

Notes techniques

RÉDUCTION DU RISQUE HAP POUR LES PROCÉDÉS DE TRAITEMENT THERMIQUE : APPLICATION À LA CÉMENTATION GAZEUSE BASSE PRESSION

Afin de limiter l'exposition des opérateurs aux agents chimiques lors des opérations de cémentation gazeuse basse pression, notamment due aux émissions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont certains sont cancérogènes, l'INRS a mené une étude en associant plusieurs laboratoires scientifiques de l'université de Lorraine. Cet article en présente les principaux résultats.

HUBERT
MONNIER,
MATHIEU
MARCHAL,
JULIETTE
KUNZ-IFFLI
INRS,
département
Ingénierie
des procédés

FATIMA
MATAMOROS-
MARIN
Université
de Lorraine,
CNRS, LRGP,
Nancy –
Doctorante
INRS

De nombreux traitements thermiques de surface utilisent la pyrolyse d'hydrocarbure lorsqu'il est nécessaire d'enrichir un matériau en carbone. Dans le cas de la cémentation gazeuse basse pression, il s'agit d'augmenter la dureté superficielle de pièces métalliques afin de les rendre plus résistantes à l'usure et à la fatigue. Ce procédé se rencontre principalement dans les secteurs de l'automobile et de l'aéronautique, où les engrenages et les pignons ont besoin d'être renforcés [1]. Le carbone qui est introduit à la surface de l'acier provient d'un gaz riche en carbone comme le propane ou l'acétylène, chauffé autour de 900°C sous un vide partiel de 8 kPa. Les pignons ou les engrenages en acier sont placés dans un four où circule l'hydrocarbure gazeux. La haute température est nécessaire pour permettre la pyrolyse de l'hydrocarbure à la surface de la pièce, afin de libérer ses atomes de carbone qui vont diffuser au sein du métal [1]. Lors de cette réaction, une multitude d'agents chimiques dangereux sont aussi formés au sein de la phase gazeuse (Cf. Figure 1) [2]. Lorsque cette dernière rentre en contact avec une zone froide, des particules de suie, voire de goudrons, se forment et se déposent. Ces composés sont très concentrés en hydrocarbures aromatiques poly-cycliques (HAP), notamment en benzo(a)pyrène (B[a]P) qui est classé cancérogène avéré (groupe 1) par le Circ (Centre international de recherche sur le

cancer) [3]. Lors des opérations périodiques de nettoyage et de maintenance à l'intérieur des fours, les opérateurs sont donc susceptibles d'être exposés par inhalation, ingestion et voie cutanée aux HAP [4]. En l'absence de VLEP, la Caisse nationale d'assurance maladie (Cnam) recommande depuis les années 1980 de maintenir la teneur en B[a]P à une valeur inférieure à 150 ng/m³ dans l'atmosphère de travail sur une durée de huit heures [5].

Éclairage sur un risque professionnel

Les HAP sont composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène et constitués d'au moins deux cycles aromatiques condensés (Cf. Figure 2). Ce sont des composés toxiques pouvant présenter divers effets néfastes pour la santé : effets systémiques, reprotoxiques, génotoxiques et cancérogènes lorsqu'ils entrent dans l'organisme par voie pulmonaire, orale ou cutanée. Plus de 130 HAP sont aujourd'hui identifiés. Néanmoins, une liste restreinte, contenant les HAP les plus étudiés et dont la toxicité est la plus importante, est généralement considérée. Il s'agit de 16 HAP, contenant de deux à six cycles aromatiques, et considérés comme des polluants prioritaires par l'Agence de protection de l'environnement aux États-Unis (US-EPA), l'Ademe et le Circ. Au cours des deux dernières décennies, sept campagnes de mesures d'exposition aux HAP ont été réalisées par l'INRS sur quatre sites industriels. L'exposition des salariés a été évaluée grâce

RÉSUMÉ

La cémentation gazeuse basse pression est un procédé de traitement thermique utilisé pour accroître la concentration en carbone à la surface des pièces métalliques. C'est aussi une source d'exposition et de pollution liée aux émissions d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont certains sont cancérigènes. Des campagnes de mesures de l'exposition professionnelle ont été menées par l'INRS

de 2012 à 2015. Elles ont montré que les activités professionnelles telles que la maintenance et le nettoyage des fours exposent les salariés à un risque chimique. Pour réduire la génération de ces composés, un consortium issu du partenariat entre l'INRS et des universitaires a proposé de modifier les protocoles opératoires utilisés par les industriels. Pour obtenir ce résultat, le consortium a modélisé le procédé dans son ensemble et

des protocoles optimisés ont été formulés. Les résultats obtenus sur un pilote industriel à partir de ces nouvelles conditions opératoires ont validé la méthodologie utilisée. Les solutions proposées permettent de réduire la quantité d'hydrocarbure utilisée, ce qui entraîne une diminution de la quantité de HAP générés, tout en garantissant la qualité des pièces cémentées.

REDUCTION OF RISKS RELATED TO PAH IN HEAT TREATMENT PROCESSES: APPLICATION TO LOW-PRESSURE CARBURISING

Low-pressure carburising is a thermal treatment procedure used to increase the carbon concentration at the surface of metallic parts.

It is also a source of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution, which can be carcinogenic.

Occupational exposure measurement campaigns were undertaken by INRS between 2012 and 2015.

They showed that professional activities such as maintenance and

cleaning of furnaces expose workers to chemical risks. To reduce production of these compounds, a consortium arising from a partnership between INRS and university researchers, suggested changes to the operational protocols used in industry.

To achieve this result, the consortium modelled the whole procedure and devised optimised protocols.

The results obtained on a pilot site in these new operating conditions

validated the method used.

The solutions proposed reduce the amount of hydrocarbon used, with a corresponding decrease in the amount of PAH generated, but without affecting the quality of the carburised parts.

à des prélèvements de l'atmosphère de travail, des analyses de dépôts cutanés et des suivis urinaires [4-5]. Les résultats ont montré des niveaux d'exposition au B[a]P pouvant atteindre jusqu'à 100 fois la valeur recommandée par la Cnam [5-6].

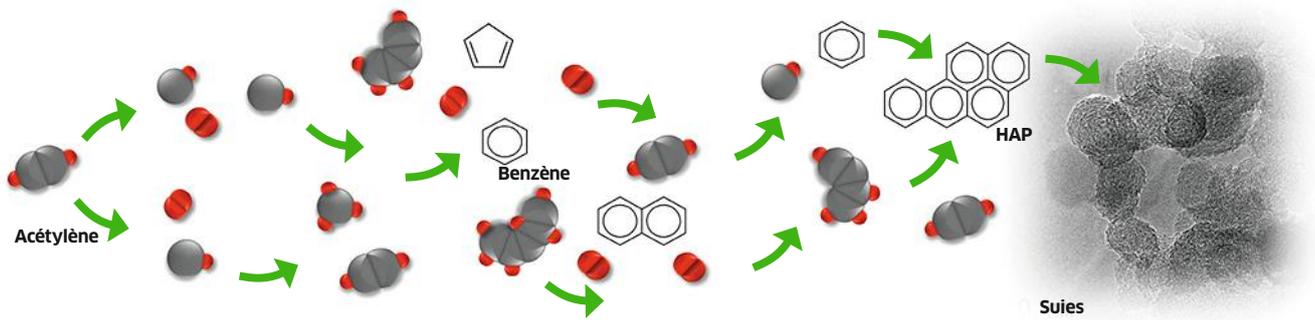
Il était donc indispensable d'améliorer les conditions d'hygiène et de sécurité des salariés intervenant sur ce procédé. Par ailleurs, sur le plan environnemental, il était aussi important d'augmenter le rendement du procédé, car des quantités importantes d'acétylène sont rejetées dans l'atmosphère ; mais surtout, les dépôts de suie et de HAP fragilisent les parois du four (le *casing*) et sont des sources d'encrassement. Les opérations de nettoyage et de maintenance exposent en conséquence les travailleurs.

Démarche mise en œuvre

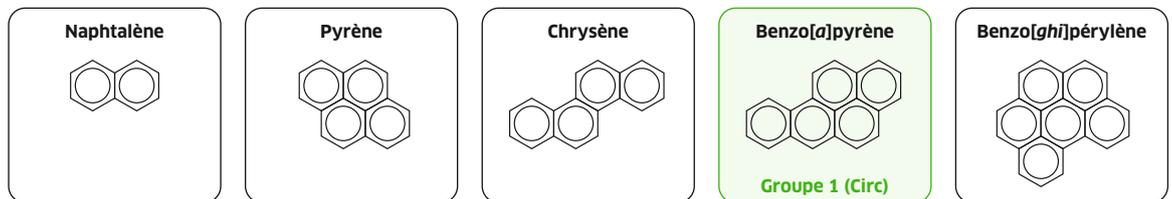
La cémentation gazeuse basse pression comporte deux phases pouvant être répétées plusieurs fois : une phase d'enrichissement, durant laquelle la surface de l'acier se sature en carbone grâce à l'apport en continu d'un gaz comme l'acétylène, et une phase de diffusion permettant au carbone de diffuser au sein de la pièce [7]. Durant cette seconde phase, un gaz inerte tel que l'azote circule à la place de l'hydrocarbure dans le four de cémentation. En effet,

lors de la phase d'enrichissement, la surface des pièces métalliques se sature très rapidement en carbone. Il devient alors inutile de poursuivre l'injection d'acétylène, puisque celui-ci ne peut plus réagir à la surface pour libérer ses atomes de carbone. La gestion des cycles d'enrichissement et de diffusion s'effectue à l'aide de relations empiriques, appelées « recettes », propres aux constructeurs et dont la mise au point a exigé des temps de développement importants. Elles sont généralement déterminées par des méthodes expérimentales d'essai – erreur, dans lesquelles le principal critère à respecter est la dureté souhaitée de l'acier. Ces « recettes » représentent un savoir-faire. Pourtant, ce fonctionnement est loin d'être optimal, puisqu'il repose sur des données empiriques qui n'ont jamais été optimisées. La consommation d'acétylène, la génération de produits toxiques tels que les HAP, la formation de goudrons, la durée d'une cémentation, le nombre de cycles, etc., sont autant de paramètres que l'utilisateur se voit imposer à travers les « recettes » proposées. Le changement n'est pas impossible mais il doit être argumenté et, dans le cadre de ce travail, le procédé a donc été modélisé dans son ensemble afin d'être optimisé et validé à partir de données expérimentales obtenues sur pilote industriel.





↑ FIGURE 1 Illustration de la complexité du mécanisme de production d'agents chimiques dangereux et de suies lors du procédé de cémentation gazeuse basse pression [8-10].



↑ FIGURE 2 Exemples de formules semi-développées de HAP : naphtalène, pyrène, benzo(a)pyrène, etc.

Un peu de chimie

Dans un premier temps, les réactions chimiques en phase gazeuse qui interviennent lors de la formation des HAP ont été étudiées pour proposer un mécanisme validé par des expériences de laboratoire [2, 8]. L'objectif a été de prédire la formation des espèces chimiques en fonction de paramètres tels que la température, la pression, le débit d'hydrocarbure. Un mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse de l'acétylène a été développé [2]. Plus de 300 espèces et un millier de réactions constituent ce mécanisme. Récemment, il lui a été rajouté la formation de suies pour prendre en compte la présence de goudrons et de particules solides à travers les trois étapes principales que sont la nucléation, la croissance et l'agrégation (Cf. Figure 1) [9].

Le modèle obtenu, appelé « mécanisme complet », est robuste et a été validé expérimentalement [8]. Il ne dépend pas du procédé ; ainsi, il peut être utilisé pour d'autres procédés de traitement thermique, dès lors qu'un hydrocarbure est pyrolysé comme dans les cokeries, ou lors d'opérations de densification de disques de carbone. Pour faciliter son utilisation par tous, le modèle a été réduit car, autrement, il nécessiterait un temps de calcul considérable. Cette simplification a consisté à supprimer les espèces et les réactions qui ont une influence négligeable sur les espèces ciblées. Le mécanisme final comporte 140 espèces et 444 réactions.

Les réactions du même type ont ensuite été regroupées. Cette approche a permis d'obtenir un mécanisme simplifié, comprenant 14 espèces et 18 réactions. La validation des différents mécanismes, complets et simplifiés, a été effectuée sur la base des fractions molaires des principales espèces – notamment l'acétylène, l'hydrogène et la fraction totale des HAP (Cf. Figure 3).

La Figure 3 montre que la concentration en acétylène diminue lorsque le temps de séjour augmente puisque l'hydrocarbure a davantage de temps pour se transformer. Si la concentration en hydrogène augmente avec le temps de séjour, les expériences montrent que celles des HAP décroissent après avoir augmenté dans un premier temps, pour former de la suie. La concentration en acétylène reste élevée dans tous les cas, près de 30 % d'acétylène n'étant pas utilisé (Cf. Figure 3). L'hydrogène est produit en grande quantité du fait de l'intégration de carbone dans le métal et de la formation des HAP [10].

Du benzène est également formé en quantité importante lors de ces opérations. Un très bon accord est observé entre tous les modèles et les résultats expérimentaux pour les espèces légères, comme l'acétylène et l'hydrogène. Cependant, la formation de HAP, bien que correctement prédite par le mécanisme détaillé et lors de sa première réduction, est surestimée lors de sa seconde réduction. Pour autant, si par la suite, le modèle avec 140 espèces et 444 réactions a été



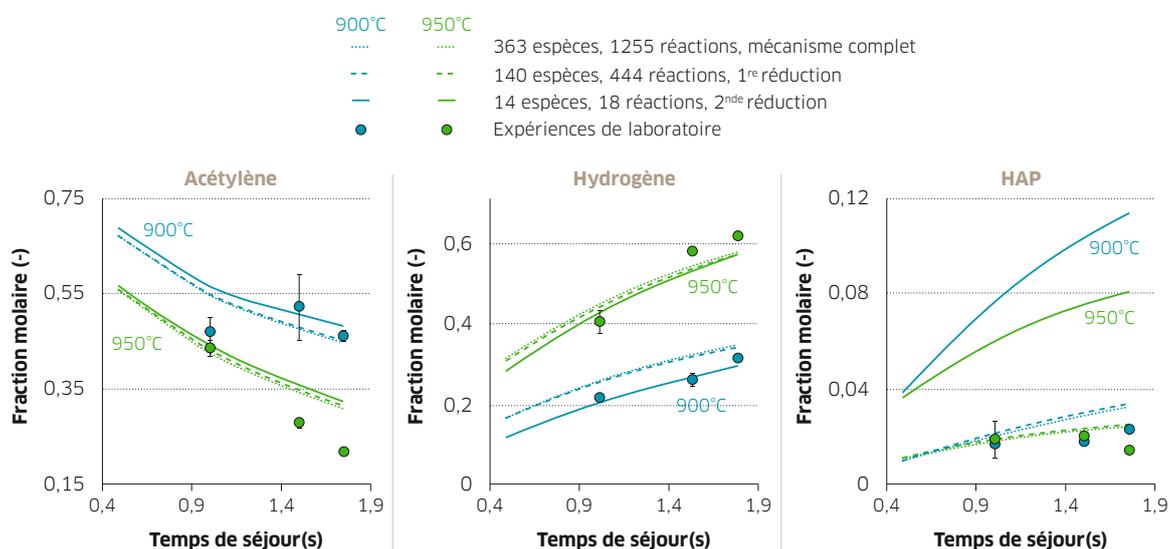
© Louis Martin pour l'INRS/2019

utilisé pour l'optimisation du procédé de cémentation, l'utilisation du modèle final, plus simple, permet d'obtenir de nombreuses informations sur des espèces formées de manière plus aisée, au service d'autres applications industrielles qui mettent en œuvre des opérations de pyrolyse d'hydrocarbures.

Une modélisation pour prédire

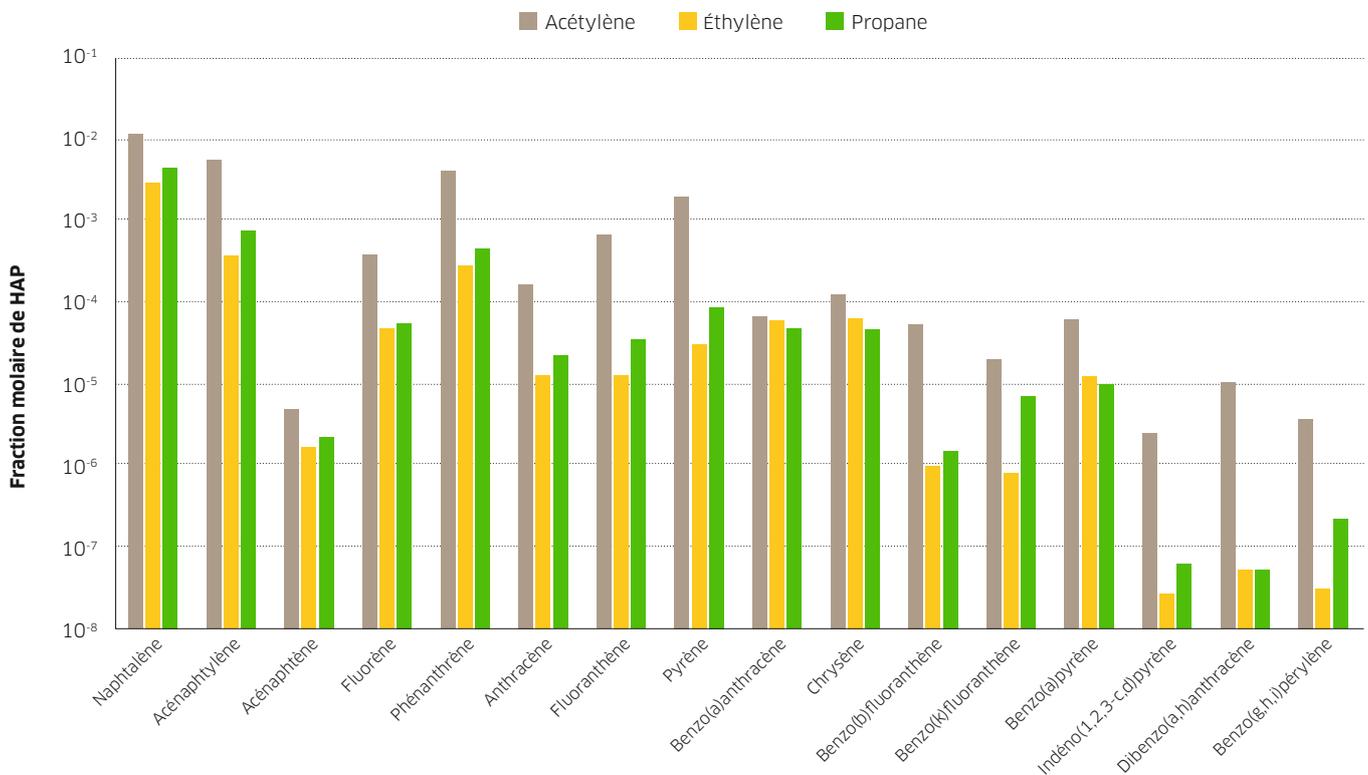
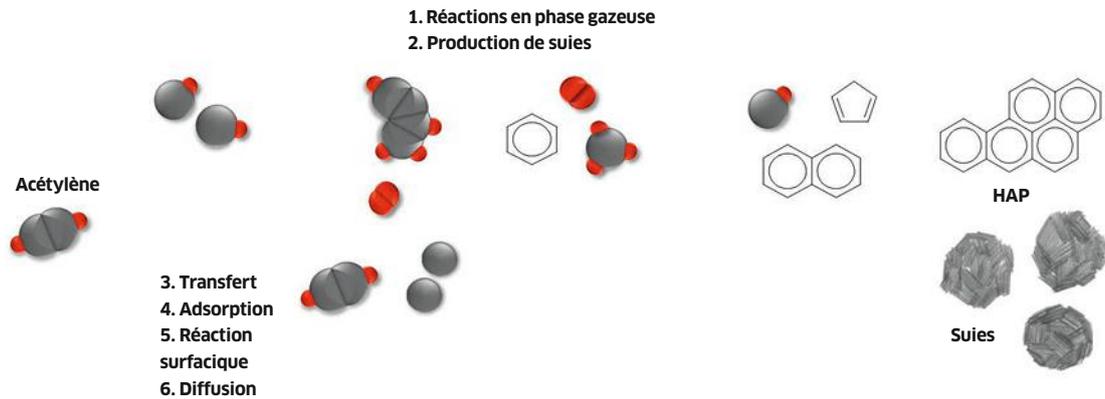
La cémentation gazeuse basse pression fait intervenir six étapes, illustrées sur la Figure 4. En plus des étapes 1. et 2., qui ont lieu au sein de la phase gazeuse, il faut rajouter le transfert de l'acétylène jusqu'à la surface de la pièce (3.), son adsorption à la surface de la pièce (4.),

Mise en place d'un réacteur dans un four tubulaire, lors de l'étude de l'INRS sur la cémentation gazeuse basse pression.



← FIGURE 3 Validation du mécanisme complet et de ses réductions à partir de données expérimentales de laboratoire à 900 °C et 950 °C : exemple de l'acétylène, de l'hydrogène et de la somme des 16 HAP du Circ. →

FIGURE 4 → Illustration simplifiée de la cémentation gazeuse basse pression (phase d'enrichissement) avec les six étapes modélisées.



↑ FIGURE 5 Influence du réactif (acétylène, éthylène et propane) sur la génération de HAP. Simulations effectuées à T = 900 °C, P = 8 kPa et temps de séjour = 1 s.

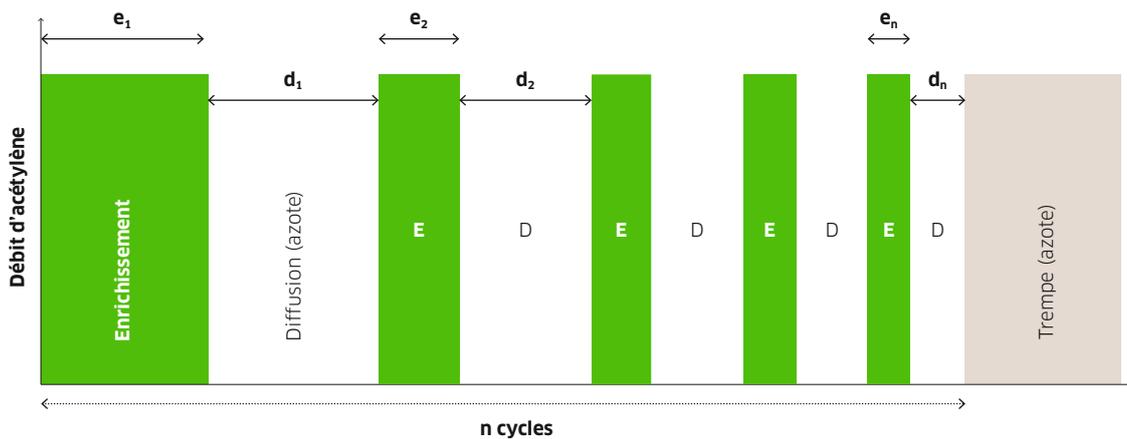
une réaction hétérogène de surface qui libère des atomes de carbone (5.) et la diffusion de ces derniers au sein de la pièce métallique (6.). Parallèlement à ces étapes, des réactions de décomposition thermique des espèces chimiques ont lieu en phase gazeuse (1.), jusqu'à la formation de HAP et de suies (2.).

Tous ces phénomènes ont été pris en compte dans l'établissement du modèle complet de la cémentation gazeuse basse pression et dans la formulation du problème d'optimisation [11]. Le transfert de l'acétylène jusqu'à la surface de la pièce et la diffusion du carbone dans la pièce métallique ont été modélisés par la deuxième loi de Fick. L'étape clé dans la modélisation de la cémentation basse pression repose sur l'interaction entre la phase gazeuse et la pièce métallique, qui a été modélisée par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood d'adsorption et de réaction de surface. Les résultats numériques fournissent le profil

de carbone dans la pièce en acier, ainsi que la composition chimique de la phase gazeuse, notamment celle en HAP en fonction du réactif utilisé (Cf. Figure 5). Les résultats des simulations montrent de prime abord que l'acétylène, comme produit cémentant, n'est pas le meilleur candidat, puisqu'il génère davantage de HAP que l'éthylène et le propane. Cependant, il faut tenir compte de la quantité de carbone qu'apporte une molécule d'acétylène. En effet, la teneur en carbone de la molécule d'acétylène est nettement supérieure à celle de la molécule de propane et d'éthylène. Ainsi, pour une même cémentation, la quantité d'acétylène nécessaire est plus faible.

Vers une optimisation du procédé

L'optimisation du fonctionnement du procédé de cémentation gazeuse basse pression vise à minimiser la production de HAP et de suies, tout en maintenant



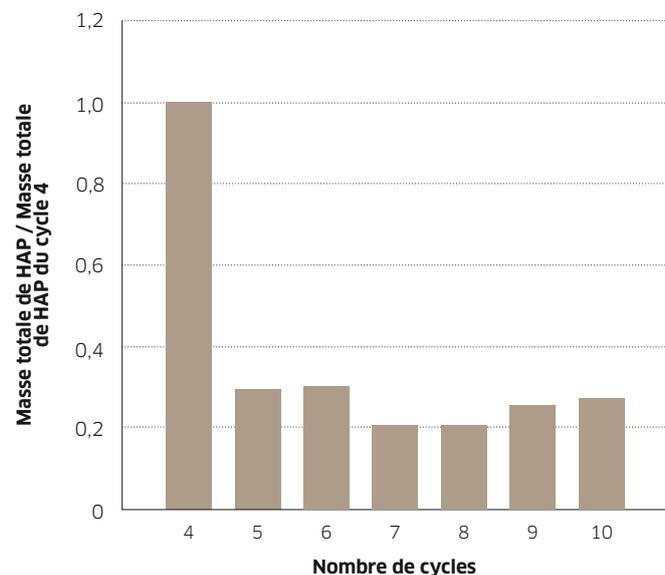
← FIGURE 6
Pilotage
du procédé
et variables
d'optimisation ;
D et E
correspondent
respectivement
aux étapes
de diffusion et
d'enrichissement,
 e_k et d_k
(k compris entre
1 et n)
à leurs durées
respectivement ;
n = nombre
de cycles.

les caractéristiques mécaniques des pièces métalliques [9]. Ce travail a été effectué avec l'acétylène comme réactif. Les variables sur lesquelles l'ingénieur peut agir afin d'atteindre les objectifs fixés sont les conditions opératoires du procédé. Il s'agit du nombre de cycles d'alimentation en gaz (n), de la durée des étapes d'enrichissement (e_k) et de diffusion (d_k), et du débit d'entrée d'acétylène (Cf. Figure 6). Le débit d'acétylène est supposé constant lors d'une étape d'enrichissement. Il est remplacé par de l'azote pendant les phases de diffusion. La résolution du problème d'optimisation est complexe, puisque le nombre de cycles est directement lié aux durées des étapes d'enrichissement et de diffusion. Pour contourner cette difficulté, le nombre de cycles du procédé est fixé. Les seules variables de décision adoptées sont le débit d'acétylène et les durées des étapes d'enrichissement et de diffusion. Par conséquent, plusieurs calculs sont nécessaires avec un nombre de cycles différent pour tendre vers la meilleure solution.

Afin de garantir la qualité des pièces cémentées, une contrainte sur la réduction de la génération des composés toxiques et une contrainte sur la qualité (dureté) sont définies. La première contrainte consiste à garantir que la concentration de carbone à la surface de la pièce ne dépasse pas au cours du temps la valeur de saturation. En effet, lorsque la pièce est saturée en carbone à sa surface et que l'injection d'acétylène se poursuit, l'hydrocarbure injecté n'est d'aucune utilité pour le traitement thermo-chimique, et il y a formation de dépôts carbonés qui nuisent à la qualité de la pièce. La deuxième contrainte consiste à s'assurer que la dureté de la pièce souhaitée est atteinte. Dans cette étude, une dureté de 550 HV (dureté de Vickers) a été retenue, ce qui a été traduit par une valeur de 0,35 % en carbone à la surface de la pièce, dans une épaisseur de 0,1 mm [1]. Le problème d'optimisation a été résolu dans l'environnement Matlab pour proposer une recette optimisée.

Recette et validation industrielle

Une partie des résultats des optimisations est présentée sur la Figure 7. En ordonnée, la masse de HAP

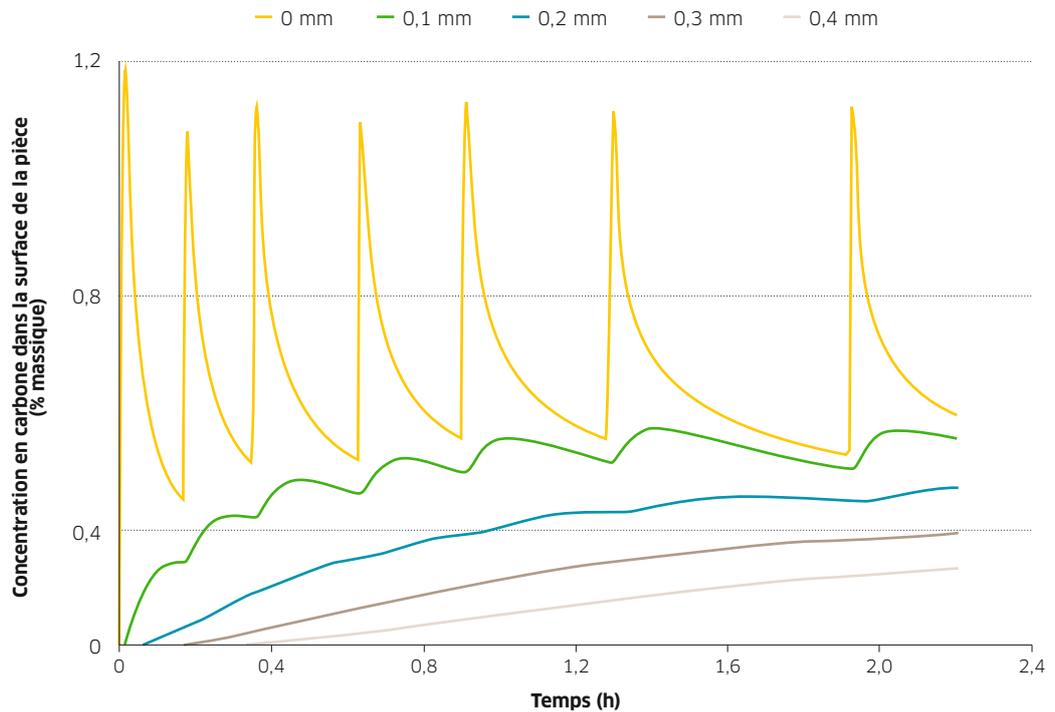


↑ FIGURE 7
Modélisation
du procédé :
masses de HAP
et de suies
produites
en fonction
du nombre
de cycles.

générée est normalisée par rapport au cas à quatre cycles. De manière générale, les résultats montrent qu'une augmentation du nombre de cycles a d'abord tendance à s'accompagner d'une diminution de la quantité de HAP générée. Ce résultat était attendu, puisque avec un nombre de cycles plus important, il y a une plus grande souplesse dans le choix des durées des étapes d'enrichissement et de diffusion, ainsi que d'alimentation en acétylène.

À partir d'un certain nombre de cycles, la tendance s'inverse. La quantité de HAP et de suies augmente. L'optimum dans cette étude correspond au procédé à sept cycles, qui représente une réduction de la masse de HAP et de suies de 36 % par rapport au cas nominal. Enfin, le profil de la concentration en carbone prévu avec la recette optimisée est présenté sur la Figure 8. Il est différent de ceux habituellement rencontrés en milieu industriel où l'injection d'acétylène se poursuit jusqu'à la saturation (1,2 % de carbone). Ici, ce n'est pas le cas (Cf. Figure 8 – courbe verte). D'une part, la recette optimisée rationalise la quantité d'acétylène utilisée en basculant

FIGURE 8 →
 Profil de carbone en surface de la pièce métallique (0-0,4 mm) prédit par le modèle dans les conditions optimisées (sept cycles).



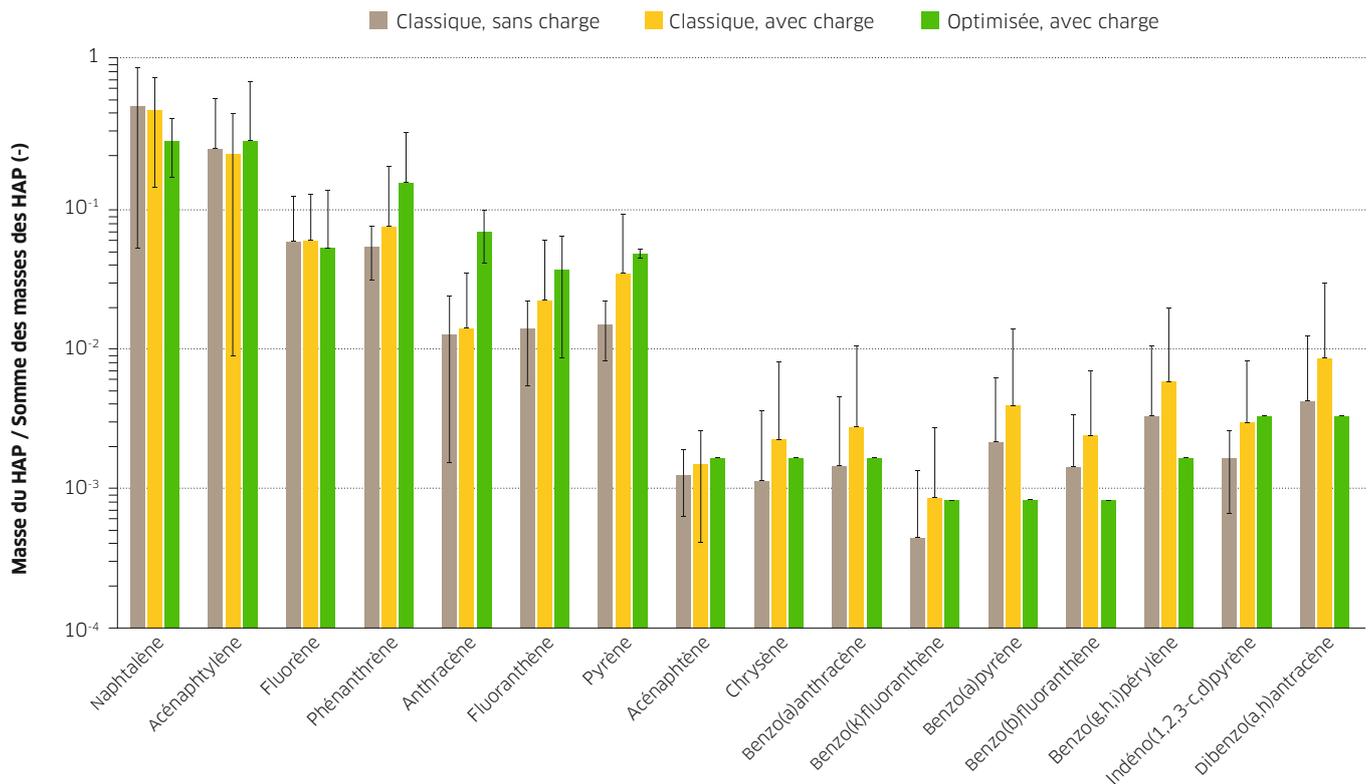
↑ **FIGURE 9** Pignon de boîte de vitesse automobile en acier 23MCD5 :
 (a) brut et (b) cémenté : m ~ 1,5 kg.

sur l'étape de diffusion avant la saturation de la surface en carbone et, d'autre part, elle permet de s'acquitter de la formation de dépôts carbonés à la surface de la pièce.

La cémentation de pièces en acier faiblement allié (23MCD5) a ensuite été réalisée dans un four de cémentation industriel muni d'une chambre de cémentation isolée par une enveloppe en graphite, d'une chambre de trempe faisant office de chambre de chargement, d'un système d'alimentation en gaz, et de capteurs de température et de pression [4]. Un système de prélèvement des gaz chauds a été ajouté à l'installation, afin d'effectuer une analyse chimique qualitative et quantitative, hors ligne à l'aide d'un spectromètre de masse (GC-MS).

Ce système se compose d'une tige d'échantillonnage en Inox et d'un piège à azote liquide, reliés à une pompe à vide [8, 10]. Pour empêcher l'oxygène d'entrer dans l'installation, de l'azote gazeux a été utilisé pour rendre inerte le système de collecte des gaz. L'ensemble est calorifugé.

Les expériences ont consisté à programmer les conditions de fonctionnement telles que la température, la pression, les débits d'entrée de gaz (acétylène et azote) et les durées d'enrichissement et de diffusion. Ensuite, 40 pignons métalliques (23MCD5) issus de boîte de vitesse d'automobile ont été numérotés et placés sur le support en graphite qui est introduit dans la chambre de chargement. Deux éprouvettes en acier ont été ajoutées au chargement. Dans l'industrie, ces dernières sont généralement utilisées pour contrôler la qualité de la cémentation car les essais de dureté endommagent

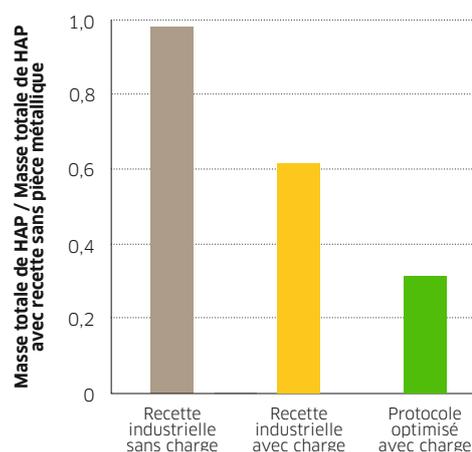


les pignons en acier. Neuf cémentations ont été menées : trois en l'absence de pignon (essai sans charge) et avec la recette utilisée par l'industriel, trois avec des pignons et la recette utilisée par l'industriel et trois avec des pignons et le protocole optimisé. Une photo d'un pignon de boîte de vitesse automobile avant et après cémentation se trouve sur la Figure 9.

Dans les neuf cas, un temps de 50 minutes est nécessaire avant d'entamer la cémentation, afin d'homogénéiser la température du four et des pièces. À la fin de la cémentation, les pièces métalliques subissent une trempe à l'azote de 15 minutes, sous 15 bars de pression. Le prélèvement des gaz générés s'est effectué tout au long de l'opération. Des essais de dureté de Vickers, une analyse de spectrométrie de masse à décharge lumineuse et la mesure du gain en carbone ont été réalisés sur les pièces en acier après cémentation. Les différents résultats analytiques obtenus sur l'ensemble des pièces des neuf cémentations ont permis de conclure que la recette optimisée satisfaisait les exigences industrielles, tout en consommant moins d'acétylène et en produisant globalement moins de HAP (qui ne sont pas formés ; cf. Figure 10) [13].

La Figure 10 montre la concentration massique des 16 HAP qui ont été échantillonnés lors des expériences avec les deux recettes. La quantification des mesures indique une bonne répétabilité pour les HAP les plus légers (naphtalène et acénaphthylène),

mais une très mauvaise répétabilité pour les HAP les plus lourds, comme l'illustrent les barres d'erreur, malgré un net recul de la génération de B[a]P. Des expériences supplémentaires méritent d'être réalisées afin de quantifier plus précisément ces espèces. Pour autant, la masse totale de HAP échantillonnée est plus faible avec la recette optimisée qu'avec la recette industrielle (Cf. Figure 11). Ceci s'explique par la nette diminution de la masse de naphtalène, qui est le HAP le plus léger et prédominant. Les résultats sont très encourageants du point de vue de la sécurité, puisque la quantité d'espèces toxiques, notamment les HAP, est réduite grâce à ce nouveau protocole.



↑ FIGURE 10
Masse de HAP générée lors d'une cémentation : comparaison : comparaison entre une recette empirique industrielle et la recette optimisée, avec et sans charge.

← FIGURE 11
Masse totale de HAP générée en fonction des conditions opératoires de la cémentation appliquée.

Conclusion

Plusieurs mesures mises en œuvre pendant cette étude ont permis de réduire les expositions professionnelles sur les sites industriels qui y ont participé : la sensibilisation des opérateurs vis-à-vis du risque chimique provoqué par la génération de HAP, la prise de conscience des industriels et la mise en œuvre de mesures organisationnelles et d'actions de prévention, en particulier le port d'équipements de protection individuelle, respiratoires et cutanés adaptés. Mais des dépassements ont subsisté. Afin de réduire la génération de HAP, goudrons et suies, une approche couplant les outils numériques et l'expérimentation a été mise en œuvre. La méthodologie appliquée a permis de déterminer les conditions optimales de fonctionnement d'une cémentation basse pression, grâce à la modélisation des mécanismes des réactions chimiques à l'œuvre, aux expériences réalisées en laboratoire et sur pilote industriel, à la modélisation et à l'optimisation du procédé et, finalement, à la proposition d'un protocole industriel. Ce travail a permis de réduire la concentration en

HAP de plus de 30 % (moins 88 % en benzo[a]pyrène), et la consommation d'acétylène de 44 %.

Par la suite, des optimisations avec d'autres contraintes pourraient être effectuées. Par exemple, en réduisant la contrainte de la teneur maximale en carbone à la surface de la pièce, un autre profil de carbone ou une certaine quantité de carbone dans le métal. Dans tous les cas, ces contraintes de conformité devront être adaptées en fonction des spécificités souhaitées par les industriels utilisateurs de la cémentation. C'est pourquoi un partenariat avec un constructeur de four permettrait, à partir de prélèvements lors de cémentations programmées, de comparer les résultats du modèle aux conditions réelles observées dans ce four industriel. *In fine*, des recettes optimisées, basées sur une modélisation fine et une optimisation robuste, pourraient être proposées pour améliorer le traitement thermo-chimique de surface. En associant sécurité pour le salarié et qualité des pièces générées, cela représente assurément le levier le plus efficace pour améliorer la protection collective des opérateurs. ●

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GANTOIS M., DULCY J. – Théorie des traitements thermo-chimiques – Cémentation. Carburisation. *Techniques de l'ingénieur*, 2024, M1 222. Accessible sur : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-thermiques-superficiels-et-thermo-chimiques-42501210/theorie-des-traitements-thermo-chimiques-m1222/>
- [2] BENSABATH T., MONNIER H., GLAUDE P.A. – Detailed kinetic modeling of the formation of toxic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) coming from pyrolysis in low-pressure gas carburizing conditions. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2016, 122, pp. 342-354. Accessible sur : <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.09.007>
- [3] ORGANISATION MONDIALE DE LA SANTÉ / IARC / CENTRE INTERNATIONAL DE RECHERCHE SUR LE CANCER – Polynuclear aromatic hydrocarbons, part 2: carbon blacks, mineral oils (lubricant base oils and derived products) and some nitroarenes. Lyon, Circ / Iarc Working group on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, 1984.
- [4] CHAMPMARTIN C., JEANDEL F., MONNIER H. – Maintenance of low-pressure carburizing furnaces: a source of PAH exposure. *Annals of work exposures and health*, 2017, 61, pp. 321-332. Accessible sur : <https://doi.org/10.1093/annweh/wxw024>
- [5] CHAMPMARTIN C., JEANDEL F., MONNIER H. – Traitements thermiques : recommandations pour limiter l'exposition aux HAP. *Hygiène & sécurité du travail*, 2015, 239, NT 27, pp. 60-65. Accessible sur : <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=NT%2027>
- [6] GENDRE C., LAFONTAINE M., MOREL Y. ET AL. – Relationship between urinary levels of 1-hydroxypyrene and 3-hydroxybenzo[a]pyrene for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic aromatic compounds*, 2002, 22, pp. 761-769. Accessible sur : <https://doi.org/10.1080/10406630290103915>
- [7] GOLDSTEIN A., PELISSIER L. – Procédé de cémentation basse pression. WO2002068707A1, 2002. Accessible sur : <https://patents.google.com/patent/WO2002068707A1/fr>
- [8] BENSABATH T., MONNIER H., GLAUDE P.A. – Acetylene pyrolysis in a jet-stirred-reactor for low pressure gas carburizing process. Experiments, kinetic modeling and mixing intensity investigations by CFD simulation. *Chemical engineering science*, 2019, 195, pp. 810-819. Accessible sur : <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.10.028>
- [9] MATAMOROS F., GLAUDE P.A., BOUNACEUR R., MONNIER H., LATIFI A.M. – Modelling and simulation of low pressure carburizing furnaces. In: PIERUCCI S. ET AL (Eds.) – *Computer-aided chemical engineering*. Elsevier, 2020, pp. 361-366. Accessible sur : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823377-1.50061-6>
- [10] BENSABATH T., LE M.D., MONNIER H., GLAUDE P.A. – Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation during acetylene pyrolysis in tubular reactor under low pressure carburizing conditions. *Chemical engineering science*, 2019, 202, pp. 84-94. Accessible sur : <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.03.030>
- [11] ZAJUSZ M., TKACZ-SMIECH K., DANIELEWSKI M. – Modeling of vacuum pulse carburizing of steel. *Surface and coatings technology*, 2014, 258, pp. 646-651. Accessible sur : <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.023>
- [12] MATAMOROS-MARIN F., LATIFI A.M., GLAUDE P.A. ET AL. – Dynamic optimization of low-pressure carburizing furnaces. In: *Proceedings of the 23rd International Conference on Process Control*, 2021, pp. 72-77. Accessible sur : <https://doi.org/10.1109/PC52310.2021.9447496>
- [13] MONNIER H., BENSABATH T., MATAMOROS F. ET AL. – Traitements & matériaux. 2022, 475, p. 29. Accessible sur : <https://www.calameo.com/books/00163083467c977fb016e>