

**Les Sélections**

Techniques de l'Ingénieur



DOSSIER

TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

l'expertise technique et scientifique de référence

m1225

## Cémentation par le carbone et carbonitruration - Procédés

Par :

Claude LEROUX

*Ingénieur du Conservatoire national des Arts et Métiers (CNAM), Consultant*

Ce dossier fait partie de la base documentaire  
**Traitements thermiques superficiels et thermochimiques**  
dans le thème **Traitements des métaux**  
et dans l'univers **Matériaux**

---

Document délivré le 21/05/2012

Pour le compte

7200049069 - arts et metiers paristech // 193.48.193.78

---

Pour toute question :

Service Relation Clientèle • Éditions Techniques de l'Ingénieur • 249, rue de Crimée  
75019 Paris – France

par mail : [infos.clients@teching.com](mailto:infos.clients@teching.com) ou au téléphone : 00 33 (0)1 53 35 20 20



Techniques  
de l'Ingénieur

# Cémentation par le carbone et carbonituration

## Procédés

par **Claude LEROUX**

Ingénieur du Conservatoire national des Arts et Métiers (CNAM)  
Consultant

<b>1. Définitions et principes</b> .....	M 1 225 – 2
1.1 Cémentation .....	– 2
1.2 Carbonituration .....	– 3
<b>2. Traitement en milieu solide : cémentation solide ou en caisse</b> .....	– 4
<b>3. Traitement en milieu liquide : cémentation et cyanuration (carbonituration) en bain de sels</b> .....	– 5
3.1 Bains de sels cyanurés .....	– 5
3.1.1 Chimie des bains .....	– 5
3.1.2 Types de bain et composition .....	– 5
3.1.3 Résultats obtenus .....	– 6
3.2 Bains de sels non cyanurés .....	– 6
<b>4. Traitement en milieu gazeux</b> .....	– 7
4.1 Cémentation et carbonituration gazeuses (à la pression atmosphérique) .....	– 7
4.1.1 Gaz support.....	– 7
4.1.2 Gaz d'addition.....	– 10
4.1.3 Contrôle et régulation des atmosphères .....	– 11
4.2 Cémentation basse pression.....	– 17
4.3 Carbonituration sous basse pression .....	– 18
4.4 Cémentation assistée par plasma.....	– 19
4.5 Contrôle et régulation des milieux de carburation directe.....	– 20
4.6 Surcarburation .....	– 20
<b>5. Traitements thermiques après cémentation ou carbonituration</b> .....	– 20
5.1 Durcissement par trempe.....	– 20
5.1.1 Cycles de trempe .....	– 20
5.1.2 Influence des différents paramètres de durcissement par trempe .....	– 22
5.1.3 Trempe après chauffage par induction .....	– 22
5.2 Revenu de détente .....	– 23
5.3 Traitement par le froid ou traitement sub-zéro .....	– 23
<b>6. Préparations avant traitement</b> .....	– 23
6.1 Nettoyage avant traitement .....	– 23
6.2 Protection ou réserve .....	– 23
6.3 Activation par oxydation préalable .....	– 24
6.4 Activation par injection d'ammoniac en début de cycle de cémentation gazeuse (brevet : 0108329) .....	– 24
6.5 Cas particulier des aciers inoxydables austénitiques .....	– 25
<b>7. Post-traitements</b> .....	– 25
<b>8. Aspects métallographiques des couches obtenues</b> .....	– 25
8.1 Cas de la cémentation.....	– 25
8.2 Cas de la carbonituration .....	– 27
<b>Pour en savoir plus</b> .....	Doc. M 1 226v2

**C**émentation et carbonitruration (qu'il conviendrait de nommer cémentation par le carbone (ou carburation) et cémentation par le carbone et l'azote) sont deux traitements thermo-chimiques voisins. Dans les deux cas, l'élément de diffusion principal est le carbone, l'azote intervenant en carbonitruration pour favoriser le durcissement par le carbone (amélioration du transfert et de la diffusion du carbone, élévation de la trempabilité de la couche cémentée grâce à l'enrichissement en azote), pour apporter un taux d'interstitiel plus important et contribuer au durcissement et au taux de contraintes résiduelles.

La carbonitruration ne concerne que les plus faibles profondeurs de diffusion (< 0,6 mm environ).

Il faut distinguer de la carbonitruration les traitements activés et/ou améliorés par injection d'ammoniac, soit en première phase comme élément de dépassivation, soit en dernière phase (procédé « flash azote ») pour améliorer le durcissement.

Le durcissement est obtenu par trempe et les cycles de traitement thermique après diffusion sont conduits selon les mêmes principes.

Les aciers employés appartiennent aux mêmes familles.

Les applications sont comparables, et le choix de l'un ou l'autre des procédés, à profondeurs équivalentes reposent sur des considérations incluant la mise en œuvre du procédé, le choix de l'acier, un second article [M 1 226] traite précisément des mises en œuvre.

Jusqu'à l'arrivée des procédés basse pression, la carbonitruration supplantait la cémentation pour les faibles profondeurs. Ces dernières années, la cémentation basse pression a conquis une part du champ d'application de la carbonitruration.

Et on commence seulement à envisager la carbonitruration basse pression.

## 1. Définitions et principes

### 1.1 Cémentation

Le traitement de cémentation (carburation) appliqué aux aciers est un traitement thermo-chimique superficiel d'enrichissement en carbone réalisé en phase austénitique, généralement 900 à 980 °C, des températures plus élevées peuvent être envisagées en cémentation basse pression (sous réserve d'une compatibilité métallurgique).

■ Il est destiné à **obtenir, après refroidissement par trempe, un durcissement superficiel**, installant un gradient de dureté de la surface vers le cœur.

On sait que le durcissement superficiel d'un alliage fer-carbone par transformation martensitique est directement relié à sa teneur en carbone (figure 1) [1], et selon la relation :

$$\text{Dureté HV de la martensite} = 127 + 949 \times \%C + 21 \text{Log}_{10}(Vr^{700})$$

$$Vr^{700} = 284 \text{ 300 pour les aciers faiblement alliés.}$$

La recherche d'une dureté maximale conduit à obtenir des teneurs superficielles en carbone comprises entre 0,7 et 0,9 % de carbone (proches de l'eutectoïde).

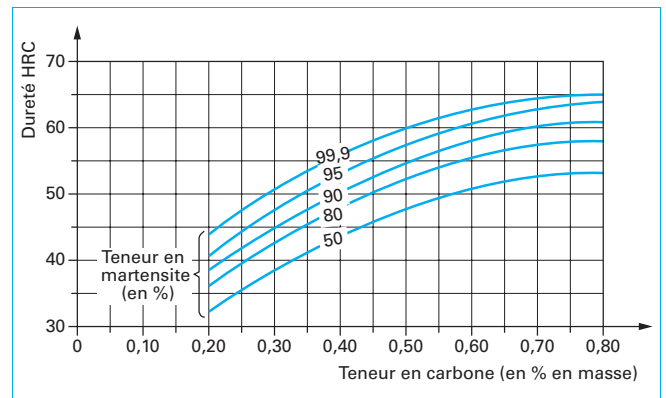


Figure 1 – Évolution de la dureté en fonction de la teneur en carbone pour divers taux de martensite

■ Appliquée sur un acier à faible teneur en carbone, la cémentation est un moyen de durcissement superficiel permettant d'assurer une forte mise en précontrainte de compression de la surface et une bonne résistance à l'usure grâce à l'obtention d'une martensite à haute teneur en carbone, tout en garantissant à cœur une bonne ductilité liée à l'obtention d'une martensite à bas carbone (la transformation martensitique du cœur sera, selon la trempabilité de l'alliage et la section de la pièce à traiter, totale ou partielle).

**Tableau 1 – Teneurs en carbone pour une activité carbone dans l'austénite égale à 1**

Température (en °C)	Teneur pondérale en carbone dans l'austénite pour une activité carbone $A_c = 1$ (en %)
760	0,77
800	0,88
850	1,04
880	1,13
900	1,2
920	1,26
940	1,325
960	1,385
980	1,45

Ces valeurs correspondent à la saturation de l'austénite à la température considérée.

Les profondeurs de diffusion du carbone seront pratiquement limitées à 4 mm pour des raisons économiques évidentes (des applications plus profondes, jusqu'à 6 mm, ont pu être réalisées, notamment sur des cames de gros moteurs marins).

Les fortes profondeurs seront réservées aux pièces de mécanique lourde, les profondeurs les plus courantes varient de 0,3 à 2,5 mm.

#### ■ Choix des paramètres de cémentation

Les mécanismes qui pilotent la cémentation ont été décrits en [M 1 222]. Ils se décomposent en 2 étapes.

• **Étape 1 : transfert de carbone** du milieu d'enrichissement vers la surface en relation avec l'activité carbone ( $A_c$ ) à l'interface gaz – solide ou milieu de traitement-solide en général, les résistances de transfert ( $R$ ) et le coefficient de transfert de masse  $\beta$ .

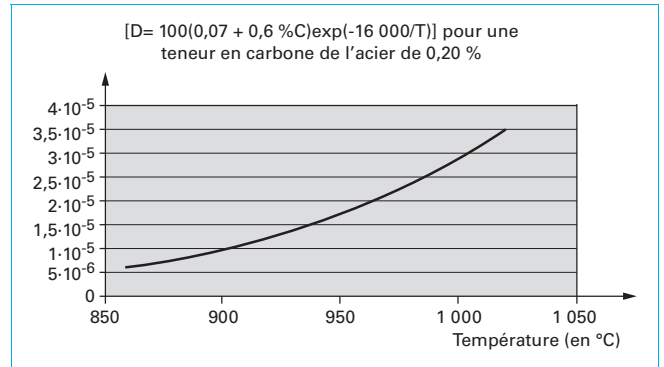
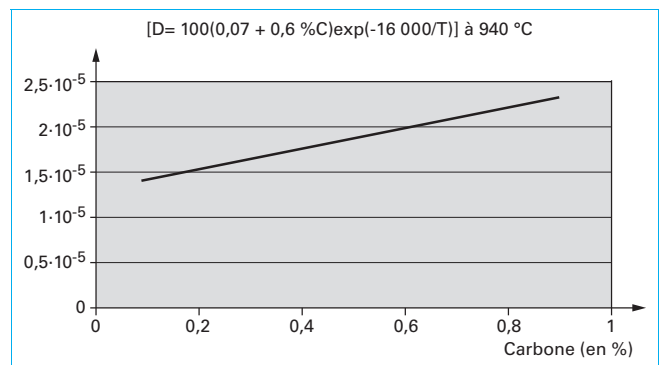
Ces paramètres aboutissent à la définition d'un potentiel carbone  $P_c$  qui déterminera la quantité de carbone pouvant être transférée (cf. § 3 en [M 1 222]).

Les meilleurs transferts s'obtiennent pour des valeurs d'activité du milieu, proches de la valeur de l'activité à saturation de l'austénite (tableau 1). Il en résulte que les cinétiques de transfert seront optimum pour des potentiels carbone élevés, proches de la valeur à saturation de l'austénite à la température considérée.

• **Étape 2 : diffusion en phase austénitique du carbone** soumise au coefficient de diffusion  $D_{C\gamma}$  dont la valeur est en relation avec la température. Le coefficient de diffusion est pratiquement multiplié par 4 entre 860 et 980 °C (figure 2). Certaines expressions font ressortir l'évolution du coefficient de diffusion avec l'évolution de la teneur en carbone dans l'acier (figure 3) montrant une chute d'environ 30 % entre 0,2 et 0,8 %C.

L'ensemble de ces données est basé sur des études d'aciers faiblement alliés sans mécanismes de diffusion-précipitation rencontrés sur les aciers fortement alliés comme les aciers inoxydables riches en chrome (cf. [M 1 222] § 3.2).

Sur un plan pratique, la température est limitée pour des raisons métallurgiques liées aux aciers (grossissement de grain), géométriques (les déformations par fluage et flambage augmentent avec la

**Figure 2 – Influence de la température sur le coefficient de diffusion****Figure 3 – Influence de la teneur en carbone sur le coefficient de diffusion D**

température) et de capacité du matériel, d'où l'avantage des fours à vide employés en cémentation basse pression, mieux adaptés aux hautes températures.

## 1.2 Carbonituration

**La carbonituration est un traitement thermochimique de diffusion de carbone et d'azote.**

L'azote, comme le carbone, diffuse en solution solide d'insertion dans le fer, toutefois l'azote n'est pas utilisé comme le carbone pour obtenir une solution sursaturée du type martensitique après refroidissement rapide, mais majoritairement pour modifier les cinétiques de réaction du milieu carburant et de diffusion du carbone dans l'acier ainsi que la cinétique de la transformation martensitique, et secondairement pour contribuer au taux d'interstitiel dans la martensite.

On se reportera à l'article [M 1 115].

#### ■ En résumé, l'azote :

- augmente le domaine de la solubilité du carbone dans l'austénite par abaissement des points de transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$  ;
- abaisse le point  $M_s$  et augmente la stabilité de l'austénite de la couche carbonitrurée par rapport à une couche cémentée à teneur en carbone équivalente, augmentant ainsi fortement la trempabilité ;
- accroît sensiblement la dureté après trempé par suite d'un taux d'interstitiel supérieur. Ainsi, le niveau des contraintes en compression de la couche durcit.

Ces avantages s'accompagnent toutefois du risque d'obtenir de l'austénite résiduelle après trempé, si la teneur en azote de la couche est trop élevée, ou si les conditions de trempé sont défavorables.

En excluant les traitements effectués dans le domaine  $\alpha$  (pour lesquels on parlera de nitrocarburation) et dans le domaine  $\alpha + \gamma$  de carbonituration à basse température, **on peut considérer que la carbonituration est un traitement thermochimique de cémentation activé par l'azote.**

■ De ces considérations, il résulte un certain nombre d'**avantages de la carbonituration par rapport à la cémentation** :

- réduction du temps de traitement ;
- abaissement de la température de traitement (780 à 875 °C) ;
- augmentation de la trempabilité de la couche enrichie, permettant d'obtenir, à vitesse de refroidissement donnée, un meilleur durcissement (cas des aciers non alliés) ou permettant de réduire la vitesse de refroidissement (cas des aciers alliés). Cette augmentation permet notamment la trempe étagée à des températures de 160 à 180 °C épargnant les revenus de détente et assurant une chronologie des transformations cœur-surface favorable aux mises en compression de la surface et à une réduction des déformations.

■ Il découle de ces considérations **des intérêts technico-économiques évidents** :

- moindre coût grâce à la réduction des temps, à l'abaissement des températures, à la possibilité d'utiliser des nuances d'aciers non alliés et en économisant les revenus de détente dans le cas des trempes étagées en huile chaude ou bain de sels ;
- meilleure maîtrise des déformations grâce aux conditions de traitement moins sévères au chauffage et au refroidissement.

■ Toutefois, **la carbonituration sera limitée à l'obtention de couches peu profondes**, inférieures à 0,6 mm (ordre de grandeur). En effet, le maintien d'une teneur en azote actif dans le milieu carburant durant un temps très long conduirait à une teneur en azote trop élevée en surface et, par conséquent, à des difficultés de durcissement par une trop grande rétention d'austénite.

Par ailleurs, l'influence de l'azote sur la cinétique de traitement est de moins en moins marquée au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. Les températures de traitement n'excéderont pas 900 °C, pour maintenir une action efficace de l'azote dans la réaction gaz-métal.

La carbonituration s'accompagne souvent du choix d'une nuance d'acier à plus haute teneur en carbone produisant une dureté à cœur relativement élevée compensant la plus faible profondeur d'enrichissement.

Lors d'un traitement de cémentation profonde en milieu gazeux, il est possible d'améliorer la capacité de durcissement superficiel en injectant de l'ammoniac en fin de cycle (technique dite du « flash azote »). Il est également possible de commencer le cycle en présence d'ammoniac afin d'améliorer la réaction de transfert (cf. § 6.1).

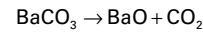
## 2. Traitement en milieu solide : cémentation solide ou en caisse

Ce procédé n'est cité que pour mémoire. Il n'est pratiquement plus utilisé industriellement. Des poudres de cémentation sont néanmoins toujours commercialisées pour des travaux ponctuels et des opérations dépassant la capacité des fours sous atmosphère.

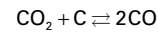
Le principe est de noyer les pièces à traiter dans un ciment solide à base de charbon de bois, le tout étant maintenu dans une caisse fermée portée à la température de cémentation (900 à 950 °C).

■ Le **cément** est constitué de carbone amorphe, généralement du charbon de bois additionné d'un activateur, le carbonate de baryum  $\text{BaCO}_3$ . 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, soit sous forme de morceaux de charbon de bois finement concassés enrobés de carbonate de baryum en présence d'un lait de chaux comme fixateur. Seules les poudres ou granulés, de différentes granulométrie, sont encore utilisées.

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



(1)

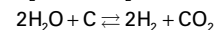
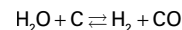


(2)

• Dans le **sens (1)** formation de  $\text{CO}$ , la réaction se fait avec le carbone amorphe contenu dans le ciment.

• Dans le **sens (2)** de décomposition du  $\text{CO}$ , on obtient la réaction de cémentation, le carbone diffuse dans le fer.

• Dans le **cas du ciment enrobé**, il s'ajoute un dégagement de vapeur d'eau dû au lait de chaux utilisé pour fixer le carbonate conduisant aux réactions d'équilibre du gaz à l'eau :



Le dégagement d'hydrogène est favorable à la réaction de carburation.

■ **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 1 à 2 cm d'épaisseur, avant de disposer un second étage de pièces, et ainsi de suite. Une fois pleine, la caisse est fermée par un couvercle étanche et éventuellement lutée à la terre.

Un passage de témoin de contrôle peut être ménagé à travers une des parois de la caisse (ou d'une des caisses de la fournée) de façon à prélever un témoin afin de vérifier la profondeur de cémentation avant défournement.

■ Le **potentiel carburant du ciment** est mesuré en cimentant des éprouvettes en acier doux et analyse des copeaux prélevés à la surface de celles-ci. Le potentiel est ajusté en mélangeant ciment neuf et ciment utilisé.

Un contrôle sur clinquant peut également être pratiqué (cf. § 4.3).

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 4.

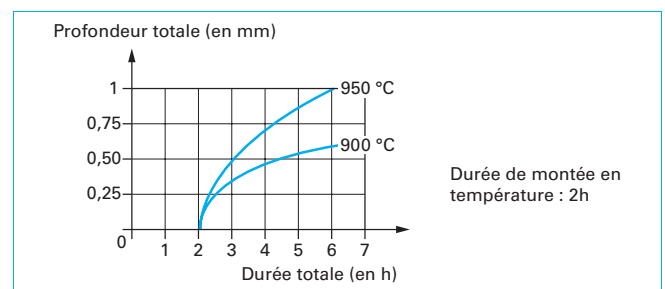


Figure 4 – Relation entre la profondeur totale de cémentation et la durée totale de l'opération à température constante après cémentation en caisse

■ Le ciment a été également utilisé pour **assurer la cémentation durant une cémentation gazeuse**, de très fins orifices (type injecteur de moteur Diesel) pour lesquels la cémentation gazeuse est assez inefficace.

**Ce problème a été résolu par la cémentation basse pression qui offre un bon pouvoir de pénétration dans de faibles orifices.**

Après cémentation, refroidissement lent et enlèvement de l'enveloppe, les pièces sont reprises en trempe après chauffage sous atmosphère contrôlée, ou en bain de sels neutres, la trempe directe est généralement exclue.

### 3. Traitement en milieu liquide : cémentation et cyanuration (carbonitruration) en bain de sels

Le milieu liquide est un bain de sels en fusion riche en produits carburants ou carbonitrurants dans lequel on immerge les pièces. Ce procédé fortement développé jusqu'aux années 1970 a beaucoup décliné, voire disparu dans les pays soumis aux réglementations sur l'environnement.

Les raisons essentielles sont liées 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.

#### 3.1 Bains de sels cyanurés

Dans ces bains, le produit fournissant le carbone est toujours un cyanure alcalin, le cyanure de sodium NaCN étant plus économique et plus efficace que le cyanure de potassium KCN. La décomposition du cyanure s'accompagne également d'une libération d'azote.

Il s'agit donc toujours d'une carbonitruration, la diffusion d'azote est cependant variable avec la composition du bain et principalement avec la teneur en cyanure alcalin.

Il existe trois types de bains :

- **bains non activés à haute teneur massique en cyanure** (30 à 40 %) pour lesquels la diffusion d'azote est importante avec pour conséquence une limitation de la teneur en carbone. Ce sont les véritables bains de carbonitruration ; leur emploi est limité à 870 °C ;
- **bains activés ou accélérés à moyenne teneur en cyanure** (15 à 20 %) employés jusqu'à 900 °C, bien adaptés aux faibles profondeurs, faciles à employer grâce à leur fluidité ;
- **bains activés à faible teneur en cyanure** (8 à 10 %) pour la cémentation profonde employés jusqu'à 950 °C.

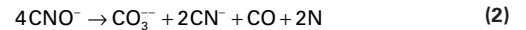
##### 3.1.1 Chimie des bains

■ Les principales réactions chimiques sont les suivantes :

- **Au contact de l'air**, le cyanure de sodium s'oxyde en formant du cyanate NaCNO ( $\text{Na}^+\text{CNO}^-$ ) :



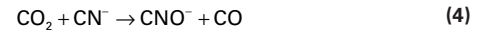
- **À la température de traitement**, le cyanate se décompose en carbonate et en cyanure et libère du monoxyde de carbone et de l'azote actif :



- **L'azote diffuse dans le fer**, alors que le CO se décompose en surface des pièces



- **Le dioxyde de carbone formé est immédiatement réduit en oxyde de carbone** par le cyanure, avec transformation en cyanate qui est de fait le véritable agent actif du bain :



Le carbonate produit dans la réaction (2) est stable à la température d'emploi du bain, c'est un produit de fin de réaction dans lequel se décomposera tout le cyanure. Il conviendra de contrôler la composition en carbonate du bain sous peine d'obtenir une perte d'activité.

Une partie du CO formé lors de la réaction (2) vient brûler en surface et ne conduit pas à la réaction (3) de cémentation.

- **Si le bain est insuffisamment aéré**, le cyanure se décompose en cyanamide avec formation de carbone.



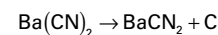
Cette réaction exclut la diffusion d'azote, elle devrait être recherchée si on cherche à privilégier la cémentation par rapport à la carbonitruration. Toutefois, elle est plus rapide que la réaction d'absorption et diffusion du carbone par l'acier et conduit à un épaississement du bain et à la formation d'une croûte importante en surface due aux remontées de carbone.

Lors de la sortie des pièces du bain, les particules de carbone se collent sur leur surface, gênent la trempe et sont souvent la cause de plagues douces. Pour éviter ces inconvénients, on emploie des diluants et des activateurs.

Les diluants n'interviennent pas sur la réaction de carburation, ils agissent seulement sur la température de fusion et sur la viscosité du bain. Ce sont des chlorures alcalins (NaCl, KCl).

Les activateurs ont pour effet de favoriser et contrôler la réaction de décomposition du cyanure en cyanamide – réaction (5). C'est le plus souvent du chlorure de baryum ( $\text{BaCl}_2$ ) additionné d'un peu de chlorure de strontium ( $\text{SrCl}_2$ ).

- **Le baryum complexe le radical cyanamide** et la réaction devient :



#### 3.1.2 Types de bain et composition

■ **Bains de cyanuration non activés**

La teneur en cyanure n'ayant plus d'effet au-delà d'une valeur de l'ordre de 20 % sur la teneur en carbone de la couche cémentée et sur la vitesse de cémentation (figure 5), on se limitera à cette valeur. La teneur en azote obtenue est alors suffisante pour assurer l'augmentation de la trempabilité. Des teneurs en azote supérieures auraient pour inconvénient d'entraîner des teneurs en austénite résiduelle après trempe trop élevées.

Le cyanure du bain étant continuellement oxydé, le bain devra être enrichi par un mélange plus riche en  $\text{CN}^-$  qui, selon les conditions d'oxydation liées à l'emploi (surface du bain, entraînement), aura une teneur en cyanure allant de 35 à 70 % pour atteindre une composition en régime d'utilisation après oxydation voisine de :

- cyanure de sodium : 20 % ;
- carbonate de sodium : 30 % ;
- diluant : 50 %.



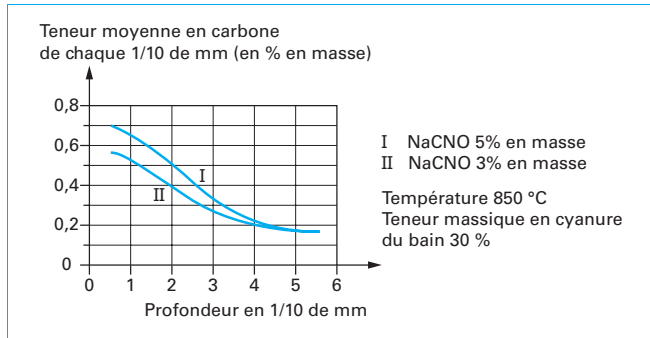


Figure 5 – Teneur moyenne en carbone de chaque dixième de millimètre de la couche cyanurée suivant la teneur en NaCNO pour l’acier XC 18

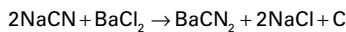
**Bains de cyanuration activés**

En fonctionnement la teneur en cyanure est de l’ordre de 20 %, l’activateur est le chlorure de baryum BaCl<sub>2</sub>.

Le mélange servant à entretenir le bain a une composition moyenne :

- NaCN en 38 % ;
- BaCl<sub>2</sub> en 42 % ;
- NaCl en 20 %.

Ces bains cessent de fonctionner quand le nombre d’ions CN<sub>2</sub><sup>-</sup> formés dans le bain devient supérieur au nombre d’ions Ba<sup>++</sup> ; il est alors aisé de déterminer quelle doit être la teneur en NaCN pour que les résultats soient corrects :



**Exemple**

208 g de BaCl<sub>2</sub> activent 98 g de NaCN soit, pour 42 % de BaCl<sub>2</sub>, une activation de 20 % de NaCN.

Le mélange activateur contenant 38 % de NaCN, la teneur en cyanure du bain ne devra pas être inférieure à 38 - 20 = 18 % pour que la réaction d’oxydation du cyanure (2) ne devienne pas prépondérante sur la réaction de formation de cyanate (4). Du fait qu’une petite partie du cyanure s’oxyde sans « bloquer » d’ion baryum, il est possible de descendre au-dessous de cette limite ; 15 % semble toutefois être l’extrême limite.

**Bains de cémentation profonde**

La teneur en cyanure est de l’ordre de 8 % avec une plus forte teneur en activateur BaCl<sub>2</sub> (et éventuellement SrCl<sub>2</sub>) que dans le bain de cyanuration.

La composition moyenne du mélange employé pour l’entretien du bain est :

- NaCN : 30 % ;
- BaCl<sub>2</sub> : 55 % ;
- NaCl : 15 %.

Avec le même raisonnement que ci-avant, on montera que l’action activante du baryum cesse au-dessous de 4 % de NaCl. Une teneur minimale de 7 % devra toutefois être respectée pour alimenter normalement la couche cémentée. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une teneur en NaCN de 8 à 9 %.

L’apport de SrCl<sub>2</sub> permet d’abaisser cette teneur à 6 %.

Lors de la mise en route de ces bains, on fera fondre en premier le diluant à la moitié du creuset avant l’ajouter le sel de cémentation préalablement préparé ou en apportant séparément l’activateur et le cyanure.

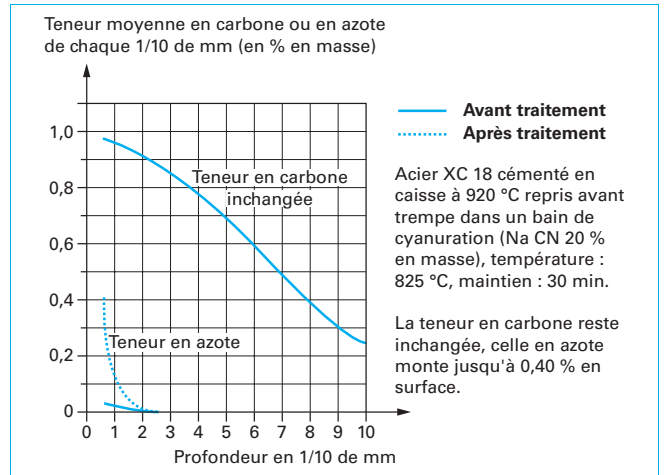


Figure 6 – Teneur moyenne en carbone et en azote de chaque dixième de millimètre de la couche avant et après passage au bain de cyanure

**3.1.3 Résultats obtenus**

La chimie du bain et la température agissent sur la composition superficielle de la couche cémentée. Les éléments apportés, carbone et azote, obéissent aux lois de la diffusion valables dans tout procédé thermochimique selon la loi approchée  $d = k\sqrt{t}$  ( $k$  fonction de la température,  $d$  profondeur de cémentation).

Toutefois, le temps agit sur la teneur superficielle en carbone car cet élément est fourni par le bain avec un débit constant indépendant de la teneur superficielle en carbone de la pièce et supérieur à la vitesse de diffusion.

Il y a là une différence importante avec la cémentation gazeuse pour laquelle il s’établit un équilibre entre le potentiel carbone de l’atmosphère et la composition de la surface de la pièce. Ici, la notion de potentiel carbone n’existe pas.

**Influence de la composition du bain**

**Bain de cyanuration non activé**

La teneur en cyanate agit sur la teneur superficielle en carbone (et sur la profondeur par voie de conséquence) (cf. figure 5). On n’est toutefois pas maître de la vitesse d’oxydation du cyanure qui est fonction du rapport surface/volume du bain et éventuellement du brassage du sel (cas des fours à électrodes).

Cependant, globalement la teneur en cyanate diminue quand la température s’élève et augmente avec la teneur en cyanure.

La teneur en azote est assez peu sensible à la température ; elle est influencée par la teneur en cyanate ; elle se situe vers 0,40 % en surface des pièces (figure 6).

**Bain de cyanuration activé**

En dehors de leur action sur la diffusion du carbone, le temps et la température agissent aussi dans le sens d’une augmentation de la teneur superficielle en carbone. Les bains activés à haute teneur en cyanure sont limités à 900 °C ; au-delà ils fument beaucoup et consomment beaucoup de cyanure alors que les bains à faible teneur en cyanure peuvent travailler sans inconvénient jusqu’à 950 °C.

Ces bains ont, d’autre part, l’avantage de pouvoir effectuer une trempe directe aux sels de nitrate (cf. § 7) sans risque de projections, donc sans nécessité de procéder à un rinçage dans un bain neutre de chlorures.

**3.2 Bains de sels non cyanurés**

De nombreuses tentatives d’élaboration de bains de cémentation sans cyanure ont été faites sans qu’il y ait eu véritablement de

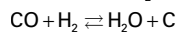
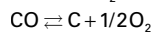
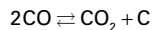
développement industriel, sauf pour les bains à base de cyanates qui ne sont pas vraiment des bains sans cyanures.

## 4. Traitement en milieu gazeux

### 4.1 Cémentation et carbonituration gazeuses (à la pression atmosphérique)

Le traitement est réalisé dans un four étanche dans lequel on maintient une atmosphère contrôlée en légère surpression, constituée d'un gaz support auquel on ajoute si nécessaire, pour atteindre le potentiel carbone souhaité, un gaz d'enrichissement en carbone et, en plus, en azote dans le cas de la carbonituration.

Les réactions principales de cémentation sont :



Les proportions de CO et H<sub>2</sub> varient selon le mode d'élaboration de l'atmosphère.

#### 4.1.1 Gaz support

##### 4.1.1.1 Gaz de générateur endothermique

Le générateur endothermique (cf. [M 1 220]) est un réacteur de combustion d'un alcane (méthane, propane ou butane) dans lequel on réalise une oxydation en défaut d'air par rapport à la réaction stœchiométrique qui transformerait tout le carbone en CO<sub>2</sub>. De ce fait, on produit essentiellement du CO. Selon le régime de marche du générateur (température et rapport air-gaz), on obtient environ 20 % de CO (%CO ≈ 20, %H<sub>2</sub> ≈ 40, %N<sub>2</sub> ≈ 40) avec une température de rosée de 0 à -5 °C et une teneur en CO<sub>2</sub> de 0,15 à 0,05 correspondant à un potentiel carbone de 0,20 à 0,50 %.

Cette réaction étant endothermique, elle a donné son nom au générateur (figure 7).

La température de fonctionnement du générateur est fixée idéalement à 1 050 °C avec un taux d'aération choisi (par rapport à la réaction stœchiométrique) de façon à éviter les dépôts de suie, en tenant compte des écarts de température le long de la cornue et de la résistance à chaud des matériaux réfractaires constituant la cornue (0,25 pour le méthane).

Les figures 2 et 3 du [M 1 222] donnent les compositions à 1 050 °C de deux atmosphères endothermiques obtenues avec du gaz naturel (méthane) et du propane.

Le gaz porteur arrivant dans le four, à partir du générateur a une composition donnée qui est théoriquement celle qui a été déterminée par son régime de marche.

En sortie du générateur, le gaz a été refroidi rapidement (trempé) de façon à figer sa composition sans que celle-ci se rééquilibre au cours du refroidissement. À l'introduction dans le four, il y aura nécessairement une évolution de cette composition due à plusieurs facteurs.

#### ■ Effet de la température

La température du four est différente de la température à laquelle le gaz a été produit et celui-ci va voir sa composition évoluer pour rattraper l'équilibre correspondant à la température du four.

Le tableau 2 [2] donne l'évolution d'un gaz endothermique obtenu à partir de gaz naturel entre le générateur et le four.

#### ■ Effet catalytique et conditionnement

Dans un four, les surfaces métalliques exposées au passage du gaz vont avoir un effet catalytique susceptible de modifier la

composition chimique du gaz. Ces surfaces correspondent aux parois du four, aux éléments chauffants, turbines, etc. et surtout aux surfaces des pièces et des montages qui constituent la charge. Celles-ci, selon la nature des pièces traitées (pleines-creuses, massives-légères, abondantes ou peu nombreuses) peuvent varier très notablement. Le débit du gaz dans le four doit être suffisant pour vaincre cet effet catalytique et pour fournir la quantité suffisante de carbone nécessaire à l'enrichissement recherché des surfaces.

On a trop souvent tendance à fixer le taux de renouvellement d'une atmosphère de four en relation avec son volume sans tenir compte du fait que les surfaces développées à traiter peuvent varier dans un rapport de 1 à 5 par exemple.



Figure 7 – Générateur endothermique (Crédit CIEFFE)

Tableau 2 – Exemple de composition gazeuse (% en vol.) obtenue à partir d'un générateur endothermique et évolution de cette atmosphère lorsqu'elle est introduite dans le four de traitement : cas d'une atmosphère préparée à partir de gaz de Groningue

Constituants	Générateur à 1 050 °C	Température du four (en °C)		
		850	900	950
CO <sub>2</sub> (en %)	0,16	0,32	0,24	0,20
CO (en %)	19,82	19,49	19,67	19,75
H <sub>2</sub> O (en %)	0,59	0,70	0,62	0,59
Température de rosée (en °C)	-0,3	2,2	0,4	-0,3
H <sub>2</sub> (en %)	38,02	37,56	37,85	37,96
CH <sub>4</sub> (en %)	0,01	0,28	0,12	0,05
N <sub>2</sub> (en %)	41,40	41,65	41,50	41,45



Le conditionnement, ou « culottage » d'un four, correspond au pompage d'atmosphère par les éléments constitutifs de la chambre de chauffe, surtout si ceux-ci sont en réfractaires minéraux.

Le conditionnement d'un four mouflé en réfractaire métallique est très rapide alors qu'un four en briques non mouflé doit être conditionné plusieurs heures après un arrêt ou après une régénération avant de pouvoir introduire une charge pour traitement. Ces remarques valent également pour les mélanges azote-méthanol (cf. ci-après).

L'évolution de composition du gaz entre le générateur et le four peut être compensée en faisant varier les réglages du générateur ou en ajoutant un gaz additionnel (cf. § 4.1.2). Un générateur alimentant généralement plusieurs fours, c'est la solution d'ajout d'un gaz additionnel qui est retenue.

**4.1.1.2 Mélanges azote-méthanol**

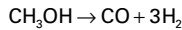
Azote et méthanol sont injectés dans le four de cémentation aux débits fixés par une canne d'injection.

Le méthanol est pulvérisé finement dans le four par le débit d'azote (figure 8). La quantité de méthanol injecté est mesurée en L/h (1 litre de méthanol libère 1,67 Nm<sup>3</sup> de phase gazeuse CO + H<sub>2</sub>).

**Exemple**

Un mélange d'azote-méthanol à 40 % d'azote et 60 % de méthanol destiné à produire une atmosphère de 12 Nm<sup>3</sup>/h sera obtenu par un débit d'azote de 4,8 Nm<sup>3</sup>/h et 4,3 L/h de méthanol.

**Aux températures rencontrées dans les fours de cémentation** (supérieures à 750 °C), le méthanol se dissocie en CO et H<sub>2</sub>.



Il y a ainsi production d'une atmosphère contenant, en volume, 33,3 % de CO et 66,7 % de H<sub>2</sub> ; la dilution avec l'azote permet d'abaisser la teneur en CO dans le rapport 33,3 × (100 - % N<sub>2</sub>) (figure 9) ; le mélange 60/40 permet de retrouver le taux de CO = 20 % du gaz support produit par un générateur endothermique.

**Remarque**

En dessous de 750 °C, un dispositif de sécurité doit interdire l'introduction de méthanol, ou de gaz endothermique, provenant du générateur et maintenir un inertage à l'azote afin d'éviter les risques d'explosion.

L'utilisation de ce type d'atmosphère est largement développée dans l'industrie depuis les années 1975-1980 avec des résultats équivalents à ceux obtenus avec un gaz endothermique.

**Le choix entre les deux systèmes de production** (générateur et injection directe) est d'ordre économique : coût des matières consommables – gaz naturel + énergie de chauffage du générateur pour le gaz endothermique/méthanol + azote – amortissement des investissements et frais de maintenance du matériel (générateur/tableaux de débitmètres et cannes d'injection).

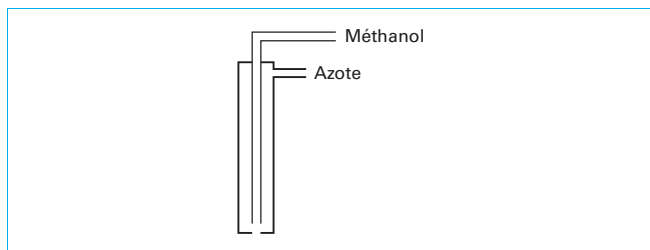


Figure 8 – Schéma de principe d'une canne d'azote et de méthanol

**Les recommandations de la Commission Technique Méthanol de l'ATTT (A3TS)** (Association technique de traitement thermique) fournissent l'ensemble des données sur les contrôles à effectuer lors de la réception d'un lot ainsi que les recommandations sur le stockage (tableau 3).

**L'avantage apporté par l'emploi de ces mélanges réside essentiellement dans la souplesse d'utilisation :**

- arrêt immédiat de l'injection de méthanol ;
- inertage instantané à l'azote pour la sécurité ;
- possibilité de modulation du taux de CO par variation du rapport azote/méthanol, éventuellement en cours de cycle.

On sait que la vitesse de cémentation augmente avec le produit [CO] × [H<sub>2</sub>] (figure 10) par modification de la cinétique de réaction gaz-métal. On pourra donc utiliser des atmosphères à taux de CO supérieur à 20 %. En pratique on ne dépassera pas des teneurs en CO supérieures à 26 % pour des mélanges azote-méthanol de l'ordre de 20/80, de façon à maîtriser le potentiel carbone dans le four et éviter les dépôts de suie.

Toutefois, dans les fours à pot métallique il est possible de travailler jusqu'à 100 % de méthanol (33,33 % CO). Dans ce cas, les débits doivent être étroitement surveillés en relation avec la charge afin d'éviter les dépôts de suie.

Ces observations mettent en évidence le rôle important de l'hydrogène sur le transfert de carbone (diminution de la résistance de transfert, activation de la désorption de l'oxygène du CO adsorbé).

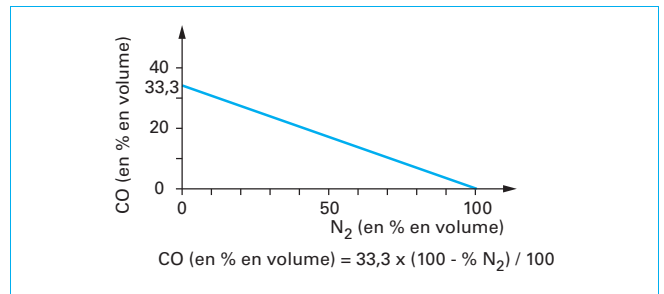
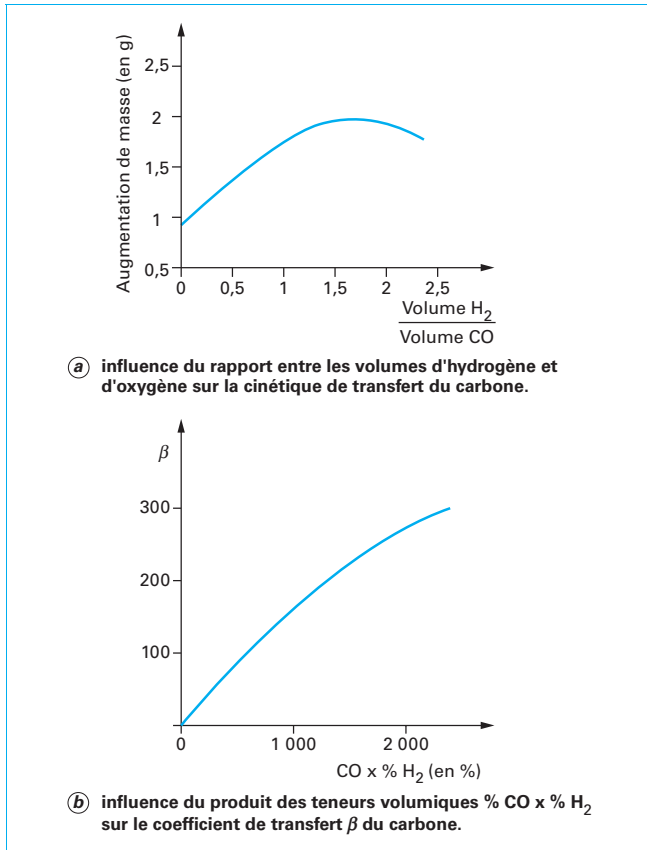


Figure 9 – Dilution de l'atmosphère azote-méthanol en fonction du pourcentage d'azote : effet sur la teneur en CO

**Tableau 3 – Analyse requise pour le méthanol employé en production d'atmosphère de cémentation**

Composition	Teneur (en %)
CH <sub>3</sub> OH	> 99,85
H <sub>2</sub> O	< 0,1-0,05
Acétone	< 0,003
Acide acétique	< 0,003
Éthanol	< 0,006
Chlorures	< 0,0002
Soufre	< 0,001
Formiate de méthyle	< 0,003



**Figure 10 – Augmentation de la cinétique de transfert du carbone en fonction des teneurs en CO et H<sub>2</sub>**

#### Exemple

La figure 11 montre l'effet du taux de méthanol sur la profondeur de cémentation à 900 °C après 3 heures avec un potentiel carbone de 0,9 % ; on voit également que le gain est peu sensible au-delà de 80 % de méthanol.

Il faut également noter que cet effet étant au niveau de la réaction gaz/métal, le gain sera d'autant plus grand que la durée du traitement ou la profondeur recherchée seront faibles.

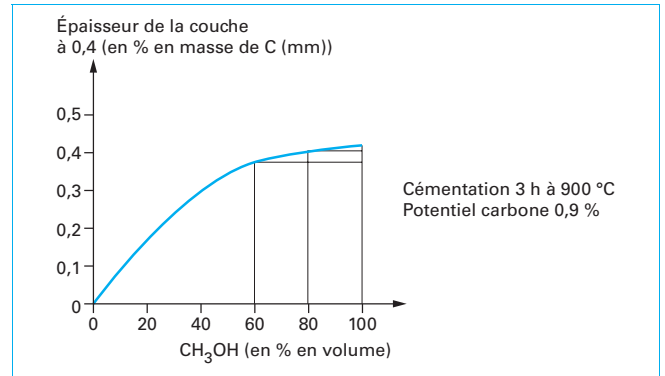
■ Cette **possibilité de modulation** a largement contribué à l'optimisation des atmosphères de cémentation, ou de carbonitruration, avec l'assistance d'un pilotage par un microprocesseur contenant des modèles de calcul des paramètres de l'atmosphère en fonction des lois déterminant le cycle de cémentation.

#### Exemple

Les figures 4, 5, et 6 du [M 1 222] dans ce traité donnent des exemples de courbes de détermination du potentiel carbone d'une atmosphère azote-méthanol à 20 % de CO à partir des paramètres de contrôle % CO<sub>2</sub> – % O<sub>2</sub> – température de rosée.

■ La **technique d'injection de mélanges azote-méthanol peut être utilisée sur différents types de fours** sous réserve que l'injection soit faite judicieusement et que les débits déterminant le taux de renouvellement soient adaptés au type de four.

• **Sur les fours à bac de trempe incorporé à chambre discontinue** ou sur les fours puits ou à pot, l'injection s'effectue en partie haute au niveau de la turbine de brassage.



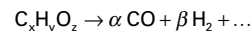
**Figure 11 – Influence du taux de méthanol sur la pénétration du carbone**

• **Sur les fours continus de grand volume**, l'injection se fait également au niveau des turbines en modulant les débits et les richesses selon les zones.

• **Sur les fours à tapis transporteur**, pour éviter une surcarburation des réfractaires à l'emplacement de l'injection, celle-ci se fait dans un pot de craquage intégré au moufle, mais évitant l'arrivée directe de méthanol dans la zone active de travail.

#### 4.1.1.3 Instillation de liquides

Les liquides organiques du type C<sub>x</sub> H<sub>y</sub> O<sub>z</sub> se décomposent sous l'action de la chaleur et donnent des produits de décomposition constitués du mélange CO, H<sub>2</sub> convenant pour la cémentation :



avec  $\alpha$  et  $\beta$  dépendant de x, y et z.

Ces liquides sont constitués de mélanges qui permettent de fournir la composition d'un gaz jouant à la fois le rôle de gaz porteur et d'enrichissement en carbone, et éventuellement en azote pour la carbonitruration.

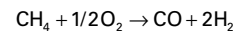
Le taux de CO obtenu avec ces liquides est élevé et les atmosphères sont assez actives. Elles sont bien adaptées aux fours nécessitant un faible débit de gaz : fours puits, fours pots.

Le développement des fours continus ou des fours à bac de trempe incorporé permettant une trempe directe a fortement réduit l'emploi de ces atmosphères.

#### 4.1.1.4 Atmosphère air-méthane

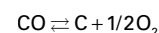
L'atmosphère est obtenue directement dans le four ; c'est la raison pour laquelle on parle d'atmosphère *in situ*.

Elle est obtenue par craquage direct dans le four de méthane ou de propane en présence d'air :



La maîtrise de ces atmosphères en fort déséquilibre nécessite de travailler à une température suffisamment élevée pour assurer un craquage convenable de l'hydrocarbure et de contrôler impérativement la teneur en constituants de l'atmosphère :

– concentration en CO qui va varier constamment avec le taux de craquage de l'hydrocarbure selon la température et de débit d'air ;  
– concentration en O<sub>2</sub> ou en CO<sub>2</sub> pour déterminer le potentiel carbone en relation avec la teneur en CO. Compte tenu des réactions intervenant dans cette atmosphère en déséquilibre, il est préférable de mesurer la concentration en O<sub>2</sub> (à l'aide d'une sonde à oxygène) plus représentative de la réaction de cémentation :



**Tableau 4 – Influence du débit des réactants (air + gaz naturel) dans le conditionnement d'un four à 900 °C**

Gaz naturel (en L/h)	Air (en L/h)	Sonde O <sub>2</sub> (en mV)	C (en % en masse)	CO (en % en vol.)	CO <sub>2</sub> (en % en vol.)	CH <sub>4</sub> (en % en vol.)
225	550	1 121	0,7	20,5	0,22	2
270	550	1 158	1,2	19,7	0,10	2,6
325	780	1 121	0,7	20	0,26	2,4
375	780	1 158	1,2	19,4	0,15	3,3
480	1 170	1 121	0,7	19,5	0,28	3,8
565	1 170	1 158	1,2	19	0,16	5

– concentration en CH<sub>4</sub> résiduel de façon à vérifier que le craquage s'effectue normalement. Elle est contrôlée sans intervenir sur la régulation.

Le pilotage de l'atmosphère revient à moduler les débits de gaz et d'air sans qu'il soit nécessaire d'apporter un gaz additionnel. Il y a lieu de fixer un débit global de l'atmosphère (ou taux de renouvellement) à un niveau garantissant un temps de séjour suffisant de l'atmosphère dans le four ; cela conduit à avoir d'assez faibles débits de gaz naturel (tableau 4).

Ces atmosphères sont très économiques, mais leur développement a été limité car leur souplesse d'utilisation est relative, l'emploi se limite à des cémentations supérieures à 900 °C afin d'obtenir un craquage correct (excluant la carbonitruration) et nécessite un suivi de la composition avec pilotage automatique par un microprocesseur contenant un modèle de cémentation correspondant à ce type d'atmosphère.

#### 4.1.1.5 Procédé de cémentation avec enrichissement en carbone par un hydrocarbure et par monoxyde de carbone

Ce procédé utilise le concept de carburation direct par un hydrocarbure (cf § 2.6 du [M 1 222]) qui est également utilisé en cémentation basse pression (cf. § 4.2). Le procédé est décrit au § 4.3.2 dans [M 1 222].

■ Sur le plan des **avantages**, on peut citer les mêmes points que ceux caractéristiques de la cémentation basse pression. Il convient d'y ajouter :

- un investissement moins lourd ;
- le fait de ne pas utiliser d'installations destinées à travailler sous vide, ce qui allège la maintenance du matériel ;
- une réduction de l'oxydation interne.

■ Sur le plan des **inconvénients**, on citera essentiellement un risque accru de dépôts de suie, malgré une pression de travail comparable au procédé gazeux traditionnel, nécessitant de travailler en four métallique mouflé étanche, de manière à éviter l'absorption de carbone par les parois et ayant un comportement hydrodynamique sans zones stagnantes et sans courts circuit (cf. § 4.1.2 dans [M 1 222]).

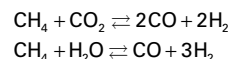
### 4.1.2 Gaz d'addition

#### 4.1.2.1 Enrichissement en carbone

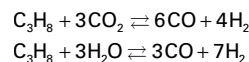
L'augmentation du potentiel carbone d'une atmosphère de cémentation de type endothermique sera obtenue en abaissant la teneur des éléments oxydants CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ; l'apport d'un hydrocarbure comme gaz additionnel permet d'obtenir cette évolution. Cette addition ne se justifie pas lors de l'emploi des atmosphères in-situ

décrite au paragraphe précédent puisque l'addition de méthane est réalisée en permanence pour maintenir le potentiel carbone.

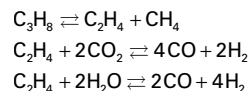
■ Avec le méthane :



■ Avec le propane :

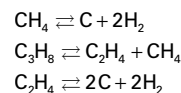


• En fait, on sait que le propane se dissocie d'abord en méthane et éthylène



Ces réactions montrent que l'enrichissement est beaucoup plus important avec le propane qu'avec le méthane, le débit d'addition nécessaire est de 3 à 6 fois inférieur.

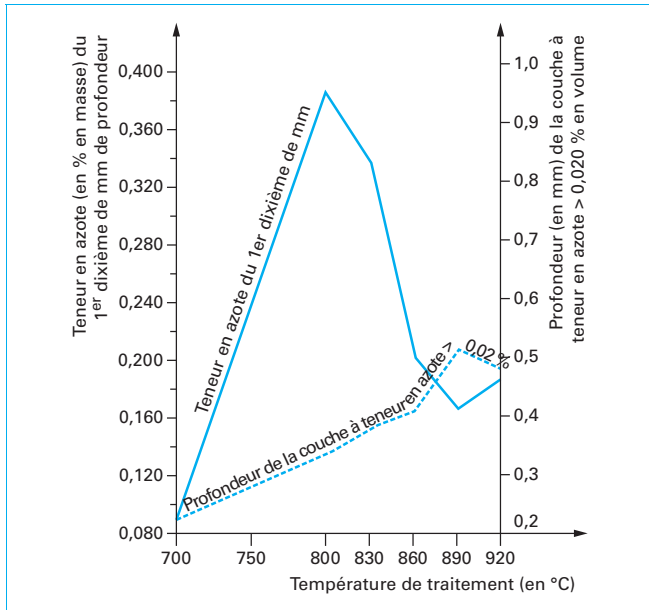
• Ce débit ne devra toutefois pas être trop important car, au-delà de la réaction avec les phases oxydantes, il peut y avoir dissociation de l'hydrocarbure :



La vitesse de reformage de l'hydrocarbure est très faible par rapport à sa vitesse de décomposition, il y a alors dépôt de carbone car le processus de cémentation par transfert direct de carbone est nul. C'est ainsi qu'apparaissent les suies dans le four. Le risque de dépôt de suie est plus important avec le propane qu'avec le méthane car le taux de dissociation est beaucoup plus grand.

Si l'atmosphère est réglée à potentiel carbone constant avec un débit de gaz additionnel constant (apporté en tout ou rien), celui-ci devra être à un niveau qui dépend du volume global de l'atmosphère contenue dans le four et du taux de renouvellement. Il y aura lieu de contrôler régulièrement la température de rosée, la teneur en CO<sub>2</sub> ou en O<sub>2</sub> ; il faudra également tenir compte de la variation du produit  $p_{\text{CO}} \times p_{\text{H}_2}$  due à l'apport d'hydrocarbure.

Lorsque l'atmosphère est pilotée à partir de l'analyse des gaz, le gaz additionnel est admis par une électrovanne en *tout ou rien* ou motorisée *peu-rien* jusqu'à ce que la consigne en potentiel carbone soit atteinte. Dans tous les cas le débit instantané doit être suffisamment faible pour éviter les dépôts de suie. Les débits doivent

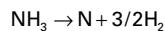


**Figure 12 – Influence de la température sur l'enrichissement superficiel en azote et sur la profondeur de la couche de diffusion** (Crédit ATTT)

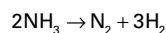
être tels que l'effet de dilution soit limité et ne conduise pas à une chute du taux de CO (celui-ci ne doit pas sensiblement varier), si c'était le cas, le système de pilotage appellerait de nouveau du gaz d'enrichissement et les risques de dépôts de suie seraient accrus.

#### 4.1.2.2 Enrichissement en azote : cas de la carbonituration

L'azote est apporté dans le four par l'introduction d'ammoniac  $\text{NH}_3$  qui se dissocie instantanément :



On sait que seul l'azote atomique a la capacité de diffuser, et qu'une très faible part de l'azote provenant de la dissociation d'ammoniac reste sous cette forme, la majorité du processus se faisant suivant la réaction suivante sans effet sur l'acier :



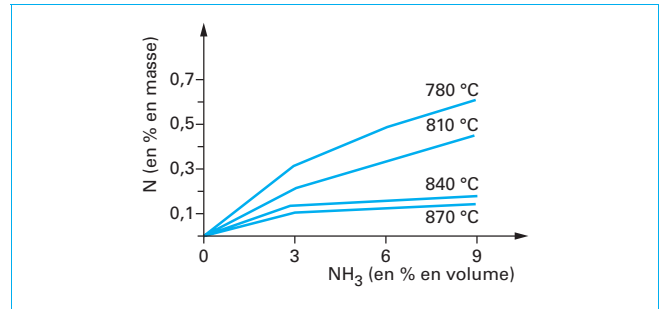
d'où la nécessité d'introduire l'ammoniac directement dans le four et de maintenir un débit. Ce débit est fixe et continu durant certaines séquences du cycle.

À une température donnée, le débit de  $\text{NH}_3$  détermine la teneur en azote de la couche carbonitrurée. Cette teneur en azote agit comme déjà cité sur la trempabilité de la couche cémentée et la dureté superficielle, pour les aspects positifs.

#### ■ L'azote a cependant des effets négatifs :

- il favorise l'apparition de défauts superficiels : carbonitrides, porosités, chute de dureté superficielle ;
- il perturbe les dépôts électrolytiques ultérieurs.

Les équilibres chimiques dans le four ne sont pas modifiés par l'ammoniac, les lois régissant les équilibres avec le carbone sont toujours applicables. Il n'a d'effet que sur les pressions partielles par effet de dilution. La teneur en azote de la couche carbonitrurée est fonction de la température et du débit d'ammoniac comme le montrent les figures 12 et 13. Plus le débit d'ammoniac est grand plus la teneur superficielle en azote est grande et c'est dans la plage 780-850 °C que les teneurs en azote sont les plus élevées en



**Figure 13 – Influence de la température et de la teneur en ammoniac sur l'enrichissement superficiel en azote** (Crédit ATTT)

extrême surface, alors que l'enrichissement profond varie avec l'élévation de température.

■ **Le choix de la température de traitement est déterminé par des considérations métallurgiques** (acier-déformation-austénite) et économiques (temps de diffusion).

Le débit d'ammoniac est choisi également selon la nuance d'acier, généralement entre 3 et 5 % (moins l'acier est allié, plus il faut de  $\text{NH}_3$ ), la température et le risque de voir apparaître des défauts superficiels, tout en assurant une augmentation sensible de la trempabilité.

#### Exemple

L'optimum de la teneur massique en azote dans la couche cémentée est de l'ordre de 0,15 à 0,20 % pour une teneur en carbone de 0,9 à 0,95 % (figure 13).

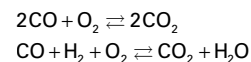
L'ammoniac ne sera introduit qu'en palier de diffusion ( $\theta > 750$  °C).

La figure 14 donne les valeurs en carbone et azote spécifiés dans une norme interne d'entreprise.

#### 4.1.2.3 Addition d'air

Le développement des méthodes de cémentation dite optimisée avec des atmosphères riches, travaillant à activité carbone voisine de 1 nécessite en fin de cycle de ramener rapidement le potentiel carbone à la valeur souhaitée sur la pièce finie.

À l'inverse de l'addition d'hydrocarbure, l'addition d'air permet de réaliser cet objectif en augmentant la teneur en éléments oxydants :



L'apport d'air doit avoir lieu par séquences de très courte durée et doit être piloté par le modèle de régulation (risque d'explosion). L'apport d'air n'est évidemment pas favorable à la recherche de couches exemptes d'oxydation interne.

### 4.1.3 Contrôle et régulation des atmosphères

L'intérêt de la cémentation et de la carbonituration en phase gazeuse réside dans les possibilités de contrôle des processus de transfert de carbone depuis l'atmosphère vers l'acier.

Le paramètre déterminant du contrôle de l'atmosphère est le potentiel carbone (cf. article [M 1 222]). Dans le cas de la carbonituration, l'ammoniac modifie le potentiel carbone (figure 18) qui n'obéit plus aux lois définies en cémentation. De plus la notion de potentiel azote n'existe pas. Cependant certains auteurs ont recours à la notion de **potentiel de carbonituration**, théoriquement sans objet mais pratiquement accessible par des contrôles d'atmosphère et de débits.

Ce paragraphe décrit les moyens d'atelier de contrôle du potentiel carbone, à l'exclusion des techniques de laboratoire (chromatographie

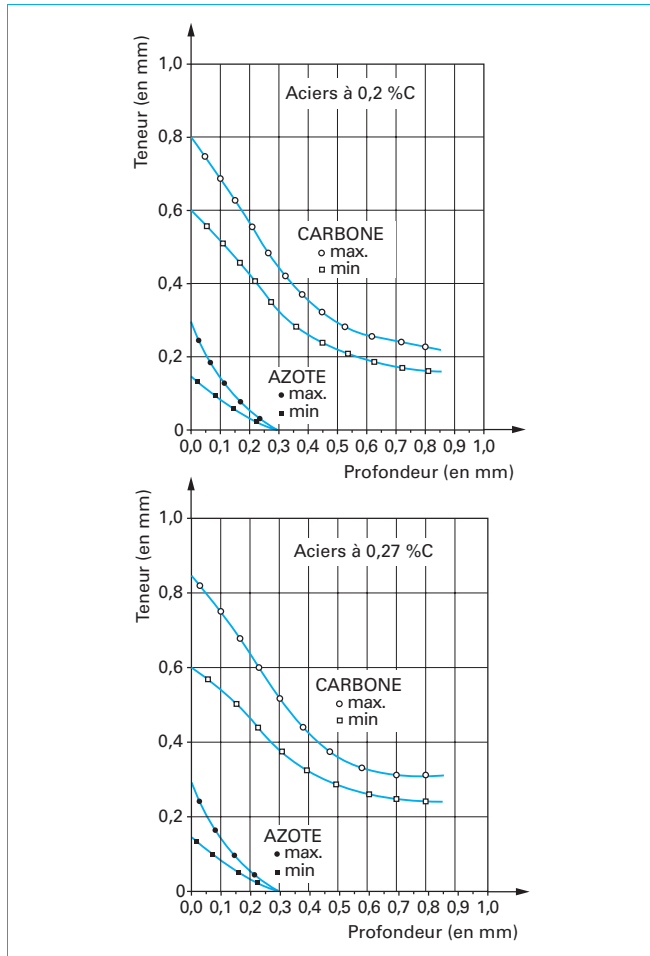


Figure 14 – Profils carbone et azote souhaités dans une norme interne d'entreprise

en phase gazeuse, spectrométrie de masse...). Une mention spéciale sera faite aux atmosphères de carbonituration lors de la description de chaque méthode.

4.1.3.1 Méthode du clinquant

Elle repose sur la notion d'équilibre thermodynamique entre le carbone contenu dans le fer et l'atmosphère de cémentation.

Elle consiste à mettre en équilibre dans un four à atmosphère oxydo-réductrice un feuillard mince (clinquant) en acier 2C10 dont on mesure ensuite la teneur en carbone après refroidissement.

■ Afin de réduire les temps de mise à l'équilibre, l'épaisseur du clinquant est de 0,05 ou 0,1 mm, la discrimination entre les deux épaisseurs se faisant au niveau des possibilités d'approvisionnement et des masses minimales nécessaires au dosage du carbone. La méthodologie se décrit en deux temps :

- identification du temps minimal de mise en équilibre du clinquant avec l'atmosphère ;
- réalisation des mesures, selon deux modalités :
  - le clinquant est intégré à une charge traitée, placé dans une zone dégagée où l'atmosphère pourra librement circuler autour de lui,

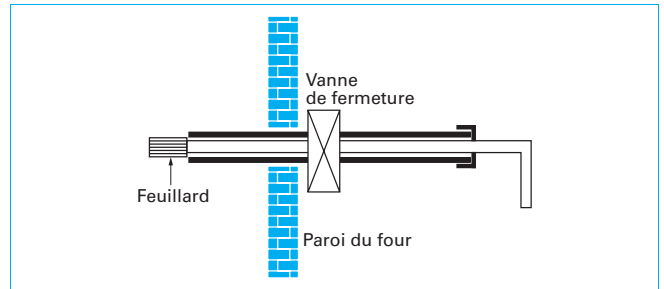


Figure 15 – Ringard d'introduction du clinquant (Crédit ATTT)

- le clinquant est introduit dans le four à l'aide d'un ringard (figure 15).

■ L'exploitation des mesures peut être réalisée par :

- dosage chimique du carbone total par gravimétrie après combustion dans un courant d'oxygène (suivant la norme AFNOR NF A 06-301) ;
- pesée à l'aide d'une balance de précision (> = 0,1 mg).

Exemple

Dans le cas d'un dosage du carbone par pesée, le clinquant doit avoir une masse minimale de 0,5 g pour une épaisseur de 0,1 mm.

La procédure est la suivante :

- dégraissage au solvant ;
  - pesée au dixième de milligramme :  $m_0$  ;
  - mise en place sur le ringard ou dans la charge ;
  - traitement ;
  - démontage et contrôle de l'aspect (qui doit être blanc) ;
  - dégraissage au solvant ;
  - pesée au dixième de milligramme :  $m_1$  ;
  - calcul du potentiel :  $\text{pot } C = C_0 + 100(m_1 - m_0)/m_1$ .
- $C_0$  : teneur initiale en carbone du clinquant.

Afin d'éviter tout risque d'erreur dans la méthode par pesée, il est utile de s'assurer que le clinquant est blanc à l'issue du traitement, pour contrôler l'absence d'oxydes ou de résidus divers de traitement ; le clinquant doit présenter une découpe à bords francs sans risque de partie détachable.

■ Cas particulier des atmosphères de carbonituration

La méthode du clinquant permet d'accéder aux teneurs en carbone et en azote en équilibre avec l'atmosphère. Cependant la teneur en carbone n'est plus corrélable aux lois d'équilibre de la thermodynamique gazeuse et ne peut donc plus être définie comme potentiel carbone de l'atmosphère. La méthode du clinquant reste cependant un moyen de contrôle de l'atmosphère de carbonituration.

À cause de l'azote, la méthode de la pesée n'est pas directement applicable en carbonituration. Elle permet néanmoins d'accéder à une valeur, souvent appelée, improprement, *potentiel de carbonituration*, pouvant constituer un paramètre de suivi de l'atmosphère.

L'azote peut être dosé dans le clinquant en appliquant la méthode Parnas [3], par exemple ; il est important de noter que le phénomène de nitruration par l'azote est réversible, ce qui justifie la notion de *potentiel de carbonituration*.

Moyennant les précautions décrites dans la méthode du clinquant, celle-ci reste la méthode de mesure la plus précise du potentiel carbone d'une atmosphère de cémentation, puisqu'elle est absolue.

Elle a l'inconvénient d'être discontinue et de nécessiter des moyens de laboratoire qui limitent son utilisation en atelier.

Elle est toutefois indispensable pour étalonner les moyens de contrôle indirects par IR ou sonde.



#### 4.1.3.2 Analyse par spectrométrie infrarouge de CO, CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>

Les analyseurs à infrarouges permettent de mesurer les teneurs en CO, CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub> d'une atmosphère.

L'exploitation de la mesure des teneurs en CO et CO<sub>2</sub> repose sur l'équilibre  $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$  (cf. [M 1 222] dans ce traité). La mesure du CH<sub>4</sub> résiduel dans l'atmosphère est un moyen complémentaire de contrôle des réactions d'addition à partir du méthane ou du propane et des atmosphères air-méthane (cf. § 4.1.1.4).

■ Quoique les technologies diffèrent avec les fabricants, **les appareils fonctionnent tous selon le principe de l'absorption infrarouge non dispersive**. Ils comparent l'absorption d'une émission infrarouge déterminée (celle de la source) dans une chambre de référence contenant un étalon de gaz à mesurer avec celle d'une chambre d'analyse où circule l'atmosphère à analyser. Des détecteurs, de technologies différentes et brevetés par les constructeurs, permettent de mesurer la différence d'absorption et induisent un signal électrique de mesure de concentration (figure 16 [4]).

■ **Pour que l'analyseur fonctionne**, il faut prélever un échantillon d'atmosphère, ce qui suppose :

- le choix d'une position du tube de prélèvement représentative de l'atmosphère qui balaie la charge (loin des résistances ou tubes radiants, loin des zones froides) ;
- un circuit de prélèvement mettant à l'abri des évolutions de composition du gaz prélevé après sa sortie du four (voir figure 21). Ce circuit doit comporter un système de refroidissement rapide (refroidisseur à ailettes ou passage dans un réfrigérant à eau éventuellement un manchon chauffant permettra de maintenir la température du four en amont du système de refroidissement. L'objectif est de passer de la température du four à la température ambiante en quelques secondes ;

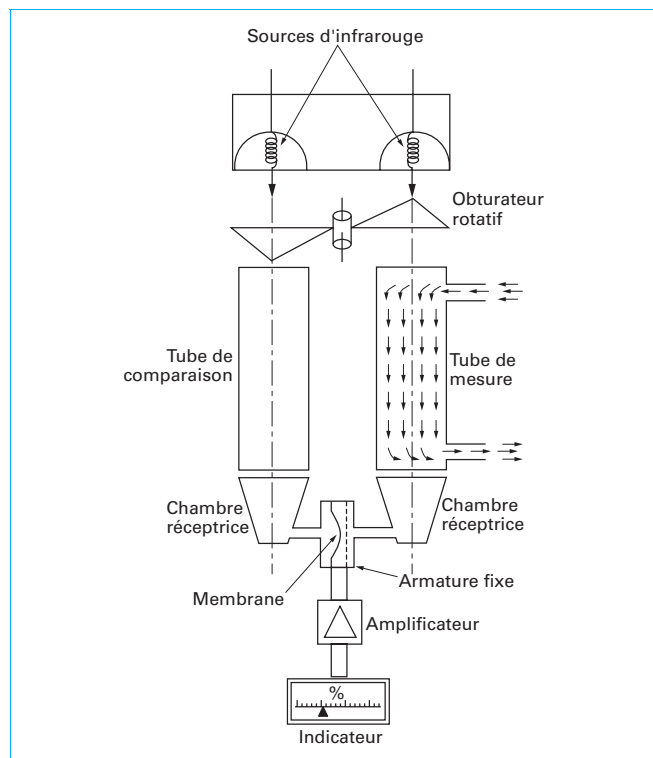


Figure 16 – Schéma de principe de l'analyseur à infrarouges

- un système de filtration de l'atmosphère efficace, pour :
  - éviter l'encrassement des appareils et tubulures,
  - piéger par condensation l'éventuelle vapeur d'eau.

La figure 17 illustre une centrale de prélèvement adaptée à l'utilisation d'analyseurs de CO et CO<sub>2</sub>.

■ **L'intérêt des analyseurs à infrarouge** réside dans l'analyse en continu de l'atmosphère. De plus, ils sont étalonnables, moyennant des bouteilles de gaz étalons (mélanges de CO et CO<sub>2</sub> dans la plage des concentrations à mesurer). La fréquence de cet étalonnage est donnée par le constructeur en fonction des conditions d'utilisation. Sur les installations industrielles le plus souvent, l'étalonnage est programmé en automatique.

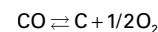
La mesure du potentiel carbone la plus correcte repose sur les dosages simultanés du CO et du CO<sub>2</sub>. Dans le cas d'une atmosphère déterminée (atmosphère endothermique, atmosphère azote-méthanol aux taux constants d'azote et de méthanol) dont les fluctuations de composition sont très faibles, on peut considérer la teneur en CO constante et le contrôle du potentiel carbone se fera alors avec le CO<sub>2</sub> uniquement.

#### ■ Cas particulier des atmosphères de carbonituration

L'ammoniac introduit dans l'atmosphère pour provoquer la diffusion superficielle d'azote dans l'acier a pour effet de modifier le contrôle du potentiel carbone par le CO et le CO<sub>2</sub> (figure 18 [5]). On pourra cependant utiliser cette méthode de contrôle pour détecter une éventuelle dérive dans le cas d'un processus figé, où le débit d'ammoniac en particulier est maintenu constant.

#### 4.1.3.3 Sonde à oxygène

Le principe de mesure du potentiel carbone par sonde à oxygène repose sur l'équilibre gazeux :



■ **Dans cet équilibre apparaît de l'oxygène moléculaire** qui peut être mesuré grâce à l'effet de conduction ionique de l'oxyde de zirconium (zirconie) quand ce dernier est porté à haute température et de telle manière qu'il existe une différence de pression partielle de part et d'autre de la zirconie (figures 19 et 20).

■ **La conduction ionique crée une différence de potentiel** exprimée par la loi de Nernst :

$$E(\text{mV}) = 4,96 \cdot 10^{-2} T \lg p_{\text{O}_{2,\text{ref}}} / p_{\text{O}_2}$$

avec  $T(\text{K})$  température absolue.

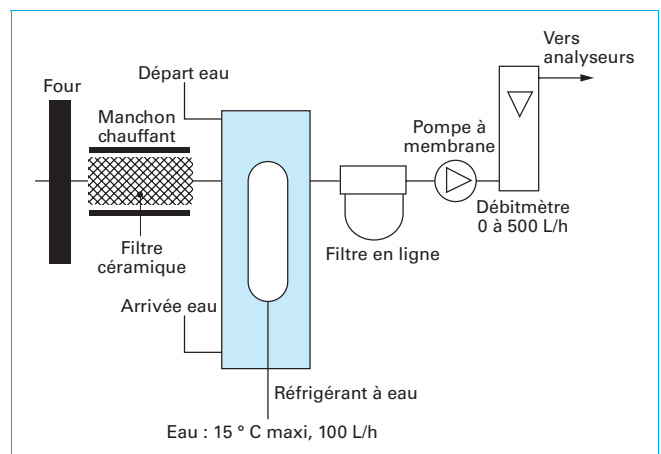


Figure 17 – Centrale de prélèvement pour échantillon gazeux destiné à un analyseur par infrarouges (Crédit ATTT)

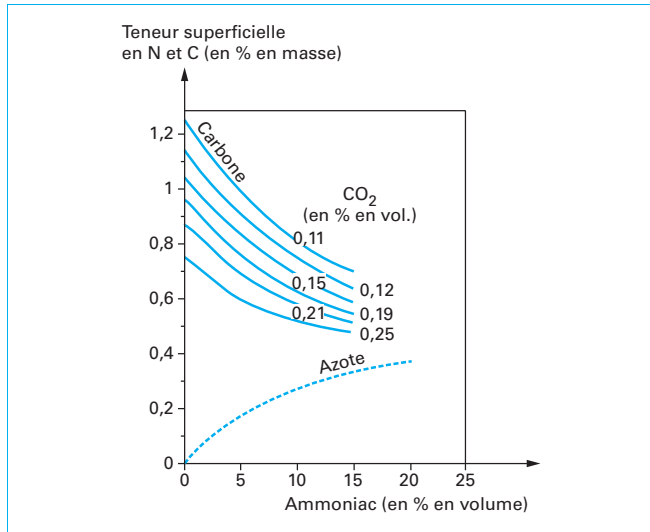


Figure 18 – Influence de la teneur en ammoniac dans l’atmosphère de carbonituration sur le contrôle du potentiel carbone par CO<sub>2</sub>

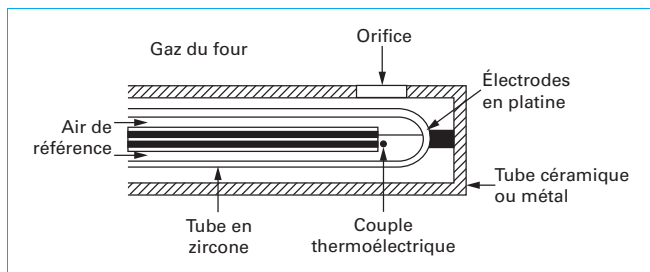


Figure 19 – Schéma de principe d’une sonde à oxygène

■ La pression partielle en oxygène de référence  $p_{O_{2,ref}}$ , obtenue en général par le balayage d’une des parois de la zirconie par de l’air, ainsi que celle de l’oxygène de l’atmosphère du four, peuvent être estimées dans des conditions de travail d’un four classique (où la pression est de 1atm) (figure 21) :

$$p_{O_{2,ref}} = 0,21$$

$$p_{O_2} = (\%O_2)/100$$

d’où

$$E(mV) = 4,96 \cdot 10^{-2} T [1,30 - \lg(\%O_2)]$$

La différence de potentiel délivrée par une sonde permet donc de connaître la teneur en oxygène dans l’atmosphère. Connaissant la teneur en CO (à l’aide d’un analyseur à infrarouges ou par estimation si l’atmosphère support est figée), il est possible de remonter au potentiel carbone de l’atmosphère.

Plusieurs types d’éléments réactifs existent : sphère, rondelle et tube (figure 21). La sonde contient un thermocouple qui mesure la T° de l’atmosphère mesurée. Si la T° de la sonde n’est pas la même que celle du four, il faudra en tenir compte dans le calcul du potentiel carbone. Périodiquement, la sonde est balayée par un débit d’air plus important envoyé de façon à brûler les suies éventuelles.

■ **Points à respecter lors de l’installation d’une sonde** (tableau 5) :

- la sonde ne doit jamais gêner le chargement du four ;



Figure 20 – Vues de sonde à oxygène (Crédit ECONOX)

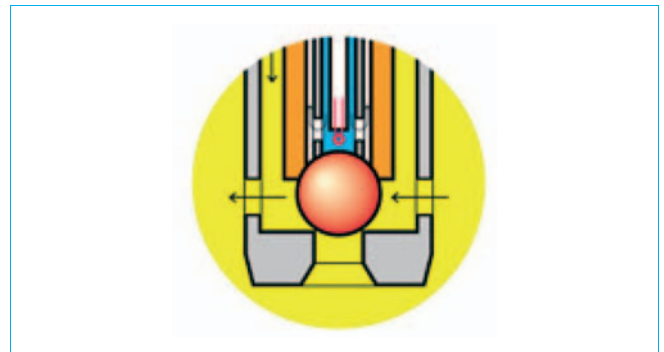


Figure 21 – Élément sensible en zirconie en forme de (sphère) il peut être en forme de tube ou de rondelle (Crédit ECONOX)

Tableau 5 – Exemple de caractéristiques d’une sonde à oxygène

Voltage généré par la sonde 0 – 1 200 mV
Thermocouple type S et K
Longueur 500, 650, 750, 850, 1 000 mm

- la sonde doit être placée le plus proche possible de la charge, si possible près d’une turbine ;
- la sonde ne doit pas être positionnée dans une zone présentant un écart de température avec les thermocouples de régulation ;
- éviter les chocs mécaniques, mais aussi thermiques lors de l’installation ;
- positionner la sonde dans une zone sans risque de projection de méthanol ;
- la plage de fonctionnement de l’élément de mesure est comprise entre 700 et 1 050 °C.

■ **L’intérêt** de la sonde à oxygène est de réaliser une mesure *in situ*, sans avoir à prélever un échantillon gazeux. Cela suppose que son positionnement soit effectué de manière à rendre la mesure d’oxygène représentative de l’atmosphère qui balaie la charge.

■ **L’inconvénient** des sondes réside dans ce qu’elles ne sont pas aisément étalonnables et qu’elles risquent de dériver dans le temps sans qu’il soit possible de détecter cette dérive avant qu’elle n’influe sur la qualité de la cémentation.

■ Les **risques de dérive** d’une sonde sont importants :

- encrassement par les suies dû à une atmosphère trop riche, un brûlage insuffisant ou inefficace ;

– défaut de mesure de température : défaillance du TC intégré à la sonde, écart de  $T^\circ$  entre la  $T^\circ$  de contrôle de charge et la  $T^\circ$  de la sonde ;

– vieillissement de la zircone.

La méthode du clinquant est la meilleure méthode de vérification des sondes. Les constructeurs de sonde procèdent aux vérifications périodiques par la mesure directe de conductivité de la zircone.

Assez souvent, les installations industrielles sont équipées d'une mesure de  $CO_2$  (couplée avec la mesure de CO) et d'une sonde à oxygène. Le processeur fait alors deux calculs du potentiel carbone par le couple  $CO/CO_2$  et  $CO/O_2$ , la régulation se faisant à partir de la lecture  $CO/O_2$ , la valeur à partir de la lecture  $CO/CO_2$  servant d'alarme sur la dérive de la sonde.

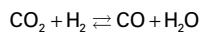
Il ne faut toutefois pas s'étonner d'obtenir des écarts de valeurs entre les deux mesures car il existe un décalage dans le temps de la mesure et les zones de prélèvement ne sont pas les mêmes. On s'attachera alors à obtenir des valeurs à écart permanent.

#### ■ Cas particulier des atmosphères de carbonituration

L'ammoniac intervient sur la dissociation du CO par effet de dilution d'une part et par transfert de réaction d'autre part. Pour ces raisons, le contrôle du potentiel carbone par sonde à oxygène est inopérant en atmosphère de carbonituration. Par contre, la sonde peut être utilisée, si le débit d'ammoniac est figé, pour déceler d'éventuelles dérives de composition de l'atmosphère.

#### 4.1.3.4 Mesure de la température de rosée

Cette méthode repose sur l'équilibre de cémentation :



Les teneurs en CO et  $H_2$  sont accessibles par analyse infrarouge, la teneur volumique en vapeur d'eau est mesurée à l'aide de la température de rosée, selon la relation suivante :

$$\% H_2O = \exp[19,3368 - 5422,18/(TR + 273,15)]$$

$TR$  ( $^\circ C$ ) température de rosée [température à partir de laquelle, dans des conditions opératoires déterminées (température, pression), la vapeur d'eau se condense].

Différents appareils, manuels ou automatiques, permettent de mesurer la température de rosée (cf. figure 22 [4]). Ils ont tous l'inconvénient de ne pas permettre une mesure en continu, et ils ne peuvent pas en outre être aisément étalonnés.

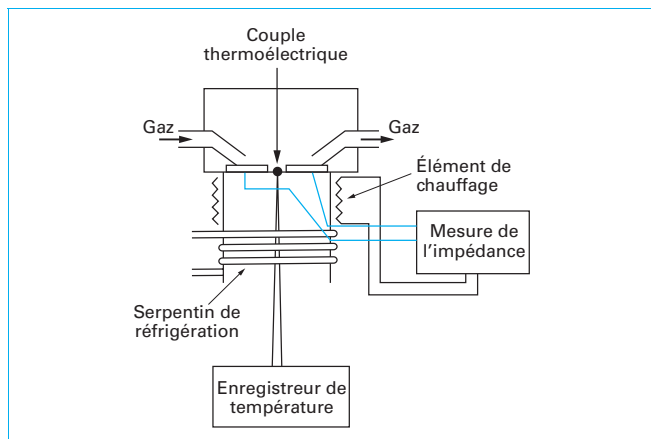


Figure 22 – Schéma d'appareil de mesure de température de rosée par variation d'impédance à la suite d'une condensation

Connaissant la température de rosée, les teneurs en CO et  $H_2$ , il est possible d'accéder au potentiel carbone ; la mesure de la température de rosée nécessite quelques précautions afin d'éviter les erreurs de mesure :

– éviter qu'une condensation ne se produise dans les tubulures de prélèvement d'atmosphère, donc utiliser des tubulures courtes, à l'abri des courants d'air et à une température le plus possible voisine de  $20^\circ C$  ;

– éliminer par une filtration appropriée toutes les particules du prélèvement d'atmosphère (essentiellement suie) qui constituent des germes de condensation de la vapeur d'eau et peuvent conduire à des erreurs de plusieurs degrés sur la température de rosée.

Moyennant ces précautions, c'est une méthode extrêmement précise de la détermination du potentiel carbone car les réactions qui régissent son utilisation sont très rapides.

#### ■ Cas particulier des atmosphères de carbonituration

La mesure de la température de rosée demeure une méthode utilisable en atmosphère de carbonituration pour la détermination du potentiel carbone, et cela quel que soit le débit d'ammoniac dans les conditions usuelles (figure 23). La température de rosée ne permet pas, par contre, de remonter à l'apport d'azote dans l'acier et ne peut donc être utilisée que comme indicateur d'une éventuelle dérive du pouvoir carbonitrurant de l'atmosphère.

#### 4.1.3.5 Méthode du fil résistif

Elle repose sur la variation de résistivité d'un filament de diamètre très faible (0,06 mm) d'acier à très faible carbone quand ce dernier s'enrichit en carbone (cf. figure 24 [4]).

Il est ainsi possible de tracer une relation :

$$\text{Résistance } (\Omega) = f(\% C)$$

La résistance du filament est mesurée à l'aide d'un pont de Wheatstone, et les effets de température sont compensés directement au niveau de l'électronique de mesure.

La sensibilité de mesure s'étend de 0,1 % C jusqu'à saturation du matériau constituant le filament. Le domaine d'utilisation est compris entre  $790$  et  $1040^\circ C$ , et la précision accessible est de  $\pm 0,05\%$  C.

La méthode du fil résistif est absolue, puisque l'on mesure directement le potentiel carbone de l'atmosphère, et cela dans le four, sans besoin de prélèvement gazeux.

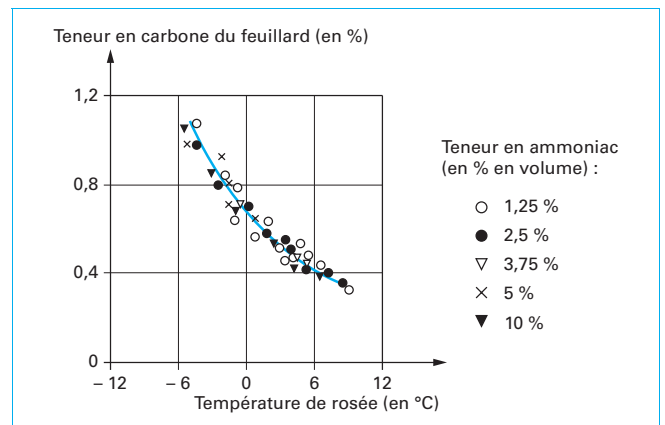


Figure 23 – Évolution de la température de rosée en fonction du potentiel carbone et du taux d'ammoniac dans une atmosphère de carbonituration

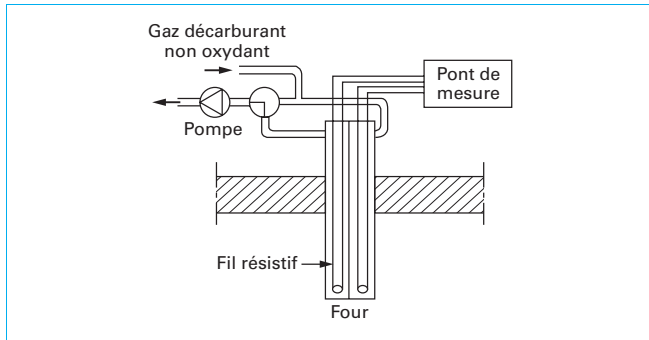


Figure 24 – Schéma de principe de l'appareil à fil de résistivité variable

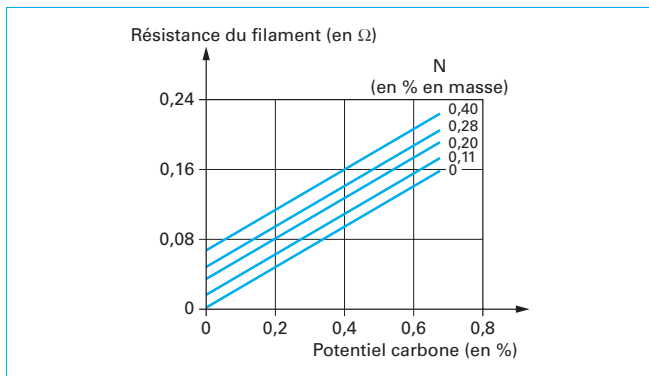


Figure 25 – Relation entre le changement de résistance du filament et le potentiel carbone à 930 °C

L'inconvénient du capteur réside dans sa sensibilité aux suies, ce qui oblige à le placer loin d'une zone froide et à prévoir un système de brûlage périodique des suies.

Le fil est fragile et sensible aux vibrations du four. Par contre son changement est facile et son coût très faible.

**Cas particulier des atmosphères de carbonituration**

Dans ces atmosphères, le filament réagit aussi bien avec le carbone qu'avec l'azote (figure 25 [3]). Ce que l'on mesure se rapproche donc plutôt du *potentiel de carbonituration*. Cependant le fil résistif peut constituer un moyen de régulation d'une atmosphère de carbonituration, une fois fixé le débit d'ammoniac (par exemple, 3 % de l'injection totale d'atmosphère).

**4.1.3.6 Pilotage et optimisation du cycle de traitement**

L'utilisation des modèles informatiques permettent de prévoir les transferts de matière.

À partir de cette modélisation il est possible de réaliser des **systèmes de pilotage d'un cycle de cémentation ou de carbonituration**, par une simple boucle de régulation prenant les informations des capteurs (analyseur CO<sub>2</sub>/CO, sonde à oxygène, fil résistif essentiellement) et comparant le potentiel carbone mesuré au point de consigne. Le retour se fait par l'intermédiaire d'électrovannes ou vannes motorisées placées sur :

- la conduite de gaz d'enrichissement, pour augmenter le potentiel carbone ;
- une conduite d'air comprimé ou surpressé pour diminuer le potentiel carbone (cette deuxième option permet de réaliser des changements rapides de potentiel carbone et de rendre ainsi possibles des cycles rapides complexes, à plusieurs niveaux de potentiel carbone).

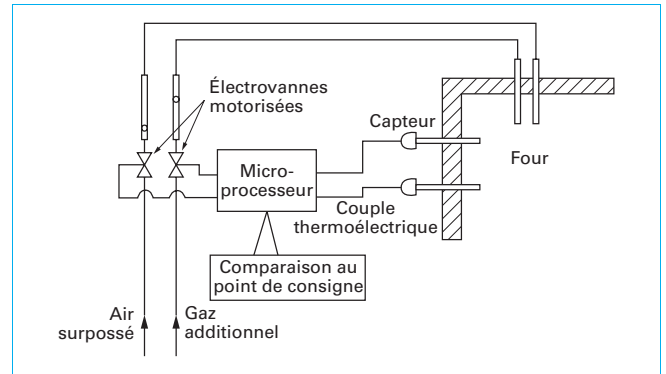


Figure 26 – Schéma de principe de régulation automatique d'atmosphère

La figure 26 résume ces possibilités.

**■ Deux solutions de régulation peuvent être mise en œuvre :**

- **régulation à potentiel carbone fixe imposé**, la surface sera en équilibre avec le potentiel de l'atmosphère. Cette solution est relativement peu performante car, en première partie de cycle, la teneur en carbone peut ne pas être suffisante pour alimenter suffisamment la diffusion. Elle est toutefois bien adaptée aux faibles profondeurs (cas de la carbonituration) et aux fours continus ;
- **régulation à potentiel variable optimisé :**

- début de cémentation à partir du moment où la surface des pièces atteint 750 °C,
- première phase d'enrichissement maximal, en réglant la valeur du potentiel carbone à environ  $A_{c_m} - 0,1$  % C (la valeur de  $A_{c_m}$ , température de début de précipitation des carbures, est calculée par l'ordinateur en fonction des éléments d'alliage), afin de bénéficier de la cinétique d'enrichissement la plus rapide ; entre-temps la température monte de 750 °C jusqu'au point de consigne. Il est à noter que pour là encore gagner du temps sur le cycle, les températures de cémentation évoluent vers des valeurs élevées (960 – 980 °C) ; la durée de la première phase est fonction de la profondeur de cémentation visée,
- seconde phase, dite de « diffusion », durant laquelle la teneur superficielle en carbone diminue jusqu'au point de consigne (en général 0,8 % C ou une valeur calculée du point eutectoïde selon la composition de l'acier) et le profil carbone s'aplatit.

**■ Cette méthode d'optimisation suppose :**

- le contrôle continu de la température ;
- la modélisation de la loi d'échauffement des pièces des charges à traiter, afin de déterminer la position dans le temps du seuil de 750 °C (cette loi est déterminée empiriquement, car elle dépend fortement de l'installation) ;
- la connaissance de l'évolution de  $A_{c_m}$  avec la température (et les éléments d'alliage) ;
- la maîtrise du potentiel carbone ;
- la modélisation des lois de diffusion du carbone dans l'acier.

Elle n'est intéressante que pour des profondeurs de cémentation relativement importante (> 0,6 mm).

Le principe d'optimisation réside dans la gestion d'un algorithme modélisant la diffusion du carbone dans l'acier en relation avec la consigne de teneur en carbone demandée en surface.

Le plus souvent, les séquences de temps sont fixées à partir d'éléments d'expérience. Le choix des séquences doit être tel que, lors de la séquence de diffusion, soit installé un gradient de carbone décroissant.

Le risque étant d'obtenir une teneur en carbone dans une région proche de la surface plus élevée qu'en surface (« courbe en cloche ») défavorable sur la répartition du gradient des contraintes résiduelles.

Les systèmes dits auto-adaptatifs permettent de déterminer le temps de cémentation à partir d'une consigne de résultat.

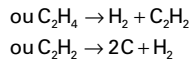
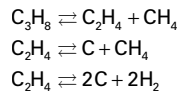
## 4.2 Cémentation basse pression

Le développement des installations de traitement thermique sous vide a conduit les constructeurs de matériel à explorer les possibilités de cémentation sous basse pression.

Le principe du procédé est de cémenter directement par dissociation d'un hydrocarbure à la surface des pièces et d'obtenir une réaction de surface avec les espèces actives produites. Il repose sur l'activation thermodynamique de la dissociation d'un hydrocarbure gazeux à haute température par l'effet de réduction de la pression partielle des espèces actives. (Cf. § 2.6 en [M 1 222] dans ce traité).

■ Les réactions de base, dans le cas d'une cémentation au propane, sont les suivantes [6] :

• Réaction globale :  $C_3H_8 \rightarrow 3C + 4H_2$  se décomposant selon les trois réactions



■ Différents gaz sont utilisés selon les constructeurs et le type de pièces traitées :

- propane  $C_3H_8$  ;
- éthylène  $C_2H_4$  ;
- acétylène  $C_2H_2$ , ce dernier est actuellement le plus fréquemment utilisé.

Le choix des gaz sous certaines conditions de pression font l'objet de brevets. La figure 27 montre, qu'à l'exception du méthane, les flux de transfert sont équivalents avec les trois autres gaz à des températures identiques. Toutefois, la stabilité des gaz avant craquage dépend de la liaison carbone, les alcanes sont

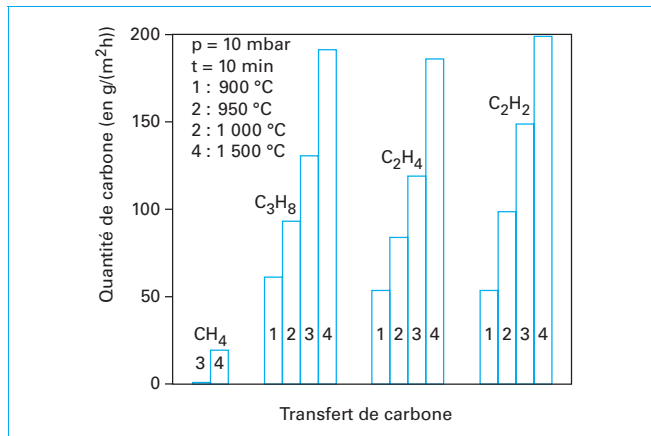


Figure 27 – Influence des gaz de cémentation sur le transfert de carbone

moins stables que les alcènes, eux-mêmes moins stables que les alcynes.

Ainsi, il y a plus de chance d'avoir une quantité suffisante d'hydrocarbure non craqué avant d'arriver sur la surface avec l'acétylène qu'avec le propane, d'où une meilleure pénétration dans les orifices étroits (figure 28 et 29). Cet aspect répond à une des applications parmi les plus importantes de la cémentation basse pression, celle des injecteurs à haute pression des moteurs diesel d'automobiles.

Par ailleurs, on constate une moindre tendance avec l'acétylène aux dépôts de « goudrons » dans les pompes.

Toutes ces équations sont globales, le mécanisme de transfert du carbone étant beaucoup plus complexe. Il apparaît cependant que le fait de diminuer la pression va favoriser les dissociations (de gauche à droite) et, par conséquent, favoriser la libération de carbone.

■ Un autre phénomène concerne l'absence d'oxygène dans l'enceinte, ce qui permet d'éviter les réactions d'oxydation des gaz ou d'oxydation interne de l'acier qui sont autant de freins à l'obtention de la vitesse maximale d'enrichissement en carbone.

La cémentation basse pression bénéficie donc des conditions optimales en termes de flux de carbone en surface.

Par contre, une fois le carbone dans l'acier, et au-delà des cinquante premiers micromètres, typiquement altérés en cémentation gazeuse traditionnelle par :

- la pollution chimique de la surface (traces de graisses, d'huile d'usinage, de savons d'extrusion, etc.) ;
- l'oxydation interne, qui provoque la présence dans l'extrême couche superficielle d'oxygène extrêmement réactif.

Le carbone oublie son origine et l'enrichissement en carbone en profondeur sera uniquement régi par les lois de la diffusion dans l'acier (première et deuxième loi de Fick, influence des éléments d'alliage). La possibilité de mise en œuvre d'une température élevée est alors importante.

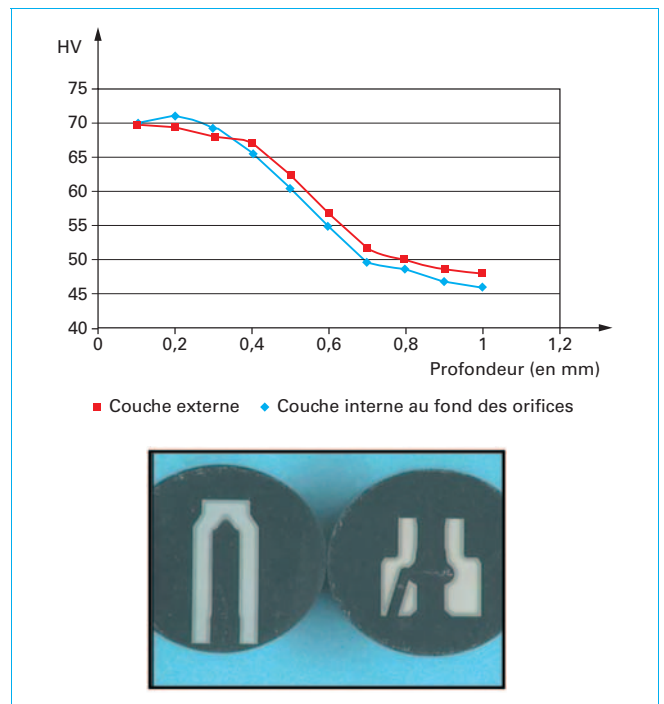


Figure 28 – Efficacité de la cémentation de fins orifices (Crédit Bodycote)



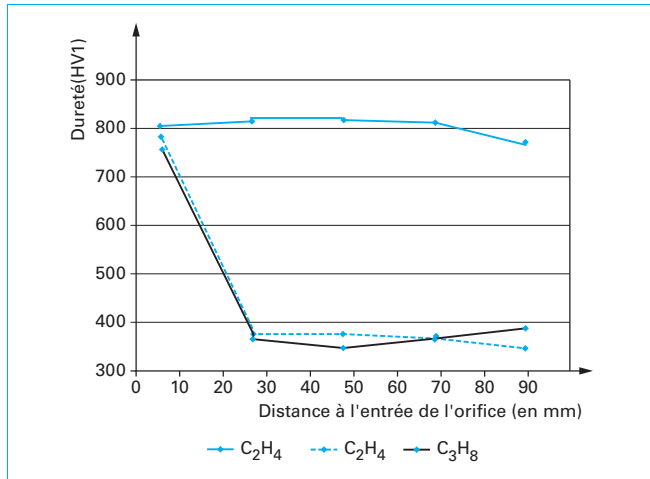


Figure 29 – Influence des gaz de cémentation sur la pénétration dans un orifice étroit (Crédit Bodycote)

■ **Actuellement**, les installations fournies par les constructeurs possèdent un ordinateur permettant, à partir d'un modèle de calcul, de gérer le flux du carbone en surface et, par suite, la diffusion. Chaque installation a donc une logique liée au constructeur, ce qui est beaucoup moins vrai avec une installation de cémentation traditionnelle, dans laquelle la gestion du cycle repose essentiellement sur la maîtrise du potentiel carbone, accessible grâce à l'utilisation d'appareils standards.

**En cémentation basse pression, il n'y a pas du tout d'équilibre thermodynamique** ; la notion de potentiel carbone n'existe donc pas, et on ne peut utiliser ce dernier comme outil de contrôle.

La gestion du cycle se fera donc, conjointement aux modélisations précédemment citées, à partir des paramètres suivants :

- la température qui intervient majoritairement sur la diffusion ;
- la pression ;
- le débit d'entrée d'hydrocarbure en relation avec la surface active à cémenter.

■ **La cémentation basse pression s'effectue dans des installations destinées à travailler sous vide.** La température n'est donc pas limitée, comme dans le cas des fours de cémentation gazeuse, et il est possible d'augmenter sensiblement la température de cémentation, avec des gains notables sur la durée des cycles.

La figure 30 [6] décrit un **exemple** de cycle de cémentation basse pression.

Le palier de cémentation se décompose en phases de carburation à flux constant sous une pression de 50 à 200 kPa (quelques minutes), suivies le plus souvent d'une séquence de purge par pompage et de séquences de diffusion à flux nul sous pression partielle d'azote.

Les séquences de carburation sont destinées à atteindre très rapidement la saturation de l'austénite (une fine couche de cémentite se forme sans doute). Les phases de diffusion ramènent la teneur en carbone à la valeur souhaitée, ou à une valeur suffisamment basse, pour accepter une recarburation sans dépôt de suie.

La trempe finale peut se faire à l'huile ou au gaz – généralement de l'azote – dont la pression varie selon les installations. La trempe gaz rendue possible ne doit cependant pas faire oublier la capacité de durcissement de l'acier ou trempabilité.

- **La cémentation basse pression présente les avantages suivants :**
- cinétique de carburation rapide ;

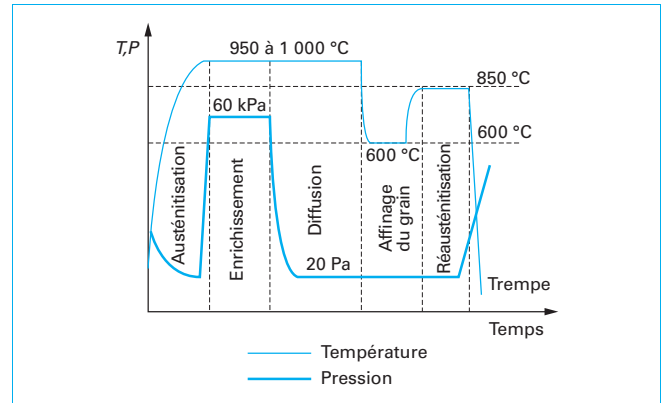


Figure 30 – Exemple de cycle de cémentation basse pression

- très bonne pénétration dans les fins orifices (surtout avec l'acétylène) ;
- absence d'oxydation interne ;
- propreté des pièces après traitement, supprimant, dans le cas d'une trempe au gaz, les opérations de nettoyage des pièces ;
- protection de l'environnement en raison des très faibles quantités d'espèces chimiques employées et sécurité en raison de la basse pression ;
- meilleure homogénéité des couches cémentées (épaisseur, dureté) en raison du positionnement nécessairement *intelligent* des pièces dans la charge pour assurer la réussite du traitement ; cette raison fait qu'après trempe, les déformations sont en général plus faibles et plus homogènes particulièrement lors d'une trempe au gaz ;
- possibilité d'intégration en ligne de fabrication à cause de la rapidité des cycles (qui évite de rompre le flux des pièces) et du fait que les installations sont compactes, sans rejets polluants et sans infrastructure spécifique ;
- absence d'inertie de l'installation, ce qui permet de la couper en cas de non-utilisation (week-end, congés, etc.), d'où des économies d'énergie.

■ Il existe aussi des **inconvenients qui freinent la diffusion de ce type de traitement** :

- le coût des installations ;
- l'absence de moyen de contrôle direct du procédé qui est à relativiser étant donné le principe du procédé succédant des séquences à flux constant (saturant la surface) et de diffusion à flux nul qui peuvent se modéliser ;
- le manque de versatilité du procédé, mal adapté aux charges hétérogènes en masse, en surface ou en géométrie de pièces.

### 4.3 Carbonituration sous basse pression

Les résultats obtenus en fatigue simulant les conditions de fonctionnement des pignons de boîte de vitesse cémentés sous basse pression se sont avérés inférieurs à ceux obtenus par la carbonituration gazeuse.

Plusieurs facteurs peuvent être mis en cause :

- l'absence d'azote donne un taux d'interstitiel inférieur dans la couche et des contraintes résiduelles de compression inférieures ;
- la trempe gaz le plus souvent utilisée après cémentation basse pression, même sur des aciers aux compositions modifiées pour avoir une trempabilité améliorée, est moins efficace et donne des structures moins favorables, notamment en sous-couche. La cinétique de refroidissement est moins favorable comparée à la trempe à l'huile chaude. Les contraintes résiduelles seront moins bien réparties (cf. § 5.1) ;
- le rôle du revenu de détente est également à considérer. Dans le cas de la carbonituration trempe à l'huile chaude, il n'y a pas

**Tableau 6 – Résistance en fatigue flexion rotative sur éprouvette entaillée ( $K_t = 1,67$ ) en acier 29MnCr5**

Procédé de cémentation ou carbonituration	Limite de fatigue à $10^7$ cycles (en MPa)
Carbonituration gazeuse trempe huile chaude $150\text{ }^\circ\text{C}$	950
Cémentation basse pression trempe gaz	750
Cémentation basse pression trempe gaz + revenu à $170\text{ }^\circ\text{C}$	850
Carbonituration basse pression trempe gaz	1 000

lieu de faire un revenu, le palier de maintien dans l'huile de trempe à  $180\text{ }^\circ\text{C}$  correspond à un auto-revenu. Dans le cas de cémentation trempe gaz, le revenu de détente est nécessaire. Ce dernier conduit probablement à une relaxation des contraintes plus importante.

Des études sont donc en cours pour mettre au point une gamme de carbonituration sous pression réduite trempe gaz avec un éventuel arrêt de trempe pour reproduire la trempe à l'huile chaude de la carbonituration gazeuse. Le tableau 6 rapporte les résultats obtenus dans le cadre d'une étude sur la comparaison entre la carbonituration gazeuse, la cémentation basse pression et la carbonituration basse pression (enrichissements séquentiels en carbone et azote *via* l'introduction d'ammoniac (teneur en azote comprise entre 0,25 et 0,05 % jusqu'à une profondeur de  $200\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### 4.4 Cémentation assistée par plasma

Ce paragraphe traite de la *cémentation dite ionique*, à l'exclusion de la carbonituration ionique qui est peu développée sur le plan industriel. Ce procédé a fait l'objet de nombreux développements dans la décennie des années 1980. Il a été délaissé au profit de la cémentation basse pression qui repose sur les mêmes principes à l'exclusion de l'activation par plasma.

La cémentation ionique repose sur l'utilisation d'une enceinte permettant la fabrication et l'accélération d'espèces actives vers la cible métallique constituée des pièces à traiter.

Le processus mis en œuvre sera décrit de manière plus détaillée dans le paragraphe consacré à la nitruration ionique, puisque c'est, à l'heure actuelle, la nitruration qui donne ses lettres de noblesse au procédé ionique.

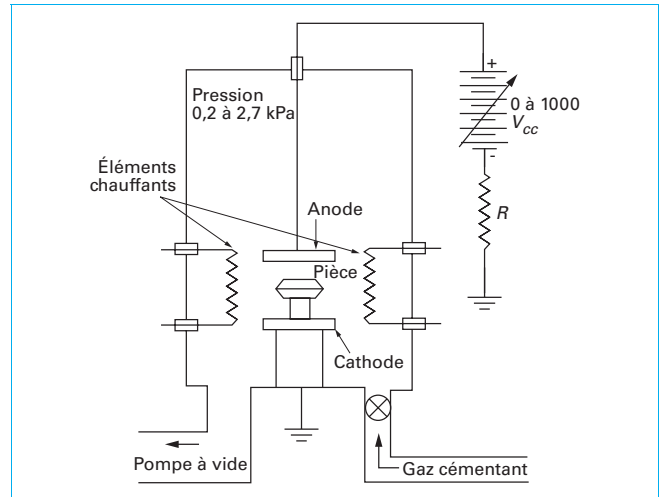
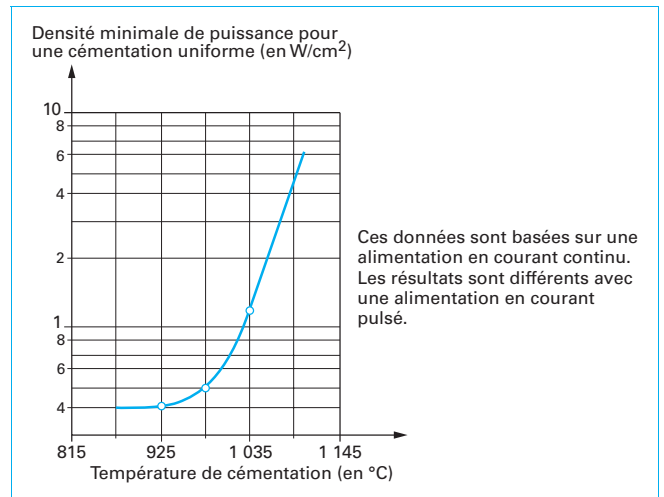
La figure 31 [7] décrit le principe d'une installation de cémentation ionique. Le principe de transfert du carbone depuis l'hydrocarbure qui sert de source –  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  en général – vers l'acier est la décharge lumineuse engendrée par l'action conjointe du champ électrique et de la pression réduite. Cette décharge lumineuse traduit la présence d'un plasma gazeux dans lequel ont lieu des réactions complexes de dissociation et d'ionisation des espèces en présence.

Globalement, le résultat est la création à la surface de l'acier de carbone libre adsorbé qui ensuite diffuse dans l'acier en suivant les lois connues de la diffusion du carbone dans un alliage métallique.

Le phénomène de transfert de carbone est activé par le plasma, mais aussi par le fait de travailler dans une ambiance exempte d'oxygène ; on retrouve ainsi les avantages des procédés décrits précédemment.

■ Les performances d'une cémentation ionique vont être dépendantes d'un certain nombre de paramètres [7] :

- les conditions électriques de la décharge (figure 32) ;

**Figure 31 – Schéma de principe d'une installation de cémentation ionique****Figure 32 – Densité de puissance minimale en fonction de la température de cémentation**

- la température ; l'utilisation d'enceintes destinées à travailler sous vide permet d'augmenter la température de traitement jusqu'à environ  $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$  et de bénéficier ainsi de son effet d'activation ; par ailleurs, l'effet du plasma permet également de cémenter à basse température ( $780\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$  par exemple), ce qui peut présenter un intérêt lorsque l'on vise de faibles déformations ;

- la répartition de la charge : la cémentation ne sera homogène que si la décharge lumineuse est homogène, d'où la nécessité de disposer les pièces dans une charge de manière à satisfaire ce critère ; l'effet d'écran est dans ce type de traitement particulièrement efficace et toute zone où la décharge *n'accroche* pas ne sera pas cémentée ;

- la pression dans l'enceinte, qui est reliée aux conditions électriques précédemment mentionnées mais aussi aux conditions opératoires dépendant de la géométrie des pièces à traiter (alésages, trous borgnes, etc.).

La pression dans l'enceinte est un paramètre d'autant plus important à surveiller que, dans le cas de géométries complexes, peut se produire le phénomène de *cathode creuse* aux conséquences catastrophiques. La figure 33 indique les conditions

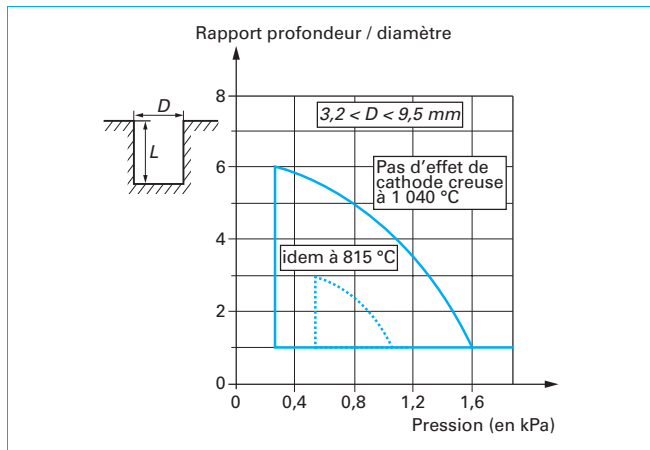


Figure 33 – Conditions opératoires permettant d'éviter le phénomène de cathode creuse

opératoires pour éviter ce phénomène pour deux températures de cémentation : tout ce qui est à droite des courbes est zone hors risques.

#### Remarque

Pendant le traitement la pièce est enveloppée par la leur cathodique de décharge. En cas de présence de cavités sur la pièce, il peut se produire un recouvrement de leurs cathodiques qui va conduire à de très hautes densités de courant, et par conséquent à des surchauffes qui peuvent entraîner des fusions locales : c'est le phénomène de cathode creuse.

■ En ce qui concerne les **avantages de cette technique**, on retrouve les mêmes caractéristiques que pour les traitements sous pression réduite. Il convient d'y ajouter :

- l'homogénéité de la couche cémentée, plus facile à obtenir qu'en cémentation basse pression en raison de l'effet électrique ;
- l'effet d'écran, intéressant pour préserver des zones de la cémentation sans avoir à recourir au cuivrage ou à l'utilisation de pâtes ;
- la grande gamme de températures de traitement disponible.

■ Sur le plan des **inconvénients**, on citera :

- le coût de l'installation ;
- la difficulté du contrôle *in situ* du procédé ;
- la délicate gestion du champ électrique chaque fois que les charges sont hétérogènes et les pièces de géométrie complexe.

## 4.5 Contrôle et régulation des milieux de carburation directe

La régulation des procédés décrits précédemment se fait sur la notion de flux de carbone à travers la surface des pièces. En effet, ces procédés sont hors équilibre thermodynamique et la notion de potentiel carbone ne peut pas s'appliquer.

Les logiciels qui gèrent les procédés comportent deux niveaux de gestion :

- les paramètres du cycle de traitement : gestion de la basse pression, de la température, du temps, etc. ;
- les paramètres du transfert de carbone : modélisation du flux de carbone en surface et de la diffusion.

Actuellement, les moyens de contrôle résident essentiellement sur le contrôle des débits gazeux, et des paramètres électriques dans le cas de la cémentation assistée par plasma, avec

éventuellement l'utilisation de débitmètres massiques quand on souhaite avoir une meilleure maîtrise des traitements.

Ces procédés sont, pour ces raisons, mieux adaptés aux cycles répétitifs.

## 4.6 Surcarburation

L'effet d'activation du transfert de carbone à l'aide des procédés décrits précédemment permet d'envisager des traitements très spécifiques tels que celui de surcarburation.

Utilisant la cémentation basse pression ou ionique, le traitement permet de réaliser à la surface de pièces devant présenter une très bonne résistance à l'usure par abrasion une couche (pouvant atteindre 1 mm de profondeur) contenant des carbures de fer et d'éléments d'alliage (sur un acier de type X38CrMoV5, ou des nuances inoxydables X30Cr13 ou X15CrNi 17 03).

## 5. Traitements thermiques après cémentation ou carbonituration

Après introduction de carbone ou de carbone et d'azote en surface, la pièce cémentée ou carbonitrurée subit un traitement thermique destiné à lui conférer ses propriétés d'emploi. Il s'agit généralement d'un durcissement par trempe, suivi d'un revenu de détente à des températures comprises le plus souvent entre 150 et 200 °C, afin de conserver à la couche une haute dureté. Parfois, ces traitements sont précédés de recuits dont le but est de permettre un usinage avant le durcissement. Enfin, quelquefois, des traitements cryogéniques ou sub-zéro sont réalisés après la trempe en vue de réduire le taux d'austénite résiduelle et d'améliorer certaines caractéristiques d'emploi.

### 5.1 Durcissement par trempe

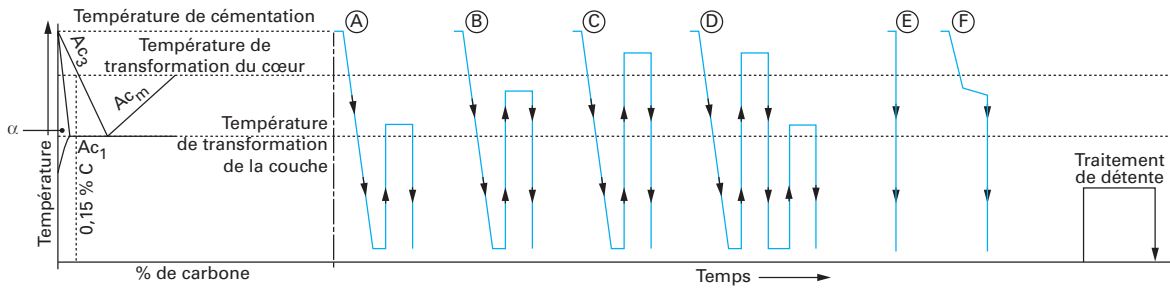
#### 5.1.1 Cycles de trempe

Les principaux cycles de traitement utilisés sont résumés sur la figure 34 [8].

■ La **double trempe (D)** consiste à refroidir lentement les pièces après cémentation. Une première trempe est effectuée après un chauffage à une température supérieure à celle du point  $A_{c3}$  du cœur, puis, une seconde, après un nouveau chauffage, à une température légèrement supérieure au  $A_{c3}$  de la couche. Cette façon de procéder était très utilisée à l'époque de la cémentation en caisse, elle était alors justifiée par la nécessité d'affiner le grain de nuances d'acier encore peu performantes. De nos jours, elle n'est plus pratiquée que dans des cas exceptionnels pour des traitements de longue durée.

■ La **simple trempe (C)** est réalisée en refroidissant lentement après cémentation, puis en effectuant la trempe finale après chauffage à une température très légèrement supérieure au point  $A_{c3}$  de l'acier de base. On utilise ce mode de trempe lorsque l'on veut effectuer des reprises d'usinage entre ces deux phases de traitement. Parfois, dans quelques cas plus rares, le durcissement par trempe est réalisé à des températures plus basses (cycles A et B, correspondant à une réausténisation totale de la couche et partielle du cœur).

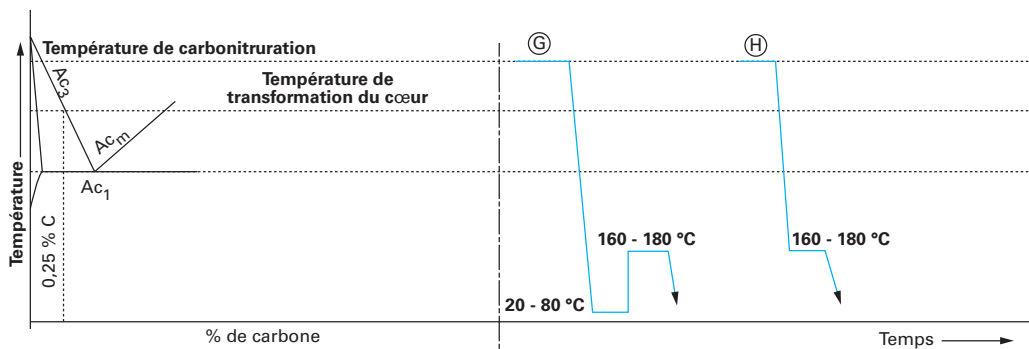
■ La **trempe directe (E, F, G ou H)** est le mode de trempe le plus utilisé en pratique. Le refroidissement peut être fait soit depuis la température de cémentation ou de carbonituration, soit après un palier d'homogénéisation (F). La quasi-totalité des pièces carbonitrurées et une grande partie des pièces cémentées sont réalisées de cette façon. Ce mode de trempe est celui qui permet d'obtenir des déformations minimales après traitement thermique.



Ac<sub>1</sub> Température à laquelle l'austénite commence à se former au cours du chauffage  
 Ac<sub>3</sub> Température à laquelle la ferrite achève de se transformer en austénite au cours du chauffage  
 Ac<sub>m</sub> Température à laquelle la cémentite d'un acier hypereutectoïde achève de se dissoudre

Caractéristiques du cœur et de la couche cémentée résultant des différents traitements thermiques		
Traitement / acier	Couche cémentée	Cœur
(A) Aciers à grain contrôlé, uniquement.	Affinée : excès de carbures non dissous.	Non affiné : doux et usinable.
(B) Aciers à grain contrôlé.	Légèrement grossière : légère mise en solution de l'excès de carbures.	Partiellement affiné : plus résistant et plus tenace que A
(C) Aciers à grain contrôlé.	Quelque peu grossière : favorable à la mise en solution de l'excès de carbures et à la rétention d'austénite résiduelle	Affiné : résistance et dureté maximales, à cœur. Meilleur compromis de résistance et ductilité que B.
(D) Aciers sensibles au grossissement de grain particulièrement	Affinée : mise en solution de l'excès de carbures; rétention d'austénite résiduelle diminuée	Affiné doux et usinable : haut degré de ténacité et de résistance au choc.
(E) Aciers à grain contrôlé uniquement.	Non affinée : carbures en solution ; rétention d'austénite.	Non affiné mais durci.
(F) Aciers à grain contrôlé.	Non affinée : si ce traitement est combiné avec une diffusion de carbone, excès de carbure évité, rétention d'austénite diminuée, déformations minimales.	Non affiné mais durci.

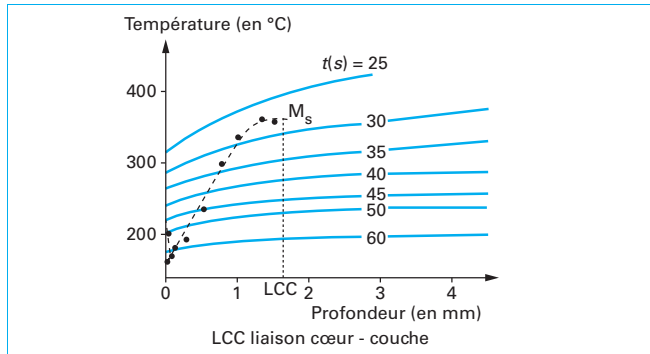
a) cémentation



- (G) trempes directes à l'huile (20-80 °C) suivies d'un revenu de détente à 160-180 °C.
- (H) trempes directes par étapes à l'huile chaude 160-180 °C. Autorevenu au cours du maintien dans l'huile chaude, pas de revenu, déformations plus faibles et meilleure ténacité de la couche que le traitement G.

b) carbonituration

Figure 34 – Cycles de durcissement par trempes effectués après cémentation et carbonituration



Courbes de répartition de la température dans l'épaisseur de l'acier pour différents temps après le début de la trempe et superposition à ces courbes de la température  $M_s$  en fonction de l'épaisseur sous la surface pour un acier AISI B620 (20 NiCrMo 2)

Figure 35 – Influence du gradient carbone sur la chronologie des transformations

■ D'un point de vue métallurgique, le fait de tremper un acier présentant en surface un gradient de carbone ou de carbone et d'azote va entraîner un certain nombre de particularités par rapport à une pièce homogène, notamment au niveau des contraintes résiduelles présentes dans les couches traitées après traitement.

La figure 35, due à Koistinen [9], montre que, dans le cas d'un acier classique de cémentation contenant 0,2 % de carbone, la différence entre les températures  $M_s$  du cœur et de la surface fait que la transformation martensitique débute à la liaison cœur-couche provoquant des contraintes de tension dans la couche ; puis lorsque le refroidissement se poursuit, la transformation progresse du cœur vers la surface en produisant une mise en compression de la couche cémentée généralement favorable aux propriétés d'emploi des pièces. Les conditions de traitement vont avoir des conséquences sur les profils des contraintes résiduelles et, pour des structures métallurgiques sensiblement équivalentes en apparence, conduire à des caractéristiques différentes.

5.1.2 Influence des différents paramètres de durcissement par trempe

Lors des cycles évoqués ci-avant, la microstructure, et donc les propriétés obtenues en final sur les pièces, dépendent fortement des divers paramètres du traitement.

■ Température de maintien avant trempe

Elle détermine le degré de mise en solution du carbone et des éléments d'alliage. Elle a donc une influence sur la présence éventuelle de carbures ou de carbonitrides conformément aux indications des diagrammes d'équilibre correspondants. Elle influe également sur la présence d'austénite résiduelle : des températures élevées favorisent la rétention de ce constituant si le carbone est en quantité importante.

Pour un acier de construction du type 16 NiCr 6 par exemple, une variation de la température de trempe de 840 à 900 °C conduit, pour un niveau de carbone de 1 %, à une augmentation de teneur en austénite de 4-5 % environ [9]. Une basse température de trempe est un facteur favorable pour limiter les déformations.

■ Température d'arrêt de trempe

C'est un paramètre important du traitement qui conditionne la structure finale et le niveau des contraintes résiduelles. L'arrêt de trempe peut être réalisé à une température suffisante pour former des structures bainitiques à cœur (figure 36). On parle alors de « trempe étagée bainitique » après cémentation ou carbonituration et l'on réalise ces traitements soit pour obtenir une bonne combinaison de propriétés de résistance alliées à une bonne ténacité ou pour minimiser les déformations.

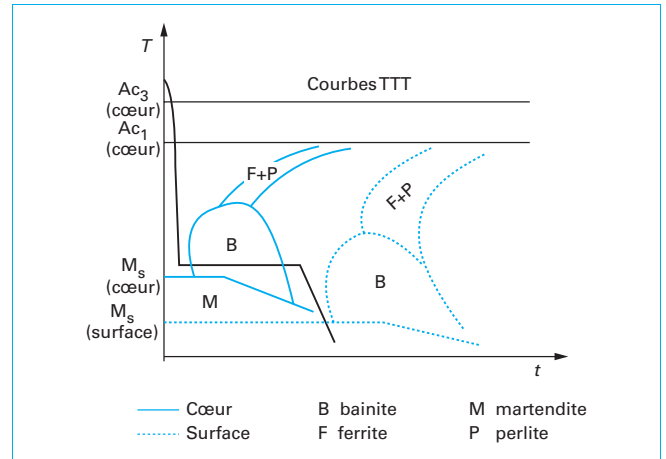


Figure 36 – Cycle thermique permettant d'obtenir un cœur bainitique avec une couche cémentée trempée martensitique

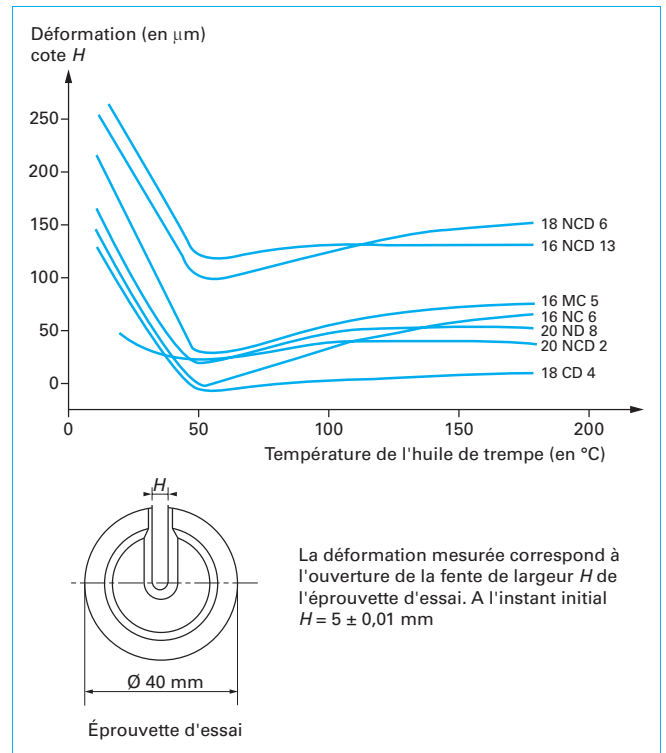


Figure 37 – Déformations au traitement thermique d'aciers cémentés trempés en fonction de la température du fluide de trempe

La température d'arrêt de trempe peut également être choisie de façon à obtenir une structure à prédominance martensitique, mais en améliorant la ténacité et en minimisant les déformations par un arrêt de trempe à l'huile chaude entre 120 et 180 °C (figure 37 d'après [10]) qui permet de diminuer les gradients thermiques.

5.1.3 Trempe après chauffage par induction

Bien qu'exceptionnellement employé, un chauffage par induction après une cémentation suivie d'un refroidissement lent et recuit éventuel peut être une bonne solution pour durcir la surface d'une



pièce cémentée. Il permet de localiser facilement le durcissement aux zones requises et d'obtenir un profil durci qui épouse les contours de la couche enrichie en carbone en minimisant les déformations.

Il faut toutefois prendre en compte l'absence de durcissement à cœur.

## 5.2 Revenu de détente

L'intérêt du revenu de détente est comparable à ceux mentionnés lors des traitements dans la masse.

Dans le cas des couches cémentées ou carbonitrurées, il y a lieu d'évaluer son influence sur les contraintes résiduelles. Lors d'un traitement avec arrêt de trempe à l'huile chaude, comme c'est souvent le cas lors de la carbonituration, un auto-revenu se produit par restitution lors du refroidissement final de la chaleur emmagasinée à cœur.

Des essais effectués sur des pièces traitées par cémentation basse pression ont montré l'intérêt du revenu de détente.

## 5.3 Traitement par le froid ou traitement sub-zéro

L'apport d'interstitiels C et N en surface conduit, pour les fortes teneurs, à reporter la fin de transformation martensitique à des températures très inférieures à la température habituelle d'arrêt de trempe. Il s'ensuit une rétention d'austénite résiduelle conformément à la loi de Koistinen et Marburger :

$$\gamma_R = \exp[-m(M_s - T)]$$

avec	$\gamma_R$	fraction volumique en austénite résiduelle,
	$m$	constante dont la valeur dépend de la vitesse de refroidissement et de la nuance d'acier (on prend généralement $0,011 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ),
	$M_s(^\circ\text{C})$	température de début de transformation martensitique,
	$T(^\circ\text{C})$	température d'arrêt de trempe.

■ La poursuite du refroidissement à des températures cryogéniques permet donc de compléter la transformation et de diminuer la quantité d'austénite résiduelle des couches cémentées. Ce traitement, appelé traitement par le froid, est donc particulièrement intéressant lorsque l'on veut augmenter la dureté d'une couche contenant une trop forte proportion d'austénite résiduelle ou lorsque l'on doit assurer une bonne stabilité dimensionnelle des pièces. En effet, l'austénite non transformée après traitement est susceptible d'évoluer en service avec pour conséquence des variations de volume. Aussi, pour certaines applications où cet aspect est important, le passage au froid fait partie de la gamme normale de fabrication des pièces. En revanche, ce traitement agit sur le profil de contraintes résiduelles en favorisant l'apparition de contraintes de traction en surface (figure 38). De ce fait, il est très défavorable pour certaines propriétés d'emploi (fatigue, résistance à l'écaillage, ténacité).

■ En ce qui concerne la mise en œuvre de ce traitement, plusieurs paramètres doivent être surveillés :

- la durée entre la fin de la trempe et la mise en œuvre du traitement par le froid ; l'austénite a tendance à se stabiliser avec l'augmentation de cette durée ;
- la température du maintien à basse température ; diverses études ont montré que, pour la plupart des nuances de cémentation, la transformation est maximale pour des températures situées entre  $-60$  et  $-120 \text{ } ^\circ\text{C}$  ([11] [12] [13]) ;
- la vitesse de mise à température : un refroidissement rapide diminue l'amplitude de la transformation de l'austénite en martenite secondaire.

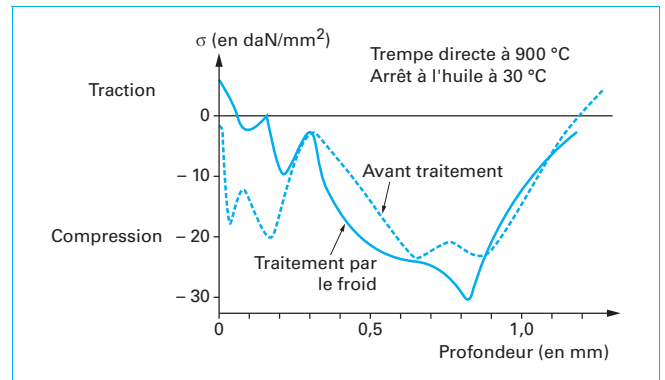


Figure 38 – Influence du traitement par le froid avant revenu sur le profil des contraintes résiduelles de couches cémentées d'épaisseur 0,8 mm et de teneur superficielle en carbone de 0,95 %

## 6. Préparations avant traitement

Les pièces avant cémentation, ou carbonituration, peuvent subir différentes phases de préparation indispensables, ou favorables, à l'obtention des résultats.

### 6.1 Nettoyage avant traitement

Les pièces sont souvent graissées avant traitement thermique afin d'éviter leur oxydation pendant le transfert. Elles peuvent aussi être couvertes des produits d'usinage, des lubrifiants de mise en forme (emboutissage, extrusion, etc.).

Afin de préparer la surface, en évitant en particulier de laisser des zones polluées pouvant avoir un effet d'écran lors du traitement, on procède généralement à un nettoyage qui peut être :

- un lavage : les pièces passent juste avant traitement dans une machine à laver où elles subissent un lavage en lessive généralement alcaline à  $60-80 \text{ } ^\circ\text{C}$  suivi d'un rinçage à l'eau claire ; elles sont ensuite séchées. Un lavage en lessive légèrement acide ( $\text{pH} \sim 5$  à  $6$ ) peut être préconisé pour dépassiver la surface et faciliter la réaction de cémentation. Ce type lavage doit être réalisé juste avant l'introduction dans le four afin d'éviter les risques de corrosion et la repassivation. Les lessives acides ne sont pas adaptées à l'élimination des couches d'huiles importantes, elles ne pourront donc pas intervenir dans le lavage après traitement avec trempe à l'huile. Dans le cas de pièces très grasses avant traitement, il peut être nécessaire de procéder préalablement à un lavage alcalin ;
- un dégraissage : ce dernier se fait généralement par immersion dans un solvant chloré puis séchage. Il peut y avoir combinaison phase liquide/phase vapeur puis séchage et même utilisation d'ultrasons dans le cas de pièces délicates ;
- un nettoyage mécanique par : grenailage à l'aide d'une grenaille angulaire ou de corindon sous réserve d'une compatibilité avec les états de surfaces tolérés après traitement.

### 6.2 Protection ou réserve

Il se peut que sur les pièces à traiter on souhaite préserver certaines zones de la cémentation ou carbonituration (filetages, zones à reprendre en usinage, etc.).

Il existe pour ce faire différentes techniques qui sont décrites ci-après.

■ **Protection des parties à ne pas cémenter par dépôt d'une pâte de protection** appliquée au pinceau, au trempé ou par pistolage. Ces pâtes, généralement solubilisées à l'eau, sont séchées à l'air après application. Lors du séjour à haute température, elles produisent des composés à base de borates qui font barrière à la cémentation. Elles s'éliminent naturellement lors des opérations de trempe et lavage, si nécessaire complétées par un nettoyage mécanique (brossage, grenaillage).

L'inconvénient de cette solution est le risque d'imprécision sur la délimitation des zones à protéger et l'effet sur les installations de traitement dont les surfaces minérales ont tendance à se vitrifier affectant leur tenue et leurs propriétés de glissement (cas des soles).

Le tableau 6 fait l'inventaire des différentes solutions disponibles auxquelles il faut ajouter la technique du « découvrement » par usinage ou réserve d'usinage.

■ **Protection des parties à ne pas cémenter par application d'un revêtement électrolytique de cuivre d'une épaisseur d'au moins 20 µm.** Deux solutions sont possibles : protection des zones à cémenter avant le cuivrage ou cuivrage total et découvrement des zones à cémenter.

Les inconvénients de cette solution très efficace vis-à-vis de la protection est son coût. L'enlèvement du revêtement peut être exigé avant emploi. Si la solution cuivrage totale et découvrement des zones actives est retenue, il y a des risques de points doux, si ce découvrement est défectueux. Le découvrement peut intervenir avant, ou après, trempe.

■ **Protection mécanique de certaines zones :** bouchons à l'entrée de trous borgnes, écrous sur filets. Cette solution n'est pas garantie à 100 % lors d'un traitement en milieu gazeux car le gaz peut se propager légèrement.

En cémentation sous basse pression, la pénétration des espèces carburantes est plus probable.

En cémentation ionique, les caches métalliques voire en graphite sont très efficaces.

■ **Surépaisseurs d'usinage et découvrement par usinage après cémentation des zones à protéger :** celles-ci sont ébauchées avant cémentation à une cote au moins égale à l'épaisseur totale de cémentation (tolérance comprise). L'enlèvement par usinage s'effectue après cémentation refroidissement lent (du type « simple trempe » (C) décrite en [M 1 226]) et éventuellement recuit d'adoucissement.

La reprise en trempe se réalisera sous atmosphère contrôlée au potentiel carbone de l'acier (le temps de maintien étant court, il n'y pas à craindre une décarburation des zones cémentées) ou en bain de sels neutre ou non carburant.

■ **S'ajoutent à ces méthodes :**

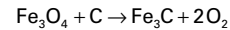
- la possibilité de cémentation partielle d'une partie en extrémité par les traitements en bains de sels avec une relative précision sur la partie cémentée ;
- le recuit ou revenu après trempe, des parties devant rester douces par un chauffage localisé et contrôlé. Le chauffage peut être effectué par induction ou à la flamme.

### 6.3 Activation par oxydation préalable

La cémentation de certains aciers particuliers [16 NiCrMo 13 (AFNOR), M-50 NiL (ASTM)] nécessite, préalablement au traitement proprement dit, une phase préliminaire consistant en une activation de la surface par oxydation à chaud suivie d'un grenaillage destiné à éliminer les oxydes formés. Le traitement de cémentation doit alors être engagé au plus vite.

Le traitement de préchauffage entre 450 et 550 °C dans un four, sans atmosphère protectrice donc oxydant suivi d'un transfert direct dans le four de cémentation, peut être considéré comme une pré-oxydation, celle-ci a comme avantage d'éliminer par pyrolyse les éventuels polluants organiques présents sur la surface et

de créer un oxyde de type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> plus réactif avec le carbone que les oxydes passivant de type Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Cette pré-oxydation est très largement pratiquée avant cémentation basse pression très sensible aux passivations et pollutions superficielles. Elle est alors réalisée dans le four lui-même vers 450-500 °C par injection d'air contrôlée dans le four préalablement purgé.

### 6.4 Activation par injection d'ammoniac en début de cycle de cémentation gazeuse

Ce procédé breveté est une variante de la cémentation dite « accélérée ».

(brevet : 0108329)

Le principe (figure 39) est de chauffer sous azote jusqu'à 900 °C (1) environ puis de terminer la montée jusqu'à la température de cémentation (960 °C) avec un mélange azote + ammoniac (2 à 5 %) (2) pendant 20 à 40 minutes. La phase de cémentation (3) se fait sous une atmosphère provenant du craquage de méthanol pur soit à 33 % de CO et 66 % de H<sub>2</sub>. Cette phase dont le potentiel carbone à 960 °C correspond à un potentiel carbone de 1,4 % est entrecoupée de phases de diffusion à flux nul (4 et 5).

Les auteurs annoncent des gains de 10 à 20 % sur le temps total de traitement et un gain par un facteur 3 du flux de transfert de carbone (figure 40). À temps identique, le gain en profondeur est de 0,1 mm pour une profondeur de 0,6 mm (figure 41).

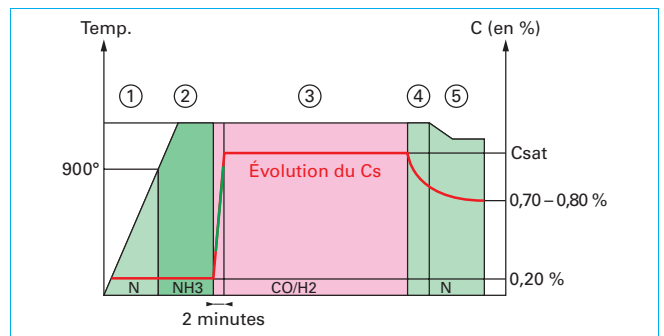


Figure 39 - Cycle type de cémentation activée

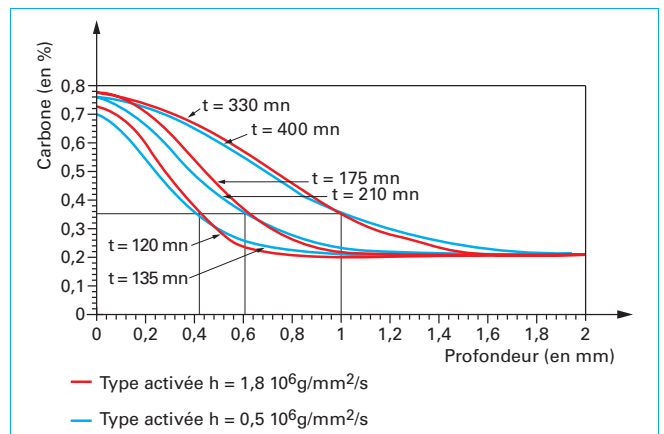


Figure 40 - Profils carbone comparés entre la cémentation activée et traditionnelle

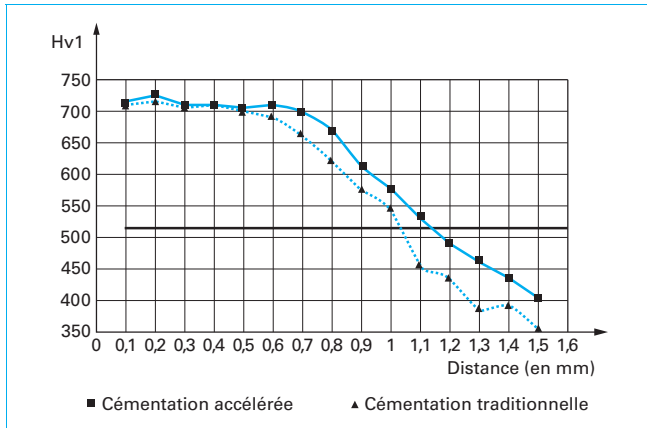


Figure 41 – Profils de micro-duretés sur pignons en 20MnCr5, traitement de 330 min à 960 °C

On met ici en évidence l'impact d'une activation certainement par effet de « décapage » de la surface par l'ammoniac. Le taux d'azote solubilisé est très faible (de l'ordre de 0,05 % en masse pour 0,8 % de carbone).

## 6.5 Cas particulier des aciers inoxydables austénitiques

La cémentation des aciers inoxydables est envisageable sous réserve d'obtenir une absence de précipitation de carbures de chrome. Cette cémentation dont la profondeur est limitée à quelques dizaines de microns (20 à 30  $\mu\text{m}$ ) est réalisée à basse température (300 à 600 °C) pour obtenir une phase appelée phase S : austénite sursaturée en carbone qui atteint des duretés très élevées (900 à 1 000 HV) par expansion. Les procédés développés aujourd'hui sont généralement brevetés ou réalisés selon des gammes non divulguées. Les techniques assistées plasma dans des réacteurs utilisés habituellement en nitruration ionique permettent de réaliser ces traitements. Les procédés gazeux comprennent une phase de dépassivation à l'aide de produits chlorés ou via des bains de sels particuliers [???].

## 7. Post-traitements

Après cémentation ou carbonituration les pièces subissent en général un revenu à basse température (cf. § 5.2).

Préalablement à cette opération, les pièces seront lavées (afin de supprimer l'huile ou les sels de trempé) ou bien grenillées ou sablées afin d'éliminer les éventuelles pâtes de protection qui se sont vitrifiées lors du traitement. Cette dernière opération est, en outre, intéressante pour les pièces traitées ou trempées en bains de sels sur lesquelles il peut subsister, même après lavage, des traces de sels (en particulier dans le cas de géométries complexes : filetages, dentures, etc.).

Si revenu il y a, les pièces sont ensuite préparées conformément aux attentes de l'utilisateur :

- grenillage de nettoyage ;
- grenillage de précontrainte ;
- graissage ou huilage de protection ;
- enduction d'un produit anticorrosion ;
- emballage dans un papier spécial, etc.

Les pièces peuvent, éventuellement, subir un revêtement de surface (zingage, chromage, etc.). Dans ce cas, la préparation sus-

décrite peut être évitée, et les pièces directement transférées après traitement en atelier de traitement de surface.

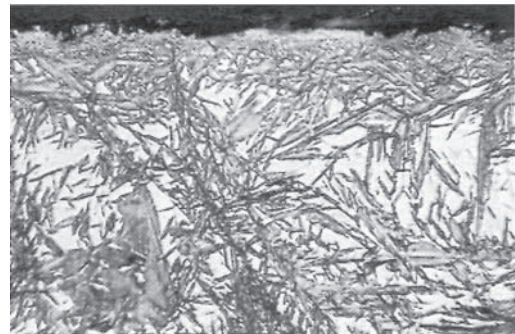
## 8. Aspects métallographiques des couches obtenues

### 8.1 Cas de la cémentation

Si l'on met de côté le cas d'une cémentation bainitique, le but d'une cémentation suivie d'un durcissement par trempé est d'obtenir en surface une martensite riche en carbone sur un cœur ayant une structure bainitique ou martensitique à bas carbone.

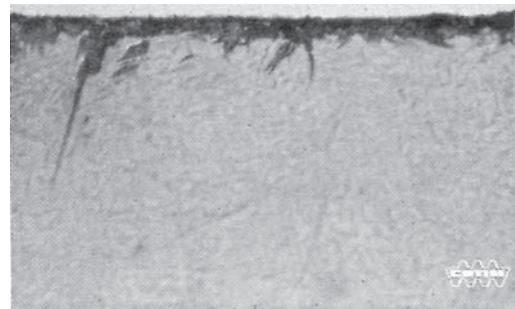
En pratique, un certain nombre d'autres constituants peuvent être présents dans les couches cémentées et durcies par trempé [8] :

- l'austénite résiduelle, constituant de faible dureté ( $\approx 150$  HV), figure 42 [8] ;
- la perlite ou bainite superficielle, dont la présence en surface des couches cémentées trempées est due à un mécanisme appelé oxydation interne (figure 43) ;
- la cémentite en nodules (figure 44 [8]) ;
- la cémentite en réseaux (figure 45).



Attaque Nital 4%  
austénite blanc  
martensite chamois  
grossissement 280

Figure 42 – Austénite résiduelle dans une couche cémentée et durcie par trempé



Attaque Nital 4%  
grossissement 280

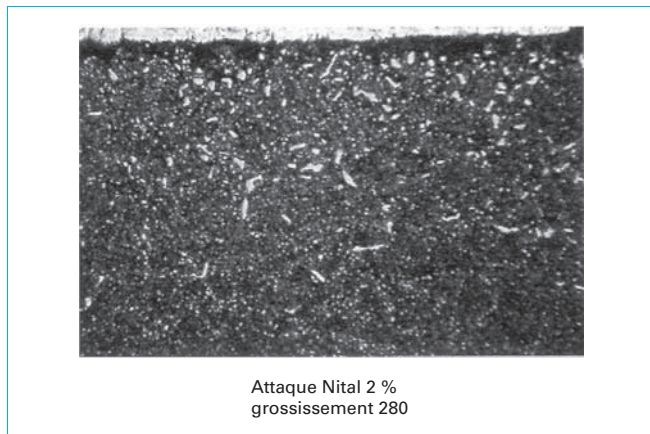
Figure 43 – Oxydation interne (liséré noir en surface) sur fond de martensite et d'austénite résiduelle



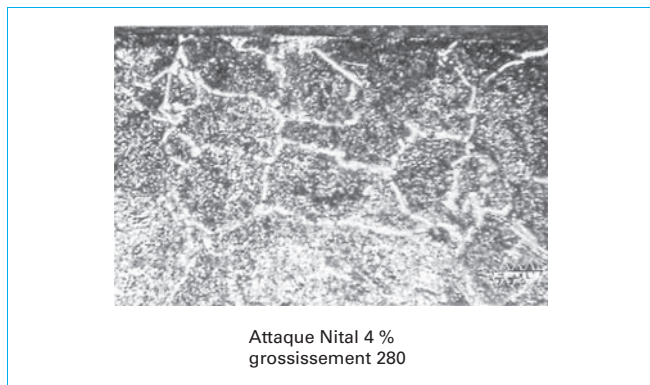
**Tableau 7 – Possibilité de contrôle de la structure selon le mode de cémentation utilisé**

Constituants	Caisse	Procédés de cémentation		Ionique et basse pression
		Liquide (sels)	Gazeuse	
Austénite résiduelle	Possible à contrôler, mais mise au point délicate	Difficile à contrôler	Contrôle possible	Contrôle possible
	Le traitement thermique après cémentation a une action sur ce constituant			
Carbures en réseaux	Possibles à contrôler, mais mise au point à réaliser	Ce procédé a peu tendance à former des réseaux lorsqu'il est utilisé correctement	Contrôle possible	Contrôle possible
	Le traitement thermique après cémentation a une action sur ce constituant			
Perlite, bainite (oxydation interne)	Ces constituants sont toujours présents	Faible tendance à former ces constituants	Pratiquement toujours présents Très légère action possible	Absence de ces constituants
	Le traitement thermique n'a pratiquement pas d'influence sur ces constituants			

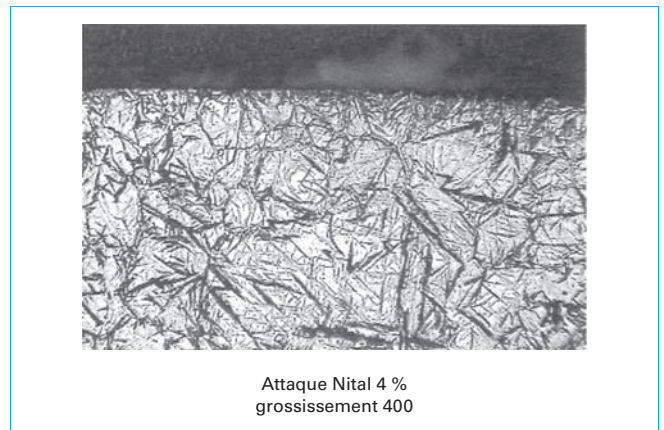
Le mode de réalisation de la cémentation n'est pas indifférent au contrôle de la microstructure, ainsi que le montre le tableau 7.



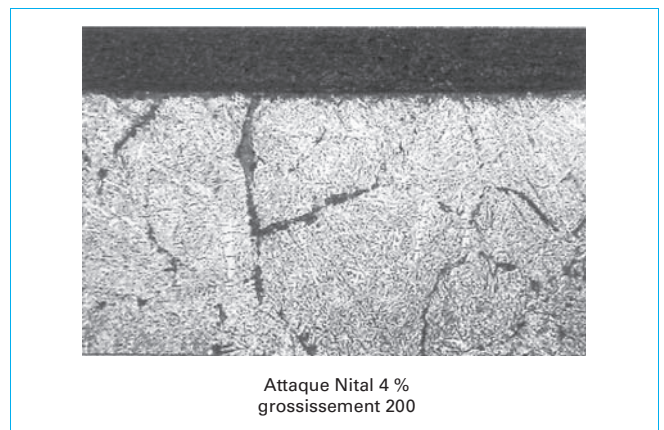
**Figure 44 – Carbures en nodules (blancs) en surface sur fond martensitique**



**Figure 45 – Carbures en réseaux (blancs) aux joints des grains**



**Figure 46 – Couche carbonitrurée : structure martensitique et austénite résiduelle**



**Figure 47 – Transformations bainitiques (en noir) dans une couche carbonitrurée**

**Tableau 8 – Possibilité de contrôle de la structure selon le mode de carbonituration utilisé**

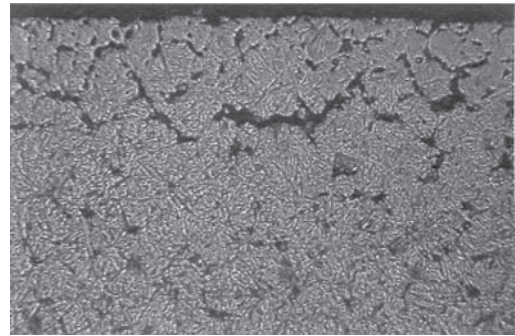
Constituants	Procédés de carbonituration	
	Liquide (sels)	Gazeuse
Austénite résiduelle	Difficile à contrôler	Contrôle possible
Carbonitrures	Faible tendance à former des carbonitrures	Contrôle possible (faible tendance à former des carbonitrures)
Oxydation interne Transformations perlitiques ou bainitiques	Faible tendance à former des constituants perlitiques-bainitiques  Pas de contrôle possible : – influence de la composition chimique (acier au Cr) ; – influence du mode de trempé : augmenter la vitesse de refroidissement (agitation, nature de l'huile de trempé...).	Très légère action possible Légère action possible : limiter la concentration massique en azote dans la couche à 0,1-0,2 %
Porosités	Faible tendance du procédé à former des porosités en quantité importante	Contrôle possible : diminuer la concentration massique en azote dans la couche (% N < 0,5) Proscrire les retouches avec nouvel apport d'azote

## 8.2 Cas de la carbonituration

Les différents constituants d'une couche carbonitrurée sont [8] :

- la martensite et l'austénite résiduelle, où se trouvent en solution solide du carbone et de l'azote (figure 46) ;
- la perlite ou la bainite superficielles, dont la présence est due vraisemblablement à la combinaison du phénomène d'oxydation interne et à la précipitation de carbonitrures (essentiellement de chrome et de manganèse) qui diminuent fortement la trempabilité des premières dizaines de micromètres (figure 47) ;
- la cémentite (au carbone et à l'azote) ;
- les porosités en surface, dues à la formation d'azote moléculaire lors du traitement, par décomposition de carbonitrures instables (figure 48).

De même qu'en cémentation, le procédé de carbonituration utilisé permettra un contrôle plus ou moins aisé de la microstructure, comme le montre le tableau 8.



Attaque Nital 4 %  
grossissement 280

**Figure 48 – Pores formés au cours du traitement de carbonituration**