

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **80400451.3**

⑤① Int. Cl.³: **C 23 F 17/00, C 23 C 9/02,**
C 23 C 11/04, C 23 C 11/16

㉑ Date de dépôt: **03.04.80**

③① Priorité: **20.04.79 FR 7910094**

⑦① Demandeur: **Aubert & Duval Société anonyme dite:,**
41, rue de Villiers, F-92200 Neuilly-Sur-Seine (FR)

④③ Date de publication de la demande: **29.10.80**
Bulletin 80/22

⑦② Inventeur: **Faure, André Robert, 143, rue des**
Champarons, F-92700 Colombes (FR)

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE GB IT LI LU**
NL SE

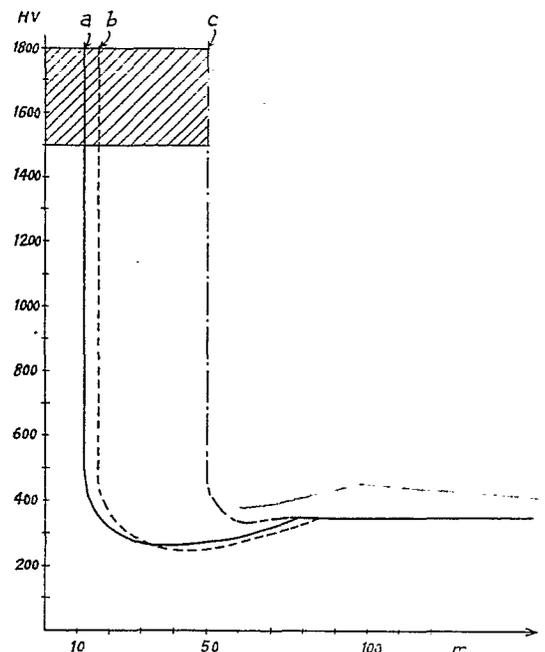
⑦④ Mandataire: **Hasenrader, Hubert et al, Cabinet BEAU DE**
LOMENIE 55, rue d'Amsterdam, F-75008 Paris (FR)

⑤④ **Procédé de chromisation de pièces métalliques telles que des pièces d'acier et pièces métalliques chromisées.**

⑤⑦ La chromisation des pièces métalliques est précédée par une nitruration qui produit une couche superficielle ayant une teneur en azote supérieure à 0,8% sur une épaisseur d'au moins 0,5 mm.

La pièce métallique, notamment d'acier, obtenue comporte une couche superficielle chromisée d'une dureté au moins égale à 1200 points Vickers et d'une profondeur au moins égale à 12 microns ainsi qu'une sous-couche adjacente d'une dureté inférieure à celle du cœur de ladite pièce.

La couche superficielle chromisée a une profondeur au moins égale à 20 microns, de préférence 30 microns, et la dureté de la sous-couche présente un écart maximum de 25 points Vickers (HV) par rapport à celle du cœur de ladite pièce (voir courbe c).



EP 0 018 263 A1

Procédé de chromisation de pièces métalliques telles que des pièces d'acier et pièces métalliques chromisées.

La présente invention concerne un procédé de chromisation de pièces métalliques telles que des pièces d'acier, du type selon lequel on fait diffuser du chrome en vue d'obtenir une couche superficielle de chrome et selon lequel l'apport de chrome est obtenu par la décomposition en phase gazeuse d'halogénures de chrome, la décomposition de l'halogénure et la diffusion du chrome dans l'acier étant réalisée simultanément en chauffant les pièces à des températures ne dépassant pas 1300°C, dans l'atmosphère d'halogénure, l'opération de chromisation proprement dite étant précédée d'une opération d'apport superficiel d'azote.

La chromisation proprement dite est connue, par exemple, par les travaux du Docteur GALMICHE et par les brevets ONERA n° 1.012.401 et leurs deux additions 60.539 et 60.686.

L'application de ces procédés de traitement connus à la surface d'acier doux conduit à l'obtention de couches superficielles à forte teneur en chrome qui ont l'avantage d'être inoxydables mais ne présentent pas de duretés élevées. Il s'agit là de la chromisation "douce" qui trouve ses applications dans le domaine de l'inoxidabilité.

Grâce à ce type de procédé de chromisation, on obtient sans difficulté des couches de plus en plus profondes ou épaisses par simple augmentation de la durée du cycle de traitement donc du temps de diffusion du chrome.

L'application de ces mêmes traitements connus à la surface d'aciers contenant du carbone con-

duit également à l'obtention de couches superficielles à forte teneur en chrome. Mais cette fois, dans la couche superficielle, le chrome se combine également au carbone pour donner des carbures de chrome qui confèrent à la couche superficielle une grande dureté en plus de son inoxydabilité. Il s'agit là de la chromisation dure qui trouve ses applications dans le domaine des aciers devant présenter une résistance à l'usure combinée éventuellement à l'inoxydabilité desdits aciers.

Mais dans ce type de chromisation dure si l'on cherche à obtenir comme précédemment des couches de plus en plus profondes en augmentant simplement la durée du cycle de traitement on rencontre les écueils suivants :

a) l'affinité chrome-carbone étant très grande, il se forme dès les premières heures du cycle de traitement, une couche de carbure de chrome stable qui forme rapidement une sorte d'écran gênant fortement ou empêchant l'absorption du chrome par l'acier et par conséquent l'augmentation du temps de traitement n'accroît pratiquement plus la profondeur de diffusion du chrome, c'est-à-dire l'épaisseur de la couche chromisée.

b) la vitesse de diffusion du carbone dans l'acier étant plus grande que celle du chrome, on constate au contraire que l'augmentation du temps de traitement provoque un "pompage" du carbone de l'acier de base par le chrome superficiel, aboutissant ainsi à la formation d'une couche d'acier décarburée immédiatement sous la couche chromisée. La présence de cette sous-couche décarburée est souvent une gêne pour la tenue mécanique des couches superficielles fortement sollicitées, car la résistance mécanique de l'acier décarburé est très amoindrie.

c) la profondeur de diffusion pourrait être accrue par l'augmentation de la température de chromisation, si l'on n'était alors pas limité par le problème du grossissement du grain de l'acier sous jacent, qui a pour inconvénient de fragiliser la sous-couche ce qui peut être néfaste dans certaines applications dans lesquelles les pièces chromisées sont soumises à de fortes sollicitations mécaniques.

Dans l'état actuel de la technique et dans le domaine de la chromisation dure, il est ainsi très difficile de dépasser des profondeurs d'une quinzaine de microns, pour la couche superficielle effectivement durcie au-delà d'une dureté de l'ordre de 1200, de préférence 1400 points Vickers. Cette limite minimale de dureté dépend d'ailleurs de la composition chimique effective de l'acier à traiter.

On a déjà proposé de prévoir un apport superficiel en azote avant l'opération de chromisation (voir par exemple brevet français 1.410.647 ou le brevet US correspondant 3,282,746). Les conditions de ce traitement préalable (température supérieure à la température critique et durée inférieure à deux heures - présence de carbone dans les gaz de traitement) ne permettent pas d'obtenir une couche superficielle chromisée dure d'une épaisseur supérieure à 20 microns. En outre, selon le procédé connu, les nitrures présents dans la couche superficielle restent isolés sous forme d'une bande intermédiaire.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de chromisation dure du type susmentionné et permettant de réaliser des pièces d'acier possédant une couche superficielle chromisée dure comportant des carbo-nitrures, couche d'une épaisseur supérieure à au moins 20 microns, de préférence 30 microns, et une sous-couche à grains fins et peu ou pas décar-

burée.

Ce but est atteint du fait que préalablement à l'opération de chromisation proprement dite, l'introduction de l'azote dans la couche superficielle de la pièce métallique est faite de telle sorte que la couche superficielle azotée présente une teneur supérieure à 0,8 % d'azote sur une profondeur ou épaisseur au moins égale à 0,5 mm.

Grâce à l'invention, on obtient alors après l'opération de chromisation proprement dite des couches chromisées dures comportant des carbo-nitrures au lieu de carbures séparés et/ou de nitrures séparés, ces couches étant d'une épaisseur supérieure à au moins 20 microns et présentant une résistance élevée à l'usure.

L'expérience de la Demanderesse a conduit à mettre en évidence l'influence bénéfique de l'azote :

- d'une part, sur l'affinité chrome-carbone et par conséquent sur la vitesse de formation du carbure de chrome conduisant même, pour une teneur suffisante en azote, à la formation de carbonitrures de chrome au lieu de carbures de chrome et,

- d'autre part, sur les vitesses respectives de diffusion du carbone et du chrome dans l'acier et,

- par ailleurs, sur la cinétique de grossissement du grain de l'acier.

Il en résulte que la présence d'azote dans les couches superficielles des pièces d'acier permet de réaliser un équilibre différent des éléments chrome et carbone vis à vis de l'acier de base lors de la réaction de chromisation, cet équilibre différent permettant ainsi d'obtenir des couches superficielles chromisées beaucoup plus profondes sans produire de sous-couches notablement décarburées et sans grossir le grain en sous-couche.

L'introduction de l'azote dans les couches superficielles des pièces d'acier à chromiser conduit à une sorte d'activation desdites couches.

L'introduction superficielle d'azote peut se réaliser en chauffant la pièce à traiter à une température comprise entre 400 et 800°C et de toute façon à une température inférieure au point critique inférieur de l'acier traité, et pendant les durées comprises entre 12 et 150 heures dans un milieu générateur d'azote qui, à titre d'exemple peut être constitué par des sels nitreux fondus, des gaz d'ammoniac ou d'azote, ionisés ou non.

Cette technique est assez analogue aux techniques classiques de nitruration mais toutefois les températures et les durées de chauffage optimales doivent être choisies en fonction des nuances d'acier considérées et surtout en fonction de l'effet ultérieur escompté lors de la phase finale de chromisation.

En effet, des introductions superficielles trop pauvres en azote n'auraient pas d'action suffisante ni sur la profondeur de la couche chromisée, ni sur la formation des carbonitrides de chrome et des introductions d'azote trop superficielles pourraient effectivement agir favorablement sur la profondeur de la couche chromisée proprement dite mais n'auraient pas l'action escomptée sur la décarburation et la grosseur de grain de la sous-couche.

Il importe donc de préparer des couches superficielles azotées comportant préalablement une teneur supérieure à 0,8 % d'azote sur une profondeur au moins égale à 0,5 mm. De préférence, on prépare des couches superficielles azotées ayant une teneur d'azote comprise entre 1 et 2 % sur une profondeur de 0,5 à 1,0 mm. Sur un acier du type 32 CDV 13 de telles couches azotées satisfaisantes peuvent être obtenues par

des cycles de traitement en atmosphère d'ammoniac de 24 heures à 700°C ou 90 heures à 560°C.

Cette introduction de l'azote peut être réalisée :

- 5 - soit par une opération conduite dans une installation séparée et préalablement à l'opération de chromisation proprement dite, avec un refroidissement de la pièce à traiter entre l'introduction superficielle d'azote et ladite opération de chromisation,
- 10 - soit dans l'installation de chromisation proprement dite, lors d'une phase initiale destinée seulement à l'introduction d'azote et suivie du cycle de chromisation proprement dit.

Lors de la phase finale de chromisation, 15 l'atmosphère d'halogénure de chrome est conforme à la technique déjà connue, les paramètres de température et de durée de maintien peuvent être conformés à la technique déjà connue, mais ils peuvent aussi être modifiés en fonction de l'introduction préalable d'azote ; par rapport à ce qu'ils seraient sur le même acier non "activé" conformément à la présente invention. En 20 particulier, les températures de chromisation peuvent être réduites afin de limiter le grossissement des grains de la sous-couche.

25 Il convient en effet de distinguer deux mécanismes différents tous deux bénéfiques à la finesse ou petitesse des grains :

1) Dans la sous-couche proche, et de façon plus précise sous une profondeur de l'ordre du milli- 30 mètre, la présence effective d'azote a pour effet direct l'obtention d'un grain beaucoup plus fin pour une température égale de chromisation.

2) Dans la sous-couche profonde et de façon plus précise dans tout le coeur des pièces d'acier il 35 n'y a pas présence d'azote et le grossissement des

grains pourrait s'effectuer comme dans une opération de chromisation connue. Cependant, dans la mesure où l'invention permet de pratiquer la chromisation à température plus basse, cela a pour effet indirect de provoquer un grossissement de grain plus faible.

Après chromisation, les pièces d'acier peuvent préférablement subir un traitement thermique de régénération en vue de réduire les grosseurs de grain et améliorer les résiliences de l'acier de base.

A titre d'exemple, on indique sur le dessin annexé la comparaison des couches chromisées obtenues sur une même nuance d'acier 32 CDV 13 (AFNOR) par les techniques de chromisation connues sans ou avec activation préalable par l'azote et dans les trois cas suivies d'un traitement thermique de régénération du grain par chauffage sous vide, trempe et revenu.

Sur le dessin annexé, la figure 1 est un diagramme de microduretés montrant pour la nuance d'acier 32 CDV 13 (AFNOR) trois exemples de pièces d'acier chromisées et, les figures 2 à 4 montrent des microphotos de la couche superficielle et de la sous-couche adjacente de ces trois exemples de pièces d'acier chromisées, le facteur d'agrandissement étant dans les trois cas de 200.

Sur la figure 1, on a indiqué sur l'ordonnée la dureté de différents niveaux des pièces d'acier, dureté mesurée en points Vickers et sur l'abscisse l'épaisseur ou profondeur des couches en microns à partir de la surface de la pièce d'acier considérée.

Sur cette figure 1, la courbe a en trait plein représente la dureté d'une pièce d'acier en degrés Vickers en fonction de la profondeur du niveau considéré. Cette pièce d'acier dont la structure transversale est illustrée sur la figure 2 n'a pas subi d'activation préalable par l'azote, mais seulement une

opération de chromisation de 12 heures à 940°C.

On constate que la couche superficielle chromisée 1 a une profondeur ou épaisseur de 12 microns et présente une dureté Vickers supérieure à 1 500 points et atteignant plus de 1800 points. Dès que l'on sort de la couche superficielle chromisée 1 vers le coeur de la pièce d'acier, on pénètre dans une sous-couche 2 dont la dureté Vickers diminue rapidement jusqu'à une valeur minimale de 260 pour remonter ensuite lentement jusqu'à la dureté Vickers au coeur de la pièce d'acier dureté qui est d'une valeur de l'ordre de 350 et est atteinte à une profondeur de 77 microns. L'épaisseur de cette sous-couche ou zone de décarburation 2 est de l'ordre de 65 microns ce qui est plus de 5 fois l'épaisseur de la couche superficielle chromisée 1 et la dureté minimale de la sous-couche 2 n'est qu'environ 3/4 de la dureté Vickers au coeur de la pièce d'acier. La diminution de la dureté de la sous-couche par rapport à celle du coeur de la pièce d'acier montre clairement l'étendue de la zone décarburee et l'influence néfaste du pompage de carbone inévitable pendant l'opération de chromisation connue. On constate aussi d'après la figure 2 que la grosseur de grain en sous-couche est importante (indice Afnor 4).

La courbe b de la figure 1 montre la dureté d'une pièce d'acier de la même nuance précitée sans activation à l'azote, soumise à une opération de chromisation également pendant 12 heures, mais à une température plus élevée, à savoir 980°C. Cette augmentation de température porte à 16 microns la profondeur de la couche superficielle chromisée 1, mais en contre partie la structure correspondante illustrée par la figure 3 montre une grosseur de grain encore plus importante et défavorable (indice Afnor 3) que celle de la structure représentée sur la figure 2 et le diagramme

de microduretés montre en bas de la courbe b entre une
profondeur de 16 microns et de 85 microns (sous-cou-
che 2) une zone de décarburation encore plus profonde
et plus intense (dureté minimale Vickers 240 points) que
5 celle de l'exemple de la courbe a et de la figure 2.
Ici la dureté Vickers de la sous-couche 2 est de l'or-
dre des 2/3 de la dureté Vickers au coeur de la pièce
d'acier et la sous-couche 2 avec sa zone décarburee a
une épaisseur au moins quatre fois supérieure à celle
10 de la couche superficielle chromisée 1.

La courbe c de la figure 1 correspond à une piè-
ce d'acier ayant subi l'activation préalable par l'in-
troduction superficielle d'azote conformément à la
présente invention (cycle de traitement de 90 heures
15 à 560°C). Cette courbe c de la figure 1 montre la dure-
té Vickers d'une pièce d'acier de la même nuance que
les exemples précédents, mais est obtenue après le mê-
me cycle de chromisation que l'exemple de la courbe a,
soit 12 heures à 940°C. Comme on peut le voir sur les
20 figures 1 et 4, la couche chromisée 1 présente une pro-
fondeur de 50 microns. La structure illustrée par la figure 4
montre en plus la finesse du grain obtenu dans la sous-
couche 2 sur une profondeur de 1mm et le diagramme des
microduretés (figure 1) montre pour la courbe c une zone
25 de décarburation beaucoup moins épaisse (20 à 30 mi-
crons) et moins intense (dureté Vickers minimale envi-
ron 330 points) que sur les deux exemples précédents.

On remarque que, dans le cas de l'exemple selon
l'invention, l'épaisseur de la zone décarburee est très
30 faible, est inférieure à celle de la couche chromisée 1
et n'est qu'environ égale à la moitié de celle de ladite
couche chromisée 1. Quant à la dureté de la zone décar-
burée de la sous-couche 2, elle est au moins égale à environ 95 %
de la dureté du coeur de la pièce d'acier. Autrement dit, la perte
35 de dureté dans la sous-couche par rapport à l'acier de base au

coeur de la pièce d'acier est inférieure à 25 points Vickers et affecte une zone faiblement décarburée d'une épaisseur inférieure à 25 microns. On a ici une très bonne finesse de grain dans la sous-couche 2, finesse de grain qui est au moins égale ou supérieure à l'indice Afnor6 (indice 7) sur une épaisseur au moins égale à 0,5 mm (1 mm).

Comme précédemment mentionné, il importe que l'acier contenant du carbone et destiné à la chromisation dure ait une couche superficielle contenant au moins 0,8 % d'azote sur une profondeur supérieure à 0,5 mm. On a constaté que dans la mesure où la teneur en azote de la couche superficielle avant chromisation dépasse 0,8 % sur une profondeur de 0,5 mm, on retrouve après la dite chromisation dans la sous-couche une teneur d'azote résiduel supérieure à 0,4 % sur une profondeur supérieure à 0,5 mm, cette teneur en azote empêchant une décarburation importante et un grossissement notable du grain de la sous-couche.

En outre, lorsque la teneur en azote de la couche superficielle de l'acier est, avant la chromisation, supérieure à 0,8 % sur une profondeur supérieure à 0,5 mm on retrouve après ladite chromisation dans la couche superficielle chromisée la présence de carbonitrures de chrome dont la teneur en azote est supérieure à 2 %.

On retrouve d'ailleurs dans tous les cas une sous-couche qui sur une épaisseur au moins égale à 1 mm présente un grain fin d'indice Afnor égal ou supérieur à 7.

L'invention vise non seulement le nouveau procédé de chromisation dure, mais aussi les pièces d'acier traitées à l'azote en vue de la chromisation ainsi que les pièces d'acier chromisées selon le présent procédé et possédant une couche superficielle chromisées dures d'une profondeur au moins égale à 20 microns et ayant une dureté Vickers au moins égale à 1200 points.

Revendications

1. Procédé de chromisation de pièces métalliques telles que des pièces d'acier, du type selon lequel on fait diffuser du chrome à la surface de pièces métalliques en vue d'obtenir une couche superficielle de chrome et selon lequel l'apport de chrome est obtenu par la décomposition en phase gazeuse d'halogénures de chrome, la décomposition de l'halogénure et la diffusion du chrome dans l'acier étant réalisées simultanément en chauffant lesdites pièces à des températures ne dépassant pas 1300°C dans l'atmosphère d'halogénure, cette opération de chromisation proprement dite étant précédée d'une opération d'apport superficiel d'azote, caractérisé en ce que l'introduction de l'azote dans la couche superficielle de la pièce métallique est faite de telle sorte que la couche superficielle azotée présente une teneur supérieure à 0,8 % d'azote sur une profondeur ou épaisseur au moins égale à 0,5 mm.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'introduction superficielle d'azote est réalisée par le chauffage de la pièce métallique à traiter à une température comprise entre 400°C et 800°C et de toute façon à une température inférieure au point critique inférieur de la pièce métallique traitée, dans un milieu générateur d'azote.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la durée du cycle d'introduction d'azote est comprise entre 12 et 150 heures.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'introduction superficielle d'azote dans la pièce métallique est immédiatement suivie de l'opération de chromisation proprement dite.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'après le cycle d'introduction superficielle d'azote on laisse refroidir la pièce métallique azotée avant de la soumettre à l'opération de chromisation proprement dite.

6. Pièce métallique, notamment d'acier, comportant une couche superficielle chromisée d'une dureté au moins égale à 1200 points Vickers et d'une profondeur au moins égale à 12 microns ainsi qu'une sous-couche adjacente d'une dureté inférieure à celle du coeur de ladite pièce, caractérisée en ce que la couche superficielle chromisée présente des carbonitrides et a une profondeur au moins égale à 20 microns, de préférence 30 microns, et que la dureté de la sous-couche présente un écart maximum de 25 points Vickers par rapport à celle du coeur de ladite pièce.

7. Pièce métallique selon la revendication 6, caractérisée en ce que la présence des carbonitrides de chrome dans la couche superficielle chromisée correspond à une teneur minimale en azote au moins égale à 2 %.

8. Pièce métallique selon la revendication 6, et présentant une sous-couche ayant une zone décarburée, caractérisée en ce que l'épaisseur de la zone décarburée est inférieure à la profondeur de la couche superficielle chromisée.

9. Pièce métallique selon la revendication 8, caractérisée en ce que la zone décarburée a une profondeur ou épaisseur inférieure à 30 microns.

10. Pièce métallique selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisée en ce que la sous-couche présente du grain fin d'indice Afnor égal ou supérieur à 6 sur une épaisseur ou profondeur au moins égale à 0,5 mm.

11. Pièce métallique selon l'une des revendications 6 à 10, caractérisée en ce que la teneur en azote résiduel de la sous-couche est supérieure à 0,4 %.

5 12. Pièce métallique selon la revendication 11, caractérisée en ce que la sous-couche présente de l'azote résiduel sur une épaisseur ou profondeur supérieure à 0,5 mm.

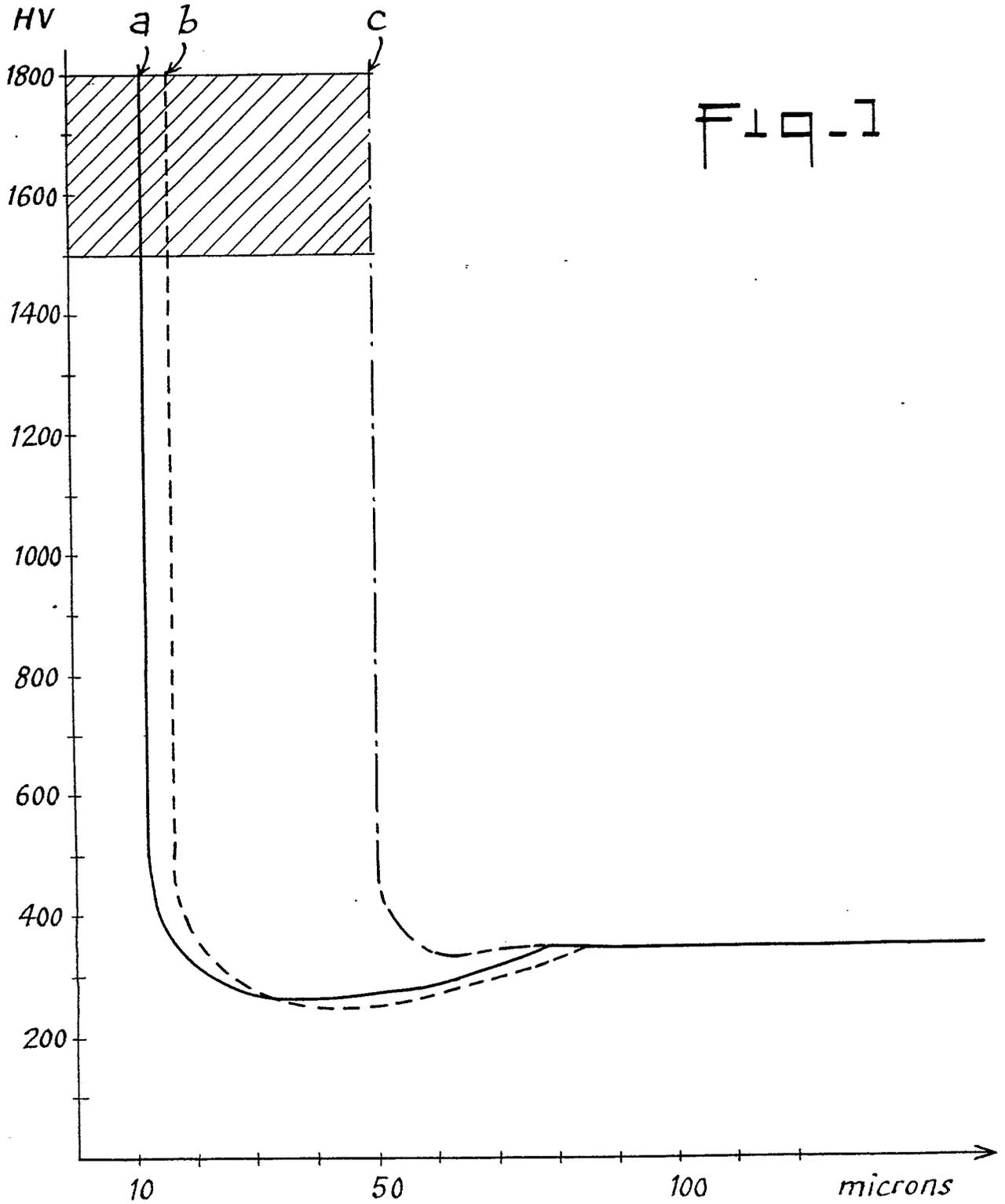


Fig-1

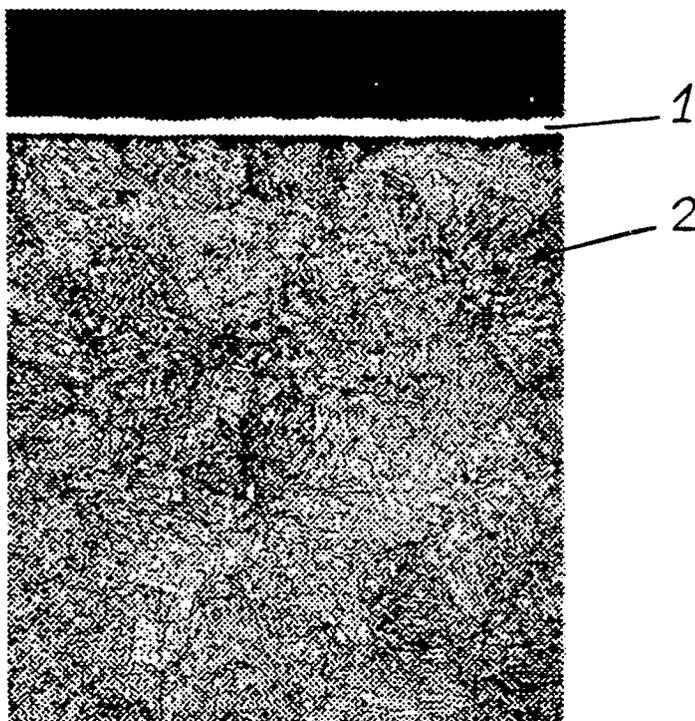


Fig-2

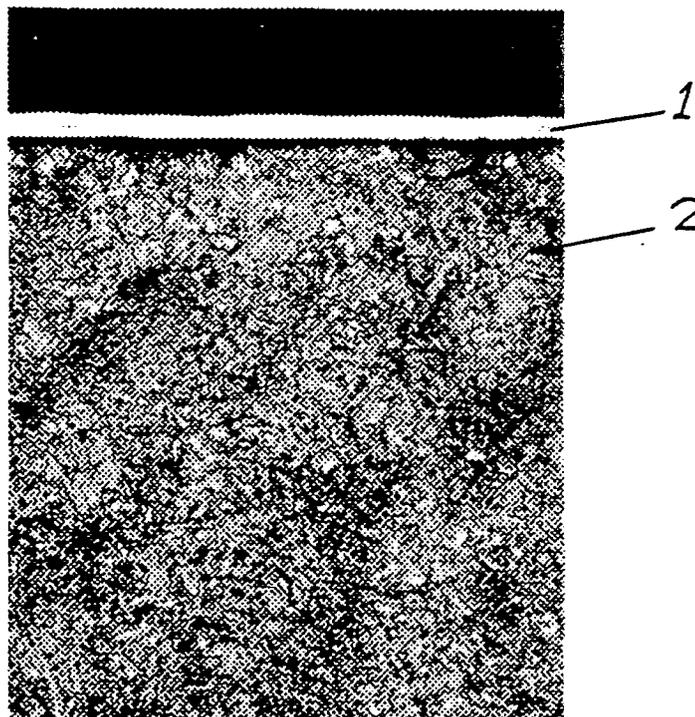


Fig-3

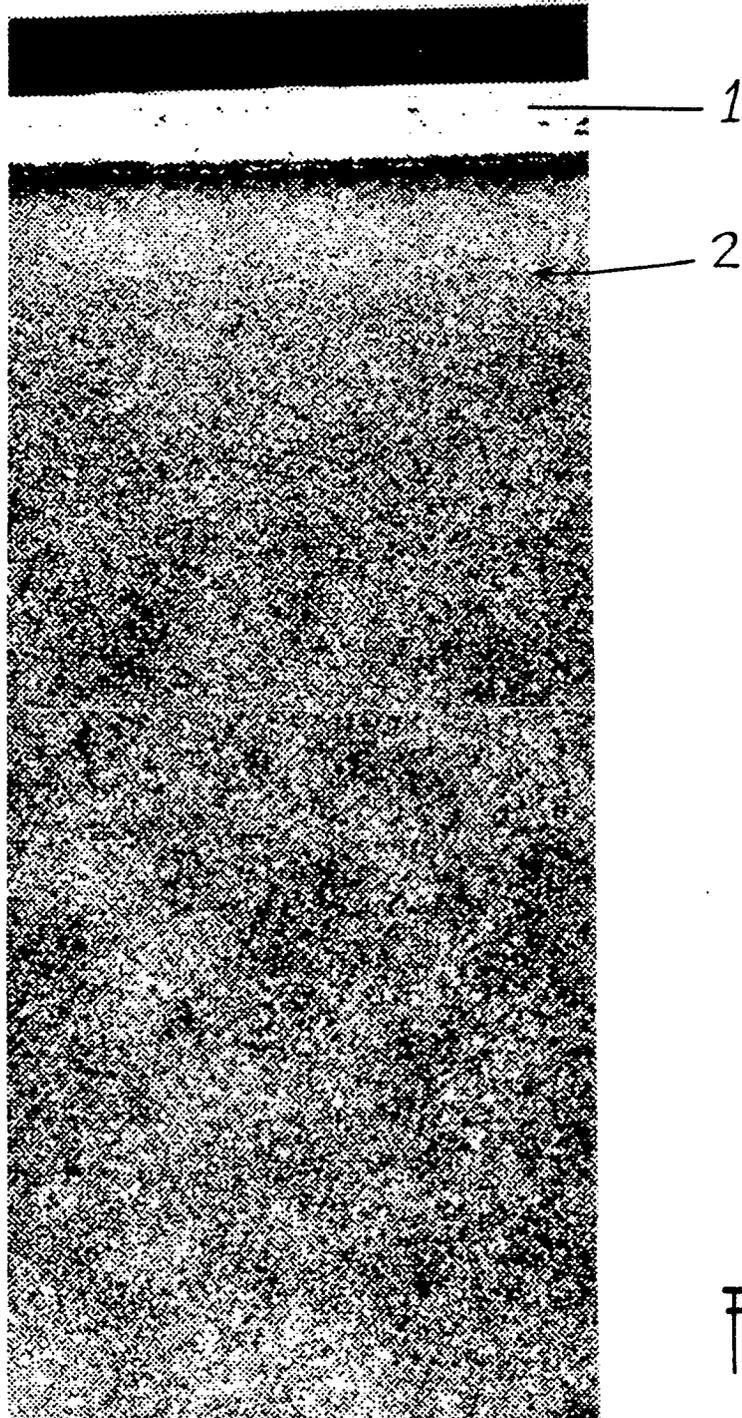


Fig-4

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendica- tion concernée	
E	<u>EP - A - 0 010 484 (CREUSOT LOIRE)</u> * Revendications 1,3; page 7 * --	1,6,7	C 23 F 17/00 C 23 C 9/02 11/04 11/16
D	<u>FR - A - 1 410 647 (FORMSPRAG)</u> * Résumé; page 2 * --	1,5-7	
A	<u>FR - E - 95448/1 555 534 (CENTRE STEPHANOIS)</u>		
A	<u>FR - A - 2 031 373 (M. PETINGNAT et al.)</u>		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)
A	<u>US - A - 3 205 153 (S.E. CASPER)</u>		C 23 C 9/02 11/04 11/16
A	<u>US - A - 3 256 818 (B. BERGHAUS)</u>		C 23 F 17/00
A	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, juin 1966, Derwent Publications Ltd., Metallurgy (7), page 8 Londres GB & <u>SU - A - 176 152 (YU.N. GRIBOEDOV)</u> (17-06-1964) ----		
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			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
			&: membre de la même famille, document correspondant
<input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	03-07-1980	DEVISME	