

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 112 206

A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 83402215.4

(51) Int. Cl.³: C 23 C 9/04

(22) Date de dépôt: 17.11.83

(30) Priorité: 18.11.82 FR 8219283

(43) Date de publication de la demande:
27.06.84 Bulletin 84/26(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE(71) Demandeur: 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)

(54) Procédé de revêtement en carbures de surfaces métalliques.

(57) La présente invention concerne un procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'halogénures, pour réaliser un revêtement en carbures sur la surface de pièces métalliques devant présenter une dureté élevée.

Elle a pour objet un procédé de revêtement chimique de la surface de pièces métalliques conduisant à l'obtention de couches superficielles monophasées de carbures d'éléments métalliques de la série suivante : silicium - titane - vanadium - chrome - zirconium - niobium - hafnium - tantale et tungstène, ce procédé, qui ne comporte pas de nitruration ionique préalable, étant constitué par un traitement de cémentation par voie gazeuse d'halogénures d'un au moins des éléments métalliques précités, à des températures comprises entre 800° et 1100°C, pendant des durées comprises entre 2 et 20 heures, et étant caractérisé en ce que les halogénures des éléments métalliques précités sont obtenus en utilisant un ciment comprenant : l'un au moins des éléments précités d'apport, soit sous forme de ferro-alliage, soit à l'état pur sous forme métallique ; une addition de chlorure ou de fluorure d'ammonium en proportion comprise entre 0,2 % et 1,5 % en poids de la masse totale de ciment ; et une addition de carbone pulvérulent en proportion comprise entre 0,1 et 1,5 % en poids de la masse totale du ciment, l'atmosphère utilisée étant constituée d'un gaz neutre, tel que l'argon par exemple.

L'invention, qui s'applique aussi bien, comme substrat, aux aciers de construction qu'aux aciers à outils ou aux aciers inoxydables, est utilisable avantageusement en matériel d'armement, en matériel de centrales nucléaires, pour résoudre des problèmes de filage des alliages légers, pour améliorer la dureté d'outils de tranchage du bois, etc . . .

EP 0 112 206 A1

Procédé de revêtement en carbures de surfaces métalliques

La présente invention concerne un procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'halogénures, pour réaliser un revêtement en carbures sur la surface de pièces métalliques devant présenter une dureté élevée. Il s'agit ici de réaliser des revêtements durs composés de carbures d'un ou de plusieurs éléments de la série suivante : silicium - titane - vanadium - chrome - zirconium - niobium - hafnium - tantale - tungstène, appartenant tous aux groupes IVa, Va et VIa de la classification périodique des éléments. Dans ce qui suit, l'ensemble des éléments de la série mentionnée ci-dessus limitativement sera conventionnellement désigné par : "les métaux concernés".

Les carbures des métaux concernés sont connus pour leur très grande dureté et leur grande stabilité chimique, ce qui leur confère de bonnes propriétés de résistance au frottement, à l'usure et à la corrosion. Dans le cas où les pièces mécaniques sont très sollicitées à la chaleur, ces revêtements de carbures peuvent constituer d'excellentes barrières thermiques et entraîner une augmentation sensible de la longévité des matériaux.

Il existe de nombreux procédés pour le revêtement des surfaces métalliques de pièces mécaniques en aciers ou en alliages métalliques par dépôt chimique d'un métal d'apport en phase vapeur ; ces procédés utilisent pour la plupart un halogénure du métal d'apport à l'état gazeux, à des températures comprises entre 700 et 1100°C, et l'apport de métal se fait suivant deux réactions distinctes :

- une réaction d'échange entre l'halogénure du métal d'apport et le fer, le nickel ou le cobalt qui constituent les éléments d'alliage essentiels des pièces mécaniques traitées suivant ce procédé.

- une réaction de réduction de ces mêmes halogénures par l'hydrogène utilisé assez souvent comme gaz porteur.

Ces réactions sont souvent facilitées par l'utilisation d'une pression inférieure à la pression atmosphérique comprise entre 50 et 500 Torr.

L'utilisation d'atmosphères réactives contenant des pourcentages en volume contrôlés d'hydrocarbures gazeux ou d'ammoniac permet de réaliser de la même façon, sur la surface des matériaux métalliques, des revêtements de composés inorganiques tels que des carbures ou des nitrures.

Les procédés connus permettant de réaliser en phase vapeur ces

composés nécessitent des appareillages coûteux et entraînent des difficultés dans l'obtention de revêtements homogènes sur des pièces de forme compliquée ou à l'intérieur d'alésages.

Cette difficulté peut être cernée en utilisant une technique maintenant bien connue. L'obtention de la vapeur métallique est réalisée par action d'un halogénure, par exemple le chlorure ou le fluorure d'ammonium, sur un ciment pulvérulent constitué par l'élément à déposer, sous forme de métal ou de ferro-alliage (chrome ou ferro-chrome lorsqu'il s'agit d'une chromisation, par exemple).

L'intérêt de ce procédé réside dans l'obtention d'une vapeur métallique homogène, à condition que le ciment soit en contact ou à une distance donnée, mais relativement faible et constante, des pièces à revêtir.

Deux titres de propriété industrielle antérieurs (brevet français n° 78-30308, ou 2.439.824, du 25 Octobre 1978 et son certificat d'addition n° 80-11950, ou 2.483.468 du 29 Mai 1980) ont décrit des perfectionnements apportés à cette technique dans le cas de la chromisation : il s'agit de l'obtention sur des matériaux métalliques de couches monophasées de carbures ou de carbonitrures de chrome du type Cr_2 (C, N) à l'aide d'un traitement séquencé comprenant :

- une première phase de nitruration ionique à une température comprise entre 450 et 650°C dans des conditions opératoires permettant de réaliser des couches de diffusion d'azote seules.

- une deuxième phase de chromisation s'inspirant de la technique précédemment connue, appliquée à des températures comprises entre 850° et 1100°C, mais dans laquelle le ciment utilisé est de préférence un ferro-chrome de granulométrie comprise entre 0,5 et 4 mm, de teneur en chrome comprise entre 50 et 75 % et de teneur en carbone comprise entre 1 et 3 %, sans liant alumineux ni magnésien, avec un pourcentage d'halogénure d'ammonium (fluorure ou chlorure en l'occurrence) compris entre 0,4 et 1,5 %.

- une troisième phase de traitement thermique approprié.

L'utilisation de cette technique, maintenant bien connue, d'un dépôt en phase vapeur par action d'un halogénure métallique obtenu à partir d'un halogénure d'ammonium et d'un ferro-alliage du métal concerné, permet de réaliser des couches de carbures par réaction superficielle entre l'élément métallique apporté par la vapeur à haute température et le carbone qui rétrodiffuse depuis l'intérieur du matériau revêtu vers et jusqu'à la surface.

Dans ces conditions, l'apport métallique est presque toujours

trop important par rapport à la quantité de carbone rétrodiffusé en surface, cela quelle que soit la composition chimique du substrat à revêtir. Il peut en résulter plusieurs phénomènes :

- la présence de porosités dans le revêtement, liée à une différence entre la vitesse de croissance de la couche et la vitesse de rétrodiffusion du carbone au travers de cette même couche (effet Kirkendhal). Ces porosités sont plus nombreuses au voisinage de l'interface couche-substrat.
- la formation de couches biphasées constituées, soit par plusieurs types de carbures lorsque le diagramme d'équilibre entre le carbone et l'élément métallique d'apport le permet (exemple : chrome, vanadium, tantale ...), soit par un type de carbures et un alliage de diffusion entre l'élément métallique d'apport et le substrat.
- la formation, dans le cas de substrats d'aciers et pour les éléments d'apport très avides de carbone (titane par exemple), d'une sous-couche décarburée dont le niveau de résistance, après traitement thermique ultérieur, est plus faible que celui de l'acier à coeur.

Ces trois phénomènes entraînent une diminution sensible des propriétés mécaniques et de l'adhérence des revêtements.

Le but de la présente invention est d'éviter tous ces inconvénients par la réalisation d'un revêtement de carbures monophasés, obtenus en modérant l'apport de l'élément métallique du revêtement en fonction de la composition chimique du substrat, et en assurant un apport supplémentaire de carbone dans la phase vapeur.

A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de revêtement chimique, en phase vapeur d'halogénures, de la surface de pièces métalliques devant présenter une dureté élevée, conduisant à l'obtention de couches superficielles monophasées de carbures d'éléments métalliques de la série suivante : silicium - titane - vanadium - chrome - zirconium - niobium hafnium - tantale et tungstène, ce procédé, qui ne comporte pas de nitruration ionique préalable, étant constitué par un traitement de cémentation par voie gazeuse d'halogénures d'un au moins des éléments métalliques précités, à des températures comprises entre 800° et 1100°C, pendant des durées comprises entre 2 et 20 heures, et étant caractérisé en ce que les halogénures des éléments métalliques précités sont obtenus en utilisant un ciment comprenant : l'un au moins des éléments précités d'apport, soit sous forme de ferro-alliage, soit à l'état pur sous forme métallique ; une addition de chlorure ou de fluorure d'ammonium en proportion comprise entre 0,2 % et 1,5 % en poids de la masse totale de ciment ; et une addition de carbo-

ne pulvérulent en proportion comprise entre 0,1 et 1,5 % en poids de la masse totale du ciment, l'atmosphère utilisée étant constituée d'un gaz neutre, tel que l'argon, par exemple.

La présente invention peut s'appliquer en utilisant un ciment comprenant pour sa partie métallique soit un seul des éléments précités d'apport, soit deux d'entre eux, tels que, par exemple, le chrome et le titane, ou le chrome et le vanadium, soit même davantage.

L'invention a aussi pour objet l'ajustement précis de la proportion de carbone pulvérulent du ciment, toujours comprise entre 0,1 et 1,5 % en poids de la masse totale de ce ciment, à la composition chimique du substrat à revêtir, et à l'épaisseur visée pour la couche de carbures à réaliser dans un temps donné.

L'avantage principal de l'invention est de permettre d'obtenir des revêtements de carbures métalliques monophasés, exempts de porosité, et sans décarburation du substrat métallique, parce que le carbone apporté par le ciment entraîne la diminution ou même la suppression de la rétrodiffusion vers la surface du carbone contenu dans la pièce à revêtir.

En fait, le carbone en provenance du ciment agit de deux manières :

(a) D'une part, par l'intermédiaire de la phase vapeur au sein de laquelle les fines particules de carbone se trouvent en suspension, ce carbone, en se déposant à la surface de la pièce à revêtir et en la cimentant, freine et limite l'apport du métal concerné ;

(b) D'autre part, à la surface de la pièce à revêtir ou substrat, ce carbone participe in situ à la formation du revêtement de carbures, limitant ou éliminant l'intervention, par rétrodiffusion, du carbone contenu dans les couches plus profondes du substrat.

Afin de bien faire comprendre l'invention, on va décrire ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, deux modes de réalisation du procédé selon l'invention, l'un pour former une couche de carbure de titane TiC, l'autre pour former une couche de carbure de vanadium VC.

Premier mode - Formation de carbures de titane TiC monophasés.

Dans ce cas, le ciment destiné à former la phase vapeur à haute température est constitué par des copeaux de titane métal de dimensions maximales comprises entre 5 et 15 millimètres auxquels sont ajoutés une poudre de chlorure d'ammonium en proportion comprise entre 0,3 et 0,7 % et une poudre de carbone en proportion comprise entre 0,7 et 1,3 %. Le gaz porteur utilisé est un gaz neutre, par exemple l'argon, qui se trouve à la pression

atmosphérique. La température à laquelle sont portées les pièces est comprise entre 900 et 950°C. Pour éviter tout phénomène de corrosion localisée, les pièces sont maintenues en dehors du ciment et à une distance de ce dernier comprise entre 5 et 15 millimètres. La durée du traitement est comprise entre 2 et 20 heures suivant l'épaisseur de la couche à réaliser.

Pour permettre de maintenir à une distance convenable (5 à 15 millimètres) le ciment de la surface à revêtir, ce dernier est disposé dans un montage réalisé par soudage de treillis métalliques qui entourent la pièce à traiter.

10 Dans ces conditions, on obtient des revêtements de carbure de titane monophasés, exempts de porosités et sans décarburation du substrat métallique. L'épaisseur du revêtement dépend du temps de traitement et de la teneur en carbone et en éléments carburigènes du substrat : à titre d'exemple, après un traitement de 3 heures à 940°C, la couche de carbure TiC atteint :

15 - 10 micromètres dans le cas d'un acier XC 90, c'est-à-dire : acier fin à 0,9% C.

- 5 micromètres dans le cas d'un acier Z 160 CDV 12, c'est-à-dire : acier fortement allié, à 1,60 % C, à 12 % Cr, 0,90 % Mo et 0,90 % V.

20 - 7 micromètres dans le cas d'un acier 32 CDV 13, c'est-à-dire : acier faiblement allié, à 0,32 % C, à 3,25 % Cr, 1 % Mo et 0,2 % V.

Les pièces ainsi traitées sont ensuite extraites du dispositif de cémentation pour subir un traitement thermique approprié, de type connu.

Deuxième mode - Formation de carbures de vanadium VC monophasés.

25 Dans ce cas, le ciment destiné à former la phase vapeur à haute température est constitué par du ferrovanadium contenant entre 80 et 85 % en poids de vanadium, dont la granulométrie est comprise entre 0,5 et 5mm, auxquels sont ajoutés une poudre de chlorure d'ammonium en proportion comprise entre 0,8 et 1,2 %, et une poudre de carbone en proportion comprise
30 entre 0,1 et 0,5 %. Le gaz porteur utilisé est un gaz neutre, par exemple l'argon, à la pression atmosphérique. La température à laquelle sont portées les pièces est comprise entre 900° et 950°C. Pour éviter tout phénomène de corrosion localisée, les pièces sont maintenues en dehors du ciment et à une distance de ce dernier comprise entre 2 et 10 millimètres. La durée du traitement est comprise entre 2 et 20 heures.

Le dispositif utilisé pour réaliser le revêtement est le même que celui qui a été décrit dans l'exemple précédent.

Après cémentation, les pièces sont soumises à un traitement ther-

mique approprié.

Dans ces conditions, on obtient des revêtements de carbures de vanadium monophasés, exempts de porosités et sans décarburation du substrat métallique. L'épaisseur du revêtement dépend du temps de traitement et de
5 la teneur en carbone et en éléments carburigènes du substrat : à titre d'exemple, après un traitement de 15 heures à 920°C, la couche de carbure VC atteint :

- 20 micromètres dans le cas d'un acier XC 90, c'est-à-dire : acier fin à 0,9 % C.

10 -10 micromètres dans le cas d'un acier Z 160 CDV 12, c'est-à-dire : acier fortement allié, à 1,60 % C, 12 % Cr, 0,9 % Mo et 0,9 % V.

- 12 micromètres dans le cas d'un acier 35 CD 4, c'est-à-dire : acier faiblement allié à 0,35 % C, 1 % Cr et 0,22 % Mo.

L'invention peut recevoir de nombreuses applications, par exemple
15 en matériel d'armement, en matériel de centrales nucléaires, pour résoudre des problèmes de filage des alliages légers, pour améliorer la dureté d'outils de tranchage du bois.

Elle s'applique aussi bien, comme substrat, aux aciers de construction, qu'aux aciers à outils ou aux aciers inoxydables.

20 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.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de revêtement chimique, en phase vapeur d'halogénures, de la surface de pièces métalliques devant présenter une dureté élevée, conduisant à l'obtention de couches superficielles monophasées de carbures d'éléments métalliques de la série suivante : silicium, titane, vanadium, chrome, zirconium, niobium, hafnium, tantale et tungstène, ce procédé, qui ne comporte pas de nitruration ionique préalable, étant constitué par un traitement de cémentation par voie gazeuse d'halogénures d'un au moins des éléments métalliques précités, à des températures comprises entre 10 800° et 1100°C, pendant des durées comprises entre 2 et 20 heures, caractérisé en ce que les halogénures des éléments métalliques précités sont obtenus en utilisant un ciment comprenant : l'un au moins des éléments métalliques d'apport précités, soit sous forme de ferro-alliage, soit à l'état techniquement pur sous forme métallique ; une addition de chlorure ou 15 de fluorure d'ammonium en proportion comprise entre 0,2 % et 1,5 % en poids de la masse totale de ciment ; et une addition de carbone pulvérulent en proportion comprise entre 0,1 % et 1,5 % en poids de la masse totale du ciment, l'atmosphère utilisée étant constituée d'un gaz neutre.

2.- Procédé de revêtement suivant la revendication 1, 20 caractérisé en ce que le ciment qui donne naissance aux halogénures métalliques comprend dans sa partie métallique plusieurs des éléments d'apport précités, soit sous la forme d'un mélange de ferro-alliages de natures différentes, soit sous la forme d'un mélange de divers éléments métalliques à l'état techniquement pur.

25 3.- Procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé par un ajustement précis de la proportion de carbone pulvérulent du ciment, à la fois à la composition chimique de la surface métallique à revêtir et à l'épaisseur visée pour la couche de carbures à réaliser 30 dans un temps donné.

4.- Procédé de revêtement chimique selon la revendication 1, dans lequel le revêtement de la surface des pièces métalliques à revêtir est constitué de carbures de titane, caractérisé en ce que le ciment qui donne naissance aux chlorures métalliques est constitué par : des copeaux de titane métallique de dimensions 35 maximales comprises entre 5 et 15 millimètres ; une addition de poudre de chlorure d'ammonium en proportion comprise entre 0,3 et 0,7 % en poids de la masse totale du ciment ; et une addition de poudre de carbone en propor-

tion comprise entre 0,7 et 1,3 % en poids de la masse totale du ciment ; la distance entre le ciment et les pièces à revêtir étant comprise entre 5 et 15 millimètres, et la température de traitement étant comprise entre 900° et 950°C.

- 5 5.- Procédé de revêtement chimique selon la revendication 1, dans lequel le revêtement de la surface des pièces métalliques à revêtir est constitué de carbures de vanadium, caractérisé en ce que le ciment qui donne naissance aux chlorures métalliques est constitué par : du ferro-vanadium contenant entre 80 % et 85 % en
- 10 poids de vanadium, en une granulométrie comprise entre 0,5 et 5 millimètres ; une addition de poudre de chlorure d'ammonium en proportion comprise entre 0,8 et 1,2 % en poids de la masse totale du ciment ; et une addition de poudre de carbone en proportion comprise entre 0,1 % et 0,5 % en poids de la masse totale du ciment ; la distance entre le ciment et les pièces à
- 15 revêtir étant comprise entre 2 et 10 millimètres, et la température de traitement étant comprise entre 900° et 950°C.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0112206

Numéro de la demande

EP 83 40 2215

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 2)
Y	FR-A-2 486 103 (I.I. ZAETS) * Revendication 1 *	1,4	C 23 C 9/04
Y	--- ABREGE DES BREVETS DE L'UNION SOVJETIQUE, semaine C27, 13 août 1980 & SU - A - 692 909 (USHAKOV YU S) 01-07-1977 * Abrégé *	1,2,5	
Y	--- FR-A- 447 606 (G. SIROVICH) * Page 2, lignes 26-51 *	1,2	
A	--- FR-E- 62 109 (ONERA) * Page 3, colonne de gauche *	1	
A	--- FR-A- 940 915 (DIFFUSION ALLOYS) * En entier *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 2)
A	--- METAL SCIENCE AND HEAT TREATMENT, vol. 18, no. 5/6, mai/juin 1976, pages 487-491 D.I. TARASKO et al.: "Thermodiffusional protective coatings on iron, steel, and cast iron, and some of their proper- ties" -----		C 23 C 9/00 C 23 C 11/00
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche: 23-02-1984	Examineur DEVISME F.R.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	