

## Contrôle de la cémentation gazeuse

### 1. Définitions et principes

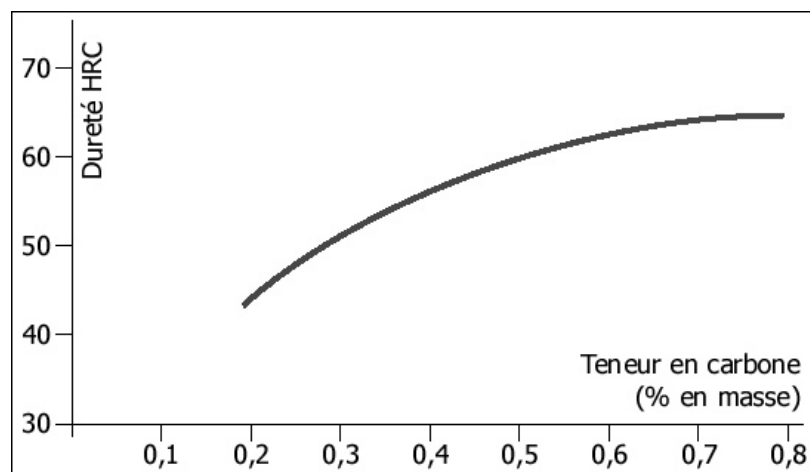
#### 1.1. But de la cémentation :

La cémentation est un traitement thermochimique superficiel qui consiste à augmenter la teneur superficielle en C d'une pièce, puis à durcir par trempe la structure ainsi obtenue.

Le traitement se décompose en deux phases distinctes :

- Enrichissement de la surface en carbone à haute température (généralement 900 à 980°C). On distingue trois types de cémentation suivant l'état du milieu cémentant : Cémentation solide, cémentation liquide, cémentation gazeuse.
- Trempe de la pièce afin d'obtenir une structure **martensitique (annexe 1)** en surface (<900 HV) et une structure plus douce (bainite) à cœur.

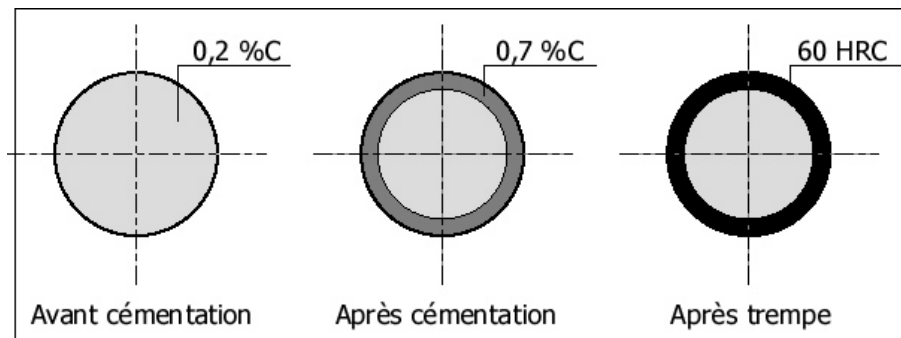
On sait que le durcissement superficiel d'un alliage fer-carbone est directement relié à sa teneur en carbone (**figure 1**). La recherche d'une dureté maximale conduit à obtenir des teneurs superficielles en carbone comprises entre 0,7 et 0,9 % de carbone.



**Figure 1 - Dureté en fonction du % de carbone**

Appliquée sur un acier à faible teneur en carbone, la cémentation est un moyen de durcissement superficiel permettant d'assurer une forte mise en précontrainte de compression de la surface et une bonne résistance à l'usure grâce à l'obtention d'une martensite à haute teneur en carbone, tout en garantissant à cœur une bonne ductilité grâce à l'obtention d'une martensite à bas carbone (**figure 2**).

Les profondeurs de diffusion du carbone seront pratiquement limitées à 4 mm pour des raisons économiques évidentes. Ce traitement s'effectue sur de aciers à faible pourcentage en carbone ( $C < 0,25 \%$ ), donc non trempant, possédant une bonne ductilité en vue d'augmenter la dureté superficielle.



**Figure 2 - Principe de la cémentation**

### 1.2. Principe de la cémentation

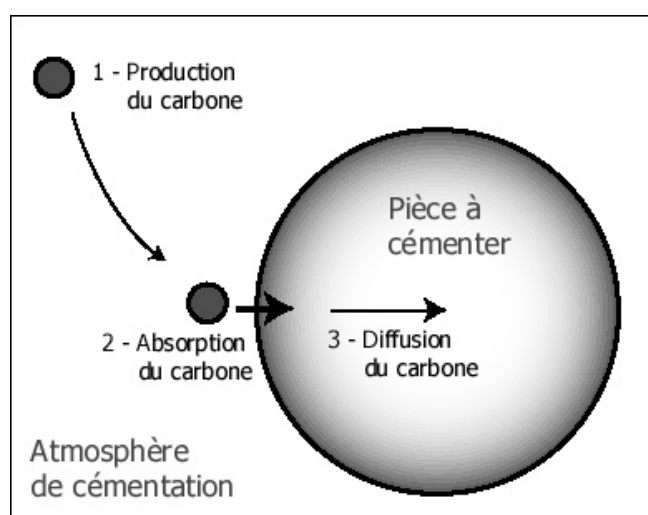
Les pièces à cémenter sont mises en présence d'un corps riche en carbone appelé ciment (Elément apportant le C). Celui-ci peut-être solide, liquide ou gazeux. L'ensemble (pièce - ciment) est porté à une température élevée (875° à 925° C) nécessaire à la diffusion du carbone.

La cémentation s'effectue en trois temps (**Figure 3**) :

- Production du carbone
- Absorption du carbone à la surface de la pièce.
- 35 ▪ La diffusion du carbone : à l'intérieur de la pièce. La teneur souhaitée de carbone en surface est comprise entre 0.7 et 0.9 % de carbone.

La profondeur de la couche cémentée et la rapidité de l'opération sont fonction des trois paramètres suivants :

- Le pouvoir cémentant du ciment caractérisé par son potentiel carbone.
- 40 ▪ La cinétique de réaction gaz-métal (**annexe 2**).
- La diffusion du C dans l'acier.



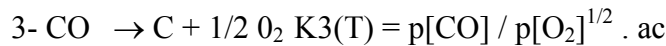
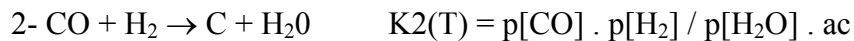
**Figure 3 - Phases de cémentation**

Dans la suite de l'article, nous ne nous intéresserons qu'à la production du potentiel carbone par une atmosphère gazeuse.

## Cémentation gazeuse

Le traitement est réalisé dans un four étanche dans lequel on maintient une atmosphère contrôlée constituée d'un gaz support auquel on ajoute si nécessaire, pour atteindre le **potentiel carbone (annexe 3)** souhaité, un gaz d'enrichissement en carbone et, en plus, en azote dans le cas de la carbonituration.

Les réactions principales de cémentation sont :



avec

$K1, K2, K3$  constante d'équilibre,

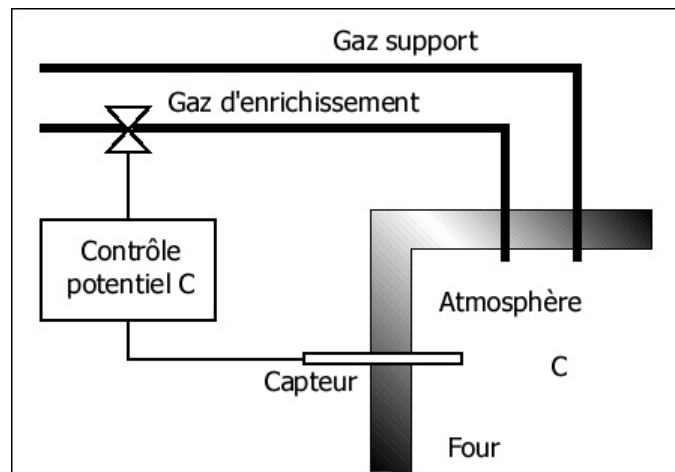
$p[\text{CO}], p[\text{O}]$  pression partielle

$ac$  **activité du carbone (annexe 4)**

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

Une atmosphère de cémentation est constituée (**figure 4**) :

- D'un gaz support faiblement actif. Différent types de gaz ou mélange de gaz sont utilisables, dans la suite nous parlerons uniquement du système Azote-Méthanol.
- D'un gaz d'enrichissement destiné à ajuster le potentiel carbone. C'est le débit de gaz qui est piloté par les divers capteurs de contrôle.



**Figure 4 - Cémentation gazeuse**

### 1.3. Gaz support Azote méthanol

Azote et méthanol sont injectés dans le four de cémentation aux débits fixés par une canne d'injection. Le méthanol est pulvérisé finement dans le four par le débit d'azote. Aux températures rencontrées dans les fours de cémentation (supérieures à 750°C), le méthanol se dissocie en CO et H<sub>2</sub> (**Tableau 1**).

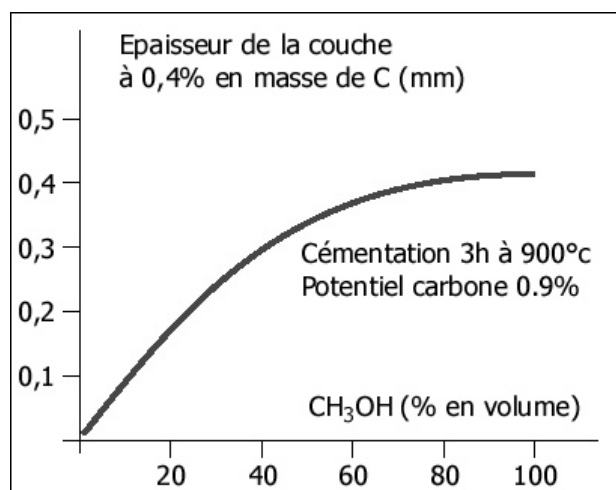
Température (°C)	H <sub>2</sub> (%)	CO (%)	CO <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	CH <sub>4</sub> (%)	N (1)	C (2) (g/kg)
700	61,3	21,4	5,3	7	4,8	80	72
750	63,2	26,7	2,93	4	3	85	41
800	64,3	30	1,45	2,24	1,9	89	19
850	65	31,7	0,69	1,23	1,24	91	7
900	65,5	32,5	0,33	0,69	0,83	92	2
950	65,9	32,9	0,16	0,4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

**Tableau 1 - Décomposition du méthanol**

L'avantage apporté par l'emploi de ces mélanges réside essentiellement dans la souplesse d'utilisation : arrêt immédiat de l'injection de méthanol, **inertage (annexe 5)** instantané à l'azote pour la sécurité, possibilité de modulation du taux de CO par variation du rapport azote/méthanol, éventuellement en cours de cycle.

L'exemple de la **figure 5** montre l'effet du taux de méthanol sur la profondeur de cémentation. On voit également que le gain est peu sensible au-delà de 80 % de méthanol.



**Figure 5 - Influence du taux de méthanol**

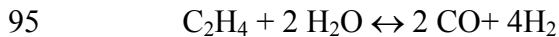
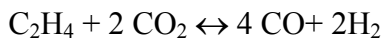
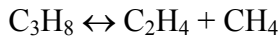
Cette possibilité de modulation a largement contribué à l'optimisation des atmosphères de cémentation avec l'assistance d'un pilotage par un microprocesseur contenant des modèles de calcul des paramètres de l'atmosphère en fonction des lois déterminant le cycle de cémentation.

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

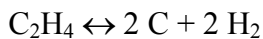
#### 1.4. Gaz d'addition - Enrichissement en carbone

90 L'augmentation du potentiel carbone d'une atmosphère de cémentation sera obtenue en abaissant la teneur des éléments oxydants  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ; l'apport d'un hydrocarbure, par exemple le propane, comme gaz additionnel permet d'obtenir cette évolution.

Le propane se dissocie d'abord en méthane et éthylène :



L'enrichissement en carbone dépend du débit de propane. Ce débit ne devra toutefois pas être trop important car il peut y avoir dissociation de l'hydrocarbure :



100 Il y a alors dépôt de carbone car le processus de cémentation par transfert direct de carbone est nul. C'est ainsi qu'apparaissent les suies dans le four.

Le principe du contrôle de l'atmosphère de cémentation est basé sur le fait que les teneurs  $x$  en  $\text{CO}$  (20%) et en  $\text{H}_2$  (40%) y sont pratiquement constantes, quelque soit le type d'atmosphère.

Dans ces conditions :

$$ac = x^2 / p[\text{CO}_2] \text{ K1}$$

105 ou 
$$ac = xy / p[\text{H}_2\text{O}] \text{ K2}$$

ou 
$$ac = x / p[\text{O}_2] \text{ K3}$$

$x$  et  $y$  étant constant,  $ac$ , et donc l'enrichissement en C, ne dépend que de :

$$p[\text{CO}_2] \text{ ce qui demande l'analyse du } \text{CO}_2$$

ou 
$$p[\text{H}_2\text{O}] \text{ ce qui impose le contrôle du point de rosée}$$

110 ou 
$$p[\text{O}_2] \text{ ce qui demande l'utilisation d'une Sonde à oxygène}$$

Les **figures 6, 7 et 8** donnent des exemples de courbes de détermination du potentiel carbone d'une atmosphère azote-méthanol 40/60 à partir des paramètres de contrôle %  $\text{CO}_2$  – %  $\text{O}_2$  – température de rosée.

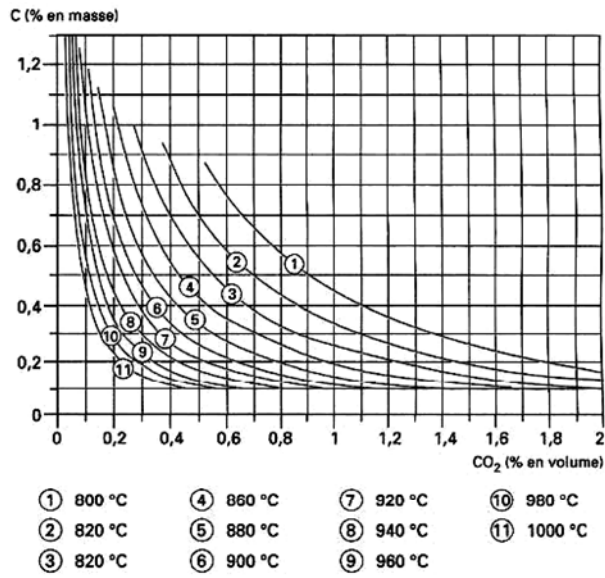


Figure 6

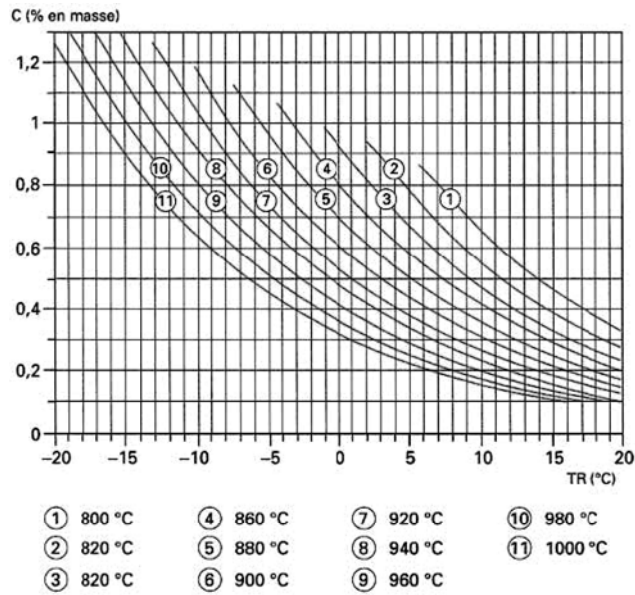


Figure 7

115

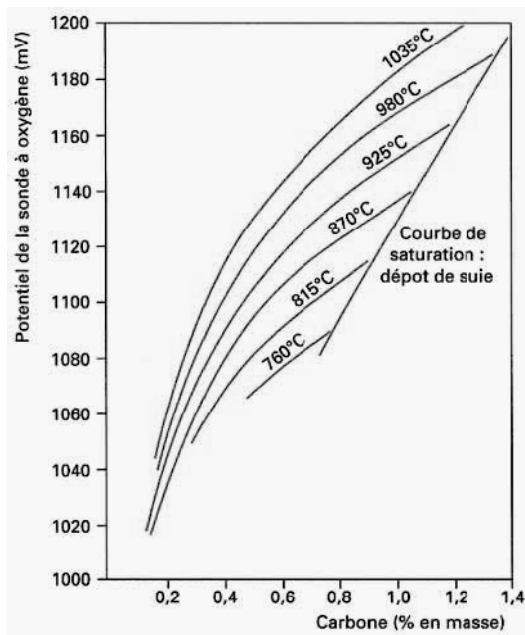


Figure 8

## 2. Contrôle et régulation des atmosphères

L'intérêt de la cémentation en phase gazeuse réside dans les possibilités de contrôle des processus de transfert de carbone depuis l'atmosphère vers l'acier. Le paramètre déterminant du contrôle de l'atmosphère est le potentiel carbone.

### 2.1. Analyse par infrarouges de CO, CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>

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

L'exploitation de la mesure des teneurs en CO et CO<sub>2</sub> repose sur l'équilibre  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ . La mesure du CH<sub>4</sub> résiduel dans l'atmosphère est un moyen complémentaire de contrôle des réactions d'addition à partir du méthane ou du propane et des atmosphères air-méthane.

Quoique les technologies diffèrent avec les fabricants, les appareils fonctionnent tous selon le principe de l'absorption infrarouge non dispersive (**annexe 6**). Ils comparent l'absorption d'une émission infrarouge déterminée (celle de la source) dans une chambre de référence contenant un étalon de gaz à mesurer avec celle d'une chambre d'analyse où circule l'atmosphère à analyser. Des détecteurs, de technologies différentes et brevetés par les constructeurs, permettent de mesurer la différence d'absorption et induisent un signal électrique de mesure de concentration (**figure 9**).

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

- le choix d'une position du tube de prélèvement représentative de l'atmosphère qui balaie la charge (loin des résistances ou tubes radiants, loin des zones froides) ;
- un système de filtration de l'atmosphère efficace, pour :
  - éviter l'encrassement des appareils et tubulures,
  - piéger par condensation l'éventuelle vapeur d'eau.

La **figure 10** illustre une centrale de prélèvement adaptée à l'utilisation d'analyseurs de CO et CO<sub>2</sub>.

L'intérêt des analyseurs à infrarouges réside dans l'analyse en continu de l'atmosphère. De plus, ils sont étalonnables, moyennant des bouteilles de gaz étalons. La fréquence de cet étalonnage est donnée par le constructeur en fonction des conditions d'utilisation.

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

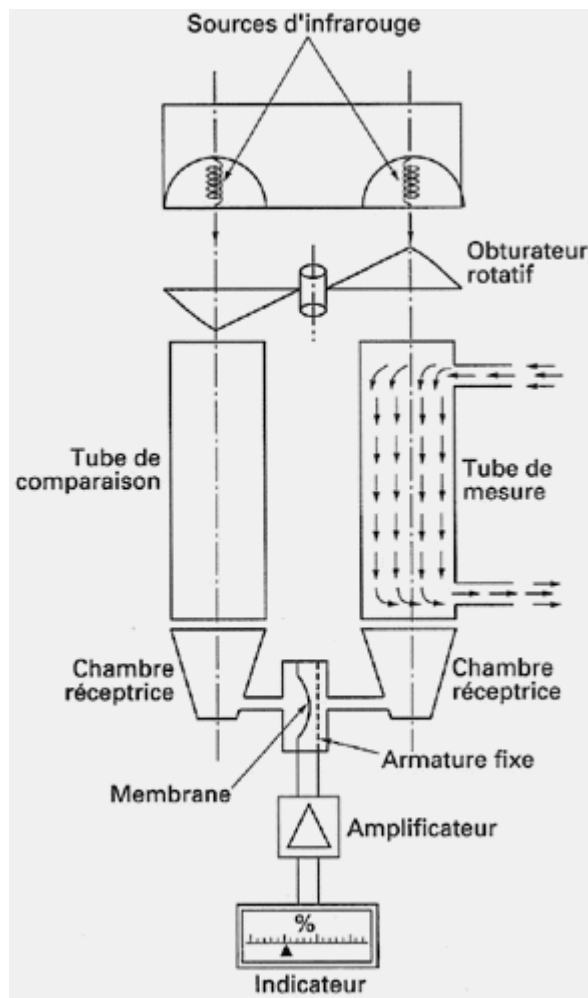


Figure 9 - Schéma de principe de l'analyseur à infrarouges

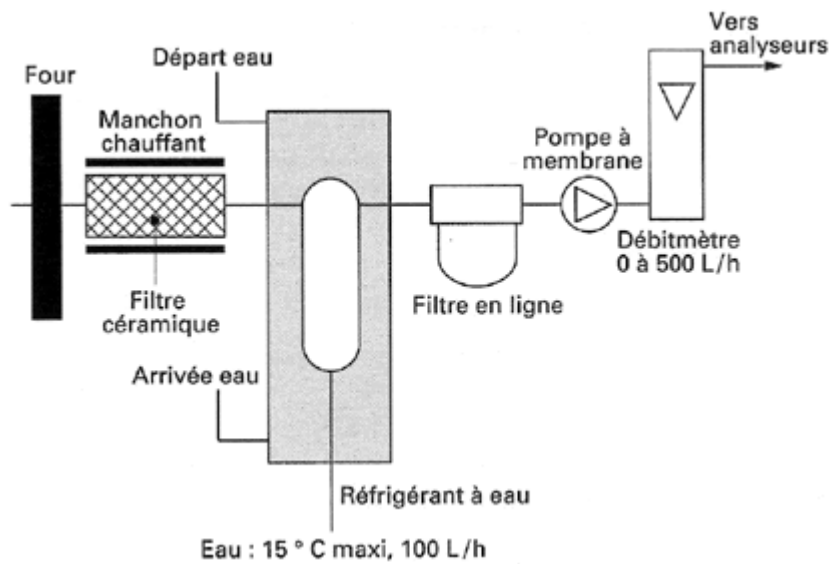
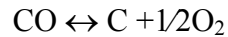


Figure 10 - Centrale de prélèvement

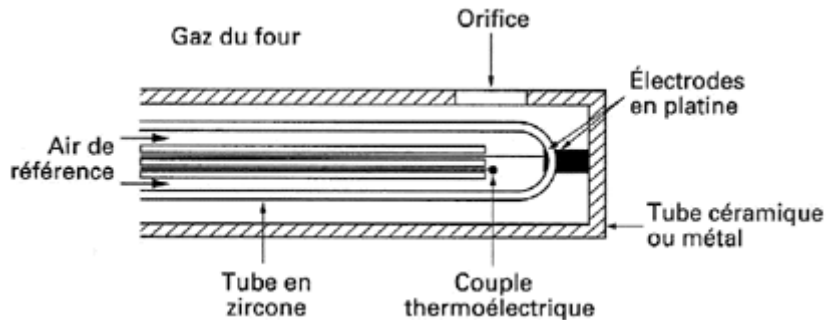


## 2.2. Sonde à oxygène

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



Dans cet équilibre apparaît de l'oxygène moléculaire qui peut être mesuré grâce à l'effet de conduction ionique (**annexe 7**) de l'oxyde de zirconium (zircone) quand ce dernier est porté à haute température et de telle manière qu'il existe une différence de pression partielle de part et d'autre de la zircone (**figure 11**).



165 **Figure 11 - Schéma de principe d'une sonde à oxygène**

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

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

avec T (K) température absolue.

La pression partielle en oxygène de référence  $p_{\text{O}_2\text{ref}}$ , obtenue en général par le balayage d'une des parois de la zircone par de l'air, ainsi que celle de l'oxygène de l'atmosphère du four, peuvent être estimées dans des conditions de travail d'un four classique (où la pression est de 1 atm) :

$$p_{\text{O}_2\text{ref}} = 0,21$$

$$p_{\text{O}_2} = (\% \text{O}_2) / 100$$

d'où

$$175 \quad E(\text{mV}) = 4,96 \cdot 10^{-2} T [1,30 - \lg(\% \text{O}_2)]$$

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

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

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

### 2.3. Mesure de la température de rosée

Cette méthode repose sur l'équilibre de cémentation :



Dans les conditions de fonctionnement d'un four classique :

$$p_{\text{CO}} = (\% \text{ CO})/100$$

$$p_{\text{H}_2} = (\% \text{ H}_2)/100$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = (\% \text{ H}_2\text{O})/100$$

Les teneurs en CO et H<sub>2</sub> sont accessibles soit par analyse infrarouge, soit par chromatographie en phase gazeuse. La teneur volumique en vapeur d'eau est mesurée à l'aide de la température de rosée, selon la relation suivante :

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \exp [19,3368 - 5422,18 / (\text{TR} + 273,16)]$$

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

Différents appareils, manuels ou automatiques, permettent de mesurer la température de rosée (figure 12). Ils ont tous l'inconvénient de ne pas permettre une mesure en continu, et ils ne peuvent pas en outre être aisément étalonnés. Une nouvelle génération d'appareils reposant sur l'effet semi-conducteur permettra peut-être de rendre la mesure de la température de rosée continue dans un proche avenir.

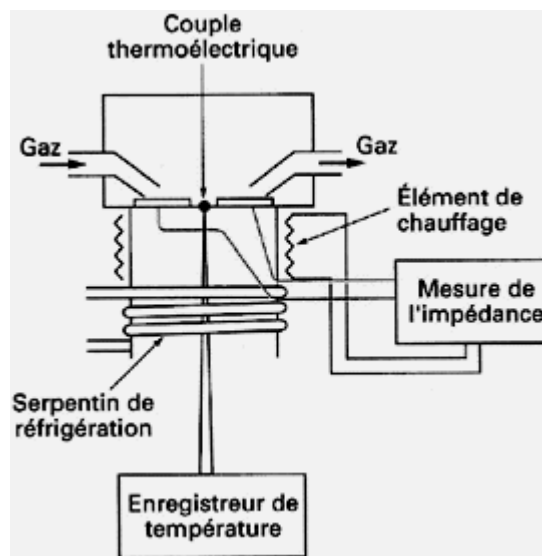


Figure 12 - Schéma d'appareil de mesure de température de rosée par variation d'impédance à la suite d'une condensation

Connaissant la température de rosée, les teneurs en CO et H<sub>2</sub>, il est possible d'accéder au potentiel carbone ; la mesure de la température de rosée nécessite quelques précautions afin d'éviter les erreurs de mesure :

- 210
- éviter qu'une condensation se produise dans les tubulures de prélèvement d'atmosphère, donc utiliser des tubulures courtes, à l'abri des courants d'air et à une température le plus possible voisine de 20°C;
  - éliminer par une filtration appropriée toutes les particules du prélèvement d'atmosphère (essentiellement suie) qui constituent des germes de condensation de la vapeur d'eau et
- 215 peuvent conduire à des erreurs de plusieurs degrés sur la température de rosée.

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

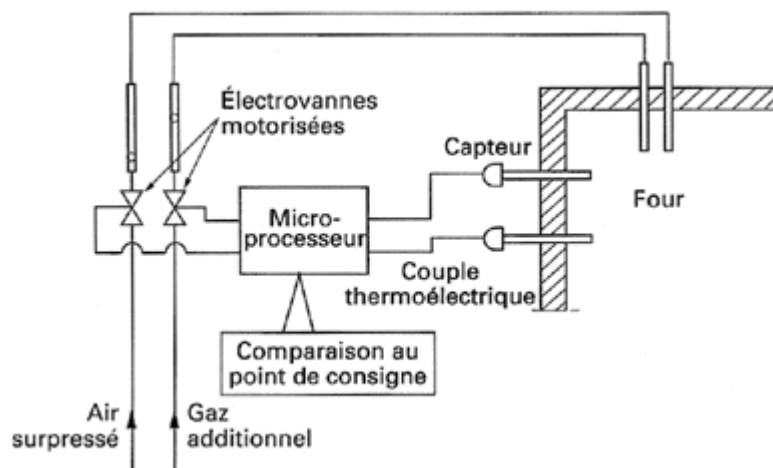
#### 2.4. Pilotage et optimisation du cycle de traitement

L'article a illustré l'utilisation des modèles informatiques dans la gestion du transfert de matière.

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

- 225
- la conduite de gaz d'enrichissement, pour augmenter le potentiel carbone;
  - une conduite d'air comprimé ou surpressé pour diminuer le potentiel carbone (cette deuxième option se développe actuellement afin de réaliser des changements rapides de potentiel carbone et rendre ainsi possibles des cycles rapides complexes, à plusieurs niveaux de potentiel carbone).

- 230 La **figure 13** résume ces possibilités.



**Figure 13 - Schéma de principe de régulation automatique d'atmosphère**

L'optimisation des cycles de traitements nécessite une informatique plus lourde que celle précédemment décrite, car le principe d'optimisation réside dans la gestion de la diffusion du carbone dans l'acier.

235 La logique des systèmes informatiques de gestion des fours de cémentation gazeuse est la suivante (**Figure 14**) :

- début de cémentation à partir du moment où la surface des pièces atteint 750°C;
- première phase d'enrichissement maximal, en régulant la valeur du potentiel carbone à une valeur élevée  $C_{max}$ , afin de bénéficier de la cinétique d'enrichissement la plus rapide; entre-temps la température monte, de 750°C jusqu'au point de consigne. Il est à noter que pour là encore gagner du temps sur le cycle, les températures de cémentation évoluent vers des valeurs élevées (980°C) ; la durée de la première phase est fonction de la profondeur de cémentation visée;
- 240
- 245 ▪ seconde phase, dite de diffusion, durant laquelle la teneur superficielle en carbone diminue jusqu'au point de consigne (en général 0,8 %C ou une valeur calculée selon la composition de l'acier) et le profil carbone s'aplatit.

Cette méthode d'optimisation suppose :

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

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