

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88401550.4**

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 C 18/14**
C 23 C 26/02

㉔ Date de dépôt: **21.06.88**

③① Priorité: **30.06.87 FR 8709266**
30.06.87 FR 8709267

④③ Date de publication de la demande:
25.01.89 Bulletin 89/04

⑥④ Etats contractants désignés:
BE DE FR GB NL SE

⑦① Demandeur: **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE**
4, Avenue de Bois-Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (FR)

⑦② Inventeur: **Sugier, André**
34, avenue de la Chataigneraie
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

Galerie, Alain
9 bis rue de New York
F-38000 Grenoble (FR)

Hugon, Annie
40, rue Jean Jacques Rousseau
F-38400 Saint Martin d'Heres (FR)

Ropital, François
10, rue Croix de Petit Champs
F-75001 Paris (FR)

Bourgmayer, Paul
87, Avenue Paul Doumer
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

⑤④ **Procédé de modification superficielle de la surface d'un substrat par formation d'un alliage, application du procédé à la fabrication notamment d'alliages ferreux et de catalyseurs, alliages obtenus par le procédé.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de modification superficielle de la surface d'un substrat métallique contenant en majeure partie du fer par formation d'un alliage avec au moins un élément d'addition, au moyen d'un faisceau concentré d'énergie, tel un faisceau laser. Elle concerne aussi l'application du procédé à la fabrication d'alliages ferreux et de catalyseurs et les alliages obtenus par le procédé.

Selon le procédé on effectue au moins un traitement comportant les étapes suivantes :

a) On recouvre la surface du substrat d'une pellicule contenant au moins un sel d'acide carboxylique choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques et les acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques hydroxy substitués. Ce sel comporte au moins l'élément devant constituer l'alliage.

b) on irradie la surface ainsi recouverte avec le faisceau en adaptant les paramètres liés à cette irradiation pour qu'une épaisseur substantielle de substrat immédiatement sous jacent fonde et pour que l'élément provenant de la décomposition du sel et de la partie fondue du substrat se mélangent.

c) on resolidifie l'alliage ainsi obtenu.

L'invention s'applique notamment à la fabrication de pièces

métalliques ayant des caractéristiques superficielles améliorées, telles que la résistance à l'usure et/ou à la corrosion.

Description

PROCEDE DE MODIFICATION SUPERFICIELLE DE LA SURFACE D'UN SUBSTRAT PAR FORMATION D'UN ALLIAGE APPLICATION DU PROCEDE A LA FABRICATION NOTAMMENT D'ALLIAGES FERREUX ET DE CATALYSEURS, ALLIAGES OBTENUS PAR LE PROCEDE

La présente invention concerne un procédé de modification superficielle de la surface d'un substrat par formation d'un alliage, l'application du procédé à la fabrication notamment d'alliages ferreux et de catalyseurs et les alliages obtenus par le procédé.

Plus particulièrement, la présente invention s'applique à la formation de couches superficielles sur des pièces métalliques à base de fer et donc aux alliages ferreux, c'est-à-dire aux alliages dont la teneur en fer exprimée en pourcent poids est supérieure à celle de tout autre élément de l'alliage.

Il existe des méthodes très nombreuses, qui sont mises en oeuvre depuis longtemps, permettant d'améliorer les caractéristiques des pièces métalliques façonnées ou demi-façonnées (par pièces métalliques, on entend aussi bien des pièces réalisées en métal élémentaire que celles en alliage) et en particulier la résistance à l'usure, à l'éraillure, aux déformations, à la corrosion, au chauffage et/ou à l'érosion.

Ces méthodes comprennent le revêtement de la surface du métal, ou la modification de la composition et/ou de la microstructure de la surface métallique par des techniques telles que la cémentation au carbone, la nitruration, le soudage d'une couche fortement alliée sur la couche superficielle d'une pièce métallique, la trempe au chalumeau, la trempe par induction et une modification physique (par exemple par martelage).

Ces méthodes de revêtement de la couche superficielle comprennent également le chromage ou le nickelage, la pulvérisation de réfractaires au jet de plasma ou au chalumeau à la surface d'une pièce métallique, le placage par laminage (dans le cas de produits de laminage se présentant sous forme de feuilles ou de fils), la fusion par laser d'un cément et d'une épaisseur prédéterminée de métal immédiatement sous-jacent pour la fabrication d'un cément d'alliage de qualité améliorée, ou encore la fusion par laser d'une pièce métallique et d'une poudre solide la recouvrant pour l'obtention d'un revêtement.

L'art antérieur est particulièrement illustré par le brevet DE-A-2.362.026 qui décrit le dépôt par placage d'une fine couche de métaux de transition V, Cr, Mn, Fe, Co et Ni sur du substrat d'aluminium ou d'alliage d'aluminium. Le métal déposé est ensuite fondu par un faisceau d'électrons ou un faisceau concentré d'énergie et mélangé au substrat. Dans ce document, il est suggéré l'utilisation de composés chimiques d'un ou plusieurs de ces métaux.

L'art antérieur est aussi illustré par la publication : "Platin and surface finishing" vol 73, n° 2, février 1986 pages 57-64, Orlando, Florida US : Laser-induced deposition on semi-conductor and polymeric substrates. On décrit dans ce document un dépôt métallique induit par un laser sur des semi-conducteurs à base de gallium et des substrats polyméri-

ques (imides) baignant dans des solutions. Une solution de cyanure y est notamment citée.

Or, la manipulation de ce type de solution pose des problèmes de sécurité.

Un objet de la présente invention est de fournir une nouvelle méthode de formation d'une couche superficielle d'alliage avec un substrat, tel une pièce métallique.

L'invention permet en outre d'obtenir ces couches superficielles d'alliages non oxydés de métaux dans une atmosphère non nécessairement contrôlée, telle de l'air.

La couche superficielle d'alliage formée permet de conférer à la pièce métallique des propriétés particulières sans affecter en profondeur la nature et les caractéristiques du substrat. Ces propriétés peuvent être, par exemple, les résistances à la corrosion, à l'usure, aux déformations, au chauffage, à l'érosion, la modification du frottement, l'activité catalytique et la dureté.

La présente invention propose un procédé de modification superficielle d'un substrat métallique contenant en majeure partie du fer par formation d'un alliage avec au moins un élément chimique, dit élément d'addition, au moyen d'un faisceau concentré d'énergie, tel un faisceau laser. De manière plus précise, on effectue au moins un traitement comportant les étapes suivantes :

a) on recouvre la surface du substrat d'une pellicule contenant au moins un sel d'acide carboxylique choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques et les acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques hydroxy-substitués, le sel d'acide carboxylique comportant au moins l'élément devant constituer l'alliage. Ladite pellicule a des capacités réductrices en présence du faisceau d'énergie.

b) on irradie la surface ainsi recouverte avec ledit faisceau en adaptant les paramètres liés à cette irradiation pour qu'une épaisseur substantielle de substrat immédiatement sous-jacent fonde et pour que ledit élément provenant de la décomposition dudit sel et ladite partie fondue du substrat se mélangent.

c) on resolidifie l'alliage ainsi obtenu.

Le substrat métallique pourra contenir une proportion de fer supérieure à 60 % en poids, par exemple de 60 à 100 %, et avantageusement de 90 à 99,9 % en poids.

Par pellicule ayant des capacités réductrices en présence de faisceau d'énergie concentrée nécessaire à la décomposition du sel comportant l'élément d'addition, on entend que la pellicule comporte, en quantité suffisante, des composés susceptibles de réduire le degré d'oxydation d'au moins un autre corps, ou de capter des électrons de cet autre corps, de manière que globalement le degré d'oxydation des corps constituant l'alliage soit réduit entre le moment où l'on applique la pellicule sur le

substrat et le moment où l'alliage est formé. Suivant le procédé selon l'invention, les capacités réductrices de la pellicule sont substantiellement influencées par la répartition atomique des composés présents dans la pellicule.

Aussi, les proportions d'atomes d'oxygène, de carbone et d'hydrogène présents dans la pellicule pourront être telle que la quantité d'atomes d'oxygène soit inférieure à la somme du double de la quantité d'atomes de carbone et de la moitié de la quantité d'atomes d'hydrogène.

Lorsque ces capacités réductrices de la pellicule sont plus particulièrement conférées par un ou plusieurs composé(s), on qualifiera ce ou ces composés de composés réducteurs. Ces composés peuvent être un agent épaississant de la pellicule, un sel comportant l'élément d'addition, un agent complexant, tel un acide carboxylique, l'ammoniaque, la pyridine et/ou les composés en dérivant.

Ainsi, par le procédé selon l'invention, on pourra fabriquer des alliages de surface comportant l'élément d'addition réduit à l'état d'oxydation zéro. Cette fabrication (irradiation et refroidissement) pourra s'effectuer en présence d'une atmosphère non contrôlée, par exemple dans l'air ou en atmosphère contrôlée, par exemple dans l'azote ou l'argon.

Les paramètres liés à l'irradiation, qui sont fonction du type de laser, seront essentiellement la puissance du faisceau et le temps de balayage (ou temps d'interaction laser-matière, défini comme le rapport du diamètre du faisceau à la vitesse de balayage de ce faisceau).

L'utilisation de sels permet de manière très pratique l'obtention d'une couche superficielle substantiellement homogène intégrée à la surface du substrat et consistant en des combinaisons intimes entre l'élément produit par la décomposition du sel et le substrat préalablement recouvert.

La présente invention permet en outre la réalisation d'une couche superficielle recouvrant le substrat et comportant des matériaux à l'état amorphe.

Lorsque ledit alliage comporte au moins deux éléments d'addition, ces deux éléments pourront être présents dans au moins un sel d'acide carboxylique selon l'invention. Le sel pourra être un sel complexe. La pellicule pourra comporter un agent complexant.

La complexation de sel offre notamment comme avantage de lier ensemble les éléments considérés dans une composition substantiellement homogène, sans qu'il y ait ségrégation des espèces métalliques en présence.

Lorsque l'on recouvre le substrat avec la pellicule, au moins une partie du sel pourra être en solution liquide, par exemple, dans de l'eau ou de l'alcool et/ou au moins une partie du sel pourra être sous forme pulvérulente, éventuellement dispersée dans une phase liquide.

Par exemple, pour faciliter le maintien ou la répartition de la pellicule sur le substrat, notamment avant de décomposer le sel, on pourra donner à la pellicule une consistance très visqueuse, voire celle d'un gel. Cette consistance pourra être obtenue par incorporation à la solution de gélifiant ou d'épaissis-

sant, tels que les gommés, comme la gomme adragante, la gomme du Sénégal, la gomme laque, la gomme Dammar, la gomme de Caroube, ou tels que les substances industrielles : acide alginique et alginate, alcool polyvinylique, résines urée-formol, polymères carboxyvinyles, oxyde de polyéthylène, carboxyméthyl cellulose, méthyl cellulose, polyglycols, polyméthacrylates, polyéthanolamines, cires d'oxydes, ou encore une colle. Ces gélifiants pourront être considérés comme des composés réducteurs en présence d'un faisceau d'énergie concentrée, tel un faisceau laser.

On pourra avantageusement y adjoindre un tensio-actif non ionique de façon à avoir un meilleur étalement sur la surface du substrat.

Le choix de la substance gélifiante dépend de sa stabilité en présence des ions présents dans la pellicule ; la liste précédente ne doit en aucune manière être considérée comme limitative.

La viscosité dynamique de la solution servant au dépôt du ou des sels sur le substrat est en général supérieure à 10 mm²/s et de préférence comprise entre 10 et 1000 mm²/s à la température ambiante. Cette solution peut être déposée par toute méthode connue, par exemple par dépôt au pinceau, à la brosse, au rouleau, au pistolet ou en plongeant la pièce à recouvrir dans la solution.

Selon un mode particulièrement avantageux de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le dépôt de la solution contenant lesdits sels d'acide carboxylique sur le substrat peut être suivie par une opération de deshydratation conduisant à un dépôt présentant une viscosité généralement supérieure à 400 mm²/s et de préférence comprise entre 8x10² et 10⁶ mm²/s.

L'épaisseur de la pellicule avant deshydratation est généralement comprise entre 0,2 et 2 mm et de préférence entre 0,3 et 1 mm. Après deshydratation, elle varie généralement entre 0,05 mm et 1 mm et de préférence entre 0,1 et 5 mm.

Notamment, le sel pourra être avantageusement un sel d'au moins un acide carboxylique tel que les acides formique, acétique, propionique, oxalique, citrique, lactique, malique, salicylique et tartrique. Les sels peuvent aussi être des alcoolates, tels que méthylate, éthylate, isopropylates (ces alcoolates étant par ailleurs des composés réducteurs en présence du faisceau laser).

Par ce procédé, on pourra réaliser des alliages de surface avec au moins un élément dit d'addition introduit au moins en partie sous la forme d'au moins un sel d'acide carboxylique.

L'élément d'addition pourra être au moins un des éléments d'addition bien connus par l'homme du métier dans le domaine de la métallurgie ou plus particulièrement de la sidérurgie.

L'élément d'addition pourra être au moins un élément choisi dans le groupe formé par les éléments suivants: Si, Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, La, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi, Ce et de manière préférée Ni, Cr, Co et Mo.

Les substances complexantes utilisables sont par exemple :

- soit des acides organiques contenant deux ou

plusieurs fonctions acides, tels les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique...,

- soit des acides alcools, tels les acides glycolique, lactique,

- soit des acides aminés tels l'acide aminoacétique, l'alanine, la leucine,

- soit des acides plus complexes portant deux ou plusieurs fonctions acides et/ou autres fonctions alcool, ou amine ou carboxyle, tels les acides malique, tartrique, citrique, éthylène diaminotétracétique,

- soit encore de l'ammoniaque, la pyridine et les composés en dérivant.

Selon une caractéristique du procédé, on peut effectuer avantageusement deux traitements. On obtient dans ces conditions un alliage plus riche ou la possibilité d'ajouter à forte concentration un autre métal supplémentaire au substrat et consistant en des combinaisons intimes entre l'élément produit par la décomposition thermique, du sel d'acide carboxylique mentionné ci-dessus et le composé solide infusible et le substrat. La résistance à la corrosion notamment à haute température sous H_2S ou sous SO_2 s'en trouve accrue.

Selon un autre mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut constituer un revêtement du substrat métallique en formant un alliage avec ledit élément d'addition et avec au moins un composé solide infusible. La présence de ce composé infusible permet l'obtention d'une couche superficielle substantiellement homogène intégrée ou non à la surface du substrat et consistant en des combinaisons intimes entre l'élément produit par la décomposition thermique, du sel d'acide carboxylique mentionné ci-dessus et le composé solide infusible et le substrat. La résistance à la corrosion notamment à haute température sous H_2S ou sous SO_2 s'en trouve accrue.

Le composé solide infusible pourra être un carbure, tel que B_4C , Cr_3C_2 , NbC , HfC , MoC , SiC , TaC , TiC , WC , ZrC , ou un siliciure, tel que $MoSi_2$, $NbSi_2$, $TaSi_2$, ou un oxyde simple ou mixte réfractaire, tel que Al_2O_3 , BeO , Cr_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , $CaZrO_2$, MgO , SiO_2 , la mullite ($3Al_2O_3$, SiO_2), le spinelle (MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) ou un nitrure, tel que ceux d'aluminium ou de titane ou encore un mélange de ces matériaux.

On ne sortira pas du cadre de la présente invention en utilisant comme générateur de faisceau concentré d'énergie tout générateur susceptible de fournir une puissance suffisante pendant un temps suffisant pour produire la décomposition thermique du ou des sels, la fusion de la surface du substrat et la production de l'alliage. La puissance par unité de surface nécessaire est sensiblement comprise entre $10^2 W/cm^2$ et $10^7 W/cm^2$ (Watt par centimètre carré) et pourra être de préférence comprise entre 10^4 et $10^6 W/cm^2$ selon le temps d'interaction du spot avec la matière.

Outre le faisceau concentré d'énergie produit par un laser dont les paramètres d'irradiation auront été adaptés, on pourra utiliser, par exemple, un faisceau concentré d'électrons. On pourra appliquer le procédé selon l'invention à la fabrication d'alliages austénitiques et/ou ferritiques et/ou austénoferritiques. On pourra aussi appliquer le procédé selon l'invention à la fabrication de catalyseurs.

Le traitement est réalisé par un faisceau laser qui produit sur l'échantillon un cordon de traitement de largeur 1 et on réalise un balayage de tout

l'échantillon par juxtaposition au moins en partie de deux cordons successifs, avec un mode de recouvrement de préférence égal à un demi cordon, c'est-à-dire qu'entre deux passages le faisceau laser est décalé de $1/2$.

L'invention sera mieux comprise et ses avantages apparaîtront plus nettement à la lecture de quelques exemples de mise en oeuvre du procédé.

Exemple 1 :

Pour enrichir superficiellement en nickel une plaque d'acier doux de composition en poids : 0,17 % de carbone, 0,5 % de manganèse, 0,25 % de silicium, 0,04 % de soufre, 0,03 % de phosphore, le complément à 100 % étant du fer, on utilise un gel de formiate de nickel. Le gel est préparé comme suit : on ajoute 40 ml d'une solution d'acide formique à 30 % en poids à 100 ml d'eau distillée, puis on dissout à $40^\circ C$, sous agitation, 60 g de formiate de nickel $Ni(CHO_2)_2 \cdot 2H_2O$, et enfin 4g d'un hydrocolloïde polysaccharique dénommé guar de façon à réaliser une solution très visqueuse. La viscosité à $20^\circ C$ de la solution est égale à $500 mm^2/s$.

Le gel obtenu est ensuite étalé au pinceau en une pellicule mince d'environ 0,8 mm d'épaisseur sur une plaque d'acier doux, puis déshydraté, jusqu'à ce que la viscosité de la pellicule soit égale à $2000 mm^2/s$.

Dans l'air, l'échantillon est alors soumis à une irradiation par un faisceau laser YAG de 43 watts et ayant un temps d'interaction laser-matière de 0,05 seconde, le temps d'interaction étant défini comme étant le rapport du diamètre du faisceau à la vitesse de balayage du faisceau. Le diamètre du spot laser étant de 400 micromètres, la puissance d'irradiation est de $3,4 \cdot 10^4 W/cm^2$. Ce traitement est réalisé par ce faisceau laser qui produit sur l'échantillon un cordon de traitement de 400 mm de largeur et le balayage de l'échantillon est réalisé avec un mode de recouvrement égal à un demi cordon. Entre deux passages, le faisceau laser est donc décalé de 200 mm.

Après ce traitement et après refroidissement, on observe par micrographie et analyse par diffraction X qu'il a été formé une couche, dont l'épaisseur varie entre 20 et 22 micromètres, constituée d'un alliage homogène de fer cristallisé en phase gamma et de nickel ($\gamma Fe - Ni$). Cet alliage, de teneur en nickel sensiblement égale à 70 % en poids, ne comporte pas de nickel et de fer à l'état oxydé.

Exemple comparatif 2 :

On prépare une solution de cyanure de nickel par mise en solution d'une quantité de cyanure de nickel fraîchement précipité contenant 5 g de nickel dans 80 ml d'ammoniaque 3N. On ajoute à cette solution 4 g d'un hydrocolloïde polysaccharique dénommé guar de façon à réaliser une solution de viscosité $550 mm^2/s$.

Le gel ainsi obtenu est étalé au pinceau en une pellicule mince d'environ 0,8 mm d'épaisseur sur une plaque d'acier doux puis déshydraté jusqu'à ce que la viscosité de la pellicule soit égale à $2000 mm^2/s$.

mm²/s.

Dans l'air, l'échantillon est alors soumis à une irradiation par un faisceau laser YAG de 43 watts et ayant un temps d'interaction Laser matière de 0,05 seconde. La puissance d'irradiation est de $3,4 \times 10^4$ W/cm².

Après ce traitement on observe par micrographie et diffraction X qu'il a été formé une couche, dont l'épaisseur varie entre 12 et 14 micromètres, constituée d'un alliage homogène de fer et de nickel (à 60 % de nickel et 40 % de fer) correspondant seulement à 25 % du nickel théoriquement déposé, la plus grande partie de nickel est à l'état oxydé.

Exemple 3 :

On reprend une plaque d'acier doux de l'exemple 1 ayant subi le traitement de l'exemple 1 et on refait un second dépôt dans les mêmes conditions de l'exemple 1. Puis, le substrat ainsi revêtu étant dans l'air, on l'irradie avec un laser de 43 watts ayant un spot de diamètre 400 micromètres pendant un temps d'interaction de 0,045 seconde.

Après refroidissement naturel, on constate qu'il s'est formé une couche de 35 à 38 micromètres d'épaisseur. Cette couche comporte deux zones : la première de ces zones ou la plus extérieure à la pièce d'une épaisseur moyenne de 20 micromètres est constituée d'un alliage homogène de fer en phase gamma et de nickel ayant une teneur en nickel sensiblement égale à 90 % en poids, la deuxième de ces zones, sous-jacente à la première, d'une épaisseur d'environ 16 micromètres est constituée d'un alliage homogène de fer en phase gamma et de nickel ayant une teneur en nickel voisine de 70 % en poids.

Exemple comparatif 4 :

On prépare une solution de nitrate de chrome contenant 8 g de chrome dans 50 ml d'eau. On ajoute à cette solution 2,5 g d'un hydrocolloïde polysaccharide dénommé Guar de façon à réaliser une solution très visqueuse de viscosité 500 mm²/s.

Le gel ainsi obtenu est étalé au pinceau en une pellicule mince d'environ 0,8 mm d'épaisseur sur une plaque d'acier doux puis déshydraté jusqu'à ce que la viscosité de la pellicule soit égale à 1600 mm²/s. Dans l'azote, l'échantillon est alors soumis à une irradiation par un faisceau laser YAG de 50 watts avec un temps d'interaction Laser-matière de 0,07 seconde avec un spot de 400 micromètres de diamètre.

Après refroidissement on constate la formation d'une couche superficielle d'épaisseur sensiblement comprise entre 32 et 35 micromètres, constituée de fer, de chrome, la proportion de chrome allié au fer sous forme d'alliage par rapport au chrome total n'est que de 10 %, la très grande majorité du chrome est à l'état d'oxyde.

Exemple 5 :

On prépare une solution saline de tartrate de chrome à partir d'un oxyde de chrome hydraté,

fraîchement précipité et contenant 8 g de chrome solubilisé dans 50 ml d'une solution 5M d'acide tartrique. La solution obtenue est concentrée par évaporation jusqu'à ce que sa viscosité mesurée au viscosimètre Hoppler à chute de bille (Norme DIN 53 015) soit de 700 mm²/s. Le gel ainsi produit est étalé en une pellicule de 0,6 millimètre d'épaisseur sur une plaque d'acier doux. Après déshydratation partielle, la viscosité est de 1600 mm²/s.

Le substrat ainsi revêtu, étant dans l'azote, est soumis par balyage à une irradiation, pendant 0,07 seconde, d'un spot de 400 micromètres de diamètre généré par un laser de puissance de 50 watts. La puissance spécifique est par suite d'environ 4×10^4 W/cm².

Après refroidissement, on constate la formation d'une couche superficielle d'épaisseur sensiblement comprise entre 30 et 32 micromètres constituée d'un alliage de fer et de chrome, comportant chacun des métaux à l'état métallique, et dont la teneur en chrome est égale à 40 % en poids.

Exemple 6 :

On prépare une solution de sel de chrome en ajoutant 5g d'acide tartrique (agissant comme agent complexant) à 100ml d'une solution d'acétate de chrome contenant 5g de chrome, puis on ramène à 8ml par évaporation le volume de cette solution de sel de manière qu'elle soit visqueuse. La viscosité dynamique de la solution déposée est de 100 mm²/s à 20° C.

On revêt une plaque d'acier doux de l'exemple 1 d'une pellicule de 0,8 millimètre d'épaisseur. Après déshydratation partielle, on atteint une viscosité dynamique de 1100 mm²/s, puis on soumet, dans l'air, le substrat ainsi recouvert à l'irradiation d'un spot de 400 micromètres de diamètre d'un faisceau laser de 50 watts balayant la surface à une vitesse telle que le temps d'interaction soit de 0,04 seconde.

Après refroidissement, on observe qu'il s'est formé une zone superficielle d'épaisseur 30 micromètres constituée d'un alliage de fer et de chrome contenant 90 % en poids de chrome, le fer et le chrome étant tous deux sous forme de métal.

Exemple 7 :

On prépare une solution d'acétate de chrome et d'acétate de nickel en mettant en solution, dans l'acide acétique, un coprécipité d'hydroxyde de chrome et de nickel contenant en poids deux fois plus de chrome que de nickel.

Le coprécipité contenant 10g chrome et 5g de nickel est dissous dans 100ml d'une solution aqueuse contenant 30ml d'acide acétique pur. A la solution d'acétates ainsi obtenue, on ajoute 5g d'acide tartrique puis 8 ml d'ammoniaque à 28 % en poids. L'acide acétique et l'ammoniaque réalisent une complexation des sels d'acétate.

Par évaporation, on ramène le volume de la solution à 10ml de manière à la rendre visqueuse, soit une viscosité à 20° C de 120 mm²/s. Après déshydratation partielle, on atteint 900 mm²/s.

On recouvre une tôle d'acier doux de l'exemple 1,

d'une pellicule de 0,4 millimètre d'épaisseur avec la solution épaissie, puis on irradie dans l'air la pellicule, par un balayage pendant 0,05 seconde avec un spot de 400 micromètres de diamètre et de 50 watts produit par un laser.

Après refroidissement, on constate la formation d'une zone superficielle de 50 à 55 micromètres d'épaisseur et constituée d'un alliage austénitique Fe-Cr-Ni, de teneur en poids en nickel égale à 10 % et en chrome égale à 20 %.

Exemple 8 :

On prépare une solution d'acétate de chrome et d'acétate de nickel, contenant respectivement 10g de chrome et 3,2g de nickel, en mettant en solution, dans 100ml de solution aqueuse contenant 30ml d'acide acétique pur, un coprécipité d'hydroxyde chrome et de nickel. A cette solution d'acétates on ajoute : 10ml d'une solution de paramolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (contenant 1,2g de molybdène), puis 7g d'acide tartrique. La solution saline produite est ramenée par évaporation à un volume de 15ml de manière à en accroître sa viscosité jusqu'à une valeur de 100 mm²/s. Après déshydratation partielle, on atteint une viscosité à 20° C de 900 mm²/s.

On recouvre une tôle d'acier doux de l'exemple 1 d'une pellicule de 0,4 millimètre de cette solution. On l'irradie sous azote par un balayage pendant 0,05 seconde avec un spot de 400 micromètres de diamètre et de 50 watts produit par un laser.

Après refroidissement, on constate la formation d'une zone superficielle d'une épaisseur comprise entre 45 et 50 micromètres, constituée d'un alliage austénoferritique de teneurs en poids de chrome égale à 25 %, de nickel égale à 8 %, de molybdène égale à 3 %.

Exemple 9 :

On prépare une solution d'acétate de nickel en mettant en solution, dans 20ml d'eau et 10ml d'acide acétique glacial à 96 % poids portés à ébullition 8g de carbonate basique de nickel qui contient 4g de nickel.

A cette solution, on ajoute 4,5g d'acide acétique. On ramène le volume de cette solution à 5 ml par évaporation, puis on ajoute à cette solution devenue très visqueuse 1g de carbure de silicium en poudre de dimension inférieure à 4 micromètres. Le carbure de silicium est ensuite dispersé au sein du liquide par malaxage.

La solution obtenue est étalée au pinceau sur une plaque d'acier doux de l'exemple 1 en une pellicule mince d'environ 0,8mm, puis est déshydratée. La viscosité dynamique à 20° C du mélange ainsi déposé est égale à 1100 mm²/s.

Dans l'air, l'échantillon est alors soumis à une irradiation par un faisceau laser YAG de 43 watts pendant un temps d'interaction laser-matière de 0,03 seconde, le temps d'interaction étant défini comme étant le rapport du diamètre du faisceau à la vitesse de balayage. Le diamètre du spot laser étant de 400 micromètres, la puissance d'irradiation est de

4,3.10⁴W/cm².

Après ce traitement et refroidissement à l'air, on observe par micrographie, qu'il a été formé une couche de 25 à 30 micromètres d'épaisseur constituée de nickel à l'état métallique dans lequel sont dispersées les particules de carbure de silicium qui représentent environ 25 % poids du revêtement ainsi formé.

Exemple 10 :

On prépare une solution de tartrate de chrome par mise en solution d'oxyde de chrome hydraté fraîchement précipité dans de l'acide tartrique. Cette solution est ensuite concentrée de façon à obtenir une concentration en chrome de 400g par litre. A 10ml de cette solution, on ajoute, en malaxant, 1g d'oxyde de zirconium (ZrO_2) en poudre de granulométrie inférieure à 3 micromètres.

La solution visqueuse ainsi obtenue est ensuite étendue en une pellicule de 0,6mm d'épaisseur sur une plaque d'acier doux, puis est déshydratée partiellement.

Dans l'air, l'échantillon est alors soumis à une irradiation, pendant un temps d'interaction de 0,05 seconde, d'un spot de 400 micromètres de diamètre produit par un faisceau laser YAG de 43 watts.

Après ce traitement et après refroidissement à l'air, on observe par micrographie et diffraction X, qu'il a été formé une couche, dont l'épaisseur varie de 30 à 35 micromètres, constituée d'une alliage homogène de fer et de chrome de teneur en chrome sensiblement égale à 50 % et dans lequel les particules de ZrO_2 sont dispersées de manière homogène et représentent environ 10 % poids de revêtement ainsi préparé.

Revendications

1. - Procédé de modification superficielle de la surface d'un substrat métallique contenant en majeure partie du fer par formation d'un alliage avec au moins un élément chimique, dit élément d'addition, au moyen d'un faisceau concentré d'énergie, tel un faisceau laser, caractérisé en ce que l'on effectue au moins un traitement comprenant les étapes suivantes :

a) on recouvre ladite surface du substrat d'une pellicule contenant au moins un sel d'acide carboxylique choisi parmi les acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques et les acides carboxyliques aliphatiques et aromatiques hydroxy-substitués, le sel d'acide carboxylique comportant au moins ledit élément devant constituer ledit alliage, ladite pellicule ayant des capacités réductrices en présence dudit faisceau d'énergie,

b) on irradie ladite surface ainsi recouverte avec ledit faisceau en adaptant les paramètres liés à cette irradiation pour qu'une épaisseur substantielle de substrat

immédiatement sous jacent fondu et pour que ledit élément provenant de la décomposition dudit sel et ladite partie fondue du substrat se mélangent,

c) on resolidifie l'alliage ainsi obtenu.

2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit élément d'addition est un métal choisi dans le groupe formé par les éléments suivants : Si, Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, La, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Bi, Ce.

3. - Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite pellicule contient au moins deux éléments d'addition sous forme d'au moins un sel, de manière à former un alliage comportant au moins les deux éléments d'addition.

4. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite pellicule comporte au moins un agent complexant.

5. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les proportions d'atomes d'oxygène, de carbone et d'hydrogène présents dans la pellicule sont telles que la quantité d'atomes d'oxygène est inférieure à la somme de la moitié de la quantité des atomes d'hydrogène et du double de la quantité des atomes de carbone.

6. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sel est un sel d'acide carboxylique choisi dans le groupe formé par les acides formique, acétique, propionique, lactique, salicylique, malique, oxalique, citrique et tartrique.

7. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, lorsque l'on recouvre ledit substrat de ladite pellicule, au moins une partie dudit sel est en solution liquide.

8. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, lorsque l'on recouvre ledit substrat de ladite pellicule, au moins une partie dudit sel est sous forme pulvérulente.

9. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'après avoir recouvert ladite surface dudit substrat avec ladite pellicule contenant ledit sel comportant au moins ledit élément d'addition, et avant que ledit sel ait été décomposé, on concentre par évaporation la pellicule contenant ledit sel.

10. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'avant de subir l'irradiation, ladite pellicule a une viscosité supérieure à 400 mm²/s et de préférence comprise entre 800 et 10⁶ mm²/s.

11. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le substrat est un acier doux, et en ce que l'élément d'addition est au moins un métal choisi dans le groupe formé par le nickel, le chrome et le molybdène.

12. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on recouvre la surface du substrat de ladite pellicule contenant au moins ledit sel et contenant au moins un composé solide infusible.

13. - Alliage de surface obtenu par la mise en

oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 12.

14. - Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 13 à la fabrication d'alliage de surface comportant l'élément d'addition réduit à l'état d'oxydation zéro.

15. - Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 14, à la fabrication d'alliages austénitique et/ou ferritique et/ou austéno-ferritique.

16. - Application au procédé selon l'une des revendications 1 à 15 à la fabrication de catalyseurs.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 1550

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,D	DE-A-2 362 026 (STEIGERWALD STRAHLTECHNIK) ---		C 23 C 18/14 C 23 C 26/02
A,D	PLATING AND SURFACE FINISHING, vol. 73, no. 2, février 1986, pages 57-64, Orlando, Florida, US; J. ZAHAVI et al.: "Laser-induced deposition on semiconductor and polymeric substrates" ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 102, no. 26, juillet 1985, page 506, résumé no. 228362e, Columbus, Ohio, US; & JP-A-60 02 697 (TOSHIBA CORP.) 08-01-1985 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 23 C B 23 K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10-10-1988	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
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			