

Les atmosphères de cémentation

1. Les conditions de la cémentation

Il s'agit d'introduire du carbone dans le réseau cristallin du fer. Cela ne peut se faire que dans le fer γ qui a des interstices suffisamment grand. Il faut donc être à suffisamment haute température, ce qui favorise aussi la diffusion.

Le traitement est lent, quelques heures, est la cémentation n'affecte que la couche superficielle de l'objet traité.

Naturellement, le refroidissement est en général rapide, le but de la cémentation étant de durcir la surface du matériau. On obtient donc de la martensite en surface et on réalise ensuite un revenu.

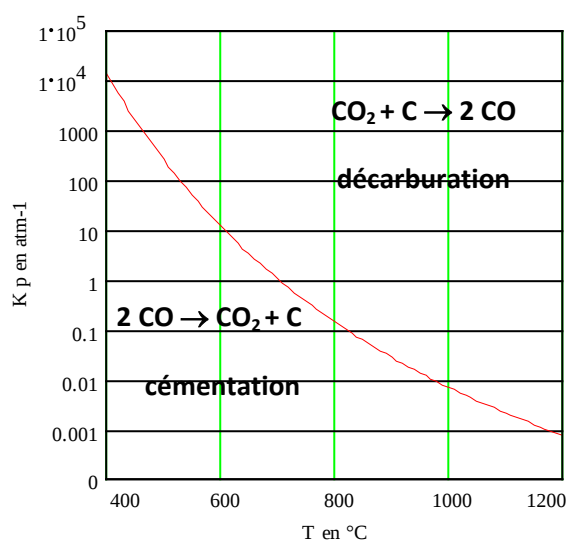
2. L'équilibre de Boudouard

Différentes atmosphères permettent de réaliser la cémentation mais l'apport de carbone résulte du contrôle de l'équilibre de Boudouard qui concerne la réaction :



La réaction est exothermique.

La constante d'équilibre est $K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = e^{-\frac{\Delta G^\circ_T}{RT}} = e^{\frac{20721}{T} - 21,23}$



On remarque que quand la température augmente, K_p diminue et donc que la pression en CO_2 diminue et que la quantité de carbone libérée est plus faible. Cela est conforme à la loi de modération qui favorise la réaction exothermique quand T augmente.

Afin de déplacer vers la cémentation, on va ajouter un léger excès de CO .

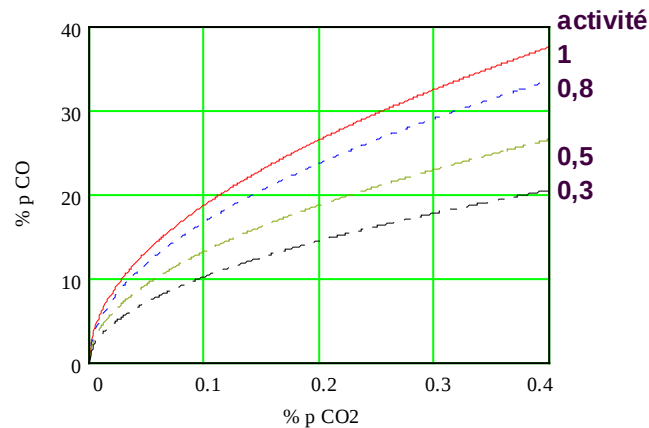
On écrira ainsi la constante d'équilibre $K_p = \frac{a_c p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2}$ où a_c est l'activité du carbone.

Si $a_c = 1$, on est dans les conditions d'équilibre.

Si $a_c > 1$, de la suie se dépose sur l'objet. La « pression » de carbone est trop élevée.

On recherche donc une valeur de $a_c < 1$.

On a ci-dessous la courbe p_{CO} en fonction de p_{CO_2} à la température de 900 °C pour différentes valeurs de a_c .



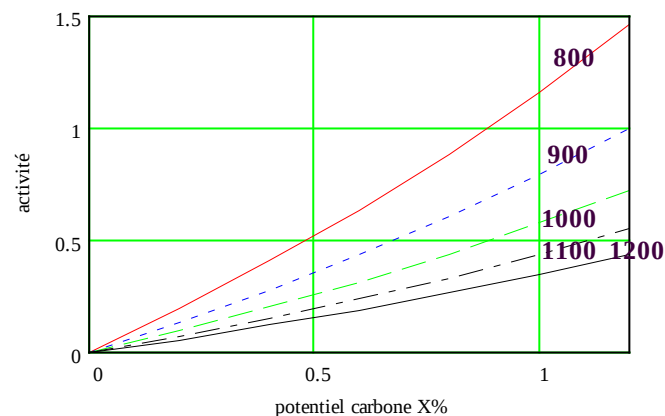
On remarque que pour une atmosphère à la pression atmosphérique, p CO est de l'ordre de 0,2 à 0,3 atm et p CO₂ est toujours très faible.

3. Le potentiel carbone

Le potentiel carbone X % est le % massique en carbone de l'austénite non alliée en équilibre avec l'atmosphère à la température et à la pression d'utilisation.

On a pu établir la relation de Gunnarson qui relie X %, a_c et T :

$$a_c = 1,07 \frac{X\%}{100 - 19,5 X\%} e^{4798,6/T} \text{ où réciproquement } X\% = \frac{100 a_c}{19,5 a_c + 1,07 e^{4798,6/T}}$$



Exemples :

- T = 900 °C, X % = 0,8 d'où a_c = 0,606
- T = 900 °C, a_c = 0,8 d'où X % = 1,0053

On peut caractériser le pouvoir cémentant ou décarburant d'un gaz.

Si on considère la réaction $2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$ avec $K_p = 0,03 \text{ atm}^{-1}$ à 900°C. Une augmentation de CO ne fera que peu varier la quantité de carbone, CO a un faible pouvoir cémentant. Une augmentation de CO₂ fera varier dans la même proportion la quantité de carbone, CO₂ a un fort pouvoir décarburant.

De façon analogue, pour la réaction $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$ avec $\Delta G^\circ_T = 89900 - 109,3 T$ et donc $K_p = 50,7 \text{ atm}$ à 900 °C, on justifie que CH₄ a un fort pouvoir cémentant et H₂ un faible pouvoir décarburant.

4. La production d'atmosphères de cémentation

a. Les combustions du méthane

- La combustion complète : $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
En fait, elle se réalise dans l'air : $\text{CH}_4 + 2 (\text{O}_2 + 3,76 \text{N}_2) \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 7,52 \text{N}_2$
avec $\Delta H^\circ = -802 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Elle est exothermique et ne nécessite pas de chaleur pour s'entretenir. L'atmosphère est trop décarburante et trop oxydante pour réaliser la cémentation.
- La combustion catalytique idéale : $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} (\text{O}_2 + 3,76 \text{N}_2) \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2 + 1,88 \text{N}_2$
avec $\Delta H^\circ = -41,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La réaction est exothermique mais il faut l'orienter et l'entretenir avec du nickel porté à 1050°C . C'est donc une réaction endothermique.
- La combustion catalytique réelle : il y a un excès d'air. $\text{CH}_4 + (\frac{1}{2} + x) (\text{O}_2 + 3,76 \text{N}_2) \rightarrow y \text{CO} + (1-y) \text{CO}_2 + 2y \text{H}_2 + 2(1-y) \text{H}_2\text{O} + (\frac{1}{2} + x) 3,76 \text{N}_2$
La conservation de O conduit à : $1 + 2x = y + 2(1-y) + 2(1-y)$ soit $1-y = 2/3x$

On peut définir :

Le rapport air-gaz : $R = (\frac{1}{2} + x) 4,76 / 1 = 2,38 + 4,76 x$

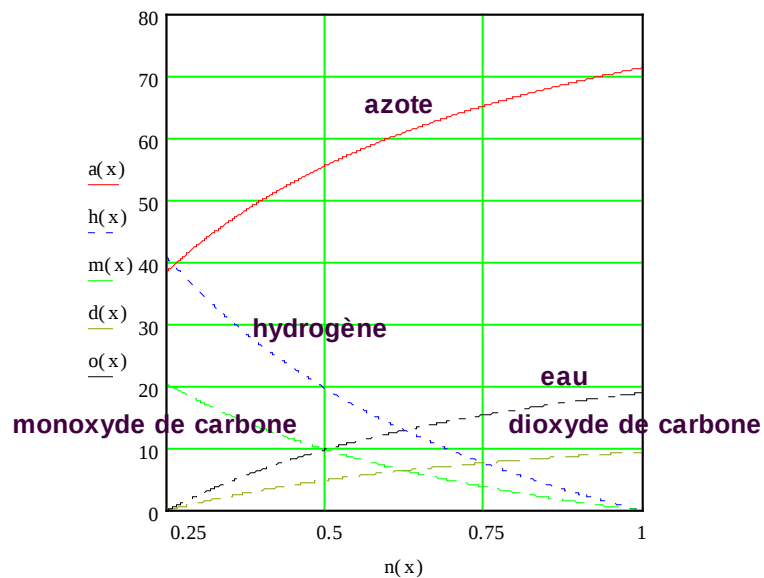
Le facteur d'air : $n_a = \text{volume d'air utilisé pour la réaction} / \text{volume d'air utilisé pour la réaction complète}$ d'où $n_a = (2,38 + 4,76 x) / 2 \times 4,76$

Le nombre total de moles de gaz : $\sum n = y + (1-y) + 2y + 2(1-y) + (\frac{1}{2} + x) 3,76 = 4,88 + 3,76x$

La composition de l'atmosphère :

$$\begin{aligned} \%CO &= \frac{1 - \frac{2}{3}x}{4,88 + 3,76x}, \%CO_2 = \frac{\frac{2}{3}x}{4,88 + 3,76x}, \\ \%H_2 &= \frac{2(1 - \frac{2}{3}x)}{4,88 + 3,76x}, \%H_2O = \frac{\frac{4}{3}x}{4,88 + 3,76x} \text{ et } \%N_2 = \frac{3,76(\frac{1}{2} + x)}{4,88 + 3,76x} \end{aligned}$$

On peut tracer ces différents pourcentages en fonction du facteur d'air :

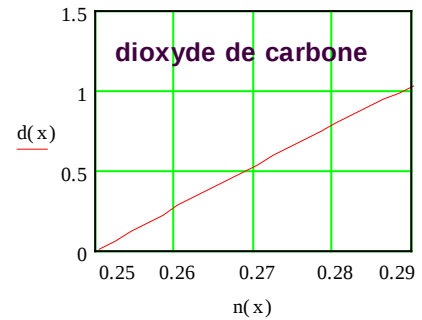
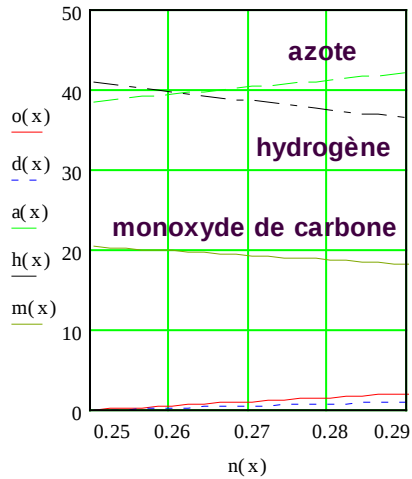


b. Les atmosphères endothermiques

Le point de fonctionnement est autour de 40 % N₂, 40 % H₂, 20 % CO.

Le facteur d'air est autour de $n = 0,26$ à la température de 1050°C.

L'atmosphère est appelée endothermique car il faut un chauffage pour maintenir la combustion.

**c. Le méthanol craqué**

On peut réaliser une atmosphère équivalente avec du méthanol CH₃OH.

Le craquage conduit à la réaction : $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$.

Dilué dans l'azote, on peut avoir donc : $\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{N}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2 + 2 \text{N}_2$

La réalisation est simple et peu coûteuse, elle se fait dans le four sur des billes de nickel.