

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Numéro de publication:

0 013 654
A1

12

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21

Numéro de dépôt: 80400048.7

51

Int. Cl.³: **C 21 D 1/76**
C 23 C 11/12, C 23 C 11/18

22

Date de dépôt: 14.01.80

30

Priorité: 15.01.79 FR 7900872

71

Demandeur: **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME**
POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cedex 07(FR)

43

Date de publication de la demande:
23.07.80 Bulletin 80/15

72

Inventeur: **Kostelitz, Michel**
59, avenue des Etats-Unis
F-78000 Versailles(FR)

64

Etats Contractants Désignés:
CH DE FR IT SE

74

Mandataire: **Liboz, André et al,**
L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET
L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 7(FR)

54

Procédé de traitement thermique de l'acier et de contrôle dudit traitement; acier ainsi obtenu.

57

La présente invention concerne des perfectionnements aux procédés de traitement sous atmosphère contrôlée.

On utilise une atmosphère formée d'un gaz porteur constitué par ou contenant de l'azote industriellement pur et d'un gaz actif constitué par un hydrocarbure tel que CH₄, C₄H₁₀, C₃H₈, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆ et par de l'oxyde de carbone introduit sous forme de gaz pur ou obtenu par décomposition du méthanol, le traitement étant effectué entre 750° et 1150°C.

L'invention s'applique au chauffage avant trempe, au recuit, à la carburation et à la carbonituration des aciers.

EP 0 013 654 A1

La présente invention concerne essentiellement un procédé de traitement thermique de l'acier, tel que le chauffage avant trempe, le recuit, la cémentation (carburation ou carbonitruration), effectué
5 dans un four en présence d'une atmosphère en écoulement continu obtenue en mélangeant un gaz porteur incluant de l'azote et éventuellement de l'hydrogène avec un gaz actif constitué par un hydrocarbure avec une proportion en volume d'hydrocarbure comprise entre
10 0,2 et 30 % dudit mélange.

La mise en oeuvre de ce procédé connu peut présenter certaines difficultés, notamment dans le cas de cémentation de pièces présentant des alésages profonds ou encore de pièces de formes complexes. Il peut
15 se produire, en effet, au fond de ces alésages ou autres parties en creux difficilement accessibles, de légers dépôts de suies préjudiciables à la qualité du produit fini.

Un but de la présente invention est d'éviter
20 les difficultés sus-mentionnées et de permettre une cémentation des pièces même réputées difficiles, qui soit homogène et exempte de suies.

Les expériences faites pour la recherche de ce but ont permis de découvrir que le rôle de l'oxyde de carbone est primordial dans le transfert des atomes de carbone de l'atmosphère vers le métal. En effet,
25 l'oxyde de carbone permet de réaliser une cémentation à la surface de la pièce métallique par un effet de double couche. L'oxyde de carbone est absorbé sous forme d'une liaison métallique carbone-métal permettant de
30 couvrir toute la surface, même dans les parties les moins accessibles, des pièces réputées difficiles telles que les alésages profonds ou les creux des pièces de formes complexes. L'hydrocarbure présent dans l'at-



mosphère peut ensuite former une double couche par une liaison avec les radicaux oxyde de carbone absorbés. Il s'ensuit un passage continu des atomes de carbone ainsi pontés par la double couche, ce qui permet une
5 cémentation homogène sur toutes les parties des pièces traitées.

L'expérience a montré également qu'il importe d'exclure toute trace d'oxygène résiduel dans l'atmosphère, ceci pour éviter une destabilisation de la double
10 couche sus-mentionnée. Les bulicules d'oxygène entraînent en effet la formation, autour d'elles de liaisons d'hydrocarbures en phase gazeuse et empêchant de ce fait l'approvisionnement en hydrocarbure de la double
couche formée à la surface du métal, ce qui se traduit
15 sur les pièces par des zones insuffisamment riches en carbone, c'est-à-dire des hétérogénéités de cémentation.

On sait par ailleurs que l'azote industriel ordinaire contient des quantités non négligeables (pouvant atteindre 2 %) d'oxygène, de dioxyde de carbone et
20 de vapeur d'eau et l'expérience a montré encore que c'est cet oxygène apporté directement par l'azote industriel ordinaire, ou provenant de la décomposition du dioxyde de carbone ou de la vapeur d'eau qu'il véhicule, qui destabilise la double couche décrite ci-dessus.

Le but sus-mentionné est atteint par le procédé selon la présente invention essentiellement par le fait qu'on réalise ladite atmosphère en mélangeant au gaz porteur précité, constitué par de l'azote ou contenant de l'azote ayant une teneur en $O_2 < 10$ ppm, une
25 teneur en $H_2O < 10$ ppm et une teneur en $CO_2 < 10$ ppm, un hydrocarbure choisi parmi l'un des composés suivants :
30 CH_4 , C_4H_{10} , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 et de l'oxyde de carbone, la proportion d'oxyde de carbone dans le mélange total étant comprise entre 0,1 et 30 % en volume



et la température de l'acier étant comprise entre 750 et 1150°C.

5 L'utilisation d'azote ayant une teneur en $O_2 < 10$ ppm, une teneur en $CO_2 < 10$ ppm et une teneur en $H_2O < 10$ ppm (qui correspond à un point de rosée de - 60°C environ), c'est-à-dire d'azote ayant la pureté industrielle, assure l'obtention d'une atmosphère exempte d'oxygène ; l'oxyde de carbone que contient cette atmosphère peut jouer pleinement son rôle, c'est-à-dire faciliter le passage dans le métal des atomes de carbone des hydrocarbures, ce qui a pour conséquence une cémentation, plus précisément une carburation, homogène et sans dépôts de suies, quelle que soit la configuration des pièces traitées.

10 La valeur du pourcentage en oxyde de carbone du mélange total, comprise dans la gamme 0,1 à 30 %, est choisie en fonction des caractéristiques de l'acier de la pièce traitée, de la température du traitement, elle-même fonction, en partie au moins, des caractéristiques de cet acier, et de la configuration de la pièce traitée, c'est-à-dire du rapport entre l'aire de sa surface totale et son volume, le pourcentage de CO devant être, pour ce dernier paramètre, d'autant plus important que ledit rapport est plus élevé.

25 Selon une autre caractéristique de l'invention l'oxyde de carbone peut être introduit dans le mélange précité sous forme de gaz pur ou encore sous forme d'un mélange partiel azote-oxyde de carbone à l'état gazeux ou liquide.

30 Selon encore une autre caractéristique de l'invention l'oxyde de carbone provient de la décomposition à chaud du méthanol selon la réaction $CH_3 OH \longrightarrow CO + 2 H_2$, ledit méthanol étant introduit dans le mélange précité.



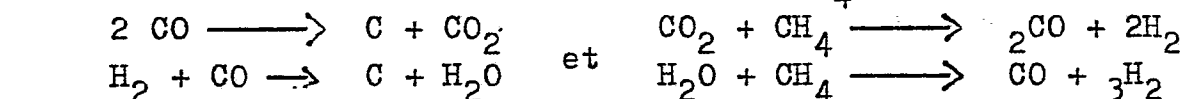
La décomposition du méthanol selon la réaction précitée est celle qui se produit pratiquement exclusivement dans la gamme des températures 700 - 1150°C qui inclut l'intervalle de température du traitement.

5 Dans le cas d'une carbonituration, ladite atmosphère est réalisée en mélangeant au gaz porteur, outre l'hydrocarbure et l'oxyde de carbone précités, de l'ammoniac en proportion de 0,1 à 30 % en volume.

10 On obtient ainsi des pièces ayant une carbonituration homogène et sans dépôts de suies quelle que soit la configuration des pièces traitées.

La valeur du pourcentage en NH_3 est choisie en fonction de l'acier traité et du degré de nitruration désiré.

15 Il est à noter par ailleurs que le fait d'introduire dans le four une atmosphère pratiquement exempte d'oxygène, de vapeur d'eau et de gaz carbonique, permet une réaction molécules à molécules entre le gaz carbonique ou l'eau formés par la réaction de cémentation et l'hydrocarbure selon les réactions suivantes (l'hydrocarbure étant supposé être CH_4) :



20 ce qui conduit à des contrôles très stricts en H_2O , CO_2 et CH_4 en sortie du four qui caractérisent réellement et très exactement la situation de carburation in situ.

25 L'invention vise également un procédé de contrôle du traitement thermique décrit ci-dessus, c'est-à-dire effectué dans un four en présence d'une atmosphère en écoulement continu obtenue en mélangeant un gaz porteur incluant de l'azote et éventuellement de l'hydrogène avec un gaz actif constitué par un hydrocarbure auquel on additionne du CO.

Ce procédé de contrôle est caractérisé par le fait qu'on mesure la teneur résiduelle en hydrocarbure, en vapeur d'eau et en gaz carbonique de l'atmosphère sortant du four, on détermine, en utilisant des abaqués préétablis qui donnent une relation entre les teneurs résiduelles en hydrocarbure vapeur d'eau et gaz carbonique et les taux de carbone de l'acier, la teneur en hydrocarbure de l'atmosphère entrant dans le four qui est nécessaire pour l'obtention du taux de carbone désiré et on règle le débit d'hydrocarbure entrant dans le four pour obtenir les teneurs précitées à la sortie du four et par conséquent ledit taux de carbone désiré.

Un tel procédé de contrôle permet donc de piloter le traitement de façon à empêcher que se forment, dans le four, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau dont la présence était soigneusement évitée dans l'atmosphère entrant dans le four ; il permet par conséquent, d'obtenir un produit final ayant les caractéristiques désirées.

L'invention vise également les aciers obtenus par le procédé de traitement sus-mentionné.

Divers essais portant sur différents types de traitement (carburation, carbonituration, chauffage avant trempe) ont été effectués sur des aciers de compositions différentes, les atmosphères entrant dans le four étaient formées d'une façon générale d'azote industriellement pur, d'un au moins des hydrocarbures précités, éventuellement d'hydrogène, composants auxquels était ajouté soit de l'oxyde de carbone, soit du méthanol. Dans le cas d'une carbonituration, l'atmosphère contenait en outre de l'ammoniac.

En ce qui concerne les températures de traitement, comprises dans l'intervalle 750-1150°C sus-men-



tionné, il a été observé que l'introduction de H_2 , entraînait un abaissement des températures préférentielles dans la partie basse (750 - 1050°C) dudit intervalle.

5 Dans chacun de ces essais, le traitement étant contrôlé en mesurant la teneur résiduelle en hydrocarbure, CO_2 et H_2O de l'atmosphère sortant du four et en réglant le débit d'hydrocarbure introduit dans l'atmosphère entrant dans le four pour l'obtention de
10 l'activité carburante désirée, c'est-à-dire en pilotant l'addition d'hydrocarbure à l'entrée du four. Pour permettre ce contrôle, des abaques avaient été précédemment établis qui donnaient une relation entre
15 d'une part la teneur résiduelle en hydrocarbure, la teneur résiduelle en H_2O , la teneur résiduelle en CO_2 à la sortie du four et d'autre part la quantité de carbone introduite dans l'acier. La lecture de ces abaques permet le réglage du potentiel carbone comme indiqué ci-dessus.

20 On donnera ci-après quelques exemples des essais effectués dans chacun desquels seront indiqués le traitement effectué, la matière de l'acier traité et la composition des atmosphères d'entrée et de sortie du four.

25 Exemple 1 - (carburation)

Des pièces en acier 20NCD2 (Norme AFNOR) ont été traitées pendant 4 h 30 à 900°C dans un four type batch dans lequel était introduite une atmosphère azote-hydrogène-méthane-oxyde de carbone. Les compositions des atmosphères à l'entrée et à la sortie du four
30 étaient les suivantes :



	<u>Entrée</u>	<u>Sortie</u>
	47 % N ₂	31 % H ₂
	30 % H ₂	18 % CO
	8 % CH ₄	2 % CH ₄
5	15 % CO	0,17 % H ₂ O
		0,08 % CO ₂
		Reste N ₂

La dureté de la couche carburée puis trempée à l'huile était de 60 Rockwell dans l'échelle C. La profondeur carburée atteignait 0,7 mm avec un carbone en surface de 0,8 % sans austénite résiduelle ni carbures.

Exemple 2 - (carburation)

Des pièces en acier 16 CD4 (Norme AFNOR) ont été traitées pendant 2 heures à 900°C dans un four type batch dans lequel était introduite une atmosphère d'azote-propane-méthanol (ce dernier se décomposant en oxyde de carbone et hydrogène). La composition des atmosphères d'entrée et de sortie était la suivante :

	<u>Entrée</u>	<u>Sortie</u>
	55 % N ₂	28 % H ₂
	1 % C ₃ H ₈	13,7 % CO
	44 % CH ₃ OH	0,8 % CH ₄
		0,34 % H ₂ O
25		0,1 % CO ₂
		Reste N ₂

Des mesures de dureté faites sur des pièces trempées à l'huile après traitement ont donné des valeurs de 87 Rockwell dans l'échelle A. La profondeur carburée atteignait 0,4 mm avec un carbone en surface de 0,8 %.

Exemple 3 - (carbonitruration)

Des pièces en acier 27CD4 (Norme AFNOR) ont été traitées pendant 4 heures à 870°C dans un four

batch dans lequel était introduite une atmosphère azote-hydrogène-méthane-oxyde de carbone-ammoniac.

Les compositions des atmosphères d'entrée et de sortie du four étaient les suivantes :

5	<u>Entrée</u>	<u>Sortie</u>
	59,3 % N ₂	28 % H ₂
	22 % H ₂	11,6 % CO
	7 % CH ₄	3,4 % CH ₄
	11 % CO	0,34 % H ₂ O
10	0,7 % NH ₃	0,2 % CO ₂
		Reste N ₂

Des mesures de dureté faites sur des pièces trempées à l'huile ont donné des valeurs de 857 Vickers en HV50g. La profondeur carbonitrurée atteignait 0,4 mm à 650 HVI kg.

Exemple 4 - (carbonitruration)

Des pièces en acier 38C2 (Norme AFNOR) ont été traitées pendant 3 heures et 15 minutes à 890°C dans un four batch dans lequel était introduite une atmosphère azote-méthane-méthanol-ammoniac.

Les compositions des atmosphères d'entrée et de sortie du four étaient les suivantes :

20	<u>Entrée</u>	<u>Sortie</u>
	50 % N ₂	29,4 % H ₂
25	2,5 % CH ₄	15 % CO
	47 % CH ₃ OH	1,6 % CH ₄
	0,5 % NH ₃	0,24 % H ₂ O
		0,15 % CO ₂
		Reste N ₂

Des mesures de dureté faites sur des pièces trempées à l'huile après traitement ont donné des valeurs de 62 Rockwell dans l'échelle C. La profondeur carbonitrurée atteignait 0,48 mm à 650 HV 1 kg. La profondeur totale cémentée était de 0,70 mm.

Exemple 5 - (chauffage avant trempe)

Des pièces en acier 30CD4 (Norme AFNOR) ont été traitées pendant 2 heures à 250°C en four batch de trempe, en atmosphère azote-méthanol.

5 Les compositions des atmosphères d'entrée et de sortie du four étaient les suivantes :

	<u>Entrée</u>	<u>Sortie</u>
	70 % N ₂	20 % N ₂
	30 % CH ₃ OH	9 % CO
10		0,4 % CH ₄
		0,45 % H ₂ O
		0,6 % CO ₂
		reste N ₂

15 Les pièces trempées ne présentaient ni carburation ni décarburation. Le potentiel carbone de l'atmosphère mesuré par un clinquant était de 0,30 % C.

Exemple 6 - (carburation comparative)

Des essais ont été effectués d'autre part sur des pièces en acier 20NCD2 ; pendant 5 heures 30 minutes à 900°C avec deux atmosphères l'une du type décrit dans l'exemple 1, c'est-à-dire contenant 15 % de CO, l'autre identique mais sans CO. Ces pièces présentaient des gorges ou alésages ayant une largeur de 3 mm environ, et une profondeur également de 3 mm environ.

25 Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Profondeur cémentée en mm	Atmosphère de carburation sans CO	Atmosphère de carburation avec CO = 15 %
Flanc de pièce	1 mm	1,1 mm
Fond de gorge	0,6 mm	0,85 mm



La profondeur carburée à flanc de pièce est augmentée ainsi que celle à fond de gorge. De plus, l'homogénéité de traitement est meilleure avec un écart relatif beaucoup plus satisfaisant.

- 5 L'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits ci-dessus qui n'ont été donnés qu'à titre illustratif mais non limitatif.

REVENDICATIONS

1. - Procédé de traitement thermique de l'acier tel que le chauffage avant trempe, le recuit, la cémentation, effectué, dans un four en présence
5 d'une atmosphère en écoulement continu obtenue en mélangeant un gaz porteur incluant de l'azote et éventuellement de l'hydrogène avec un gaz actif constitué par un hydrocarbure avec une proportion en volume d'hydrocarbure comprise entre 0,2 et 30 % dudit mélange,
10 caractérisé en ce qu'on réalise ladite atmosphère en mélangeant au gaz porteur précité, constitué par de l'azote ou contenant de l'azote ayant une teneur en $O_2 < 10$ ppm, une teneur en $H_2O < 10$ ppm et une teneur en $CO_2 < 10$ ppm, un hydrocarbure choisi parmi l'un des
15 composés suivants : CH_4 , C_4H_{10} , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 et de l'oxyde de carbone, la proportion d'oxyde de carbone dans le mélange total étant comprise entre 0,1 et 30 % en volume et en ce qu'on porte l'acier à une température comprise entre 750 et 1150°C.

20 2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de carbone est introduit dans le mélange précité sous forme de gaz pur.

3. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de carbone est introduit dans
25 le mélange précité sous forme d'un mélange partiel azote-oxyde de carbone à l'état gazeux ou liquide.

4. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de carbone précité provient de la décomposition à chaud du méthanol selon la réaction
30 $CH_3OH \longrightarrow CO + 2H_2$, ledit méthanol étant introduit dans le mélange précité.

5. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans le cas d'une carbonituration, ladite atmosphère est réalisée par mélange

outre du gaz porteur, de l'hydrocarbure et de l'oxyde de carbone précités, d'ammoniac en proportion de 0,1 à 30 % en volume.

5 6. - Procédé de contrôle du traitement thermique de l'acier effectué, selon l'une des revendications 1 à 5, dans un four en présence d'une atmosphère en écoulement continu obtenue en mélangeant un gaz

10 porteur incluant de l'azote et éventuellement de l'hydrogène avec un gaz actif constitué par un hydrocarbure et par de l'oxyde de carbone, caractérisé en ce qu'on mesure la teneur résiduelle en hydrocarbure, en vapeur et eau et en gaz carbonique de l'atmosphère sortant du four, on détermine, en utilisant des abaques

15 préétablis qui donnent une relation entre les teneurs résiduelles en hydrocarbure vapeur d'eau et gaz carbonique et les taux de carbone de l'acier, la teneur en hydrocarbure de l'atmosphère entrant dans le four qui est nécessaire pour l'obtention du taux de carbone désiré et on règle le débit d'hydrocarbure entrant dans

20 le four pour obtenir les teneurs précitées à la sortie du four et par conséquent ledit taux de carbone désiré.

7. - Acier obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 5.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
	<p><u>FR - A - 1 116 055</u> (RENAULT)</p> <p>* Résumé 1,2c et 2d; page 2, colonne de gauche; exemple *</p> <p style="text-align: center;">--</p>	1,4,5
A	<u>FR - A - 2 388 896</u> (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS)	
A	<u>FR - A - 2 258 456</u> (MESSER GRIESHEIM)	
A	<u>FR - A - 1 578 942</u> (AIR LIQUIDE)	
A	<u>FR - A - 1 150 079</u> (RENAULT)	
A	<u>FR - E - 67 920</u> (RENAULT)	

		<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)</p> <p>C 21 D 1/76 C 23 C 11/12 11/18</p>
		<p>C 21 D C 23 C</p>
		<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons</p>
		<p>&: membre de la même famille, document correspondant</p>
<p><input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye	03-04-1980	MOLLET