

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

0 043 742
B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45)

Date de publication du fascicule du brevet:
14.03.84

(51)

Int. Cl.³: **C 23 C 9/02, C 23 F 17/00**

(21)

Numéro de dépôt: **81400804.1**

(22)

Date de dépôt: **21.05.81**

(54)

Procédé de chromisation des aciers par voie gazeuse.

(30)

Priorité: **29.05.80 FR 8011950**

(43)

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

(45)

Mention de la délivrance du brevet:
14.03.84 Bulletin 84/11

(84)

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

(56)

Documents cités:
EP - A - 0 010 484
DE - A - 2 255 997
FR - A - 1 001 856
US - A - 3 249 456
US - A - 3 282 746

(73)

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

(72)

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

(74)

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

EP 0 043 742 B1

"Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Procédé de 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 le document EP-A-0 010 484, la demanderesse a décrit 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 150 Pascals et sous une pression gazeuse totale comprise entre 200 et 1000 Pascals.
2. Une chromisation à une température comprise entre 850° et 1100°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.
3. Un traitement thermique comprenant une trempe à l'huile et un revenu entre 600° 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 de 0,2% de carbone. En effet, grâce à cette innovation, il est possible de réaliser des couches d'épaisseur égale à 50 micromètres alors que dans le meilleur des cas, la chromisation classique permet d'atteindre 20 micromètres. D'autre part, l'innovation selon le brevet antérieur intéresse également la structure des couches:

- 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 carbonitrure de chrome $Cr_2(C, N)$, dont la très forte teneur en chrome (Cr compris 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 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 monophasées de $Cr_2(C, N)$ 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 $Cr_2(C, N)$ se forme localement le carbure $M_{23}C_6$, 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 $M_{23}C_6$ et $Cr_2(C, N)$, d'où possibilité d'écaillage et de corrosion localisée.

Le but de la présente invention est la réalisation de couches monophasées de $Cr_2(C, N)$ 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 document EP-A-0 010 484, à savoir:

- 25 une nitruration ionique d'une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 100 et 350 micromètres, 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; ce perfectionnement se rapportant à un traitement de chromisation gazeuse utilisant un ciment pulvérulent à base d'halogénure et de ferrochrome à 50%/75% de chrome, avec une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, sans liant alumineux ni magnésien, et étant caractérisé en ce que l'on choisit un ferrochrome dont la teneur en carbone est comprise entre 1% et 3%, et est de préférence voisine de 2%.

- 50 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%, l'halogénure du ciment est constitué par une poudre de chlorure d'ammonium, à une concentration comprise entre 0,5% et 1,5% dans ledit ciment.

- 55 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%, l'halogénure du ciment est constitué par une poudre de chlorure de magnésium ou de fluorure d'ammonium, à une concentration comprise entre 0,5% et 1,5% dans ledit ciment.

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 M_{23}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 10 et 50 Pascals, la pression de travail étant comprise entre 250 et 800 Pascals. Dans ces conditions, la teneur moyenne en azote de l'acier entre 50 et 200 micromètres 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 32 CDV 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 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 par 1% de chlorure d'ammonium, qui, lors de la montée en température, va se décomposer pour donner la vapeur active de chlorure de chrome CrCl_2 . L'enceinte est portée à une température moyenne de 950°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 carbo-

nitrures de chrome $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ dont l'épaisseur est voisine de 50 micromètres. Les caractéristiques de cette couche sont les suivantes:

- 5 — dureté voisine de 2500 Hv dans l'échelle Vickers sous une charge de 50 grammes,
- composition chimique très homogène sur toute son épaisseur avec: 77% Cr, 10% Fe, 10% N_2 et 3% C,
- 10 — structure basaltique avec le plan des basaltes dirigé parallèlement au plan de base de la maille hexagonale,
- très bonne rugosité superficielle avec un RT inférieur à 4 micromètres (le 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),
- 15 — absence de défauts ou de porosités entre les basaltes de $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$.
- 20

Une telle structure est évidemment très favorable pour tous les problèmes où l'on recherche à la fois:

- 25 — 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).
- 30

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 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 décomposer pour donner la vapeur active de chlorure de chrome CrCl_2 .

L'enceinte est portée à une température moyenne de 950°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 carbonitrures de chrome $\text{Cr}_2(\text{C}, \text{N})$ dont l'épaisseur est voisine de 40 micromètres et dont les caractéristiques sont les mêmes que celles qui ont été décrites dans le premier exemple.

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.

Revendications

1. Procédé de chromisation des aciers à plus de 0,2% de carbone, constitué de trois traitements successifs: une nitruration ionique d'une couche superficielle d'épaisseur comprise entre 100 et 350 micromètres, 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 procédé se rapportant à un traitement de chromisation gazeuse utilisant un ciment pulvérulent à base d'halogénure et de ferro-chrome à teneur en chrome comprise entre 50% et 75%, avec une granulométrie comprise entre 0,5 millimètre et 4 millimètres, sans liant alumineux ni magnésien, et étant caractérisé en ce que l'on choisit un ferro-chrome dont la teneur en carbone est comprise entre 1% et 3%.

2. Procédé selon la revendication 1, applicable aux aciers dont la teneur en carbone est comprise entre 0,20% et 0,35%, caractérisé en ce que l'halogénure du ciment est constitué par une poudre de chlorure d'ammonium, à une concentration comprise entre 0,5% et 1,5% dans ledit ciment.

3. Procédé selon la revendication 1, applicable aux aciers dont la teneur en carbone est supérieure à 0,35%, caractérisé en ce que l'halogénure du ciment est constitué par une poudre de chlorure de magnésium, à une concentration comprise entre 0,5% et 1,5% dans ledit ciment.

4. Procédé selon la revendication 1, applicable aux aciers dont la teneur en carbone est supérieure à 0,35%, caractérisé en ce que l'halogénure du ciment est constitué par une poudre de fluorure d'ammonium, à une concentration comprise entre 0,5% et 1,5% dans ledit ciment.

5. Procédé 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%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Inchromierung von Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 0,2%, das aus drei aufeinanderfolgenden Behandlungen besteht: der ionischen Nitrierung einer Oberflächenschicht mit einer Dicke von 100—350 Mikrometern, die in einer aus einem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff bestehenden Atmosphäre bei einer Temperatur von 450—650° C während eines Zeitraums von 5—40 Stunden

durchgeführt wird, um in der nitrierten Schicht einen Stickstoffgehalt von 1,5—2,5% zu erzielen; einer Inchromierung unter Anwendung von Gas, während eines Zeitraums von 5—30 Stunden, bei Temperaturen von 850°—1100° C; einer thermischen Behandlung, die darin besteht, daß das inchromierte Werkstück einer Ölhärtung gefolgt von einer Vergütung innerhalb eines Temperaturbereichs von 600°—650° C während eines Zeitraums von 30 Minuten bis 10 Stunden unterworfen wird; das Verfahren betrifft eine Inchromierungsbehandlung unter Anwendung eines Gases und eines pulverförmigen Einsatzmittels auf Basis von Halogenid und Ferrochrom mit einem Chromgehalt von 50—75% mit einer Korngrößenverteilung von 0,5—4 mm ohne Bindemittel auf Aluminium- oder Magnesiumbasis und ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Ferrochrom gewählt wird, dessen Kohlenstoffgehalt 1—3% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, das auf Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,20—0,35% anwendbar und dadurch gekennzeichnet ist, daß das im Einsatzmittel enthaltene Halogenid ein pulverförmiges Ammoniumchlorid ist und im Einsatzmittel in einer Konzentration von 0,5—1,5% vorliegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, das auf Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 0,35% anwendbar und dadurch gekennzeichnet ist, daß das im Einsatzmittel enthaltene Halogenid ein pulverförmiges Magnesiumchlorid ist und im Einsatzmittel in einer Konzentration von 0,5—1,5% vorliegt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, das auf Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 0,35% anwendbar und dadurch gekennzeichnet ist, daß das im Einsatzmittel enthaltene Halogenid ein pulverförmiges Ammoniumfluorid ist und im Einsatzmittel in einer Konzentration von 0,5—1,5% vorliegt.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das bei der unter Verwendung von Gas angewendeten Inchromierungsbehandlung eingesetzte Ferrochrom einen Kohlenstoffgehalt von 2% aufweist.

Claims

1. A process for chromising steels with a carbon content of more than 0.2%, which consists of three successive treatments: ionic nitriding of a surface layer with a thickness of between 100 and 350 micrometres, carried out in an atmosphere consisting of a mixture of nitrogen and hydrogen, at a temperature between 450° C and 650° C and for a period of between 5 and 40 hours so as to obtain between 1.5% and 2.5% of nitrogen in the nitrided layer; gas chromising carried out for a period of between 5 and 30 hours at temperatures between 850° and 1100° C; and a heat treatment comprising quenching of the chromised part in oil followed by tempering at a

temperature between 600° and 650° C for a period of between 30 minutes and 10 hours; the said process relating to a gas chromising treatment employing a pulverulent case-hardening agent based on a halide and on a ferrochromium with a chromium content between 50% and 75%, having a particle size between 0.5 millimetre and 4 millimetres and not containing an alumina or magnesia binder, and characterised in that a ferrochromium having a carbon content of between 1% and 3% is chosen.

2. A process according to Claim 1, applicable to steels with a carbon content between 0.20% and 0.35%, characterised in that the halide of the case-hardening agent consists of ammonium chloride powder at a concentration of between 0.5% and 1.5% in the said case-hardening agent.

3. A process according to Claim 1, applicable to steels with a carbon content greater than 0.35%, characterised in that the halide of the case-hardening agent consists of magnesium chloride powder at a concentration of between 0.5% and 1.5% in the said case-hardening agent.

4. A process according to Claim 1, applicable to steels with a carbon content greater than 0.35%, characterised in that the halide of the case-hardening agent consists of ammonium fluoride powder at a concentration of between 0.5% and 1.5% in the said case-hardening agent.

5. A process according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the ferrochromium employed in the gas chromising treatment has a carbon content of 2%.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5