fragilité du cœur**

La fragilité du cœur est causée par la régénération incomplète par suite d'une température trop faible ou d'un temps de traitement insuffisant.

- **Déformations**

Les déformations sont dues aux pièces mal soutenues dans le four, ou à une mauvaise présentation dans le bain de trempe ou à une absence de préchauffage.

I.4. Chromage

Le chromage 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 [23].

Chromage décoratif : Le dépôt de chrome est effectué, par électrolyse, sous faible épaisseur (généralement de 0,2-0,3 mm), pour recouvrir des pièces métalliques généralement revêtues au préalable d'une couche de nickel (ou éventuellement de couches de cuivre et de nickel). La résistance au ternissement de ce métal, associée à sa dureté, font que cette couche permet de donner un aspect brillant qui peut être entretenu pendant de longues années.

Chromage dur : le dépôt de Cr 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. Utilisé pour de nombreuses pièces mécaniques en automobile (vilebrequins, chemises de cylindres...), aéronautique (pièces de réacteurs...), machines-outils (arbres de transmission...), outils (instruments de mesure...), moules pour plastiques...[24].

Le chromage dur résiste à tous les agents chimiques courants, même à haute température, sauf l'acide chlorhydrique. On peut l'utiliser jusqu'à 800°C dans l'air. Son pouvoir de protection contre la corrosion est considérablement amélioré par une sous couche de nickel. La dureté est très élevée, de 1000 à 1100 vickers. Par rapport à des pièces en acier non traité, dans le cas d'usure abrasive, la durée de vie moyenne des pièces est multipliée par 5 à 10. Le coefficient de frottement chrome/acier est diminué de moitié par rapport au coefficient acier/acier [25].

I.4.1. Paramètres technologiques du chromage

I.4.1.1. Composition chimique de électrolyte

Par électrolyse, vers 50-60°C, la pièce à revêtir étant placée à la cathode. L'anode est en alliage de **Pb** (7 % de **Sb**) et la densité de courant de 40 à 50 A/dm².

Composition du bain : CrO₃ : 250 g/l, H₂SO₄ : 2,5 g/l,

vitesse de dépôt : environ 40 µm/h. [24].

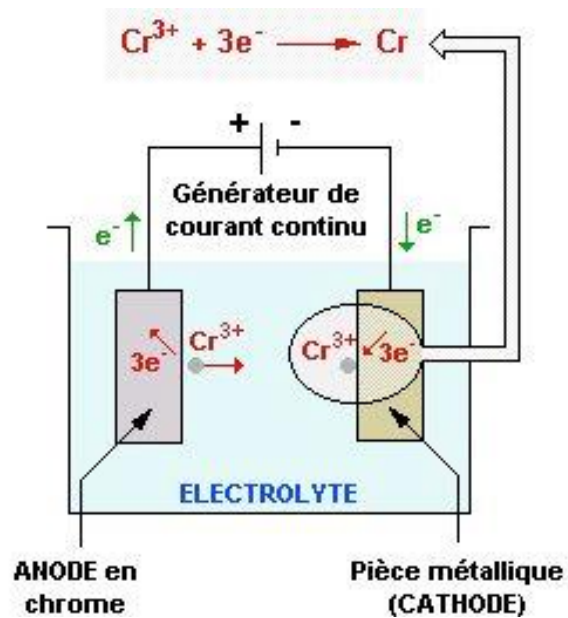


Fig. I.21 : Le chromage d'une pièce en acier [26]

I.4.2. Prétraitements du chromage

La mise en oeuvre de ce procédé se déroule en plusieurs étapes :

I.4.2.1. Préparation de la surface de l'acier

Deux opérations parfaitement définies sont nécessaires pour éliminer la calamine, les couches d'oxydes, les particules métalliques, les produits de polissage, les huiles, les graisses et permettre la réaction entre le chrome liquide et l'acier.

- Le dégraissage des échantillons à revêtir est réalisé à l' aide d' une solution alcaline pendant quelques secondes,
- Le décapage est réalisé pendant 10 - 15 minutes dans une solution d' acide sulfurique à une concentration de 30 % à des températures de 60-70° C et une densité de courant de 5 à 10 A/dm² [27].

I.4.2.2. Immersion de l'acier dans le bain de chrome

Les pièces sont ensuite immergées dans le bain de chrome fondu à une température comprise entre 40 à 44 ° C. Les temps d'immersion varient suivant l'importance des charges, des dimensions et de l'épaisseur des pièces.

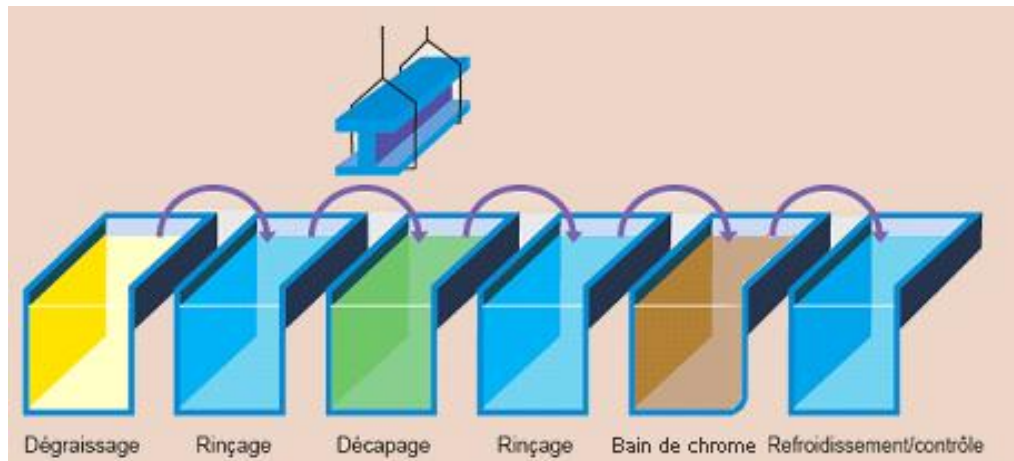


Fig. I.22 : Procédé de chromage d'un produit fini [28]

I.4.3. Traitements après chromage

Les traitements réalisés après le processus de chromage sont des traitements thermiques, destinés à atténuer les tensions et à éliminer les fendillements invisibles à l'œil nu créés lors de la rectification du chrome dur et qui risquent de provoquer par la suite un éclatement du chrome et, selon l'importance fonctionnelle de la pièce, avoir des conséquences graves. C'est pourquoi, par exemple, les vilebrequins rectifiés après chromage (couche de 0.1 mm), destinés à des moteurs d'avions, sont encore soumis à un traitement thermique qui élimine tout risque de défautuosité [29].

I.4.4. Propriétés des dépôts de chrome

Le dépôt de chrome résiste à un grand nombre d'agents chimiques et aux hautes températures.

Cette résistance résulte tout d'abord des propriétés chimiques du métal déposé qui offre peu d'affinités pour les oxydants et les réducteurs. Quant à l'oxydation, elle ne se produit que vers 800°C sous la pression atmosphériques, tandis que la fusion ne se produit que vers 1800°C.

Les qualités physiques et mécaniques du dépôt concourent aussi à sa résistance : l'influence de l'épaisseur et de l'homogénéité sur la porosité du dépôt permet de limiter l'attaque possible du métal de base par son action galvanique. En effet, le chrome se comporte comme une cathode vis-à-vis du métal de base. Il est donc indispensable que le dépôt présente non seulement cette absence de porosité mais également une bonne adhérence.

Le dépôt de chrome n'a aucune propriété obturatrice, la surface de base conserve son caractère de finesse ou de rugosité.

Le chrome résiste aux différents agents chimiques de manière suivante :

➤ **Il est violemment attaqué par:** l'acide chlorhydrique.

- **Il est modérément attaqué par** : l'acide sulfurique à chaud l'acide azotique.
- **Il n'est pas attaqué par** : l'air atmosphérique, les diverses atmosphères chaudes, oxydantes ou corrosives rencontrées couramment, la vapeur surchauffée, la plupart des composés chimiques bases ou sels, le pétrole et ses dérivés, les huiles diverses, le phénol et ses dérivés, les poudres de moulage des résines synthétiques, les gaz résultant des combustions des divers carburants (hydrocarbures tels le pétrole et l'essence), les métaux fondus comme le plomb [30].

I.4.5. D'autres propriétés

I.4.5.1. Dureté

La propriété fondamentale du chrome déposé par électrolyse est sa grande dureté, de l'ordre de 900 à 1000 Vickers, ce qui équivaut à environ 70 Rockwell C ou 800 Brinell.

C'est cette grande dureté qui a conduit divers pays à adopter dans le langage courant la dénomination générale de "chrome dur" pour tous les dépôts électrolytiques de chrome suffisamment épais pour qu'on puisse profiter de cette grande dureté superficielle.

Par ailleurs, la coutume s'est instaurée d'ajouter au chiffre de dureté les qualités remarquables de résistance à l'usure, et notamment de résistance à l'abrasion, quoique scientifiquement cette correspondance ne puisse être rigoureusement établie.

En effet, dans les différents phénomènes d'usure interviennent la ductilité et la ténacité du métal qui sont étrangères aux diverses mesures de dureté. Toutefois, les expériences montrent que lorsque la dureté augmente, l'usure diminue. Aussi recherche-t-on dans les applications industrielles à réaliser des dépôts ayant une dureté élevée [30].

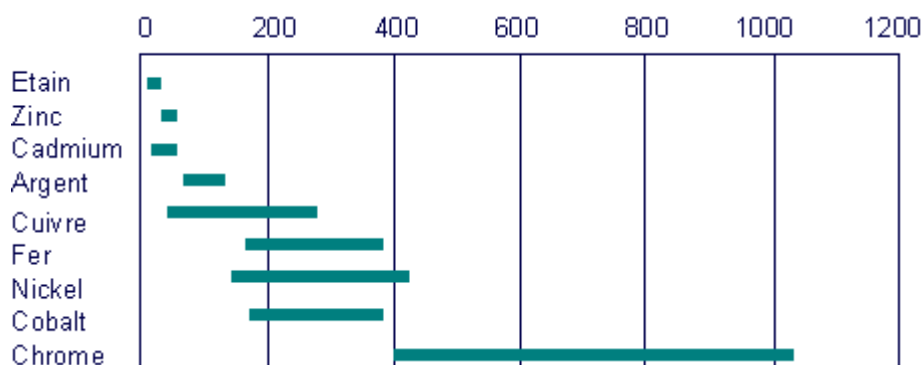


Fig. I.23 : Dureté des dépôts électrolytiques (correspondance échelle BRINELL)

I.4.5.2. Résistance au frottement

Le chrome possède un très faible coefficient de frottement, ce qui en fait un excellent métal pour les usages industriels, notamment dans les frottements à sec [30].

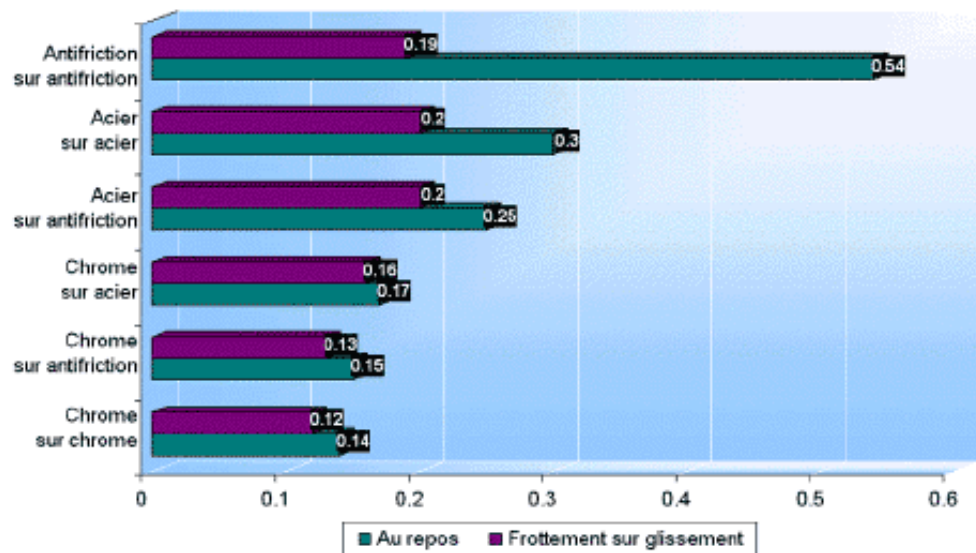


Fig. I.24 : Coefficients de frottement de matériaux couramment utilisés

I.4.5.3. Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion du dépôt électrolytique du chrome dépend d'une part de la résistance à la corrosion du chrome-métal et, d'autre part, des caractéristiques du même dépôt : épaisseur, structure, etc.

Le chrome dur, permet d'isoler complètement le métal de base des milieux corrosifs avoisinants. Par contre le chrome décoratif, qui est d'une épaisseur trop faible, il permet de profiter de l'excellente résistance du chrome-métal aux agents corrosifs [30].

I.4.6. Applications du chromage

Grâce aux degrés de finition obtenus, les revêtements présentent d'excellentes propriétés d'anti-adhérence. En outre, le chromage dur offre une bonne résistance à l'usure abrasive.

Les revêtements de chrome dur trouvent des applications tant au niveau des pièces devant résister à la corrosion et à l'usure pour les outillages de contrôle (jauges, calibres cylindriques, cales), les outillages de mesure (micromètres, verniers), les industries alimentaires (éléments de pompes), les industries textiles (cylindres d'impression), les industries nucléaires, les industries aéronautiques (pièces de réacteurs, pièces de trains d'atterrissage) et les industries chimiques, que pour les composants d'ensembles mécaniques divers tels que : tiges de vérin, glissières, matrices, mandrins, ...etc. [30].

Les matières premières utilisées pour le montage des bains de chrome sont différentes. 60% des bains à base de chrome Hexavalent sont réalisés à partir de trioxyde de chrome, comme le montre le graphique présenté ci-dessous. ...[03]

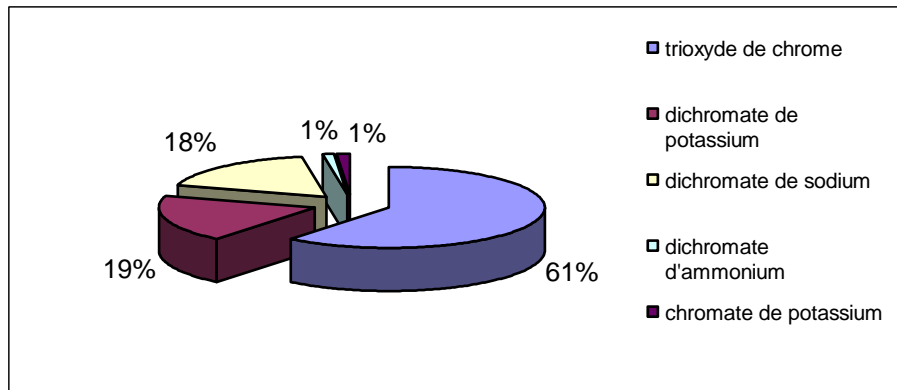


Fig. I.25 : Produits de montage des bains de chrome Hexavalent

D'après le graphique de la figure I.26, le chromage électrolytique (qu'il soit dur ou décoratif) représente 40% des procédés utilisant du chrome Hexavalent. Viennent ensuite les différents traitements de passivation sur zinc ou aluminium ainsi que la conversion chimique. Les ateliers réalisant de l'oxydation anodique chromique (OAC) sont assez peu nombreux (6% des sous-traitants); la raison essentielle est que ce type de traitement demande une assez haute qualification. Cependant, leur utilisation est nécessaire dans de nombreux secteurs comme l'aéronautique [03].

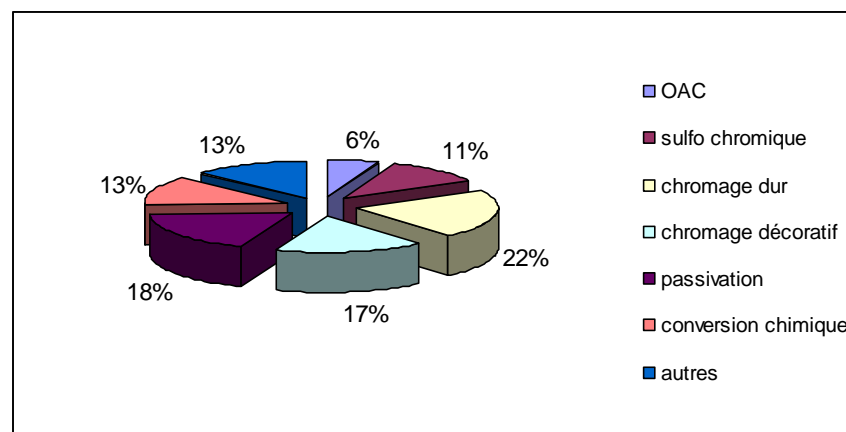


Fig. I.26 : Nature des bains utilisant du chrome Hexavalent

I.5. Recuit [09]

Il a pour but de faire disparaître les états hors équilibre provenant des traitements antérieurs, thermiques ou mécaniques (tensions internes, écrouissages).

I.5.1. Principe

Il consiste à un chauffage de l'acier en général au dessus de la température d'austénitisation, selon le pourcentage de carbone et des éléments d'addition ;

Un maintien isotherme ;

Un refroidissement lent très inférieur à la vitesse critique de trempe.

I.5.2. Principaux types de recuit

I.5.2.1. Recuit complet

Couramment appelé recuit. Il est effectué sur des pièces ayant subi des traitements thermiques ou mécaniques dont on désire supprimer les effets (constituants durs) pour en faciliter l'usinage. La pièce est portée à $AC3 + 50^{\circ}C$ (figure I.27) environ 30mn puis refroidie lentement à l'air ou au four.

I.5.2.2. Recuit d'adoucissement

Il est effectué sur des aciers auto-trempants. La pièce est chauffée à une température inférieure à $AC1$ (figure I.27) pendant 6 à 8 heures puis refroidie à l'air libre. Cette basse température évite la réalisation d'une trempe.

I.5.2.3. Recuit de coalescence

Il est effectué sur des pièces à fort pourcentage de carbone (exemple : Z200C13, 100C6), dans le but d'obtenir l'adoucissement maximal. La pièce est chauffée en dessous de $AC1$ (figure I.27) pendant 30mn puis refroidie à l'air libre.

I.5.2.4. Recuit d'homogénéisation

Aussi appelé recuit de diffusion il est surtout effectué sur des aciers bruts de coulée ou sur des aciers moulés aux dimensions importantes pour supprimer l'hétérogénéité chimique (hétérogénéité de composition chimique ou ségrégation) de l'austénite. La pièce est portée à une température aussi élevée que possible sans atteindre le solidus réel, afin d'accélérer la diffusion du carbone et celle des autres éléments d'alliage. Pratiquement, la température est de l'ordre de $AC3 + 200^{\circ}C$ (figure I.27).

I.5.2.5. Recuit de régénération

Le recuit de régénération sert à affiner le grain (le rendre plus petit) pour les pièces qui ont subi un grossissement de grain parce qu'ils étaient exposés à une température élevée lors d'une opération de forgeage, moulage ou soudage. Le traitement s'effectue, pour une durée de quelques minutes, entre 50 à 100°C au-dessus de la ligne AC3 (figure I.27). Le refroidissement (normalement à l'air) ne doit pas être trop lent pour éviter un grossissement de grain de la ferrite.

I.5.2.6. Recuit de normalisation

C'est une variante du recuit de régénération qui s'applique aux pièces brutes de forgeage ou de laminage. Il s'effectue dans les mêmes conditions de chauffe ; la pièce est ensuite refroidie à l'air calme.

I.5.2.7. Recuit de détente ou de stabilisation

Il est effectué sur des pièces après moulage ou soudage pour éliminer les tensions internes avant l'usinage. La pièce est chauffée vers 600°C (figure I.27) pendant environ une heure puis refroidie à l'air libre.

I.5.2.8. Recuit de recristallisation ou de restauration

Il est effectué sur des pièces écrouies à une température de l'ordre de 600°C (figure I.27). L'écrouissage provoque une grande augmentation de la fragilité et dans certains cas, il est impossible de continuer le travail de l'acier (tréfilage par exemple).

I.5.3. Cycles thermiques des différents recuits

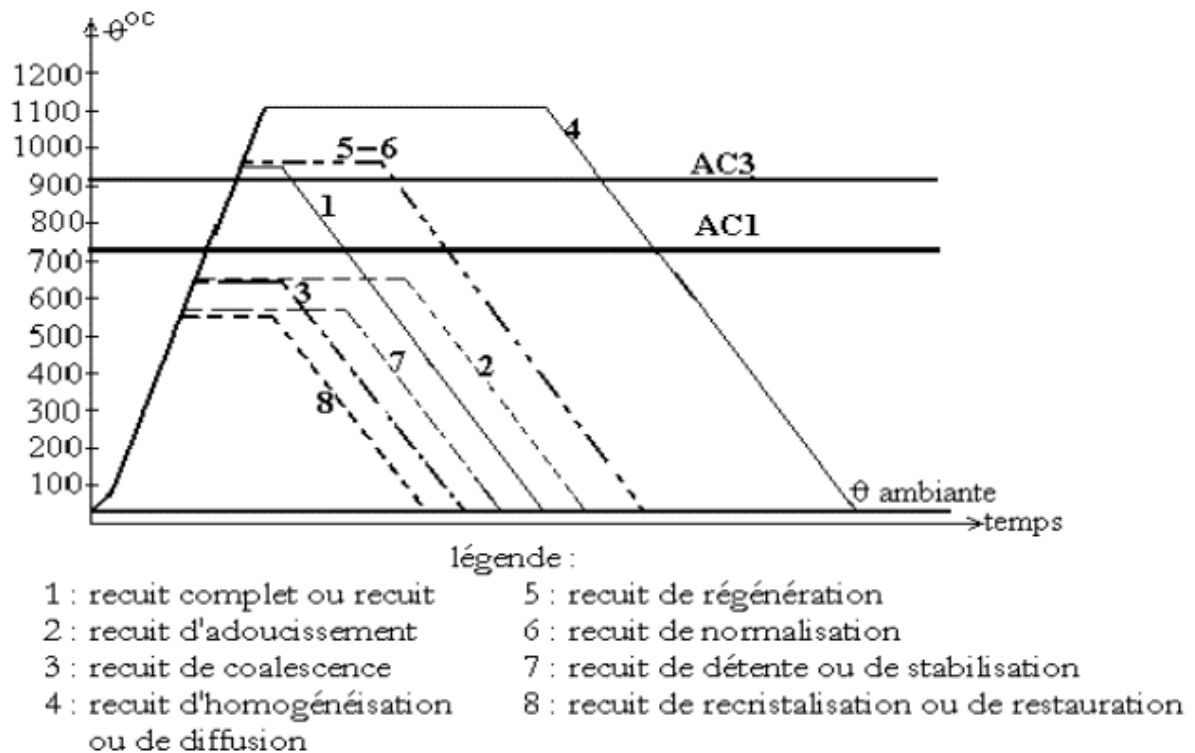


Fig. I.27 : Cycles thermiques des différents recuits [09]

I.6. Adhérence et adhésion

L'adhérence caractérise la résistance à la séparation de deux corps et se mesure également par des essais mécaniques. Elle découle des forces d'interactions à l'interface des deux matériaux, regroupées sous le terme d'adhésion. Si cette propriété est, bien sûr, l'une des principales préoccupations des fabricants d'adhésifs ou de colles, on comprendra qu'elle est également particulièrement importante dans le domaine des traitements superficiels.

Ce que l'on appelle en français « adhérence » ou en anglais « mechanical adhesion » est une grandeur qui se mesure par des essais mécaniques appelés essais d'adhérence, visant à évaluer la difficulté à séparer deux corps (figure I.28). L'adhésion, ou « adhesion » pour les anglo-saxons, désigne l'ensemble des interactions présentes à l'interface (l'ancrage mécanique, l'interdiffusion, les liaisons interatomiques ou intermoléculaires « electron as glue ») qui créent l'adhérence mais n'expliquent pas à elles seules l'énergie de rupture d'un assemblage [31].

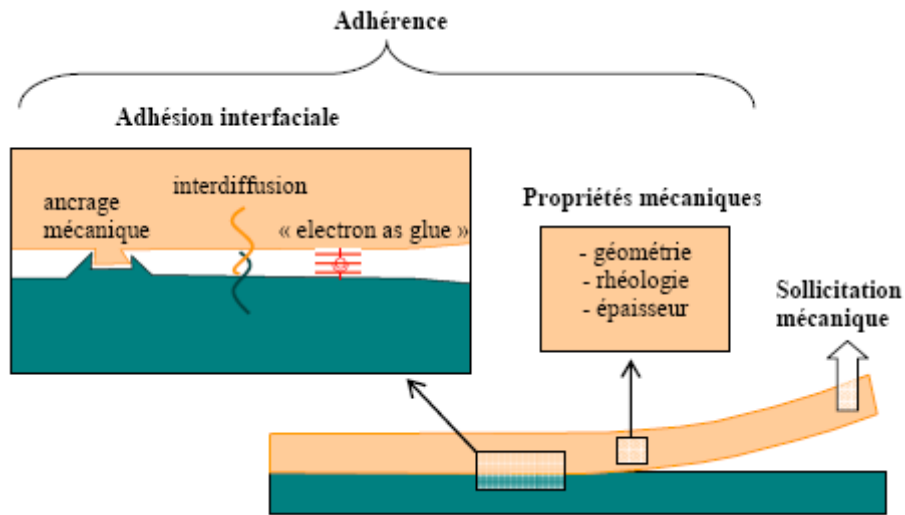


Fig. I.28 : Schéma des concepts d'adhésion et d'adhérence

L'adhésion est la caractéristique essentielle du système constitué de la couche superficielle et du substrat. En effet, une couche peut disposer des meilleures propriétés, si elle n'adhère pas au substrat elle est sans valeur.

En CVD, cela se produit grâce à la diffusion des atomes de la couche superficielle dans le substrat ; diffusion activée thermiquement. En PVD, c'est plutôt une couche de pseudo-diffusion qui se forme grâce aux particules énergétiques accélérées qui pulvérisent aussi les atomes du substrat. Ceux-ci, suite aux collisions avec d'autres particules accélérées, sont déposés à nouveau partiellement. C'est ce phénomène qui explique la formation d'une zone mixte d'atomes de substrat et de la couche superficielle.

L'adhésion de la couche superficielle dépend généralement de la compatibilité entre le substrat et la couche, de la dureté du substrat et des contraintes résiduelles existant dans la couche [32].

Dans notre cas on assiste dans un premier temps à la diffusion des atomes de carbone de la couche cémentée dans le substrat ; diffusion activée thermiquement. Le traitement de recuit réalisé après déposition de la couche de chrome va permettre la conversion de cette couche en carbure de chrome par diffusion du carbone de la zone cémentée et du substrat vers la surface et précipitation du carbure de chrome.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le principe des différents traitements de surface et décrit brièvement les procédés de cémentation, de chromage, ainsi que le traitement de recuit.

Nous avons pu constater que la préférence pour des traitements thermiques superficiels au lieu de traitements dans la masse est souvent justifiée par des raisons d'économie mais aussi par des meilleures propriétés obtenues pour les pièces traitées superficiellement ; ce choix guide nécessairement vers des nuances particulières d'alliages.

L'étude bibliographique réalisée dans ce chapitre nous a guidé dans le choix des procédés adéquats et surtout disponibles au niveau des entreprises Algériennes pour effectuer nos essais. Ces procédés doivent être faciles à mettre en œuvre et de faibles coûts.

Ainsi, et dont le but d'obtenir en surface des carbures de chrome connus par leurs propriétés intéressantes (dureté, résistant à l'usure, à la corrosion et résistance à l'oxydation à haute température,...), nous avons opté pour la combinaison d'un traitement de diffusion de métalloïdes en milieu solide (cémentation en caisse) et d'un revêtement électrolytique (chromage) des substrats en acier à faible teneur en carbone (XC18 et 16MC5). Les échantillons obtenus par ces deux procédés ont été exposés à des recuits isothermes dans l'intervalle de température 400-1150°C.

CHAPITRE II

SUBSTRATS ET INTERFACE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les propriétés des substrats utilisés pour les réalisations expérimentales (§ II.1, § II.2). Les sous chapitres § II.4 et § II.5 sont consacrés à l'étude des constituants utilisés pour la réalisation du traitement de diffusion et du revêtement électrolytique. Les différents types de carbures de chrome et leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques sont mises en revue.

L'étude réalisée a porté sur deux types d'acier à bas carbone, le XC 18 et le 16 MC 5, considérés comme des aciers de cémentation et connus par leur bonne aptitude au polissage, leur usinabilité excellente, leur grande résistance à l'usure dans la zone cémentée et leur ténacité à cœur.

II.1. Première nuance : XC18

II.1.1. Norme

Les appellations équivalentes de l'acier XC18 suivant les différentes normes internationales sont résumées dans le tableau II.1.

EUROPE	FRANCE	GERMANY	USA
EN 10083-1	NF A 35-551	DIN 17200	AISI
C22 E	XC18	Ck 22	1020

Tab. II.1 : Correspondance des normes de l'acier XC18 [33-36]

II.1.2. Composition chimique (% en masse)

Comme l'indique la désignation AFNOR NF A 35-551 et selon la norme américaine AISI, l'acier au carbone de type 1020 est un acier non allié. Sa composition chimique et sa dureté $Hv_{30\text{ kg}}$ sont données dans le Tableau II.2.

Nuance AFNOR		C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	$Hv_{30\text{ kg}}$
XC 18	Mini	0.16	0	0.40	0	0	0.20	140
	Maxi	0.22	0.25	0.65	0.035	0.035	0.40	

Tab. II.2 : Composition chimique du XC18 [34-35-37]

II.1.3. Structure

Cet acier hypoeutectoïde possède une structure ferritoperlitique (fig. II.1), qui lui confère une dureté bien inférieure à celle des aciers fortement alliés par exemple.

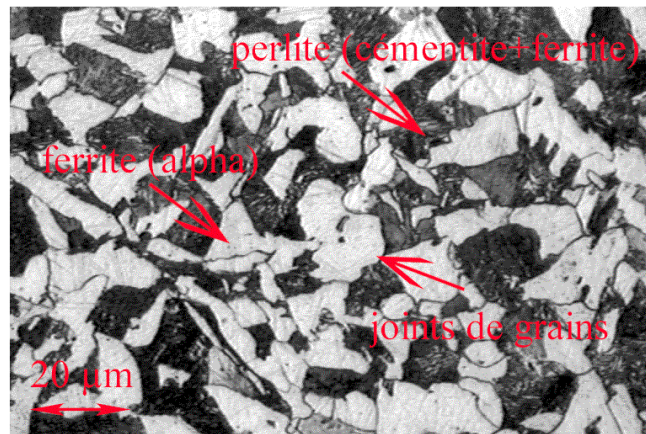


Fig. II.1 : Microstructure ferritoperlitique du XC18 [38]

II.1.4. Propriétés mécaniques et physico-chimiques

Les différentes propriétés mécaniques et physiques de l'acier XC18 sont données dans le Tableau II.3.

Résistance à la traction R_m	410 - 490 N/mm ²
Limite d'élasticité $R_{p0,2}$	200 - 260 N/mm ²
Allongement ($L_0=5d_0$)	A5% 24 - 28
Striction	Z% 50
Résilience (Kcu)	40 - 45 J/cm ²
Dureté Brinell HB	Recuit : 108 - 150
Densité	7,85 kg/dm ³
Module E	210 kN/mm ²
Conductibilité thermique (W/mk)	58
Dilatation thermique ($10^{-6}/K$)	11 - 14

Tab. II.3 : Caractéristiques mécaniques et physiques de l'acier XC18 [35-39-40]

L'acier XC18 est très faiblement allié. Il est assujéti à la formation d'oxydes à sa surface. Ces oxydes sont essentiellement des oxydes de fer comme le FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ [41].

II.1.5. Utilisations

Les applications des aciers au carbone XC et en particulier le XC18 sont très nombreuses. Sa bonne usinabilité permet une utilisation dans la production de plusieurs composants mécaniques. Son excellente soudabilité permet de le souder sans préchauffage. Son aptitude à la trempe est extrêmement faible; il est utilisé surtout pour des pièces de petites sections et quand on peut tolérer les déformations dues à la trempe en eau.

Il est utilisé dans les pièces cémentées travaillant sans choc telles que : les axes de pistons, arbres de pompes, pieds de bielles, arbres à cames...[34-42].

II.2. Deuxième nuance : Acier 16MC5

II.2.1. Norme

Les appellations équivalentes de l'acier 16MC5 selon les différentes normes internationales sont résumées dans le tableau II.4.

EUROPE	FRANCE	GERMANY	USA
EN 10084	NF A 35-551	DIN 17210	AISI
16MnCr5	16MC5	16MnCr5	5115

Tab. II.4 : Équivalence du 16MC5 en fonction des normes et des pays [33-36-43]

II.2.2. Composition chimique (% en masse)

Les revêtements réalisés dans ce travail sont aussi déposés sur l'acier 16MC5, couramment utilisé pour de nombreuses applications mécaniques et dont la composition chimique (% massique) et la dureté $Hv_{30\text{ kg}}$ sont mentionnées au tableau II.5.

Nuance AFNOR		C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	$Hv_{30\text{ kg}}$
16MC5	Mini	0.14	0	1.00	0	0	0.80	190
	Maxi	0.19	0.40	1.30	0.035	0.035	1.10	

Tab. II.5 : Composition chimique du 16MC5 [35-43-44-45]

II.2.3. Structure

La microstructure à l'état de livraison standard est le plus souvent de type ferrito-perlitique (figure II.2).

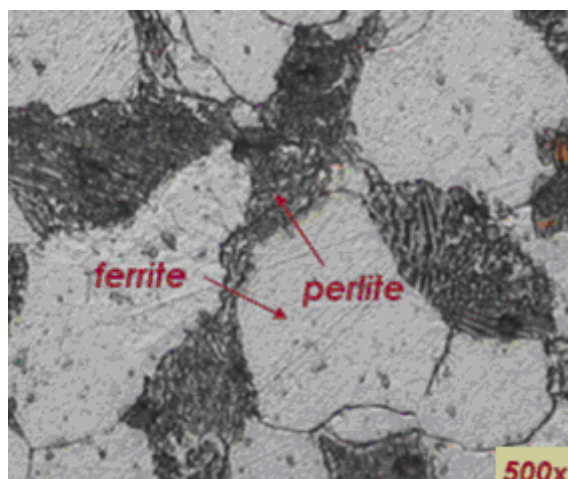


Fig. II.2 : Structure ferrito-perlitique de l'acier 16MC5
Zones sombres : perlite (lamellaire ou fine). Zones blanches : ferrite [46]

Le manganèse (élément gammagène) présent dans la composition chimique de l'acier 16MC5 participe à la désoxydation, il fixe le soufre sous forme de sulfures (MnS), ce qui permet le forgeage et le laminage du métal à chaud. Il provoque le durcissement de la ferrite, la diminution de la teneur en carbone de la perlite et l'augmentation de la proportion de perlite tout en affinant cette structure lors du durcissement [47].

L'addition du manganèse en toute petite quantité, donne à la perlite un aspect de très petites lamelles (aspect sorbitique), notamment après normalisation. La teneur en carbone eutectoïde est réduite. Cet élément a peu d'effet sur le grossissement du grain de l'acier. Les aciers au manganèse demandent souvent un traitement dans la poche de coulée. Des additions de manganèse améliorent la fluidité, mais augmentent le retrait. La conductibilité électrique est réduite.

Une teneur en manganèse de 1% augmente la résistance d'un acier à 0.10% de carbone d'environ de 25%, alors que, dans le cas d'un acier à 0.50% de carbone, l'augmentation de résistance est d'environ 50%. L'effet du carbone sur les aciers à haute teneur en manganèse est également plus grand. Une partie de l'augmentation de la résistance et de la dureté provient du manganèse qui se trouve en solution solide avec la ferrite, mais une partie plus importante encore provient du carbure de manganèse, lequel intervient pour beaucoup dans la diminution de la ductilité [48].

Le chrome favorise la structure ferritique et élève la température d'apparition de la perlite (élément alphagène) [49].

II.2.4. Propriétés mécaniques et physico-chimiques

Les différentes propriétés mécaniques et physiques de l'acier 16MC5 sont données dans le Tableau II.6.

Résistance à la traction R_m	640 - 1370 N/mm ²
Limite d'élasticité $R_{p0,2}$	440 - 635 N/mm ²
Allongement ($L_0=5d_0$)	A5% 9 - 11
Striction	Z% 35 - 40
Résilience (Kcu)	> 34 J/cm ²
Dureté Brinell (HB30)	140 - 187
Densité	7,85 kg/dm ³
Module E	210 kN/mm ²

Conductivité thermique (W/mk)	35 - 45
Dilatation thermique ($10^{-6}/K$)	11 - 14

Tab. II.6 : Propriétés mécaniques et physiques de l'acier 16MC5 [50-51]

Le 16MC5 possède une mauvaise résistance à la corrosion et il est attaqué par l'ensemble des acides.

Les caractéristiques mécaniques de l'acier 16MC5 sont influencées par la température de revenu. Cette variation est illustrée par la figure ci-dessous.

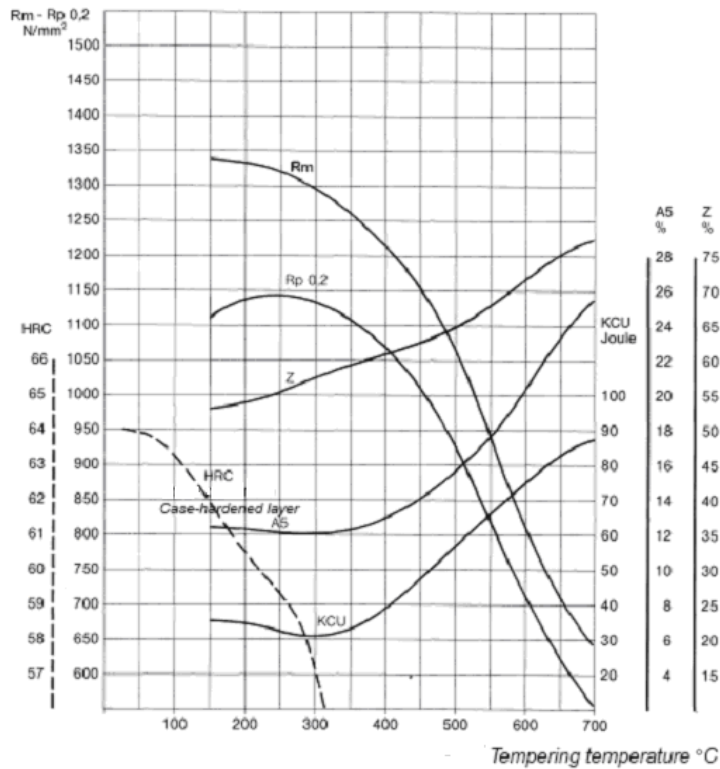


Fig. II.3 : Variation des caractéristiques mécaniques de l'acier 16MC5 en fonction de la température de revenu [52]

II.2.5. Utilisations

Il s'agit d'un acier allié au manganèse et au chrome, il est facilement usinable et soudable. Son aptitude à la trempe est faible, donc il peut présenter de bonnes caractéristiques à coeur jusqu'aux épaisseurs d'environ 20 mm [45].

Il est utilisé dans les pièces sollicitées en fatigue et devant résister à l'usure telles que : pignons pour boîtes de vitesses, engrenages pour différentiels, crémaillères, arbres, leviers, cames, pièces de guidage, douilles, bielles, ...[53-54].

II.3. Interface revêtement substrat

L'objectif d'un revêtement ou d'une façon plus générale d'un traitement de surface est de conférer à cette dernière des propriétés fonctionnelles données. L'interface entre le revêtement et

le substrat détermine l'adhérence du dépôt. Il existe quatre familles d'interface, définies comme suit :

II.3.1. l'interface abrupte : elle correspond à un changement brutal de composition chimique entre le dépôt et le substrat sur une distance de 0.2-0.5 nm. Ce type d'interface présente une très faible adhérence car elle est due uniquement aux forces de Van DerWalls.

II.3.2. l'interface diffusion : elle est caractérisée par changement graduel de la composition chimique dans la zone d'interface. Une variation graduelle est aussi observée dans les propriétés mécaniques (module d'Young, coefficient de dilatation) ainsi qu'une diminution des contraintes résiduelles thermiques et mécaniques. Ce type d'interface présente une très bonne adhérence intrinsèque et en service.

II.3.3. l'interface composée : elle résulte de la formation d'un composé chimique entre le dépôt et le substrat. Ce type d'interface nécessite une diffusion au préalable. La formation d'un nouveau composé peut provoquer des contraintes résiduelles mécaniques et éventuellement une formation de fissures à l'interface. Généralement, ce type d'interface présente une bonne adhérence.

II.3.4. l'interface pseudo-diffusion : elle est définie par un changement graduel de la composition chimique durant le dépôt. Les traitements par diffusion appartiennent à cette catégorie mais il n'y a pas de dépôt à la surface.

L'adhérence est meilleure en cas de continuité dans la composition du revêtement et du substrat et dans les propriétés mécaniques.

Outre ces aspects, l'interface joue également un rôle thermique important. Le rôle de la microstructure formée lors du dépôt est considérable. L'interface est une couche de transition hétérogène, siège de défauts, dislocations, lacunes et composés d'inter-diffusion.

Elle provoque donc de fortes chutes de conductivité. Le procédé de dépôt sera donc là aussi très important sur l'évolution des propriétés thermiques.

Un moyen de limiter au maximum le rôle de l'interface est d'utiliser un gradient de propriétés sur une épaisseur plus importante. En effet, le classement a montré que plus l'interface est diffuse, meilleurs sont l'adhérence et la conductivité thermique. La limite à ce concept est la disparition totale de l'interface, comme dans le cas des procédés de diffusion [55].

La réexamination des différentes familles d'interface, nous permet de dire que l'interface obtenue dans ce travail est de type composée. Elle est obtenue suite à une diffusion préalable du carbone, suivie d'un dépôt de chrome par voie électrolytique.

Les matériaux nécessaires pour la réalisation du traitement de carburation et du dépôt électrolytique, sont mis en revue aux sous chapitres suivants.

II.4. Charbon de bois : traitement de diffusion

D'une manière générale, les traitements de cémentation en caisse présentent des avantages intéressants : reproductibilité, facilité de mise en oeuvre, contrôle facile (pièces témoins), non directivité, faible coût, etc.

Le ciment utilisé se présente sous forme de granulés constitué à partir d'un mélange de charbon de bois (60 à 75 %) et d'un activateur, le carbonate de baryum $BaCO_3$ (25 à 40 %) en poudre.

Le Charbon de bois est intimement lié à l'histoire de la métallurgie, et partout l'exploitation des meules (mode de carbonisation) s'est développée parallèlement aux mines. C'est un, excellent réducteur, il a joué un rôle essentiel dans le traitement des minerais métalliques. La métallurgie du fer n'a été possible qu'avec le charbon de bois. Elle repose essentiellement sur la réduction, au rouge, de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone [56].

Le tableau suivant donne une comparaison du pouvoir calorifique du charbon de bois avec d'autres combustibles.

Combustible	Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) en kcal/kg	Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) en kWh/kg
Fission nucléaire	25×10^9	29×10^6
Hydrogène liquide	34500	40
Méthane	12310 à 9300	14,3 à 10,8
Gaz naturel	11900	13,9
Butane	11800	13,7
Pétrole brut	11600 à 10000	13,5 à 11,6
Charbon	9000 à 7490	10,5 à 8,7
Charbon de bois	6950 à 5600	8,1 à 6,5
Ethanol	6950	8,1
Lignite	6450 à 2500	7,5 à 2,9
Tourbe	5600 à 3000	6,5 à 3,5
Méthanol	5400	6,3
Bois très sec	4550 à 3960	5,3 à 4,6

Gaz à l'eau	3850	4,5
Gaz à l'air	1050	1,2

Tab. II.7 : Comparaison du pouvoir calorifique du charbon de bois avec d'autres combustibles [57]

II.5. Chrome

Le chrome est un métal lourd à l'éclat argenté. L'écorce terrestre en contient environ 0,0019 % de sa masse, les réserves totales de la terre étant estimées à environ 6 800 000 000 de tonnes [58]. Il n'existe pas à l'état natif, sauf dans les météorites. Le plus souvent, on le trouve dans des couches sédimentaires encastrées dans des roches riches en olivine. Les principales réserves se situent en Afrique du Sud, dans la CEI, en Turquie, en Iran, aux Philippines et en Finlande.

Mise à part la fabrication d'aciers spéciaux (aciers au chrome, aciers au chrome-nickel), le chrome est peu utilisé à l'état pur. Par contre ses dérivés sont présents dans de nombreux objets de consommation courante. Le ferrochrome qui entre dans la composition des aciers spéciaux est la principale application du chrome. Cet alliage de fer et de chrome contient de 52 à 75 % de ce dernier [59].



Fig. II.4 : Photo d'un ferrochrome [60]

Un des autres principaux dérivés du chrome, l'oxyde de chrome (Cr_2O_3), est utilisé en céramique pour ses propriétés colorantes.

On retrouve également le chrome hexavalent (ou chrome VI), en mélange avec du cuivre et de l'arsenic, comme traitement de protection pour le bois d'extérieur [59].

II.5.1. Structure cristalline du chrome

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

Le chrome fond à très haute température (1800°C). Le coefficient de dilatation linéaire du chrome est : $\alpha = 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

A l'état de dépôt électrolytique normal, la dureté de chrome est très élevée, de l'ordre de 1000 HV, ce qui correspond à environ 70 HRC, et par extrapolation à 800 HB. Sous l'influence

de traitements thermiques à partir de 400° C la dureté des dépôts de chrome, quel que soit le mode opératoire avec lequel ils ont été obtenus, décroît jusqu'à atteindre 200 HV environ pour un traitement thermique à 1200° C [61].

II.5.2. Propriétés physico-chimiques

II.5.2.1. Propriétés chimiques du chrome

Le tableau II.8 donne les principales propriétés chimiques du chrome.

Numéro atomique	24
Masse atomique	51,996 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,19 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1875 °C
Température d' ébullition	2672 °C

Tab. II.8 : Propriétés chimiques du chrome [60]

II.5.2.2. Propriétés physiques

Le tableau II.9 regroupe les propriétés physiques du chrome.

Température de fusion	2130 <u>K</u>
<u>Température de vaporisation</u>	2945 K
<u>Volume molaire</u>	7.23 ×10 ⁻⁶ m ³ /mol
<u>Énergie de vaporisation</u>	344.3 <u>kJ/mol</u>
<u>Énergie de fusion</u>	16.9 kJ/mol
<u>Pression de la vapeur</u>	990 <u>Pa</u> à 2130 K
Vitesse du son	5940 <u>m/s</u> à 293.15 K
<u>Conductibilité thermique</u>	93.7 W m ⁻¹ K ⁻¹
<u>Résistivité électrique (20 °C)</u>	12.9 μΩcm
<u>Densité (g dm⁻³)</u>	7190 (293 K) 6460 (m.p.)

Tab. II.9 : Propriétés physiques du chrome [62]

II.5.3. Propriétés mécaniques

Le chrome possède de nombreuses propriétés mécaniques (grande dureté, faible coefficient de frottement...etc.)

Ces propriétés sont généralement modifiées avec l'augmentation de la température comme le montre les figures II.5, II.6, et II.7 pour le module d'Young, le coefficient de Poisson et la dilatation thermique.

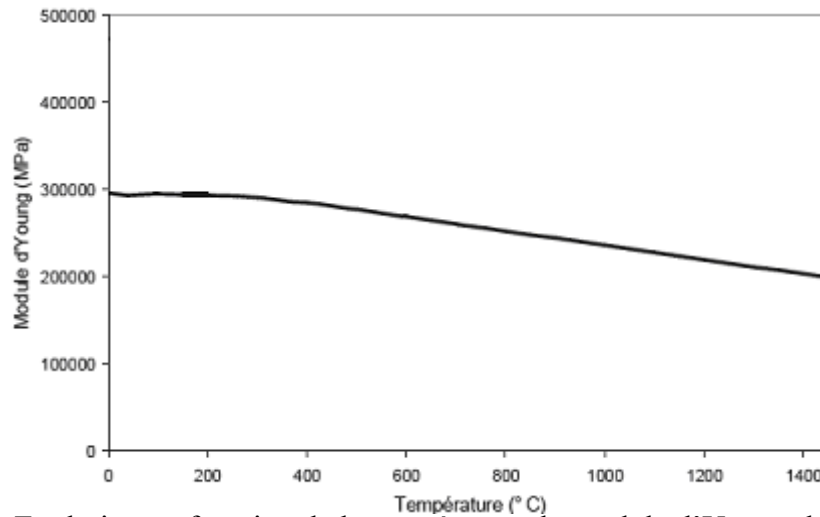


Fig. II.5 : Evolution en fonction de la température du module d'Young du chrome [63]

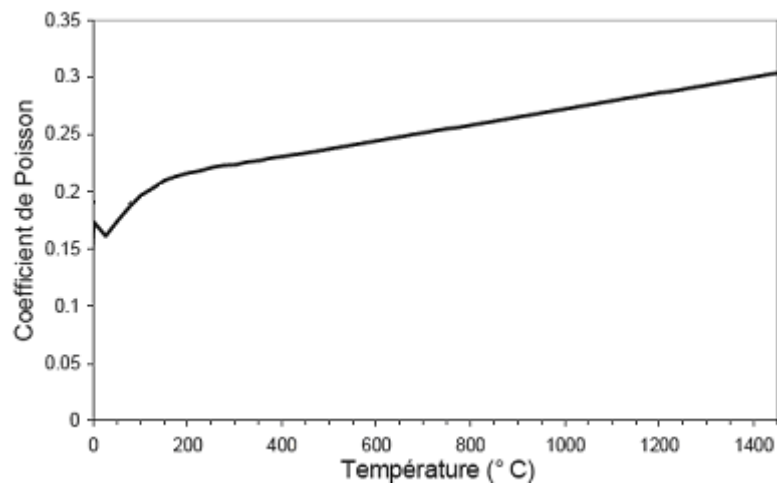


Fig. II.6 : Evolution en fonction de la température du coefficient de Poisson du chrome [63]

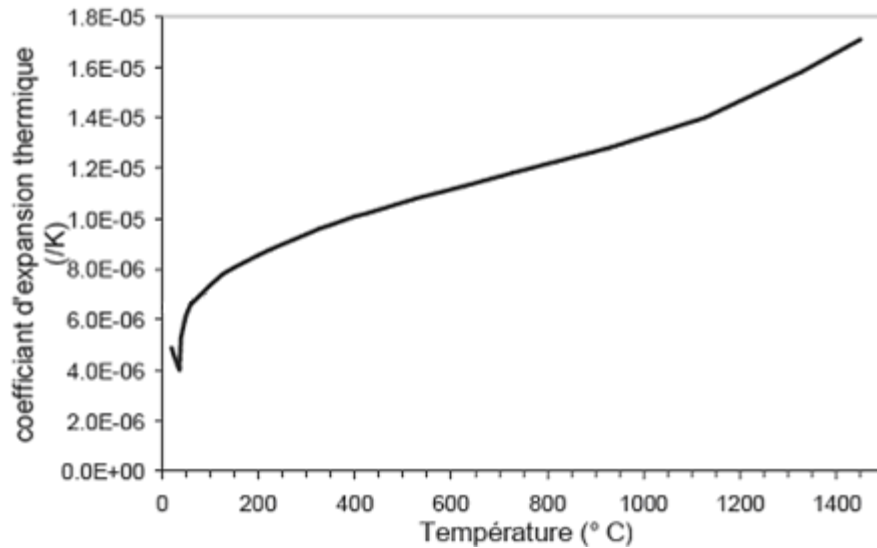


Fig. II.7 : Coefficient de dilatation thermique du chrome [63]

II.6. Carbures de chrome

De nombreux revêtements sont mis au point, cette diversité dépend du but recherché du revêtement : résistance à l'usure et/ou à l'oxydation, tenue à la température, réduction du frottement, etc. La combinaison de plusieurs de ces objectifs oriente les tendances actuelles et futures.

Actuellement les revêtements utilisés sont des carbures (TiC, CrC, ...), des nitrures (TiN, CrN, ...), des carbonitrures de titane (TiCN, Cr₂(N, C)...) ou l'alumine (Al₂O₃).

Des dépôts plus durs sont désormais utilisés, comme les nitrures de bore cubique (CBN) ou les dépôts diamants. Dans ces cas là, c'est la dureté qui est recherchée afin de faciliter la résistance à l'usure [05].

La figure II.8 illustre la comparaison de la dureté et de la résistance à la flexion des aciers rapides et de certains revêtements.

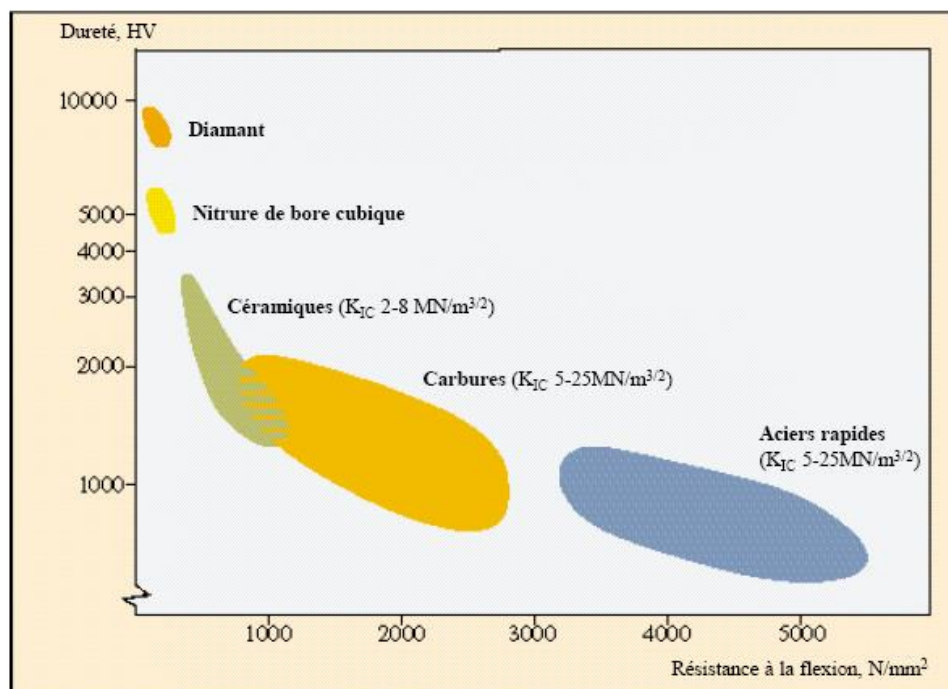


Fig. II.8 : Comparatif de la dureté et de la résistance à la flexion des aciers rapides et de certains revêtements [64]

Le dépôt peut être monocouche ou multicouche (figure II.9). L'intérêt du multicouche est de pouvoir cumuler les propriétés de chaque dépôt et d'avoir une meilleure résistance à la fissuration. Celles-ci sont stoppées à chaque interface et ne provoquent qu'un délaminage des couches supérieures (figure II.10).

Le principe du dépôt multicouche permet aussi d'envisager des revêtements plus complexes, comme par exemple des revêtements composés de métaux et métalloïdes comme le (Ti,Cr)N, le (Ti,V)N, le Ti(B,N) ou le CrC/C (le cadre de ce travail) [05].

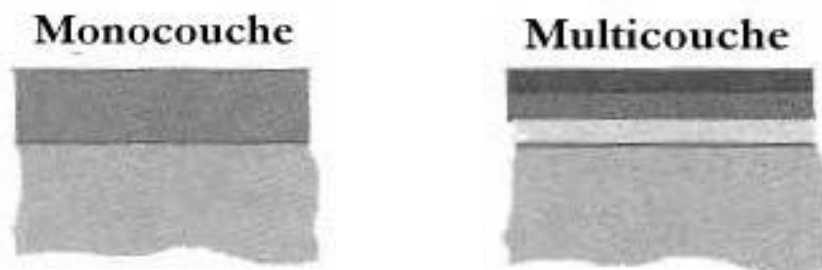


Fig. II.9 : Structures mono et multicouche de revêtements [32].

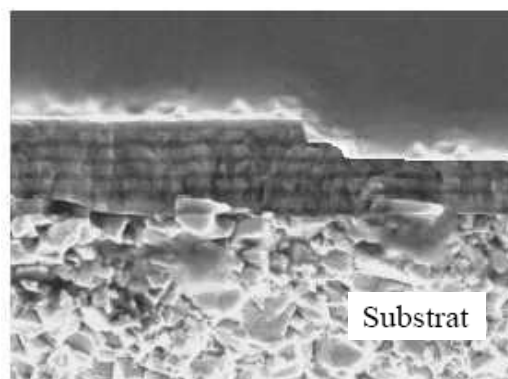


Fig. II.10 : Intérêt des revêtements multicouches dans la lutte contre la fissuration [32].

II.6.1. Applications

Les éléments à revêtement en carbure de chrome offrent une longue durée de service dans les applications hautement abrasives, ils incluent aussi, une excellente résistance aux frottements, ainsi que la protection contre les phénomènes de corrosion.

Ces performances permettent l'utilisation des carbures de chrome dans plusieurs domaines et en particulier dans celui des outils de coupe travaillant dans des conditions sévères : haut point de

fusion, grande dureté même à haute température, conductivités thermiques et électrique élevées, et éclat métallique pour l'aspect extérieur de la pièce revêtue [65].

Actuellement, environ 90% des outils carbure en vente sont désormais revêtus. Les outils complexes comme les forêts sont revêtus par le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) et les outils de type plaquette carbure sont plutôt revêtus par le procédé PVD (Physical Vapor Deposition) [05].

Ces revêtements peuvent protéger également les surfaces des moules en plasturgie, ou dans les applications de métaux proches de la fusion.

Les revêtements à base de chrome les plus utilisés industriellement sont le chrome dur électrolytique, le carbure de chrome Cr_7C_3 et le nitrure de chrome CrN [65].

Le Tableau II.10 regroupe les principales méthodes de dépôt de revêtements durs à base de chrome.

Les références dans ce tableau sont loin d'être exhaustives mais montrent bien la variété des procédés associés aux revêtements durs à base de chrome [65].

Procédé	Réactifs	Conditions	Types de dépôt
Chromage en bain (électrodéposition)	Bain de chrome VI ou bain de chrome III	45-60°C, 1 atm	Cr amorphe Recuit à 500-600°C
Nitruration de chrome électrolytique	NH ₃ /H ₂	800°C	Cr ₂ N, CrN, Cr(N)
CVD cémentation en caisse + implantation ionique	Cément : Cr en poudre + NH ₄ F ou NH ₄ Cl (H ₂ +Ar+hydrocarbure)	1200-1300°C 1 atm 900°C	Cr ₇ C ₃ Cr-N
CVD en lit fluidisé	Poudre de Cr + H ₂ /HCl	800°C-900°C 1 atm	Cr
CVD classique	Halogénure de chrome en alimentation continue	800-1150°C	Cr
MOCVD	Organométallique de chrome	sous vide, 300-600°C, quelques µm/h	Cr, Cr-C, Cr-C-N
PA-MOCVD	Cr(acac) ₃ , NH ₄ I ou NH ₄ FHF, N ₂ , H ₂	T = 550°C, 200 Pa, 0,9 µm/h	CrN
Pulvérisation DC	Cible de Cr, N ₂ , Ar	T < 200°C, 0,4-1.3 Pa quelques µm/h	Cr, CrN, Cr ₂ N
DC magnetron sputtering	Cible de Cr ₃ C ₂ , 0,2-6 Pa	100°C, 0,2-6 Pa	Cr-C
Co-sputtering magnetron	Cibles chrome et graphite C/Cr variable, Ar	0,1 Pa 0,3 µm/h	Cr-C amorphe
Reactive unbalanced magnetron sputtering	Cr, Ar+N ₂	300°C, 0,4 Pa	CrN, CrN+Cr ₂ N, Cr ₂ N+Cr(N)
Filtred cathodic vacuum arc sputtering FCVA	Cible de Cr C ₂ H ₂ /Ar	T _{amb} < T < 500°C, 1,3 Pa 1 µm/h	Cr-C amorphe, Cr ₃ C ₂ à 500°C
Arc PVD	Cr, N ₂ + CH ₄ ou C ₂ H ₆ ou C ₂ H ₄ ou C ₂ H ₂	T < 550°C, 1 Pa 8 µm/h (max)	Cr ₂ N, Cr ₃ (CN) ₂ , Cr ₇ C ₃
Cathodic arc plasma deposition	Cr, N ₂ /H ₂	300-900°C	CrN
Arc evaporation	Cr, N ₂ +Ar +C ₂ H ₆	400°C, 0,01 mbar 2 à 10 µm/h	CrN, TiN, Cr(C,N)
Ion beam sputtering	Cr, Ar + N ₂	T=200-300°C, 0,05 Torr 0,04 à 0,6 µm/h	CrN (avec traces de Cr ₂ N et Cr)

Tab. II.10 : Techniques d'élaboration de revêtements à base de chrome et leurs caractéristiques

II.6.2. Structure de carbures 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 [61].

Carbide	ICDD	Structure	Lattice Parameters (nm)		
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Cr					
M_{23}C_6	5-721	FCC	1.06228		
Cr_{23}C_6	35-783	FCC	1.06599		
$(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$	5-720	Hexagonal	1.398		0.4523
Cr_7C_3	11-550	Hexagonal	1.398		0.4523
Cr_7C_3	36-1482	Orthorhombic	0.70149	1.2153	0.4532
Cr_3C_2	35-804	Orthorhombic	0.55273	1.14883	0.28286

Tab. II.11 : Structures et paramètres de maille de quelques carbures de chrome [66]
(ICDD : International Center for Diffraction Data)

II.6.3. Propriétés des carbures de chrome

L'évaluation des possibilités d'utilisation des divers matériaux dans les états variables auxquels ils peuvent être amenés par des traitements se fait en déterminant un certain nombre de grandeurs relatives aux diverses propriétés du métal. Les plus courantes, sinon les plus importantes, se rattachent, d'une part, à la résistance, c'est-à-dire à la résistance opposée aux déformations, d'autre part, à la ductilité, c'est-à-dire à la capacité de se déformer sans se rompre. Ces deux qualités étant dans une certaine dépendance [67-69].

II.6.3.1. Dureté

Parmi les grandeurs les plus couramment déterminées, nous citons d'abord la dureté, qui s'exprime comme une résistance à l'enfoncement. La dureté du carbure de chrome varie selon la qualité du chrome déposé, par électrolyse par exemple, la valeur est de (1500-2000) HV_{0,1} [67-69].

	Dureté	Module d'Young (GPa)	Méthode d'élaboration
Cr	600-1200 HV	-	Electrodéposition
Cr₃C₂ amorphe	13 GPa (Knoop)	-	Pulvérisation DC magnetron
Cr₃C₂ amorphe Cr₃C₂ cristallisé	16 GPa 21 GPa (nanoindentation)	150 300	Pulvérisation RF magnetron
Cr₇C₃ amorphe Cr₇C₃ cristallisé	1500 HV 2000 HV	-	MOCVD pression réduite
CrN	19-20 GPa (nanoindentation)	200-300 GPa	Pulvérisation cathodique magnetron
CrN	1900 HV	-	MOCVD pression réduite
Cr CrN Cr₂N	600 HV 1100 HV 1250 HV	-	Pulvérisation RF magnetron
Cr-C-N (Cr-C et Cr₂N amorphes)	1750 HV	-	Déposition réactive par arc
Cr-C-N	13,5-23 GPa (nanoindentation)	170-320 GPa	Déposition réactive par arc
Cr₂(N,C)	1500 HV	-	MOCVD pression réduite

Tab. II.12 : Dureté et module d'Young de revêtements à base de carbures, nitrures et de carbonitride de chrome élaborés par différents procédés [65]

II.6.3.2. Usure

L'usure est provoquée par un enlèvement de matière d'une surface en contact et en mouvement relatif avec une autre surface. La composition, la microstructure, la topographie de la surface, la présence ou l'absence de lubrifiant ou d'autres médias, la charge, la vitesse de contact, et la température, sont des facteurs déterminant taux d'usure. Le carbure de chrome a une résistance excellente de l'usure adhésive, l'usure abrasive et l'usure érosive. En général, la durée de vie moyenne des pièces revêtues en carbure de chrome est multipliée par 5 à 10 fois. Les couches de protection contre l'usure obtenues conviennent particulièrement pour des applications à hautes températures et elles ont parfaitement fait leurs preuves dans l'industrie chimique ainsi que dans l'aviation [67-69].

II.6.3.3. Frottement

Le carbure de chrome possède un très faible coefficient de frottement, qui en fait un très bon matériau pour les frottements dans les usages industriels et notamment les frottements à sec. Le carbure de chrome maintient la résistance à l'usure par frottement à des températures allant jusqu'à 482 °C [67-69].

II.6.3.4. Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion des carbures de chrome est en général très bonne. Son pouvoir de protection contre la corrosion est considérablement amélioré par une sous-couche de nickel. Pratiquement les carbures de chrome se distinguent par leur très haute stabilité chimique et thermique. Ils résistent à tous les agents chimiques (sauf l'acide chlorhydrique), même à une haute température. Ils sont inoxydables jusqu'à 800 °C [67-69].

II.7. Adhérence revêtement/substrat

Outre les propriétés mécaniques du revêtement, les propriétés d'adhérence sont également très importantes. La notion d'adhérence ne peut être comprise sans présenter le concept d'adhésion. Selon Mittal [70], l'adhésion peut être définie sous trois formes : l'adhésion fondamentale, l'adhésion thermodynamique et l'adhésion pratique.

L'adhésion fondamentale regroupe l'ensemble des forces d'interactions qui existent entre le revêtement et le substrat.

Ces forces sont nombreuses ; on distingue les forces de Van der Waals (interactions de London, d'induction de Debye et Keesom), des liaisons chimiques tels que les liaisons covalentes, ioniques et métalliques, ou encore la liaison hydrogène.

L'adhésion thermodynamique se rapporte au changement d'énergie lors de la création d'une interface entre deux corps. Elle est définie par la diminution de l'énergie libre du système A+B lorsqu'une liaison est créée entre A et B.

Enfin, l'adhésion « pratique » ou adhérence est définie comme étant la force de travail nécessaire pour séparer deux corps.

Si l'on s'intéresse à la relation adhérence/adhésion fondamentale, elle peut être modélisée par l'équation suivante :

Adhérence = f(adhésion fondamentale + autres facteurs).

En effet, l'adhérence tient compte à la fois du travail nécessaire pour rompre les liaisons d'interaction entre deux matériaux mais aussi du travail nécessaire pour déformer les deux matériaux, voire enfin de l'énergie dissipée au cours de l'essai (acoustique, calorifique...).

Les autres facteurs peuvent regrouper par exemple les contraintes dans le dépôt, les caractéristiques mécaniques de chaque matériau, le mode de rupture, le mode d'application de la charge et les différents paramètres propres à chaque essai. Ainsi Mittal estime que plus de 300 essais qualitatifs ou quantitatifs peuvent être utilisés pour caractériser l'adhérence.

L'essai de rayage est utilisé pour caractériser l'adhérence des revêtements sur le substrat. Cet essai consiste à rayer la surface revêtue à l'aide d'un indenteur de géométrie donnée. Il peut être de forme sphérique, pyramidale ou conique. Une charge constante ou progressive est exercée sur l'indenteur en translation.

L'adhérence est définie par la charge à la rupture ou charge critique (L_c : critical load). C'est la charge pour laquelle le dépôt est séparé du substrat à l'interface ou près de l'interface. Elle est influencée par :

- des paramètres extrinsèques à l'essai (nature de la liaison étudiée, dureté du substrat, rugosité du revêtement, coefficient de frottement).
- des paramètres intrinsèques à l'essai qu'il est nécessaire de connaître afin de les maîtriser (vitesse de chargement, vitesse de déplacement, type d'indenteur) [71].

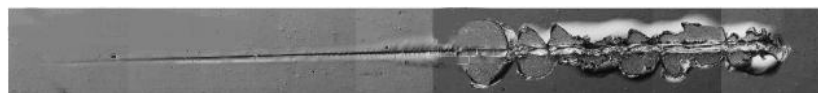


Fig. II. 11. Exemple d'un essai de microrayage réalisé sur un revêtement [72]

Conclusion

Une étude bibliographique des substrats en aciers à bas carbone le XC18 et le 16MC5, utilisés pour la réalisation de cette étude a été exposée dans la première partie de ce chapitre. Le ciment utilisé pour la réalisation de la cémentation en caisse a été présenté et les propriétés du chrome ont été examinées.

Dans la seconde partie de ce chapitre, une revue des applications nombreuses et variées des carbures de chrome a été réalisée, leur structure et leurs propriétés ont été mise en évidence. L'adhérence revêtement substrat a été discutée.

CHAPITRE III

STRATEGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente tout d'abord les matériaux étudiés, le mode de préparation des échantillons, puis, la méthodologie nécessaire pour l'obtention en surface de carbures de chrome connus pour leurs propriétés intéressantes (dureté, résistance à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation à haute température,...) par la combinaison d'un traitement de diffusion de métalloïdes (cémentation en caisse) et d'un revêtement électrolytique (chromage) des aciers à bas carbone.

Nous présentons l'ensemble des techniques de caractérisation que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail de thèse.

III.1. Préparation des substrats

III.1.1. Composition chimique des substrats

Dans ce travail, les substrats ayant servi pour les dépôts de revêtements sont des aciers à faible teneur en carbone (< 0,2 %), le XC18 et le 16MC5, recommandés pour la cémentation. La composition chimique de ces aciers et leur dureté HV_{30kg} avant le traitement de carburation sont données dans le tableau III.1.

Tab. III.1 : Compositions chimiques des aciers XC18 et 16MC5 (% massique)

Nuance selon AFNOR NF A 35-551	Nuance selon NF EN 10084	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ni	Cu	Dureté HV _{30kg}
XC18	C16E	0.16	0.19	0.66	<0.001	<0.001	<0.001	0.07	0.02	0.09	0.12	140
16MC5	16MnCr5	0.14	0.25	1.08	0.0239	0.0459	0.032	0.86	0.04	0.12	0.18	190

III.1.2. Découpage et numérotation des échantillons

On effectue un découpage à la scie suivit d'un dégrossissage à la rectifieuse. Les deux opérations sont réalisées sous lubrification continue pour éviter tout échauffement excessif pouvant dénaturer la structure du matériau.

Nous avons prélevé dans des barres cylindriques de 45 mm de diamètre des échantillons cylindriques de 20 mm de hauteur pour l'acier XC18 (figure III.1-a).

Les dimensions des échantillons découpés pour la deuxième nuance d'acier 16MC5 sont 50 × 50 × 20 mm, comme le montre la figure III.1-b.

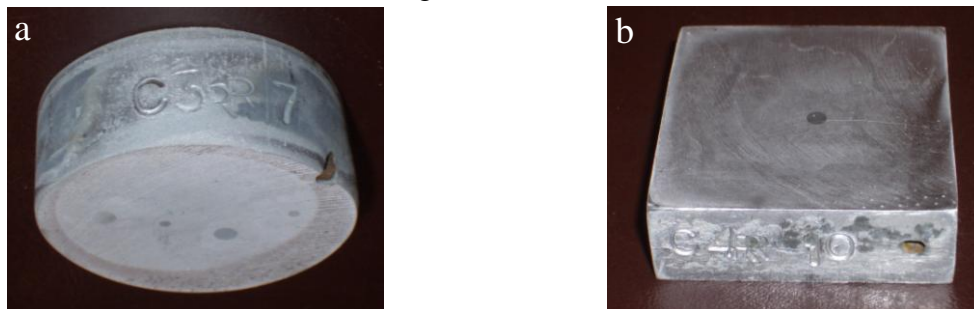


Fig. III.1 : Découpage et numérotation des échantillons
a) échantillon en acier XC18, b) échantillon en acier 16MC5

III.2. Cémentation en caisse

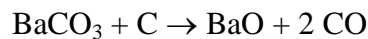
III.2.1. Procédure de cémentation

La cémentation comme tous autre traitement par diffusion de métalloïdes (carbone pour la cémentation), a pour but non seulement de durcir la surface afin d'augmenter sa résistance à l'abrasion, mais aussi d'introduire dans les couches superficielles des contraintes résiduelles de compression chargées d'accroître la résistance à la fatigue des pièces traitées.

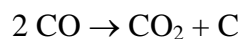
Nous avons procédé à un enrichissement superficiel en carbone des échantillons préparés en milieu solide (cémentation en caisse) préalable au dépôt de chrome.

Le ciment utilisé se présente sous forme de granulés constitué à partir d'un mélange de charbon de bois et d'un activateur, le carbonate de baryum $BaCO_3$ en poudre.

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



A son tour, le gaz CO s'oxyde en présence du fer en donnant du carbone actif C qui diffuse dans l'acier [10] :



III.2.2. Paramètres de cémentation

Les traitements de cémentation ont été réalisés au sein de la société BCR (Ain El Kbira - Setif / Algérie) dans un four à atmosphère contrôlée en respectant la procédure suivante : après décapage préalable, les pièces sont noyées dans un ciment solide à base de charbon de bois. Le tout est mis dans une caisse en acier réfractaire (figure III.2).



Fig. III.2 : Mise en caisse des échantillons à cémenter [73]

Les traitements sont réalisés à 930 °C pendant une durée de 3, 4, 5 ou 6 heures, en respectant le cycle thermique de la figure III.3. Le refroidissement des pièces est très lent et se fait en caisse.

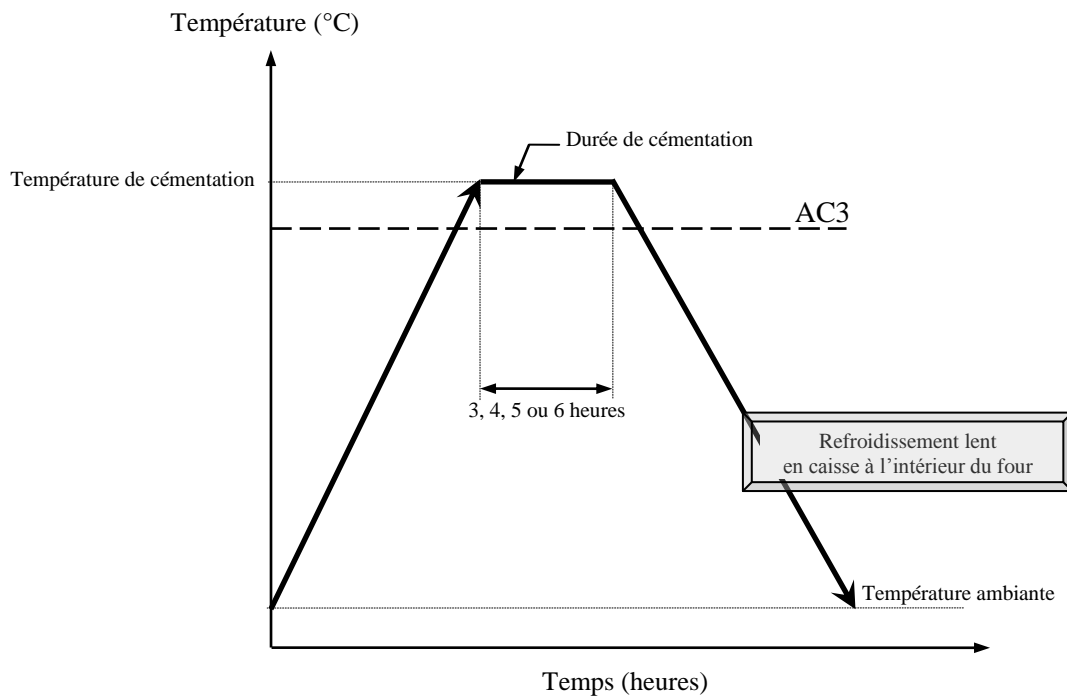


Fig. III.3 : Cycle du traitement de cémentation solide

Les fours de cémentation sont chauffés par des résistances électriques en contact avec l'atmosphère du four ou isolées de celle-ci. Ils sont de type « batch » ou discontinu (utilisé pour des pièces unitaires et des petites séries) et de caractéristiques techniques suivantes :

Largeur = 700 mm, longueur = 1400 mm, hauteur = 600 mm, température max = 950°C, charge max = 900 kg.

Le tableau III.2 donne les paramètres de cémentation pris en considération dans cette étude.

Tab. III.2 : Paramètres de la cémentation solide

Type de cémentation	Durée de cémentation	Température de cémentation	Symbole
Solide	3 heures	930 °C	C1
Solide	4 heures	930 °C	C2
Solide	5 heures	930 °C	C3
Solide	6 heures	930 °C	C4

III.3. Chromage électrolytique

Le dépôt par voie électrolytique est privilégié dans ce travail, du fait de son caractère industrialisable, il est moins coûteux et plus facile à mettre en oeuvre que les procédés de dépôt sous vide

III.3.1. Procédure de chromage

L'électrolyse est utilisée pour déposer une ou plusieurs couches métalliques sur une surface de métal.

Le substrat (pièce) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contient des ions métalliques M^+ de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat (pièce). L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M (figure III.4). Les matériaux déposés par cette technique sont nombreux : zinc, étain, chrome, fer, cobalt, nickel, or, cuivre, argent, plus de nombreux alliages [74]. Nous avons utilisé dans ce travail le procédé de chromage, qui consiste en un recouvrement par immersion dans un bain de chrome fondu, car le chrome dur est le revêtement privilégié dans le domaine de la mécanique pour les pièces exigeant une bonne résistance à l'usure et de bonnes qualités de frottement.

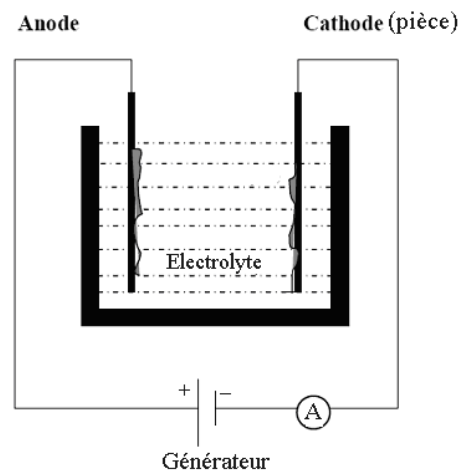


Fig. III.4 : Principe du dépôt électrolytique

La couche obtenue a bien évidemment des caractéristiques précises qui dépendent des différents paramètres du mécanisme électrolytique. Et cela, aussi bien en ce qui concerne sa structure que ses propriétés [75]. Il est évident que les caractéristiques ne seront pas les mêmes pour un dépôt destiné à protéger une masse métallique de la corrosion et un dépôt réalisé en vue de la décoration d'une pièce

La mise en oeuvre de ce procédé se déroule en plusieurs étapes :

III.3.1.1. Nettoyage des échantillons

Le nettoyage de l'ensemble des échantillons fut identique. Une succession de passages dans des bains de dégraissage préalable à leur immersion dans le bain de chrome permet d'éliminer toutes les impuretés quelle soit de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,...) ou bien solide (poussière, métaux,...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film.

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante :

Dégraissage à chaud pendant 5 minutes dans un bac normal et à une température de 60 °C,

Dégraissage à chaud pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons et à une température de 50 °C,

Dégraissage électrique à chaud pendant 5 minutes et à une température de 45 °C.

III.3.1.2. L'immersion des échantillons dans le bain de chrome

Les pièces sont ensuite immergées dans le bain de chrome fondu. Le temps d'immersion varie suivant l'importance des charges, des dimensions et de l'épaisseur des pièces.

A la sortie du bain de chromage les pièces sont rincées par immersion dans de l'eau chaude à une température de 35 °C.

A la sortie du bain d'eau chaude, les échantillons sont séchés au four, à une température maximale de 35 °C.

III.3.2. Paramètres du bain électrolytique

Les échantillons ont été chromés par voie électrolytique dans l'atelier de chromage de la société BCR (Oued Rhiou-Relizane / Algérie).

La composition standard du bain de chromage retenue pour ce travail et les paramètres expérimentaux associés à ce bain sont détaillés dans le tableau III.3.

Tab. III.3 : Paramètres du bain de chromage électrolytique

Composition du bain (Hexavalent)	Température et pression du bain	Temps de l'opération de chromage	Vitesse de dépôt	Densité du courant	Tension
250 g/l CrO ₃ ; 2,5 g/l H ₂ SO ₄	42 °C, 1atm	60 minutes	Environ 40 µm/h	6 A/dm ²	5 Volt

III.4 Traitement thermique de recuit

Le chauffage à haute température permet la conversion de la surface chromée en carbures par diffusion du carbone de la zone cémentée vers la surface et précipitation des carbures de chrome.

Le traitement de recuit est réalisé à différentes températures (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, et 1150 °C) sur l'ensemble des échantillons cémentés et chromés selon le cycle thermique de la figure III.5.

Le maintien isotherme à la température de traitement est estimé à une heure. Le refroidissement est réalisé au four jusqu'à la température ambiante.

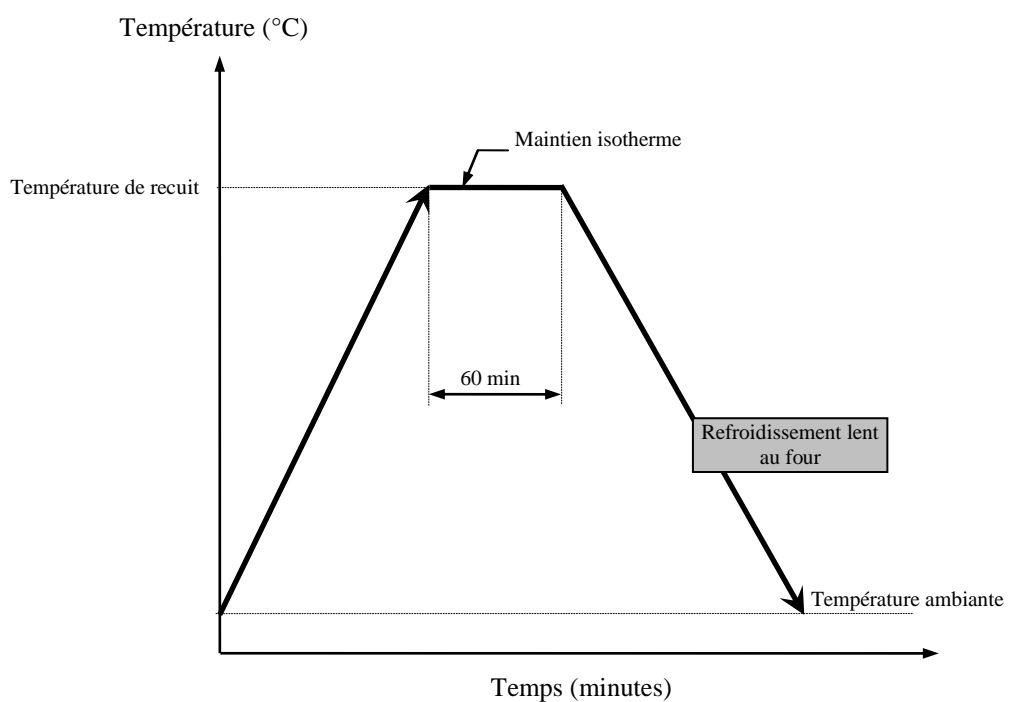


Fig. III.5 : Cycle thermique des recuits réalisés sur les échantillons cémentés et chromés

Ce traitement est réalisé en atmosphère dans un four à chambre (ou à moufle), chauffé par des tiges en carborundum (SiC) placées sur toute la longueur de sa partie supérieure.

Il comporte une armoire de commande du type ET2 (220 V / 20 A / 50 HZ) en tôles d'acier dans laquelle on a intégré le circuit électrique régulateur de la température et une chambre du type KO14 isolée de l'extérieur par des murs en briques réfractaires et protégée par des tôles d'acier soudées (Figure III.6) [76].

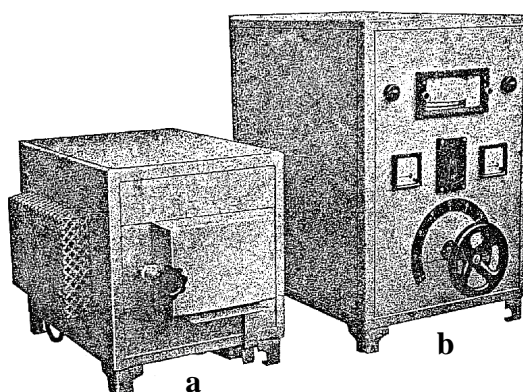


Fig. III.6 : Four à chambre utilisé pour les traitements thermiques de recuit

a) chambre, b) armoire de commande

Le tableau III.4 récapitule les paramètres du traitement thermique de recuit adoptés dans ce travail.

Tab. III.4 : Paramètres du traitement de recuit

Température de recuit	Temps de maintien	Refroidissement	Symbole
Recuit à 400 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R4
Recuit à 500 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R5
Recuit à 600 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R6
Recuit à 700 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R7
Recuit à 800 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R8
Recuit à 900 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R9
Recuit à 1000 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R10
Recuit à 1100 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R12
Recuit à 1150 °C	60 minutes	Refroidissement lent au four	R11

III.5. Techniques expérimentales

III.5.1. Mesure de la profondeur de cémentation

Pour révéler la structure des couches intérieures des pièces cémentées et déterminer l'épaisseur de ces couches, les échantillons ont été découpés, enrobés à froid dans une résine synthétique liquide à laquelle on ajoute au moment de l'emploi un durcisseur.

Les échantillons ainsi cémentés, découpés et enrobés ont subi un polissage. Il est obtenu par passes successives sur quatre papiers abrasifs en carborundum (SiC) tournant à 300 tr/min de grosseur de grains décroissante dont la granulométrie passait de 120 à 240 puis à 400 et enfin à

600 (selon la Fédération Européenne des Produits Abrasifs, FEPA P). Le travail était fait manuellement sous lubrification continue.

Le polissage proprement dit a pour buts principaux l'obtention d'une surface plane de rugosité minimale, mais également l'élimination des couches d'oxydes et écrouis provenant de la découpe. Le polissage de finition (finition) est la phase la plus longue et la plus délicate du polissage. Il s'effectuait sous un arrosage abondant d'alumine très fine (type DURMAX, finesse : 24 heures) en suspension dans l'eau distillée; celle-ci étant déposée sur un drap. Le drap couvrait un disque tournant dans un plan horizontal à 1200 tr/mn (figure III.7).



Fig. III.7 : Echantillons cimentés, découpés, enrobés et polis

Les surfaces à attaquer ont été trempées dans de l'acide nitrique HNO_3 à 3%. L'attaque était effectuée à la température ambiante pendant 2 à 3 secondes et elle est terminée par un lavage à l'eau suivi d'un séchage rapide en utilisant un sèche-cheveux.

Tab. III.5 : Paramètres d'attaque des échantillons cimentés

Matière	Réactif	Procédure	Durée de l'attaque
Profondeur de cémentation	HNO_3 (3%)	Immersion à température ambiante	2 à 3 seconde

L'épaisseur de cémentation a été mesurée sur un microscope optique doté d'un système qui permet de visualiser la couche cimentée directement sur écran (figure III.8).



Fig. III.8 : Microscope optique utilisé pour mesurer l'épaisseur de cémentation

III.5.2. Microdureté

La microdureté des couches cimentées a été mesurée sur un duromètre de type (Zwich / Roell indentec) qui est équipé d'un pénétrateur Vickers en diamant, après enrobage et polissage des échantillons (mêmes échantillons de la figure III.7).



Fig. III.9 : Microduromètre utilisé pour mesurer la dureté des couches cimentées

La mesure de la dureté en coupe transverse n'a pas été réalisée et seule la dureté de surface des pièces cimentées est considérée dans ce travail.

En surface, la dureté est mesurée en moyenne sur 3 points, ces mesures sont faites de manière aléatoire sur toute la surface ; la charge appliquée est de 30 kg.

III.5.3. Mesure de l'épaisseur de chromage

L'épaisseur de chromage est déterminée directement au moyen d'un couloscope Fisher de type S85D (figure III.10), en attaquant la couche chromée (déchromage) par une solution acide (électrolyte F1) (figure III.11).



Fig. III.10 : Couloscope destiné à mesurer l'épaisseur de chromage

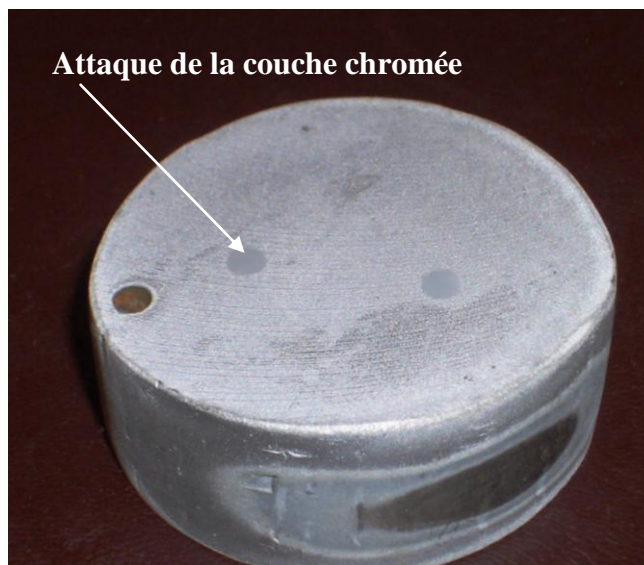


Fig. III.11 : Déchromage utilisé pour mesurer l'épaisseur chromée

III.5.4. Mesure de l'épaisseur des dépôts

Les mesures d'épaisseur des dépôts obtenus ont été déterminées par la microscopie optique.

Les vues en coupe ont été obtenues après enrobage à chaud (résine conductrice multifast, Struers ®) et polissage jusqu'à une granulométrie de 2400 (FEPA P), puis à l'alumine très fine (figure III.12)

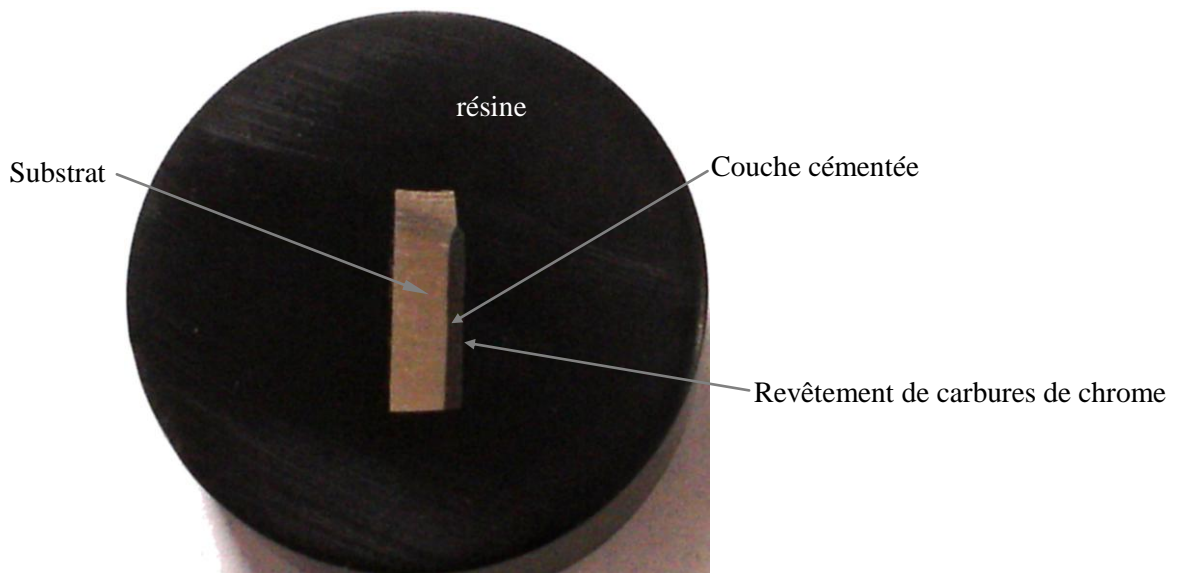


Fig. III.12 : Echantillon en coupe enrobé et poli

Nous avons utilisé pour mesurer l'épaisseur des dépôts le microscope optique (REICHERT - AUSTRIA). Cet appareil possède trois objectifs x 10, x 45 et x 100 qui conduisent à des grossissements allant de 50 à 1000. Une caméra Nikon reliée à un micro ordinateur, nous permet d'obtenir directement des photographies des dépôts en coupe (figure III.13).

Le MEB n'a pas été adopté car, pour les dépôts moins épais, la résolution du microscope ne permet pas d'évaluer précisément l'épaisseur des dépôts en raison des difficultés de visualisation aux grossissements élevés.

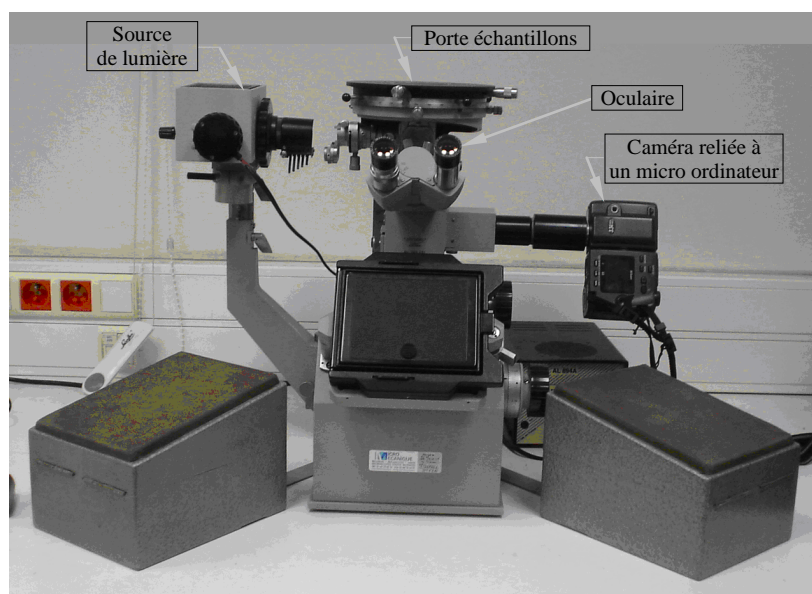


Fig. III.13 : Microscope optique utilisé pour mesurer l'épaisseur des dépôts

III.5.5. Microscope Electronique à Balayage

Une caractérisation topographique plus approfondie a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB de type S-520, Hitachi du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (LMPGM) de l'ENSAM – CER de Lille / France), en vue de déterminer la morphologie et l'état de surface des dépôts. La figure III.14 donne une photo du MEB utilisé dans ce travail et les principaux éléments constituant le microscope.

Avant essais les échantillons sont nettoyés dans un bain aux ultrasons d'acétone pendant 10 minutes. Un séchage sous flux d'air est ensuite effectué en utilisant un séchoir. Ce nettoyage a pour but d'enlever tous les contaminants organiques.



Fig. III.14 : Microscope Electronique à Balayage (MEB) utilisé pour déterminer la morphologie des dépôts obtenus

Les principaux éléments du MEB [77-78] sont :

- (1) : Colonne électronique permettant de générer et piloter le faisceau d'électrons. La colonne se termine par la chambre à échantillons,
- (2) : Chambre à échantillons,
- (3) : Platine porte échantillon située à l'intérieur de la chambre permet la fixation de l'échantillon et son déplacement selon trois axes X,Y et Z et de sa rotation et son basculement,
- (4) : Armoire électronique contient tous les circuits d'alimentation et de réglages, commande pour l'évacuation de l'air de la chambre et de la colonne,
- (5) : Système informatique pourvu d'un logiciel assurant le traitement des informations,
- (6) : PC de pilotage du MEB et d'acquisition des images,
- (7) : Boîtier de pilotage manuel.

Le principe de fonctionnement du MEB est décrit dans l'annexe I.

III.5.6. Diffraction des rayons X

La structure cristalline des couches déposées a été analysée par diffraction des rayons X (DRX). Cette méthode, applicable principalement aux matériaux cristallisés (en poudres, monocristallins ou polycristallins), a pour principe la diffraction des rayons X par le réseau cristallin des grains du matériau.

Un matériau polycristallin est composé d'une multitude de grains (domaines cristallisés considérés comme des monocristaux), eux-mêmes constitués d'empilements de plans cristallins. Ces plans sont définis par leurs indices de Miller (hkl), caractérisant l'orientation du réseau par rapport à la maille cristalline élémentaire, et par leur distance interréticulaire d_{hkl} . Cette distance peut être mesurée par diffraction des rayons X par le biais de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda,$$

où n est l'ordre de la réflexion, λ la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, du même ordre de grandeur que les distances sondées, et θ est l'angle d'incidence (également appelé demi-angle de déviation (figure III.15) dans le cas où la normale aux plans diffractants est confondue avec la normale à la surface de l'échantillon c'est-à-dire en géométrie dite θ - 2θ ou diffraction symétrique).

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser, et un détecteur reçoit le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et en enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2θ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée est obtenu sur le diffractogramme [79].

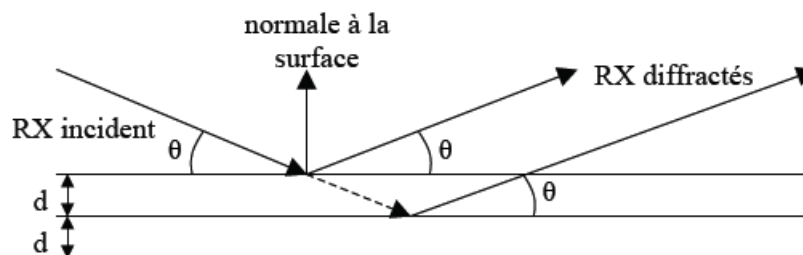


Fig. III.15 : Principe de la diffraction des rayons X

Le dispositif utilisé, est un diffractomètre à rayons X en montage classique θ - 2θ .

Le dispositif de diffractométrie à rayons X en montage classique θ - 2θ (figure III.16) permet une identification des phases et des orientations cristallines. De par son principe, il ne peut donner des informations que sur les plans parallèles à la surface de l'échantillon est placée en rotation autour d'un axe parallèle à cette surface. Pour cela, il utilise un déplacement synchronisé de l'échantillon et du détecteur (compteur à scintillation). Lorsque le premier se déplace d'un angle

θ , le second se déplace de 2θ et détecte tous les plans (parallèles à la surface) se trouvant en position de diffraction, satisfaisant à la relation de Bragg [80].

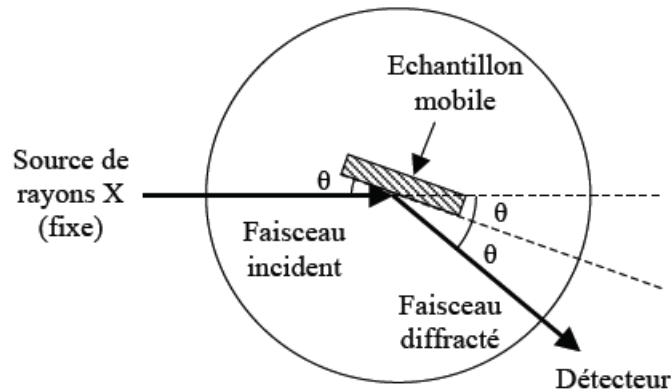


Fig. III.16 : Schéma du montage θ - 2θ [79]

Les valeurs obtenues par dépouillement des diffractogrammes θ - 2θ sont comparées aux valeurs fournies par les fiches ASTM ou les fiches de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Ces documents donnent toutes les valeurs de d_{hkl} et des intensités relatives correspondante I_{hkl} de l'espèce cristalline considérée [80].

11-550

d	2.04	2.28	2.12	2.68	Cr ₇ C ₃ CHROMIUM CARBIDE
I/I ₁	100	70	70	20	
Rad. CrK	λ 2.290	Filter	Dia.		
Cut off	I/I ₁ VISUAL ESTIMATE				
Ref.	J.H. WESTBROOK, RESEARCH LABORATORY, GENERAL ELECTRIC COMPANY, SCHENECTADY, NEW YORK				
Sys.	HEXAGONAL (TRIGONAL) S.G. P31c (159)				
a ₀	13.98	b ₀	c ₀ 4.523	A	C 0.3235
a	β	γ	Z 8	Dx	D 6.9
Ref.	WESTGREN, JERNKONTORETS ANN., 119 231 (1935)				
SINGLE CRYSTAL DATA TAKEN.					
WORK INITIATED BY J. ANDRE AMY, DEPT. OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF MICHIGAN, ANN ARBOR, MICHIGAN.					
SAMPLE PREPARED IN A MULTIPLE HEARTH BUTTON FURNACE; WATER COOLED COPPER CRUCIBLE; ARGON ATMOSPHERE; ARC ROTATED ELECTROMAGNETICALLY FOR UNIFORM MELTING; ANNEALED AT A HIGH TEMPERATURE FOR ABOUT 8 HOURS.					
X-RAY DIFFRACTION PATTERN IS FREE OF CARBIDE IMPURITIES					
METALLOGRAPHIC STUDIES SHOWED CONTAMINATION ONLY BY A VERY SMALL VOLUME FRACTION OF INCLUSIONS, PROBABLY OXIDES (NOT DETECTED IN THE X-RAY PATTERN).					
REPLACES 6-0683, 6-0687, 3-0975					
d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
2.68	20	311	1.32	30	
2.35	20	321	1.29	30	
2.28	70	411	1.28	60	
2.22	50	102	1.27	30	
2.14	50	112	1.26	70	
2.12	70	202,501	1.24	20	
2.04	100	421	1.227	60	
2.02	50	-	1.215	60	
1.96	70	511	1.21	80	
1.90	50	222	1.194	50	
1.84	60	601	1.188	100	
1.81	70	431	1.174	70	
1.78	50	521	1.170	100	
1.75	70	412			
1.71	60	611			
1.62	60	531			
1.51	50	711,602			
1.44	70	801			
1.35	80	641,811			
1.33	50				

Fig. III.17 : Exemple de fiche de la base de données JCPDS [81]

Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées au laboratoire de Mme Serre Ingrid, Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR CNRS 8517, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille – France. L'appareillage utilisé était un diffractomètre de type X-Pert Philips et le rayonnement X est produit par un générateur de rayons X PW 3040 de la marque Philips Analytical, à anticathode de cobalt excitée à 20 mA et 40 kV.

la source utilisée était une anti-cathode de cobalt, utilisant la raie $K\alpha$ du cobalt de longueur d'onde 0,178897 nm. Le pas de mesure était de $0,01^\circ$, dans une gamme d'angle de 15 à 120° .

Une description plus complète de ce moyen de caractérisation (DRX) est donnée dans l'annexe II de ce manuscrit.

III.5.7. Nanoindentation

La technique de nanoindentation a été employée pour déterminer la dureté (H) et le module d'Young (E) de nos dépôts sur les aciers XC18 et 16MC5. Les tests de nanoindentation réalisés sur des échantillons cémentés, chromés et chauffés à hautes températures ont été effectués sur un NanoIndenteur XP MTS au Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (LMPGM) de l'ENSAM – CER de Lille – France (figure III.18).



Fig. III.18 : Vue générale du NanoIndenteur XP MTS

L'installation comprend un porte-substrat (1), un microscope (x40) permettant de visualiser les échantillons et un système de fixation de la pointe (la pointe utilisée est en diamant et de type Berkovich) (2). L'appareillage est placé sur une table anti-vibrations (3) à l'intérieur d'un caisson (4) afin de l'isoler au maximum des vibrations mécaniques transmises par le sol. Le porte-substrat amovible effectue des transitions latérales de façon à se positionner sous la pointe ou sous l'objectif. Il permet de disposer 6 emplacements sur lesquels viennent se fixer les échantillons (figure III.19).

L'annexe III de ce manuscrit, décrit d'une manière plus complète le principe de la nanoindentation et la méthode de détermination des propriétés mécaniques en utilisant cette même technique.

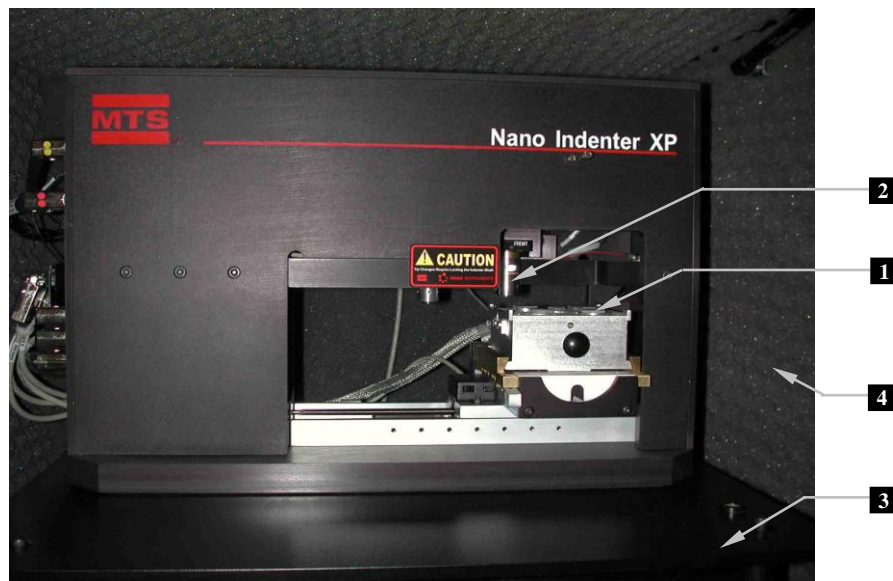


Fig. III.19 : Principaux éléments d'un NanoIndenteur MTS XP [82]

L'indenteur en diamant est de type Berkovitch (pyramide à trois faces). Les courbes de décharge obtenues permettent de tracer une courbe de variation de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la force appliquée ou la profondeur indentée. Ces courbes sont analysées automatiquement par le logiciel de l'appareil, selon le modèle d'Oliver et Pharr [83]. Les différentes mesures de nanoindentation sont réalisées en mode dynamique. Cette technique consiste, lors du chargement, à imposer à l'indenteur une variation sinusoïdale en force ou en déplacement d'amplitude connue [84].

Dans tous nos essais, les chargements imposés à l'indenteur étaient contrôlés en force, avec une séquence charge/recharge de 60 s, comme le montre la figure III.20. La vitesse de chargement est de 10 nm/s.

Des variations de température peuvent entraîner une dilatation de l'indenteur lors de la mesure. Cette dilatation provoque à son tour des variations de dimension nanométriques non négligeables de l'indent et introduisent des erreurs expérimentales [84]. Pour prendre en considération cette dérive thermique, un palier de maintien d'une durée de 30 secondes est imposé à l'indenteur pendant lequel le mouvement de la pointe causé par la dilatation thermique est mesuré. La force est ensuite libérée jusqu'à atteindre 10% de sa valeur maximale (figure III.20).

La dérive thermique a été gardée au-dessous de ± 0.05 nm/s pour tous les essais réalisés dans ce travail.

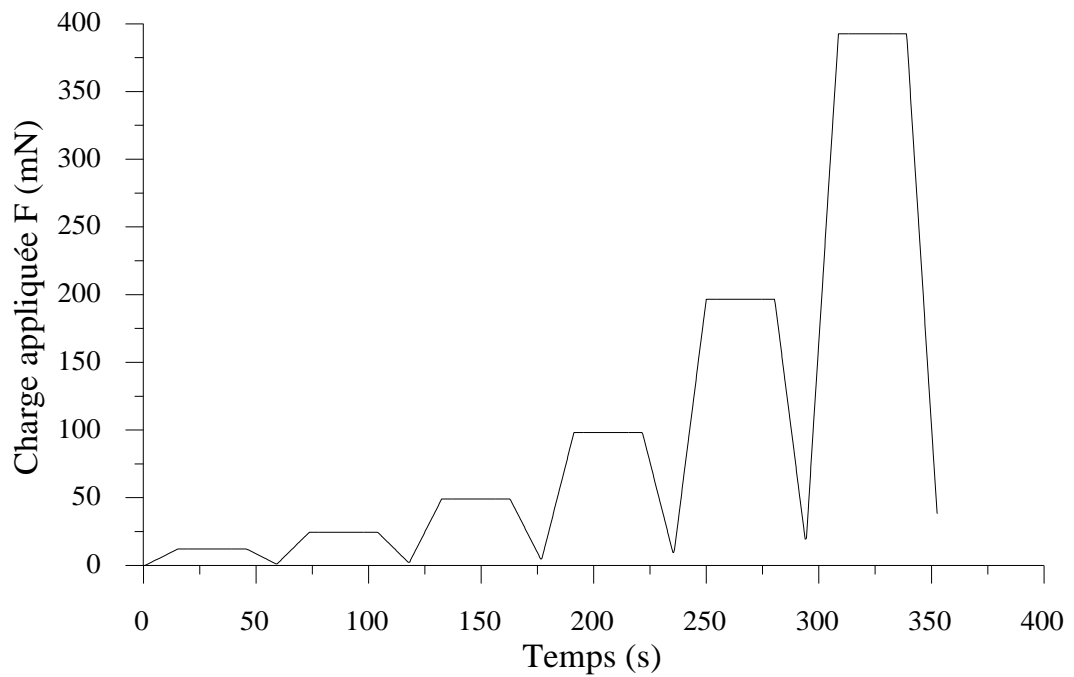


Fig. III.20 : Procédure charge – recharge adoptée dans cette étude

Pendant le test d'indentation, la force appliquée est enregistrée en fonction de la profondeur d'indentation. La base de données expérimentales est composée de trois essais d'indentation constitués de six cycles de charge et décharge successifs avec des charges égales respectivement à 12.5, 25, 50, 100, 200 et 400 mN (figure III.21).

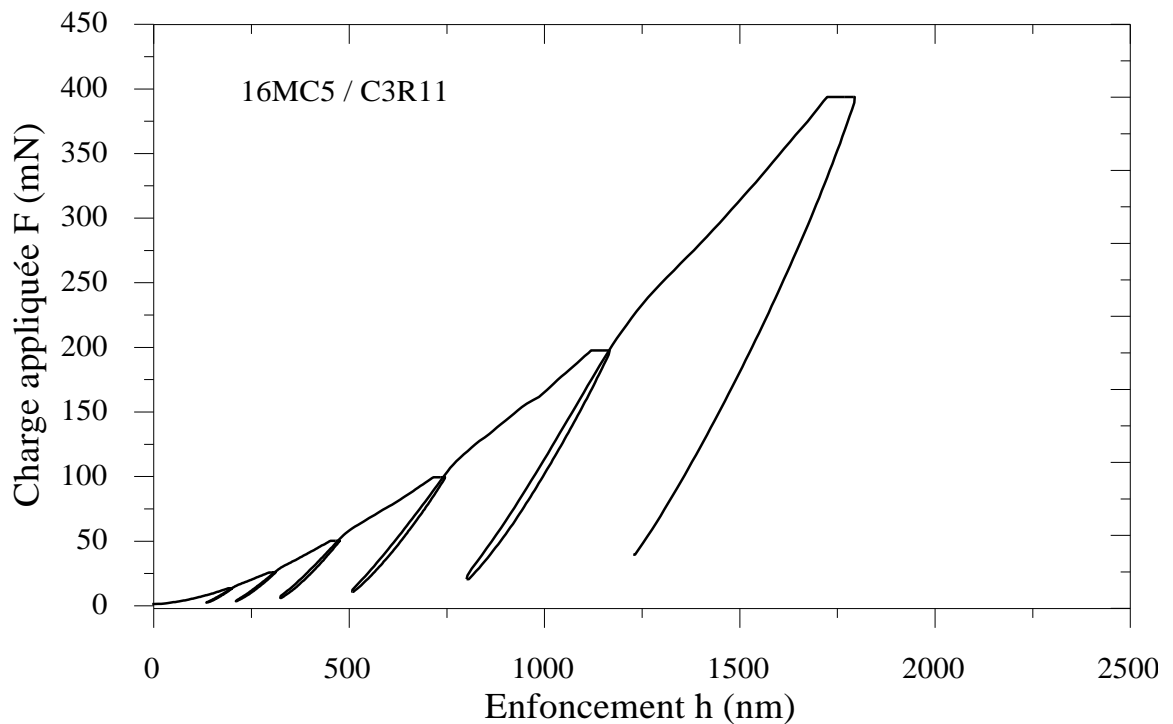


Fig. III.21 : Exemple d'une séquence de nanoindentation à charges imposées, obtenue sur un échantillon cimenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1150 °C

Le complément des séquences de nanoindentation à charges imposées, obtenues pour les autres échantillons est donné à l'annexe IV.

Conclusion

Dans ce chapitre les matériaux étudiés, le mode de préparation des échantillons, les investigations expérimentales utilisées pour la réalisation du traitement de cémentation, du chromage électrolytique, du traitements thermique de recuit, les techniques et les équipements utilisés ont été présentés.

Les dépôts par voie humide représentent la majeure partie du marché du revêtement. Nous nous intéresserons ici à la principale méthode d'application des dépôts par voie humide, qui est l'électrolyse dans des bains contenant le réactif à déposer. Le réactif à déposer dans ce travail de thèse est le chrome.

Il est déposé à la suite d'un enrichissement par le carbone (cémentation en caisse) de deux nuances d'aciers le XC 18 et le 16 MC5.

La profondeur de cémentation, la dureté des couches cémentées et l'épaisseur de chromage sont mesurés dans ce travail.

Ces deux opérations et leur caractérisation ont été réalisées au sein de deux entreprises Algériennes réputées par leur expérience et leur professionnalisme dans le domaine des traitements de surfaces. C'est deux entreprises sont la BCR de sétif et de Oued Rhiou.

La cémentation solide et le chromage électrolytique sont suivi par un traitement thermique de recuit qui permet la conversion de la surface chromée en carbures par diffusion du carbone de la zone cémentée vers la surface et précipitation des carbures de chrome. Ce traitement a été réalisé à l'Algérienne des fonderies de Tiaret (ALFET – Tiaret)

L'épaisseur des dépôts obtenus a été mesurée par microscopie optique, leur morphologie est mise en évidence par microscopie électronique à balayage et leurs caractéristiques mécaniques ont été déterminées par nanoindentation au Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (LMPGM) de l'ENSAM – CER de Lille en France.

La diffraction des rayons X (DRX), dédiée à la détermination de la nature des couches déposées a été réalisée au Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR CNRS 8517, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille en France.

Le chapitre suivant (chapitre IV) sera consacré aux résultats obtenus en utilisant ces moyens et ces techniques de caractérisation et à leurs interprétations.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES COUCHES DEPOSÉES

Introduction

L'objectif de notre étude est d'obtenir par une méthode indirecte un dépôt de carbure de chrome, qui combine une résistance à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation pour la protection de substrats à bas carbone et de bonnes propriétés mécaniques. Un tel dépôt doit contenir peu d'oxydes car ces derniers sont généralement néfastes à l'adhérence du dépôt sur la pièce à protéger. Les conditions optimales nécessaires pour l'obtention de ce type de dépôts ont été déterminées à partir de l'étude de l'influence des principaux paramètres tels que : la nature du substrat, la durée de cémentation, la température de recuit, et la manière de préparation de la surface des substrats, sur les propriétés et l'adhérence des dépôts réalisés.

Les couches déposées sur les échantillons en acier XC18 et 16MC5 et qui ont faits l'objet des diverses caractérisation sont désignés par la suite par la lettre C (traitement de cémentation) suivi d'un nombre de 1 à 4 (qui correspond respectivement à la durée de cémentation de 3 heures, 4, 5 et 6 heures) et d'une lettre R (traitement thermique de recuit) suivi d'un nombre de 4 à 12 (qui correspond respectivement à la température de recuit qui varie de 400 °C à 1150 °C), comme c'est détaillé au tableau IV.1.

Tab. IV.1 : Désignation des échantillons en aciers XC18 et 16MC5 ayant subit une cémentation, un chromage électrolytique et un traitement thermique de recuit

Cémentation	Chromage électrolytique	Recuit réalisé
		R4 : recuit à 400 °C
		R5 : recuit à 500 °C
		R6 : recuit à 600 °C
		R7 : recuit à 700 °C
C1 : cémentation pendant 3 heures	1 heure	R8 : recuit à 800 °C
		R9 : recuit à 900 °C
		R10 : recuit à 1000 °C
		R12 : recuit à 1100 °C
		R11 : recuit à 1150 °C
C2 : cémentation pendant 4 heures	Idem	Idem
C3 : cémentation pendant 5 heures	Idem	Idem
C4 : cémentation pendant 6 heures	Idem	Idem

IV.1. Caractérisation des couches cémentées

IV.1.1. Profondeur de cémentation

Les résultats des analyses chimiques réalisées à l'aide d'un spectromètre à étincelles (Spark Spectrometer) sur plusieurs échantillons, montrent que le pourcentage de carbone obtenu après cémentation est compris entre 0.7 % et 0.8 % (% massique).

Les figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 représentent la mesure de l'épaisseur de la couche cémentée des échantillons carburés respectivement pendant 3 heures, 4, 5 et 6 heures, des deux nuances d'aciers, et qui apparaît plus sombre que le substrat suite à l'attaque à l'acide nitrique (HNO_3).

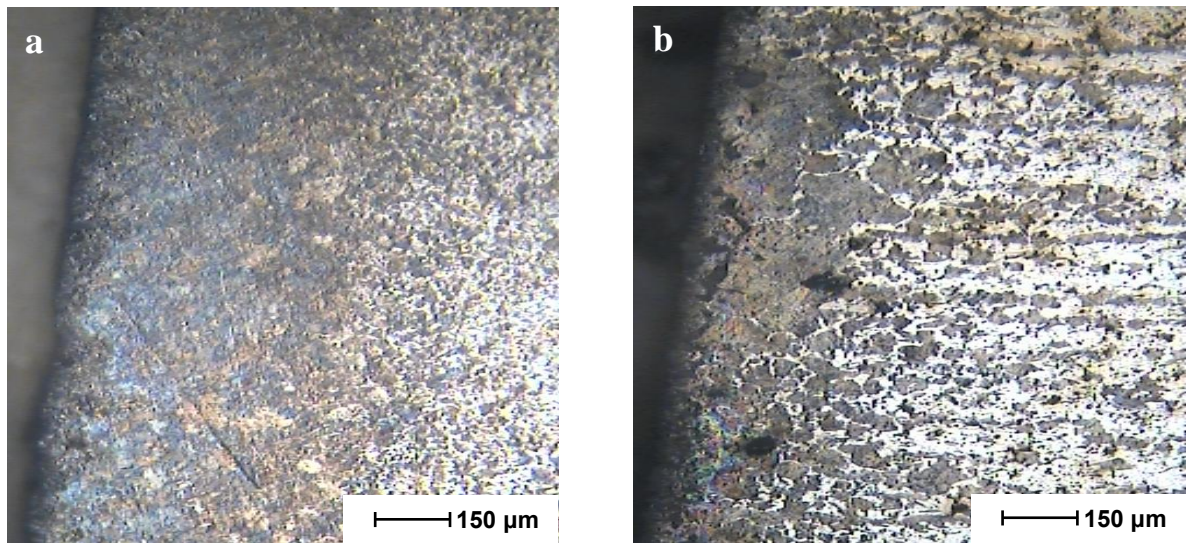


Fig. IV.1 : Analyse métallurgique des aciers cémentés, a) 16MC5, b) XC18.
Durée de cémentation : 3 heures

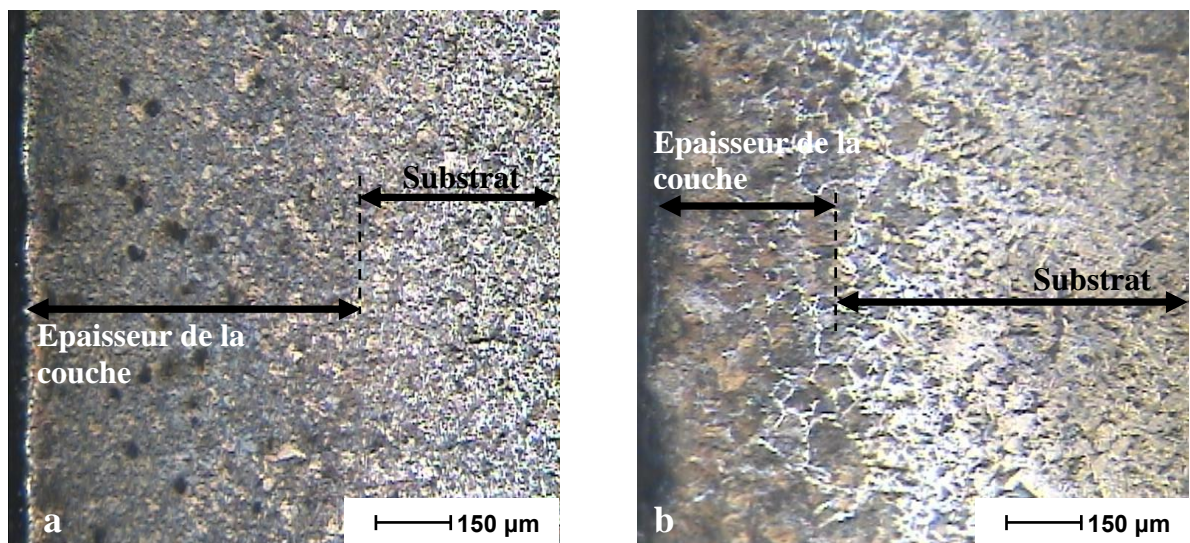


Fig. IV.2 : Analyse métallurgique des aciers cémentés, a) 16MC5, b) XC18.
Durée de cémentation : 4 heures

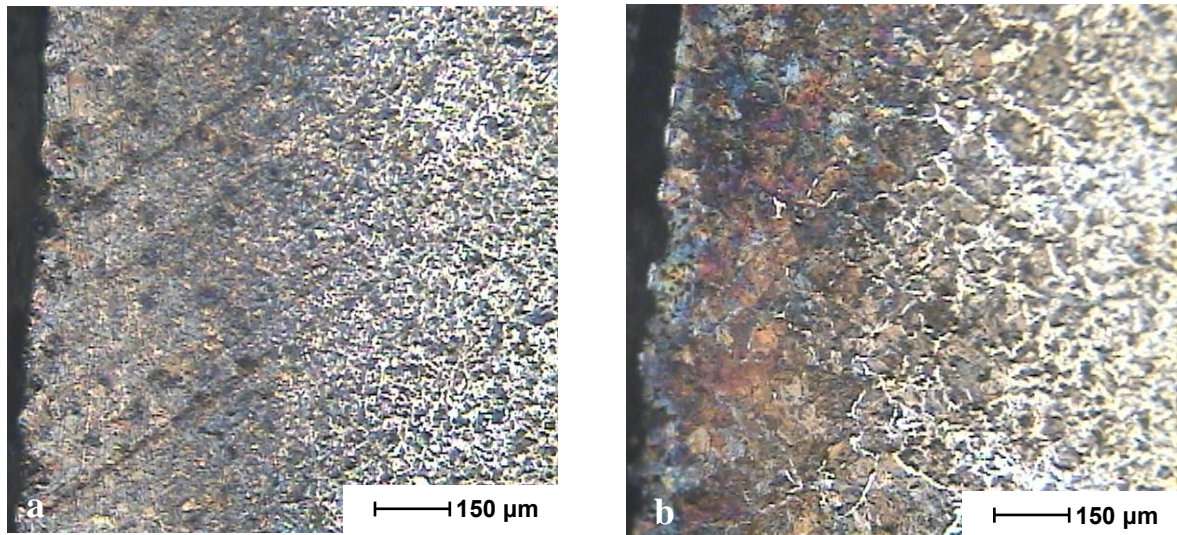


Fig. IV.3 : Analyse métallurgique des aciers cimentés, a) 16MC5, b) XC18.
Durée de cémentation : 5 heures

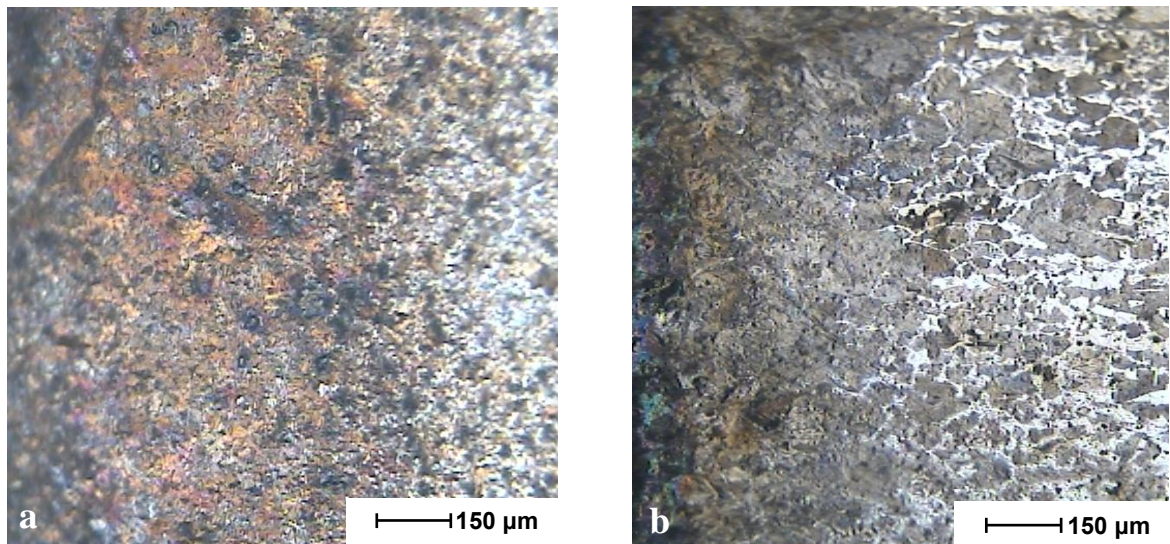


Fig. IV.4 : Analyse métallurgique des aciers cimentés, a) 16MC5, b) XC18.
Durée de cémentation : 6 heures

Les courbes de la figure IV.5 ont été obtenues à partir des observations microscopiques des échantillons cimentés (figure IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4) et en calculant la moyenne arithmétique d'au moins trois mesures de l'épaisseur de la couche cimentée.

Ces courbes représentent l'évolution de la profondeur de cémentation en fonction du temps de cémentation pour les deux nuances d'aciers.

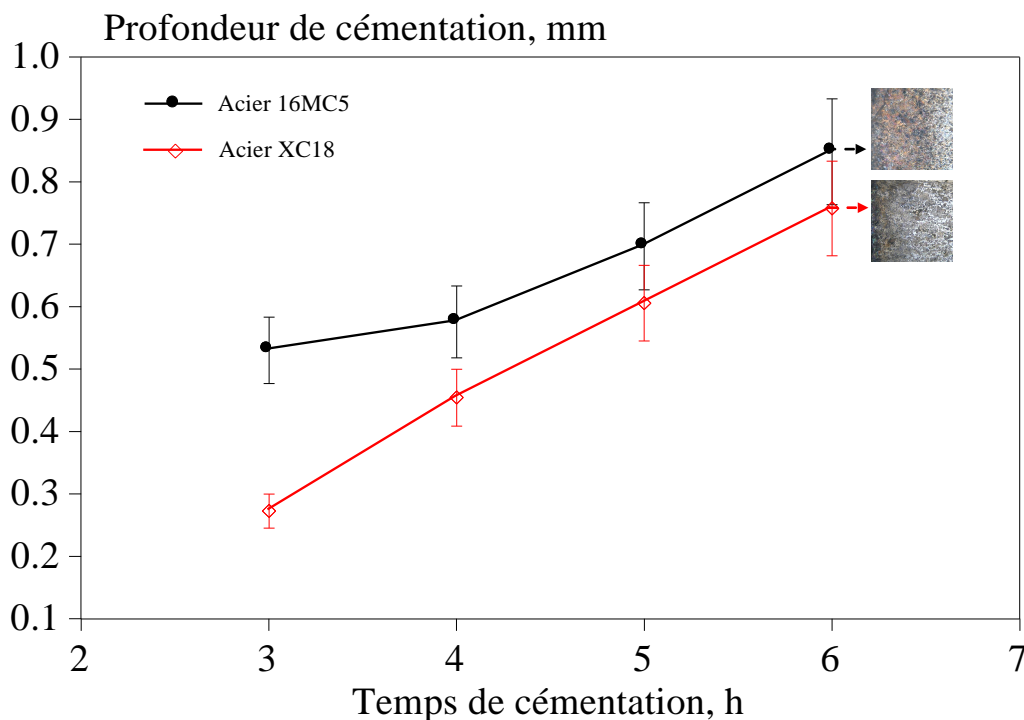


Fig. IV.5 : Profondeur de cémentation, en fonction du temps de cémentation. Cémentation en caisse à 930 °C.

Cette figure illustre, d'une part, l'influence du temps de cémentation sur l'épaisseur cimentée et, d'autre part, le rôle de la composition de l'acier sur la profondeur de cémentation obtenue.

Pour une durée de cémentation de 3 heures, la couche cimentée est plus mince et atteint 300 μm en raison d'une faible vitesse de diffusion. Elle augmente quasiment linéairement avec la durée de traitement qui est l'un des principaux facteurs influençant l'épaisseur de la zone de diffusion.

L'acier faiblement allié (16MC5) est plus favorable à la pénétration du carbone que l'acier de classe XC (XC18).

Ainsi, la profondeur dépend principalement des conditions de traitement de cémentation. Elle est fonction de la température de cémentation, de temps de maintien et des nuances des aciers employés [85].

Cette profondeur variée avec la composition de l'acier utilisée c'est-à-dire avec sa trempabilité. Plus celle-ci est élevée, plus l'épaisseur de cémentation sera grande. Cette action est visible sur la figure IV.5. Les aciers à faible trempabilité de types XC, comme le XC18 considéré dans cette étude, admettent une épaisseur de cémentation moins importante que ceux faiblement alliés tel que le 16MC5, qui possède une trempabilité plus élevée.

IV.1.2. Dureté des couches cémentées

La cémentation améliore considérablement la dureté des aciers étudiés. Cette dureté augmente avec le temps de cémentation, pour atteindre son maximum vers les 5 heures de cémentation et cela pour les deux nuances (Fig. IV.6-IV.7).

Il semble que des concentrations plus élevées en carbone dans la couche superficielle dégradent les propriétés mécaniques de la pièce cémentée.

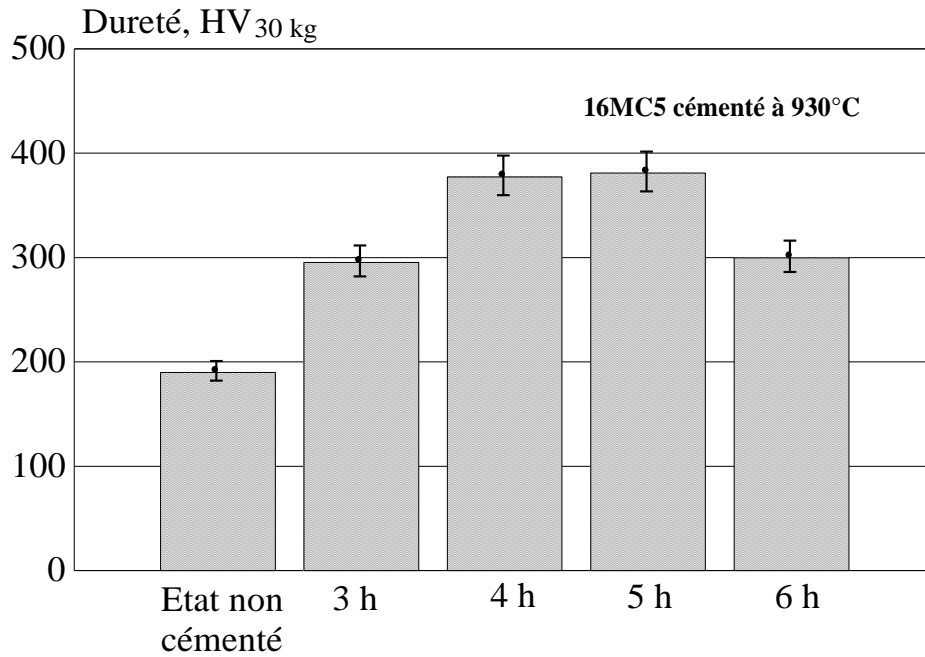


Fig. IV.6 : Effet de la durée de cémentation sur la dureté

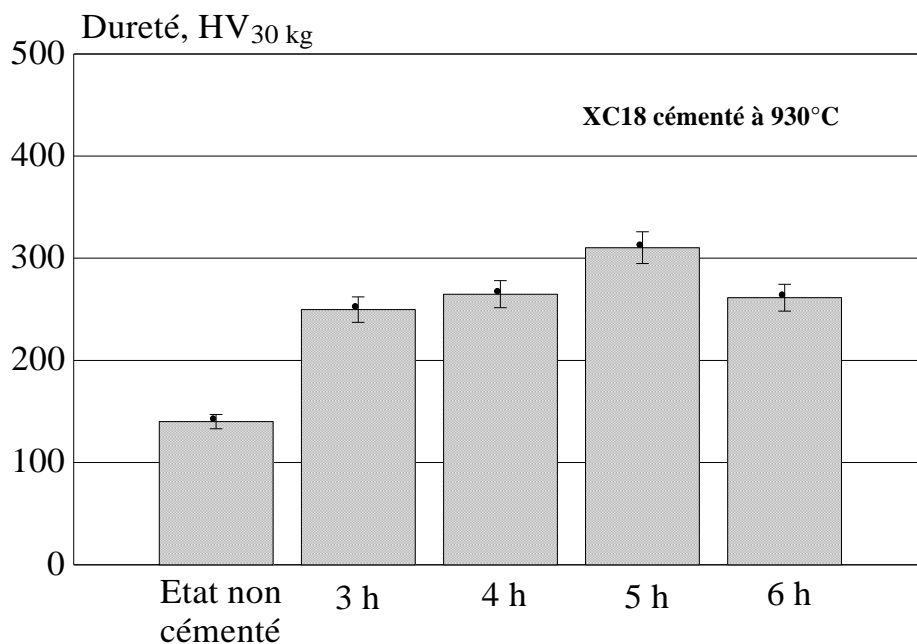


Fig. IV.7 : Effet de la durée de cémentation sur la dureté

Une comparaison de la valeur de la dureté des aciers cémentés (16MC5, XC18) montre que celle-ci est plus importante pour l'acier faiblement allié que l'acier de classe XC (figure IV.8).

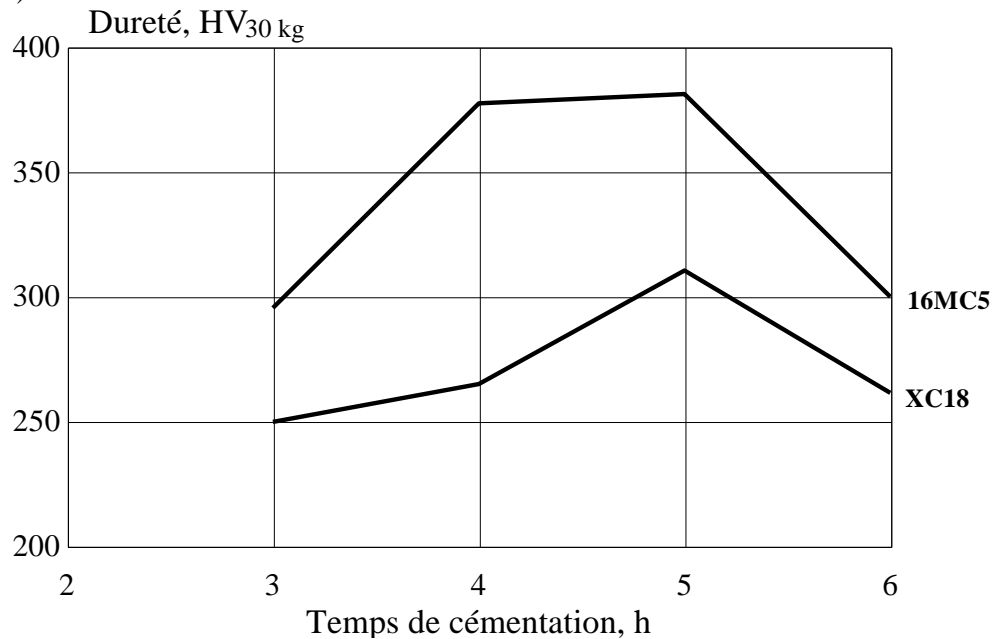


Fig. IV.8 : Comparaison des duretés des aciers cémentés.
Température de cémentation : 930 °C

IV.2. Caractérisation du dépôt électrolytique

Avec les paramètres expérimentaux décrits dans le chapitre III et la solution électrolytique telle que donnée en III.3.2, l'épaisseur de chromage mesurée sur l'ensemble des échantillons cémentés et exprimée en fonction de la durée de cémentation pour les deux nuances d'acier, est donnée sur la figure suivante.

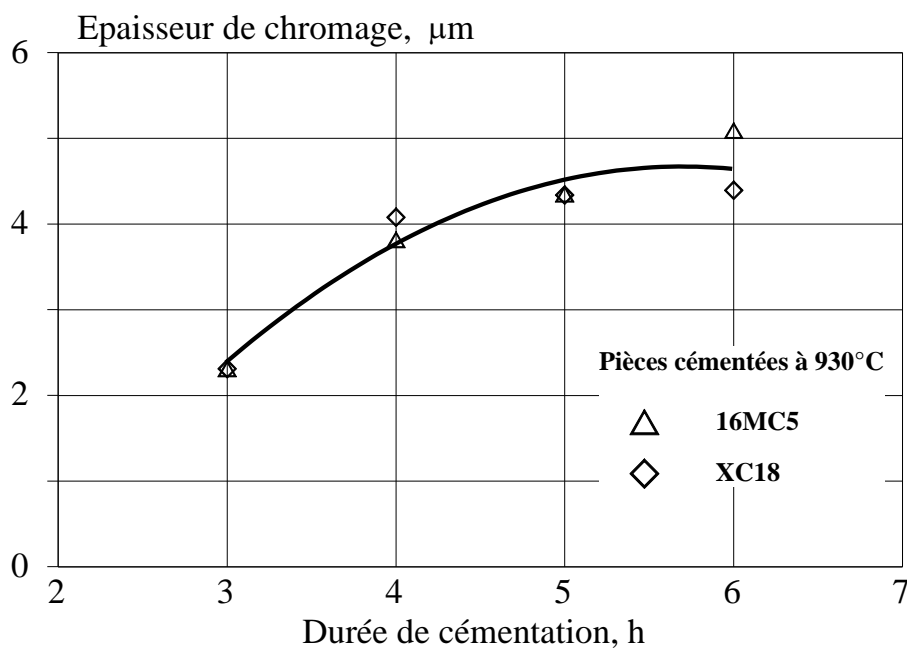


Fig. IV.9 : Variation de l'épaisseur de chromage pour des pièces cémentées pendant 3, 4, 5 et 6 heures.

D'une manière générale et d'après la figure IV.9, l'épaisseur de chromage augmente progressivement avec la durée de cémentation.

Il semble que la grande affinité du chrome pour le carbone (tendance à former des carbures) fait que, le chrome réagit facilement avec le carbone et diffuse dans la couche cémentée jusqu'à une certaine profondeur ; dépendante de la durée de cémentation [86]. Il semble aussi que, l'épaisseur de chromage se stabilise avec une surcarburation des aciers (6 heures de cémentation).

IV.3. Traitement thermique de Recuit

Pour les traitements effectués à 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C, nous avons remarqué l'absence de toute couche protectrice. Par contre, le recuit pratiqué entre 1100 °C et 1150 °C est très propice à la formation de couches protectrices, constituées de carbures de chrome de type $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 et Cr_3C_2 [65] [87] et résistantes à l'usure comme le montre les clichés MEB de la figure IV.10 et IV.11. Les échantillons revêtus ont un éclat métallique et une couleur grise.

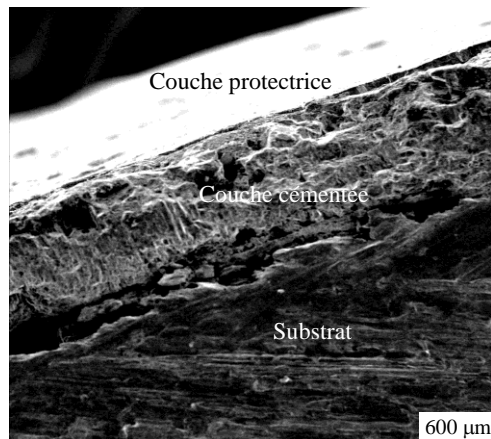


Fig. IV.10 : Coupe transversale de l'acier 16MC5 cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1150 °C

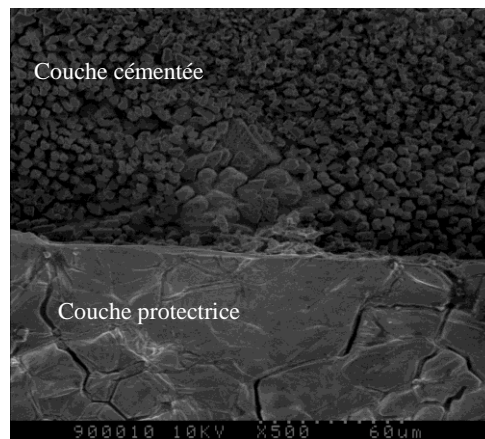


Fig. IV.11 : Morphologie de la couche protectrice et de la couche cémentée de l'acier XC18 cémenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1150 °C

IV.4. Caractérisation des carbures obtenus

IV.4.1. Mesure de l'épaisseur des dépôts

Les résultats obtenus montrent que l'épaisseur moyenne des dépôts réalisés avoisine les 12,5 à 15 μm . Cette couche (figure IV.12), sera caractérisée par la suite pour déterminer la morphologie, la nature et les caractéristiques mécaniques de ce type de carbures de chrome obtenus dans ce travail.

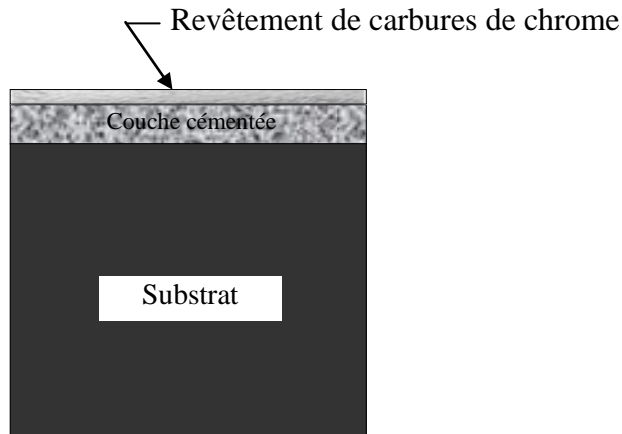


Fig. IV.12 : Couche de conversion diffusion (couche cémentée) et revêtement de carbures de chrome déposés sur les aciers à bas carbone XC18 et 16MC5

La micrographie de la figure IV.13 présente cette couche visualisée au microscope optique. Les valeurs obtenues représentent la moyenne de cinq essais par échantillon.

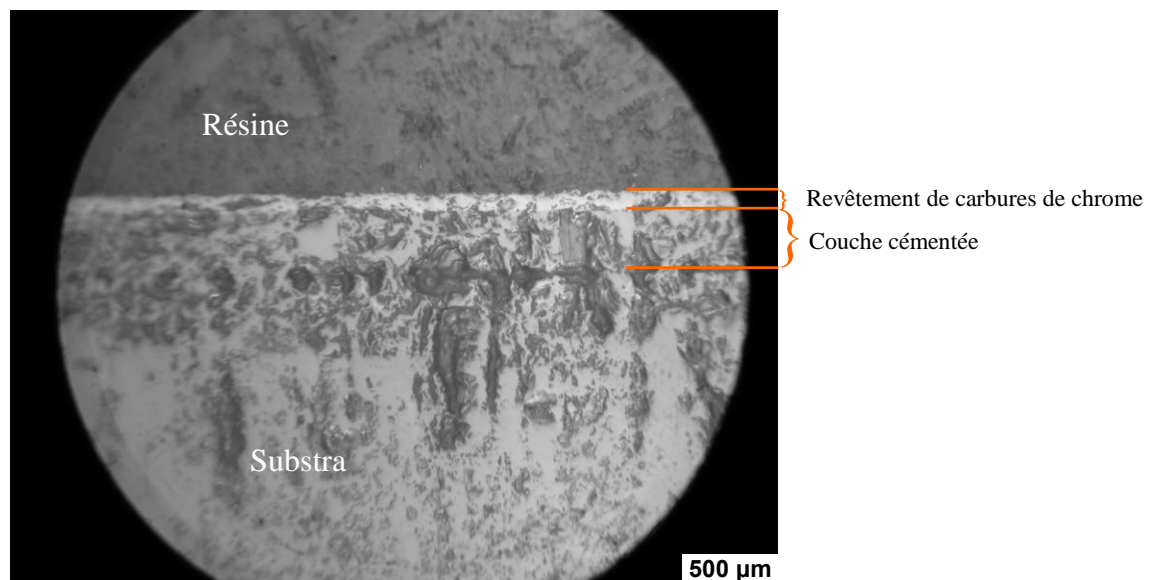


Fig. IV.13 : Mesure de l'épaisseur des couches déposées par microscopie optique

IV.4.2. Analyse par le MEB

La formation de carbures peut être influencée par la teneur en carbone et par la nature de l'acier, car certains éléments tels que le chrome, le manganèse ou le molybdène favorisent la surcarburation et donc la formation de carbures. Toutefois, ce sont les conditions de traitements (température de recuit par exemple) qui ont une action prépondérante [85].

Les clichés MEB ont été réalisés sur l'ensemble des échantillons cimentés, chromés et recuits à différentes températures.

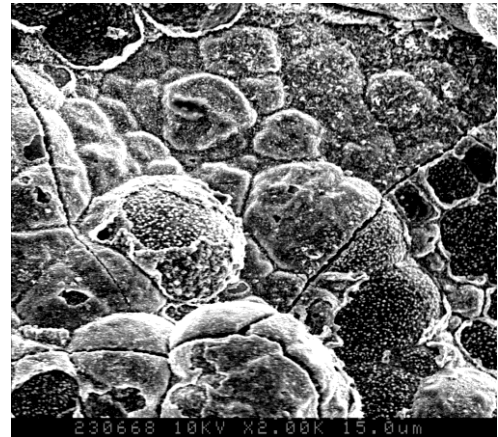
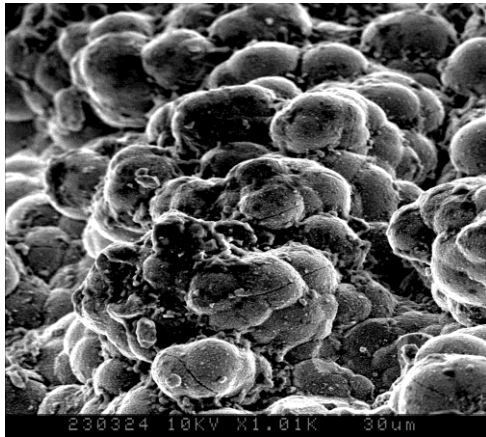


Fig. IV.14 : Morphologie des couches cimentées (absence de la couche protectrice), de l'acier 16MC5 cimenté pendant 4 heures, chromé et recuit à 500 °C (cliché MEB de gauche) et de l'acier XC18 cimenté pendant 4 heures, chromé et recuit à 600 °C (cliché MEB de droite).

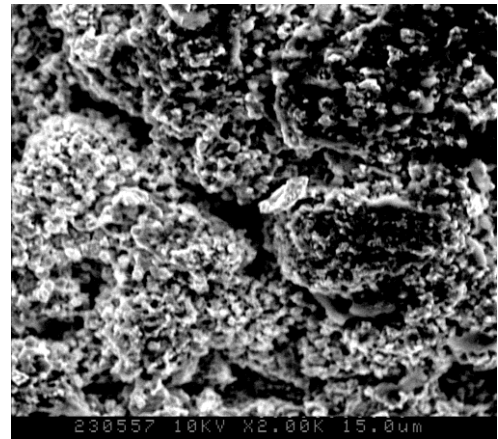
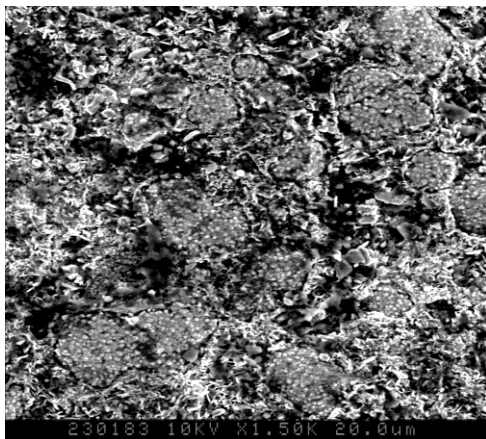


Fig. IV.15 : Clichés MEB des couches cimentées (absence de la couche protectrice), de l'acier 16MC5 cimenté pendant 4 heures, chromé et recuit à 800 °C (figure de gauche) et de l'acier XC18 cimenté pendant 4 heures, chromé et recuit à 900 °C (cliché MEB de droite).

D'après les clichés MEB de la figure IV.14 et de la figure IV.15, on constate que les recuits réalisés à des températures inférieures à 1000 °C n'apportent aucune modification de la structure des dépôts et aucune couche protectrice n'a pu être observée sur ces clichés pour les deux types d'aciers.

Les clichés MEB réalisés par la suite, mettent en évidence l'influence pour l'ensemble des échantillons, de la température de recuit pratiqué entre 1100 °C et 1150 °C sur l'apparition de couches protectrices, qui ont un éclat métallique et une couleur grise, comme le montre les clichés MEB des figures IV.16, IV.17, IV.18, IV.19, IV.20 et IV.21 pour l'acier 16MC5. On observe également sur les clichés MEB des figures IV.22, IV.23 et IV.24 pour l'acier XC18, l'existence de cette couche.

La figure IV.16 présente une coupe transversale du dépôt obtenu sur le substrat 16MC5 cimenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C1R12). Le recuit réalisé à cette température a tendance à révéler la présence de la couche protectrice.

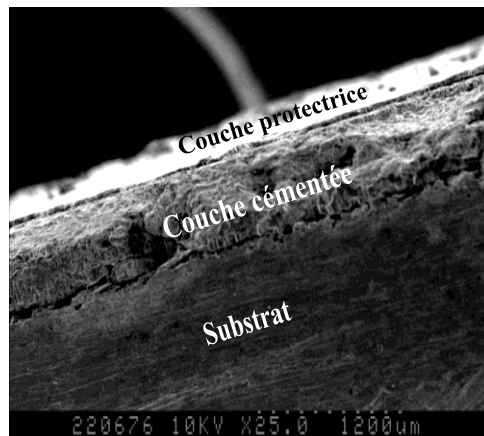


Fig. IV.16 : Coupe transversale de l'acier 16MC5 cimenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C1R12)

La morphologie à plus fort grandissement de la couche cimentée et du revêtement obtenu (figure IV.16) est présentée par les clichés MEB de la figure IV.17.

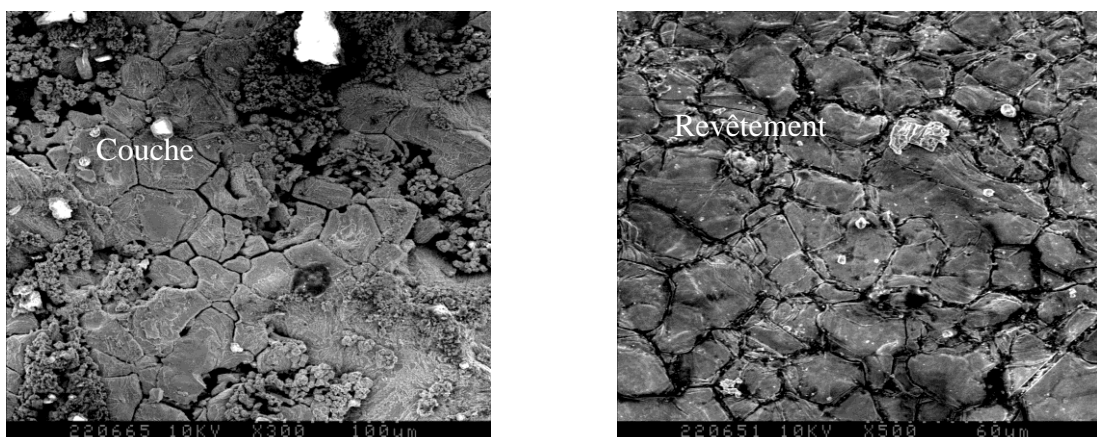


Fig. IV.17 : 16MC5 / C1R12,
photo de gauche : morphologie de la couche cimentée
photo de droite : morphologie du revêtement obtenu

Les dépôts de carbures de chrome élaborés présentent une densité de fissures relativement importante. Ces fissures sont causées par des contraintes de traction élevées dans le revêtement et qui peuvent également se développer lors du traitement de recuit. Cependant, ces fissures ne nuisent pas à l'adhérence du dépôt.

Les revêtements obtenus pour une durée de cémentation de 5 heures (C3R12), présentent le même aspect que ceux cémentés pendant 3 heures (figure IV.18).

Le cliché MEB à un grossissement plus élevé (cliché de droite de la figure IV.18) révèle une morphologie rugueuse du revêtement obtenu.

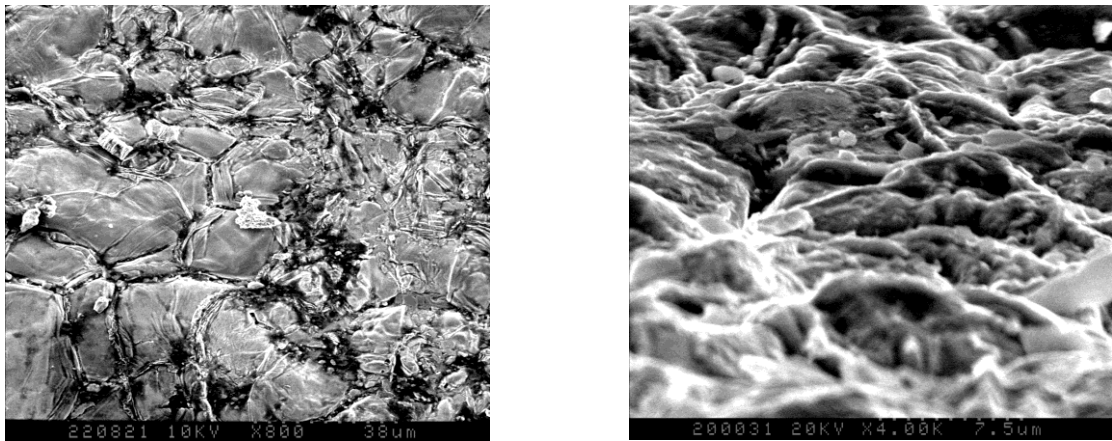


Fig. IV.18 : Morphologie à différentes échelles de la couche protectrice déposée sur le substrat 16MC5 cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C3R12)

D'après les clichés obtenus (figure IV.19, IV.20 et IV.21), on observe que les échantillons recuits à 1150 °C, révèlent que la morphologie des revêtements présente un réseau de fissures multiaxial superficiel appelé faïençage [88].

Le faïençage n'aboutirait pas nécessairement à un écaillage du dépôt, ce qui a été observé sur les dépôts réalisés sur le substrat 16MC5. L'écaillage des revêtements déposés sur le substrat XC18 est remarqué à partir du faïençage de ces derniers.

Le faïençage peut être expliqué par des contraintes particulièrement élevées dans les dépôts. Ces fissures ne sont pas profondes, le faïençage tel que nous l'avons sur nos échantillons était superficiel.

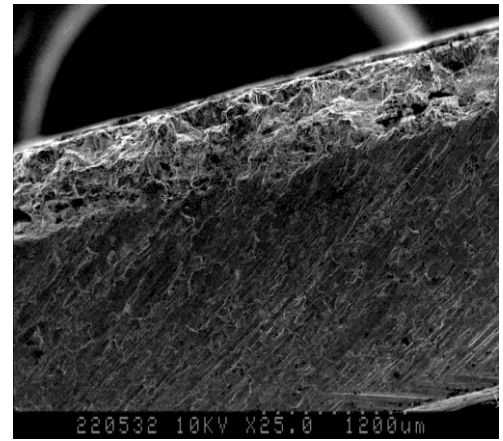
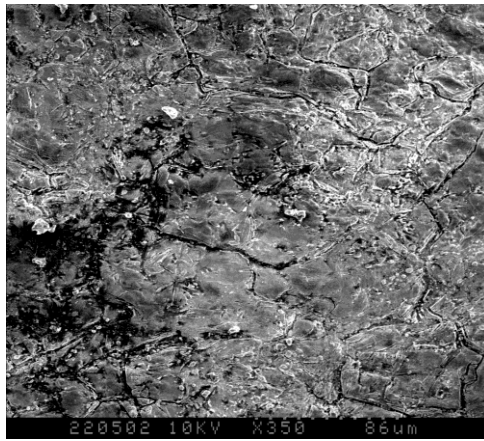


Fig. IV.19 : Coupe transversale et morphologie du revêtement obtenu de l'acier 16MC5 cimenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C1R11)

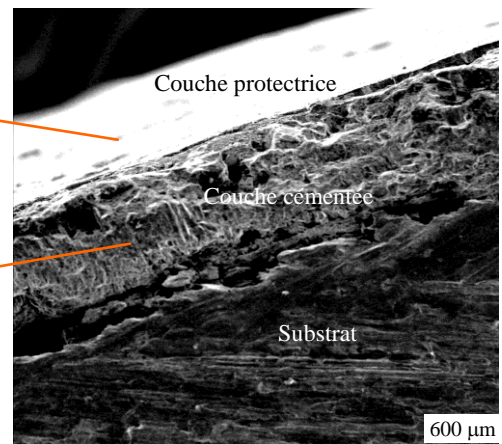
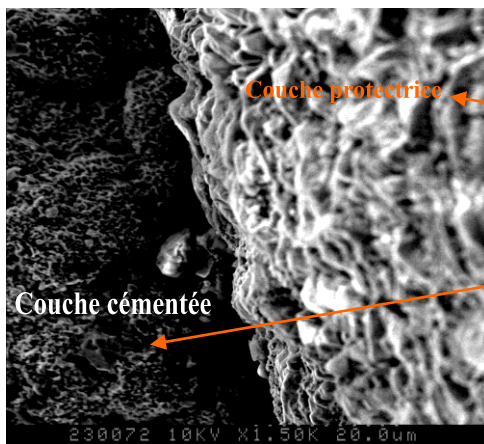


Fig. IV.20 : Coupe transversale de l'acier 16MC5 cimenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C3R11)

Le cliché de la figure IV.20, illustre aussi la présence des mêmes couches que sur les clichés précédents et montre une couche cimentée très importante avec de nombreux défauts (trou, arrachements...etc).

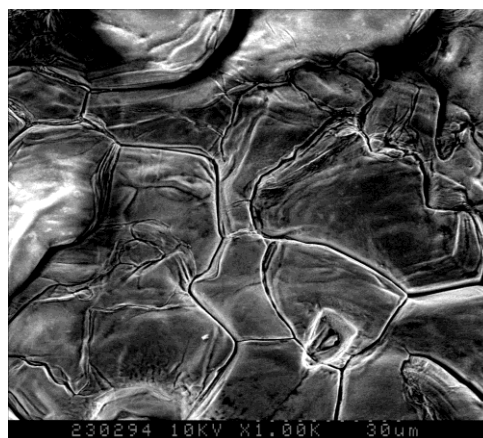


Fig. IV.21 : Morphologie de la couche protectrice de l'acier 16MC5 cimenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C4R11)

Le faïençage remarqué sur les revêtements obtenus, est sous forme de plaquettes ou de polygones, avec une taille qui augmentent avec la durée de cémentation.

Ainsi, la taille de ces plaquettes est plus importante pour le revêtement C4R11 (figure IV.21), qui donne une morphologie moins dense, que pour le revêtement C1R11 (figure IV.19), qui donne une morphologie plus dense.

Les clichés des figures IV.22, IV.23 et IV.24 pris au MEB représentent la morphologie des revêtements déposés sur l'acier XC18

Les clichés révèlent principalement la même morphologie que ceux déposés sur le premier substrat.

Ils sont gris foncés avec une forte rugosité de surface et sont faiblement adhérents sur le substrat XC18, mais adhérents sur le substrat 16MC5.

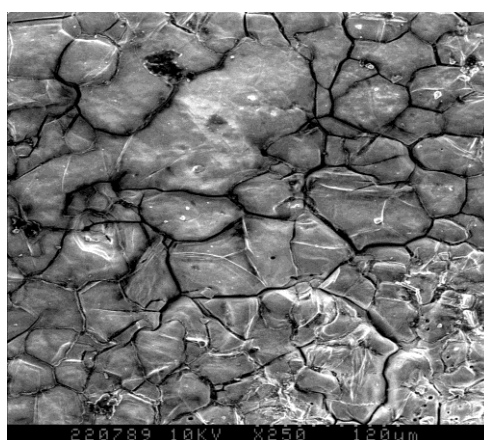


Fig. IV.22 : Cliché MEB de la couche cémentée et de la couche protectrice, de l'acier XC18 cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C3R12)

Un écaillage de la couche (délamination) a été également observé sur le dépôt de la figure IV.23 réalisé sur le substrats XC18.

La présence de fortes contraintes de tension dans la couche déposée peut engendrer sa délamination et cela lorsque l'énergie de déformation induite par l'état de contraintes excède l'adhérence à l'interface [79].

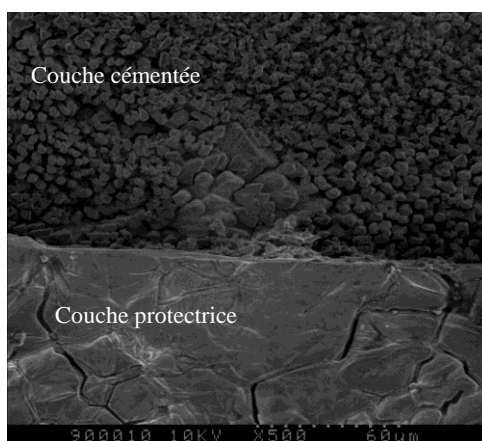


Fig. IV.23 : Cliché MEB de la couche cémentée et de la couche protectrice, de l'acier XC18 cémenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C1R11)

Une épaisseur importante de la couche protectrice peut aussi induire une détérioration de l'adhérence ou un décollement de cette couche en raison des contraintes internes du matériau qui deviennent élevées [89].

La figure IV.24 présente le faïençage de la couche protectrice, de l'acier XC18 cémenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C4R11). Cette morphologie est moins dense suite à la taille importante des plaquettes formées par faïençage.

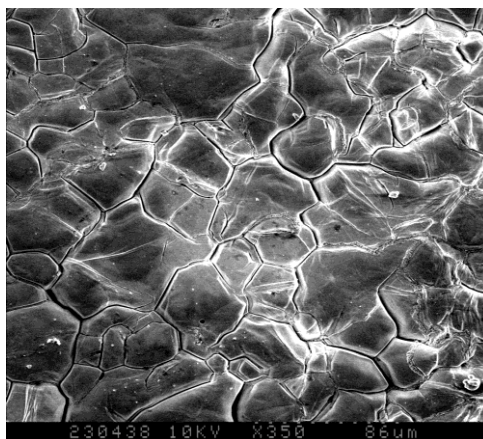


Fig. IV.24 : Morphologie de la couche protectrice, de l'acier XC18 cémenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C4R11)

Conclusion

La comparaison des clichés MEB des revêtements déposés sur les substrats en acier 16MC5 et XC18, montre que les morphologies des revêtements sont similaires, elles présentent un faïençage, dû à la présence de contraintes internes dans les dépôts.

Ces micrographies montrent que le traitement thermique de recuit réalisé à des températures comprises entre 1100 et 1150 °C, a une influence minime sur la morphologie des dépôts.

La densité des fissures est plus importante pour les échantillons cémentés pendant 3 heures que ceux cémentés pendant 6 heures. A plus fort grandissement, on observe également l'aspect rugueux des dépôts.

Les revêtements réalisés sont adhérents sur le substrat 16MC5 et faiblement adhérents sur le substrat XC18 et on remarque une délamination (décollement) de ces revêtements sur le XC18.

Ces anomalies sont dues, pour l'essentiel, aux contraintes internes qui peuvent générer des défauts d'adhérence et à des conditions d'application et/ou une insuffisance de la préparation de surface avant recouvrement.

D'après les clichés MEB obtenus, la morphologie des revêtements se différencie en fonction de la modification des facteurs suivants : température de recuit, durée de cémentation et nature du substrat.

IV.4.3. Analyse par DRX

La caractérisation par DRX est réalisée dans ce travail pour détecter le type de carbure présent en surface. Le dispositif utilisé, est un diffractomètre à rayons X en montage classique θ - 2θ .

L'identification des carbures de chrome élaborés est effectuée en comparant les valeurs mesurées des intensités relatives I/I_0 , tracés sous forme de diagramme en bâtons en fonction de l'angle 2θ et obtenues par dépouillement des diffractogrammes réalisés, aux valeurs fournies par les fiches de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) et tracés aussi sous forme de diagramme en bâtons représentant les intensités relatives I/I_0 , en fonction de l'angle 2θ , comme le montre l'exemple de la figure IV.25.

L'ensemble des fiches JCPDS utilisées dans cette étude est donné à l'annexe V.

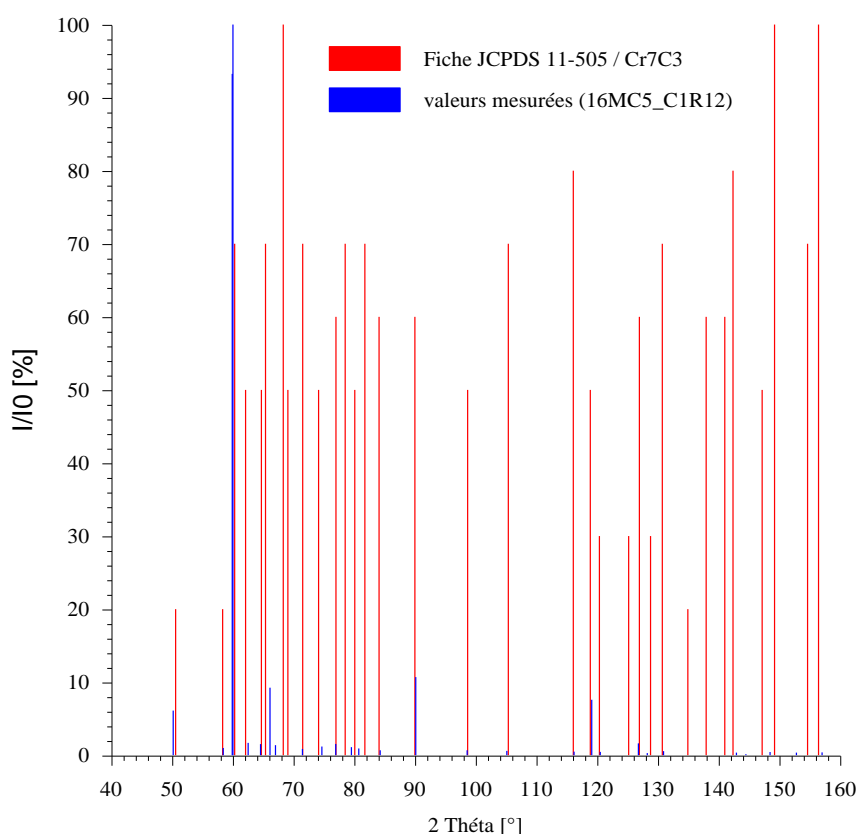


Fig. IV.25 : Comparaison des intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ , des valeurs mesurées obtenues par dépouillement des diffractogrammes réalisés, aux valeurs fournies par les fiches JCPDS (fiche JCPDS 11-550)

En utilisant cette méthode d'identification, nous avons tracé pour la majorité des dépôts réalisés les diffractogrammes correspondants.

Le reste des graphes exprimant les intensités relatives I/I_0 en fonction de l'angle 2θ et utilisés pour comparer les valeurs mesurées obtenues par dépouillement des diffractogrammes réalisés,

aux valeurs fournies par l'ensemble des fiches JCPDS des phases présentes dans les dépôts réalisés, sont donnés à l'annexe VI.

Sur la figure IV.26, le diagramme de DRX obtenu sur l'échantillon en acier 16MC5 cémenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C1R12) est représenté.

La DRX de cette surface montre la présence plus importante de deux types de carbures de chrome le Cr_3C_2 , et le Cr_7C_3 pour les échantillons ayant subi un traitement de cémentation de 3 heures (figure IV.26), chromé, et recuits à 1100 °C et pour ceux ayant subi un traitement de cémentation de 5 heures (figure IV.27), chromé, et recuits à la même température.

Nous notons que, les pics les plus intenses correspondent à ces deux phases très dures.

Les diagrammes des figures IV.26 et IV.27 révèlent aussi la formation minimale d'un autre carbure de chrome le Cr_{23}C_6 , qui est une phase très dure et des oxydes de chrome à la surface des échantillons.

En comparant les intensités relatives des différents pics des carbures de chrome, nous constatons que nous avons très peu de Cr_{23}C_6 en surface pour les échantillons recuits à 1100 °C.

Les intensités relatives aux pics de l'oxyde 4 sont négligeables. L'oxyde 5 qui n'a été détecté qu'une seule fois sur le diagramme de la figure IV.27, représente une intensité plus au moins importante. La présence d'oxydes en surface est insignifiante.

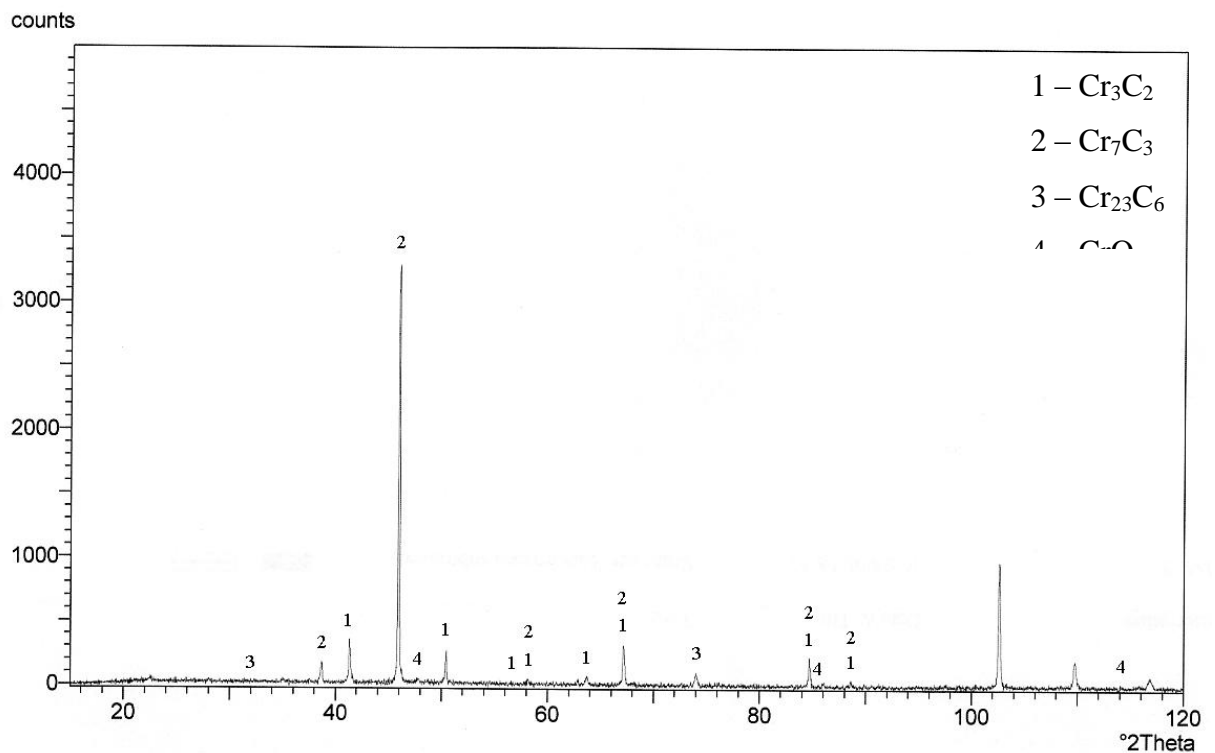


Fig. IV.26 : Diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur l'échantillon en acier 16MC5 cémenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C1R12)

Sur la figure IV.27, de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 est détecté pour de plus grands angles et pour une durée de cémentation de 5 heures, mais cet oxyde n'est pas observé sur la figure IV.26.

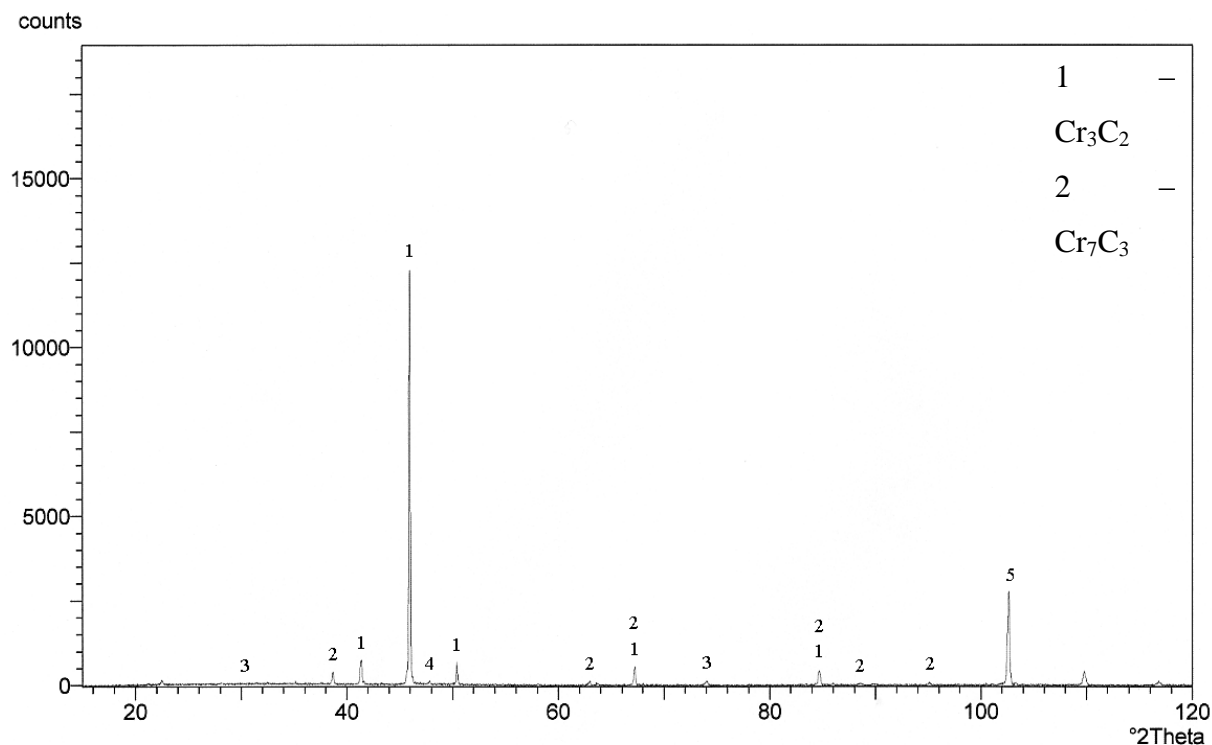


Fig.IV.27 : Diagramme de DRX obtenu sur l'échantillon en acier 16MC5 cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C3R12)

En comparant les diffractogrammes des figures IV.26 et IV.27, nous constatons que nous avons très peu d'oxydes de chrome en surface pour les échantillons recuits à 1100 °C.

On constate, sur les diagrammes des figures IV.28, IV.29 et IV.30 (échantillons recuits tous à 1150 °C et cémentés pendant des durées différentes) que, une cémentation pendant 5 heures (C3R11) favorise la formation des trois phases Cr_3C_2 , Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 dans les dépôts réalisés. Une cémentation pendant 3 heures (C1R11) et une surcarburation (cémentation pendant 6 heures, C4R11), fait disparaître le carbure Cr_{23}C_6 de la couche protectrice.

Ce type de carbure (Cr_{23}C_6) apparaît aussi avec l'augmentation de la température de recuit et leurs intensités relatives sont plus significantes pour une température de 1150 °C que pour une température de 1100 °C.

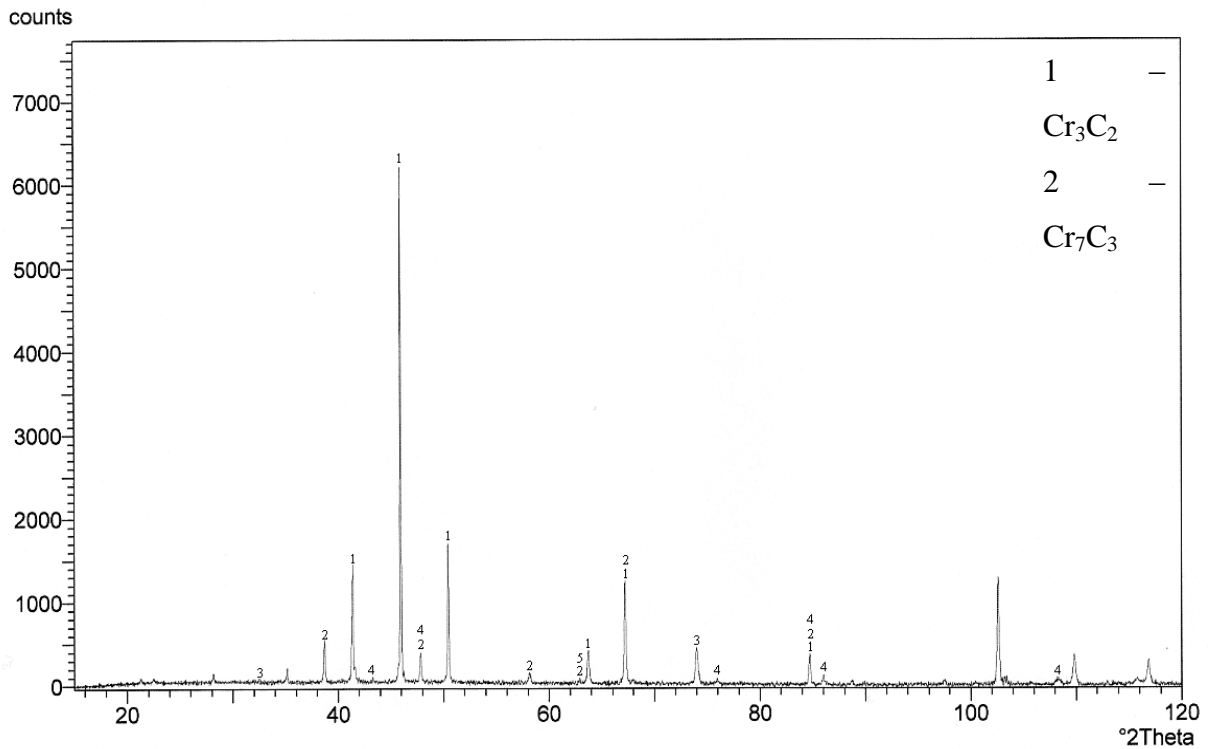


Fig. IV.28 : Diagramme de DRX obtenu sur l'échantillon en acier 16MC5
cémenté pendant 3 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C1R11)

Une augmentation de la durée de cémentation (cémentation pendant 5 et 6 heures) permet de détecter un autre oxyde de chrome : le Cr₂O₃. Cet oxyde n'a pas pu être détecté pour une cémentation de 3 heures.

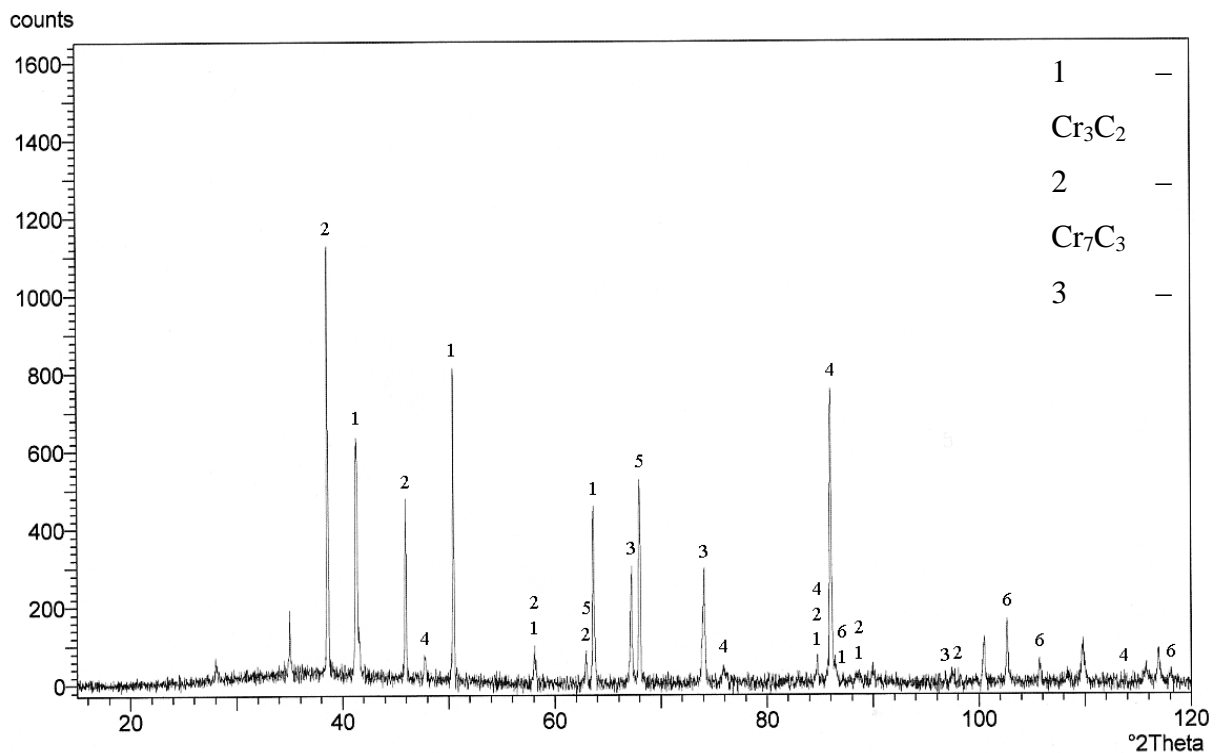


Fig. IV.29 : Diagramme de DRX obtenu sur l'échantillon en acier 16MC5
cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C3R11)

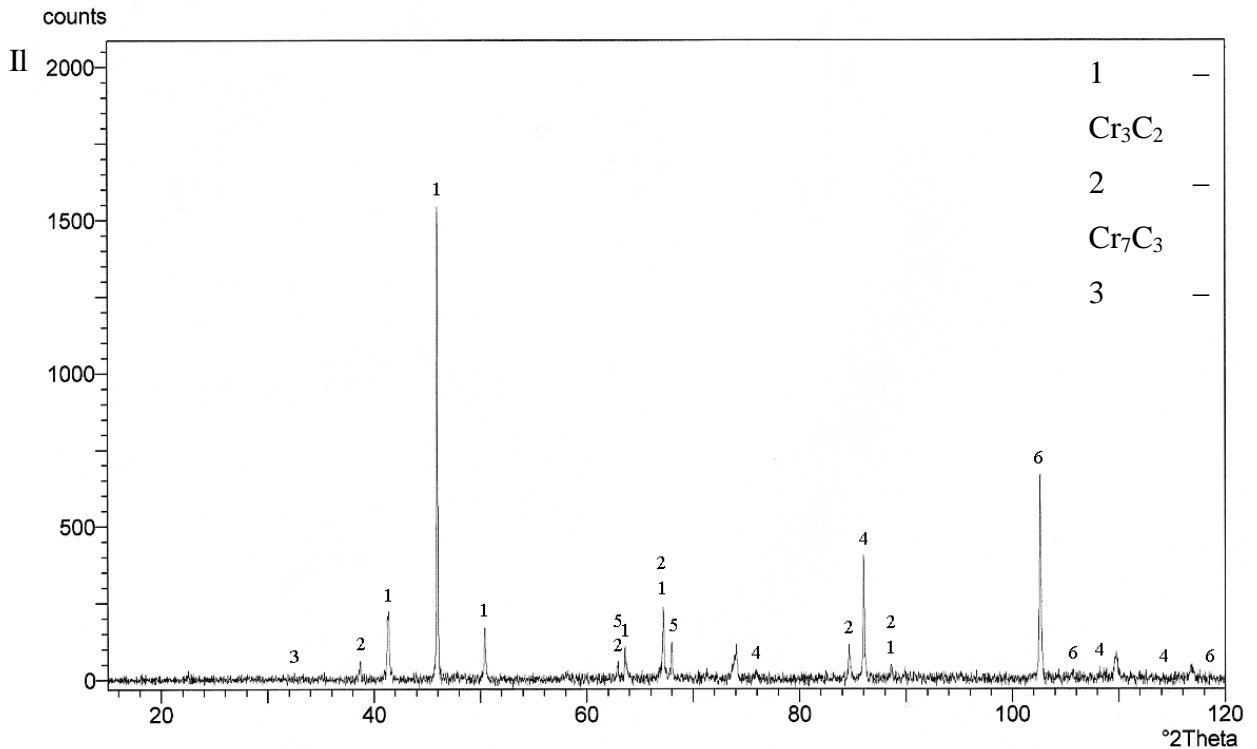


Fig. IV.30 : Diagramme de DRX obtenu sur l'échantillon en acier X16MC5 cémenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C4R11)

Une comparaison des intensités relatives des différents pics des carbures de chrome, met en évidence la présence plus importante en surface des phases très dures Cr_3C_2 , Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 , et surtout pour l'échantillon C3R11.

L'élément chrome réagit donc avec le carbone pour former des carbures, ces deux éléments ayant une forte affinité.

En comparant les intensités relatives des différents pics des échantillons recuits à 1150 °C, nous constatons que la présence d'oxydes en surface est plus au moins significative.

Sur les diagrammes de diffraction des rayons X des figures IV.31 et IV.32, on remarque la présence de différentes phases dans la couche déposée.

Ces diffractogrammes révèlent la présence de carbures de chrome et différents types d'oxydes de chrome, dont les oxydes 5 et 6 sont majoritaires.

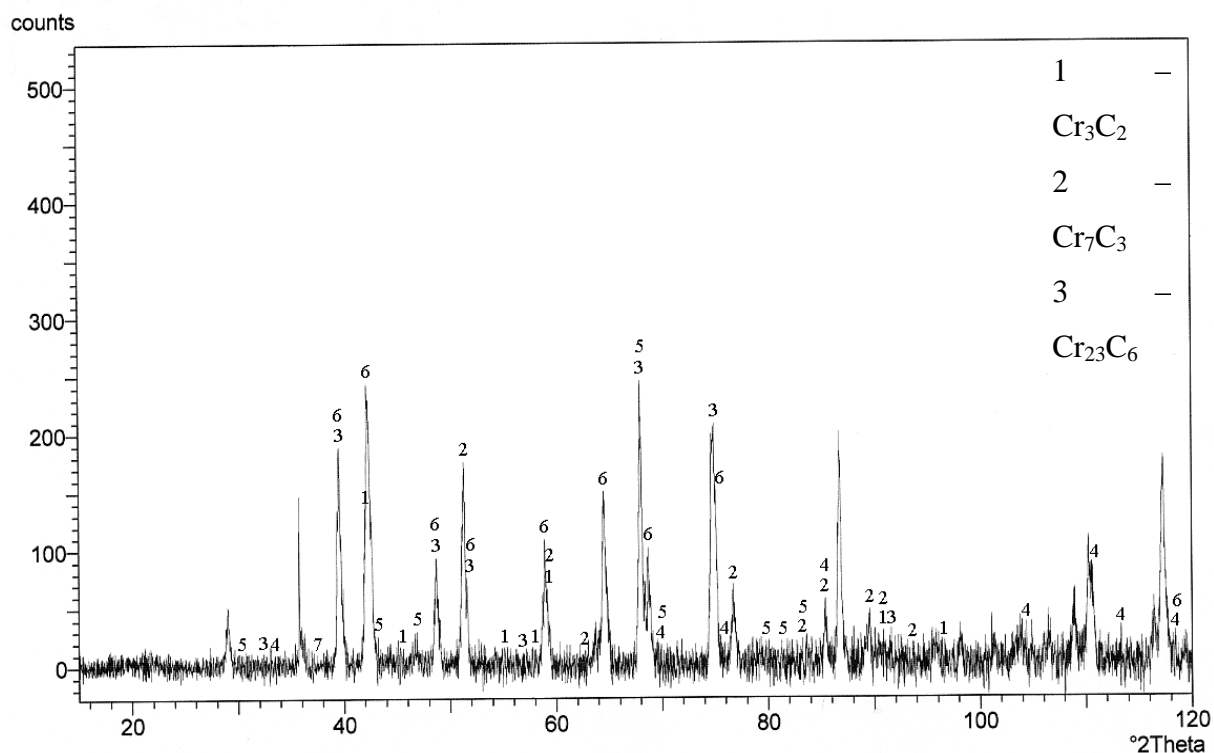


Fig. IV.31 : Diagramme de DRX obtenu sur l'échantillon en acier XC18
cémenté pendant 5 heures, chromé et recuit à 1100 °C (C3R12)

On remarque aussi, sur ces diffractogrammes, que les intensités des phases formées diminuent avec l'augmentation de la température de recuit.

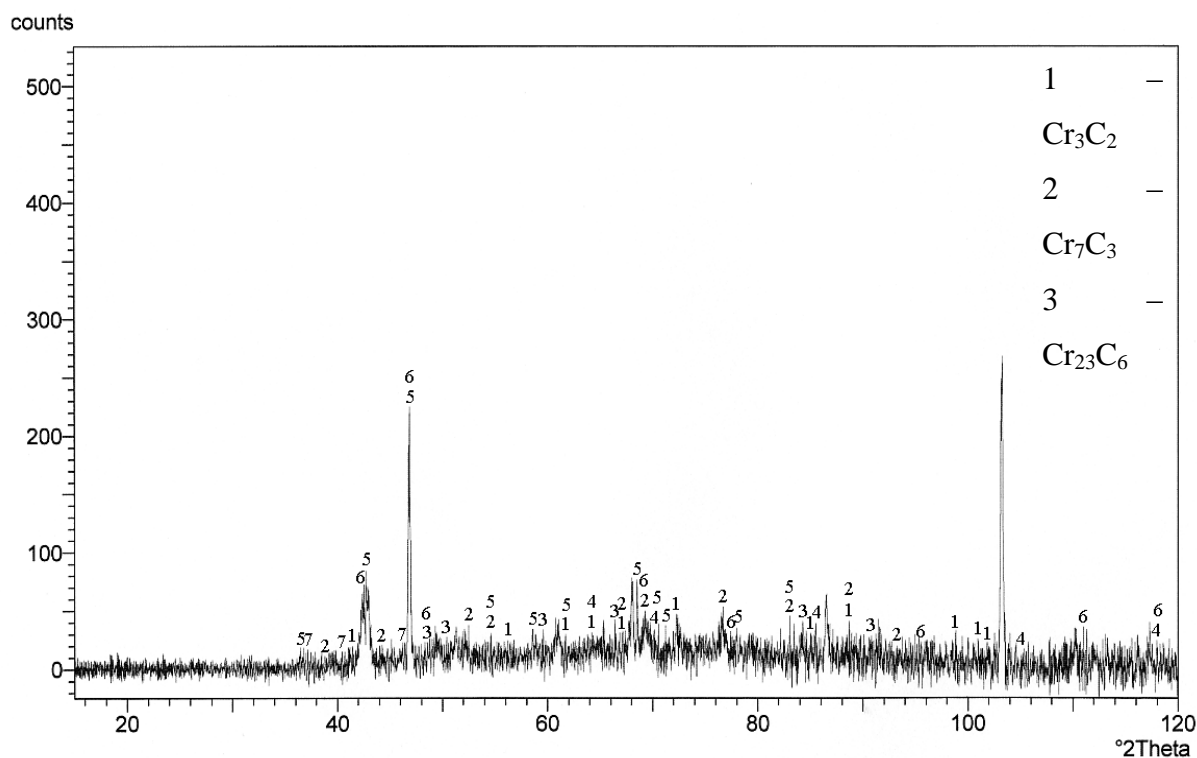


Fig. IV.32 : Diagramme de DRX obtenu sur l'échantillon en acier XC18
cémenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C4R11)

L'observation de ces diffractogrammes met en évidence un bruit de fond important, caractéristique de la présence de phases amorphes [71], tel que le carbone de la couche cémentée, suite à la délamination de la couche protectrice, observée sur le cliché MEB de la figure IV.23, ainsi que pour les autres revêtements.

Conclusion

L'analyse des couches protectrices par DRX nous a permis d'identifier les principales phases présentes dans nos dépôts.

Les diagrammes de DRX révèlent la présence de trois composés définis de chrome Cr_3C_2 , Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 . Ce sont des phases très dures et qui ont de bonnes propriétés de résistance à l'usure.

La formation des carbures de chrome étant liée à la conversion de la surface chromée en carbures par la diffusion du carbone de la couche cémentée vers la surface et précipitation de ces carbures lors du traitement thermique à haute température.

Les différents diagrammes de DRX mettent en évidence la présence d'oxydes de chrome en surface, suite à la réalisation des différents revêtements sous pression atmosphérique. Cela montre la très grande affinité des revêtements de carbures de chrome pour l'oxygène et la difficulté de réaliser de tels revêtements sous pression atmosphérique sans contamination d'oxygène [65] [90].

Ces oxydes apparaissent et deviennent très importants avec l'augmentation de la température de recuit et pour les revêtements réalisés sur le substrat XC18.

La délamination des revêtements est remarquée sur les diffractogrammes des échantillons déposés sur le substrat XC18, qui présentent un bruit de fond important, caractéristique de la présence de phases amorphes, tel que le carbone par exemple de la couche cémentée.

On constate la présence de la phase Cr_{23}C_6 pour le traitement de cémentation pendant 5 heures (figure IV.29 / C3R11, et figure IV.31 / C3R12) et c'est pour ce traitement (C3R11) que l'on a les meilleures caractéristiques mécaniques établies dans le sous chapitre suivant.

Ce même carbure de chrome (Cr_{23}C_6) présente des intensités plus faibles pour une cémentation de 3 heures (C1R11) et une concentration élevée en carbone (cémentation pendant 6 heures, C4R11).

Les intensités de la phase Cr_{23}C_6 sont plus significatives, si on passe de la température de recuit de 1100 °C à 1150 °C.

Certaines phases cristallines ne sont pas identifiées sur les diffractogrammes établis ci-dessous et cela suite à l'absence de certaines fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) dans la base de données du laboratoire de DRX de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

IV.4.4. Caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation

La section précédente nous a permis d'identifier les carbures de chrome recherchés dès le début de ce travail par la combinaison d'un traitement de diffusion et d'un revêtement.

Nous allons maintenant caractériser ces carbures, par la détermination de leur module d'élasticité (module d'Young, E) et leur dureté (notée H) par nanoindentation.

Cette technique est utilisée pour l'évaluation des propriétés mécaniques des dépôts fins (quelques μm), chose qui reste très complexe.

Par suite de l'écaillage subit par les revêtements déposés sur l'acier XC18 (plus précisément ces revêtements ont subi un gonflement puis un décollement total du substrat), les résultats présentés ci-dessous concernent uniquement les revêtements déposés sur l'acier 16MC5.

La figure IV.33 montre les effets de la durée de cémentation et de la température de recuit sur les courbes force-profondeur d'indentation établies pour une charge maximale de 12,5 mN.

Ces courbes représentent les valeurs moyennes de trois essais d'indentation des charges appliquées en mN (12,5 mN, cas de la figure IV.33) et les profondeurs d'indentation en nm obtenues par suite de l'application de ses charges.

Les courbes charge - enfoncement établies pour les autres charges maximales 25, 50, 100, 200 et 400 mN sont représentées à l'annexe VII.

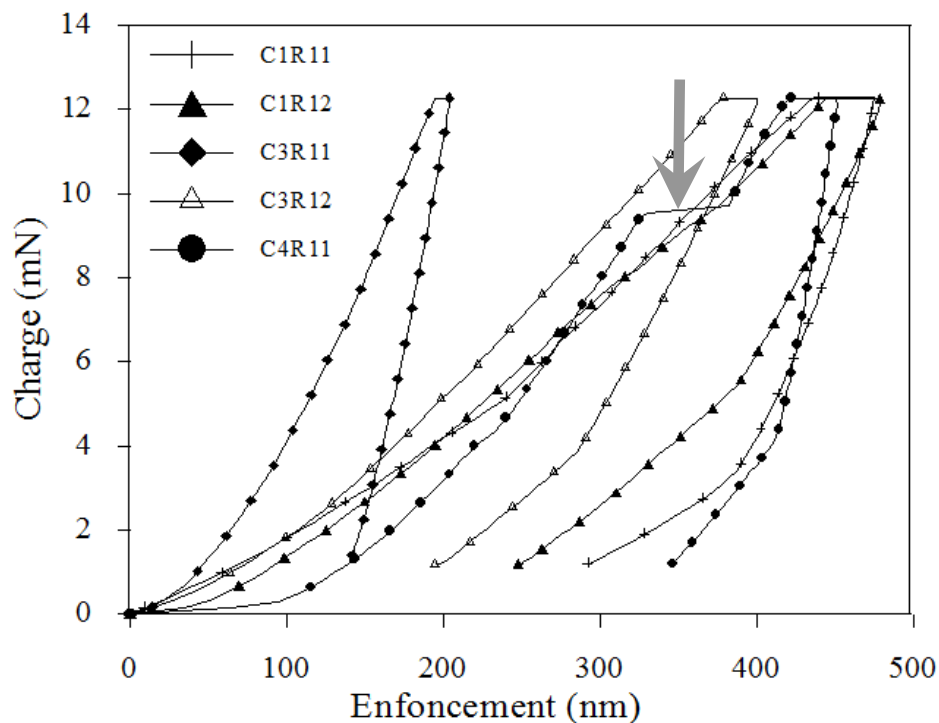


Fig. IV.33 : Evolution des courbes de force-déplacement en fonction de la température de traitement des revêtements déposés sur le 16MC5 (charge maximale 12,5 mN)

Sur la figure IV.33 nous remarquons que la pente de la courbe de décharge de l'échantillon cimenté pendant 6 heures, chromé et recuit à 1150 °C (C4R11) se rapproche de celle de l'échantillon C3R11 (cimenté pendant 5 heures, chromé et recuit à la même température).

La pente de l'échantillon C3R11 est plus importante que celle correspondant aux traitements C1R11, C1R12, et C3R12, indiquant que le revêtement C3R11 a un module d'élasticité plus élevé, qui est de l'ordre de 262 GPa. Celui de l'échantillon C4R11 est égal à 106 GPa pour la même valeur de l'effort appliqué 12,5 mN.

Ce retour élastique est plus important après un recuit à 1150 °C pour une durée de cémentation supérieure ou égale à 5 heures, il est plus faible après un recuit à 1100 °C.

La non linéarité de la partie décharge des courbes C1R11, C1R12, C3R12 et C4R11, indique que ces revêtements sont moins résistants et qu'ils ont subi un délaminage. Cet effet peut être aussi un problème de la machine [91-92].

Les profondeurs de pénétration relevées pour une charge constante de 12,5 mN sont les plus faibles pour le revêtement C3R11, ce qui indique que sa dureté est plus importante (18 GPa). Ces déplacements sont plus importants dans le cas des autres revêtements.

La figure IV.33 révèle la présence d'une marche (indiquée par une flèche) correspondant à la rupture du revêtement C4R11 lors de l'augmentation de la charge. La délamination de ce revêtement s'initie pour une force appliquée voisine de 9,50 mN.

Les valeurs du module d'élasticité et de la dureté sont obtenues à partir de la moyenne de trois essais effectués avec des forces maximales de 12,5 mN, 25, 50, 100, 200 et 400 mN.

La variation de ces propriétés en fonction des différentes charges maximales appliquées sont représentées dans les figures IV.34 et IV.35 respectivement pour le module d'élasticité et la dureté.

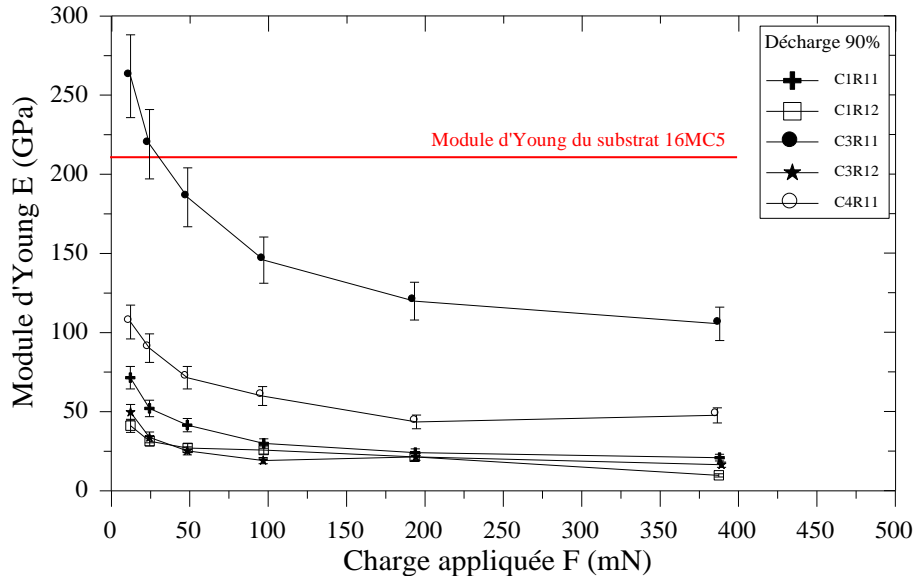


Fig. IV.34 : Variation du module d'Young des dépôts réalisés en fonction des différentes charges maximales appliquées.

On constate que le module d'Young des différents revêtements décroît pour de fortes charges. Il présente des valeurs plus importantes pour l'échantillon cimenté pendant 5 heures que pour celui cimenté pendant 6 heures et recuits à 1150 °C. Ces valeurs sont plus faibles pour les échantillons recuits à 1100 °C et ceux cimentés pendant une durée inférieure à 5 heures.

Pour de faibles charges, le revêtement C3R11 présente un module d'élasticité supérieur de l'ordre de 50 GPa à celui du substrat.

La figure IV.35 permet de constater que la dureté des dépôts réalisés diminue avec l'augmentation des charges appliquées par l'indenteur, et qu'à ces différentes charges, la dureté mesurée pour le dépôt C3R11 est plus importante que la dureté du substrat et que celle mesurée pour les autres dépôts.

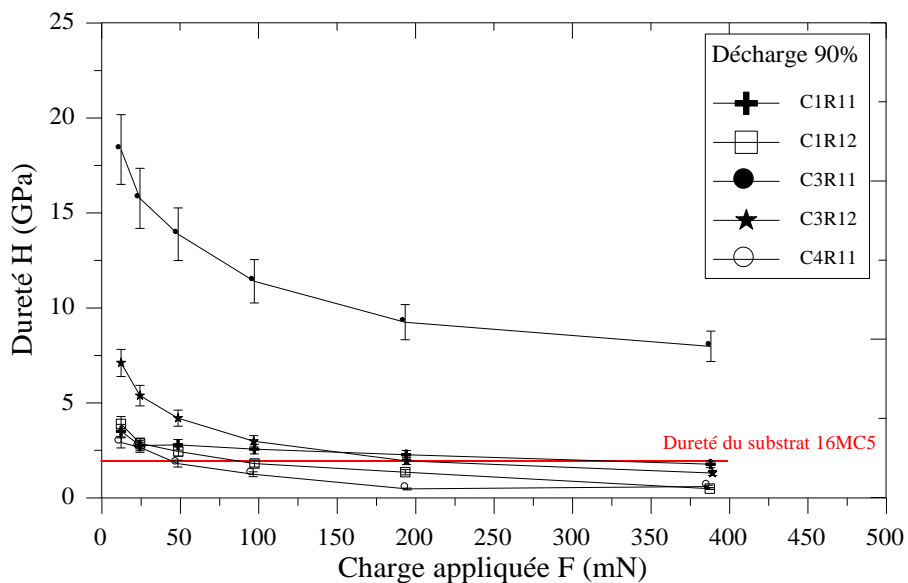


Fig. IV.35 : Variété de la dureté des dépôts réalisés en fonction des différentes charges maximales appliquées

Sur les courbes présentées figure IV.35, on observe une chute de la dureté pour les pièces cémentées pendant 3 heures et 6 heures. Cette dureté s'améliore pour les pièces cémentées pendant 5 heures et plus précisément pour celles recuits à 1150 °C.

Aux charges faibles (inférieures à 50 mN), seules les propriétés du revêtement sont mesurées et l'on trouve une dureté de 18 GPa pour le C3R11 et pour une charge de 12,5 mN. A des charges plus élevées, (supérieures à 100 mN), les valeurs mesurées sont plus basses, ce qui montre l'influence du substrat, dont la dureté est proche de 2 GPa.

Pour éviter toute contribution du substrat lors de la mesure des caractéristiques mécaniques (dureté et module d'Young) d'un film, la profondeur de pénétration de la pointe ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur du film (règle du 1/10^e) [93].

Une marche (indiquée par une flèche sur la figure IV.33) est observée sur la courbe de charge du dépôt C4R11. Elle correspond à l'apparition de fissures, comme celle illustrée par la figure IV.36 et qui indique que ce revêtement est fragile.

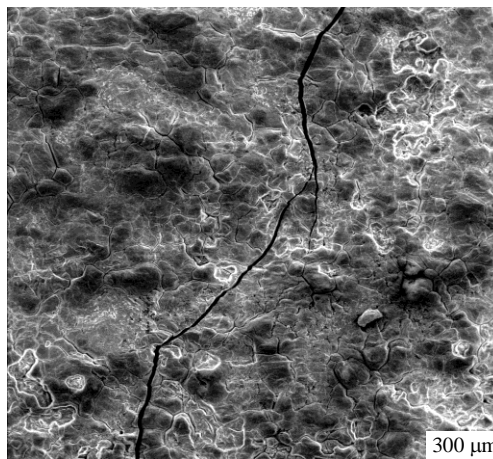


Fig. IV.36 : Cliché MEB du revêtement C4R11 (cémentation pendant 6 heures suivie d'un chromage électrolytique et d'un recuit à 1150 °C)

Une étude comparative des valeurs du module d'élasticité et de la dureté des dépôts réalisés, calculés à partir des courbes force-enfoncement et obtenues à une charge maximale de 12,5 mN sont synthétisés dans les figures IV.37 et IV.38.

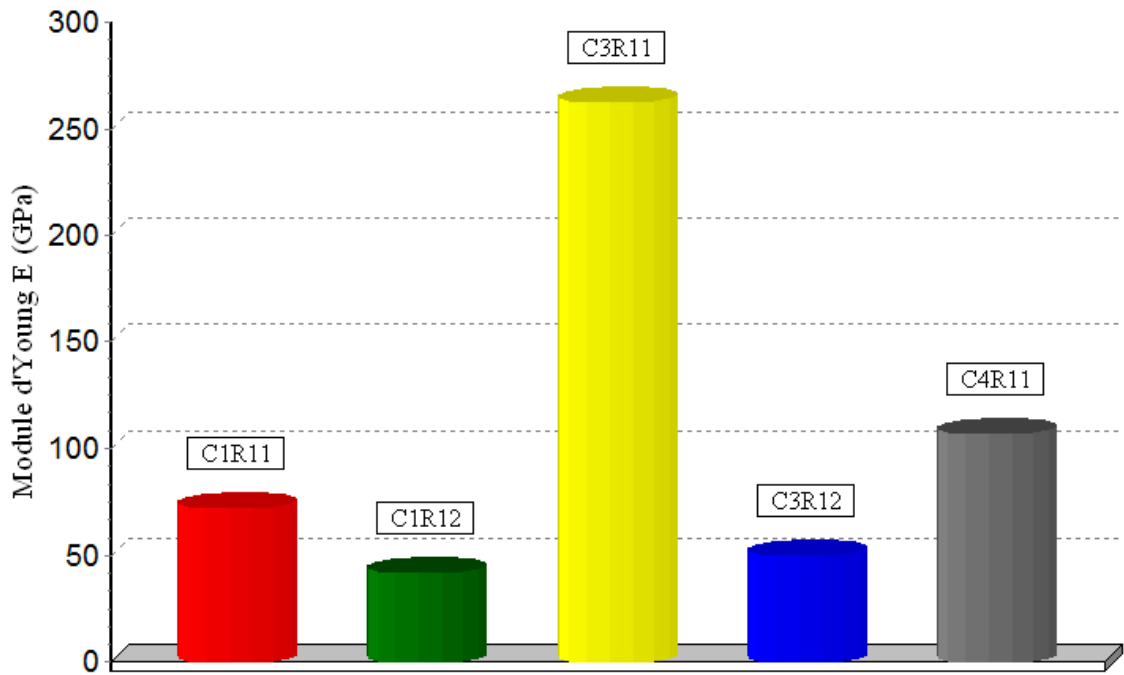


Fig. IV.37 : Comparaison entre les modules d'Young obtenus à une charge maximale de 12,5 mN

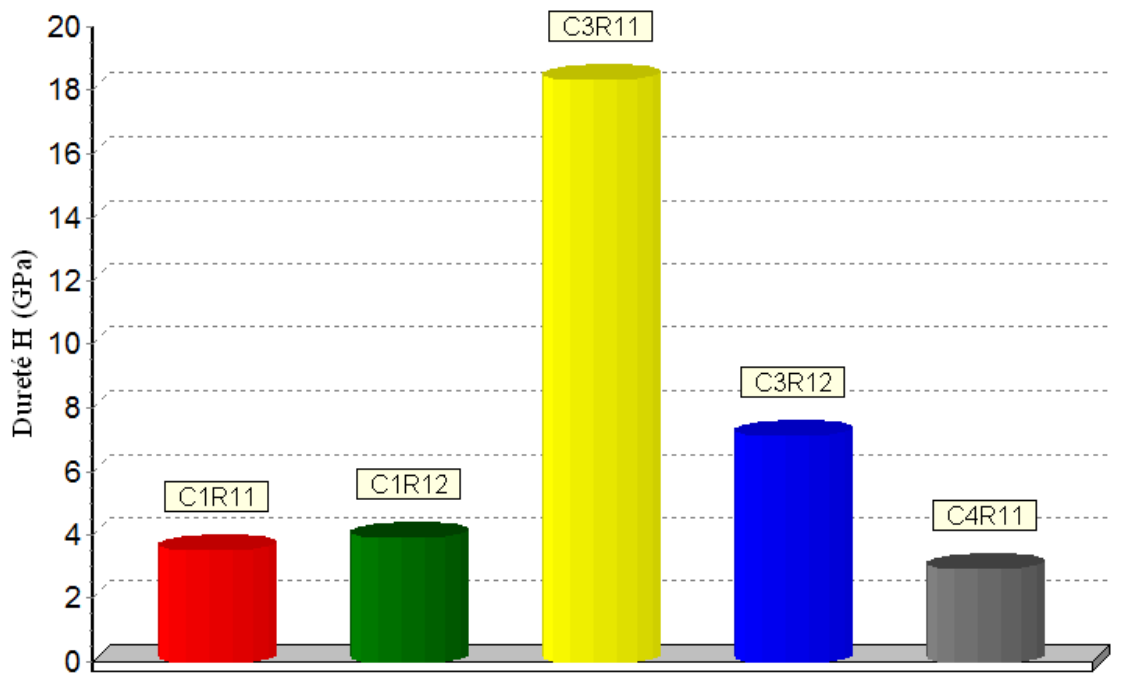


Fig. IV.38 : Comparaison entre les duretés obtenues à une charge maximale de 12,5 mN

Le revêtement C3R11 (cémenté pendant 5 heures et recuit à 1150 °C) présente les meilleures propriétés mécaniques (E et H) avec la charge maximale appliquée.

Les valeurs du module d'élasticité des revêtements recuits à 1100 °C sont inférieures à 50 GPa. Ceux recuits à 1150 °C représentent des valeurs qui varient de 70 à 262 GPa (figure IV.37). Une baisse importante de la dureté (figure IV.38) est observée pour les revêtements cimentés pendant 3 et 6 heures.

Les valeurs de la dureté et du module d'élasticité des substrats, comparées à celles des couches cimentées obtenues après 5 heures de cémentation et à celles du revêtement C3R11 (retenu pour ses meilleures caractéristiques), sont données au tableau IV.2.

Tab. IV.2 : Comparaison des propriétés mécaniques des substrats, des couches cimentées pendant 5 heures, et du revêtement C3R11

Substrat		Dureté HV 30	Dureté (GPa) ⁽¹⁾	Module d'Young (GPa)
XC18	Substrat	140	1,38	210
	Couche cimentée : 5 heures de cémentation	310	3,04	Nd
	Couche protectrice (revêtement C3R11)	Nd (décollement total du revêtement)	Nd	Nd
16MC5	Substrat	190	1,87	210
	Couche cimentée : 5 heures de cémentation	381	3,74	Nd
	Couche protectrice (revêtement C3R11)	1835	18 (nanoindentation)	262 (nanoindentation)

Nd : non déterminée

(1) <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/hvconv.htm> (site utilisé pour la conversion de la dureté en GPa)

On peut conclure que les revêtements obtenus dans ce travail par la combinaison de deux procédés différents, conduits à une amélioration significative des propriétés mécaniques (tableau IV.2).

Les valeurs de la dureté et du module d'élasticité obtenues dans cette étude et rapportées dans le tableau IV.3, sont comparées à celles des revêtements à base de chrome sursaturés en carbone et celles du chrome électrolytique dur [65]. Ces résultats sont compatibles avec ceux de la littérature où des duretés de 18 GPa avec des modules d'Young de 262 GPa sont obtenues.

Tab. IV.3 : Propriétés mécaniques des revêtements à base de chrome sursaturés en carbone, comparées à celles du chrome électrolytique dur (la dernière ligne représente les valeurs obtenues au cours de cette étude)

	Dureté (GPa)	Module d'Young (GPa)	Méthode d'élaboration	Références
Cr	6-12 GPa	—	Electrodépositon	[87]
Cr	6 GPa	—	Pulvérisation cathodique magnétron	[94]
Cr	4-6 GPa	—	Pulvérisation cathodique	[95]

Cr(C)	25,5 GPa			
Cr(C)	13-22 GPa (nanoindentation)	305 GPa	MOCVD (pression réduite)	[96]
Cr(C)	18 GPa (nanoindentation)	262 GPa	Traitement de conversion de surface par diffusion précipitation	Cette étude

Conclusion

Les différents résultats obtenus montrent l'intérêt de la nanoindentation pour la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux revêtus dans le cadre de ce travail.

Ces résultats semblent indiquer qu'une augmentation de la température de recuit conduit à des propriétés mécaniques supérieures. Elle a une influence notable sur la dureté et le module d'Young des revêtements. Ainsi, le recuit à 1150 °C provoque un durcissement des dépôts et une augmentation du module d'Young des dépôts de l'ordre de 50 GPa.

Le revêtement C3R11 se démarque des autres par des valeurs plus élevées du module d'Young et de sa dureté. Ces propriétés (E et H) dépendent de la charge appliquée.

La dureté du dépôt C3R11 est nettement supérieure à celle du substrat et cela pour les différentes charges appliquées (12,5, 25, 50, 100, 200 et 400 mN).

Il semble que la dureté diminue avec une sursaturation en carbone (cas du revêtement C4R11).

Musil et al. [97-98] ont classés les revêtements selon leur dureté en différentes catégories : ils sont durs si $H < 40$ GPa, superdurs si $40 \text{ GPa} < H < 80$ GPa et ultradurs si $H > 80$ GPa. Conformément à ce classement, nous pouvons dire que les revêtements obtenus dans cette étude, sont durs ($H < 40$ GPa).

Les revêtements obtenus dans cette étude et en particulier le C3R11 présente une dureté intéressante de l'ordre de 18 GPa. Cette dureté est due à la présence de carbone dans le réseau du métal [65]. Ce qui nous permet de dire que les revêtements obtenus sont des revêtements de carbure de chrome, connus par leurs propriétés intéressantes à résister à l'usure.

Ces valeurs importantes de dureté sont obtenues par suite de la présence de phases cristallisées stables et dures (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 et Cr_3C_2) dans ce type de revêtement, comme le montre diffractogramme de la figure IV.29, pour l'échantillon C3R11.

Ces revêtements réalisés sous une pression atmosphérique, sont assujettis à une contamination d'oxygène et à la présence d'oxyde du type CrO, CrO_2 , CrO_3 , Cr_2O_3 dans leur structure.

Ces oxydes formés à hautes températures sont très sensible à la qualité de la préparation des surfaces et aux conditions de réalisation des traitements thermiques.

Les dépôts réalisés sur le substrat XC18 ont subi un décollement total, ceux réalisés sur le 16MC5 présentent un décollement spontané de leur revêtement.

La dégradation avérée au niveau de l'adhérence des revêtements déposés est due probablement à la mauvaise préparation de la surface de ces substrats.

La mauvaise adhérence des revêtements déposés résulte aussi des contraintes internes excessives, dues au traitement de cémentation (réalisé à 930 °C) et aux recuits réalisés jusqu'à 1150 °C.

Il semble aussi qu'une durée de cémentation importante peut induire une détérioration de l'adhérence ou un décollement de la couche (cas des revêtements cémentés pendant 6 heures) en raison des contraintes internes du matériau qui deviennent alors élevées.

CONCLUSION GENERALE

&

PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE

Les revêtements de carbures de chrome ont un fort potentiel d'applications qui leur confère un très grand intérêt technologique dans plusieurs domaines de l'industrie et en particulier dans celui des outils de coupe travaillant dans des conditions sévères. Leur intérêt réside essentiellement dans leur bonne résistance à l'usure, complétée par leur résistance à la corrosion et à l'oxydation.

L'étude présentée dans ce manuscrit montre qu'il est possible d'élaborer des revêtements résistants à l'usure, sur des aciers à bas carbone, au moyen d'un procédé indirecte combinant un traitement de diffusion de métalloïdes, un revêtement par voie électrolytique, suivis d'un traitement thermique de recuit.

Les revêtements élaborés sur des substrats en aciers à faible pourcentage de carbone XC18 et 16MC5 (utilisé dans la fabrication des outils de coupe) ont été caractérisés avec pour objectif de déterminer leur morphologie, leur nature et leurs propriétés mécaniques, en utilisant des techniques de caractérisation appropriées.

La profondeur et la dureté des couches cémentées ont été mesurées systématiquement pour des durées de cémentation de 3, 4, 5 et 6 heures.

L'épaisseur de la couche cémentée augmente avec l'augmentation de la durée de cémentation. Cette épaisseur est plus importante pour les aciers faiblement alliés (16MC5) que pour les aciers au carbone (XC18).

La dureté des couches cémentées augmente avec l'augmentation de la concentration en carbone dans l'acier, ou encore avec le temps de cémentation. Des concentrations plus élevées dégradent les propriétés mécaniques de la pièce cémentée.

La dureté des couches cémentées élaborées sur des aciers faiblement alliés (16MC5) est plus élevée que celle des couches cémentées élaborées sur des aciers au carbone (XC18).

Compte tenu de ces résultats, nous pouvons dire que la température de cémentation, le temps de traitement et la composition de l'acier utilisé, sont les paramètres déterminant qui peuvent influencer en grande partie la profondeur de la couche cémentée et la dureté de celle-ci.

La cémentation en caisse est suivie d'un dépôt électrolytique de chrome en raison des propriétés relevées dans la littérature de cet élément (grande dureté, faible coefficient de frottement, affinité pour le carbone) et des impératifs industriels de faisabilité et de coût, ainsi que la disponibilité de ce type de bain au niveau de BCR Oued Rhiou (Algérie).

D'après les résultats obtenus, il s'avère que le chrome réagit facilement avec le carbone et diffuse dans la couche cémentée jusqu'à une certaine profondeur (épaisseur de chromage), suite à l'affinité du chrome pour le carbone. Cette épaisseur augmente progressivement avec la durée de cémentation jusqu'à atteindre un maximum aux environs de 5 heures, puis décroît avec une surcarburation des aciers (6 heures de cémentation).

Un traitement thermique de recuit à différentes températures a été réalisé après le traitement de cémentation et le chromage électrolytique. Ce traitement a pour but la conversion de la surface chromée en carbures par diffusion du carbone de la zone cémentée vers la surface et la précipitation des carbures de chrome.

Aucun changement dans la surface des substrats n'a été constaté lorsque la température de recuit croît de 400 à 1000 °C. Par contre, le traitement thermique de recuit réalisé entre 1100 °C et 1150 °C s'est révélé être très efficace pour la formation d'une couche protectrice, d'un éclat métallique et d'une couleur grise.

Les caractérisations de ces couches protectrices ont été réalisées en recoupant les données de plusieurs techniques d'analyse physicochimique :

- ♦ La microscopie électronique à balayage a montré que la surface des dépôts est rugueuse, avec une morphologie plus au moins dense. Cette surface est caractérisée par la présence d'un réseau de fissures multiaxial superficiel appelé faïençage.

La morphologie de la surface des dépôts recuits à 1100 °C est la même que celle des dépôts recuits à 1150 °C. Par contre, les échantillons cémentés pendant 3 heures présentent une densité de fissures plus importante que ceux cémentés pendant 6 heures.

Les propriétés des couches réalisées dépendent dans une large mesure de leur épaisseur. Des surépaisseurs dans les films produits causeront leur délamination prématurée après dépôt.

En effet, une épaisseur importante peut induire une détérioration de l'adhérence ou un décollement de la couche en raison des contraintes internes du matériau qui deviennent élevées [89].

L'adhésion sera aussi d'autant meilleure que l'épaisseur du revêtement est faible. Des rugosités importantes (du même ordre de grandeur que l'épaisseur du revêtement) sont dommageables pour l'adhésion des couches superficielles et donnent de faibles duretés [32].

- ♦ Les Analyses par DRX ont mis en évidence la présence de carbures de chrome de types Cr_3C_2 , Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 avec la présence toutefois d'oxydes, suite à une contamination par l'oxygène des revêtements obtenus. En tribologie, ces oxydes ont généralement un rôle ambigu

pouvant être tour à tour abrasifs et donc source d'endommagements ou lubrifiants et protecteurs vis-à-vis de l'usure. Ces propriétés tribologiques sont corrélées à leurs propriétés microstructurales et mécaniques [41].

Les phases de carbures de chrome obtenues sont très dures et ils ont de bonnes propriétés de résistance à l'usure.

Les revêtements de carbures de chrome obtenus sont caractérisés par une adhérence moyenne concernant l'échantillon C3R11 et par une adhérence faible concernant les autres échantillons.

Cette adhérence s'est révélée insuffisante pour les revêtements déposés sur les substrats en acier XC18, que celle des revêtements élaborés sur les substrats en acier 16MC5, qui est prometteuse.

♦ Pour la caractérisation mécanique des revêtements, les techniques d'indentation et plus particulièrement la nanoindentation est très pertinente.

Les valeurs de la dureté et du module d'élasticité prises en compte dans ce travail sont calculées avec de faibles valeurs des charges, à cause de la faible épaisseur du revêtement et pour éviter la contribution du substrat dans le calcul de la dureté et du module d'élasticité.

Leurs valeurs sont respectivement de l'ordre de 18 GPa et 262 GPa, ce qui permet de classer ces revêtements comme durs. Ces résultats sont relativement encourageants. Ils ont été comparés à ceux disponibles dans la littérature, obtenus pour le même type de revêtement à base de chrome mais, par d'autres techniques de dépôt.

Le revêtement C3R11 allie leur morphologie à une adhérence moyenne, des caractéristiques mécaniques élevées.

Le traitement thermique de recuit réalisé à 1150 °C confère aux couches protectrices obtenues des propriétés mécaniques supérieures. En provoquant un durcissement des dépôts et une augmentation de leur module d'Young de l'ordre de 50 GPa à celui du substrat.

Les dépôts réalisés ont montré la présence de fissures (figure IV.36). Le mode de rupture des revêtements de carbure de chrome est mixte de type cohésif/adhésif, ce qui traduit une adhérence moyenne [65].

De façon générale, ce travail a montré la possibilité d'obtenir des revêtements de carbures de chrome durs et résistants à l'usure par une méthode indirecte, combinant un traitement de diffusion de métalloïdes (cémentation en caisse) et un revêtement électrolytique (chromage). Ces deux opérations sont suivies par un traitement thermique de recuit à haute température nécessaire pour la conversion de la surface chromée en carbures par diffusion du carbone de la zone cémentée vers la surface et la précipitation des carbures de chrome. Toutefois, des expériences complémentaires sont nécessaires et la mise au point de ce procédé reste à améliorer.

Les propriétés mécaniques concernant la dureté et le module d'Young des revêtements obtenus sont prometteuses.

Compte tenu des résultats obtenus, la qualité des dépôts peut être jugée satisfaisante bien que les caractérisations des films soient encore incomplètes notamment en termes de microstructure, d'adhérence, d'usure et état des liaisons à l'interface.

Ce travail nous a permis également de mettre l'accent sur les difficultés de mettre en œuvre de tels types de dépôts (minces) sans omettre les phénomènes d'interface et en particulier l'influence des contraintes internes qui peuvent générer des défauts d'adhérence.

PERSPECTIVES

La mise au point du procédé entamé dans ce travail reste à améliorer et les questions soulevées par ce travail sont multiples, notamment concernant :

1) l'influence de la préparation des surfaces des substrats sur l'adhérence des couches déposées. Mais il doit être également mis en évidence que le polissage peut introduire des contraintes résiduelles à la surface de l'échantillon et qui peuvent avoir une influence néfaste sur l'évaluation de la dureté à l'échelle nanométrique,

2) le contrôle précis de l'épaisseur de la couche déposée et l'influence de ce paramètre sur les propriétés mécaniques (module d'élasticité et la dureté),

3) la rugosité des dépôts, qui a un effet important sur la dispersion des résultats en nanoindentation et est un facteur important à prendre en compte lors de la planification des paramètres expérimentaux.

Ces quelques paramètres ouvrent la voie à de nombreux travaux de recherche, mais d'autres axes de recherche peuvent être entamés, à savoir que :

➤ L'enrichissement par le carbone dans un milieu d'apport gazeux (cémentation en milieu gazeux) peut être envisagé,

➤ Il serait intéressant d'envisager d'autres techniques de dépôt par voie sèche dites « propres » proposées comme alternatives aux traitements en bain (les techniques PVD et CVD par exemple).

➤ La caractérisation de l'adhérence de ce type de revêtements par des tests, comme le scratch test et la nanorayure, reste à entreprendre.

➤ Des tests d'usure devront être effectués afin d'évaluer les potentialités de ces revêtements à résister à ce type de sollicitations.

Au niveau de la morphologie des couches obtenues, de nombreux progrès restent à faire. Il serait utile de réaliser des traitements thermiques de recuit sous vide, pour éviter l'oxydation prématurée des dépôts.

Une étude plus approfondie sur les contraintes à l'interface devrait permettre de mieux cerner l'influence de ces dernières sur l'adhérence des dépôts.

INTRODUCTION GENERALE

Le large éventail d'aciers revêtus métalliques fait partie intégrante de notre quotidien : il est utilisé pour la protection, la couverture, le stockage et le transport. En outre, il répond à vos exigences en matière de solidité, durabilité et esthétique.

L'acier revêtu métallique, qui connaît une croissance considérable et constante, est employé dans des domaines de plus en plus variés. Cela est dû à ses avantages exceptionnels d'un point de vue économique, technologique et environnemental.

Dans le domaine du BTP, les aciers revêtus métalliques servent depuis des années pour le profilage, le bardage et la toiture, mais leur application s'étend également aux portes, escaliers, plafonds, etc.

Dans l'industrie générale, ces produits ont de nombreuses applications, par exemple, mobilier, air conditionné, réservoir, écran thermique, etc.

Le secteur de l'électroménager est également un grand consommateur d'aciers revêtus métalliques. La tendance actuelle consiste même à concevoir des appareils électroménagers entièrement galvanisés à la fois pour les produits blancs (réfrigérateurs, machines à laver, fours, etc.) et pour les produits bruns (électronique, vidéo, etc.) [01].

Vouloir assurer la protection des pièces dont les propriétés de surface sont insuffisantes conduit naturellement à envisager la modification de celles-ci par différentes techniques. Les technologies de traitements de surface constituent, dans leur ensemble, un moyen d'action privilégié sur la plupart des propriétés dépendant de la nature des matériaux (propriétés physiques, mécaniques, chimiques, ...) mais aussi de la topographie de surface. Ils constituent souvent un moyen unique pour répondre à certaines exigences particulières.

Les critères de sélection des technologies de traitements de surface, et en particulier ceux à application tribologique, sont dictés par les différents aspects du processus d'usure lui-même. On peut notamment citer la fonction technique de la pièce requise, l'interaction possible entre la pièce et l'environnement des surfaces en contact, les modes d'usure actifs ainsi que l'épaisseur et la dureté de la couche qui sont des facteurs déterminants pour la durée de vie.

Les traitements de surface à usage tribologique regroupent un certain nombre d'opérations d'origine mécanique, physique, chimique ou électrochimique, qui ont pour conséquence de modifier les propriétés superficielles des matériaux et notamment la dureté, l'état des contraintes résiduelles, la composition et la structure, la topographie, l'énergie superficielle, ...etc.

Les procédés couramment employés utilisent la voie thermique ou thermochimique, éventuellement complétée par des procédés par voie mécanique en vue de modifier structurellement les matériaux. En plus, les caractéristiques tribologiques de la surface pourront être données par des revêtements qu'ils soient obtenus par voie aqueuse, gazeuse ou solide [02].

Les traitements de surface sont omniprésents dans chacun des secteurs de l'industrie comme le montre l'enquête réalisée au mois de février 2004 parmi les sous-traitants du traitement de surface [03].

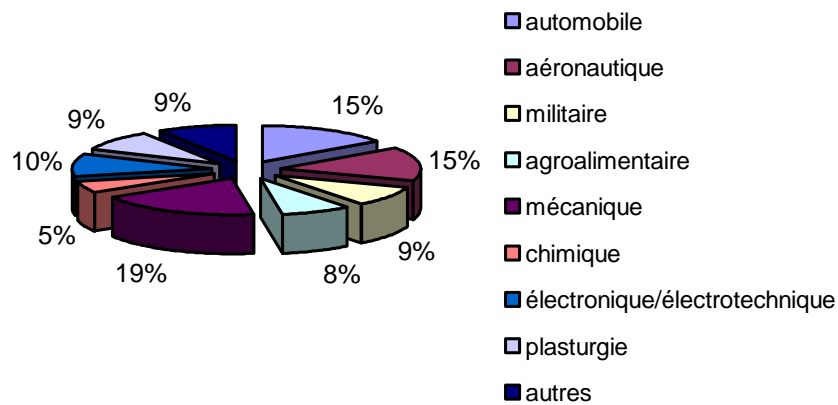


Fig. 1 : Secteurs industriels concernés par les traitements de surface

La grande diversité des problèmes à résoudre et des matériaux à traiter a conduit à la mise au point d'une gamme très étendue de moyens en vue de maîtriser les phénomènes de contact. Toutefois, devant la multitude des traitements disponibles, la sélection reste une étape compliquée, la difficulté étant encore accentuée par l'absence des données précises et comparables entre elles (dépliants publicitaires, articles scientifiques, ...).

Dans ce même contexte, le présent travail n'a pas pour but d'optimiser ou de créer un nouveau procédé, mais c'est une mise au point d'un traitement de surface par la combinaison de procédés bien connus, simples à réaliser et peu coûteux.

Le procédé de cémentation en caisse (diffusion de métalloïdes) combiné à un chromage électrolytique ont été retenus, car ils sont assez faciles à mettre en œuvre et peuvent se faire à l'air libre.

Ce manuscrit présente les travaux réalisés à la BCR de Sétif, de oued Rhiou et à l'ALFET de Tiaret, dont l'objectif est de mettre au point un traitement de conversion de surface par diffusion précipitation et cela par la combinaison d'un traitement de diffusion de métalloïdes (cémentation en caisse) et d'un revêtement électrolytique (chromage) des aciers à bas carbone le XC18 et le 16MC5. Ces deux opérations sont suivies par un recuit à haute température qui va permettre la conversion de la surface chromée en carbures par diffusion du carbone de la zone cémentée vers la surface et la précipitation des carbures de chrome, connus pour leurs propriétés intéressantes (dureté, résistance à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation à haute température,...). Il comporte quatre chapitres distincts :

✚ Dans un premier chapitre, nous présenterons les différents traitements de surface utilisés pour modifier les propriétés superficielles des matériaux. Nous décrirons les procédés de cémentation y compris la cémentation en milieu solide, utilisée dans notre travail, la nature des couches cémentées, les paramètres influençant la cémentation, les aciers de cémentation, les propriétés des pièces cémentées et enfin les accidents dus à l'utilisation de ce procédé. Nous effectuerons ensuite une revue bibliographique sur le chromage (paramètres technologiques du chromage, prétraitements du chromage, traitements après chromage, propriétés des dépôts de chrome, applications du chromage) et sur les différents types de recuits et notamment le recuit de diffusion utilisé après les procédés de cémentation et de chromage. Nous définissons l'adhérence et l'adhésion et nous verrons pour notre cas, quel est le mécanisme assurant l'adhésion de la couche déposée sur le substrat.

✚ Le second chapitre s'attachera à une étude approfondie des substrats utilisés dans cette étude. Nous présenterons ensuite les caractéristiques du ciment utilisé pour la réalisation de la cémentation solide et celles du chrome utilisé dans le bain de chromage. Nous réaliserons une brève revue bibliographique des différents types de carbures de chrome, de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

✚ Le troisième chapitre présentera en détail la procédure expérimentale concernant la préparation des substrats, la réalisation de la cémentation en caisse, du chromage électrolytique et du recuit à haute température.

Les diverses techniques de caractérisation que nous avons été amenés à utiliser dans cette étude sont décrites dans ce même chapitre : méthodes de mesure de la dureté, techniques de mesure de la profondeur de cémentation et de l'épaisseur de chromage, mesure de l'épaisseur des dépôts, diffraction des rayons X (DRX), techniques de caractérisation structurales (MEB), et techniques de détermination des caractéristiques mécaniques (nanoindentation).

✚ Le quatrième et dernier chapitre concernera les résultats obtenus et leurs interprétations. Nous mettrons en évidence l'influence de la durée de cémentation et de la température de recuit sur les caractéristiques des couches déposées. Nous mesurerons, dans un premier temps, l'épaisseur des couches cémentées, leur dureté et nous verrons l'influence du temps de cémentation sur ces deux caractéristiques. Nous mesurerons, ensuite, l'épaisseur de chromage et nous verrons quels sont les paramètres qui peuvent influencer cette épaisseur. Enfin, nous caractériserons les carbures obtenus en fonction des températures de recuit, par différentes techniques. Ces analyses permettront, de tirer des conclusions primordiales sur l'influence de l'augmentation de la température de recuit sur la formation des carbures de chrome. Une conclusion générale fera le point sur l'ensemble du travail présenté et dégagera les perspectives ouvertes par cette étude.



UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE

N° D'ORDRE : /

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : GENIE MECANIQUE

Par

AISSAT Sahraoui

**MISE AU POINT D'UN TRAITEMENT DE CONVERSION
DE SURFACE PAR DIFFUSION PRECIPITATION**

Soutenue le 06 Décembre 2012, devant le jury composé de :

Président :

Mr. HABBAR Ahmed

Professeur Université de Mostaganem

Examineurs :

Mr. ZENASNI Ramdane

Professeur Université de Mostaganem

Mr. ALLAOUI Omar
Mr. OUINAS Djamel

M.C.A. Université de Laghouat
Professeur Université de Mostaganem

Directeur de thèse :

Mr. BENARIOUA Younes Professeur Université de M'sila

Co-directeur de thèse :

Mr. MECHMACHE Mohamed M.C.A. Université de Mostaganem

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] Arcelor Group, "Guide d'utilisation - les aciers revêtus métalliques", Arcelor fcs commercial, Luxembourg, 2004.
- [02] Agence Bruxelloise pour l'Entreprise, "L'augmentation de la durée de vie des outillages par les traitements de surface", Mat & Procédés 16, Bruxelles, 2003.
- [03] Syndicat national des entreprises d'Applications de revêtements et Traitements de Surface (SATS), "Etude technico-économique sur les conséquences du projet de nouvelle classification des composés du chrome", 29^{ème} ATP (Adaptations aux Progrès Techniques), 2004.
- [04] M. Degrez, "Les traitements de surface, étape essentielle dans la conception d'une pièce", CREA-SURF, ULB, 2007.
- [05] C. PAGÈS, "Comportement de revêtements céramiques sur outil en tournage à sec de finition", thèse de doctorat, école centrale de Lyon, 2003.
- [06] <http://www.omg-soft.com/fr/>, Avril 2004
- [07] A. Delvaux, "Cahier Sectoriel Technologie & Environnement, Traitements", Ministère de la Région Wallonne, D.G.T.R.E., Namur, 1994.
- [08] <http://tsaucray.free.fr/F31.htm>, 2004.
- [09] <http://cf.geocities.com/mbara2/cementation.htm>, 2004.
- [10] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, C. TOURNIER, "Cémentation. Carbonitruration", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1226-2, M 1226-4, 1994.
- [11] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, C. TOURNIER, "Cémentation. Carbonitruration", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1226-8, 1994.
- [12] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, C. TOURNIER, "Cémentation. Carbonitruration", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1226-28, M 1226-29, 1994.
- [13] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, C. TOURNIER, "Cémentation. Carbonitruration", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1226-33, 1994.
- [14] L. MOULIN, R. TRICOT et R. CASTRO, "Influence de l'atmosphère et des éléments d'alliage sur la carburation superficielle par cémentation gazeuse", Rev. de Métall., nov. 1968.
- [15] G. MURRY, "Aciers de construction mécanique pour traitements thermiques", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 315, 1992.

- [16] U. WYSS et K. H. WEISSOHN, "Profil des teneurs en carbone et des duretés dans les couches cémentées", ATTT 90 Internationaux de France du Traitement Thermique Le Mans 90, PYC, 1990.
- [17] G. MURRY, "Transformation dans les aciers", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1115, 1998.
- [18] ROSE et HOUGARDY, "Atlas zur Wärmebehandlung des Stahles", Max Planck Institut für Eisenforschung, Verlag Stahleisen MBH, Düsseldorf, 1972.
- [19] G. MURRY, "Méthode quantitative d'appréciation des aciers", exemples d'application, 13^{ème} Journée des Aciers Spéciaux, Saint-Étienne, OTUA, 16-17, 1974.
- [20] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, C. TOURNIER, "Cémentation. Carbonitruration", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1226-35, 1994.
- [21] D. GHIGLIONE, C. LEROUX, C. TOURNIER, "Cémentation. Carbonitruration", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1226-37, 1994.
- [22] Wikipédia, l'encyclopédie libre, fr.wikipedia.org/wiki/Cémentation, 2009.
- [23] P. BENABEN, "Chromage", techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, M 1615, 1997.
- [24] <http://www.sfc.fr/Donnees/metaux/cr/textcr.htm>, 2006.
- [25] http://www.planete-virtuelle.org/encyclopedia/R/Revêtements_anti-usure, 2005.
- [26] http://ulpmultimedia.u-strasbg.fr/viart/licence/metaux/3_5.pdf, 2004
- [27] J. BAUD et A. FERRIER, "Enlèvement de la calamine par décapage sulfurique", rapport IRSID RE 438, 1977.
- [28] "La galvanisation à chaud", www.galvaunion.com/pdf/2-un-procede-performant.pdf, Galvazinc Association, 2005.
- [29] J. Boesch, " Fiche technique. Chromage dur", estoppey-addor, 2005.
- [30] <http://www.alunni.ch/chrdur.htm>, 2006.
- [31] S. ROY, "Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation. Application à la microélectronique et au biomédical", thèse de doctorat, l'école des Mines de Paris, ParisTech, 2008.
- [32] **J. RECH "Chapitre 3 : Les revêtements pour outils-coupants", thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Centre de Cluny, 2002.**
- [33] www.meleserv.fr/img/les-aciers.pdf, 2008.
- [34] Karin, "C22E, Acier non allié spécial", Trafileria A. Mauri, 2008.
- [35] G. MURRY, "Données numériques sur les aciers pour traitements thermiques", Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 318, 1991.

- [36] G. MURRY, "Les aciers pour traitements thermiques. Normalisation", Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 4531,
- [37] "S510 Aircraft Steel", Air Craft Materials UK, 2006.
- [38] "Atlas métallographique", <http://www.univ-lemans.fr/sciences/wsnm/atlametal/som.htm>, 2004.
- [39] J. P. MUNOZ, "Résistance des matériaux, essai de Traction", 2003.
- [40] "Mémento sciences des matériaux", www.axesindustries.com/pdf/sciences_materiaux.pdf 2004.
- [41] O. BARRAU, "Étude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (I.N.P.T.), 2004.
- [42] www.thyssenfrance.com/fich_tech_fr.asp?product_id=11331, 1991.
- [43] <http://ebookbrowse.com/7131-7139-16mncr5-16mncrs5-pdf-d88167003>, Saarlöhle, 2004.
- [44] http://www.schmolz-bickenbach.co.za/fileadmin/files/schmolz-bickenbach.co.za/documents/carbodur_7131_uk_1_.pdf, Edelstahl Witten-Krefeld, 2003.
- [45] G. Crippa, "16MnCr5, Acier allié spécial de cémentation", Trafilera A. Mauri, 2009.
- [46] C. BRASSINE, "Connaissance des Matériaux Métalliques", Laboratoire 1 : Métallographie, Université de Liège, 2006.
- [47] L. FRUITET et G. MURRY, "Aciers de construction. Caractéristiques et bases de choix", Techniques de l'Ingénieur, traité Construction, C 2501-2, 2003.
- [48] http://philippe.berger2.free.fr/productique/ressources/metallurgie/trait_thermic/influence_des_elements_d.htm
- [49] www.cefracor.org/doc/cours-05.pdf, "Matériaux métalliques - Protection et lutte contre la corrosion".
- [50] "EC-80", <http://fr.haba.ch/page2089.aspx>.
- [51] "Acier de cémentation", http://www.edelstahl-schweiz.ch/french/files/downloads/E_410.pdf, 2004
- [52] [http://www.ims.it/ims/ims_spa/cmscontent.nsf/DocumentsByIDWeb/5RQMFR/\\$File/16MnCr5_UNI_10084.pdf](http://www.ims.it/ims/ims_spa/cmscontent.nsf/DocumentsByIDWeb/5RQMFR/$File/16MnCr5_UNI_10084.pdf).
- [53] G. BÖHLER, "Acier de cémentation", Wallisellen, 2001.
- [54] <http://www.decolletage.fr/aciers-de-cementation/aisi-5115.html>, 2010.
- [55] B. WATREMETZ, "Modèle thermomécanique 3d d'un matériau à gradient de propriétés à l'aide de techniques multigrilles. Application aux moules d'injection de polymères", thèse de doctorat, école doctorale des sciences pour l'ingénieur de Lyon, 2006.
- [56] <http://moulinafer.free.fr/Charbon-de-bois.html>, 2005.

- [57] J. P. TERRAT et al., "Microgénérateurs. Micropiles et microbatteries", Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique, D 3342-2, 1998.
- [58] H. Breuer, "Atlas de la chimie", Le Livre de Poche, 2000.
- [59] J. Peyret, "Le chrome, un exogène !", Tierra toxic n°6, 2003.
- [60] "Chrome -Cr", <http://www.lenntech.com/français/data-perio/Cr.htm>, 2004.
- [61] P. Morisset, "Chromage dur et décoratif", Centre technique des industries mécaniques (Cetim), 1993.
- [62] "Chrome", <http://fr.wikipedia.org/wiki/Chrome>, 2011.
- [63] G. GEANDIER, "Relation entre la microstructure, l'état mécanique et la fissuration de cermets alumine chrome élaborés à partir de poudres nanocomposites", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (I.N.P.L), 2002.
- [64] "Présentation des carbures à liant métallique", <http://www.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.../9100%20fre.pdf>, sandvik hard materials, 2001.
- [65] A. DOUARD, "Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique par DLI-MOCVD nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (I.N.P.T), 2006.
- [66] D. W. Hetzner, W. V. Geertruyden, "Crystallography and metallography of carbides in high alloy steels", Materials characterization 59, pp. 825-841, 2008.
- [67] D. Music, U. Kreissig, R. Mertens et J. M. Schneider, "Electronic structure and mechanical properties of Cr C", Elsevier, 2004.
- [68] Y. L. Su, T. H. Liu, C. T. Su, J. P. Yur, W. H. Kao et S. H. Yao, "Tribological characteristics and cutting performance of Cr C-coated carbide tools", Elsevier, 2004.
- [69] S. C. Kwon, M. Kim, S. U. Park, D. Y. Kim, D. Kim, K. S. Nam et Y. Choi, "Characterization of intermediate Cr-C layer fabricated by electrodeposition in hexavalent and trivalent chromium baths", Elsevier, 2003.
- [70] K. L. Mittal, "Adhesion [measurement of films and coatings](#)", K.L. Mittal Ed., pp. 1-13, 1995.
- [71] S. DAGDAG, "Matériaux et revêtements céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration de puissance haute température-haute tension", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (I.N.P.T), 2005.
- [72] X. Pang et al., "Microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings", J. Mater. Res., Vol. 22, No. 12, 2007.
- [73] "Traitement thermique I. Métaux, matières plastiques et traitement de surface", www.ist.tn/imagecommun/traitement_thermique1.pdf, Nabertherm, 2009.

- [74] B. WATREMETZ, "Modele thermomecanique 3d d'un materiau a gradient de proprietes a l'aide de techniques multigrilles. application aux moules d'injection de polymeres", thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (I.N.S.A) de Lyon, 2006.
- [75] A. Mihi , N. Bouzeghaia et R. Benbouta, "Caractérisation des dépôts composites électrolytiques nickel-alumine sur acier doux (E34) par des tests de corrosion", 18^{ème} Congrès Français de Mécanique, Grenoble, 2007.
- [76] Documentation technique de l'Algérienne des Fonderies de TIARET (ALFET), "Four à chambre", 1976.
- [77] H. AKNOUCHE, "Etude de l'usure des outils de coupe traités dans le domaine de l'usinage du bois", thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara – Boumerdès, 2009.
- [78] Le Microscope Électronique à Balayage, <http://www.microscopies.com/DOSSIERS/Microscopies/ELECTRONIQUE/ELECTROBALAYAGE.htm>, 2001.
- [79] J. TRANCHANT, "Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes – cas du MoCr et de Nano-Canaux de carbone", thèse de doctorat, Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Nantes, 2007.
- [80] N. LOBSTEIN, "Préparation de films minces de céramiques (BN, TiO₂) par ablation laser : corrélations entre paramètres d'élaboration et caractéristiques", thèse de doctorat, Université de Metz, 1995.
- [81] Documentation procurée du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR CNRS 8517, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 2010.
- [82] G. RAYMOND, "Etude mécanique des films de nitrure de silicium fortement contraints utilisés pour augmenter les performances des transistors CMOS", thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [83] W.C. Oliver and G.M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", Journal of Materials Research 7(6), 1564-1583, 1992.
- [84] C. MENDIBIDE, " Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspects chimiques, mécaniques et tribologiques", thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées (I.N.S.A) de Lyon, 2003.
- [85] J.P. PEYER et C. TOURNIER, "Choix des traitements thermiques superficiels", Centre technique des industries mécaniques (CETIM), 1985.
- [86] P. JACQUET & D. FLECHE, "Cémentation d'un acier inoxydable ferritique par un procédé basse pression", 33^{ème} Congrès du traitement thermique et de l'ingénierie des surfaces, Reims, 2005.

- [87] G.A. LAUSMANN, "Electrodeposited hard chromium", *Surface and Coatings Technology* 86-87, 1996.
- [88] F. LEDRAPPIER, "Méthodologie d'étude pour optimiser la tenue en fatigue superficielle de dépôts minces", thèse de doctorat, école centrale de Lyon, 2005.
- [89] A. S. LOIR, "Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomateriaux implantables", thèse de doctorat, Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2004.
- [90] A. S. Adamou, "Comportement tribologique et réactivité de l'alliage 718 en atmosphère contrôlée et à haute température", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (I.N.P.T), 2005.
- [91] N. OUMAROU, "Caractérisation mécanique de systèmes film-substrat par indentation instrumentée (nanoindentation) en géométrie sphère-plan, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (I.N.P.L), 2009.
- [92] S. DAHL, "Caractérisation des propriétés mécaniques de couches minces déposées par plasma et de surfaces polymériques traitées par plasma", Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées, école polytechnique de Montréal, 1999.
- [93] D. TABOR, "The Hardness of Metals", Oxford University Press, London, 1951.
- [94] F. COSSET, G. CONTOUX, A. CELERIER, and J. MACHET, "Deposition of corrosion-resistant chromium and nitrogen-doped chromium coatings by cathodic magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology* 79, 1996.
- [95] A. AUBERT, J. DANROC, A. GAUCHER, and J.P. TERRAT, "Hard chrome and molybdenum coatings produced by physical vapour deposition", *Thin Solid Films* 126, 1985.
- [96] F. MAURY, L. GUEROUDJI, C. VAHLAS, S. ABISSET, AND L. PELLETIER, "Carbon free Cr metal thin films deposition at low temperature by MOCVD", in *Chemical Vapor Deposition*, ed. by M.D. Allendorf and C. Bernard, Vol.97, 14th Inter. Conf. on CVD and 11th Euro-CVD, Pennington, NJ, 1997.
- [97] J. MUSIL, J. VLCEK, "Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size", *Materials Chemistry and Physics* 54, 1998.
- [98] J. MUSIL, "Hard and superhard nanocomposite coatings", *Surface and coatings Technology* 125, 2000.
- [99] C. CIBERT, "Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLD et PECVD et caractérisations", thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.

[100] V. Ji, "Contribution à l'analyse par diffraction des rayons X de l'état microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes", Habilitation à Diriger des Recherches, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.

Listes des publications

Publications internationales

S. AISSAT , A. IOST , G. GUILLEMOT Y. BENARIOUA , M. MECHMECHE, Caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation d'un traitement de diffusion et d'un revêtement pour l'amélioration de la résistance à l'usure des aciers à bas carbone, Mécanique & Industries, 12 (5), 379–387, 2011, (ISSN 1296-2139), (E-ISSN 1765-2960).

Communications nationales

S. AISSAT, Y. BENARIOUA, M. MECHMECHE, Combinaison d'un traitement de diffusion et d'un revêtement pour l'amélioration de la résistance à l'usure des aciers à bas carbone, Journées Nationales sur les Couches Minces et leurs Applications (JNCMA'07), pp. 33, Boumerdès, 2007 (présentation poster).

S. AISSAT, A. IOST, G. GUILLEMOT, Y. BENARIOUA, M. MECHMECHE, Caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation d'un traitement de diffusion et d'un revêtement pour l'amélioration de la résistance à l'usure des aciers à bas carbone, 1^{er} Colloque International de Tribologie et Matériaux (Tribomat2010), pp. 6, Oran USTO – MB, 2010 (présentation poster).

S. AISSAT, Y. BENARIOUA, M. MECHMECHE, Sur une méthode pour produire des revêtements de carbures de chrome, 3^{ème} Congrès Algérien de Mécanique (CAM2011), pp. (cd), Guelma, 2011 (présentation orale).

S. AISSAT, Y. BENARIOUA, M. MECHMECHE, Méthode indirecte pour produire des revêtements de carbures de chrome, Séminaire National de Mécanique, (SNM'11), pp. 30, Laghouat, 2011 (présentation poster).

S. AISSAT, A. IOST, Y. BENARIOUA, M. MECHMECHE, Etude de l'influence de la température de recuit sur la précipitation des carbures de chrome, 10^{ème} Congrès National de la Physique et de ses Applications, (CNPA 2012), pp. 78, Mostaganem, 2012 (présentation poster).

REMERCIEMENTS

Je dédie ce travail à mon épouse et à mes enfants, Mohamed El Habib, Youcef Adem et Rheda Abdelrezak, pour avoir accepté tant de sacrifices durant ces dernières années.

Je dédie aussi ce travail à mes parents, sans qui je ne serais pas où j'en suis aujourd'hui, à mes frères et sœurs, pour leur soutien.

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein des laboratoires de la BCR de Sétif, de Oued Rhiou et au laboratoire d'ALFET de Tiaret. Je tiens à remercier ces équipes qui m'ont bien reçu et qui m'ont fourni un environnement de travail très agréable.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur TOUATI, de la BCR de Sétif, Monsieur M. CHAIB DRAA, de la BCR de Oued Rhiou et Monsieur M. KHALIFA, d'ALFET de Tiaret, pour leur aide précieuse, afin de mener à terme ces essais.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux (LMPGM) de l'ENSAM – CER de Lille. Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur Alain Iost et Monsieur le Professeur Gildas Guillemot pour leur accueil au sein du LMPGM, pour le temps qu'ils m'ont consacré, pour leur soutien matériel qu'ils m'ont constamment amené pour assurer le bon déroulement de mes essais, pour leurs conseils et aussi pour la relecture et la correction de mon article publié.

Mes vifs remerciements vont aussi à Madame Serre Ingrid, responsable de l'équipe DRX du Laboratoire de Métallurgie Physique et Génie des Matériaux, UMR CNRS 8517, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour ses conseils et son aide précieuse.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur Y. Benarioua, mon directeur de thèse, pour sa confiance, son aide précieuse et surtout la disponibilité qu'il m'a accordé.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. MECHMECHE, qui a co-dirigé cette thèse.

Je remercie Monsieur le professeur, HABBAR Ahmed de l'université de Mostaganem, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Ma profonde gratitude va aussi à Monsieur ALLAOUI Omar, Monsieur OUINAS Djamel et Monsieur ZENASNI Ramdane qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer au jury. Je les remercie pour toutes les remarques constructives qu'ils ont formulées pour ce travail.

Toute ma reconnaissance à mes collègues et mes amis pour leurs conseils, leurs aides quotidiennes et leur soutien de chaque instant.

Que toute personne ayant participé à la réalisation de ce travail trouve ici ma gratitude pour son aide.

Résumé — Mise au point d'un traitement de conversion de surface par diffusion précipitation

Le présent travail concerne la mise au point d'une méthode indirecte pour produire des revêtements de carbures de chrome connus pour leurs propriétés de résistance à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation et cela par la combinaison d'un traitement de diffusion de métalloïdes et d'un revêtement électrolytique des aciers à bas carbone.

Ce procédé de durcissement superficiel permet d'augmenter et d'améliorer les propriétés en surface des matériaux et plus particulièrement celles des outils de coupe.

Le traitement de conversion de surface par diffusion précipitation proposé est réalisé en trois étapes :

La première étape est une cémentation en caisse par le carbone (diffusion de métalloïdes) sur deux aciers à bas carbone : le XC18 et le 16MC5 (AFNOR NF A 35-551).

La deuxième étape consiste à déposer à la surface des aciers traités un film de chrome métallique de quelques μm (revêtement électrolytique).

La troisième étape consiste à maintenir à haute température (traitement thermique de recuit) les pièces précédemment obtenues pour convertir la surface chromée en carbure par diffusion du carbone de la zone cémentée vers la surface chromée afin d'obtenir par précipitation du carbure de chrome.

Les caractérisations des revêtements élaborés ont été réalisées en recoupant les données de plusieurs techniques d'analyse physicochimique et mécanique : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la nanoindentation.

Les résultats obtenus sont relativement encourageants, toutefois, des expériences complémentaires sont nécessaires et la mise au point de ce procédé reste à améliorer.

Mots clés : Durcissement superficiel / traitement de diffusion / précipitation / revêtement / carbure de chrome / nanoindentation.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE..... 1-4**CHAPITRE I. CEMENTATION ET CHROMAGE : ETUDE BLIOGRAPHIQUE**

Introduction.....	5
I.1. Définition d'un traitement de surface.....	5
I.2. Classification des procédés de traitements et de revêtements de surfaces.....	5
I.2.1. Revêtements.....	5
I.2.1.1. Revêtements par voie humide.....	6
I.2.1.2. Revêtements par voie sèche.....	6
I.2.2. Traitements de conversion.....	7
I.2.3. Traitements de conversion diffusion.....	7
I.2.4. Traitements par transformation structurale.....	8
I.3. Cémentation.....	10
I.3.1. Procédés de cémentation.....	10
I.3.1.1. Cémentation en milieu solide ou cémentation en caisse.....	10
I.3.1.2. Cémentation en milieu liquide.....	12
I.3.1.3. cémentation en milieu gazeux.....	13
I.3.2. Nature des couches cimentées (Aspects métallographiques des couches obtenues).....	14
I.3.3. Paramètres influençant la cémentation.....	16
I.3.3.1. Influence des éléments d'alliage sur les teneurs superficielles en carbone.....	16
I.3.3.2. Influence de la composition chimique de l'acier sur la résistance à cœur après cémentation.....	17
I.3.3.3. Influence de la composition chimique de la nuance sur l'épaisseur de traitement.....	18
I.3.3.4. Influence de la composition chimique des aciers sur la dureté superficielle des couches cimentées.....	19
I.3.4. Aciers de cémentation.....	20
I.3.5. Propriétés des pièces cimentées.....	21
I.3.6. Les accidents de cémentation.....	22
I.4. Chromage.....	22
I.4.1. Paramètres technologiques du chromage.....	23
I.4.4. 1. Composition chimique de électrolyte.....	23
I.4.2. Prétraitements du chromage.....	24
I.4.2.1. Préparation de la surface de l'acier.....	24
I.4.2.2. Immersion de l'acier dans le bain de chrome.....	24
I.4.3. Traitements après chromage.....	24
I.4.4. Propriétés des dépôts de chrome.....	25
I.4.5. D'autres propriétés.....	25
I.4.5.1. Dureté.....	25
I.4.5.2. Résistance au frottement.....	26
I.4.5.3. Résistance à la corrosion.....	26
I.4.6. Applications du chromage.....	27
I.5. Recuit.....	28
I.5.1. Principe.....	28

I.5.2. Principaux types de recuit.....	28
I.5.2.1. Recuit complet.....	28
I.5.2.2. Recuit d'adoucissement.....	28
I.5.2.3. Recuit de coalescence.....	29
I.5.2.4. Recuit d'homogénéisation.....	29
I.5.2.5. Recuit de régénération.....	29
I.5.2.6. Recuit de normalisation.....	29
I.5.2.7. Recuit de détente ou de stabilisation.....	29
I.5.2.8. Recuit de recristallisation ou de restauration.....	29
I.5.3. Cycles thermiques des différents recuits.....	30
I.6. Adhérence et adhésion.....	30
Conclusion.....	32

CHAPITRE II . SUBSTRATS ET INTERFACE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction.....	33
II.1. Première nuance : XC18.....	33
II.1.1. Norme.....	33
II.1.2. Composition chimique.....	33
II.1.3. Structure.....	33
II.1.4. Propriétés mécaniques et physico-chimiques.....	34
II.1.5. Utilisations.....	34
II.2. Deuxième nuance : Acier 16MC5.....	35
II.2.1. Norme.....	35
II.2.2. Composition chimique.....	35
II.2.3. Structure.....	35
II.2.4. Propriétés mécaniques et physico-chimiques.....	36
II.2.5. Utilisations.....	37
II.3. Interface revêtement substrat.....	37
II.3.1. l'interface abrupte.....	38
II.3.2. l'interface diffusion.....	38
II.3.3. l'interface composée.....	38
II.3.4. l'interface pseudo-diffusion.....	38
II.4. Charbon de bois : traitement de diffusion.....	39
II.5. Chrome.....	40
II.5.1. Structure cristalline du chrome.....	40
II.5.2. Propriétés physico-chimiques.....	41
II.5.2.1. <u>Propriétés chimiques</u> du chrome.....	41
II.5.2.1. <u>Propriétés physiques</u>	41
II.6. Carbures de chrome.....	43
II.6.1. Applications.....	44
II.6.2. Structure de carbures de chrome.....	46
II.6.3. Propriétés des carbures de chrome.....	47
II.6.3.1. Dureté.....	47
II.6.3.2. Usure.....	48
II.6.3.3. Frottement.....	48
II.6.3.4. Résistance à la corrosion.....	48
II.7. Adhérence revêtement/substrat.....	48
Conclusion.....	50

CHAPITRE III . STRATEGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction.....	51
III.1. Préparation des substrats.....	51

III.1.1. Composition chimique des substrats.....	51
III.1.2. Découpage et numérotation des échantillons.....	51
III.2. Cémentation en caisse.....	52
III.2.1. Procédure de cémentation.....	52
III.2.2. Paramètres de cémentation.....	52
III.3. Chromage électrolytique.....	54
III.3.1. Procédure de chromage.....	54
III.3.1.1. Nettoyage des échantillons.....	55
III.3.1.2. L'immersion des échantillons dans le bain de chrome.....	55
III.3.2. Paramètres du bain électrolytique.....	55
III.4 Traitement thermique de recuit.....	56
III.5. Techniques expérimentales.....	57
III.5.1. Mesure de la profondeur de cémentation.....	57
III.5.2. Microdureté.....	59
III.5.3. Mesure de l'épaisseur de chromage.....	60
III.5.4. Mesure de l'épaisseur des dépôts.....	60
III.5.5. Microscope Electronique à Balayage.....	62
III.5.6. Diffraction des rayons X.....	63
III.5.7. Nanoindentation.....	65
Conclusion.....	68

CHAPITRE IV : CARACTERISATION DES COUCHES DEPOSÉES

Introduction.....	69
IV.1. Caractérisation des couches cémentées.....	70
IV.1.1. Profondeur de cémentation.....	70
IV.1.2. Dureté des couches cémentées.....	73
IV.2. Caractérisation du dépôt électrolytique.....	74
IV.3. Traitement thermique de Recuit.....	75
IV.4. Caractérisation des carbures obtenus.....	76
IV.4.1. Mesure de l'épaisseur des dépôts.....	76
IV.4.2. Analyse par le MEB.....	77
Conclusion.....	82
IV.4.3. Analyse par DRX.....	83
Conclusion.....	89
IV.4.4. Caractérisation des propriétés mécaniques par nanoindentation.....	90
Conclusion.....	96

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....98

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....103

ANNEXES I : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....109

ANNEXE II : DIFFRACTION DES RAYONS X.....110

ANNEXE III : NANOINDENTATION.....114

ANNEXE IV : CYCLES DE CHARGE ET DECHARGE.....118

ANNEXE V : FICHES DE LA BASE DE DONNEES JCPDS (JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS)120

**ANNEXE VI : COMPARAISON DES VALEURS MESUREES DES INTENSITES
RELATIVES AUX VALEURS FOURNIES PAR LES FICHES JCPDS.....124**

ANNEXE VII : COURBES CHARGE - ENFONCEMENT.....133

ملخص : ضبط المعالجة التحويلية للأسطح عن طريق الإنتشار و الترسب

إن هذا العمل يهدف إلى تحديد طريقة غير مباشرة لإنشاء التلبس الكربيدي للكروم، المعروف بخواصه المقاومة للتآكل والصدأ و الأكسدة و هذا بتفعيل معالجة إنتشارية لشبه معدن و التلبس الإلكتروني للفولاذ منخفض الكربون. إن طريقة التقسية السطحية هذه تسمح بتقوية و تحسين مواصفات السطح للمعادن و خاصة معدن أدوات القطع.

إن المعالجة التحويلية للسطح بالطريق الإنتشارية و الترسيبة المقترحة تخلص إلى ثلاث مراحل :

المرحلة الأولى : و هي عبارة عن تقسية سطحية (سمنتة) في صندوق بالكربون (إنتشار الشبه معدن) لمعدنين ذوي نسبة منخفضة من الكربون و هما : XC18 و 16MC5 حسب (AFNOR NF A 35-551).

المرحلة الثانية : و هي عبارة عن تلبس للسطح المعالج بشريط من الكروم المعدني لا يتعدى سمكه المكرونات μm (التلبس الإلكتروني).

المرحلة الثالثة : و تعتمد على إبقاء القطع المعالجة سابقا في درجة حرارة عالية (المعالجة الحرارية بتسخين ثاني) لتحويل السطح الملبس بالكروم إلى كربيد بإنتشار الكربون من المنطقة المسمنة إلى السطح الملبس بالكروم للحصول على كربيد الكروم بالترسب.

إن دراسة خواص التلبس المكون تمت بعد معاينة النتائج التي خلصت إليها مختلف تقنيات التحليل الفيزيو كيميائي و الميكانيكي : الإجهارية الإلكترونية بالمسح (MEB)، حيود الأشعة السينية أو X (DRX) و نانو-أندنتاسيو.

إن النتائج المتحصل عليها جد مشجعة ذات آفاق مستقبلية، غير أن القيام بتجارب مكملة في ذات السياق تبقى دائما ضرورية لتأصيل هذه الطريقة التي هي دائما بحاجة إلى تطوير متجدد.

كلمات المفتاح : تقسية سطحية / معالجة إنتشارية / ترسب / تلبس / كربيد الكروم / نانو-أندنتاسيو.

ملخص : ضبط المعالجة التحويلية للأسطح عن طريق الإنتشار و الترسيب

إن هذا العمل يهدف إلى تحديد طريقة غير مباشرة لإنشاء التلبس الكريبيدي للكروم، المعروف بخواصه المقاومة للتآكل و الصدأ و الأكسدة و هذا بتفعيل معالجة إنتشارية لشبه معدن و التلبس الإلكتروني للفولاذ منخفض الكربون. إن طريقة التفسية السطحية هذه تسمح بتقوية و تحسين مواصفات السطح للمعادن و خاصة معدن أدوات القطع. إن المعالجة التحويلية للسطح بالطريق الإنتشارية و الترسيبية المقترحة تخلص إلى ثلاث مراحل : المرحلة الأولى : و هي عبارة عن تفسية سطحية (سمنتة) في صندوق بالكربون (إنتشار الشبه معدن) لمعدنين ذوي نسبة منخفضة من الكربون و هما : XC18 و 16MC5 حسب (AFNOR NF A 35-551). المرحلة الثانية : و هي عبارة عن تلبس للسطح المعالج بشريط من الكروم المعدني لا يتعدى سمكه المكرونات μm (التلبس الإلكتروني). المرحلة الثالثة : و تعتمد على إبقاء القطع المعالجة سابقا في درجة حرارة عالية (المعالجة الحرارية بتسخين ثاني) لتحويل السطح الملبس بالكروم إلى كربيد بإنتشار الكربون من المنطقة المسمنة إلى السطح الملبس بالكروم للحصول على كربيد الكروم بالترسيب. إن دراسة خواص التلبس المكون تمت بعد معاينة النتائج التي خلصت إليها مختلف تقنيات التحليل الفيزيو كيميائي و الميكانيكي : الإجهارية الإلكترونية بالمسح (MEB)، حيود الأشعة السينية أو (DRX) X و نانو-أندنتاسيو. إن النتائج المتحصل عليها جد مشجعة ذات آفاق مستقبلية، غير أن القيام بتجارب مكملة في ذات السياق تبقى دائما ضرورية لتأصيل هذه الطريقة التي هي دائما بحاجة إلى تطوير متجدد.

كلمات المفتاح : تفسية سطحية / معالجة إنتشارية / ترسيب / تلبس / كربيد الكروم / نانو-أندنتاسيو.

Résumé — Mise au point d'un traitement de conversion de surface par diffusion précipitation

Le présent travail concerne la mise au point d'une méthode indirecte pour produire des revêtements de carbures de chrome connus pour leurs propriétés de résistance à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation et cela par la combinaison d'un traitement de diffusion de métalloïdes et d'un revêtement électrolytique des aciers à bas carbone.

Ce procédé de durcissement superficiel permet d'augmenter et d'améliorer les propriétés en surface des matériaux et plus particulièrement celles des outils de coupe.

Le traitement de conversion de surface par diffusion précipitation proposé est réalisé en trois étapes :

La première étape est une cémentation en caisse par le carbone (diffusion de métalloïdes) sur deux aciers à bas carbone : le XC18 et le 16MC5 (AFNOR NF A 35-551).

La deuxième étape consiste à déposer à la surface des aciers traités un film de chrome métallique de quelques μm (revêtement électrolytique).

La troisième étape consiste à maintenir à haute température (traitement thermique de recuit) les pièces précédemment obtenues pour convertir la surface chromée en carbure par diffusion du carbone de la zone cémentée vers la surface chromée afin d'obtenir par précipitation du carbure de chrome.

Les caractérisations des revêtements élaborés ont été réalisées en recoupant les données de plusieurs techniques d'analyse physicochimique et mécanique : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la nanoindentation.

Les résultats obtenus sont relativement encourageants, toutefois, des expériences complémentaires sont nécessaires et la mise au point de ce procédé reste à améliorer.

Mots clés : Durcissement superficiel / traitement de diffusion / précipitation / revêtement / carbure de chrome / nanoindentation.

Abstract — Development of a treatment of conversion of surface by diffusion precipitation

This present work concerns the development of an indirect method to produce chromium carbide coatings known for their properties of wear, corrosion and oxidation resistance and that by the combination of a treatment of metalloid diffusion and of an electrolytic coating of low carbon steels.

This process of superficial hardening allows to increase and to improve the superficial properties of materials and more particularly those of the cutting tools.

Treatment of conversion of surface by diffusion precipitation proposed is realized in three stages :

The first stage is a pack carburizing or pack cementation (metalloid diffusion) by carbon on two low carbon steels : the XC18 and the 16MC5 (AFNOR NF A 35-551).

The second stage concerns the deposition on the surface of treated steels a film of metallic chromium of a few μm (electrolytic coating).

In the third step the parts previously obtained are heated at high temperature (annealing heat treatment) to convert the chromed surface into carbide by diffusion of carbon from the cemented zone towards chromed surface in order to obtain chromium carbide by precipitation.

the characterizations of the elaborate coatings were carried by using the data from several physico-chemical and mechanical analysis techniques : the scanning electron microscopy (SEM), the X-ray diffraction (XRD) and the nanoindentation.

The results obtained are relatively encouraging, however, complementary experiments are necessary and the development of this process needs to be improved.

Keywords: Superficial hardening / treatment of diffusion / precipitation / coating / chromium carbide / nanoindentation.