

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt: 86401585.4

Int. Cl.⁴: **C 23 C 8/22**

Date de dépôt: 16.07.86

Priorité: 14.06.85 FR 8512379

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)**

Date de publication de la demande: **04.03.87**
Bulletin 87/10

Inventeur: **Quellie, Philippe, 7, rue Rieussec, F-78220 Viroflay (FR)**

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

Mandataire: **Vesin, Jacques 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 07 (FR)**

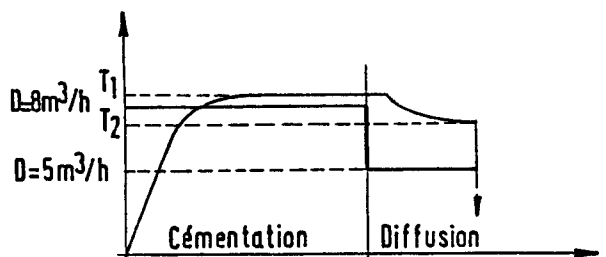
Procédé pour la cémentation rapide et homogène d'une charge dans un four.

Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge, dans lequel on ouvre la porte du four, on introduit une charge dans le four préalablement conditionné à la température de cémentation, on ferme la porte du four, on soumet la charge à une première phase dite de cémentation au cours de laquelle la vitesse de transfert du carbone de l'atmosphère à la surface de la pièce est prépondérante par rapport à la vitesse de diffusion du carbone de la surface de la pièce vers l'intérieur de celle-ci, puis à une seconde phase dite de diffusion au cours de laquelle ladite vitesse de diffusion devient prépondérante par rapport à ladite vitesse de transfert, la charge étant éventuellement refroidie avant l'ouverture de la porte du four pour permettre son extraction et l'introduction d'une nouvelle charge, un gaz porteur, éventuellement additionné d'hydrocarbure étant introduit dans le four pendant toute la durée du procédé.

Selon l'invention, le débit D1 de gaz porteur pendant la phase de cémentation est lié au débit D2 de gaz porteur pendant la phase de diffusion par la relation

$$1,2 D2 \leq D1 \leq 2 \times D2,$$

le débit D2 étant supérieur ou égal au seuil minimal de sécurité du four considéré.



La présente invention concerne un procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge, dans lequel on ouvre la porte du four, on introduit une charge dans le four préalablement conditionné à la température de cémentation, on ferme la porte du four, on soumet la charge à une première phase dite de cémentation au cours de laquelle la vitesse de transfert du carbone de l'atmosphère à la surface de la pièce est prépondérante par rapport à la vitesse de diffusion du carbone de la surface de la pièce vers l'intérieur de celle-ci, puis à une seconde phase dite de diffusion au cours de laquelle ladite vitesse de diffusion devient prépondérante par rapport à ladite vitesse de transfert, la température du four pouvant éventuellement diminuer au cours de cette seconde phase, la charge étant éventuellement refroidie avant l'ouverture de la porte du four pour permettre son extraction et l'introduction d'une nouvelle charge, un gaz porteur, éventuellement additionné d'hydrocarbure étant introduit dans le four pendant toute la durée du procédé.

Un four à charge comporte une porte d'entrée de la charge, porte qui est fermée pendant toute la durée du traitement de manière à maintenir une atmosphère contrôlée dans le four et éviter les entrées d'air.

L'atmosphère d'un four à charge, lors d'une cémentation (voir par exemple le brevet américain US 4.145.232) comporte généralement les composants suivants :

CO	4 - 30 %
H ₂	10 - 60 %
N ₂	10 - 85 %
CO ₂	0 - 4 %
H ₂ O	0 - 5 %
Hydrocarbure	0 - 10 %

Afin de diminuer le coût du traitement de cémentation d'une charge de pièces, l'homme de métier cherche à diminuer les débits de gaz introduits dans le four.

Autrefois, on utilisait des générateurs dit "endothermiques" pour créer l'atmosphère de cémentation requise. Les générateurs utilisant du gaz naturel engendrent ainsi une atmosphère contenant principalement environ 20 % de CO, 40 % de H₂ et 40 % de N₂, à débit constant.

Plus récemment, on a remplacé les générateurs endothermiques par l'injection d'un mélange de méthanol et d'azote, permettant de faire varier la composition de l'atmosphère dans les limites décrites plus

haut. On sait en effet que le méthanol se décompose, au-delà d'une température de 750°C, principalement en monoxyde de carbone et en hydrogène selon la réaction :



- 5 La simple substitution du générateur par des sources de gaz à débit constant a permis de réduire ceux-ci et réaliser une économie, tout en obtenant une charge de qualité identique. Un exemple de réalisation d'un procédé de ce type est décrit dans le brevet US 4.519.853.

A l'heure actuelle, on cherche encore à réduire ces débits de
10 gaz de manière à obtenir un bilan économique encore plus favorable.

Toutefois, l'homme de métier sait que l'on ne peut réduire le débit de gaz au-dessous d'un seuil minimum, sous lequel on doit faire face à différents problèmes :

- Lorsque les portes du four sont fermées et si le débit des gaz
15 injectés est inférieur au seuil minimum (déterminé expérimentalement et qui dépend du four et des conditions de traitement), ceci engendre des entrées d'air dues à l'absence d'étanchéité des fours de traitement thermique. Pour compenser ces entrées d'espèces oxydantes, l'homme de métier procède à une injection supplémentaire d'hydrocarbures de manière
20 à maintenir le potentiel carbone au-dessus d'une valeur désirée. Or, cette injection supplémentaire d'hydrocarbures augmente considérablement les risques de dépôt de suie, d'une part et provoque d'autre part une dilution des concentrations de monoxyde de carbone et d'hydrogène, ce qui va à l'encontre du but recherché, ces concentrations devant être
25 maintenues aussi élevées que possible pour une bonne cémentation : on sait en effet (voir par exemple J. Heat Treating - 14 - Vol. 1 N° 13 - "Basic Requirements for reducing the consumption of carburizing gases" U. Wss - R. Hoffmann and P. Neumann) que le coefficient de transfert du carbone de l'atmosphère cémentante sur la pièce à cémenter dépend du
30 produit $p\text{H}_2 \times p\text{CO}$ (pressions partielles de H_2 et CO dans le four).

- Par ailleurs, un faible débit de gaz dans le four engendre un reconditionnement d'autant plus long de celui-ci. Lors de l'ouverture de la porte du four pour l'introduction de la charge, on introduit une quantité importante d'air, à température ambiante. L'atmosphère est ainsi
35 "déconditionnée", la concentration en espèce oxydante (CO_2 , O_2 , H_2O) devenant beaucoup trop importante pour que le procédé de cémentation se déroule correctement. Par ailleurs, la température du four, généralement

comprise entre 850°C et 1050°C, diminue du fait de l'introduction de la charge à température ambiante. Cette diminution de la température est accompagnée d'un passage à une température inférieure à la température de sécurité, en-dessous de laquelle l'atmosphère devient explosive. Pour
5 diminuer ce risque, on injecte de l'azote dans le four de manière à diluer l'atmosphère pour rester dans les normes de sécurité. Ceci engendre une diminution de la concentration en monoxyde de carbone et en hydrogène de l'atmosphère. Il n'est donc pas possible, simultanément, de se maintenir au seuil minimal de débit dans le four et de conserver une
10 qualité identique aux charges traitées sous un débit de gaz "conventionnel", c'est-à-dire supérieur au débit minimal. (Par qualité de charge, on entend l'aspect visuel de surface de la pièce, la profondeur cémentée obtenue pour une durée de cémentation déterminée ainsi que l'homogénéité de ces deux paramètres dans la charge.)

15 L'invention permet d'éviter ces inconvénients.

On a constaté que, de manière inattendue, pour une même qualité de pièces traitées, on pouvait diminuer le débit des gaz pendant la phase de diffusion. Cette constatation est surprenante car l'homme de métier a toujours considéré que les débits de gaz devaient être les mêmes pendant
20 les phases de cémentation et de diffusion.

Le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que le débit D1 de gaz porteur pendant la phase de cémentation est lié au débit D2 de gaz porteur pendant la phase de diffusion par la relation

$$1,2 D_2 \leq D_1 \leq 2 \times D_2,$$

25 le débit D_2 étant supérieur ou égal au seuil minimal de sécurité du four utilisé. De préférence, D_1 sera supérieur ou égal à $1,5 D_2$.

De l'ouverture à la fermeture de la porte du four, c'est-à-dire pendant l'introduction de la charge à cémenter dans le four, plusieurs variantes préférentielles sont possibles. Si l'on veut obtenir des pièces
30 d'excellentes qualité et le plus rapidement possible, le débit de gaz sera égal à la valeur D_1 . Si l'on veut, au contraire, économiser au maximum le gaz, tout en allongeant faiblement le cycle de cémentation, le débit de gaz sera égal à D_2 .

Si l'on veut enfin diminuer au maximum la durée des cycles de
35 cémentation, le débit de gaz sera égal à $D_3 > D_1$ et de préférence supérieur à $1,2 D_1$ mais inférieur à $2 \times D_1$. Ce débit D_3 peut être

maintenu, dans le cas d'une régulation automatique des débits de gaz en fonction de la température, jusqu'au retour à la température T de cémentation de la charge introduite.

Généralement, le débit D_2 de gaz porteur sera inférieur au
5 débit "conventionnel", le débit D_1 étant supérieur ou égal au débit "conventionnel". Par débit "conventionnel", on entend le débit constant habituellement utilisé par l'homme de métier au cours d'une cémentation-diffusion permettant d'obtenir les mêmes qualités de pièces traitées. Le procédé selon l'invention permet d'atteindre une qualité des
10 pièces traitées identique ou meilleure à celle obtenue avec le procédé conventionnel tout en permettant une diminution de consommation de gaz porteur. En effet, dans la phase de fort débit D_1 (cémentation), on constate :

- que ce fort débit D_1 permet un chauffage accéléré de la
-15 charge par convection ;

- qu'il permet de conserver un potentiel carbone élevé sans addition excessive d'hydrocarbure. Ceci est important car les hydrocarbures additionnels étant toujours partiellement craqués, on engendre de la suie (réaction hors d'équilibre, non contrôlable). Moins
20 on injecte d'hydrocarbure, moins le dépôt de suie dans le four est important ;

- que le taux de CO dans l'atmosphère, dont dépend la vitesse de transfert du carbone de l'atmosphère vers la pièce, est augmenté rapidement, ce qui permet de réduire la durée du cycle de cémentation.

25 Au cours de la phase de diffusion il suffit généralement de maintenir un potentiel carbone de l'atmosphère sensiblement égal à la concentration finale désirée de carbone à la surface de la pièce.

On peut donc ainsi réduire le débit de gaz porteur au cours de la phase de diffusion d'un facteur de 1,2 à 2 par rapport au débit au
30 cours de la phase de cémentation de manière à rendre l'atmosphère moins active, diminuer le potentiel carbone moyen aux environs de 0,6 à 0,8, réalisant ainsi un balayage moins important des pièces et en tolérant les entrées d'air dans les limites de sécurité de fonctionnement.

L'atmosphère recherchée peut donc s'assimiler à une atmosphère
35 dite de protection, neutre vis-à-vis de la surface des pièces (ni cémentation, ni décarburation).

Selon une autre variante de réalisation de l'invention, on peut également faire varier la composition de l'atmosphère selon l'enseignement du brevet US 4.519.853, mais également selon l'enseignement du brevet US 4.306.918.

5 De préférence, cependant, on choisira une atmosphère engendrée à partir de méthanol pulvérisé à l'aide d'azote. Dans la première phase du procédé, on utilisera généralement au moins 20 % d'azote et le complément de méthanol. En effet, on a constaté que pour un fonctionnement fiable du procédé selon l'invention, il était tout à fait
10 approprié de pulvériser pneumatiquement le méthanol, la quantité minimale d'azote étant alors de 10 % mais de préférence 20 %. On évite ainsi les risques importants de suie dans le four pour des atmosphères ne contenant que du méthanol, comme décrit dans le brevet US 4.306.918, ainsi qu'un bouchage prématuré de l'orifice d'injection du méthanol. Une canne
15 d'injection telle que décrite dans le brevet US 4.279.406 convient, par exemple pour cette opération. L'utilisation d'une atmosphère engendrée à l'aide de méthanol (ou tout autre alcool équivalent) permet de maintenir un ratio p_{CO}/p_{H_2} sensiblement constant. Dans la seconde phase du procédé, on utilisera de préférence un mélange comportant environ 70% d'azote et
20 30% de méthanol, le débit de gaz injecté dans le four au cours de la phase de cémentation étant environ 1,5 fois supérieur au débit de gaz injecté au cours de la phase de diffusion. Cependant, la dilution du méthanol par l'azote dans cette phase de diffusion peut varier assez sensiblement dans les limites décrites dans le brevet US 4.519.853.

25 L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples de réalisation suivants, donnés à titre non limitatif, conjointement avec les figures qui représentent :

- les figures 1 et 2, des illustrations de l'art antérieur ;
- la figure 3, une illustration du procédé selon l'invention.

30 EXEMPLE 1 : Dans un four à charge à bac de trempe incorporé, on introduit une charge de 350 kg de pièce en acier de nuance 20 MC5. Le débit de gaz porteur de composition fixe est constant (8 m³/h) pendant toute la durée de la cémentation et de la diffusion. La température de cémentation T1 est de 920°C, celle de diffusion passant rapidement à la valeur T2 870°C,
35 selon le profil de température représenté sur la figure 1. Les résultats obtenus sur l'ensemble des pièces de la charge sont les suivants :

. épaisseur cémentée à 550 HV1 = 0,95 à 1,05 mm

- . aspect gris pale
- . légère austénite résiduelle

Cet exemple représente l'art connu avec un débit de gaz porteur "conventionnel". La qualité de la charge est bonne.

5 EXEMPLE 2 : Dans les mêmes conditions que précédemment (figure 2), mais sous un débit constant faible (limite de sécurité) de 5 m³/h de gaz porteur, on obtient les résultats suivants :

- . épaisseur cimentée à 550 HV1 = 0,80 à 1,00 mm
- . aspect gris foncé,
- 10 . dépôt de suie par endroits

La qualité de la charge est médiocre : l'épaisseur cimentée obtenue a diminué pour des durées et des températures identiques, l'hétérogénéité a nettement augmenté et l'aspect de surface est mauvais.

EXEMPLE 3 : Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 mais avec un
15 débit de gaz porteur de 8 m³/h pendant la phase de cimentation ("débit conventionnel") et de 5 m³/h pendant la phase de diffusion (figure 3), on obtient les résultats suivants :

- . épaisseur cimentée à 550 HV1 = 0,95 à 1,05 mm
- . aspect gris clair
- 20 . pas d'austénite résiduelle observable

La qualité de la charge est excellente, supérieure à celle de l'exemple 1.

D'une manière générale, l'exemple 3 montre qu'il est possible d'obtenir un traitement d'excellente qualité (équivalente ou supérieure à
25 celle de l'exemple 1) tout en minimisant la consommation gazeuse totale.

Dans les trois exemples ci-dessus, l'atmosphère injectée au cours de la phase de cimentation comportait 80 % de méthanol et 20 % d'azote tandis que l'atmosphère injectée au cours de la phase de diffusion comportait environ 30 % de méthanol et 70 % d'azote, tandis que
30 les potentiels carbones de ces atmosphères étaient maintenus dans les limites habituelles pour les phases de cimentation et de diffusion, mais identiques dans les trois exemples.

Bien entendu, on pourra substituer au méthanol tous les corps bien connus (en particulier, les alcools) qui sont susceptibles
35 d'engendrer aux températures habituelles de cimentation et de diffusion du monoxyde de carbone et de l'hydrogène.

D'une manière connue en soi également, on pourra ajouter éventuellement de l'ammoniac auxdites atmosphères pour réaliser des traitements de nitro-carburation.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge, dans lequel on ouvre la porte du four, on introduit une charge dans le four préalablement conditionné à la température de cémentation, on ferme la
 5 porte du four, on soumet la charge à une première phase dite de cémentation au cours de laquelle la vitesse de transfert du carbone de l'atmosphère à la surface de la pièce est prépondérante par rapport à la vitesse de diffusion du carbone de la surface de la pièce vers l'intérieur de celle-ci, puis à une seconde phase dite de diffusion au
 10 cours de laquelle ladite vitesse de diffusion devient prépondérante par rapport à ladite vitesse de transfert, la température du four pouvant éventuellement diminuer pendant cette seconde phase, la charge étant éventuellement refroidie avant l'ouverture de la porte du four pour permettre son extraction et l'introduction d'une nouvelle charge, un gaz
 15 porteur, éventuellement additionné d'hydrocarbure étant introduit dans le four pendant toute la durée du procédé, caractérisé en ce que le débit D1 de gaz porteur pendant la phase de cémentation est lié au débit D2 de gaz porteur pendant la phase de diffusion par la relation

$$1,2 D2 \leq D1 \leq 2 \times D2,$$

20 le débit D2 étant supérieur ou égal au seuil minimal de sécurité du four considéré.

2. Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge selon la revendication 1, caractérisé en ce que D_1 est supérieur ou égal à $1,5 D_2$.

25 3. Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le débit de gaz injecté dans le four de l'ouverture à la fermeture de la porte est égal à D1.

4. Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le débit de gaz injecté
 30 dans le four de l'ouverture à la fermeture de la porte est égal à D2.

5. Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le débit de gaz injecté dans le four de l'ouverture à la fermeture de la porte est égal à D_3 , supérieur à D1.

35 6. Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge selon la revendication 5, dans lequel la cémentation a lieu à une température

T₁ prédéterminée, caractérisé en ce que le débit D₃ de gaz injecté dans le four reste supérieur à D₁ jusqu'au retour à la température T₁.

7. Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que D₁ et D₃ sont liés

5 par la relation :

$$1,2 \times D_1 \leq D_3 \leq 2 \times D_1$$

8. Procédé de cémentation-diffusion dans un four à charge selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on fait varier la composition de l'atmosphère injectée dans le four lors de l'une au moins

10 des variations de débit.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'atmosphère injectée dans le four est créée à partir d'un mélange d'azote et de méthanol.

15

20

25

30

35

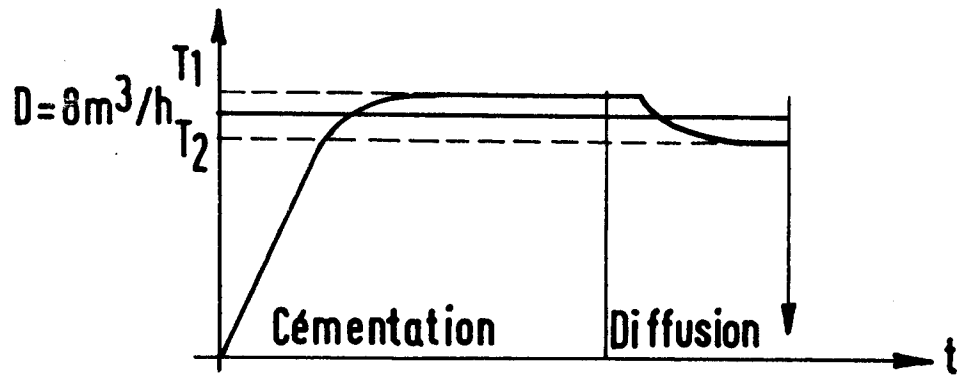


FIG.1

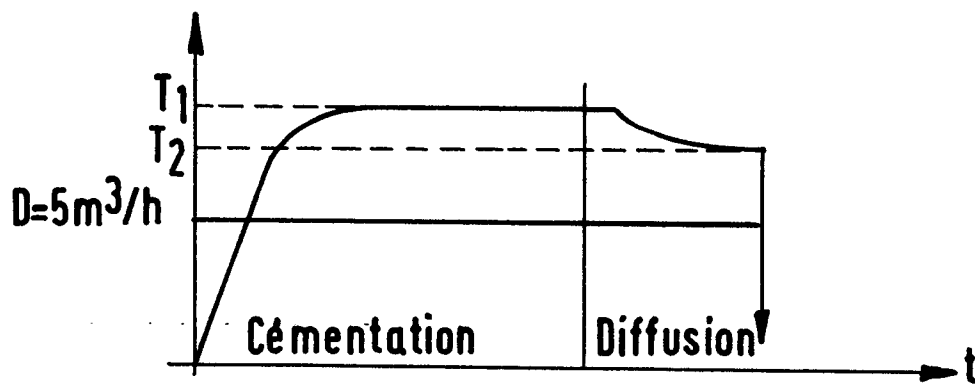


FIG.2

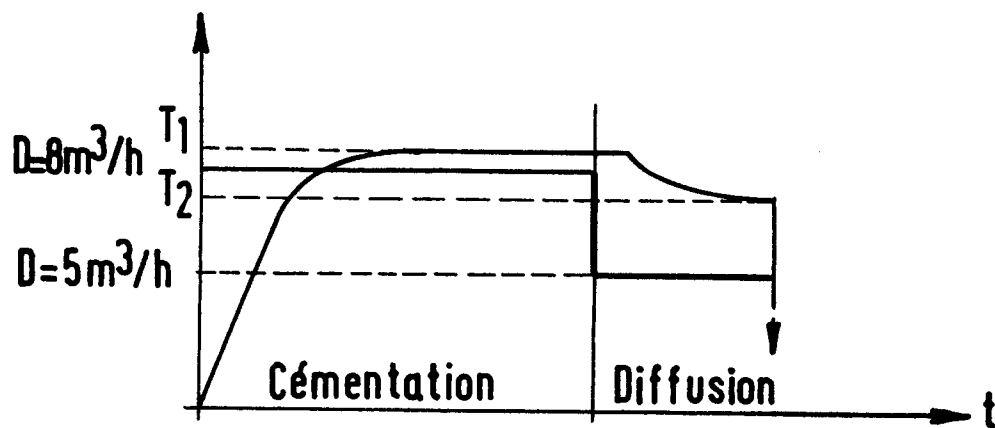


FIG.3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0213011

Numero de la demande

EP 86 40 1585

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. 4)
A	FR-A-2 404 051 (IPSEN INDUSTRIES INTERNATIONAL)		C 23 C 8/22

A	FR-A-2 249 179 (AIR PRODUCTS)		

A	US-A-3 356 541 (O.E. CULLEN)		

A	US-A-2 955 062 (O.E. CULLEN)		

A	EP-A-0 096 602 (L'AIR LIQUIDE)		

A	METAL SCIENCE & HEAT TREATMENT, vol. 21, no. 5/6, mai-juin 1979, pages 442-446, Plenum Publishing Corp., New York, US; N.M. BUSLOVICH et al.: "Laws governing the interaction of the gaseous medium with the surface of the metal in the process of carburizing"		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 23 C

Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29-10-1986	Examineur ELSEN D.B.A.
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			