

⑫

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑲ Numéro de dépôt: **81400804.1**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 C 9/02, C 23 F 17/00**

⑳ Date de dépôt: **21.05.81**

③① Priorité: **29.05.80 FR 8011950**

⑦① Demandeur: **CREUSOT-LOIRE, 42 rue d'Anjou,  
F-75008 Paris (FR)**

④③ Date de publication de la demande: **13.01.82**  
**Bulletin 82/2**

⑦② Inventeur: **Leveque, Robert, 40 rue du Champ de Mars,  
F-42700 Firminy (FR)**

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

⑦④ Mandataire: **Leroy, Pierre et al, CREUSOT-LOIRE 15 rue  
Pasquier, F-75383 Paris Cedex 08 (FR)**

⑤④ **Perfectionnement dans la chromisation des aciers par voie gazeuse.**

⑤⑦ La présente invention concerne un perfectionnement à la chromisation par voie gazeuse des aciers à plus de 0,2% de carbone.

Elle a pour objet, dans un procédé de chromisation constitué de trois traitements successifs, d'utiliser, dans le traitement proprement dit de chromisation, un ciment à base de ferro-chrome contenant entre 1% et 3% de carbone, et de préférence 2%.

L'invention s'applique spécialement bien à la chromisation des aciers de construction et des aciers à outils.

"Perfectionnement dans la chromisation des aciers par voie gazeuse"

La présente invention concerne un perfectionnement à la chromisation par voie gazeuse des aciers à plus de 0,2 % de carbone, plus spécialement les aciers de construction et les aciers à outils.

Dans une demande de brevet antérieur, la demanderesse a décrit  
5 un procédé de chromisation en trois temps successifs, constitués de préférence ainsi :

1°/ Une nitruration ionique, à une température comprise entre 450 et 650°C, utilisant une atmosphère réactive d'azote et d'hydrogène sous une pression partielle d'azote au plus égale à 1,5 millibar et sous une pression  
10 gazeuse totale comprise entre 2 et 10 millibars.

2°/ Une chromisation à une température comprise entre 900° et 1000°C avec un ciment constitué par du ferrochrome avec une teneur en chrome allant de 50 à 75 % et dont la granulométrie est comprise entre 0,5 et 4 mm, sans liant alumineux ni magnésien, mélangé à un halogénure.

15 3°/ Un traitement thermique de trempe à une température comprise entre 800 et 1000°C et de revenu entre 580 et 650°C selon le niveau de résistance demandé pour le substrat.

Il est ainsi possible d'augmenter sensiblement l'épaisseur des couches chromisées de haute dureté dans le cas des aciers alliés ayant plus  
20 de 0,2 % de carbone. En effet, grâce à cette innovation, il est possible de réaliser des couches d'épaisseur égale à 50 microns alors que dans le meilleur des cas, la chromisation classique permet d'atteindre 20 microns. D'autre part, l'innovation selon le brevet antérieur intéresse également la structure des couches :

25 - dans la chromisation classique, les revêtements sont constitués de deux types de carbures :  $M_{23}C_6$ , plus riche en chrome, vers la surface, et  $M_7C_3$ , plus pauvre en chrome, vers le substrat métallique.

- A la suite du traitement en trois stades faisant l'objet du brevet principal, les revêtements sont constitués essentiellement par le carbonytrure de chrome  $Cr_2(C, N)$ , dont la très forte teneur en chrome (Cr compris  
30 entre 75 et 85 %), le niveau élevé de dureté, compris entre 2000 et 2500 Vickers (sous 50 grammes) et la structure hexagonale avec le plan de base de la maille dirigé parallèlement à la surface du substrat, en font un composé particulièrement intéressant pour tous les problèmes où l'on recherche  
35 une bonne résistance à la fois à la corrosion, au frottement et à l'usure.

Toutefois, dans les conditions opératoires décrites dans le brevet antérieur, l'obtention de couches monphasées de  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  peut être délicate dans certains cas en raison de l'apport trop important de chrome en surface par rapport au flux d'azote provenant du substrat qui a subi la première phase de nitruration ionique. Il en résulte que sur les joints des formations basaltiques de  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  se forme localement le carbure  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , et la présence dans le revêtement de ce deuxième composé a plusieurs inconvénients :

- augmentation sensible de la rugosité superficielle,
- augmentation du risque d'amorçage de fissures à l'interface entre les deux constituants  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ , d'où possibilité d'écaillage et de corrosion localisée.

Le but de la présente invention est la réalisation de couches monphasées de  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  par une réduction de l'apport superficiel de chrome.

- A cet effet, l'invention a pour objet un perfectionnement au procédé de chromisation par voie gazeuse des aciers à plus de 0,2 % de carbone, constitué des trois traitements successifs selon le brevet antérieur, ce perfectionnement ayant pour but une réduction de l'apport superficiel de chrome, et étant caractérisé en ce que, dans le traitement de chromisation gazeuse utilisant un ciment à base de ferro-chrome à 50 %/75 % de chrome, avec une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, on choisit un ferro-chrome dont la teneur en carbone est comprise entre 1 % et 3 %, et est de préférence voisine de 2 %.

- Suivant une caractéristique particulière de l'invention, qui ne s'applique qu'aux aciers dont la teneur en carbone est comprise entre 0,20 % et 0,35 %, le ciment utilisé dans le traitement de chromisation gazeuse est constitué par un mélange pulvérulent d'une poudre de ferro-chrome présentant une teneur en chrome comprise entre 50 % et 75 %, une teneur en carbone comprise entre 1 % et 3 %, et une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, sans liant alumineux ni magnésien, et d'une poudre de chlorure d'ammonium, cette dernière poudre se trouvant dans ledit mélange pulvérulent à une concentration comprise entre 0,5 % et 1,5 %.

- Suivant une autre caractéristique particulière de l'invention, qui ne s'applique qu'aux aciers dont la teneur en carbone est supérieure à 0,35 %, le ciment utilisé dans le traitement de chromisation gazeuse est constitué par un mélange pulvérulent de la même poudre de ferro-chrome que ci-dessus, et d'une poudre de chlorure de magnésium ou de fluorure d'ammonium, cette dernière poudre se trouvant dans ledit mélange pulvérulent à une concentra-

tion comprise entre 0,5 % et 1,5 %.

Comme on le comprend, le perfectionnement principal introduit par la présente invention par rapport au brevet antérieur consiste à n'utiliser que des ferro-chromes dont la teneur en carbone est comprise entre 1 % et 3 %, et est de préférence voisine de 2 %. Cette présence du carbone du ferro-chrome permet d'obtenir en chromisation gazeuse une couche parfaitement monophasée de carbonitrures de chrome  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ , et d'éviter la formation de carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  (M désignant un métal tel que le fer (Fe), le chrome (Cr), le nickel (Ni), etc ...).

Un perfectionnement secondaire selon la présente invention par rapport au brevet antérieur consiste, pour les aciers à teneur en carbone comprise entre 0,20 % et 0,35 %, tout en conservant comme halogénure le chlorure d'ammonium, à l'utiliser à une concentration un peu accrue, comprise entre 0,5 % et 1,5 %, au lieu de 0,4 % à 1 %.

Un autre perfectionnement selon la présente invention par rapport au brevet antérieur consiste, pour les aciers à teneur en carbone supérieure à 0,35 %, à remplacer le chlorure d'ammonium soit par du chlorure de magnésium, soit par du fluorure d'ammonium, qui sont des halogénures plus stables que le chlorure d'ammonium.

Pour bien faire comprendre l'intérêt de l'invention selon la présente invention, en vue de réaliser des couches monophasées de  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ , voici deux exemples relatifs à deux aciers qui, par leur teneur en carbone, se situent de part et d'autre de la limite de 0,35 % précédemment définie.

Le premier exemple est relatif à un acier au chrome-molybdène-vanadium, du type 32 CDV 13, donc à 0,32 % de carbone. Cet acier a subi la première séquence de nitruration ionique dans les conditions précédemment définies et plus précisément entre 520 et 530°C, pendant 30 heures, sous une pression partielle d'azote comprise entre 0,1 et 0,5 millibar, la pression de travail étant comprise entre 2,5 et 8 millibars. Dans ces conditions, la teneur moyenne en azote de l'acier entre 50 et 200 microns de profondeur atteint 2,1 % et la couche nitrurée ne contient pas de nitrures de fer ni de nitrures de chrome.

L'échantillon d'acier 32CDV 13 ainsi nitruré est introduit dans une caisse de cémentation où va se faire la deuxième phase du traitement, qui est une chromisation gazeuse. L'agent de cémentation est constitué par 99 % de ferro-chrome à 65/70 % de chrome et 2 % de carbone, dont la granulométrie moyenne est voisine de 2,7 mm (extrêmes : 0,5 et 4 mm) et 1 % de chlorure d'ammonium, qui, lors de la montée en température, va se décompo-

ser pour donner la vapeur active de chlorure de chrome  $\text{CrCl}_2$ . L'enceinte est portée à une température moyenne de  $950^\circ\text{C}$  pendant une durée de 15 heures, et le traitement thermique ultérieur de la pièce d'acier est effectué immédiatement après la phase de chromisation. Dans ces conditions, on ob-

- 5 tient une couche parfaitement monophasée de carbonitrides de chrome  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  dont l'épaisseur est voisine de 50 microns. Les caractéristiques de cette couche sont les suivantes :
- dureté voisine de 2500 Hv dans l'échelle Vic kers sous une charge de 50 grammes,
  - 10 - composition chimique très homogène sur toute son épaisseur avec : 77 % Cr, 10 % Fe, 10 %  $\text{N}_2$  et 3 % C.
  - structure basaltique avec le plan des basaltites dirigé parallèlement au plan de base de la maille hexagonale,
  - très bonne rugosité superficielle avec un RT inférieur à 4 microns. (le
  - 15 RT est un paramètre qui caractérise la rugosité superficielle d'une surface par la distance qui sépare les plus hauts reliefs des creux les plus profonds notés sur l'enregistrement).
  - absence de défauts ou de porosités entre les basaltites de  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ .

Une telle structure est évidemment très favorable pour tous les

20 problèmes où l'on recherche à la fois :

- une bonne résistance à la corrosion (donnée par la teneur en chrome et l'absence de défauts superficiels),
- une bonne résistance au frottement et à l'usure (donnée par la dureté du composé, sa structure cristallographique et la rugosité superficielle).

25 Le deuxième exemple est relatif à un acier au chrome-molybdène-vanadium du type 40 CDV 12, donc à 0,40 % de carbone. Cet acier a subi la première séquence de nitruration ionique dans les conditions qui ont été précisées lors de la description du premier exemple.

L'échantillon d'acier 40 CDV 12 ainsi nitruré est introduit dans

30 une caisse de cémentation où va se faire la deuxième phase du traitement, qui est une chromisation gazeuse. L'agent de cémentation est constitué par 99 % de ferrochrome à 65/70 % de chrome et 2 % de carbone dont la granulométrie moyenne est voisine de 2,7 mm (extrêmes : 0,5 et 4 mm) et 1 % de chlorure de magnésium, qui, lors de la montée en température, va se décom-

35 ser pour donner la vapeur active de chlorure de chrome  $\text{CrCl}_2$ .

L'enceinte est portée à une température moyenne de  $950^\circ\text{C}$  pendant une durée de 15 heures et le traitement thermique ultérieur de la pièce d'acier est effectué immédiatement après la phase de chromisation.

Dans ces conditions, on obtient une couche parfaitement monophasée de carbonitrides de chrome  $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$  dont l'épaisseur est voisine de 40 microns et dont les caractéristiques sont les mêmes que celles qui ont été décrites dans le premier exemple.

5 Il est bien entendu que l'on peut, sans sortir du cadre de l'invention, imaginer des variantes et perfectionnements de détails, de même qu'envisager l'emploi de moyens équivalents.

REVENDIGATIONS

1.- Perfectionnement à un procédé de chromisation des aciers constitué de trois traitements successifs : une nitruration ionique d'une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 100 et 350 microns, réalisée dans une atmosphère constituée par un mélange d'azote et d'hydrogène, à une température comprise entre 450°C et 650°C, pendant une durée comprise entre 5 et 40 heures, de façon à obtenir entre 1,5 % et 2,5 % d'azote dans la couche nitrurée ; une chromisation gazeuse, d'une durée comprise entre 5 et 30 heures, et réalisée à des températures comprises entre 850 et 1100°C ; un traitement thermique comprenant une trempe à l'huile de la pièce chromisée suivie d'un revenu à une température comprise entre 600° et 650°C, d'une durée comprise entre 30 minutes et 10 heures ; ledit perfectionnement étant caractérisé en ce que, dans le traitement de chromisation gazeuse utilisant un ciment à base de ferro-chrome à teneur en chrome comprise entre 50 % et 75 %, avec une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, on choisit un ferro-chrome dont la teneur en carbone est comprise entre 1 % et 3 %.

2.- Perfectionnement selon la revendication 1, applicable aux aciers dont la teneur en carbone est comprise entre 0,20 % et 0,35 %, caractérisé en ce que le ciment utilisé dans le traitement de chromisation gazeuse est constitué par un mélange pulvérulent d'une poudre de ferro-chrome présentant une teneur en chrome comprise entre 50 % et 75 %, une teneur en carbone comprise entre 1 % et 3 %, et une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, sans liant alumineux ni magnésien, et d'une poudre de chlorure d'ammonium, cette dernière poudre se trouvant dans ledit mélange pulvérulent à une concentration comprise entre 0,5 % et 1,5 %.

3.- Perfectionnement selon la revendication 1, applicable aux aciers dont la teneur en carbone est supérieure à 0,35 %, caractérisé en ce que le ciment utilisé dans le traitement de chromisation gazeuse est constitué par un mélange pulvérulent d'une poudre de ferro-chrome présentant une teneur en chrome comprise entre 50 % et 75 %, une teneur en carbone comprise entre 1 % et 3 %, et une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, et d'une poudre de chlorure de magnésium, cette dernière poudre se trouvant dans ledit mélange pulvérulent à une concentration comprise entre 0,5 % et 1,5 %.

4.- Perfectionnement selon la revendication 1, applicable aux aciers dont la teneur en carbone est supérieure à 0,35 %, caractérisé en ce que le ciment utilisé dans le traitement de chromisation gazeuse est cons-

titué par un mélange pulvérulent d'une poudre de ferro-chrome présentant une teneur en chrome comprise entre 50 % et 75 %, une teneur en carbone comprise entre 1 % et 3 %, et une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, et d'une poudre de fluorure d'ammonium, cette der-  
5 nière poudre se trouvant dans ledit mélange pulvérulent à une concentration comprise entre 0,5 % et 1,5 %.

5.- Perfectionnement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le ferro-chrome utilisé dans le traitement de chromisation gazeuse présente une teneur en carbone de 2 %.





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0043742

Numéro de la demande

EP 81 40 0804

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. <sup>3</sup> )
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
	EP - A - 0 010 484 (CREUSOT-LOIRE) * Revendications 1,3 * --	1	C 23 C 9/02 C 23 F 17/00
A	FR - A - 1 001 856 (DIFFUSION ALLOYS) * Revendication 2g * --	1	
A	US - A - 3 249 456 (CAROSELLA)		
A	DE - A - 2 255 997 (TOYOTA)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. <sup>3</sup> )
A	US - A - 3 282 746 (ZLOTEK)		C 23 C C 23 F
			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
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	05-10-1981	RIES	