



DOSSIER

TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR

l'expertise technique et scientifique de référence

m1222

Théorie des traitements thermochimiques - Cémentation. Carburation

Par :

Michel GANTOIS

Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines et à l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Nancy

Jacky DULCY

Ingénieur de recherche CNRS, ingénieur civil des Mines

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 ou au téléphone : 00 33 (0)1 53 35 20 20



Théorie des traitements thermochimiques

Cémentation. Carburation

par **Jacky DULCY**

Ingénieur de recherche CNRS, ingénieur civil des Mines

et **Michel GANTOIS**

Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines et à l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Nancy

1. Principe de base d'une réaction hétérogène gaz-solide.....	M 1 222 - 2
1.1 Mécanismes physico-chimiques du transfert du carbone par une réaction hétérogène gaz-solide.....	— 2
1.2 Définition du coefficient de transfert de masse.....	— 3
1.3 Transfert de matière en phase austénitique.....	— 3
1.4 Conclusion.....	— 4
2. Atmosphères à base de monoxyde de carbone et à base d'hydrocarbure.....	— 4
2.1 Génération des atmosphères.....	— 4
2.2 Définition du potentiel carbone.....	— 5
2.3 Influence des éléments d'alliage sur le potentiel carbone.....	— 8
2.4 Atmosphères à base de monoxyde de carbone.....	— 8
2.5 Oxydation sélective : décomposition de la molécule de monoxyde de carbone.....	— 9
2.6 Atmosphère à base d'hydrocarbure.....	— 10
3. Transfert du carbone dans l'état solide.....	— 12
3.1 En phase austénitique homogène.....	— 12
3.2 En phase austénitique multiconstituée : application aux aciers inoxydables martensitiques.....	— 14
4. Réactions gaz-solide de cémentation des aciers à l'échelle industrielle.....	— 18
4.1 Caractéristiques thermiques et hydrodynamiques des réacteurs.....	— 18
4.2 Cémentation traditionnelle : gaz endothermique, azote-méthanol.....	— 21
4.3 Procédés modernes. Protection de l'environnement.....	— 22
Pour en savoir plus.....	Doc. M 1222

Les mécanismes des traitements thermochimiques de surface par réaction gaz-solide (cémentation, carbonitruration etc.) ont fait l'objet au cours de ces vingt dernières années d'études approfondies rendues possibles par les progrès des techniques d'analyse et d'observation des microstructures, par le développement des connaissances thermodynamiques et des phénomènes de transfert de matière et par la mise en œuvre d'outils de simulation. La compréhension de ces mécanismes a permis d'accroître de façon spectaculaire les vitesses de transfert de matière et donc de réduire la durée des traitements grâce à des procédés dont les conditions de fonctionnement optimisées à chaque instant garantissent, outre la productivité, un très haut niveau de qualité métallurgique reproductible à chaque traitement.

Ce dossier est une présentation accessible aux ingénieurs, techniciens et étudiants des concepts mis en œuvre et des applications qui en découlent dans le domaine de la cémentation, de la carbonituration des aciers de construction mécanique et dans le domaine de la carburation des aciers alliés. Il a pour objet de permettre en particulier aux ingénieurs et aux techniciens de mieux comprendre et donc de mieux maîtriser les moyens modernes de production mis à leur disposition.

Le lecteur se reportera utilement dans ce traité au dossier [M 1 226] « Cémentation. Carbonituration ».

1. Principe de base d'une réaction hétérogène gaz-solide

1.1 Mécanismes physico-chimiques du transfert du carbone par une réaction hétérogène gaz-solide

Une réaction hétérogène gaz-solide est une réaction qui met en jeu un transfert de matière entre ces deux phases. D'une manière générale, le mécanisme global se décompose toujours en trois étapes principales :

- le transport des espèces réactives en phase gazeuse vers la surface de l'acier ;
- la réaction physico-chimique à la surface de l'acier ;
- le transport dans l'état solide par diffusion des atomes produits par la réaction chimique.

Pour illustrer notre propos, l'espèce réactive sera une molécule gazeuse contenant des atomes de carbone, véhiculée dans un mélange gazeux, soit une molécule du type C_xA_y , A pouvant être de l'oxygène ou bien de l'hydrogène.

La figure 1 schématise les trois principales étapes élémentaires intervenant lors du transfert de carbone à l'interface gaz-solide : transport de la molécule active vers la surface de l'acier, réaction physico-chimique à la surface de l'acier, diffusion du carbone en phase austénitique. Chaque étape est caractérisée par sa propre cinétique. L'expression simple, sous forme analytique, des vitesses de chaque processus partiel, peut être obtenue en considérant que le transfert de matière a lieu par une succession d'états quasi stationnaires. Avec ce formalisme, chaque processus partiel peut être caractérisé par une résistance de transfert et une force motrice. La force motrice représente une différence d'activité ou une différence de fraction massique et la résistance de transfert R caractérise l'intensité avec laquelle le transfert peut se réaliser.

- Si ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 désignent respectivement :
- le flux de carbone transféré dans la phase gazeuse sous forme de C_xA_y ;
 - le flux de carbone transféré par la réaction chimique à la surface du matériau ;
 - le flux de carbone transféré par diffusion dans l'état solide ;
- nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$\phi_1 = \beta_1(aceq - aci) ; \phi_2 = \beta_2(aci - acs) ; \phi_3 = \beta_3(acs - aco) \quad (1)$$

où

$$\beta_1 = 1 / R_1 ; \beta_2 = 1 / R_2 ; \beta_3 = 1 / R_3$$

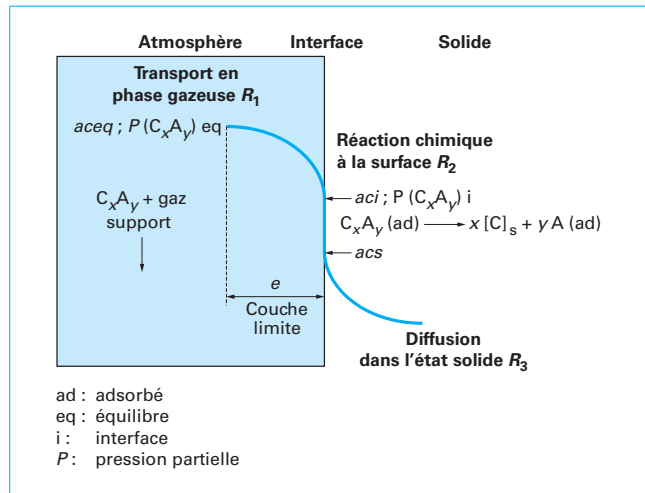
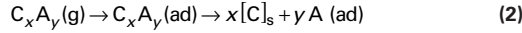


Figure 1 – Schéma de principe d'une réaction gaz-solide

- avec
- $aceq$ activité en carbone à l'équilibre thermodynamique,
 - aci activité en carbone à l'interface gaz-solide,
 - acs activité en carbone à la surface,
 - aco activité en carbone au cœur du matériau,
 - R_1 résistance au transfert de masse due à la présence de la couche limite,
 - R_2 résistance au transfert de masse due à la réaction chimique,
 - R_3 résistance au transfert de masse due à la diffusion dans l'état solide,
 - β_1 coefficient de transfert de masse dû au transport dans la couche limite,
 - β_2 coefficient de transfert de masse dû à la réaction chimique,
 - β_3 coefficient de transfert de masse dû à la diffusion dans l'état solide.

La présence d'une couche limite devant la surface du matériau résulte d'un gradient de vitesse des molécules gazeuses, la vitesse du gaz étant nulle à la surface du matériau. Ce gradient de vitesse crée un gradient de fraction massique de l'espèce réactive et engendre une résistance au transfert de matière R_1 . La résistance R_1 liée au transfert des espèces chimiques au travers la couche limite dépend principalement du comportement hydrodynamique du réacteur lui-même influencé par le couple de paramètres débit total – brassage de la phase gazeuse. L'influence du brassage conditionne l'épaisseur de la couche limite et par conséquent le gradient de fraction massique en espèces réactives.

La **résistance R_2** est liée à la réaction chimique à la surface du matériau. Elle dépend principalement de la composition chimique de la phase gazeuse. La molécule gazeuse C_xA_y s'adsorbe à la surface du matériau et se dissocie pour libérer des atomes de carbone qui vont se dissoudre dans le matériau suivant le mécanisme physico-chimique :



Les atomes A adsorbés peuvent soit se désorber et libérer des sites réactionnels, soit rester adsorbés et occuper des sites réactionnels, voire réagir avec le matériau en créant des réactions parasites (par exemple, oxydation de surface) ; la présence de ces atomes adsorbés forme une résistance au transfert pour les nouvelles molécules de C_xA_y d'où la nécessité d'éliminer au maximum les atomes A adsorbés par réaction chimique.

Exemple : désorption des atomes d'oxygène par la molécule de dihydrogène pour former de la vapeur d'eau dans le cas de la cémentation par la molécule de CO dans un mélange CO - H₂.

La **résistance R_3** est associée à la diffusion du carbone dans l'état solide et dépend principalement de la température ainsi que de la composition chimique du matériau.

1.2 Définition du coefficient de transfert de masse

Chaque résistance permet de définir un coefficient partiel de transfert de masse β_i assimilable à une « conductance » par analogie à la loi d'Ohm. En faisant l'hypothèse des états quasi stationnaires, la vitesse de transfert globale est égale à la vitesse des processus partiels. Si ϕ représente le flux de carbone transféré entre la phase gazeuse et la phase solide, nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$\phi = \phi_1 = \phi_2 = \phi_3$$

Dans le cas de la cémentation par la molécule C_xA_y , le flux total de carbone transféré entre la phase gazeuse et la phase solide peut s'écrire :

$$\phi = \frac{aceq - aco}{R_1 + R_2 + R_3} = \frac{1}{R} (aceq - aco) = \beta (aceq - aco) \quad (3)$$

$$R = R_1 + R_2 + R_3 \quad (4)$$

β représente le **coefficient de transfert de masse global** et tient compte des coefficients de transfert de masse partiels liés au transport en phase gazeuse, à la réaction chimique à la surface du matériau et au transport par diffusion dans l'état solide :

$$\beta = \frac{1}{R_1 + R_2 + R_3} = \frac{\beta_1 \beta_2 \beta_3}{(\beta_1 \beta_2) + (\beta_2 \beta_3) + (\beta_1 \beta_3)} \quad (5)$$

avec $\beta_1 = \frac{1}{R_1}, \beta_2 = \frac{1}{R_2}, \beta_3 = \frac{1}{R_3}$

Suivant les valeurs relatives des résistances R_1, R_2 et R_3 , trois cas sont à envisager.

a) Le transport en phase gazeuse est l'étape limitante : $R_1 \gg R_2, R_3$

Si la résistance R_1 est très supérieure à R_2, R_3 , l'étape limitante est le transport des molécules réactives à travers la couche limite d'épaisseur e : la cinétique globale du transfert de matière est gouvernée par la vitesse de transport des molécules vers la surface du matériau au travers la couche limite. Le coefficient de transfert de masse β est égal à β_1 (avec $\beta_1 \ll \beta_2$). Pour améliorer

la cinétique de la réaction gaz-solide, il est nécessaire de diminuer la résistance R_1 . Pour cela, il faut assurer un renouvellement important des espèces réactives à la surface du matériau en évitant la formation de cette couche limite plus pauvre en espèces réactives par suite d'une vitesse de transport insuffisante dans la phase gazeuse ou d'une élimination trop lente des espèces gazeuses, sous-produits de la réaction d'interface. Ce renouvellement de l'interface dépend directement du comportement hydrodynamique du réacteur : une approche basée sur la mécanique des fluides montre que l'augmentation de la vitesse de circulation du gaz à la surface du matériau conduit à une diminution de l'épaisseur de la couche limite et entraîne une augmentation du coefficient de transfert de masse.

b) La vitesse de la réaction chimique est l'étape limitante $R_2 \gg R_1, R_3$

Si la vitesse R_1 est très inférieure à R_2 , le transport dans la phase gazeuse n'est pas l'étape limitante du processus. La cinétique globale de la réaction gaz-solide est gouvernée par la cinétique des mécanismes physico-chimiques élémentaires à la surface du matériau. Le coefficient de transfert de masse β est égal dans ces conditions à β_2 (β_1 est très supérieur à β_2).

Pour diminuer la résistance R_2 , il faudra favoriser la désorption des espèces qui en sont à l'origine en adaptant la composition du mélange gazeux (l'hydrogène facilite l'élimination des atomes d'oxygène adsorbés résultant de la décomposition de l'oxyde de carbone) ou plus radicalement en utilisant des molécules exemptes d'oxygène (par exemple, un hydrocarbure).

c) La vitesse de diffusion dans l'état solide est l'étape limitante $R_3 \gg R_2, R_1$

Si la résistance R_3 est très supérieure aux résistances R_1, R_2 , le transport de matière dans l'état solide est l'étape limitante. La cinétique globale de la réaction gaz-solide est gouvernée par la diffusion du carbone dans l'état solide. Le coefficient de transfert de masse β est égal à β_3 ($\beta_1 > \beta_2 \gg \beta_3$). Le transfert de carbone peut être réalisé à la vitesse maximale si pour la température choisie, la fraction massique superficielle en carbone est maintenue à la valeur maximale, c'est-à-dire à la fraction massique à saturation du carbone dans l'austénite.

1.3 Transfert de matière en phase austénitique

Si les mécanismes physico-chimiques et de transport dans la phase gazeuse sont connus, le transfert de carbone dans l'état solide peut être déterminé par la résolution de l'équation de diffusion dans l'état solide (2^e loi de Fick [21]) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D_c^y \overrightarrow{\text{grad}} C) \quad (6)$$

où D_c^y (cm²/s) = (0,07 + 0,06 % C) exp $\left(\frac{-1600}{T}\right)$

avec C concentration molaire en carbone,

D_c^y coefficient de diffusion du carbone en phase austénitique y ,

t temps,

T température.

La modélisation est possible uniquement si le flux de carbone transféré à la surface de l'acier au cours du temps est connu. Trois cas sont à envisager suivant l'importance relative des résistances R_1, R_2 et R_3 :

– si le transport en phase gazeuse et/ou si la pression partielle des espèces réactives sont trop faibles, ($R_1 \gg R_2, R_3$) le transfert de carbone à l'interface gaz-solide est réalisé à flux de carbone constant ;

– si la cinétique de la réaction chimique à l’interface gaz-solide est l’étape limitante ($R_2 \gg R_1, R_3$), le transfert de carbone à la surface de l’acier est réalisé à flux variable au cours du temps, ce qui implique que la fraction massique superficielle en carbone est variable ;

– si le transport du carbone par diffusion dans l’état solide est l’étape limitante ($R_3 \gg R_2, R_1$), le transfert du carbone à la surface se fait à fraction massique superficielle en carbone constante et égale à la fraction massique à saturation du carbone en phase austénitique, c’est-à-dire avec un flux superficiel en carbone variable.

Pour chacun des trois cas décrits précédemment, le transfert de carbone correspond respectivement à celui mis en œuvre par des procédés industriels tels que :

– le procédé de cémentation par un hydrocarbure à basse pression ;

– le procédé traditionnel de cémentation à la pression atmosphérique par le monoxyde de carbone (mélange CO – H₂) ;

– le procédé de cémentation à la pression atmosphérique, par utilisation, pendant toutes les phases du traitement, d’atmosphères avec des pressions partielles de dioxygène suffisamment faibles pour éviter la formation de la résistance d’interface R_2 .

Comme généralement, les procédés de cémentation comportent au minimum deux paliers de température et que le coefficient de diffusion du carbone en phase austénitique dépend de la température et de la fraction massique en carbone, il faut utiliser une méthode numérique pour résoudre la seconde équation de Fick. La méthode des différences finies (méthode implicite) est tout à fait adaptée pour cette résolution et permet la modélisation de la diffusion du carbone dans l’austénite et la simulation du profil de fraction massique en carbone qui en résulte.

1.4 Conclusion

Le transfert de carbone sera maximal si les résistances R_1 et R_2 sont les plus faibles possibles comparativement à la résistance R_3 . Il est impératif que le transfert de carbone ne soit limité que par la diffusion du carbone dans l’état solide et non par le transport des espèces réactives au travers la couche limite, et/ou par les mécanismes physico-chimiques d’interface : l’objectif est donc de minimiser les résistances R_1 et R_2 .

Pour minimiser la **résistance R_1** , il est nécessaire que le comportement hydrodynamique du réacteur tende vers celui d’un réacteur parfaitement agité. Cela implique que pour une géométrie de charge donnée, le couple de paramètres débit total – efficacité de brassage doit être optimisé en utilisant par exemple la méthode de la mesure de la distribution des temps de séjour (§ 4.1.2).

Suivant que l’espèce réactive utilisée est soit la molécule de monoxyde de carbone dans un mélange CO – H₂, soit une molécule de propane dans un mélange propane-azote dans une atmosphère exempte d’oxygène, la **résistance R_2** limitera ou non le transfert de carbone. Dans le cas de la cémentation traditionnelle par le monoxyde de carbone, la résistance R_2 est toujours un frein au transfert de matière. La nature physique de la résistance R_2 est clairement mise en évidence dans le cas de la carbonituration. Depuis très longtemps, on a constaté qu’un traitement de carbonituration est, toutes choses égales par ailleurs (température, potentiel carbone de l’atmosphère etc.) plus rapide qu’un traitement de cémentation. L’interprétation donnée à cette observation était que l’azote augmentait le coefficient de diffusion du carbone dans l’austénite. On a pu montrer à partir d’une étude thermodynamique des solutions solides austénitiques Fe-C-N que les interactions entre ces constituants n’influencent pas de façon significative la vitesse de diffusion du carbone dans l’austénite. On observe par ailleurs que si on réalise une carbonituration pour laquelle le transfert de carbone est assuré par un hydrocarbure, la vitesse de diffusion du carbone est identique à celle observée au cours de la cémentation en absence d’azote [1], [2] ; or dans le cas de la cémentation par un hydrocarbure (propane, acétylène,

méthane, etc.) réalisé (avec ou sans l’assistance d’un plasma), la résistance R_2 n’est plus l’étape limitante du transfert, parce qu’il n’y a pas d’oxygène adsorbé sur la surface. Par conséquent, on explique l’accroissement observé de la vitesse de pénétration du carbone au cours d’une carbonituration traditionnelle (apport de carbone par la molécule de CO) par la diminution de la résistance de transfert R_2 : l’hydrogène atomique libéré par la décomposition de la molécule d’ammoniac à la surface de l’acier facilite l’élimination de l’oxygène adsorbé et permet donc un flux de carbone transféré plus important.

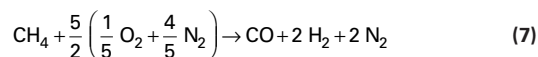
Ces mécanismes de transfert de matière en phase gazeuse, à l’interface gaz-solide et dans le solide permettent de bien comprendre les caractéristiques et les performances des différents procédés (cémentation traditionnelle par le monoxyde de carbone, cémentation par un hydrocarbure) mise en œuvre par des technologies (fours batch, fours continus, fours fonctionnant à basse pression avec ou sans assistance plasma etc). Les paragraphes suivants illustrent ces différents mécanismes.

2. Atmosphères à base de monoxyde de carbone et à base d’hydrocarbure

2.1 Génération des atmosphères

Dans le cas de la cémentation par la molécule de CO dans un mélange CO – H₂, l’atmosphère est généralement produite de deux façons soit à l’extérieur du four à partir de la technique du générateur endothermique, soit directement à l’intérieur du four à partir de l’instillation de liquide organique.

■ Les **générateurs endothermiques** sont des réacteurs chimiques chauffés vers 1 050 °C dans lequel une oxydation de gaz naturel en défaut d’air, permet l’obtention d’une atmosphère essentiellement composée de monoxyde de carbone, de dihydrogène et de diazote inerte chimiquement. La figure 2 et la figure 3 présentent le résultat du calcul (à l’équilibre thermodynamique) de la composition de la phase gazeuse résultant de l’oxydation du méthane en fonction du facteur d’air n_a à 1 050 °C. C’est pour un facteur d’air proche de 0,25 que la fraction molaire en CO est maximale, ce qui correspond au cas d’un mélange air – méthane dont le rapport volumique R est de 2,5, soit la réaction chimique suivante :



avec

$$n_a = \text{facteur d'air}, n_a = \frac{R}{V_a} \quad (8)$$

$$R = \frac{\text{Volume d'air}}{\text{Volume de gaz naturel}}$$

$$V_a = \text{Volume d'air théorique}$$

Exemple

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ soit $V_a = 10 \text{ Nm}^3$ d’air pour 1 Nm^3 de CH_4 .

Nota : nous rappelons que 1 Nm^3 correspond à 1 000 litres de gaz à 0 °C, soit 273 K, et 101 325 Pa, soit 1 atm.

À 1 050 °C, pour un facteur d’air proche de 0,25, le calcul à l’équilibre thermodynamique montre que le mélange obtenu est essentiellement constitué de 20 % d’oxyde de carbone, 40 % de

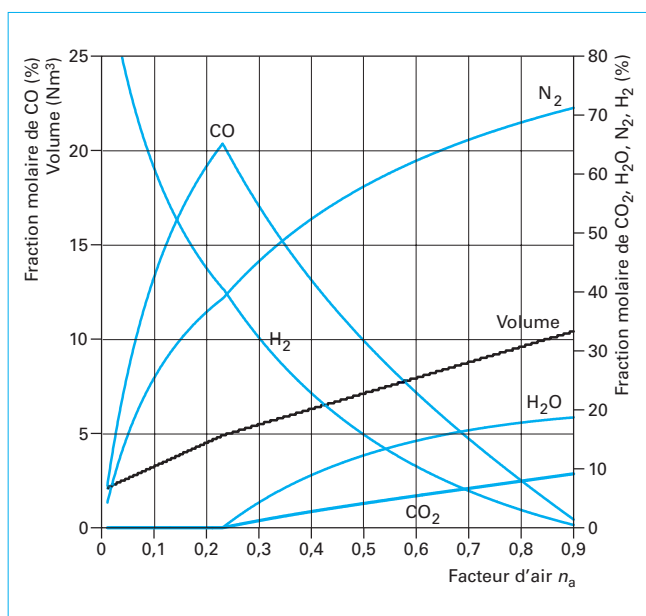
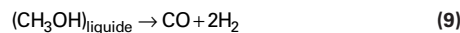


Figure 2 – Oxydation du méthane en fonction du facteur d'air à 1 050 °C – Calcul à équilibre thermodynamique

dihydrogène et 40 % de diazote avec quelques espèces en très faible quantité (CO_2 , H_2O et O_2). Ces espèces dont la somme est inférieure à 1 % (tableau 1), jouent un rôle déterminant dans l'aptitude de l'atmosphère à transférer du carbone à l'acier (paragraphe 2.2).

Remarque : l'évolution de la température de point de rosée subit un changement brusque au voisinage du facteur d'air de 0,23 en passant de -27 °C à 0 °C . Cette variation importante de température de point de rosée est due au fait que pour un facteur d'air inférieur à 0,23, il se forme un dépôt de suie et qu'au-delà de ce facteur d'air, la masse de carbone libérée sous forme de suie devient nulle. La disparition de la phase solide explique la modification des équilibres des différentes espèces gazeuses lorsque le facteur d'air est supérieur à 0,23.

■ La **production *in situ*** de mélange $\text{CO} - \text{H}_2$ peut s'effectuer directement dans le four par instillation de liquide organique. La décomposition thermique de liquide organique détermine en fonction de la température la composition chimique de l'atmosphère. Les liquides organiques utilisés sont principalement des alcools comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol (cf. [M 1 226], [31]). Dans le cas de l'**instillation du méthanol pur**, la décomposition thermique produit un mélange contenant 1/3 de CO et 2/3 H_2 . La composition de la phase gazeuse peut être décrite simplement par l'équation chimique suivante pour une température supérieure ou égale de 900 °C :



Comme dans le cas de la composition gazeuse obtenue par combustion du gaz naturel (gaz endothermique), la présence des molécules de CO et de dihydrogène entraîne l'existence d'espèces telles que l'oxygène, la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone. Le tableau 2 présente la composition chimique de la phase gazeuse obtenue lors de la décomposition du méthanol pour différentes températures comprises entre 700 °C et 950 °C . Ce calcul est effectué dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

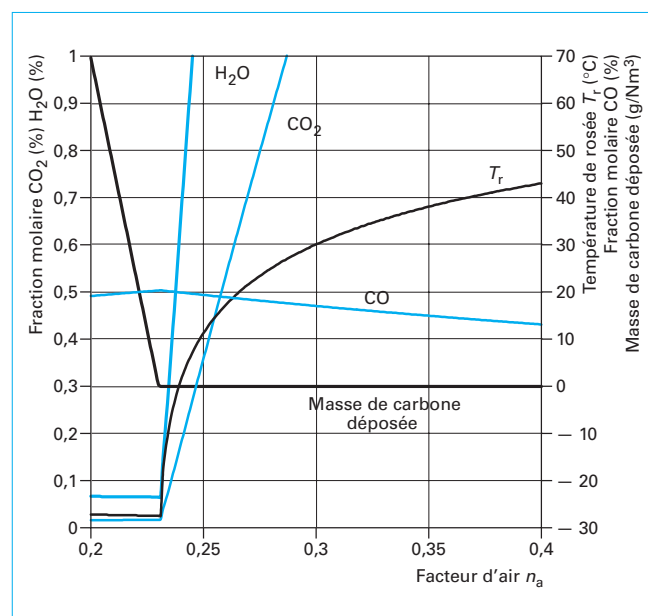


Figure 3 – Oxydation du méthane en fonction du facteur d'air à 1 050 °C. Calcul à équilibre thermodynamique

Tableau 1 – Oxydation du méthane à 1 050 °C – Calcul de la composition molaire (%) de la phase gazeuse au maximum de CO ($n_a = 0,24$) (figure 3)

CO	H ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	H ₂ O	Température de rosée (°C)
19,90	39,5	39,75	0,178	$4 \cdot 10^{-16}$	0,66	1,3

Ces calculs sont en parfait accord avec ceux publiés par C. Bourdil (1981) [3].

Les valeurs numériques du tableau 2 appellent principalement trois remarques :

- pour une température supérieure à 900 °C , le méthanol se dissocie suivant la stœchiométrie décrite par l'équation (9) soit 1/3 CO et 2/3 H_2 ;
- les teneurs en CO_2 et H_2O sont très faibles (0,16 % et 0,4 % à 950 °C) ;
- pour une température inférieure à 900 °C , la décomposition thermique du méthanol provoque un dépôt de suie d'autant plus important que la température d'instillation est faible (par exemple à 800 °C , 19 g de carbone sont déposés par kilogramme de méthanol), d'où la nécessité d'instiller le méthanol à une température supérieure ou égale à 900 °C pour éviter un dépôt de suie.

Comparativement au gaz endothermique, l'atmosphère obtenue à partir de la dissociation thermique du méthanol pur est plus riche en CO et H_2 . Cette forte concentration en dihydrogène a pour conséquence de favoriser la vitesse de transfert de matière due à la réaction chimique en diminuant la résistance R_2 .

2.2 Définition du potentiel carbone

Pour caractériser l'aptitude des mélanges endothermiques ou issus de la décomposition thermique de liquide organique, à

Tableau 2 – Calcul théorique de la composition volumique gazeuse obtenue à partir de la décomposition thermique du méthanol

Température (°C)	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	CH ₄ (%)	N (1)	C (2) (g/kg)
700	61,3	21,4	5,3	7	4,8	80	72
750	63,2	26,7	2,93	4	3	85	41
800	64,3	30	1,45	2,24	1,9	89	19
850	65	31,7	0,69	1,23	1,24	91	7
900	65,5	32,5	0,33	0,69	0,83	92	2
950	65,9	32,9	0,16	0,4	0,58	93	0

(1) N : nombre de moles gazeuses.
 (2) C (g/kg) : quantité de carbone en g déposé sous forme de suie par kg de méthanol.

cémenter un acier, on utilise une grandeur appelée « potentiel carbone de l’atmosphère » dont la définition la plus simple et la plus générale est la suivante.

Le **potentiel carbone d’une atmosphère** est la fraction massique en carbone d’un acier en équilibre thermodynamique avec cette atmosphère.

Cette grandeur que nous noterons *P_c* est à la fois caractéristique de l’atmosphère et de l’acier et n’a de sens que si le système peut être considéré comme en équilibre thermodynamique. Dans le cas où cette hypothèse est parfaitement vérifiée, le potentiel carbone peut être déterminé à partir de l’un quelconque des équilibres chimiques suivants :



avec γ austénite.

Chaque équilibre est défini par une constante $K(T)$ reliée à l’énergie de Gibbs standard de réaction par la relation :

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln(K(T)) \quad (13)$$

avec $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La loi d’action de masse de chaque équilibre permet de calculer l’activité du carbone dissous en phase austénitique à partir de la composition de la phase gazeuse.

L’activité du carbone est reliée à la fraction massique en carbone dissous par la relation suivante :

$$A_c = \gamma(T, P_c, Q) \%C \quad (14)$$

avec $\gamma(T, P_c, Q)$ coefficient d’activité.

Le **coefficient d’activité** dépend de la température, de la fraction massique en carbone, de la nature des interactions entre le carbone et les éléments d’alliages (cf. § 2.3). Dans le cas des aciers faiblement alliés, il existe plusieurs expressions pour décrire l’activité du carbone [4], [5] en phase austénitique : celle proposée par Ellis [5] rend parfaitement compte de la loi d’activité du carbone dissous.

$$\text{Soit } A_c = Q \cdot 1,07 \left(\frac{P_c}{100 - 19,6 \%C} \right) \exp \left(\frac{4\,798,6}{T} \right) \quad (15)$$

avec T (K) température,

P_c (%masse) potentiel carbone,

Q facteur d’élément d’alliage.

Il existe dans la bibliographie [6] plusieurs expressions du **facteur d’élément d’alliage**, telle que l’expression proposée par S. Gunnarson [7] :

$$\begin{aligned} Q = & 1 + \%Si (0,15 + 0,33 \%Si) - 0,036 5 \%Mn \\ & - \%Cr (0,13 - 0,005 5 \%Cr) \\ & + \%Ni (0,03 + 0,003 65 \%Ni) - \%Mo (0,025 + 0,01 \%Mo) \\ & - \%Al (0,03 + 0,02 \%Al) - \%V (0,22 - 0,01 \%V) \end{aligned} \quad (16)$$

Dans les conditions d’équilibre thermodynamique, le calcul du potentiel carbone peut être effectué à partir de l’un quelconque des équilibres (10), (11), (12).

■ **Équilibre CO – H₂ – H₂O – C γ**

À partir de l’équilibre (10), la figure 4 donne la relation entre la température de point de rosée (exprimée en degrés Celsius) et le potentiel carbone pour trois températures (860, 900, 940 °C).

Tableau 3 – Calcul de l’activité du carbone à partir des équilibres hétérogènes CO – H₂ – H₂O – C γ , CO – CO₂ – C γ , CO – O₂ – C γ

Équilibre hétérogène	CO – H ₂ – H ₂ O – C γ (10)	CO – CO ₂ – C γ (11)	CO – O ₂ – C γ (12)
$K(T)$	$\frac{A_c P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{CO}) P(\text{H}_2)}$	$\frac{A_c P(\text{CO}_2)}{P^2(\text{CO})}$	$\frac{A_c \sqrt{P(\text{O}_2)}}{P(\text{CO})}$
$K(T)$	$\exp \left(\frac{16\,763}{T} - 17,584 \right)$	$\exp \left(\frac{20\,598}{T} - 21,106 \right)$	$\exp \left(-\frac{13\,435}{T} - 10,542 \right)$
$\Delta G^\circ(T) = A + BT$ $\Delta G^\circ(T) = -RT \ln(K(T))$ (J · mol ⁻¹)	- 139 374 + 146,20 T	- 171 258 + 175,48 T	+ 111 703 + 87,65 T [23]

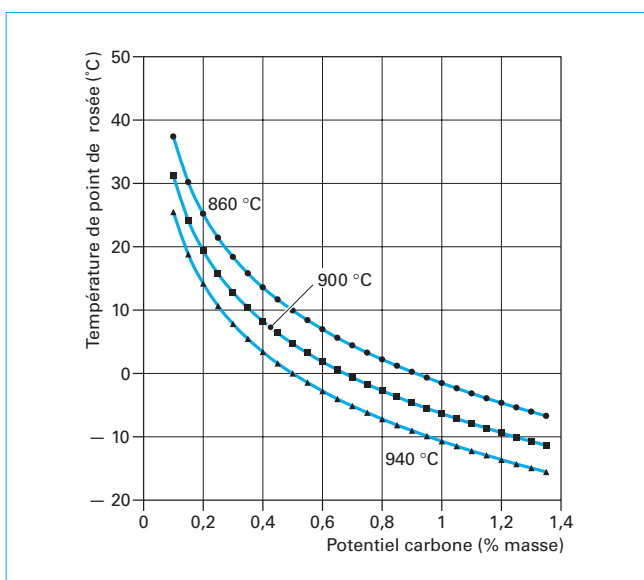


Figure 4 – Évolution de la température de point de rosée en fonction du potentiel carbone $P(\text{CO}) = 0,20 \text{ atm}$ et $P(\text{H}_2) = 0,40 \text{ atm}$ (pression totale = 1 atm)

Exemple : à 940 °C pour un potentiel carbone de 1,35 %, ce qui correspond à une activité en carbone de 1, la température de point de rosée est de $-15,5 \text{ °C}$, soit une pression partielle en H_2O de 0,001 8 atm calculée par l'équation (17), soit une fraction molaire de 0,18 % (pression totale = 1 atm) :

$$T_r = \frac{5\,422,13}{14,7316 - \ln(P(\text{H}_2\text{O}))} - 273,16 \quad (17)$$

■ Équilibre $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{C}\gamma$

À partir de l'équilibre (11), la figure 5 donne la relation entre la pression partielle en CO_2 et le potentiel carbone pour trois températures (860, 900, 940 °C).

Exemple : à 940 °C, pour un potentiel carbone de 1,35 %, ce qui correspond à une activité en carbone de 1, la pression partielle en CO_2 est 0,000 629 7 atm, soit une fraction molaire de 0,062 97 % pour une pression partielle en CO de 0,20 atm (pression totale = 1 atm).

■ Équilibre $\text{CO} - \text{O}_2 - \text{C}\gamma$

La mesure du potentiel carbone peut se faire à partir de l'équilibre (12) faisant intervenir les pressions partielles en CO et O_2 respectivement mesurées par absorption infrarouge et par une sonde à oxygène dont la force électromotrice obéit à la loi de Nernst :

$$E(\text{mV}) = 4,96 \cdot 10^{-2} T \lg \left(\frac{P(\text{O}_2^{\text{ref}})}{P(\text{O}_2)} \right) \quad (18)$$

La combinaison des équations relatives à l'équilibre (12) avec l'équation (18) permet de calculer la pression partielle de dioxygène et la force électromotrice délivrée par la sonde à oxygène en fonction du potentiel carbone. Les figures 6 et 7 donnent un exemple pour des températures comprises entre 860 °C et 940 °C et pour une pression partielle en CO de 0,2 atm. À l'équilibre thermodynamique, pour des potentiels carbone compris entre 0,2 % et 1,4 %, pour une pression partielle en CO de 0,2 atm (pression totale = 1 atm), les pressions partielles de dioxygène correspondantes sont très faibles : comprises entre $6,4 \cdot 10^{-19}$ à $7,5 \cdot 10^{-21}$ atm pour une tem-

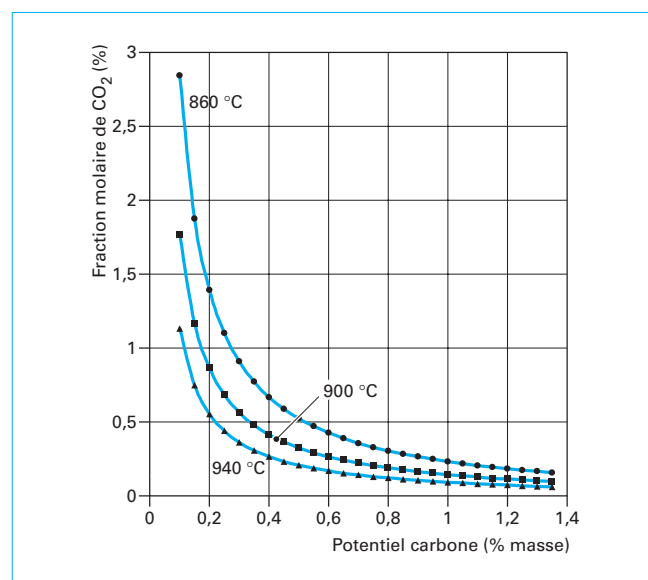


Figure 5 – Évolution de la fraction molaire de CO_2 en fonction du potentiel carbone $P(\text{CO}) = 0,20 \text{ atm}$ et $P(\text{H}_2) = 0,40 \text{ atm}$ (pression totale = 1 atm)

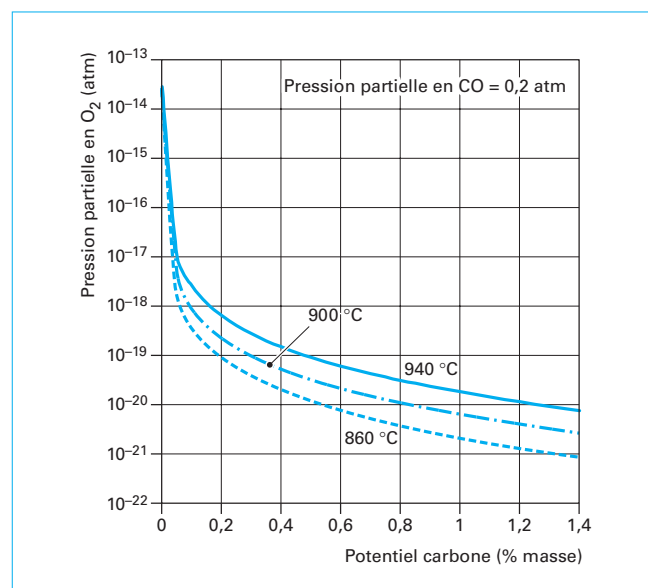


Figure 6 – Évolution de la pression partielle de dioxygène en fonction du potentiel carbone (pression totale = 1 atm)

pérature de 940 °C, soit une force électromotrice délivrée par la sonde à oxygène comprise entre 1 054 mV et 1 170 mV. Ainsi les pressions partielles en dioxygène varient dans un rapport de 85 tandis que la force électromotrice ne varie que de 1,17. Il est donc nécessaire de disposer d'une très grande précision au niveau de la chaîne de mesure [8], [9] lors du contrôle du potentiel carbone d'une atmosphère. Outre la variation importante du potentiel carbone en fonction de la pression partielle de dioxygène, la figure 6 indique que plus le potentiel carbone est faible, plus la pression partielle de

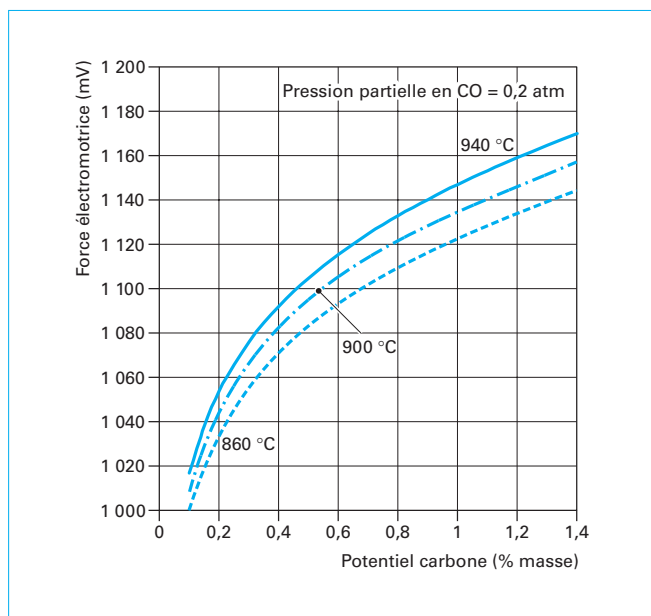


Figure 7 – Évolution de la force électromotrice de la sonde à oxygène en fonction du potentiel carbone (pression totale = 1 atm)

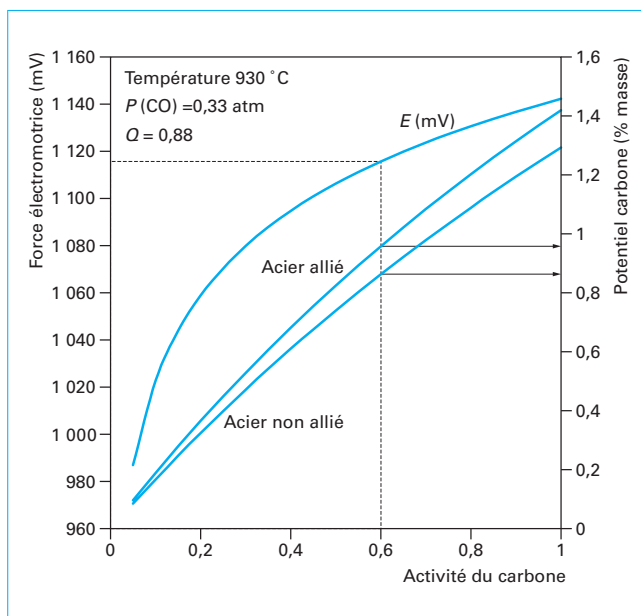


Figure 8 – Influence des éléments d'alliage sur le potentiel carbone de l'atmosphère (acier CrMo₄)

dioxygène est importante, ce qui est d'autant plus accentué que la température est basse. Cette remarque permet de comprendre pourquoi la résistance de transfert R_2 est d'autant plus importante que la température et le potentiel carbone sont faibles et pourquoi les phénomènes d'oxydation intergranulaire peuvent apparaître dans ces conditions (cf. § 2.5).

2.3 Influence des éléments d'alliage sur le potentiel carbone

Généralement, le potentiel carbone représente la fraction massique en carbone dissous dans une austénite sans éléments d'alliage. Pour les aciers faiblement alliés, il est nécessaire d'apporter une correction pour tenir compte des interactions entre les atomes de carbone et les éléments d'alliage : celles-ci peuvent être attractives ou répulsives suivant que l'élément considéré est carburigène ou non.

Exemple

La figure 8 présente un calcul pour un acier faiblement allié du type CrMo₄ contenant 1 %Cr, 0,2 %Mo, 0,25 %Si. Le facteur d'éléments d'alliage Q est calculé à partir de l'équation (16) : soit une valeur de 0,88. La figure 8 simule une atmosphère en équilibre avec un acier non allié et un acier faiblement allié.

Pour une activité du carbone de 0,6 (ce qui correspond à une force électromotrice délivrée par la sonde de 1 116 mV) et pour une pression partielle en CO de 0,33 atm à 930 °C :

- le potentiel carbone vis-à-vis de l'acier faiblement allié est de 0,96 ;
- le potentiel carbone vis-à-vis de l'acier non allié est de 0,86.

Le potentiel carbone étant plus élevé, la fraction massique superficielle en carbone sera, toutes choses égales par ailleurs, plus élevée.

Ainsi le flux de diffusion du carbone en phase austénitique sera plus élevé pour l'acier allié que pour l'acier non allié.

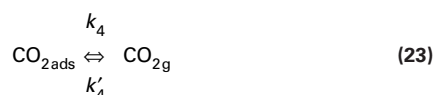
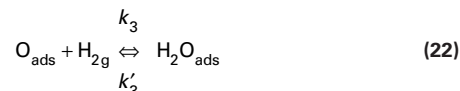
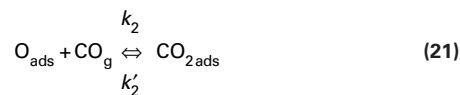
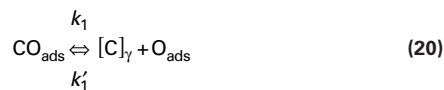
2.4 Atmosphères à base de monoxyde de carbone

Le transfert de carbone à partir de la molécule de CO dans un mélange CO – H₂ met en œuvre des mécanismes qui dépendent principalement des résistances de transfert R_1 et R_2 décrites précédemment.

La résistance R_1 est liée au transfert des espèces chimiques au travers la couche limite et dépend principalement du comportement hydrodynamique du réacteur lui-même influencé par le couple de paramètres débit total-brassage de la phase gazeuse. L'influence du brassage conditionne l'épaisseur de la couche limite et par conséquent le gradient de fraction massique en CO. Ce gradient impose une pression partielle en CO à l'interface gaz-solide inférieure à celle se situant loin de l'interface : pression mesurée par absorption infrarouge.

La résistance R_2 est liée à la réaction chimique à la surface du matériau. Du point de vue physico-chimique lors de la cémentation par la molécule de CO, l'existence de la résistance R_2 est due à la présence des atomes d'oxygène adsorbés provenant de la décomposition de la molécule de CO à la surface du matériau libérant un atome de carbone et un atome d'oxygène. La résistance R_2 dépend principalement de la composition chimique de la phase gazeuse, notamment de la présence de molécules de dihydrogène qui favorisent la désorption d'une fraction des atomes d'oxygène pour former de la vapeur d'eau. Ce mécanisme libère des sites réactionnels qui peuvent accepter de nouvelles molécules de CO qui se dissocient pour donner un nouvel atome de carbone et un nouvel atome d'oxygène. La fraction d'atomes d'oxygène qui restent adsorbés constitue physiquement la résistance de transfert R_2 .

Une étude cinétique des processus physico-chimiques élémentaires a été proposée par Grabke [10] afin de calculer le flux de carbone transféré par la réaction chimique et par conséquent donner une expression analytique de la résistance R_2 pour des conditions telles que le transport des molécules de CO et H₂, au travers de la couche limite ne soit pas l'étape limitante. Ces auteurs proposent les mécanismes physico-chimiques suivants :



Ils montrent que l'étape limitante est la désorption des atomes d'oxygène qui contrôle donc la résistance de transfert R_2 . Le flux de carbone transféré s'exprime ainsi par la relation suivante :

$$\phi_s = \beta (aceq - acs) \quad \text{et} \quad \beta = \beta_2 = \frac{1}{R_2} \quad (25)$$

où :

$$\beta = \frac{(k_1 k_2 P(\text{CO})^2 + k_1 k_3 P(\text{CO}) P(\text{H}_2))}{(k_1 + k_2) P(\text{CO}) + k'_1 acs + k'_2 P(\text{CO}_2) + k_3 P(\text{H}_2) + k'_3 P(\text{H}_2\text{O})} \frac{1}{aceq} \quad (26)$$

avec $aceq$ activité du carbone à l'équilibre,
 acs activité du carbone à la surface de l'acier,
 β coefficient de transfert de masse,
 k_i et k'_i constantes de vitesse.

Le coefficient de transfert de masse β est fonction du produit $P(\text{CO}) \times P(\text{H}_2)$ et inversement proportionnel à l'activité du carbone à l'équilibre. Dans la littérature [28], il existe d'autres modèles qui reposent sensiblement sur les mêmes considérations théoriques. Par contre, des écarts importants sont observés entre les valeurs du coefficient de transfert de masse. Cette différence dans les valeurs numériques illustre la difficulté à séparer la contribution du transport de matière en phase gazeuse (résistance de transfert R_1) de celle du transfert de matière liée à la réaction chimique à l'interface gaz-solide (résistance de transfert R_2). Le tableau 4 dresse à titre d'exemple une comparaison entre plusieurs auteurs [12], [13].

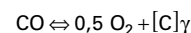
2.5 Oxydation sélective : décomposition de la molécule de monoxyde de carbone

L'adsorption et la décomposition de la molécule de CO à la surface de l'acier provoquent la présence d'atomes d'oxygène adsorbés à la surface de l'acier. Cette fraction d'oxygène adsorbé correspond à une très faible pression partielle de dioxygène dans l'atmosphère. Suivant la composition chimique de l'acier (éléments d'alliages à forte affinité pour l'oxygène : chrome, manganèse, silicium), cette oxydation de surface peut provoquer soit un réseau

Tableau 4 – Comparaison des valeurs des coefficients de transfert de masse (mélange 66 %H₂ – 33 %CO en mole)

Température	Potentiel carbone	Coefficient de transfert (g · mm ⁻² · s ⁻¹)
925 °C	1,2 %	5,78 · 10 ⁻⁶
900 °C	1,2 %	2,16 · 10 ⁻⁶
920 °C	1,2 %	1,44 · 10 ⁻⁶
930 °C	1,2 %	1,55 · 10 ⁻⁶

d'oxydation intergranulaire permettant néanmoins le transfert de carbone, soit un film d'oxyde constituant un écran total au transfert de carbone. Pour illustrer notre propos, nous allons considérer l'équilibre thermodynamique suivant :



Pour un potentiel carbone P_c compris entre 0,1 % et 1,6 % et pour une pression partielle de CO de 0,2 atm, la pression partielle de dioxygène est respectivement comprise entre des valeurs de $2,6 \cdot 10^{-18}$ atm et $5 \cdot 10^{-21}$ atm à 950 °C. Pour ces valeurs de pression partielle en oxygène, le diagramme d'oxydation sélective (figure 9) montre que quelle que soit la température comprise entre 750 et 950 °C :

- le fer pur n'est pas oxydé en FeO, par contre les éléments Cr, Mn et Si sont oxydés respectivement en Cr₂O₃, MnO, et SiO₂ ;
- plus l'acier contient du carbone, moins il a tendance à subir l'oxydation interne vis-à-vis du chrome.

Exemple : à 950 °C pour un potentiel carbone de 0,2 % ($P(\text{CO}) = 0,20$ atm) soit une pression partielle en O₂ de $6 \cdot 10^{-19}$ atm, le chrome est oxydé ; par contre pour un potentiel carbone élevé d'environ 1,4 %, soit une pression partielle en O₂ de $7 \cdot 10^{-21}$ atm, le chrome n'est pas en condition d'oxydation, mais cette pression partielle provoque l'oxydation du manganèse et du silicium.

Le diagramme d'oxydation sélective montre que le silicium est l'élément qui s'oxyde le plus facilement et cela d'autant plus que la température est basse. En effet, pour éviter l'oxydation du silicium à 750 °C, il faut une pression partielle en dioxygène inférieure à 10^{-30} atm et inférieure à 10^{-24} atm à 950 °C. Il est quasiment impossible industriellement d'éviter la formation d'oxyde de silicium à la surface de l'acier.

Ce diagramme d'oxydation sélective montre l'intérêt de travailler avec un potentiel carbone le plus élevé possible dès le début du traitement de cémentation afin de minimiser l'oxydation sélective.

La présence d'atomes d'oxygène adsorbés se traduit par une résistance au transfert du carbone et dans certaines conditions la formation d'un film d'oxyde à base de SiO₂ constitue un écran total au transfert de carbone. Pour illustrer notre propos, nous donnons comme exemple l'absence totale de transfert de carbone, sur un acier de composition 0,15 %C, 1 %Cr et 1 %Si, observé au cours d'un traitement de cémentation dans un mélange CO – H₂, au cours duquel des aciers du type 27 MnCr₅ et 27 CrMo₄ ont subi une prise de masse en carbone tout à fait correcte. L'analyse chimique de la surface par SIMS (analyse par spectrométrie de masse d'ions secondaires ou sonde ionique) (figure 10) montre une migration du silicium et du chrome à la surface combinée à la présence

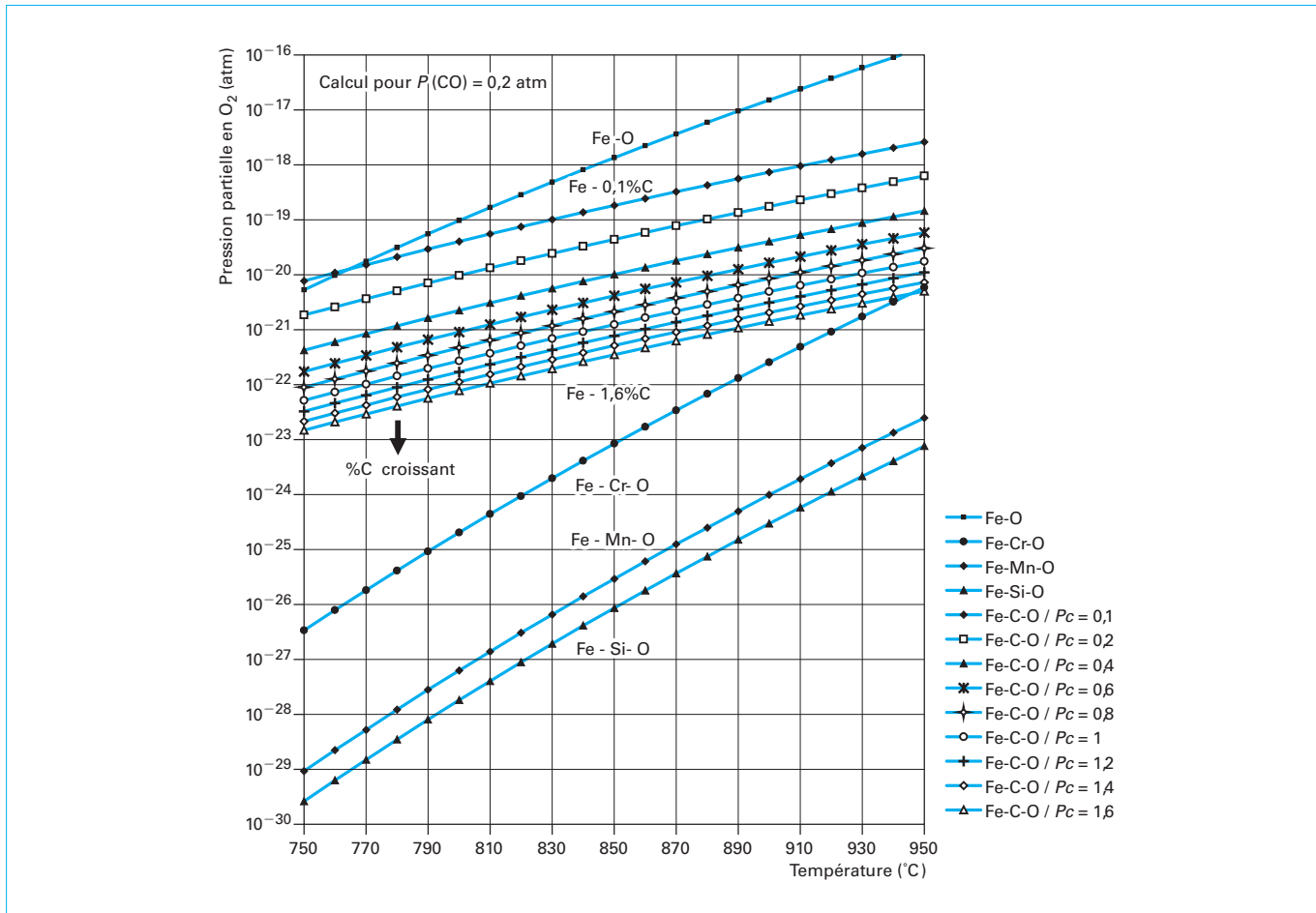


Figure 9 – Diagramme d’oxydation sélective du fer, du chrome, du silicium, du manganèse en présence de monoxyde de carbone [12], [13]

d’oxygène. La présence d’un film d’oxyde de silicium SiO₂ d’environ 200 nm est responsable de l’absence de transfert de carbone à l’interface gaz-solide. Cette observation est probablement une des explications des plages observées non cémentées sur certains aciers : une ségrégation locale en silicium pourrait expliquer l’absence plus ou moins totale de transfert de carbone due à l’oxydation du silicium.

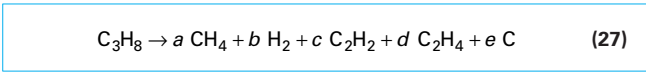
2.6 Atmosphère à base d’hydrocarbure

Lors de la cémentation par un hydrocarbure, le traitement peut être réalisé soit à basse pression assisté ou non d’un plasma, soit à la pression atmosphérique. La cémentation par un hydrocarbure met en jeu une succession d’étapes :

- réactions homogènes en phase gazeuse (décomposition thermique de l’hydrocarbure) ;
- transport des espèces réactives en phase gazeuse (hydrocarbures sous-produits de la décomposition thermique) ;
- réactions hétérogènes gaz-solide (transfert de carbone du gaz au solide).

Les cinétiques respectives de ces différentes étapes ne sont pas connues ; elles dépendent de la nature de l’hydrocarbure choisi (propane, méthane, acétylène, éthylène,...), de la température et de la pression. Dans le cas d’un traitement réalisé à la pression

atmosphérique à partir d’un mélange propane-azote, la décomposition thermique du propane en phase gazeuse produit une atmosphère constituée principalement de méthane CH₄, de dihydrogène H₂, d’acétylène C₂H₂, d’éthylène C₂H₄, d’éthane C₂H₆ et d’atomes de carbone suivant l’équation schématisée (27) :



L’évolution des produits de craquage du propane en fonction de la température est complexe (figure 11) [11]. Nous retiendrons que, en présence d’un acier, la décomposition est totale à partir de 800 °C, et que le méthane est l’espèce majoritaire au-delà de 900 °C.

Une analyse basée sur le calcul du bilan matière du réacteur a permis d’identifier globalement la réaction de décomposition thermique du propane et d’estimer la composition de la phase gazeuse à la pression atmosphérique.

Exemple : le tableau 5 présente les analyses obtenues sur un réacteur industriel.

Le calcul du bilan matière en carbone et en hydrogène sur le réacteur industriel (tableau 6) montre que le carbone entré sous

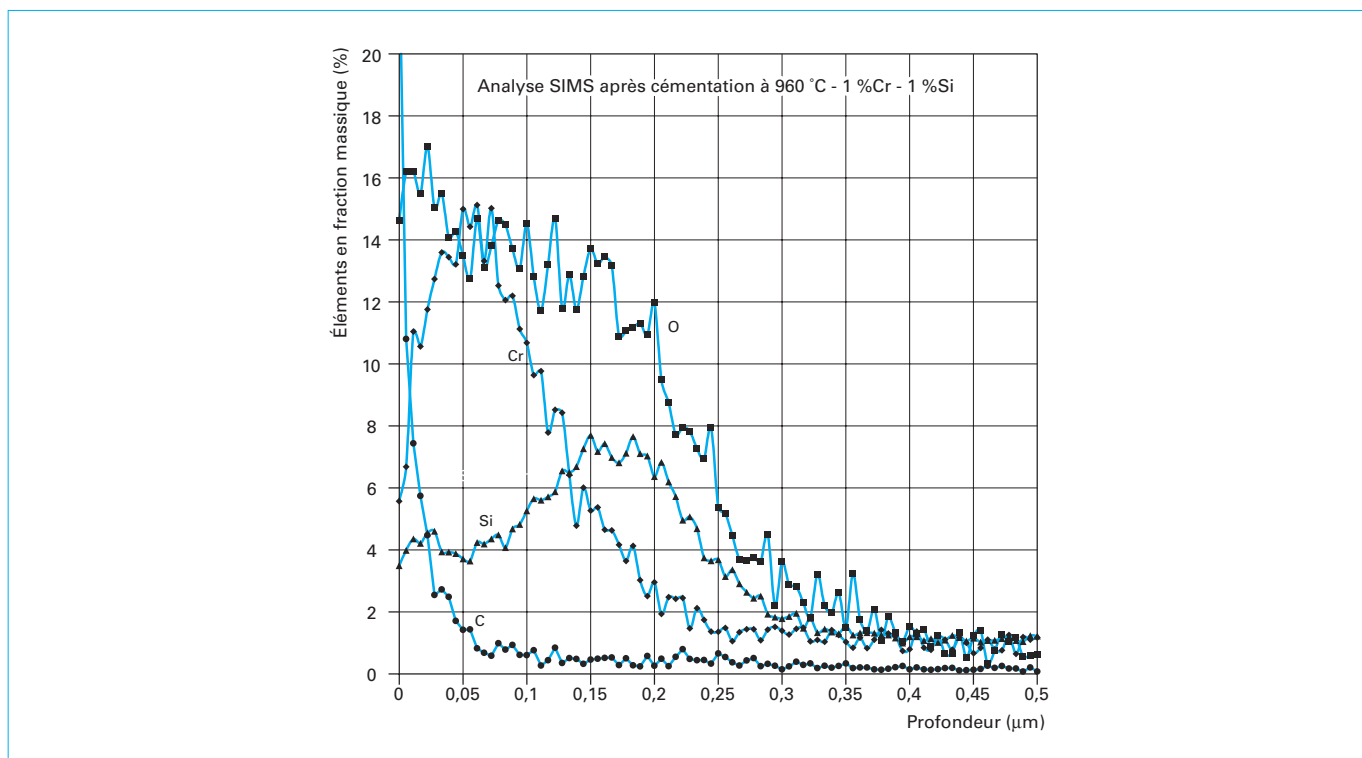


Figure 10 – Profils de fractions massiques en silicium, chrome, oxygène après cémentation dans un mélange CO - H₂ à 960 °C : analyse SIMS [12], [13]

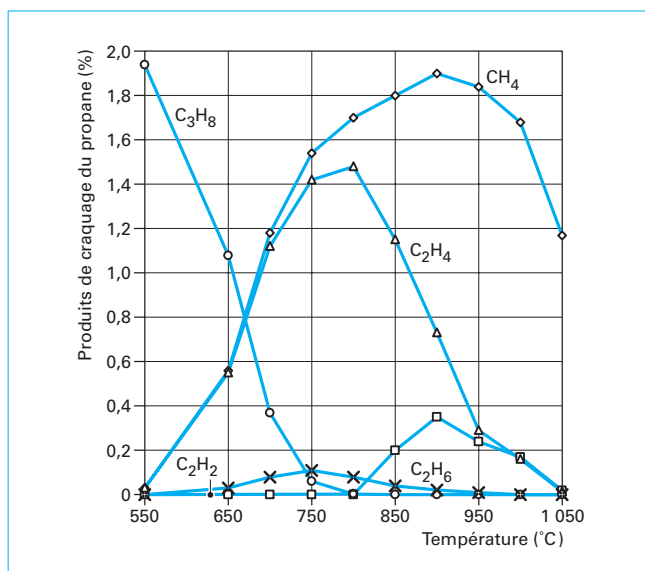


Figure 11 – Dissociation thermique du propane dans un mélange 2 % propane, 93 % azote et 5 % de dihydrogène [11] (fraction molaire en %)

forme de propane se retrouve en sortie à 45 % combiné sous forme d'hydrocarbure (méthane, acétylène, éthylène, éthane) et 55 % sous forme d'atomes disponibles pour réagir à l'interface gaz-solide.

Tableau 5 – Décomposition thermique du propane à 930 °C dans un réacteur industriel en acier réfractaire et sans charge

Composition molaire en entrée (%)	Composition molaire en sortie (%)						
	N ₂	C ₃ H ₈	N ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
80,5	19,5	59,10	25,40	16,80	0,20	1,10	0,02
74	26	51,40	29,90	22,10	0,20	1,44	0,04
57	43	33,90	33,30	31,65	0,18	2,13	0,08

Ainsi, la vitesse de transfert du carbone entre le gaz et le solide selon la réaction (27), dépend directement du transport en phase gazeuse des atomes de carbone vers la surface du matériau (résistance de transfert R_1) et du débit-volume de propane à l'entrée du réacteur. Le comportement hydrodynamique du réacteur va déterminer l'importance de la résistance de transfert R_1 : une résistance minimale est obtenue pour un réacteur parfaitement agité.

La résistance de transfert R_2 est négligeable, car l'atmosphère est exempte de molécules de dioxygène et il n'y a pas d'atomes d'oxygène adsorbés à la surface. En conséquence, la réaction à l'interface gaz-solide n'est pas l'étape limitante.

Pour des conditions opératoires optimales où la résistance de transfert R_1 est faible (réacteur parfaitement agité), l'enrichissement en carbone est limité uniquement par la diffusion du carbone

**Tableau 6 – Bilan matière et décomposition thermique du propane à 930 °C
Calcul des coefficients de la réaction de dissociation du propane (27)**

Fraction molaire en entrée		Coefficients de la réaction (27)					Bilan	
%N ₂	%C ₃ H ₈	a (CH ₄)	b (H ₂)	c (C ₂ H ₂)	d (C ₂ H ₄)	e (C)	Carbone (1)	Hydrogène
80,5	19,5	1,17	1,77	0,013 9	0,076 8	1,64	0,45	1,07
74	26	1,22	1,65	0,011 0	0,080 0	1,59	0,45	1,07
57	43	1,23	1,30	0,007 0	0,083 0	1,58	0,47	0,99

(1) Fraction de carbone combiné sous forme d'hydrocarbures.

dans l'état solide (résistance R₃). Le transfert de carbone est fait à flux constant ou à fraction massique superficielle constante dès les premiers instants du traitement. Il dépend directement du débit de propane à l'entrée du réacteur. Ce débit doit satisfaire la condition suivante : le carbone disponible en phase gazeuse doit être très supérieur à celui consommé par le matériau ; l'atmosphère de cémentation est hors d'équilibre thermodynamique.

3. Transfert du carbone dans l'état solide

3.1 En phase austénitique homogène

3.1.1 Atmosphère CO-H₂

Pour calculer le profil de fraction massique en carbone, il est nécessaire de connaître le flux de carbone transféré à l'interface gaz-solide. Dans le cas de la cémentation par la molécule de CO dans un mélange CO - H₂, ce flux est exprimé par la relation suivante :

$$\phi_s = H \frac{(P_c - C_s)}{100} \tag{28}$$

- avec ϕ_s (g · mm⁻² · s⁻¹) flux de carbone à la surface,
- H (g · mm⁻² · s⁻¹) coefficient de transfert de masse,
- P_c (% masse) potentiel carbone exprimé,
- C_s (%) fraction massique superficielle en carbone.

L'équation (28) exprimant le flux de carbone transféré à l'interface gaz-solide rappelle la forme de l'équation (25) mais elle est plus générale car le coefficient de transfert H intègre les étapes relatives au transport en phase gazeuse et à la réaction chimique à la surface du matériau, soient les résistances au transfert R_1 et R_2 . Généralement, ce coefficient de transfert, mesuré expérimentalement sur un four industriel, est inférieur à celui calculé par un modèle analytique décrivant seulement l'aspect physico-chimique ou bien à celui mesuré sur un réacteur de laboratoire, dans lequel les conditions opératoires permettent facilement de s'affranchir du transport de matière en phase gazeuse en réduisant au maximum la résistance R_1 . Pour illustrer l'importance du coefficient H sur la vitesse de transfert du carbone à l'interface gaz-solide, deux simulations numériques décrivent respectivement l'évolution de la fraction massique superficielle en carbone et celle du profil de fraction massique en carbone en phase austénitique. La résolution de la

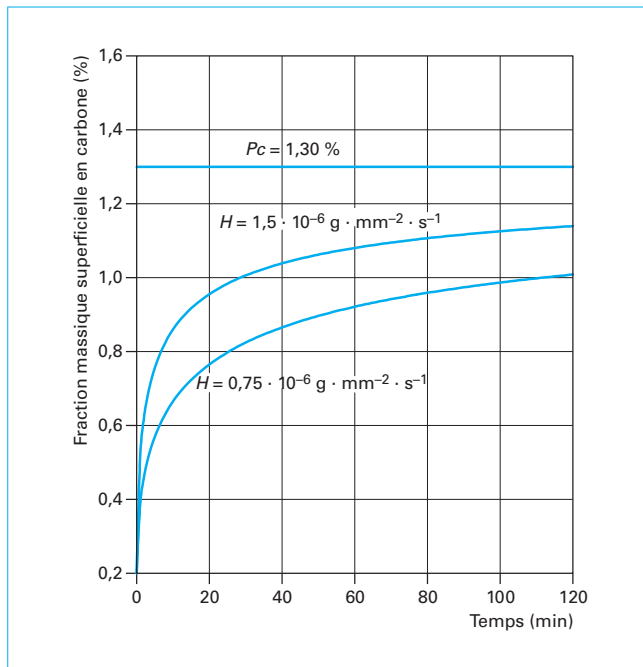


Figure 12 – Influence du coefficient de transfert sur l'évolution de la fraction massique superficielle en carbone

seconde équation de Fick (6) utilisée comme condition limite de la surface, l'équation suivante (29) :

$$\phi_s = H \frac{(P_c - C_s)}{100} = -D_c^y \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{où} \quad H = \frac{1}{R} = \frac{1}{R_1 + R_2} \tag{29}$$

Pour les simulations (figures 12 et 13), le coefficient H varie d'un facteur 2 : une valeur de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ correspond à un coefficient de transfert pour lequel la réaction chimique serait essentiellement l'étape limitante (résistance R_2) et une valeur de $0,75 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ simule le cas où la résistance de transfert est essentiellement due au transport en phase gazeuse (résistance R_1). Ces valeurs de coefficients de transfert correspondent à celles mesurées sur des fours industriels (tableau 4) [11]. Les simulations sont faites pour une fraction massique en carbone initiale de 0,2 %, à 930 °C, pour un temps de 120 min.

Ces simulations mettent en évidence que la fraction massique superficielle en carbone varie tout au long du traitement et reste

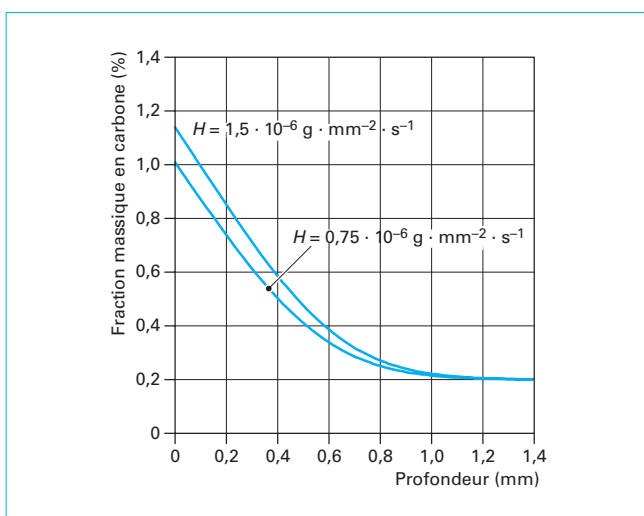


Figure 13 – Influence du coefficient de transfert sur l'évolution du profil de fraction massique en carbone

toujours très inférieure à la valeur du potentiel carbone. Cette situation a des conséquences importantes :

- la modélisation précise du transfert de carbone est très difficile dans ces conditions industrielles, car elle nécessite de connaître parfaitement la valeur de H : le transfert de carbone ne s'effectue ni à fraction massique constante, ni à flux constant ;
- le transfert du carbone ne s'effectue pas à la vitesse maximale : cette condition est satisfaite seulement lorsque la fraction massique superficielle en carbone est égale à la fraction massique à saturation dans l'austénite.

3.1.2 Atmosphère propane-azote

Avec un mélange propane-azote (27) utilisé à la pression atmosphérique et en s'assurant d'une part que le débit de propane est suffisant et d'autre part que son transport en phase gazeuse n'est pas le processus limitant le transfert de carbone (résistance R_1 faible), on peut obtenir des flux de carbone très élevés égaux à ceux correspondant à la diffusion du carbone en phase austénitique dans le cas où dès les premiers instants du traitement, la fraction massique superficielle en carbone est égale à la fraction massique à saturation de l'austénite : le flux moyen (31) à la surface (calculé à 950 °C, 900 °C) décroît très rapidement pendant les deux premières minutes (figure 14). Le flux moyen est la moyenne des flux instantanés sur un intervalle de temps donné (t_s), le flux instantané (30) étant la dérivée en fonction du temps de la prise de masse [21].

$$\Phi_s = \rho_{\text{fer}} \left(\frac{C_{\text{sat}} - C_i}{100} \right) \sqrt{\frac{D_c^\gamma}{t_s}} \quad \text{où } D_c^\gamma (\text{mm}^2/\text{s}) = \exp\left(-\frac{137\,800}{RT}\right) \quad (30)$$

$$\bar{\Phi}_s = 2\rho_{\text{fer}} \left(\frac{C_{\text{sat}} - C_i}{100} \right) \sqrt{\frac{D_c^\gamma}{t_s}} \quad (31)$$

- avec ρ_{fer} masse volumique du fer,
 $R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
 D_c^γ coefficient de diffusion du carbone en phase austénitique,
 C_{sat} (%) limite de solubilité du carbone en phase austénitique,
 C_i (%) fraction massique initiale en carbone.

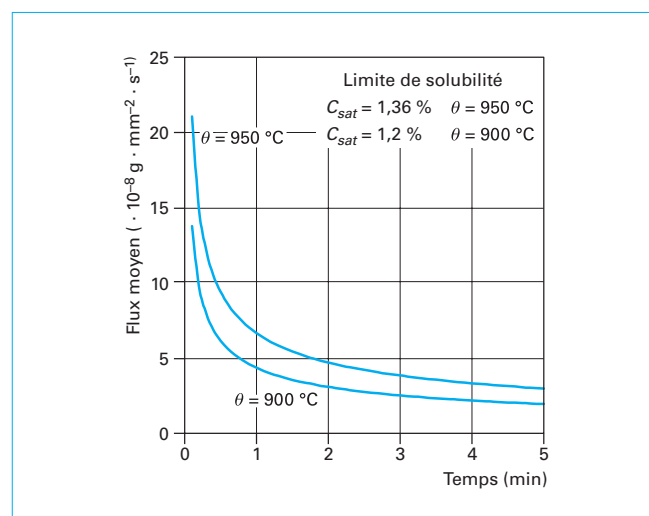


Figure 14 – Calcul du flux moyen de surface dans le cas où la fraction massique superficielle C_s en carbone est égale à la limite de solubilité C_{sat}

Si dès la première minute, le flux en carbone produit par la réaction chimique est égal au flux de diffusion en carbone à la surface, alors la fraction massique superficielle en carbone atteint très rapidement la fraction massique à saturation. Cette condition garantit que la vitesse de transfert du carbone est maximale.

Des résultats expérimentaux au laboratoire et sur four industriel confirment que cette condition est vérifiée : sur un acier 16MnCr5 traité à 930 °C, après 2,5 min, la fraction massique superficielle en carbone est de 1,25 %, (analyse par microsonde électronique) et le cliché de diffraction des rayons X indique la présence de cémentite [14], ce qui montre que la fraction massique superficielle en carbone a atteint la limite de solubilité du carbone en phase austénitique.

Si la fraction massique à saturation est maintenue constante à la surface au cours du temps, l'enrichissement en carbone s'effectue à la vitesse maximale, la seule résistance au transfert correspond alors à la diffusion du carbone dans l'état solide. La figure 14 présente un exemple de traitement au cours duquel l'enrichissement en carbone est effectué avec des conditions limites parfaitement maîtrisées à savoir [15] :

- une fraction massique superficielle en carbone constante et égale à la fraction massique en carbone à saturation pendant la phase d'enrichissement ;
- un flux de carbone nul à la surface pendant la phase de diffusion (prise de masse constante figure 15).

Pendant la phase d'enrichissement (figure 15), le débit de propane est injecté dans un support de diazote de façon à permettre la formation instantanée de la cémentite à la surface de l'acier (environ une minute). Après la formation d'une fine couche de cémentite (1 μm), le débit de propane décroît au cours du temps de telle sorte qu'il reste adapté au flux de carbone consommé par le matériau (superposition des courbes théorique et expérimentale de prise de masse). La phase de diffusion réalisée à flux de surface nul (débit de propane nul) permet d'ajuster le profil de fraction massique en carbone (figure 16), afin d'obtenir après trempe martensitique les propriétés métallurgiques visées (mise sous contrainte de compression de la surface, profil de dureté).

Pour les traitements de cémentation à basse pression (propane, éthylène, acétylène,...) ou à basse pression assistés d'un plasma, l'enrichissement en carbone se fait à flux constant. Le cycle de cémentation est généralement du type séquencé, alternant des

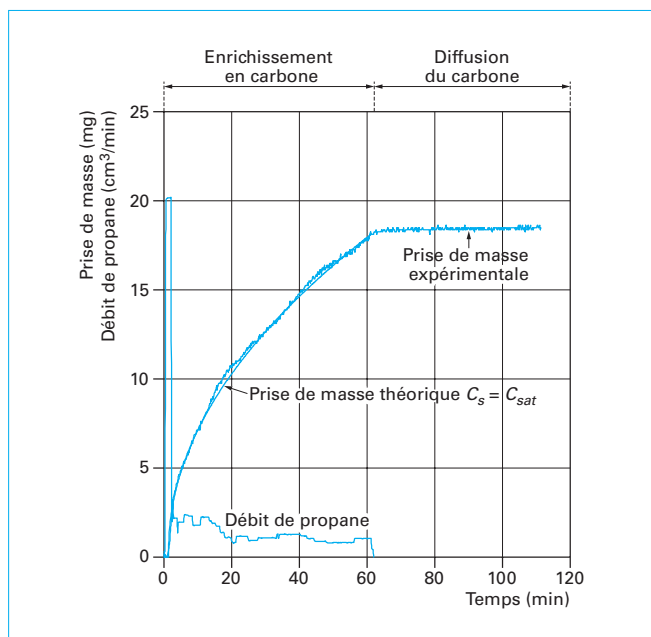


Figure 15 – Évolution de la prise de masse et du débit de propane en fonction du temps. Essai de thermogravimétrie sur un acier 16MnCr₅ à 870 °C. Mélange propane-azote, débit total 0,5 l/min

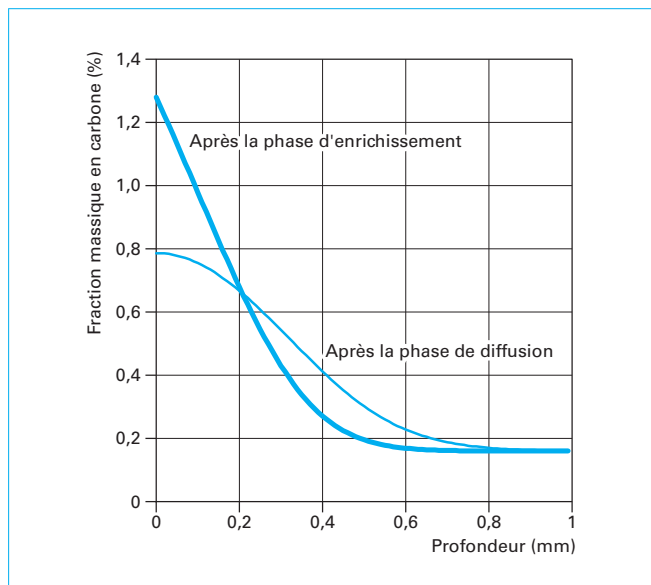


Figure 16 – Calcul des profils de fraction massique en carbone après la période d'enrichissement à fraction massique superficielle constante (saturation) et de diffusion à flux de surface nul

périodes d'enrichissement à flux constant (injection de l'hydrocarbure) et des périodes de diffusion à flux de surface nul (sans injection d'hydrocarbure). Au cours de l'alternance de ces périodes, la fraction massique superficielle en carbone varie entre deux limites : une limite haute qui peut être dans les meilleures conditions de transfert la fraction massique à saturation et la limite basse qui dépend directement de la durée de la période de diffu-

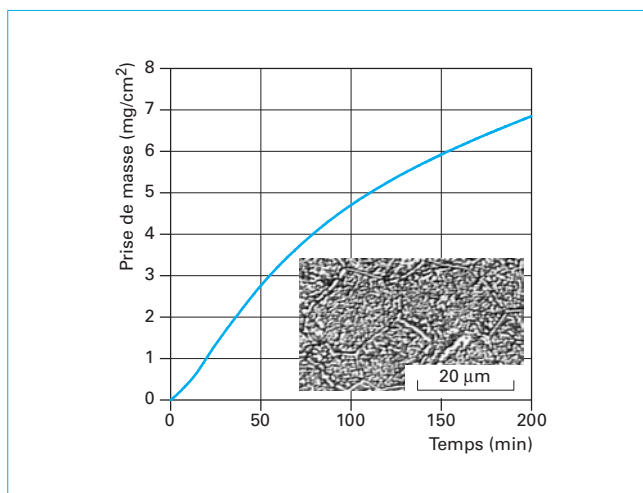


Figure 17 – Évolution de la courbe de prise de masse et de la microstructure d'un alliage 13%Cr-2,5%Ni-2%Mo traité à 950 °C [17]

sion à flux nul. Dans tous les cas, ces conditions limites ne conduisent pas à la vitesse maximale d'enrichissement en carbone. La prévision du profil de fraction massique en carbone est possible mais délicate car elle suppose une connaissance parfaite du flux de carbone transféré à la surface pendant les périodes d'enrichissement : ce dernier est difficilement mesurable expérimentalement sur un réacteur de taille industrielle.

3.2 En phase austénitique multiconstituée : application aux aciers inoxydables martensitiques

La cémentation d'aciers inoxydables doit satisfaire un double objectif : accroître la dureté superficielle d'une part et garantir une bonne résistance à la corrosion d'autre part [16].

Le transfert de carbone en phase austénitique multiconstituée, notamment riche en chrome, met en œuvre des mécanismes de diffusion-précipitation. La précipitation de carbures de chrome qui accompagne le transfert du carbone (figure 17) doit être contrôlée (nature, taille et dispersion des carbures) afin d'obtenir un compromis entre l'amélioration des caractéristiques mécaniques, et la dégradation du caractère inoxydable de l'acier due à l'appauvrissement de la fraction massique en chrome de la matrice lié à la précipitation des carbures. La recherche de ce compromis ne peut pas être envisagée à partir d'une étude seulement expérimentale car le nombre de combinaisons entre les variables concernant soit l'acier (éléments d'alliages), soit le procédé (température, flux de carbone...) est tel qu'il conduirait à un plan d'expériences dont la dimension rend illusoire toute chance de succès.

Pour cela, la simulation numérique basée sur deux codes de calcul (THERMO-CALC) [25], [26] et DICTRA [19] est capable de prévoir l'approche thermodynamique et cinétique du transfert de carbone dans l'état solide sur des aciers inoxydables martensitiques.

3.2.1 Approche thermodynamique : logiciel THERMO-CALC

Un système (fermé, isotherme et isobare) constitué de plusieurs phases est à l'équilibre thermodynamique lorsque sa fonction énergie de Gibbs est minimale.

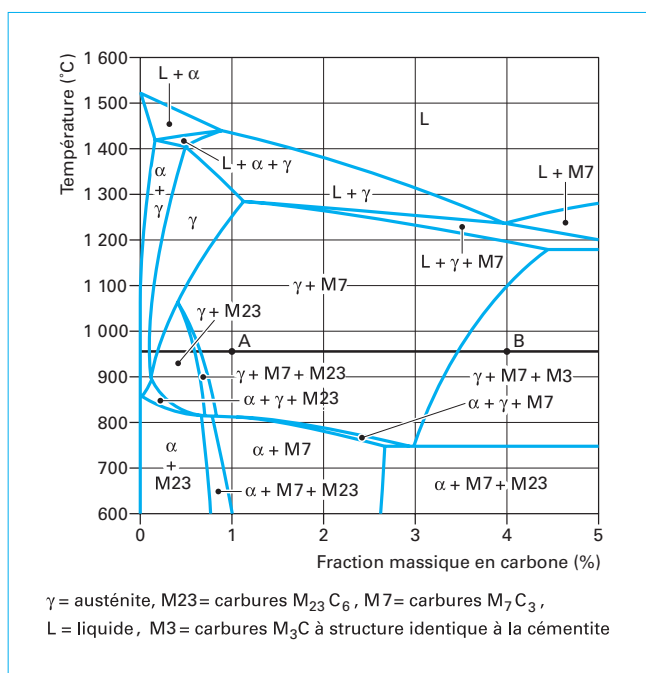


Figure 18 – Coupe isoplèthe d'un alliage Fe-13 %Cr-C [18]

Nous renvoyons le lecteur aux dossiers ([M 70], § 2) réf. [29] et ([M 4 105], § 7) réf. [30] pour plus de détails sur ce concept thermodynamique.

Issu de l'approche de calculs thermodynamiques CALPHAD [26], ce logiciel permet à partir de la connaissance des fonctions de Gibbs pour chaque phase, de calculer la proportion et la composition chimique des phases à l'état d'équilibre thermodynamique.

À chaque phase est associée une fonction de Gibbs décrite comme la somme de trois termes :

$$G = G_{ref} + G_{mix}^{idéal} + G_{mix}^{xs} \quad (32)$$

avec G_{ref} énergie de Gibbs de l'état de référence,

$G_{mix}^{idéal}$ énergie de Gibbs de mélange idéal,

G_{mix}^{xs} énergie de Gibbs d'excès due aux interactions entre les espèces.

3.2.1.1 Intérêt du logiciel : coupes isoplèthes [30]

De nombreuses données peuvent être calculées par ce logiciel ; nous citerons notamment les coupes isoplèthes (figure 18), les coupes isothermes (figure 21), les fractions massiques de chaque phase, la fraction massique de chaque élément dans chaque phase. Nous précisons qu'une coupe isoplèthe ne renseigne que sur la nature des phases ; par contre, une coupe isotherme renseigne sur la nature, la composition et la fraction massique des phases. THERMO-CALC permet ainsi un accès rapide à toutes ces données sans être limité par le nombre d'éléments présents ; aussi, il est possible de simuler les diagrammes de phases d'alliages à n éléments.

Prenons le cas d'un alliage Fer-Cr-C avec une fraction massique en chrome de 13 %. THERMO-CALC calcule la fraction massique, la composition chimique des phases (austénite, M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$)

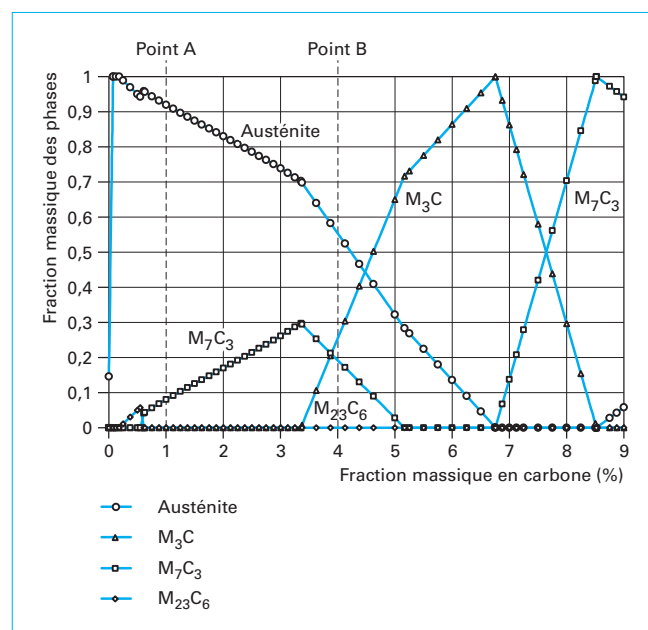


Figure 19 – Évolution des fractions massiques des phases constituant un alliage Fe-13 %Cr-C à 950 °C en fonction de la fraction massique en carbone [20]

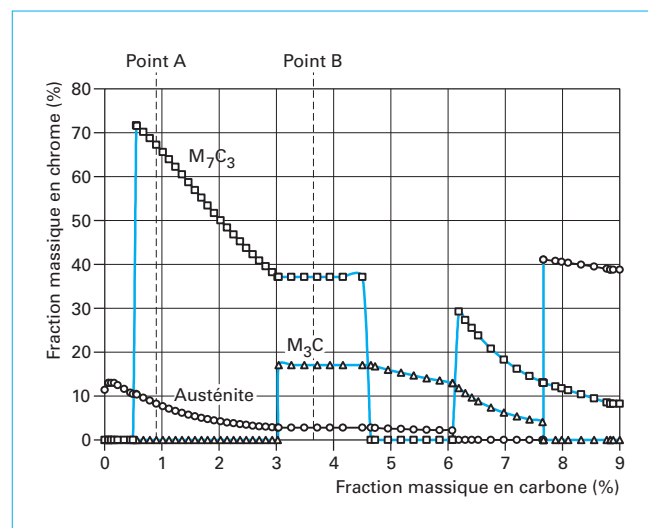


Figure 20 – Évolution de la fraction massique en chrome dans chaque phase d'un alliage Fe-13 %Cr-C à 950 °C en fonction de la fraction massique en carbone (THERMO-CALC : base Fe-DATA) [18]

en fonction de la fraction massique en carbone (figure 19). La figure 20 donne la fraction massique en chrome dans l'austénite, dans le carbure M_7C_3 , dans le carbure M_3C en fonction de la fraction massique totale ou moyenne en carbone. Pour illustrer notre propos, détaillons deux alliages ternaires particuliers représentés par les points A et B de composition A(1%C, 13%Cr) et B(4%C, 13%Cr) (figures 18 et 21). Pour ces points, THERMO-CALC calcule la nature, la composition chimique, la fraction massique des phases présentes à l'équilibre thermodynamique (tableau 7).

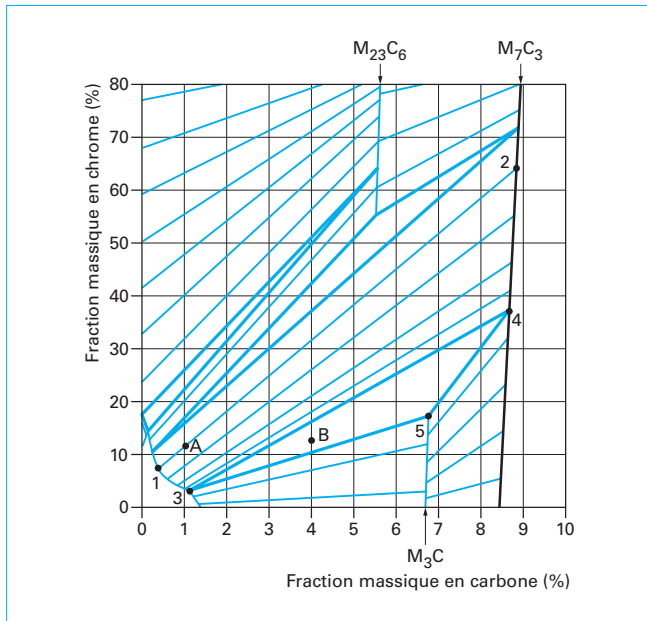


Figure 21 – Coupe isotherme à 950 °C d’un Fe-13 %Cr-C [18]

Les points A et B appartiennent respectivement au domaine biphasé austénite + M_7C_3 et au domaine triphasé austénite + M_7C_3 + M_3C représentés sur la coupe isotherme à 950 °C (figure 21) :

- le point A se trouve sur la conode reliant les points 1 et 2 représentant respectivement les compositions de l’austénite et du carbure M_7C_3 ;
- le point B se trouve dans le triangle constituant le domaine triphasé (austénite + M_7C_3 + M_3C) dont chaque sommet du triangle représente la composition des phases en équilibre (point 3 pour l’austénite, point 4 pour M_7C_3 , point 5 pour M_3C).

Après ces quelques exemples décrits dans le système ternaire pour Fe-Cr-C, étudions à l’aide de THERMO-CALC un alliage industriel constitué d’au moins 3 constituants.

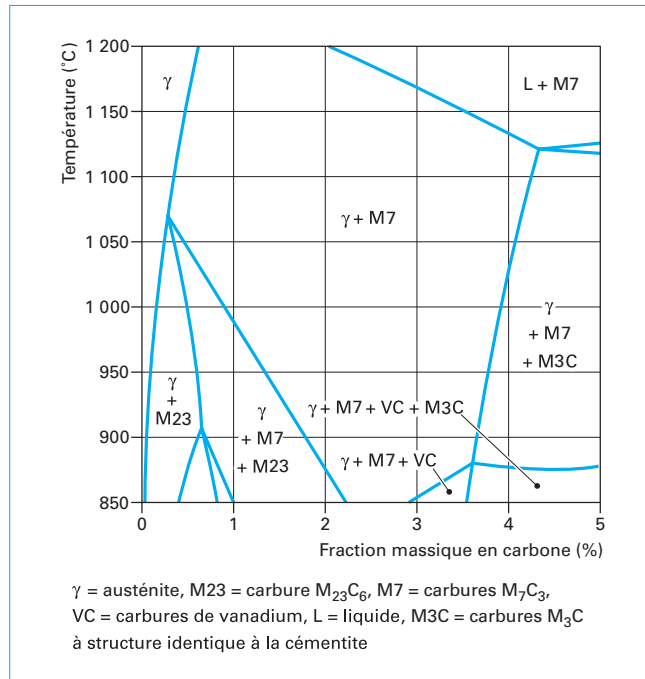


Figure 22 – Coupe isoplèthe de Fe-13 %Cr-2,5 %Ni-2 %Mo (données THERMO-CALC : base Fe-DATA) [18], [20]

3.2.1.2 Exemple d’un alliage à 3 éléments (13 %Cr-2,5 %Ni-2 %Mo)

THERMO-CALC permet d’évaluer l’influence des éléments d’alliage et de la température sur les fractions massiques en carbone, chrome et molybdène de la solution solide austénitique en fonction de la fraction massique totale en carbone.

Une première étape consiste donc à tracer la coupe isoplèthe de l’alliage étudié (figure 22). Après avoir choisi une température, il est possible de calculer la répartition de la fraction massique des phases, la répartition de la fraction massique d’un constituant dans

Tableau 7 – Calcul de la nature, de la fraction massique, de la composition des phases à l’équilibre thermodynamique pour deux alliages ternaires Fe-Cr-C A(1 %C, 13 %Cr) et B(4 %C, 13 %Cr) à 950 °C

Alliage	Nature	Phases	Fraction massique des phases dans l’alliage (%)	Composition massique de la phase		
				Cr (%)	C (%)	Fe (%)
A(1 %C, 13 %Cr)	austénite + M_7C_3	austénite	92	8,27	0,31	91,40
		M_7C_3	8	67,22	8,85	23,91
B(4 %C, 13 %Cr)	austénite + M_7C_3 + M_3C	austénite	55	2,76	1,10	96,13
		M_7C_3	19	37,16	8,67	54,16
		M_3C	26	17,04	6,77	76,18

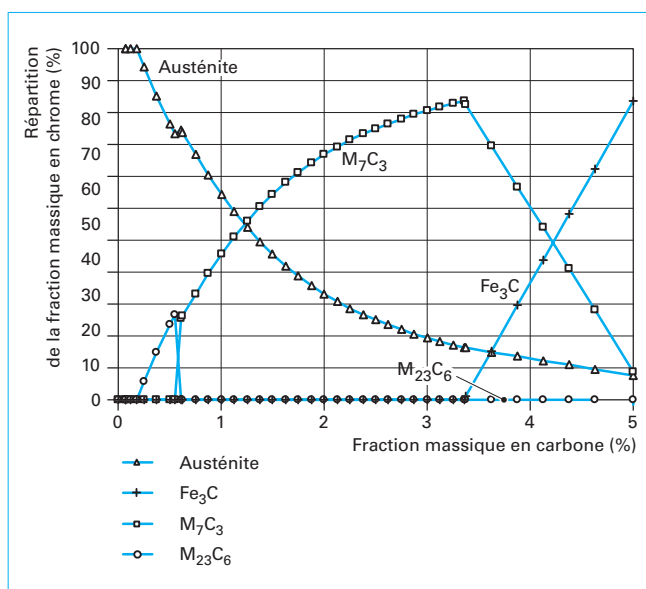


Figure 23 – Répartition de la fraction massique en chrome en fonction de la fraction massique en carbone Fe-13 %Cr-2,5 %Ni-2 %Mo à 980 °C [16]

les différentes phases présentes à l'équilibre (figure 23) en fonction de la fraction massique en carbone.

Exemple : à 980 °C pour une fraction massique en carbone de 2 %, la figure 23 montre que :

- l'alliage est biphasé (austénite + M_7C_3), confirmé par la coupe isoplethe de la figure 22 ;
- la phase austénitique contient 30 % du chrome initial (soit une fraction massique de 3,9 %) ;
- la phase carbure M_7C_3 contient 70 % du chrome initial (soit une fraction massique de 9,1 %).

THERMO-CALC permet d'effectuer des études prédictives pour diverses nuances d'alliage afin d'établir les conditions optimales de cémentation (choix de la nuance, pourcentage maximal de carbone à ne pas dépasser et température de traitement) capables de conduire à des fractions massiques maximales en chrome et molybdène dans l'austénite.

Toutefois, THERMO-CALC ne permet pas de suivre l'évolution de la répartition et de la composition chimique des phases durant l'enrichissement puisqu'il ne prend pas en compte les phénomènes de transport des éléments d'alliage.

3.2.2 Approche cinétique. Diffusion-précipitation du carbone : logiciel DICTRA

Le mécanisme de diffusion-précipitation du carbone en phase austénitique peut-être simulé à l'aide du logiciel DICTRA. Le logiciel DICTRA est l'application de la loi Fick-Onsager, démontrée à partir de la thermodynamique des processus irréversibles [24] qui énonce que dans un système multiconstitué, le flux de chaque constituant est lié de façon linéaire à toutes les forces thermodynamiques du système :

$$J_k = -\sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = -\sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad \text{où} \quad D_{kj} = \sum_{i=1}^n L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \quad (33)$$

avec J_k flux du constituant k ,

L'_{ki} coefficient phénoménologique d'Onsager,

$\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ gradient de potentiel chimique du constituant i selon l'axe x ,

D_{kj} coefficient de diffusion du constituant k en interaction avec le constituant j .

Le couplage entre THERMO-CALC et DICTRA apparaît lors du calcul du coefficient D_{kj} , dépendant du terme $\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}$ qui représente le facteur thermodynamique calculé par THERMO-CALC. Cette condition signifie qu'il existe un équilibre local aux interfaces entre l'austénite et les phases carbures précipitées.

Le logiciel **DICTRA** calcule la répartition de la fraction massique des constituants au sein de chaque phase et la fraction massique des phases dans le gradient de fraction massique en carbone mais ne prévoit ni la forme des précipités ni leur dispersion.

3.2.2.1 Enrichissement des alliages à 13 %Cr-2,5 %Ni-2 %Mo

À titre d'exemple, décrivons la cémentation d'un alliage contenant une fraction massique en chrome de 13 %. Le flux de carbone transféré à l'interface gaz-solide est déterminé à l'aide de la courbe de prise de masse au cours du temps obtenue par thermogravimétrie (figure 17). Ce flux qui représente la dérivée de la courbe de prise de masse est une donnée d'entrée dans le logiciel DICTRA. Le transfert du carbone en phase austénitique dans un alliage riche en chrome (13 % de chrome) implique dès le début de l'enrichissement, la germination et la croissance des carbures de type M_7C_3 . Ces carbures occupent un volume donc une surface qui réduit d'autant la surface de la phase austénitique à travers laquelle les atomes de carbone se déplacent par diffusion. Il est donc impératif de prendre en compte la réduction progressive avec le temps de la surface austénitique à l'interface gaz-solide. L'analyse d'images permet la mesure de la surface occupée par les carbures et cela à différentes distances de la surface, c'est-à-dire à différentes profondeurs du profil de fraction massique en carbone mesuré expérimentalement par microsonde électronique. La réduction de la surface austénitique est significative : environ 20 % pour une fraction massique en carbone de 1 % (figure 24). Il est donc impératif de tenir compte de l'évolution de la surface austénitique pour déterminer le flux de diffusion du carbone dans la solution solide austénitique. La figure 25 compare le profil de fraction massique en carbone simulé après correction de la surface occupée par les carbures à celui mesuré expérimentalement par microsonde électronique.

3.2.2.2 Utilisation du caractère prédictif de DICTRA

Si l'enrichissement en carbone à l'interface gaz-solide n'est pas maîtrisé, du fait du fort pouvoir carburigène du chrome, la fraction massique en carbone atteint très facilement des valeurs de l'ordre de 4 % en surface, soit environ une fraction massique précipitée de 50 % ($M_3C + M_7C_3$), ce qui implique une faible valeur en solution solide de la fraction massique en chrome (environ 2 %). Cette fraction massique en chrome est trop faible pour assurer une résistance à la corrosion suffisante. Une phase de diffusion à flux nul en carbone à l'interface gaz-solide permet de diminuer la fraction massique en carbone à des valeurs de l'ordre de 1,5 à 2 % et donc de libérer la fraction massique de chrome correspondante. La figure 26 présente les profils de fractions massiques en carbone mesurés et simulés après la phase d'enrichissement et après la phase de diffusion à flux nul en surface. Les paramètres de la phase de diffusion à flux nul (temps et température) sont prévus à l'aide de DICTRA (9 h d'enrichissement et 43 h de diffusion à flux nul).

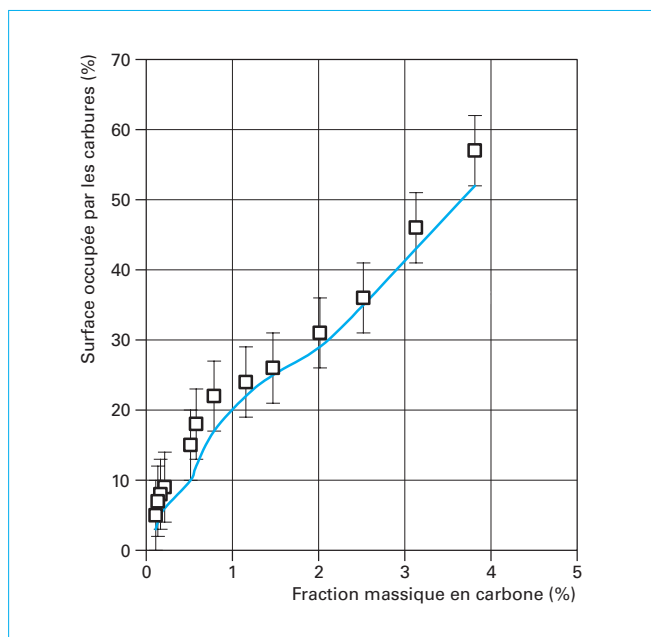


Figure 24 – Profils de fraction massique en carbone simulés et mesurés après l’enrichissement d’un alliage Fe-13 %Cr-2,5 %Ni-2 %Mo à 950 °C

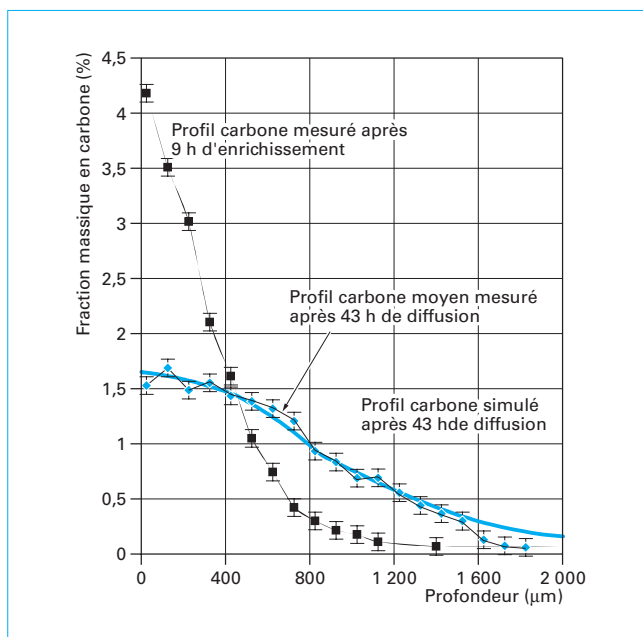


Figure 26 – Profils de fraction massique en carbone mesurés et calculés à l’aide de DICTRA (Fe-13 %Cr-2,5 %Ni-2 %Mo)-950 °C [16]

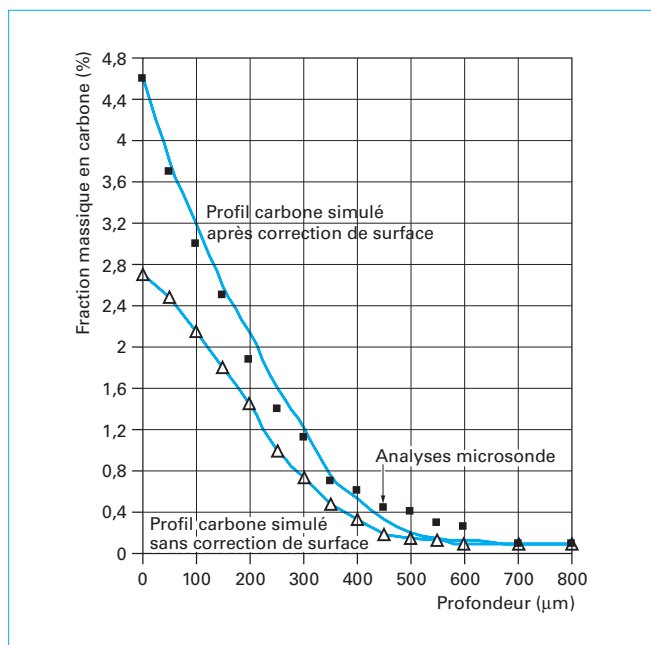


Figure 25 – Comparaison des pourcentages surfaciques de carbures expérimentaux et théoriques en fonction de la fraction massique en carbone : alliage Fe-13 %Cr-2,5 %Ni-2 %Mo à 950 °C [20]

Après 9 h d’enrichissement, l’alliage à 13 %Cr (figure 19) est triphasé (austénite + M_3C + M_7C_3) correspondant à une fraction massique en carbone de 4 %. Après 43 heures de phase de diffusion à flux nul à 950 °C (figure 26), l’alliage est biphasé (austénite + M_7C_3)

(figure 19) avec une fraction massique en carbone en surface d’environ 1,5 % et une fraction massique en chrome en phase austénitique d’environ 5 %. Pendant la phase de diffusion à flux nul, les carbures M_3C formés pendant la phase d’enrichissement se sont dissous et ont libéré du chrome en phase austénitique.

3.2.3 Conclusion

La modélisation du transfert de carbone en phase austénitique appliquée à des alliages fortement alliés mettant en œuvre des mécanismes de diffusion-précipitation peut être étudiée avec les logiciels THERMO-CALC et DICTRA. Ces logiciels couplés à la thermogravimétrie et à l’analyse d’images forment donc un ensemble d’outils prévisionnels limitant les plans d’expériences et offrant un accès à des données souvent indisponibles dans la littérature.

4. Réactions gaz-solide de cémentation des aciers à l’échelle industrielle

4.1 Caractéristiques thermiques et hydrodynamiques des réacteurs

La mise en œuvre industrielle des traitements de cémentation doit être réalisée dans un four tel que le transfert de carbone soit homogène sur toute la surface de la charge. Ce four doit être un réacteur chimique isotherme dont le comportement doit tendre vers celui d’un réacteur parfaitement agité c’est-à-dire chimiquement homogène.

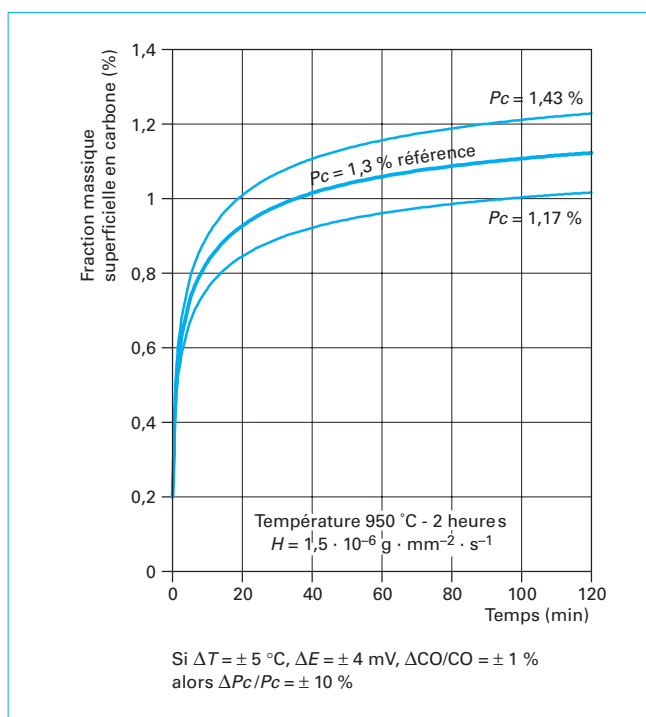


Figure 27 – Influence du potentiel carbone sur l'évolution de la fraction massique superficielle en carbone en fonction du temps

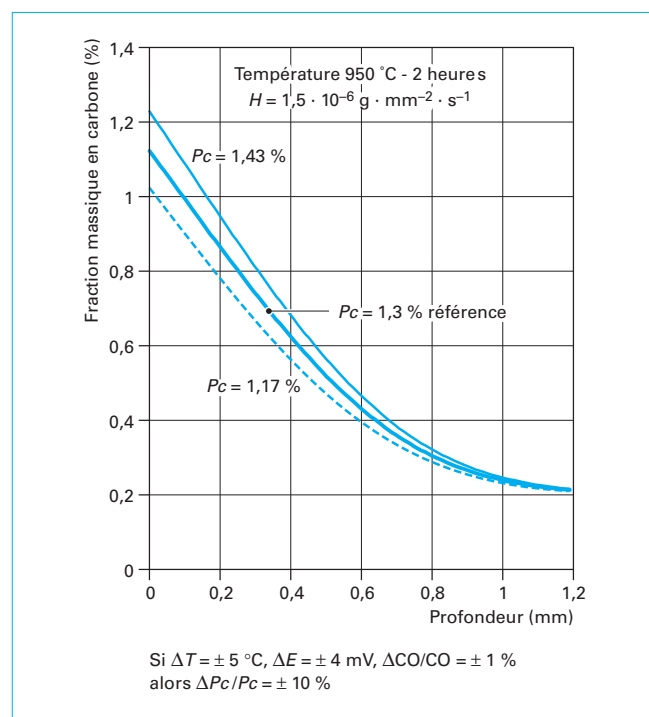


Figure 28 – Influence du potentiel carbone sur le profil de fraction massique en carbone

4.1.1 Aspect thermique

L'effet de la température peut être très facilement calculé tant sur les pseudo-équilibres qui règnent dans l'atmosphère que sur la diffusion du carbone dans l'acier. Ainsi, dans les mélanges CO-H₂, la mesure du potentiel carbone (régulation T-CO-O₂) est faite avec une précision relative de l'ordre de 10 % [8] [9], si la température est connue à ± 5 °C, si la mesure en CO est faite avec une précision relative de 1 % et si le signal de la sonde à oxygène est connu avec une incertitude absolue de ± 4 mV (soit une précision relative sur le signal sonde comprise entre 0,3 % et 0,4 % (figure 7)). La mesure du potentiel carbone, faite avec une précision relative de 10 %, implique que la fraction massique superficielle en carbone est contrôlée sensiblement avec la même précision (figure 27). En conséquence, le profil de fraction massique en carbone dans l'acier sera dans une enveloppe d'incertitude telle que représentée sur la figure 28. Pour ce type de traitement, une précision relative de 10 % sur la mesure du potentiel carbone provoque un écart important sur le profil de fraction massique en carbone. Pour ce calcul, nous avons fait l'hypothèse que le coefficient de transfert β , en première approximation, reste constant, bien qu'il dépende de la température et de la composition de la phase gazeuse donc du potentiel carbone (28). Dans le cas où le transfert de carbone est limité uniquement par la diffusion dans l'état solide (mélange propane-azote), l'effet d'une différence de température de l'ordre de 20 °C induit une faible dispersion sur le profil de fraction massique en carbone car seule la diffusion du carbone dans l'état solide est affectée par l'écart de température (figure 29).

4.1.2 Aspect hydrodynamique

Pour avoir un transfert de carbone homogène à la surface du matériau, il est nécessaire que la composition chimique de la

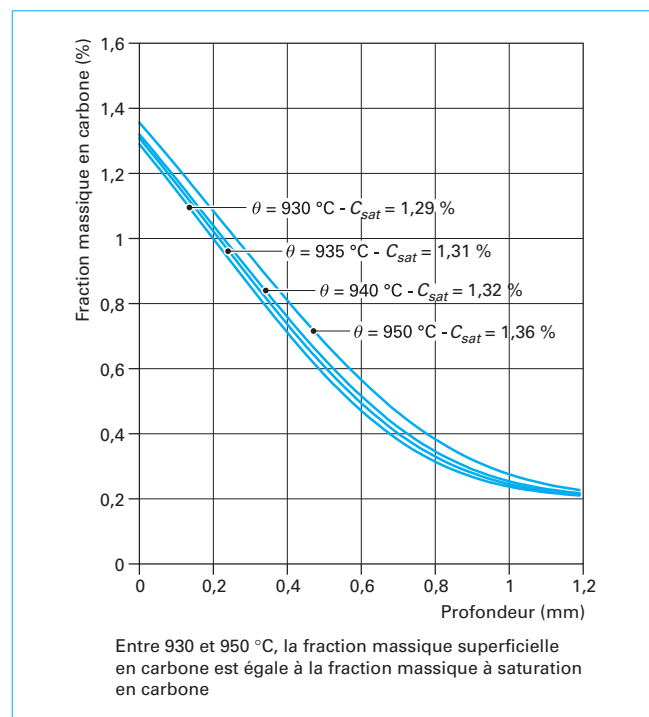


Figure 29 – Influence d'un écart de température sur le profil de fraction massique en carbone lorsque la diffusion dans l'état solide contrôle seule le transfert du carbone

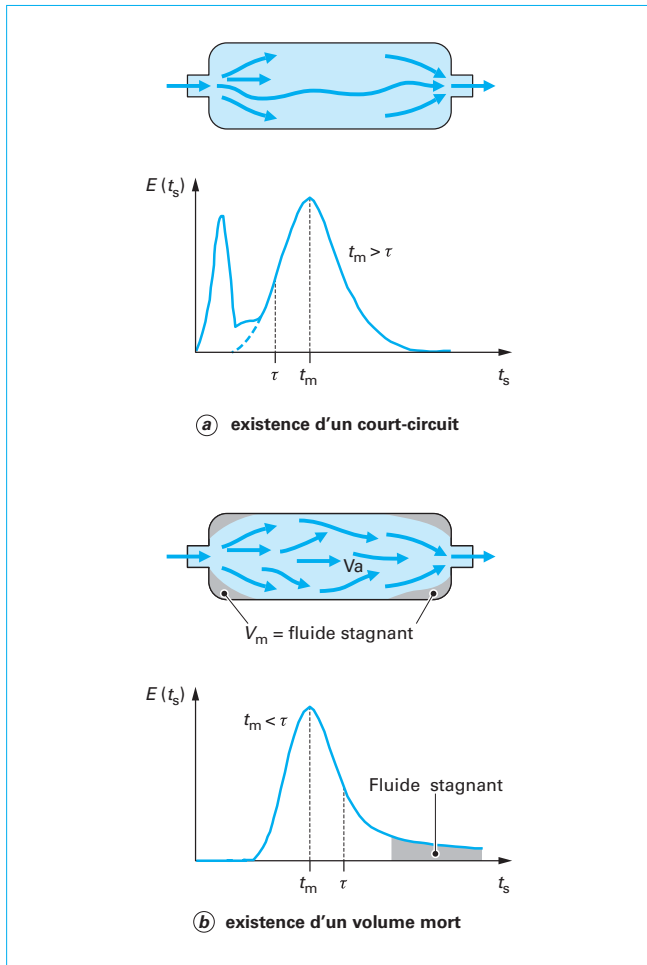


Figure 30 – Diagnostic de mauvais fonctionnement d'un réacteur [27]

phase gazeuse soit uniforme dans tout le volume du réacteur. Pour cela, le comportement hydrodynamique du réacteur doit tendre vers celui du réacteur parfaitement agité. Les paramètres qui influencent ce comportement sont principalement :

- la géométrie du réacteur ;
- la géométrie de la charge à traiter ;
- le débit-volume total d'entrée ;
- la vitesse de rotation de la turbine de brassage.

Pour une géométrie de réacteur et de charge déterminée, le couple de paramètres débit-volume total d'entrée-vitesse de rotation de la turbine conditionnent directement le comportement hydrodynamique. L'optimisation de ces paramètres pour obtenir un réacteur qui tende vers le réacteur idéal est faite en utilisant la mesure de la distribution des temps de séjour DTS (méthode fréquemment employée en génie chimique). La méthode consiste à utiliser un traceur « marquant » les molécules qui entrent dans le réacteur et de suivre leur évolution jusqu'à la sortie : le traceur est injecté sous forme d'une impulsion à l'entrée. À la sortie, l'analyse numérique de la forme du signal du marqueur permet d'une part le calcul de la distribution des temps de séjour et d'autre part de détecter d'éventuels dysfonctionnements du réacteur tels que la présence de courts-circuits (mauvaise position de l'entrée des gaz) ou de volumes morts (fluide stagnant, mauvais brassage) (figure 30). La connaissance de la mesure expérimentale de la DTS

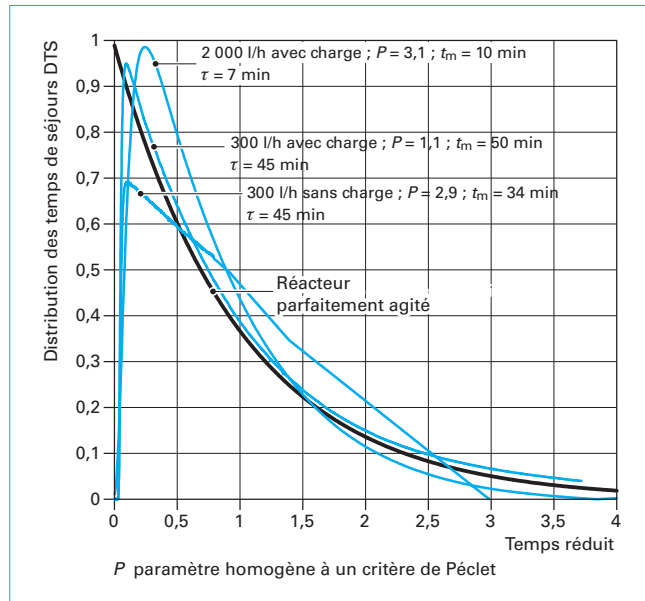


Figure 31 – Distribution des temps de séjour mesurée à 520 °C (volume four 650 l). Exemple de zones où le fluide est stagnant

permet le calcul du temps de séjour moyen (t_m) des molécules et la variance σ^2 : σ^2 caractérise l'étendue du pic de la DTS autour du temps de séjour moyen. La valeur expérimentale de la variance (σ^2), intégrée dans un modèle théorique (modèle du réacteur clos à dispersion axiale [27], caractérise quantitativement le comportement hydrodynamique du réacteur par l'intermédiaire du paramètre P qui est homogène à un critère de Péclet qui caractérise la dispersion moléculaire au sein d'un milieu :

$$\sigma^2 = \frac{2}{P} - \frac{2}{P^2} (1 - \exp(-P)) \quad (34)$$

Si pour une géométrie de charge fixée, le couple de paramètres débit-volume total d'entrée-vitesse de rotation de la turbine est tel que P tend vers zéro quand σ^2 tend vers 1, alors le comportement du réacteur tend vers celui du réacteur parfaitement agité. Ainsi, la composition gazeuse est uniforme en tout point et le transport en phase gazeuse se fait avec une résistance de transfert R_1 minimale.

Concernant la figure 30, on a les relations :

$$\tau = \frac{V_r}{Q} \quad V_r = V_m + V_a \quad (35)$$

- avec
- V_r volume géométrique du réacteur,
 - V_m volume mort,
 - V_a volume accessible au gaz,
 - Q débit-volume à travers le réacteur,
 - τ temps de séjour théorique,
 - t_m temps de séjour expérimental.

La figure 31 présente l'influence du débit-volume total d'entrée sur la distribution des temps de séjour mesurée sur un four industriel à 520 °C. Dans le cas présent, pour un débit de 3 001/h (avec charge), le comportement hydrodynamique du four tend vers celui du réacteur parfaitement agité ; par contre, pour ce même débit de 3 001/h mais sans charge, le comportement hydrodynamique du four présente des zones mortes (fluide stagnant).

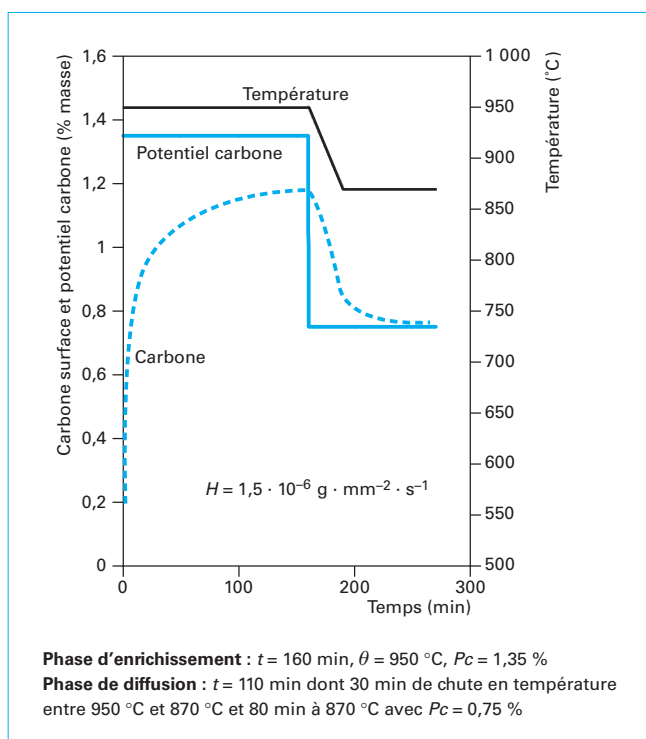


Figure 32 – Évolution de la fraction massique superficielle en carbone et du potentiel carbone au cours d'un cycle de cémentation

4.2 Cémentation traditionnelle : gaz endothermique, azote-méthanol

Le traitement de cémentation à partir de mélanges CO – H₂, provenant d'un générateur ou de l'instillation d'un liquide organique (méthanol), est réalisé suivant un cycle de cémentation pendant lequel le potentiel carbone est contrôlé à partir soit d'une régulation du type T–CO–CO₂ soit du type T–CO–O₂ (§ 2.2). Généralement, le cycle comporte une phase d'enrichissement suivie d'une phase de diffusion dont l'objectif est (figure 32) de créer un profil de fraction massique en carbone avec une forme parfaitement adaptée pour obtenir après trempe des propriétés métallurgiques visées : gradient de contraintes de compression en surface et de dureté. Ce profil doit présenter un plateau de fraction massique en carbone au voisinage de la surface qui est favorable à la distribution des contraintes de compression permettant d'accroître la résistance à l'endommagement de la surface sous l'effet des sollicitations mécaniques.

Ainsi, chaque phase de ce cycle séquencé a un rôle bien défini :

- la **phase d'enrichissement** a pour objectif d'introduire le plus rapidement possible la quantité de carbone nécessaire (figure 32). Pour cela, la température et le potentiel carbone sont choisis les plus élevés possibles afin de favoriser au maximum le transfert de carbone à l'interface gaz-solide, mais restant toujours compatibles avec les caractéristiques métallurgiques du matériau (température limitée par le grossissement de grain) ;

- la **phase de diffusion** dont la durée, la température et le potentiel carbone fixent la fraction massique superficielle en carbone et la forme du profil de fraction massique carbone (plateau de fraction massique en surface (figure 33)) juste avant la trempe martensitique. La fraction massique superficielle en carbone est choisie suivant un critère purement métallurgique car elle détermine le pourcentage d'austénite résiduelle présent en surface après trempe.

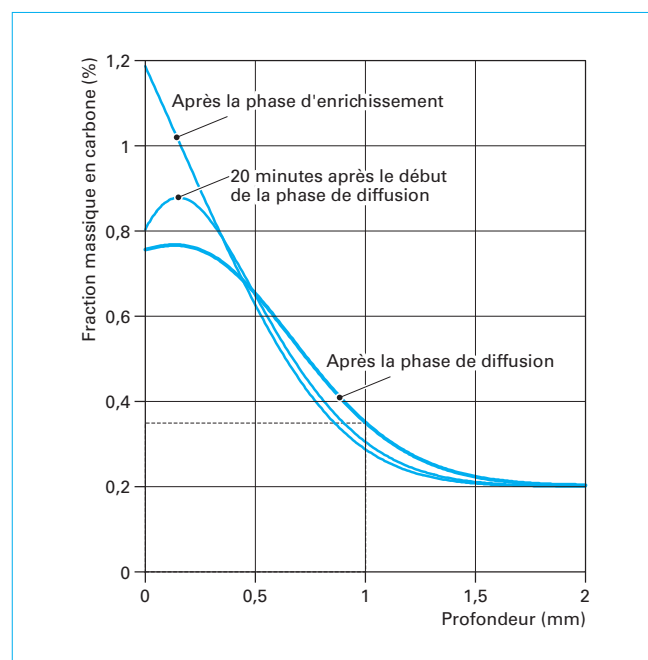


Figure 33 – Profils de fraction massique en carbone après les phases d'enrichissement et de diffusion

La figure 32 présente un exemple de cycle de cémentation pour obtenir un profil carbone visant une fraction massique en carbone de 0,35 % à une profondeur d'environ un millimètre. Cet exemple simule avec une approximation tout à fait acceptable le calcul d'une profondeur efficace de 1 mm définie pour une dureté 550 Hv 0,3, pour un acier de teneur initiale en carbone de 0,2 %, trempé à l'huile (figure 33).

Cette simulation met en évidence que la fraction massique superficielle en carbone évolue tout au long du cycle de cémentation (figure 32) :

- pendant la phase d'enrichissement, la fraction massique superficielle en carbone reste très inférieure au potentiel carbone ; la vitesse de transfert du carbone est limitée par la vitesse de la réaction chimique : résistance de transfert R_2 ;

- pendant la phase de diffusion, la fraction massique superficielle en carbone est supérieure ou égale au potentiel carbone de l'atmosphère : ce qui provoque une décarburation en début de phase de diffusion (carbone en surface supérieur au potentiel carbone), et un équilibre local à la surface en fin de phase de diffusion (carbone en surface égal au potentiel carbone).

Au cours de ce cycle de cémentation, deux paramètres ne sont pas optimisés et pénalisent globalement ce type de procédé à savoir :

- une vitesse de transfert insuffisante pendant la phase d'enrichissement ;
- une décarburation pendant la phase de diffusion.

Au cours de ces deux étapes transitoires, la fraction massique superficielle en carbone est mal maîtrisée. Pour la phase d'enrichissement, ce mauvais contrôle de la fraction massique en carbone de la surface est accentué pendant la phase de chauffage de la charge. Cette période qui précède la phase d'enrichissement est réalisée dans un mélange CO – H₂. Pendant la mise en température du matériau, le transfert en carbone est mal contrôlé car le potentiel carbone et la température sont en évolution permanente sur une charge qui n'est pas à une température uniforme. Ainsi en fin de phase de chauffage, la fraction massique superficielle en

carbone n'est plus la fraction massique initiale en carbone mais a atteint une valeur mal connue. Cette condition limite mal définie, au début de la phase d'enrichissement à température constante, implique que l'évolution de la fraction massique superficielle pendant la phase d'enrichissement est très difficile à prédire exactement. Pendant la montée en température, le potentiel carbone de l'atmosphère est maintenu (entre 750 °C et 900 °C) à des valeurs relativement faibles pour éviter la formation de suie, les pressions partielles de dioxygène sont alors suffisamment élevées pour permettre la formation d'une résistance de transfert R_2 pénalisant le transfert de carbone à l'interface gaz-solide.

Aujourd'hui, malgré ses imperfections, le traitement de cémentation à partir de mélanges CO – H₂ est suffisamment maîtrisé pour assurer une production reproductible et de qualité. Cette maîtrise est due essentiellement à l'utilisation des systèmes performants de régulation (sonde à oxygène, analyse par absorption infrarouge de CO et de CO₂) et à l'amélioration du comportement hydrodynamique du four.

Toutefois, le procédé de cémentation dit « traditionnelle » est pénalisé par l'existence de la résistance d'interface R_2 qui réduit la vitesse de transfert du carbone à l'interface gaz-solide. L'élimination de la résistance R_2 , grâce à la connaissance de son origine physico-chimique, a été l'objectif des recherches les plus récentes. Les principes et leurs applications industrielles seront développés dans le paragraphe 4.3.

Enfin, pour conclure ce paragraphe, il faut rappeler que la résistance R_2 est à l'origine des difficultés ou de l'impossibilité de cémenter par le monoxyde de carbone certains aciers alliés riches en chrome ou en silicium par exemple et qu'elle est en partie responsable de défauts de cémentation (plages douces) qui affectent le traitement d'aciers faiblement alliés habituellement utilisés.

La **cémentation des aciers martensitiques inoxydables** est particulièrement exemplaire. Même à des températures très élevées (1 050-1 100 °C), aucun transfert de carbone ne se produit à l'interface gaz-solide quel que soit le mélange gazeux CO – H₂ utilisé. Nous avons montré [16] que ce phénomène est dû à la formation, pendant la phase de chauffage, d'une couche passivante d'oxyde de chrome Cr₂O₃ : à 750 °C par exemple, une pression partielle de dioxygène inférieure à $5 \cdot 10^{-27}$ atm serait nécessaire pour éviter la formation de cette couche, ce qui est pratiquement impossible à l'échelle industrielle. L'étude du procédé de cémentation en phase gazeuse de ces aciers a montré que pour assurer un transfert de carbone homogène à travers l'interface gaz-solide, la phase d'enrichissement en carbone, réalisée sous hydrocarbure, doit être précédée d'une phase d'oxydation (sous air ou sous atmosphère riche en oxygène) à haute température afin de transformer la couche d'oxyde Cr₂O₃ (absence totale de transfert en carbone) en oxydes mixtes de type M₃O₄ et M₂O₃ dont la résistance sur le transfert du carbone vers la phase solide est faible. Ces oxydes mixtes sont perméables au transfert du carbone et sont réduits partiellement par l'hydrocarbure à haute température (950 °C) pour former des carbures de type M₃C et M₇C₃ (figure 34).

4.3 Procédés modernes. Protection de l'environnement

La compréhension des mécanismes de transfert de matière, des mécanismes physico-chimiques associés à la réaction gaz-solide et des caractéristiques hydrodynamiques et thermiques des réacteurs a permis de concevoir des procédés permettant d'accroître la productivité par réduction des temps de traitement et corrélativement de **réduire la consommation d'énergie**.

La **réduction des temps de traitement** est obtenue pour l'essentiel, par l'accroissement des vitesses de transfert du carbone : réduction des résistances de transfert R_1 , R_2 et R_3 .

– La réduction de la résistance de transfert en phase gazeuse R_1 est obtenue par destruction de la couche limite dans le gaz au voisinage de l'interface gaz-solide. La circulation du gaz et son bras-

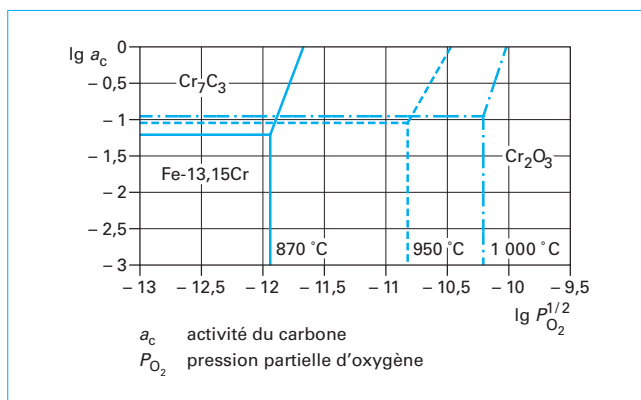


Figure 34 – Diagramme de stabilité des phases du système Fe-13 %Cr-C-O à 870, 950, 1 000 °C [16]

sage au travers de la charge des pièces sont les facteurs essentiels permettant d'atteindre cet objectif.

– La réduction de la résistance au transfert du carbone en phase solide R_3 est obtenue en utilisant les températures les plus élevées possibles pendant les phases d'enrichissement en carbone et pendant les phases de diffusion. L'élévation de la température est limitée par certains phénomènes métallurgiques (grossissement de grains) ou par déformation des pièces (fluage). Des températures de 960-980 °C peuvent très souvent être utilisées pendant les phases d'enrichissement en carbone.

– La réduction de la résistance de transfert du carbone à l'interface gaz-solide R_2 par l'élimination de la couche d'oxyde ou d'oxygène adsorbé est obtenue par l'utilisation d'atmosphères adaptées permettant d'atteindre une fraction massique en carbone à l'interface gaz-solide la plus élevée possible. Température élevée et fraction massique en carbone à l'interface gaz-solide égale à la fraction massique à saturation dans l'austénite assurent le transfert optimal du carbone dans l'acier.

Cette réduction des temps de traitements doit évidemment s'accompagner d'un traitement uniforme sur l'ensemble des pièces, ce qui implique d'une part que les gradients thermiques dans la charge soient limités à ± 5 °C et que d'autre part le four, réacteur chimique, se comporte comme un réacteur parfaitement agité c'est-à-dire en particulier sans court-circuits ni zones mortes.

Après la réduction de la consommation d'énergie, le deuxième objectif est de **réduire les rejets de gaz à effet de serre** dans l'atmosphère. Les agents de cémentation étant soit le monoxyde de carbone, soit un hydrocarbure, il est hors de question de les rejeter sans les avoir totalement oxydés sous forme de dioxyde de carbone CO₂. Pour réduire ces rejets de CO₂, il faut strictement limiter l'usage des gaz de cémentation (monoxyde de carbone et hydrocarbures) à la seule phase d'enrichissement en carbone, la montée en température et la phase de diffusion permettant d'ajuster le profil de fraction massique en carbone s'effectuant dans une atmosphère exempte de carbone. L'utilisation de fours dont la conception conduit à un comportement de réacteur parfaitement agité permet de réduire le débit total de gaz introduit (au moins de moitié), ce qui est une contribution complémentaire importante de la réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Trois procédés modernes mettant en œuvre tout ou partie de ces principes sont décrits et analysés dans les paragraphes suivants.

4.3.1 Enrichissement en carbone par un hydrocarbure

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 2.6, l'utilisation d'un hydrocarbure dans la phase gazeuse permet d'éviter l'adsorption d'oxygène ou la formation d'une couche d'oxyde et donc d'éli-

miner la résistance de transfert R_2 . L'hydrocarbure (propane, méthane, acétylène, éthylène etc.) doit être utilisé sous pression réduite.

Deux techniques peuvent être mise en œuvre :

- la pression totale dans le réacteur est inférieure à la pression atmosphérique, le procédé de cémentation est alors appelé à **basse pression** et parfois par un abus de langage « **cémentation sous vide** ». Les pressions utilisées varient de quelques millibars (procédés assistés par un plasma) à quelques dizaines de millibars (procédés basse pression) ;

- la pression totale dans le réacteur est égale ou voisine de la pression atmosphérique ; l'hydrocarbure doit être dilué dans un gaz inerte ; la pression partielle de l'hydrocarbure est choisie en tenant compte du débit total de gaz circulant dans le réacteur.

À quelques variantes près, ces procédés utilisent les séquences suivantes :

- un chauffage jusqu'à la température d'enrichissement en carbone dans une atmosphère neutre à pression atmosphérique ou sous pression réduite. Il s'agit le plus souvent de diazote ;

- une phase d'enrichissement en carbone réalisée à l'aide d'une succession d'injections d'hydrocarbure interrompues par une période de diffusion. Les caractéristiques des séquences injections-diffusion sont déterminées empiriquement. Elles conduisent à un transfert du carbone le plus souvent à flux constant (procédés basse pression) parfois à fraction massique superficielle constante (procédés à la pression atmosphérique) ;

- un ajustement du profil de fraction massique effectué au cours d'une phase de diffusion à flux nul à l'interface gaz-solide ; celle-ci est réalisée dans une atmosphère neutre à basse pression ou à pression atmosphérique.

4.3.2 Enrichissement en carbone par un hydrocarbure puis par le monoxyde de carbone

Ce traitement, mis en œuvre à la pression atmosphérique, combine les avantages de la cémentation par un hydrocarbure (élimination de la résistance de transfert R_2 formée pendant la phase de chauffage et vitesse initiale d'enrichissement en carbone très importante) et ceux de la cémentation par le monoxyde de carbone (contrôle et régulation du procédé en boucle fermée). Comme pour le procédé précédent, ce procédé comporte trois phases [14] (figure 35) :

- chauffage sous atmosphère neutre ;
- enrichissement par injections d'hydrocarbure puis par un mélange CO - H₂, ce qui correspond à un transfert du carbone à fraction massique superficielle égale à la fraction massique à saturation du carbone dans l'austénite, c'est-à-dire à flux de carbone à l'interface gaz-solide maximal ;
- phase de diffusion à flux nul pour permettre d'ajuster le profil de fraction massique en carbone.

La phase d'enrichissement par l'hydrocarbure permet d'obtenir en moins de deux minutes la fraction massique en carbone super-

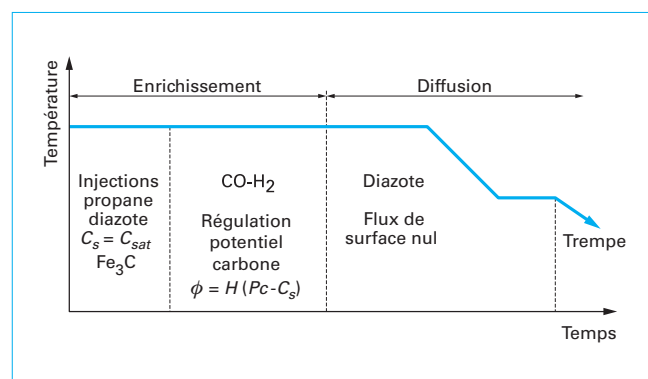


Figure 35 – Cycle de cémentation propane – puis méthanol (phase de montée en température sous atmosphère neutre (diazote))

ficielle égale à la saturation de l'austénite (C_{sat}), cette concentration étant matérialisée par la présence d'îlots de cémentite en surface qui se dissolvent pendant la phase de diffusion. L'enrichissement par le monoxyde de carbone s'effectue à potentiel carbone égal à C_{sat} , ce qui permet d'éviter la formation de la couche d'oxydes le plus souvent observée au cours de la cémentation traditionnelle.

4.3.3 Protection de l'environnement

Les deux procédés décrits aux paragraphes 4.3.1 et 4.3.2 permettent une réduction considérable des rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère par :

- une utilisation des gaz (hydrocarbures ou monoxyde de carbone) strictement limitée à la phase d'enrichissement en carbone ;
- une diminution de la durée de la phase d'enrichissement par l'élimination de la résistance de transfert R_2 et une température aussi élevée que possible.

Une version récente de ces traitements modernes permet même d'éliminer la phase initiale d'injections d'hydrocarbure en utilisant, pendant la phase de chauffage une atmosphère générée « *in situ* » dont la pression partielle en oxygène et la température de point de rosée sont suffisamment faibles pour éviter la formation de la couche d'oxygène adsorbé (diminution de la résistance de transfert R_2) ($P(O_2) \approx 10^{-20}$ atm et température de point de rosée ≈ -30 °C).

Ces nouveaux procédés, mis en œuvre dans des réacteurs (fours de traitement) dont le comportement parfaitement agité permet de réduire le débit d'entrée de gaz de traitement pendant la phase d'enrichissement d'un facteur 2, permettent au total de diviser par un facteur 4 les rejets de gaz à effet de serre. Associés parfois à un procédé de trempe utilisant un flux rapide de gaz sous pression, ces procédés réduisent au maximum leur impact écologique.

Théorie des traitements thermochimiques

Cémentation. Carburation

par **Jacky DULCY**

Ingénieur de recherche CNRS, ingénieur civil des Mines

et **Michel GANTOIS**

Professeur à l'École Nationale Supérieure des Mines et à l'École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Nancy

Références bibliographiques

Concernant la **normalisation** et les **fournisseurs** ou les **industriels**, le lecteur se reportera en [Doc. M 1 226].

- [1] DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Principe de la cémentation et de la carbonituration*. Traitement thermique, n° 289, p. 46-54 (1996).
- [2] YAHIA (M.). – *Contribution à l'étude de l'influence de l'azote dans les traitements thermochimiques de la surface des aciers en phase austénitique*. Doctorat INPL Nancy (1995).
- [3] BOURDIL (C.). – *Les atmosphères de traitement thermique*. Collection des techniques gazières (1981).
- [4] CHIPMAN (J.). – *Thermodynamics and Phase Diagram of the Fe-C system*. Metallurgical transactions, vol. 3, p. 55-64, janv. 1972.
- [5] ELLIS (T.). – *Some Thermodynamic properties of carbon in Austenite*. Journal of the Iron Steel Institut, n° 201, p. 582-587 (1963).
- [6] WYSS (U.). – *Grundlagen des Einsatzhärtens*. Häterei-Technische Mitteilungen, vol. 45, n° 1, p. 44-56 (1990).
- [7] GUNNARSON (S.). – *Einfluß von Legierungselementen auf den C-Gehalt von aufgekohlten Einsatzstählen*. Häterei-Technische Mitteilungen, vol. 22, n° 4, p. 292-295 (1967).
- [8] DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Mesure du potentiel carbone d'une atmosphère à l'aide des équilibres chimiques*. Traitement thermique, n° 203, p. 35-42 (1986).
- [9] GANTOIS (M.). – *Détermination des très faibles pressions partielles d'oxygène dans une atmosphère gazeuse*. Traitement thermique, n° 200, p. 25-29 (1986).
- [10] GRABKE (H.J.). – *Kinetics of gas solid interaction*. Surface Layers Structure-Property Relations, Materials Science Forum, *Trans. Tech. Publications Switzerland-Germany-UK-USA*, vol. 154, p. 69-86 (1994).
- [11] BILGER (P.). – *Caractérisation et optimisation de la cémentation en phase gazeuse à la pression atmosphérique : définition d'un nouveau procédé*. Mémoire CNAM Nancy, p. 1-145 (1997).
- [12] DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Progrès dans la connaissance des mécanismes de transfert appliqués aux traitements thermiques*. Traitement thermique, n° 360, p. 25-31, janv.-févr. 2005.
- [13] DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Progrès dans la connaissance des mécanismes de transfert appliqués aux traitements thermiques*. Traitement thermique, n° 368, p. 31-45, janv.-févr. 2006.
- [14] DULCY (J.), BILGER (P.), ZIMMERMANN (D.) et GANTOIS (M.). – *Characterisation and optimisation of a carburizing treatment in gas phase : definition of a new process*. La metallurgia italiana, n° 4, p. 39-44 (1999).
- [15] GANTOIS (M.). – *Mechanisms and modelling of mass transfer during gas-solid thermochemical surface treatment – New process and new process control for carburizing and nitriding*. Proceedings of Materials Science Forum, vol. 163-165, p. 37-48 (1994).
- [16] TURPIN (Th.). – *Étude des transferts de matière et des transformations de phases au cours de la cémentation en phase gazeuse à la pression atmosphérique d'aciers inoxydables fortement alliés*. Thèse de Doctorat I.N.P.L. Nancy, sept. 2002.
- [17] TURPIN (Th.), DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Prediction of phase distribution and chemical composition during gas carburizing of stainless steels*. Journal de Physique IV, vol. 120, p. 249-257, déc. 2004.
- [18] THERMO-CALC AB. – *Royal Institute of Technology de Stockholm*.
- [19] BORGSTAM (A.), ENGSTRÖM (A.), HÖGLUND (L.) et ÅGREN (J.). – *J. Phase Equilibria*, vol. 21, p. 269-280 (2000).
- [20] TURPIN (Th.), DULCY (J.) et GANTOIS (M.). – *Carbon Diffusion and Phase Transformations during Gas Carburizing of High Alloyed Stainless Steels : Experimental Study and Theoretical Modeling*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 36A, P, 2751-2760, oct. 2005.

Ouvrages de référence

- [21] ADDA (Y.) et PHILLIBERT (J.). – *La diffusion dans les solides*. Presses Universitaires de France, 1 vol., 663 p. (1966).
- [22] STULL (D.R.) et PROPHET (H.). – *JANAF Thermochemical tables*, Washington, Office of standard reference data, National Bureau of Standards, second edition, 1141 p. (1971).
- [23] KUBASCHEWSKI (O.), EVANS (E.L.) et AL-COK (C.B.). – *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon Press, 4 ed. (1967).
- [24] KIRKALDY (J.S.) et YOUNG (D.J.). – *Diffusion in the condensed state*. The Institute of Metals, 527 p. (1987).
- [25] HILLERT (M.). – *Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations*. Cambridge University Press, 538 p. (1998).
- [26] SAUNDERS (N.) et MIODOWNIK (A.P.). – *CALPHAD Calculation of Phase Diagrams*. Pergamon Materials Series, R.W. Cahn, 479 p. (1998).
- [27] VILLERMAUX (J.). – *Génie de la réaction chimique conception et fonctionnement des réacteurs*. Paris. Lavoisier, 421 p. (1985).

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- [28] GHIGLIONE (D.), LEROUX (C.) et TOURNIER (C.). – *Pratique des traitements thermochimiques. Aspects théoriques. Classification*. Traitements des métaux [M 1 225], juil. 1994.
- [29] HERTZ (J.). – *Diagrammes d'équilibre. Alliages binaires*. Étude de propriétés des matériaux [M 70], déc. 1999.
- [30] HERTZ (J.). – *Diagrammes d'équilibre. Alliages ternaires et multiconstitués*. Étude et propriétés des matériaux [M 4 105], déc. 2003.
- [31] GHIGLIONE (D.), LEROUX (C.) et TOURNIER (C.). – *Cémentation. Carbonituration*. Traitement des métaux [M 1 226], juil. 1994.

Logiciels

Les logiciels THERMO-CALC et DICTRA sont commercialisés par Thermo-Calc AB à Stockholm (Suède) : <http://www.thermocalc.com>