RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 472 034**
(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21) **N° 80 27025**

(54) **Procédé de carburation réglable ou de réchauffage réglable de pièces d'acier et sous atmosphère protectrice.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). **C 23 C 11/12; C 21 D 1/74.**

(22) Date de dépôt ..... 19 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Suisse, 20 décembre 1979, n° 11 303/79-7.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 26 du 26-6-1981.

(71) Déposant : Société dite : SOCIETE ANONYME DES ENGRENAGES ET MACHINES MAAG, résidant en Suisse.

(72) Invention de : Urs Wyss.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention se rapporte à la carburation gazeuse réglable de pièces d'acier à un niveau de carbone prédéterminé dans une atmosphère de four comprenant un gaz porteur et un agent de carburation, le gaz porteur étant obtenu à partir de méthanol et d'azote. Le procédé est également applicable au réchauffage de pièces d'acier, l'application de ce procédé garantissant que la teneur en carbone de la matière de la pièce ne subit ni accroissement ni diminution mais au contraire que cette teneur est maintenue à une valeur constante grâce au niveau de carbone établi.

On connait déjà divers procédés de carburation gazeuse. Suivant un procédé connu, on produit un gaz porteur dans un générateur à partir de gaz naturel, de propane ou d'autres hydrocarbures et d'air, suivant une réaction endothermique et on introduit ensuite ce gaz dans le four de carburation ou de traitement thermique. Comme agent de carburation utilisé pour régler le niveau de C sur la valeur voulue, on injecte du propane, du gaz naturel ou un autre hydrocarbure dans l'atmosphère du four. Ce procédé apporte une possibilité de réglage automatique de l'introduction de l'agent de carburation en fonction de la quantité qui est nécessaire à l'instant considéré pour entretenir le niveau de C prédéterminé, sur la base de l'un des constituants gazeux critiques de l'atmosphère du four; pour cela, il est approprié de prendre pour base la vapeur d'eau (point de rosée), CO_2 ou O_2. Ce procédé présente l'inconvénient d'exiger un générateur pour produire le gaz porteur en dehors du four de traitement thermique ou de cémentation au carbone et d'exiger une dépense d'énergie thermique pour le fonctionnement du générateur.

On connaît également un procédé de carburation ou cémentation au carbone gazeuse sans générateur dans lequel on introduit directement dans le four du méthanol et de l'azote dans un rapport approprié et on forme ainsi le gaz porteur à l'intérieur du four. On obtient de cette façon un gaz porteur d'une composition analogue à celle du gaz que l'on obtient dans le

générateur à partir de gaz naturel et d'air, conformément au procédé précité ("Heat Treatment of Metal", 1979, pages 53 à 58).

Ces deux procédés connus sont basés sur les équations chimiques suivantes :

$$2\ CH_4 + Air \longrightarrow 2\ CO + 4\ H_2 + 4\ N_2$$

$$2\ CH_3\ OH + 4\ N_2 \longrightarrow 2\ CO + 4\ H_2 + 4\ N_2$$

Pour simplifier, on a négligé dans ces équations les faibles teneurs en anhydride carbonique, vapeur d'eau et méthane présentes dans le gaz porteur et qui sont dues à la réversibilité des réactions. Dans le procédé utilisant le générateur, on consomme 5 volumes d'air pour 2 volumes de gaz naturel. Dans le procédé utilisant le méthanol, on consomme 0,14 m^3_s d'azote pour 100 g de méthanol.

On connaît par le brevet DE PS 11 92 486 un procédé de carburation réglable de pièces en acier pour lequel on utilise deux catégories de substances ; l'une de ces substances permet de former un gaz porteur produisant une surpression et l'autre constitue l'agent de carburation proprement dit. Après la réaction de carburation, les produits gazeux de l'atmosphère du four ont approximativement la même composition gazeuse qui reste approximativement constante. Ce procédé permet une régulation automatique de l'introduction de l'une ou de chacune des substances, en particulier de la substance qui fournit le gaz de carburation, la concentration de l'un des constituants gazeux dans l'atmosphère du four étant utilisée comme grandeur réglante. C'est ainsi que, dans le procédé connu, on peut déterminer la teneur de l'atmosphère du four en vapeur d'eau, notamment par détermination du point de rosée, ou encore déterminer la teneur en CO_2, de façon continue ou de temps à autre, et régler l'introduction de l'une ou de chacune de ces substances d'après les constituants gazeux. Si l'on utilise le méthanol comme substance fournissant le gaz porteur, il est approprié d'utiliser comme agent de carburation l'acétate d'é-

thyle, l'acétone, l'isopropanol ou un mélange d'isopropanol et d'eau. Si l'on utilise l'acétone comme agent de carburation, il est approprié d'utiliser comme substance fournissant le gaz porteur un mélange de méthanol et d'isopropanol.

Toutefois, un inconvénient de ce procédé est que, aux basses températures de trempe et/ou aux faibles niveaux de C, le point de rosée est relativement élevé et peut même atteindre la température ambiante de sorte qu'il peut se produire une condensation d'eau dans les conduites des appareils de mesure, et que cette condensation peut à son tour fausser la grandeur réglante et, par conséquent, rendre incorrect le dosage de l'introduction de l'agent de carburation.

Le but de l'invention est de créer un procédé de carburation ou de réchauffage réglable de la surface de pièces d'acier avec un niveau de C prédéterminé, qui permette une commande simple et fiable et se distingue par une diminution considérable de la quantité de gaz porteur nécessaire.

Le procédé suivant l'invention prend pour base une carburation gazeuse exécutée dans une atmosphère de four comprenant un gaz porteur obtenu à partir de méthanol et d'azote et un agent de carburation, et est caractérisé en ce que, en complément de l'agent de carburation fourni sous la forme de dérivés oxygénés d'hydrocarbures, on introduit une quantité d'azote suffisante pour qu'après la réaction de carburation, les gaz aient une composition pratiquement identique et qui reste pratiquement constante, et en ce qu'on règle l'introduction de l'agent de carburation et/ou celle de l'azote complémentaire d'une façon connue en soi d'après la concentration, mesurée en continu, d'un constituant gazeux critique pour le niveau de C, de l'atmosphère du four. On utilise de préférence comme agent de carburation l'acétate d'éthyle, l'acétone, l'éthanol ou l'isopropanol. Le réglage s'effectue avantageusement soit d'après le potentiel en oxygène de l'atmosphère du four, soit d'après la teneur en vapeur d'eau, c'est-à-dire d'après la détermination du point de rosée de cette atmosphère. Après

la réaction de carburation, les gaz contiennent 10 à 25 % de CO, 20 à 50 % de H_2 et 70 à 20 % de N_2.

Une caractéristique essentielle de l'invention consiste en ce qu'on adapte la quantité d'azote introduit en complément à la quantité d'agent de carburation introduite, de telle manière que, dans l'atmosphère du four, en ce qui concerne le gaz porteur (2 CO + 4 H_2 + 4 N_2) ne varie pas ou ne varie que dans une mesure insignifiante, ce qui a pour effet de garantir la possibilité de régler d'après une composante gazeuse critique de l'atmosphère du four et de permettre d'abaisser considérablement le volume de gaz porteur nécessaire, ou, en d'autres termes, le volume de méthanol nécessaire, comparativement au procédé connu.

Le procédé suivant l'invention apporte le grand avantage que, non seulement le gaz porteur produit dans le générateur par voie endothermique et consommé lors de la cémentation est remplacé par du méthanol et de l'azote dans les proportions appropriées mais, de plus, que la quantité de gaz nécessaire peut être rendue beaucoup plus faible puisque, en introduisant l'agent de carburation conjointement avec une quantité d'azote correspondante, conformément à l'invention, on évite un glissement de la composition gazeuse.

Pour entretenir une surpression ou même simplement pour éviter la pénétration d'air dans la chambre du four, il suffit d'une faible injection de gaz. Ceci signifie donc que la rentabilité du procédé réside en premier lieu dans la réduction de la quantité de gaz porteur nécessaire.

Lorsque dans les procédés de la technique antérieure, on ajoute des hydrocarbures comme agents de carburation par exemple, en les introduisant dans le générateur de gaz porteur ou en introduisant du méthanol et de l'azote dans le four, il se dégage dans le four, par suite de la réaction de carburation (par exemple $CH_4 \longrightarrow C + 2\ H_2$), une quantité d'hydrogène d'autant plus grande que la surface à cémenter est plus grande. Dans le cas de grandes surfaces, il peut se produire très ra-

pidement un décalage de la composition de l'atmosphère du four. Pour éviter cet inconvénient, on devait fournir un grand excédent de gaz porteur produit par voie endothermique afin de garantir, non seulement une surpression suffisante mais surtout une composition constante du gaz. En application de la loi d'action de masse, pour qu'on puisse assurer une régulation correcte du niveau de C sur la base de la teneur en CO_2 ou du potentiel en oxygène du gaz du four, la teneur en CO doit être constante.

Dans le procédé de régulation connu basé sur le point de rosée, il faut que les produits des pressions partielles de H_2 et de CO soient constants. Jusqu'à présent il n'était possible de remplir toutes ces conditions nécessaires pour permettre une régulation correcte du niveau de C qu'avec un excédent de gaz porteur d'une valeur correspondante. Toutefois, ceci implique une énorme consommation de gaz naturel et se traduit par conséquent, par une carburation excessivement coûteuse.

D'un autre côté, on a constaté que, dans la technique antérieure, lorsqu'on réduit la quantité de gaz porteur, les réactions de cémentation ne peuvent plus être maîtrisées que très difficilement. Il est connu que, lorsqu'on utilise des hydrocarbures comme agents de carburation, il se dégage uniquement de l'hydrogène lors de la réaction de carburation ; si la quantité de gaz porteur est trop réduite, il se produit un décalage important de la composition de l'atmosphère de sorte que le niveau de C ne peut plus être maîtrisé fiablement par une régulation basée sur les constituants gazeux critiques pour ce paramètre (CO_2, H_2O, O_2). Dans le procédé suivant l'invention, ces difficultés sont évitées parce que :

a) on ajoute au gaz porteur, comme agent de carburation, en remplacement d'hydrocarbures purs, des dérivés oxygénés de ces substances, par exemple, des alcools, esters, cétones ou aldéhydes ; on évite de cette façon une trop forte modification de la teneur en CO de l'atmosphère du four, et

b) simultanément avec l'introduction régulée, intermittente ou

continue, de l'agent de carburation, on introduit dans le four une quantité d'azote adaptée à la quantité d'agent de carburation de sorte que le mélange gazeux qui se dégage lors du processus de cémentation correspond à la composition du gaz porteur ou est très proche de cette composition.

Les principes du procédé suivant l'invention seront explicités de façon plus détaillée ci-après à propos des exemples suivants ;

A) méthanol et azote pour la production du gaz porteur :

$$CH_3OH + 2\ N_2 \longrightarrow CO + 2\ H_2 + 2\ N_2$$

Teneur en CO du gaz, environ 20 %. On introduit de l'isopropanol comme agent de carburation ou pour établir le niveau de C, de sorte qu'on obtient également à l'issue de la réaction de carburation un gaz ayant une teneur en CO de 20 % :

$$C_3H_7OH \longrightarrow 2\ C + CO + 4\ H_2$$

Lorsque la régulation du niveau de C est basée sur la teneur en CO_2 aucune addition d'azote n'est nécessaire, même dans le cas de très petites quantités de gaz porteur, parce que la teneur en CO reste constante, même en présence d'une grande proportion d'isopropanol.

Au contraire, étant donné que le produit $P_{H_2} \cdot P_{CO}$ est fortement augmenté par l'isopropanol, lorsque la régulation s'effectue sur la base du point de rosée, on doit introduire de l'azote simultanément avec l'addition d'isopropanol, notamment dans le cas d'un grand besoin d'agent de carburation et d'une réduction de la quantité de gaz porteur.

B) Acétone comme agent de carburation ou pour la régulation du niveau de C :

Si l'on utilise 100 g de méthanol et 0,14 m_s^3 d'azote pour la production du gaz porteur, l'utilisation d'acétone seul comme agent de carburation conduirait à une légère augmentation de la teneur en CO, de sorte qu'en cas de forte ré-

duction de la quantité de gaz porteur ou d'une haute vitesse d'introduction de l'acétone, il s'établirait un niveau de C trop élevé si ce niveau était régulé sur la base d'une teneur constante en CO_2 ou d'un potentiel en O_2 constant.

Toutefois, si, simultanément avec l'introduction régulée d'acétone, on ajoute 0,0386 m_s^3 d'azote supplémentaire pour 100 g d'acétone, la teneur en CO reste constante et, si la position du régulateur reste inchangée, le niveau de C reste également constant. D'un autre côté, lorsque la régulation du niveau de C s'effectue sur la base du point de rosée, pour que le produit $P_{H_2} \cdot P_{CO}$ reste pratiquement constant, on doit encore ajouter 0,082 m_s^3 d'azote pour 100 g d'acétone lorsqu'on utilise le même gaz porteur.

C) Si, en variante par rapport à B), on utilise de l'acétate d'éthyle comme agent de carburation, l'introduction exclusive d'acétate d'éthyle engendrerait des teneurs en CO et en H_2 fortement augmentées, ce qui conduirait à des niveaux de C excessifs avec le même réglage des appareils régulateurs. Si l'on réduit la quantité de gaz porteur, il est maintenant nécessaire d'introduire, pour 100 g d'acétate d'éthyle, 0,102m_s^3 d'azote afin que la teneur en CO et le produit des pressions partielles de CO et de H_2 restent constants. De cette façon, la régulation du niveau de C peut s'effectuer fiablement sur la base du potentiel en oxygène ou du point de rosée. En raison de la formation intermédiaire de CO_2 lors de la dissociation, la régulation effectuée sur la base du CO_2 ne serait pas satisfaisante.

En effectuant l'admission d'azote additionnelle adaptée aux besoins en agent de carburation de la façon décrite sous A, B et C, on peut éviter une modification de la composition du gaz susceptible de perturber le déroulement correct du processus de régulation. L'application de l'invention apporte donc la possibilité de réduire considérablement la quantité de gaz porteur à introduire par unité de temps et, à la limite, la possibilité de ramener cette quantité à la quantité

nécessaire pour entretenir une légère surpression.

Le procédé suivant l'invention est applicable aussi bien à la carburation qu'au réchauffage à la température de trempe avec niveau de C réglé. Dans ces deux cas, le principe de la régulation est le même.

Le procédé suivant l'invention peut être mis en oeuvre dans une installation telle que celle qui est représentée, par exemple, au dessin annexé :

Un four de carburation 1 est relié par une conduite de gaz de contrôle 1a à un appareil 2 régulateur du niveau de C. Ce four peut être un four à moufle, un four à cuve, un four à chambre ou un four continu. L'appareil 2 régulateur du niveau de C peut être un appareil qui utilise comme grandeur réglante la teneur en CO mesurée par spectrométrie IR, le point de rosée ou le potentiel en oxygène. Le four de carburation 1 est en communication, d'une part, avec un réservoir de méthanol 3 par une conduite 6 d'amenée du méthanol, munie d'un premier regard 6a et d'une première pompe 5 à débit réglable et, d'autre part, avec un réservoir d'agent de carburation 4 par une conduite 8 munie d'un deuxième regard 8a et d'une deuxième pompe 7 à débit réglable. La deuxième pompe est commandée par l'appareil régulateur 2. La conduite 13 d'amenée de l'azote alimentant le four de cémentation 1 est reliée à un réservoir d'azote 9 par l'intermédiaire d'un premier débit-mètre 12 muni d'un premier robinet de réglage 11 et par l'intermédiaire d'un deuxième débit-mètre 15 muni d'un deuxième robinet de réglage 14, avec interposition d'un régulateur de pression 10 commun aux deux débit-mètres. Entre le deuxième débit-mètre 15 et la conduite d'azote 13 est interposée une vanne électro-magnétique 16 qui est commandée par l'appareil régulateur 2 et a pour effet que l'alimentation en azote ne se produit que lorsque la deuxième pompe 7 débite elle aussi de l'agent de carburation dans le four. Le débit d'azote proportionnel au méthanol est réglé au moyen du premier robinet de réglage 11 tandis que le débit d'azote à introduire conjointement avec l'agent

de carburation est réglé au moyen du deuxième robinet de réglage 14.

Le four peut être, par exemple, tel que celui décrit dans le brevet DE-PS 11 92 486. Il comprend une maçonnerie 17 équipée d'éléments chauffants 18. A l'intérieur de la maçonnerie, se trouve une cornue 19 munie d'un couvercle isolé 20 qui est fermé à joint étanche aux gaz en 21. A l'intérieur de la cornue se trouve, pendant le fonctionnement du four, un râtelier de chargement 22 qui porte les pièces 23 à traiter. Ces pièces sont léchées de tous côtés par le gaz du four qui est mis en circulation par un ventilateur 24. Grâce à l'agencement du ventilateur 24, d'un déflecteur supérieur 25 et d'un déflecteur latéral 26, il s'établit un courant gazeux tel que celui indiqué par les flèches. Le gaz du four peut être mis à l'échappement en 27.

On décrira ci-après la carburation exécutée dans une installation correspondant au dessin.

EXEMPLE 1

Il s'agit de cémenter par le carbone une charge de 20 pignons en acier 17CrNiMo6 à une profondeur de pénétration de 1 mm dans un four à moufle.

On introduit les pignons, disposés sur un râtelier de type habituel, dans un four préchauffé à environ 750 °C, on ferme le four et on balaye aussitôt le volume intérieur du four à l'azote pour expulser l'air. On règle la température du four (au moyen du régulateur de température) sur la température de carburation. Déjà pendant la mise en température, on avait réglé le débit d'azote sur 0,63 m^3_s/h au moyen du robinet 11 à commande manuelle et le débit de méthanol sur 450 g/h au moyen de la pompe 5, de sorte qu'au moment où l'on atteint la température de carburation de 920 °C, on a déjà établi la composition de base voulue de l'atmosphère du four, qui est 18 à 20 % de CO, 38 à 40 % de H_2 et environ 40 % de N_2. Ensuite, au moyen du robinet 14, on règle le débit additionnel d'azote sur 0,574 m^3_s/h et on règle le débit de la pompe à acétone

sur 700 g/h. L'appareil régulateur règle maintenant le débit d'introduction de l'acétone et de l'azote additionnel sur la valeur nécessaire pour entretenir le niveau de C voulu. On peut alors régler la pompe à méthanol 5 sur un débit plus faible, de 300 g/h et régler le débit d'introduction de l'azote sur une valeur de 0,420 m^3_s/h au moyen du robinet 14 à commande manuelle et du débit-mètre 15. Le point de rosée, la concentration du CO_2 et le potentiel en oxygène décroissant ; on les maintient à une valeur constante de 1 % de C, à l'aide du régulateur 2. Au bout de 6,25 h, la carburation est terminée.

EXEMPLE 2

Pour la mise en température d'une charge de 6 pignons en acier 14NiCr14, le réchauffage après la carburation et le refroidissement à une température de trempe de 800 % C, on doit établir l'atmosphère du four de manière à garantir un niveau de C de 0,80 %. D'une part, ceci évite la décarburation et, d'autre part, les régions superficielles partiellement décarburées sont recarburées à la valeur de consigne de la teneur en carbone de la surface.

Pour cette opération, on procède essentiellement de la même façon que pour la cémentation, dans un four à double chambre. On introduit les pignons, disposés dans le panier d'alimentation, dans la chambre du four préchauffée à environ 750°C, à travers la préchambre. Après la fermeture de la porte intermédiaire et de la porte de la préchambre, on balaye aussitôt à l'azote pour chasser l'air, on règle la température du four sur 800 °C et, pendant l'élévation de la température, on règle le débit d'azote sur 0,630 m^3_s/h et le débit de méthanol sur 450 g/h de sorte qu'au moment où l'on atteint la température de trempe de 800 °C, on a déjà atteint la composition de base désirée de 18 à 20 % de CO, 38 à 40 % de H_2 et environ 40 % de N_2. Ensuite, au moyen du robinet à main 14, on règle le débit additionnel d'azote sur 0,155 m^3_s/h et on règle la pompe à acétone sur un débit de 400 g/h. Le régulateur 2 prend maintenant en charge le réglage du débit d'introduction d'acétone et

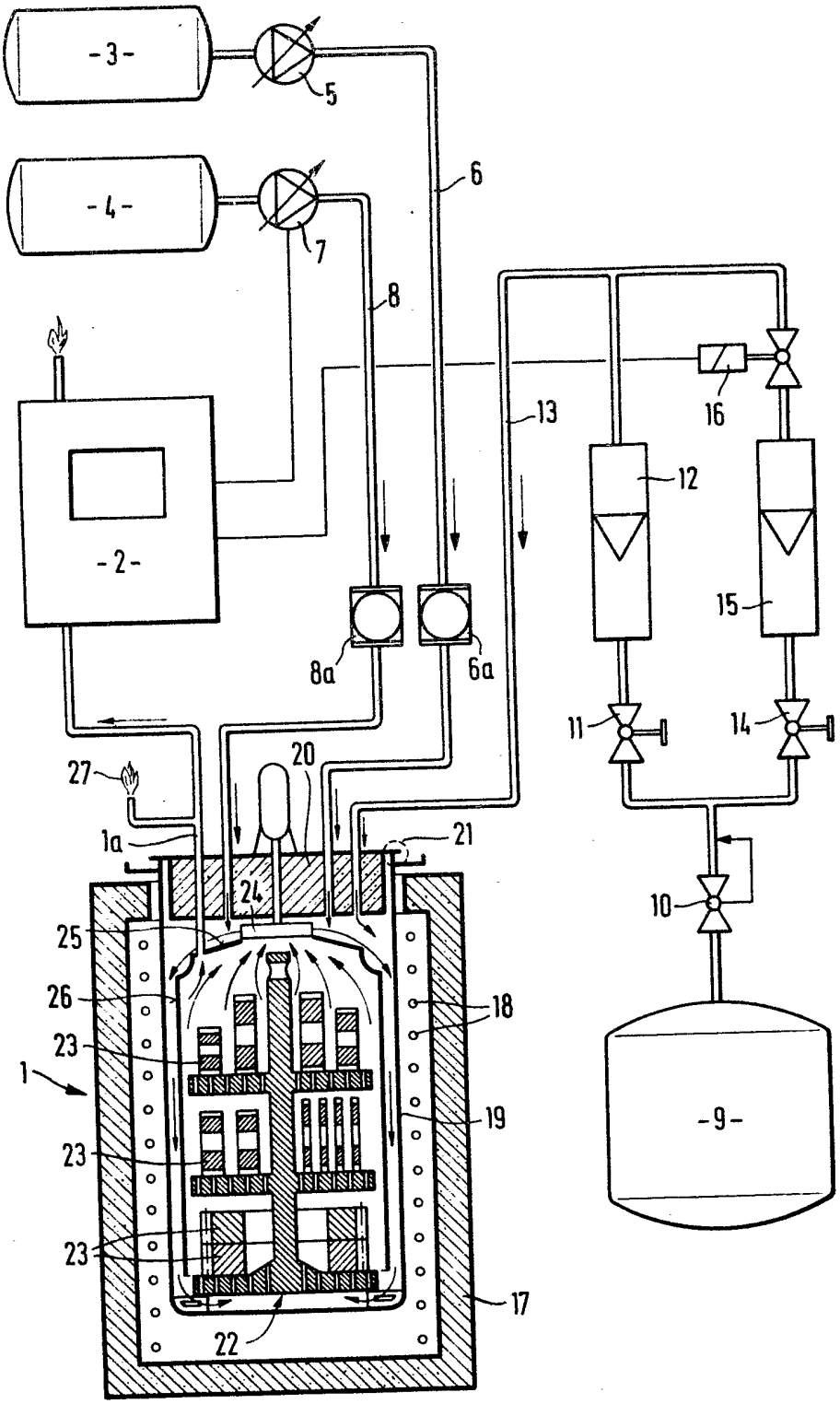
d'azote qui est nécessaire pour entretenir le niveau de C de 0,80 %. On règle la pompe à méthanol 5 sur un débit de 300 g/h et le débit d'introduction d'azote sur 0,420 m^3_s/h. Après un temps de chauffage à coeur de 2h, on arrête la pompe à méthanol 5 et la pompe à acétone 7 tandis qu'on règle l'introduction d'azote sur une valeur plus élevée pour balayer le volume intérieur du four et la préchambre. Ensuite, on procède au refroidissement brusque des pignons dans la préchambre.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de carburation gazeuse, ou de réchauffage, réglable, de pièces d'acier sous atmosphère protectrice à un niveau de C prédéterminé, mis en oeuvre dans une atmosphère de four comprenant un gaz porteur obtenu à partir de méthanol et d'azote et un agent de carburation, caractérisé en ce qu'en complément de l'agent de carburation fourni sous la forme de dérivés oxygénés d'hydrocarbures, on introduit une quantité d'azote suffisante pour qu'après la réaction de carburation, les gaz aient une composition pratiquement constante et qui reste pratiquement constante, et en ce qu'on règle l'introduction de l'agent de carburation et/ou celle de l'azote additionnel, d'une façon connue en soi, d'après la teneur, mesurée en continu, d'un constituant gazeux de l'atmosphère du four qui est critique pour le niveau de C.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme agent de carburation de l'acétate d'éthyle, de l'acétone, de l'éthanol ou de l'isopropanol.

3 - Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on effectue le réglage d'après le potentiel en oxygène, la teneur en CO_2 ou la teneur de l'atmosphère du four en vapeur d'eau, notamment par détermination du point de rosée.


-3-
5
-4-
7
6
8
-2-
13
16
12
15
8a
6a
11
14
27
20
1a
21
24
10
25
26
18
23
1
19
-9-
23
23
17
22