

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 01777

(54) Procédé pour réaliser des couches d'oxydes protectrices.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 23 F 17/00, 7/04.

(22) Date de dépôt..... 4 février 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 6 février 1981, n° P 31 04 111.6 et 4 mars 1981, n° P 31 08 160.6.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 32 du 13-8-1982.

(71) Déposant : Société dite : MAN MASCHINENFABRIK AUGSBURG-NURNBERG AG, résidant en RFA.

(72) Invention de : August Muhlratzer, Hans Zeilinger et Bruno Stemmler.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Claude Rodhain, conseils en brevets d'invention,
30, rue La Boétie, 75008 Paris.

1

" Procédé pour réaliser des couches d'oxydes protectrices ".

L'invention a pour objet un procédé pour réaliser des couches d'oxydes protectrices sur un objet métallique, dans lequel on soumet l'objet, après un traitement
5 préliminaire, à un processus d'oxydation à température élevée.

Dans la technique des procédés chimiques, au cours des processus thermiques, des matières de composants portés à des températures relevées ou élevées fréquemment soumises à des atmosphères agressives pouvant entraîner des dégâts à ces matières. Il y a lieu de mentionner avant
10 tout l'oxydation ou la corrosion catastrophique qui se produit sous l'action de produits dégageant du soufre, du carbone ou des halogènes.

Une méthode connue pour protéger des
15 matières ou des objets contre la pénétration d'éléments étrangers consiste à munir la surface de l'objet correspondant d'une couche d'oxyde.

Dans le procédé connu, on constitue de façon simple la couche d'oxyde sur l'objet en ce qu'on expose
20 l'objet à l'atmosphère du processus thermique correspondant dans les conditions physiques de base de ce processus.

Un tel procédé ne convient cependant pas pour les cas d'application dans lesquels l'objet est soumis à des conditions extrêmes, notamment s'il est exposé à une charge
25 fortement corrosive à température élevée, comme c'est le cas par exemple pour les procédés thermo-chimiques.

Les couches réalisées avec le procédé connu ne présentent pas une étanchéité suffisante et n'ont pas non plus une résistance mécanique suffisante. Sous des sollicitations relativement faibles, il se forme déjà des fissures dans
30 la couche de protection ou cette couche peut même éclater. Elle peut aussi subir constamment des destructions locales sous l'action d'éléments composants agressifs de l'atmosphère du processus.

L'invention a pour but de perfectionner le procédé connu de manière que la couche d'oxyde procure une protection pleinement efficace contre l'action d'éléments étrangers, notamment d'oxygène, de soufre, d'halogènes et de carbone, même aux températures élevées.

L'invention concerne, à cet effet, un procédé du type ci-dessus, caractérisé en ce que pour l'application à un objet en aciers alliés au chrome et/ou nickel, on soumet l'objet à un traitement préalable mécanique et/ou chimique, et en ce qu'on effectue le processus d'oxydation qui suit en utilisant un potentiel d'oxydation plus faible et une température comprise entre 480 et 800° C environ.

Au moyen du potentiel d'oxydation plus faible, il est possible d'effectuer une oxydation sélective par laquelle on peut obtenir, avec un choix approprié de la pression partielle du produit d'oxydation, que seuls certains éléments, de préférence un seul élément, de la matière à traiter participent au processus d'oxydation.

Pour les aciers alliés au chrome et/ou nickel, on a pu observer, par la mise en application du procédé conforme à l'invention, qu'il se produit une oxydation de l'élément constituant qui forme l'oxyde ayant la pression de décomposition la plus faible, à savoir le chrome ou le fer. En outre, le faible potentiel d'oxydation conduit à un contrôle cinétique de la formation de l'oxyde, c'est-à-dire à une croissance lente de la couche d'oxyde et par suite, à une constitution uniforme. Dans le cas des aciers alliés au chrome, cette formation de couche est également favorisée en ce qu'il y a une mobilité relativement bonne du chrome dans ces alliages. Par cette mobilité du chrome, il se produit un certain déplacement du chrome de la zone intérieure vers la surface, ce déplacement participant à la formation d'une couche de protection compacte en Cr_2O_3 .

Sur les aciers alliés au nickel, il se forme des couches étanches en Fe_3O_4 .

Des recherches ont montré que ces couches d'oxydes donnaient des revêtements uniformes et étanches arrêtant de façon satisfaisante l'arrivée sur la matière de l'oxygène, du soufre, des halogènes ou de l'hydrogène ainsi que d'autres éléments, en empêchant ainsi la progression de la corrosion, même à des températures élevées. En conséquence, les couches constituent une bonne protection contre la progression de l'oxydation, contre la carburation ainsi que contre la corrosion par l'hydrogène sulfuré, l'anhydride sulfureux et les halogènes. Les couches présentent, en outre, une résistance mécanique et chimique améliorée par rapport à l'état de la technique.

La qualité de la couche de protection peut être encore améliorée en soumettant l'objet à un traitement préliminaire mécanique, par exemple à un façonnage à froid suivi, dans certains cas, d'un traitement de recuit dans l'hydrogène.

Le traitement mécanique peut être un meulage, un honing, un laminage ou un grenailage. Ce traitement provoque, en liaison avec le traitement thermique qui suit, une plus grande finesse des grains à la surface de l'objet et, par suite, une augmentation de la mobilité des composants de l'alliage à oxyder.

Pour les aciers au chrome, cette mobilité est utilisée dans le traitement préliminaire chimique qui suit en ce que la ségrégation Cr de l'alliage provoquée par l'hydrogène lors de l'opération de recuit entraîne un enrichissement en chrome dans la zone superficielle. Sur une surface ainsi préalablement traitée, enrichie en chrome et rendue directement accessible pour l'opération d'oxydation, il se produit une oxydation répartie de façon sensiblement uniforme sur la surface. Cette oxydation conduit à une couche de barrage très compacte et bien adhérente, cette couche étant donc mécaniquement très résistante.

Dans les aciers au nickel sans chrome, la transformation liée au processus d'oxydation du réseau cubique centré dans l'espace en un réseau centré en plan, entraîne une adaptation du réseau du métal au réseau de l'oxyde centré en plan. Il en résulte une adhérence améliorée. La transformation du réseau, limitée à la zone d'alliage située immédiatement au-dessous de la couche d'oxyde, dépend d'un appauvrissement en fer dû à l'oxydation et correspondant à l'enrichissement en nickel.

10 L'opération de recuit est effectuée de préférence à une température sensiblement égale à la température prévue pour le processus d'oxydation qui suit. Cela a pour avantage que les deux étapes du procédé dépendant de la température, peuvent être effectuées directement l'une après l'autre.

15 Pour le processus d'oxydation, on peut utiliser le CO_2 en tant qu'agent d'oxydation. On peut ainsi utiliser l'équilibre auxiliaire $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ pour réduire la pression partielle d'oxygène.

Un agent d'oxydation préféré est la
20 vapeur d'eau. Avec la vapeur d'eau, on peut, en utilisant l'équilibre auxiliaire $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, obtenir un potentiel d'oxydation encore plus bas que dans le cas de CO_2 . L'utilisation de cet agent d'oxydation procure, en liaison avec la réduction par l'hydrogène du traitement préliminaire, un autre avantage en
25 ce qu'il n'est pas nécessaire d'intercaler une opération de lavage entre le traitement préliminaire chimique et le processus d'oxydation. L'excès d'hydrogène existant pendant l'oxydation agit même encore de façon positive sur le processus car cet hydrogène provoque une réduction supplémentaire de la pression
30 partielle d'oxygène.

Pour éviter d'avoir à effectuer le processus d'oxydation sous pression réduite et, par suite, d'avoir à utiliser des appareils sous vide, il est proposé de conduire l'agent d'oxydation dans un gaz porteur inerte, de
35 préférence, un gaz rare, notamment l'hélium ou l'argon, sur

l'objet à revêtir. On peut alors conduire l'agent d'oxydation de préférence en circuit fermé, mais aussi suivant un mode de fonctionnement partiellement fermé ou ouvert.

Lorsqu'on emploie CO_2 en tant qu'agent
5 d'oxydation, on utilise un potentiel d'oxydation inférieur à 50 mbar, de préférence sensiblement égal à 10 mbar, tandis que la pression partielle de vapeur d'eau est inférieure à 100 mbar, ces valeurs étant rapportées à des conditions normales. Il est
10 particulièrement avantageux de mettre en application le processus d'oxydation avec de la vapeur d'eau sous une pression partielle sensiblement égale à 20 mbar. Ces conditions peuvent être obtenues directement à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

Il est avantageux que l'épaisseur de
15 la couche d'oxyde soit inférieure à 4μ et se trouve, de préférence, dans le domaine de 2μ . Une telle couche résiste aux contraintes et aux autres sollicitations; elle est donc stable.

Exemples de réalisation :

Exemple 1

- 20 Pour revêtir un acier au nickel-chrome (18% Cr, 11% Ni), on a effectué les étapes de procédé suivantes :
- a) - on a d'abord traité préalablement la surface par voie mécanique par meulage (grain 320), honing ou grenailage,
 - b) - on a ensuite réduit l'objet par H_2 à 800°C pendant deux
25 heures et on l'a ensuite balayé à l'argon,
 - c) - puis on a mis en route le processus d'oxydation à la même température, c'est-à-dire à 800°C , avec de la vapeur d'eau sous 20 mbar dans de l'argon,
 - d) - après un processus d'oxydation de quatre heures, on a ob-
30 tenu une couche étanche de Cr_2O_3 de 1 à 2μ , contenant peu de fer.

Exemple 2

- Un objet en acier au chrome à 7% a été soumis à un traitement préalable mécanique comme dans l'exemple 1 (étape de procédé
35 a)) :

c) - on a ensuite oxydé la surface à 680° C avec de la vapeur d'eau sous 20 mbar dans de l'argon,

d) - on a pu réaliser dans ce cas, en six heures, une couche de $\text{Fe Cr}_2 \text{O}_4$ compacte et adhérente de 1 à 2 μ .

5 La température d'oxydation à réaliser dépend de la concentration en chrome. Elle est d'autant plus élevée que la teneur en chrome est plus élevée.

Exemple 3

On a utilisé un objet en acier au nickel à 18% avec le même
10 traitement préalable que dans l'exemple 2. L'oxydation a été effectuée à 500° C.

La pression partielle de la vapeur d'eau était égale à 20 mbar. L'épaisseur de la couche étanche de $\text{Fe}_3 \text{O}_4$, était également de 1 à 2 μ après huit heures d'oxy-
15 dation.

On a pu constater, dans tous les cas, que la couche d'oxyde avait une résistance élevée et assurait une protection remarquable contre la progression de l'oxydation, la corrosion par le soufre et les halogènes, la carbu-
20 ration et la fragilité due à l'hydrogène.

REVENDEICATIONS

1°) - Procédé pour réaliser des couches d'oxydes protectrices sur des objets, dans lequel on soumet l'objet, après un traitement préliminaire, à un processus d'oxydation sous température élevée, caractérisé en ce que, pour l'application du procédé à des objets en aciers alliés au chrome et/ou nickel, on soumet l'objet à un traitement préalable mécanique et/ou chimique et en ce qu'on effectue le processus d'oxydation qui suit en utilisant un potentiel d'oxydation plus faible et une température comprise entre 480 et 800° C environ.

2°) - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le cas des aciers contenant du chrome, le traitement préalable consiste en un traitement mécanique et un traitement de recuit sous hydrogène qui suit.

3°) - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue le traitement de surface chimique à une température qui est approximativement égale à la température du processus d'oxydation qui suit.

4°) - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent d'oxydation est le CO₂.

5°) - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la pression partielle de CO₂, rapportée aux conditions normales, est inférieure à 50 mbar, et de préférence égale à 10 mbar environ.

6°) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent d'oxydation utilisé est la vapeur d'eau.

7°) - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la pression partielle de vapeur d'eau, rapportée aux conditions normales, est inférieure à 100 mbar et de préférence égale à 20 mbar environ.

8°) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé en ce qu'on conduit

- 8 -

l'agent d'oxydation sur l'objet à revêtir, dans un gaz porteur inerte, de préférence un gaz rare tel que l'argon ou l'hélium.

9°) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la durée d'oxydation est comprise entre deux et huit heures suivant l'épaisseur de couche désirée.

10°) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche est inférieure à 4 μ , de préférence inférieure à 3 μ .

11°) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, mis en application sur un objet en acier au nickel-chrome, caractérisé en ce qu'après un traitement préalable mécanique, on réduit l'objet avec H_2 à 800° C pendant deux heures environ et on le soumet ensuite pendant environ quatre heures à un processus d'oxydation à 800° C avec de la vapeur d'eau à environ 20 mbar dans un gaz rare.

12°) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, mis en application sur un objet en acier au chrome, caractérisé en ce qu'après un traitement préalable mécanique, on soumet l'objet à un traitement d'oxydation pendant quatre à huit heures avec de l'hydrogène à 20 mbar environ dans de l'argon, à une température comprise entre 600° C et 800° C environ.

13°) - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, mis en application sur un objet en acier au nickel, caractérisé en ce qu'après un traitement préalable mécanique, on soumet l'objet à un processus d'oxydation pendant huit heures environ à 500° C avec de la vapeur d'eau à 20 mbar environ dans un gaz rare.