



(11) **EP 2 376 663 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
02.01.2019 Bulletin 2019/01

(21) Numéro de dépôt: **09797083.4**

(22) Date de dépôt: **25.11.2009**

(51) Int Cl.:
C21D 1/74 (2006.01) **C21D 1/76** (2006.01)
C22F 1/02 (2006.01) **C23C 8/20** (2006.01)
C23C 8/22 (2006.01) **C23C 8/30** (2006.01)
C23C 8/32 (2006.01)

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2009/052290

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2010/066979 (17.06.2010 Gazette 2010/24)

(54) **PROCEDE DE PRODUCTION D'UNE ATMOSPHERE GAZEUSE POUR LE TRAITEMENT DES METAUX**

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER GASATMOSPHERE ZUR BEHANDLUNG VON METALLEN

METHOD FOR PRODUCING A GASEOUS ATMOSPHERE FOR TREATING METALS

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **09.12.2008 FR 0858379**

(43) Date de publication de la demande:
19.10.2011 Bulletin 2011/42

(73) Titulaire: **L'Air Liquide Société Anonyme pour
l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude
75007 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **CHAFFOTTE, Florent
F-92220 Bagneux (FR)**
• **DOMERGUE, Didier
F-91120 Palaiseau (FR)**

(74) Mandataire: **Mellul-Bendelac, Sylvie Lisette
L'Air Liquide
Direction des Services
De la Propriété Intellectuelle
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 953 654 FR-A- 2 712 898
GB-A- 2 037 816 US-A- 5 591 274**

- **SCHMIDT M L: "PREOXIDATION PRIOR TO GAS CARBURIZING: THEORY AND ITS EFFECT ON PYROWEAR 53 ALLOY" JOURNAL OF HEAT TREATING, SPRINGER VERLAG, NEW YORK, US, vol. 8, no. 1, 1 janvier 1990 (1990-01-01), pages 5-19, XP000140707 ISSN: 0190-9177**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine des traitements thermiques de pièces métalliques.

[0002] Un des objectifs de la présente invention est de proposer un nouveau procédé de fourniture d'une atmosphère à injecter dans des fours destinés au traitement thermique ou thermochimique de pièces métalliques.

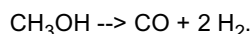
[0003] Les atmosphères visées par la présente invention doivent permettre d'une part d'éviter une décarburation et une oxydation des pièces, mais d'autre part être capable d'enrichir les pièces en carbone (procédés de cémentation et de carbonituration). Enfin cette atmosphère doit pouvoir être produite dans des conditions économiques, sécurisantes, et être aisée à manipuler.

[0004] Les atmosphères de traitement thermique répondant aux critères ci-dessus contiennent généralement comme composants majoritaires de l'azote qui possède un rôle neutre vis à vis des traitements visés ci-dessus, de l'hydrogène qui protège contre l'oxydation, et du monoxyde de carbone qui à la fois protège contre l'oxydation et la décarburation et permet si nécessaire de réaliser un enrichissement en carbone (cémentation). On trouve également dans ces atmosphères des composants minoritaires tels que du CO₂ et de l'eau ou encore du CH₄. L'atmosphère peut également être enrichie en hydrocarbures (gaz naturel, propane....) afin d'influer sur les équilibres chimiques.

[0005] Parmi les méthodes traditionnellement utilisées actuellement pour produire de telles atmosphères on peut citer les méthodes listées ci-dessous, bien connues de l'homme du métier.

[0006] Tout d'abord, ces atmosphères peuvent être produites par ce que l'on appelle des « générateurs endothermiques ». Ces générateurs produisent l'atmosphère à partir d'une réaction entre de l'air et un combustible (généralement du gaz naturel), réaction se produisant dans un réacteur catalytique chauffé à une température de l'ordre de 1000°C. Ce type d'atmosphère contient typiquement comme composants majoritaires 40% d'azote (N₂), 40% d'hydrogène (H₂), et 20% de monoxyde de carbone (CO). Les atmosphères produites par un générateur endothermique sont connues et utilisées depuis de nombreuses années, mais présentent l'inconvénient de nécessiter pour l'utilisateur l'investissement d'une machine de production dédiée. Par ailleurs, l'utilisation d'un générateur endothermique se révèle souvent peu flexible. La capacité de production s'adapte généralement difficilement au besoin réel et il est alors nécessaire de produire en permanence un débit supérieur au débit nécessaire. D'autre part, les teneurs des différents constituants du mélange sont fixées par la réaction se produisant dans le réacteur catalytique : s'il demeure possible de diminuer les teneurs en H₂ et CO par dilution à l'azote (procédé dit communément « endo dilué »), il n'est en revanche pas faisable industriellement d'augmenter les teneurs en CO et H₂ au-delà de 20% et 40% respectivement. En effet, pour augmenter les teneurs majoritaires il est nécessaire d'augmenter la teneur en oxygène au détriment de l'azote, ce qui pose des problèmes de sécurité et de tenue des matériaux.

[0007] Une autre méthode de fabrication bien connue est qualifiée de « in situ », ou « atmosphère de synthèse », par le fait que l'atmosphère est obtenue sans intervention d'un générateur extérieur, mais en procédant à l'injection directe dans le four d'un mélange des différents constituants gazeux nécessaires, ces constituants réagissant entre eux in situ, dans une zone adaptée en température du four. Parmi ces atmosphères on trouve notamment les mélanges d'azote et de méthanol. Le méthanol est le plus souvent injecté à l'aide d'une canne insérée dans le four de traitement thermique par un tube capillaire à l'aide d'un flux annulaire d'azote gazeux qui pulvérise le méthanol sous forme de fines gouttelettes pour l'entraîner dans le four. Sous l'effet de la température du four qui peut s'élever typiquement à 900°C, la molécule de méthanol craque pour former du CO et H₂, selon la réaction suivante:



[0008] Le mélange formé contient ainsi deux fois plus d'hydrogène que de CO.

[0009] Les atmosphères formées à partir d'azote et de méthanol permettent donc notamment de synthétiser une atmosphère identique à celle produite par un générateur endothermique. Il est également possible, selon le ratio d'azote et de méthanol, d'obtenir une atmosphère plus riche en H₂ et CO. Ces atmosphères vont permettre en particulier de réaliser plus rapidement les traitements de cémentation. Les inconvénients principaux de cette solution sont d'une part son coût, qui est principalement lié aux cours du méthanol, et d'autre part la toxicité de celui-ci mais par ailleurs concernent le fait que ce procédé s'avère aujourd'hui limité en rapidité de traitement par rapport à des procédés en rupture technologique tels que la cémentation basse pression. De plus, la réaction de cracking du méthanol est fortement endothermique ce qui se traduit par une consommation d'énergie importante et la formation de zones froides dans les fours.

[0010] Pour les traitements de cémentation ou carbonituration réalisés sous atmosphère gazeuse de type atmosphère de générateur ou atmosphère de synthèse, la rapidité du traitement est liée à la vitesse de transfert de carbone entre l'atmosphère et la surface des pièces ou flux de carbone ϕ_C , qui peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\phi_C = \beta (P_C - C_S)$$

où

C_S représente la teneur en carbone des pièces traitées, PC représente le potentiel carbone de l'atmosphère défini comme la teneur d'un clinquant en fer exposé à l'atmosphère pendant une durée infinie, β est le coefficient de transfert de carbone qui est proportionnel au produit des teneurs en CO et H₂.

[0011] Le potentiel carbone peut être calculé selon la relation suivante dans l'hypothèse d'une atmosphère à l'équilibre :

$$PC = \frac{100 \cdot CO^2 / CO_2}{19.6 \cdot CO^2 / CO_2 + 1.07 \cdot \exp(4798,6/T)}$$

[0012] Le potentiel carbone est donc caractéristique de l'équilibre qui peut se faire entre la pièce et l'atmosphère, et le coefficient β caractérise la vitesse à laquelle cet équilibre peut être atteint.

[0013] Dans une recherche d'augmentation de productivité, on voit donc l'intérêt qu'il y a à augmenter les teneurs en CO et en H₂, afin de maximiser le flux de carbone au travers du potentiel carbone et du coefficient de transfert de carbone β .

[0014] Une atmosphère contenant 50% de CO et 50% d'H₂ permet notamment de maximiser le coefficient de transfert de carbone β .

[0015] Le document EP0953654 A1 propose un procédé de génération d'une atmosphère de carburation avec un mélange comportant du CO gazeux et de l'éthanol injecté à haute température mais ne divulgue pas l'atmosphère utilisée à des températures jusqu'à 800°C.

[0016] La présente invention propose alors un nouveau procédé de production d'une atmosphère de type visé ci-dessus (permettant d'éviter une décarburation et une oxydation des pièces tout en étant capable d'enrichir les pièces en carbone), ceci en réalisant l'injection directe dans le four d'un mélange comportant du dioxyde de carbone et de l'éthanol, additionné éventuellement d'azote, tandis que l'on injecte du CO₂ seul ou éventuellement mélangé à de l'azote dans la ou les phases du cycle de traitement ou la ou les zones du four dont la température est inférieure à 750°C.

[0017] L'objet de l'invention est défini dans les revendications.

[0018] Ce mélange peut éventuellement être enrichi en espèces additionnelles permettant de contrôler les équilibres chimiques dans l'atmosphère (hydrocarbures, air...).

[0019] L'atmosphère peut éventuellement être enrichie en ammoniac pour les procédés de carbonituration.

[0020] Une des caractéristiques avantageuses de l'invention réside toutefois dans la possibilité de n'utiliser que le CO₂ et l'éthanol pour contrôler ces équilibres chimiques, là où les atmosphères conventionnelles de générateur ou de synthèse requièrent des additions d'air et d'hydrocarbure. Selon le ratio CO₂ / éthanol, la teneur en CO₂ résiduel va être plus ou moins élevée, ce qui conditionne directement le potentiel carbone de l'atmosphère.

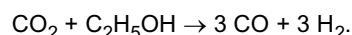
[0021] Les composants destinés à la synthèse de l'atmosphère peuvent par exemple être injectés à l'aide d'équipements d'injection déjà connus pour la mise en oeuvre des atmosphères azote-méthanol.

[0022] On peut comme c'est le plus couramment pratiqué, injecter la phase liquide (éthanol) au travers d'un capillaire dans une canne comportant un écoulement annulaire composé des phases gazeuses (CO₂, azote) qui vont ainsi entraîner l'éthanol et le pulvériser dans l'enceinte du four.

[0023] L'éthanol peut également être vaporisé en amont de l'injection du four afin d'être injecté sous forme gazeuse en mélange avec les autres espèces gazeuses.

[0024] Enfin toujours à titre illustratif l'éthanol peut être introduit directement en phase liquide dans l'enceinte du four (par exemple déposé dans une coupelle) afin qu'il se vaporise sous l'effet de la température du four et puisse ainsi réagir avec les espèces gazeuses introduites séparément dans l'enceinte du four.

[0025] A l'intérieur du four, le CO₂ réagit avec l'éthanol pour former un mélange d'hydrogène et de CO selon la réaction :



[0026] Mais selon une mise en oeuvre préférée de l'invention, l'injection est réalisée durant une phase du traitement ou dans une zone du four à température supérieure à 750°C, et encore plus préférentiellement dont la température est située dans l'intervalle allant de 850°C à 1000°C.

[0027] On aura compris que l'on peut avoir affaire à des fours continus ou non, et donc on parlera dans ce qui suit indifféremment de « zone du four » ou de « phase du traitement » où/durant laquelle est injecté le mélange comportant l'éthanol (même un four discontinu peut avoir plusieurs zones ou chambres et toutes ces chambres ne connaissent pas nécessairement la même atmosphère).

[0028] On sait par ailleurs que les contraintes de sécurité liées à la mise en oeuvre des atmosphères de traitement thermique et décrites dans la norme NF-EN 746-3 sont très rigoureuses, et imposent notamment de ne pas injecter d'atmosphère considérée comme inflammable (par exemple contenant potentiellement plus de 5% du mélange H₂, CO) en deçà de 750°C. En conséquence, en deçà de 750°C les procédés injectent en général un gaz de « substitution », généralement de l'azote seul.

[0029] On peut ainsi dire que dans le cas des atmosphères azote-méthanol, l'azote joue les fonctions suivantes :

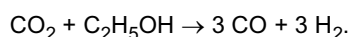
- Le rôle de « gaz de procédé » mélangé au gaz issu du cracking du méthanol (l'azote joue le rôle de gaz porteur en « poussant le méthanol »);
- Le rôle de « gaz de sécurité » (100% du débit) dans les cas suivants :
 - quand la température est inférieure à 750°C ;
 - pour la détection de chute de débit ou de pression d'azote.

[0030] On propose alors selon la présente invention d'injecter le mélange comportant l'éthanol au delà de 750°C, et d'injecter en deçà de 750°C du CO₂ seul, ou éventuellement mélangé à de l'azote, ce qui présente par ailleurs l'avantage de réaliser une pré-oxydation de la charge, ce qui va accélérer le traitement en brûlant les matières organiques (graisse, huile de coupe...) et en activant la surface en vue du traitement dans la phase suivante du cycle.

[0031] Le procédé conforme à l'invention compte de nombreux avantages sur les procédés existants parmi lesquels on peut citer les aspects suivants :

- dans le cas d'utilisation de mélanges de CO₂ et d'éthanol sans azote, on obtient un mélange H₂/CO contenant 50% de chaque constituant. Ce mélange est connu pour donner une efficacité et une rapidité de traitement optimales pour la cémentation (hors cémentation basse pression). Par rapport aux atmosphères conventionnelles de générateur endothermique ou azote-méthanol, on obtient ainsi un gain de productivité pouvant aller jusqu'à 30% ;
- par ailleurs l'éthanol présente un coût relativement similaire à celui du méthanol, tout en donnant lieu à la formation d'un volume d'atmosphère plus important. En effet, 1 litre de méthanol donne lieu à la formation de 1,67 Nm³ de gaz craqué (H₂ + CO), alors que la même quantité d'éthanol donne lieu à la formation de 1.95 Nm³ d'atmosphère ;
- l'éthanol est un produit non-toxique contrairement au méthanol ;
- il est disponible à la fois de sources de production à base d'énergies fossiles ou à base de produits de l'agriculture, alors que le méthanol est issu exclusivement de procédés de production basés sur des produits pétroliers ;
- le procédé conforme à l'invention s'adapte facilement sur les fours aujourd'hui alimentés par des mélanges traditionnels d'azote et de méthanol, il permet en effet d'utiliser tel que l'ensemble des circuits d'injection d'azote et de méthanol existants ;
- au besoin, le mélange H₂/CO ainsi généré peut être dilué à l'azote de façon à régler de façon très flexible la composition et donc l'activité de l'atmosphère ;
- il permet la pré-oxydation des charges sans nécessité de disposer d'un four spécifique pour cette opération.

[0032] La présente invention concerne alors un procédé de génération d'une atmosphère destinée au traitement thermique de pièces métalliques dans un four, selon lequel on procède à l'introduction, dans au moins une phase du cycle de traitement ou au moins une zone du four de traitement thermique, d'un mélange comportant du CO₂ gazeux et de l'éthanol sous forme de fines gouttelettes ou de vapeur, de façon à réaliser à l'intérieur du four la réaction entre le CO₂ et l'éthanol pour former un mélange d'hydrogène et de CO selon la réaction :



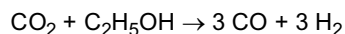
et se caractérisant en ce que l'injection est réalisée dans une phase du cycle de traitement ou une zone du four de traitement thermique dont la température est supérieure à 750°C, et encore plus préférentiellement située dans l'intervalle allant de 850°C à 1000°C, tandis que l'on injecte dans la ou les phases du cycle de traitement ou la ou les zones du four dont la température est inférieure à 750°C, du CO₂ seul ou éventuellement mélangé à de l'azote.

[0033] La présente invention peut par ailleurs adopter l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- le mélange injecté comporte également de l'azote gazeux,
- l'éthanol est réchauffé et/ou vaporisé avant injection dans le four.

Revendications

1. Procédé de génération d'une atmosphère destinée au traitement thermique de pièces métalliques dans un four, selon lequel on procède à l'introduction, dans au moins une phase du cycle de traitement ou au moins une zone du four de traitement thermique, d'un mélange comportant du CO₂ gazeux et de l'éthanol sous forme de fines gouttelettes ou de vapeur, de façon à réaliser à l'intérieur du four la réaction entre le CO₂ et l'éthanol pour former un mélange d'hydrogène et de CO selon la réaction :

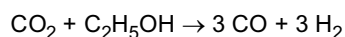


et **se caractérisant en ce que** l'injection est réalisée dans une phase du cycle de traitement ou une zone du four de traitement thermique dont la température est supérieure à 750°C, tandis que l'on injecte dans la ou les phases du cycle de traitement ou la ou les zones du four dont la température est inférieure à 750°C, du CO₂ seul ou éventuellement mélangé à de l'azote.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit mélange injecté dans une phase du cycle de traitement ou une zone du four de traitement thermique dont la température est supérieure à 750°C comporte également de l'azote gazeux.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'éthanol est réchauffé et/ou vaporisé avant injection dans le four.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'injection du mélange comportant du CO₂ gazeux et de l'éthanol sous forme de fines gouttelettes ou de vapeur est réalisée dans une phase du cycle de traitement ou une zone du four de traitement thermique dont la température est située dans l'intervalle allant de 850°C à 1000°C.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer Atmosphäre, die für die Wärmebehandlung von Metallteilen in einem Ofen bestimmt ist, bei dem das Einbringen eines Gemisches, das gasförmiges CO₂ und Ethanol in Form von feinen Tröpfchen oder Dampf beinhaltet, in mindestens eine Phase des Behandlungszyklus oder mindestens eine Zone des Wärmebehandlungsofens vorgenommen wird, so dass die Reaktion zwischen CO₂ und Ethanol innerhalb des Ofens durchgeführt wird, um ein Gemisch aus Wasserstoff und CO gemäß der Reaktion zu bilden:

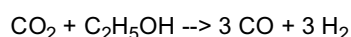


und **dadurch gekennzeichnet, dass** das Einspritzen in eine Phase des Behandlungszyklus oder eine Zone des Wärmebehandlungsofens durchgeführt wird, deren Temperatur höher als 750 °C ist, während in die Phase(n) des Behandlungszyklus oder in die Zone(n) des Ofens, deren Temperatur niedriger als 750 °C ist, CO₂ allein oder gegebenenfalls mit Stickstoff gemischt eingespritzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das in eine Phase des Behandlungszyklus oder eine Zone des Wärmebehandlungsofens, deren Temperatur höher als 750 °C ist, eingespritzte Gemisch auch gasförmigen Stickstoff beinhaltet.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Ethanol vor dem Einspritzen in den Ofen erwärmt und/oder verdampft wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Einspritzen des Gemisches, das gasförmiges CO₂ und Ethanol in Form von feinen Tröpfchen oder Dampf beinhaltet, in eine Phase des Behandlungszyklus oder eine Zone des Wärmebehandlungsofens durchgeführt wird, deren Temperatur im Bereich von 850 °C bis 1000 °C liegt.

Claims

1. Method for generating an atmosphere configured for heat treating metal parts in a furnace, which includes inserting, in at least one phase of the treatment cycle or at least one area of the heat treatment furnace, a mixture comprising gaseous CO₂ and ethanol in the form of fine droplets or vapour, so as to carry out the reaction between the CO₂ and the ethanol inside the furnace to form a mixture of hydrogen and CO according to the reaction:



and being **characterised in that** the injection is performed in a phase of the treatment cycle or in an area of the heat treatment furnace of which the temperature is higher than 750°C, while CO₂ alone or optionally mixed with nitrogen is injected in the phase or phases of the treatment cycle or the area or areas of the furnace of which the temperature is lower than 750°C.

5

2. Method according to claim 1, **characterised in that** said mixture injected into a phase of the treatment cycle or an area of the heat treatment furnace of which the temperature is higher than 750°C also comprises gaseous nitrogen.

10

3. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the ethanol is heated and/or vaporised before injection into the furnace.

15

4. Method according to one of the preceding claims, **characterised in that** the injection of the mixture comprising gaseous CO₂ and ethanol in the form of fine droplets or vapour is performed in a phase of the treatment cycle or an area of the heat treatment furnace of which the temperature is located in the interval between 850°C and 1000°C.

20

25

30

35

40

45

50

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 0953654 A1 [0015]