



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
28.12.2016 Bulletin 2016/52

(51) Int Cl.:
C23C 8/20 (2006.01) C22C 27/02 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **16175631.7**

(22) Date de dépôt: **22.06.2016**

(84) Etats contractants désignés:
AL 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 RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(30) Priorité: **25.06.2015 FR 1555872**

(71) Demandeur: **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives**
75015 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **COTTON, Dominique**
21000 DIJON (FR)
• **FAURE, Sébastien**
21000 DIJON (FR)
• **JACQUET, Philippe**
71250 CLUNY (FR)
• **VIGNAL, Vincent**
21270 BINGES (FR)

(74) Mandataire: **Brevalex**
95, rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(54) **PROCEDE DE TRAITEMENT D'UNE PIÈCE EN TANTALE OU EN UN ALLIAGE DE TANTALE**

(57) Procédé de traitement d'une pièce en tantale ou en un alliage de tantale, qui consiste à : placer la pièce dans un four et chauffer le four sous vide à au moins 1400°C ; former un multicouche carboné dans la partie périphérique de la pièce, par injection, dans le four chauffé, d'une source carbonée gazeuse à une pression ≤ 10 mbar, le multicouche comprenant au moins une couche C1 en carbure de tantale, qui est située à la surface de la pièce, et deux couches C2 et C3 comprenant une teneur en carbone inférieure à la teneur en carbone de la couche C1; stopper la formation du multicouche par refroidissement de la pièce ; placer autour de la pièce un dispositif capable de piéger le carbone, l'oxygène et l'azote pour protéger la pièce du carbone et des trace d'oxygène et d'azote présent(s) dans le four ; provoquer la diffusion du carbone présent dans la couche C1 en direction des couches C2 et C3, par chauffage du four sous vide, la pièce étant maintenue dans le dispositif de protection ; et stopper la diffusion du carbone dans la pièce par refroidissement de la pièce sous vide avant que le carbone présent dans le multicouche n'atteigne la partie centrale de la pièce. On obtient ainsi une pièce dont la surface est exempte de TaC, dont la partie centrale est exempte de carbone et dont la partie située entre la surface et la partie centrale comprend du tantale et du carbone.

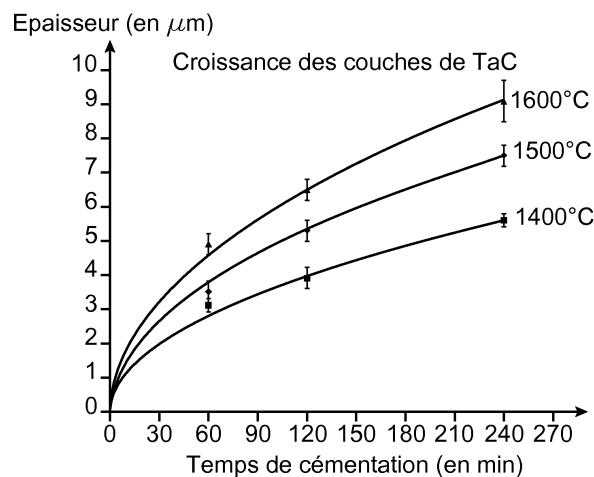


FIG. 2a

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention concerne le traitement par cémentation d'une pièce métallique en tantale ou en un alliage de tantale, afin de la rendre plus résistante mécaniquement et chimiquement.

[0002] En particulier, le procédé selon l'invention permet de former en surface d'une pièce en tantale ou en un alliage de tantale une ou plusieurs couches en carbure de tantale, en maîtrisant leurs structures et leurs épaisseurs.

[0003] Les domaines d'application d'un tel procédé sont nombreux et sont tous les domaines nécessitant la réalisation de pièces résistantes en tantale ou en un alliage de tantale (réalisation de creusets pour la métallurgie, d'électrodes, de filaments de lampe, de résistances, d'outillages, etc.).

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

[0004] Le tantale est un matériau extrêmement résistant à la corrosion et possède un point de fusion très élevé ($T_{\text{fusion}} \geq 3000^{\circ}\text{C}$). Les pièces en tantale ou en un alliage de tantale sont donc utilisées dans de nombreux domaines et notamment pour la fabrication de creusets utilisables en pyrochimie.

[0005] Afin de rendre ces pièces encore plus résistantes à la corrosion et augmenter leur dureté, il est possible de leur faire subir une cémentation, c'est-à-dire un traitement thermochimique qui consiste à augmenter la teneur superficielle en carbone de la pièce. Un traitement ultérieur (chimique, mécanique ou thermique) peut ensuite être mis en oeuvre afin d'obtenir une microstructure de surface particulière.

[0006] On distingue trois types de cémentation suivant l'état du milieu cémentant, à savoir la cémentation solide, la cémentation liquide et la cémentation gazeuse. Parmi ces trois types de cémentation, quatre grandes méthodes de cémentation (principalement développées pour des aciers) sont couramment décrites dans la littérature, à savoir la cémentation en bac, la cémentation sous atmosphère contrôlée, la cémentation sous pression réduite et la cémentation assistée par plasma.

[0007] Dans la cémentation en bac, la pièce à cémenter est mise directement en contact avec du carbone solide. Une fois sublimé, le carbone solide devenu gazeux va être adsorbé à la surface de la pièce, puis diffuser dans la pièce pour réagir avec le tantale. Cette méthode de cémentation en bac nécessite d'avoir une pression de vapeur du carbone suffisamment élevée pour que le tantale soit cémenté correctement, ce qui nécessite des températures de cémentation très élevées ($> 2000^{\circ}\text{C}$) et un temps de chauffe long (par exemple 10h à 1700°C dans le document [1]). De plus, cette méthode nécessite de presser de la poudre de carbone sur la surface de la pièce à cémenter et n'est donc pas applicable à des pié-

ces ayant une géométrie complexe. En outre, en raison de l'interface solide/solide, l'apport en carbone sur la surface est hétérogène.

[0008] La cémentation sous atmosphère contrôlée consiste à placer la pièce à cémenter dans un four à atmosphère contrôlée, à chauffer le four jusqu'à atteindre une température de cémentation ($> 1200^{\circ}\text{C}$ pour le tantale), puis à injecter sous une pression d'environ 1 bar un mélange de gaz inerte (argon) et de gaz carburant (en général, un hydrocarbure du type méthane, acétylène, propane, etc.). Dans certaines applications, un mélange air/méthanol ou azote/méthanol peut aussi être employé. Les molécules carburantes viennent alors se craquer sur la surface de la pièce à cémenter et libèrent leur carbone, qui diffuse puis réagit avec le tantale de surface. Cette méthode de cémentation présente cependant l'inconvénient de générer des oxydes lorsqu'un composé oxygéné est injecté. En outre, lorsqu'un hydrocarbure est utilisé, il est courant que des suies se forment à l'intérieur de l'enceinte du four, polluant celle-ci et perturbant la cémentation de la pièce.

[0009] La cémentation sous pression réduite (également connue sous le terme de cémentation basse pression) consiste à placer la pièce à cémenter dans un four de traitement thermochimique, puis à faire le vide dans l'enceinte du four. L'enceinte est ensuite chauffée jusqu'à atteindre la température de cémentation, puis un hydrocarbure gazeux (méthane, acétylène, propane, etc.) est injecté sous une faible pression (c'est-à-dire une pression inférieure à 100 mbar allant de quelques millibars à quelques dizaines de millibars). Cette méthode est reconnue pour cémenter efficacement des pièces à géométrie très complexes et permet de réduire la pollution des pièces. C'est cette méthode de cémentation que nous allons utiliser dans le cadre de la présente invention.

[0010] Enfin, la cémentation assistée par plasma est très proche de la cémentation sous pression réduite. L'intérêt principal de cette technique réside dans la création d'un plasma autour de la pièce à cémenter. Ce plasma active la surface du matériau et facilite ainsi la diffusion du carbone dans la pièce. Cette méthode est pratique pour la cémentation de pièces à géométrie très complexes. Elle reste cependant peu développée par rapport à la cémentation sous pression réduite, car elle nécessite l'utilisation d'équipements très spécifiques. L'un de ces principaux inconvénients est qu'elle ne permet pas de traiter des pièces possédant des singularités telles que des trous de faibles diamètres, ces singularités pouvant engendrer un phénomène de cathode creuse (fusion locale à l'intérieur du trou). De plus, la face d'appui des pièces sur le panier du four de traitement n'est jamais traitée, puisqu'elle n'est jamais en contact direct avec le plasma.

[0011] Ces quatre méthodes de cémentation permettent d'obtenir une structure hétérogène, composée en surface d'une couche de TaC, puis, en se rapprochant du coeur de la pièce, d'une sous-couche de Ta_2C et enfin d'une couche de tantale saturée en carbone, ayant éven-

tuellement des précipités de Ta_2C aux joints de grains selon le degré de saturation en carbone du tantale (couche que nous appellerons également « couche Ta saturée C » ou, si elle présente des précipités de Ta_2C aux joints de grains, « couche Ta saturée C + Ta_2C »). Plus l'enrichissement en carbone est grand, plus l'épaisseur de la couche de TaC sera importante par rapport aux épaisseurs de la couche de Ta_2C et de la couche de Ta saturée C (ou Ta saturée C + Ta_2C). Si l'enrichissement en carbone est suffisamment important, il est ainsi possible de convertir entièrement le tantale de la pièce en carbure de tantale TaC.

[0012] Quelle que soit la méthode de cémentation utilisée, on obtient donc toujours une couche de TaC en surface de la pièce. Cependant, pour certaines applications, il n'est pas souhaitable d'avoir une telle couche en surface de la pièce et il est alors nécessaire de l'enlever.

[0013] Pour retirer cette couche superficielle, on peut procéder à un traitement chimique de surface par attaque acide. A titre d'exemple, un tel traitement chimique de surface est décrit dans le document [1]. L'inconvénient des traitements chimiques de surface est qu'ils modifient l'état de surface des pièces et sont difficiles à mettre en oeuvre en raison des propriétés de grande dureté et de grande inertie chimique des carbures vis-à-vis des acides. Il est donc nécessaire d'utiliser des mélanges acides très puissants (le plus courant étant un mélange d'acides nitrique, fluorhydrique et lactique), qui sont généralement toxiques et très dangereux à utiliser. En outre, l'attaque chimique va attaquer l'ensemble des couches de carbure (couche de TaC et couche de Ta_2C sous-jacente) et pas seulement la couche superficielle en TaC, pour ne laisser que la couche ayant une structure tantale saturé carbone avec du Ta_2C aux joints de grains.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0014] L'invention vise à résoudre au moins partiellement les problèmes rencontrés dans les solutions de l'art antérieur.

[0015] Pour ce faire, l'invention a pour objet un procédé de traitement d'une pièce en tantale ou en un alliage de tantale, comprenant les étapes consistant à :

- a) placer la pièce dans un four et chauffer le four sous vide à une température au moins égale à $1400^{\circ}C$;
- b) former un multicouche carboné dans la partie périphérique de la pièce, par injection, dans le four chauffé, d'une source carbonée gazeuse à une pression au plus égale à 10 mbar, le multicouche carboné comprenant au moins une couche C1 en carbure de tantale, qui est située à la surface de la pièce, et deux couches sous-jacentes C2 et C3 comprenant chacune une teneur en carbone différente et inférieure à la teneur en carbone de la couche C1 ;
- c) stopper la formation du multicouche carboné par refroidissement de la pièce ;

d) placer autour de la pièce un dispositif capable de piéger le carbone, l'oxygène et l'azote pour protéger la pièce du carbone ainsi que des éventuelles traces d'oxygène et d'azote présent(s) dans le four ;

e) provoquer la diffusion de tout ou partie du carbone présent dans la couche C1 en direction des couches C2 et C3, par chauffage du four sous vide, la pièce étant maintenue dans le dispositif de protection ; et

f) stopper la diffusion du carbone dans la pièce par refroidissement de la pièce sous vide avant que le carbone présent dans le multicouche carboné n'atteigne la partie centrale de la pièce ;

moyennant quoi on obtient une pièce dont la surface est exempte de tantale sous la forme de TaC, dont la partie centrale est exempte de carbone et dont la partie (ci-après « partie intermédiaire »), située entre la surface et la partie centrale, comprend du tantale et du carbone.

[0016] Dans le procédé objet de l'invention, la diffusion à l'étape e) entraîne la décomposition de tout ou partie des carbures présents dans la couche C1. Ainsi, selon la température et la durée du chauffage, le carbure de tantale TaC de la couche C1 va être décomposé principalement en carbure de tantale Ta_2C , puis en tantale saturé en carbone ayant du Ta_2C aux joints de grain. Ainsi, la surface de la pièce (ce qu'on appellera « couche superficielle » ci-dessous) est exempte de carbure de tantale de type TaC, mais, comme la décomposition commence près de la surface, l'épaisseur de cette couche superficielle pourra correspondre à l'épaisseur de la couche C1 du multicouche carboné ou à une partie supérieure de la couche C1.

[0017] Le procédé objet de l'invention permet, par une même suite d'étapes, de cémenter une pièce tout en choisissant la structure et la composition chimique de la couche superficielle de la pièce cémentée obtenue à l'issue du procédé, sans avoir à utiliser un traitement chimique avec des acides ou un traitement mécanique de la surface de la pièce. Par exemple, pour une pièce en tantale, on pourra choisir d'obtenir, à l'issue des étapes du procédé, une couche superficielle en carbure de tantale de type Ta_2C ou en tantale saturé en carbone ayant du Ta_2C aux joints de grain. On peut ainsi obtenir des structures multicouches du type, par exemple :

- Ta_2C / Ta sat. C + Ta_2C (c'est-à-dire avec, dans la couche superficielle, du Ta_2C et, dans la partie intermédiaire de la pièce, une couche de Ta saturé en carbone avec du Ta_2C aux joints de grain) ;
- Ta_2C / TaC / Ta_2C / Ta sat. C + Ta_2C (c'est-à-dire avec, dans la couche superficielle, du Ta_2C , et, dans la partie intermédiaire de la pièce, une couche de TaC, une couche de Ta_2C et une couche de Ta saturé en carbone avec du Ta_2C aux joints de grain) ; ou bien encore
- Ta saturé en carbone + Ta_2C / Ta_2C / Ta saturé en carbone + Ta_2C (c'est-à-dire avec, dans la couche superficielle, du Ta saturé en carbone avec du Ta_2C

aux joints de grain, et, dans la partie intermédiaire de la pièce, une couche de Ta₂C et une couche de Ta saturé en carbone avec du Ta₂C aux joints de grain) ;

ces structures multicouches étant sur une partie centrale en tantale ou en un alliage de tantale.

[0018] On peut également avoir simplement une couche superficielle Ta sat. C + Ta₂C sur une partie centrale en tantale ou en un alliage de tantale.

[0019] Il est à noter que dans les exemples cités ci-dessus, la couche Ta sat. C + Ta₂C peut également être une couche Ta sat. C, si le degré de saturation en carbone de la couche de tantale est moindre.

[0020] Il est à noter que dans le document [2] est décrit un procédé comprenant la formation de couches de carbure à la surface d'une pièce en tantale ou en un alliage de tantale, suivie de l'application d'un traitement thermique qui est mis en oeuvre afin de carburer la pièce dans sa totalité. Ainsi, contrairement au procédé objet de l'invention où l'on souhaite conserver au coeur de la pièce du tantale ou un alliage de tantale, le procédé décrit dans le document [2] a pour but la réalisation d'une pièce saturée en carbone (pièce « Ta sat. C » ou « Ta sat. C + Ta₂C ») dans toute son épaisseur. En outre, le procédé décrit ne permet pas l'obtention de structures multicouches complexes du type « couche pauvre en carbone/couche riche en carbone/couche pauvre en carbone » sur un coeur en tantale ou en alliage de tantale, comme par exemple celles illustrées dans les figures 5b et 6b ci-après (c'est-à-dire Ta₂C/TaC/Ta₂C/Ta sat. C+Ta₂C/coeur et Ta sat. C + Ta₂C /Ta₂C/Ta sat. C + Ta₂C/coeur).

[0021] Dans le cadre de la présente invention, on considère qu'un alliage de tantale correspond à un alliage comprenant au moins 90% en poids de tantale. En outre, il s'agit d'un alliage métallique, c'est-à-dire un mélange de tantale avec un autre métal. Il peut par exemple s'agir d'un alliage TaW.

[0022] De préférence, l'étape a) comprend les opérations consistant à :

- i) introduire la pièce dans le four;
- ii) mettre sous vide le four; et
- iii) chauffer progressivement le four jusqu'à atteindre une température de travail comprise entre 1500 et 1700°C.

[0023] De préférence, l'étape b) comprend l'injection, de préférence de manière continue, de la source carbonée gazeuse dans le four selon un débit compris entre 1 et 100 L.h⁻¹ et, de préférence, à une pression d'injection inférieure ou égale à 10 mbar. La durée de l'injection est fonction de la quantité de carbone que l'on souhaite introduire dans la partie périphérique de la pièce en tantale ou en un alliage de tantale. Cette durée dépend des paramètres d'injection de la source carbonée, de la surface de la pièce, ainsi que de l'épaisseur et du type de multi-

couche carboné que l'on souhaite obtenir.

[0024] De préférence, l'injection de la source carbonée gazeuse à l'étape b) est réalisée à une pression d'injection de 5 mbar pour un débit de 20 L.h⁻¹ et dans un four chauffé à une température de 1600°C.

[0025] De préférence, la source carbonée gazeuse utilisée à l'étape b) est l'éthylène. Le choix de l'éthylène présente l'avantage de permettre un faible apport de carbone et de limiter la formation d'éventuelles suies apparaissant lors de l'utilisation de gaz plus riches en carbone, comme l'acétylène par exemple.

[0026] L'étape c) a pour but de stopper la formation du multicouche carboné ; en d'autres termes, on cherche par cette étape à stopper l'apport en carbone dans la pièce. De préférence, l'étape c) comprend une injection d'azote gazeux dans le four sous une pression de 1 bar, ce qui permet d'obtenir un refroidissement rapide de la pièce.

[0027] De préférence, l'étape d) comprend les opérations consistant à :

- i) placer la pièce dans une cavité fermée dont les parois sont en un matériau attirant le carbone, l'oxygène et l'azote (le matériau choisi doit bien évidemment supporter les températures de traitement régnant dans le four), ledit matériau étant de préférence en tantale ; et
- ii) purger la cavité à l'aide d'un gaz inerte de manière à évacuer du four tout gaz susceptible de contenir au moins l'un des éléments atomiques choisis parmi le carbone, l'oxygène et l'azote.

[0028] L'étape e) comprend le chauffage de la pièce à une température suffisante pour permettre la diffusion du carbone présent dans la couche C1 du multicouche carboné en direction des couches C2 et C3. De préférence, l'étape e) comprend le chauffage du four à une température de 1600°C et à une pression de 10⁻² mbar.

[0029] Dans l'étape f), le refroidissement est réalisé sous vide afin de protéger la pièce en tantale ou en un alliage de tantale des éventuelles traces de pollutions résiduelles du four qui pourraient être entraînées vers la pièce si l'on procédait à une remise en pression à haute température du four.

[0030] Le procédé objet de l'invention comprend de nombreux avantages.

[0031] Tout d'abord, l'apport en carbone dans la partie périphérique de la pièce est contrôlé et maîtrisé, du fait qu'il provient uniquement de la source carbonée gazeuse utilisée au cours de l'étape b) du procédé objet de l'invention, l'apport de carbone étant ensuite empêchée par les étapes c) et d) du procédé. Ainsi, même s'il reste du carbone sur les parois du four (sous forme de suies par exemple, ou bien encore tout simplement si l'on utilise un four ayant des parois en carbone) et que du carbone se retrouve dans l'atmosphère du four à l'étape e) du fait du chauffage du four, il sera piégé par le dispositif de protection et ne sera pas introduit dans la pièce. Il est

ainsi possible d'obtenir une cémentation sur une épaisseur contrôlée de la partie périphérique de la pièce, tout en conservant dans la partie centrale de la pièce les propriétés du métal d'origine et en ayant en surface une couche superficielle qui ne contient pas de carbure de tantale TaC.

[0032] Par ailleurs, l'utilisation d'une méthode de cémentation basse pression (étapes a) et b) du procédé) permet de travailler à plus basse température qu'avec les autres méthodes de cémentation connues, et le contrôle de l'apport en carbone permet d'optimiser les durées de traitement, ce qui, au final, permet d'obtenir des gains de temps, d'énergie et de consommables.

[0033] On n'utilise pas de produits chimiques difficiles à mettre en oeuvre pour supprimer le carbure de tantale de type TaC de la couche superficielle de la pièce et il n'y a pas de pollution par l'oxygène et l'azote dans la pièce traitée.

[0034] Enfin, le procédé objet de l'invention peut être utilisé pour traiter des pièces ayant des géométries complexes et/ou présentant des singularités (trous de faibles diamètres, etc.).

[0035] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit et qui se rapporte à des exemples de mise en oeuvre du procédé de fabrication selon l'invention.

[0036] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0037]

La figure 1a représente une vue schématique en coupe d'une portion d'une pièce en tantale obtenue à l'issue de l'étape b) du procédé objet de l'invention selon un mode de réalisation particulier (1 heure de cémentation à 1600°C) et montrant les couches de carbures créés en surface de la pièce.

La figure 1b représente un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage (MEB) de la pièce illustrée dans la figure 1a.

Les figures 2a et 2b représentent respectivement la durée de cémentation en fonction du temps à différentes températures pour la croissance de couches de TaC (figure 2a) et pour la croissance de couches de Ta₂C (figure 2b).

La figure 3a représente une vue schématique en coupe d'une portion d'une pièce en tantale obtenue selon un mode de réalisation particulier du procédé objet de l'invention (1 heure de cémentation à 1600°C, un refroidissement et 1 heure de chauffe sous vide à 1600°C) et montrant les couches de carbures créés en surface de la pièce.

La figure 3b représente un cliché obtenu par MEB de la pièce illustrée dans la figure 3a.

La figure 4a représente une vue schématique en coupe d'une portion d'une pièce en tantale obtenue selon un mode de réalisation particulier du procédé objet de l'invention (avec 1 heure de cémentation à 1600°C à l'étape b) et 6 heures de chauffe sous vide à 1600°C à l'étape e).

La figure 4b et 4c représentent respectivement un cliché obtenu par MEB de la pièce illustrée dans la figure 4a selon deux grossissements différents. Il est à noter que, dans la figure 4c, la pièce a subi une attaque chimique afin de révéler la présence et la localisation des précipités de Ta₂C (taches noires). La figure 5a représente une vue schématique en coupe d'une portion d'une pièce en tantale obtenue selon un mode de réalisation particulier du procédé objet de l'invention (avec 2 heures de cémentation à 1600°C à l'étape b) et 30 minutes de chauffe sous vide à 1600°C à l'étape e)).

La figure 5b représente un cliché obtenu par MEB de la pièce illustrée dans la figure 6a.

La figure 6a représente une vue schématique en coupe d'une portion d'une pièce en tantale obtenue selon un mode de réalisation particulier du procédé objet de l'invention (avec 2 heures de cémentation à 1600°C à l'étape b) et 6 heures de chauffe sous vide à 1600°C à l'étape e)).

La figure 6b représente un cliché obtenu par MEB de la pièce illustrée dans la figure 6a.

[0038] Il est à noter que les figures ci-dessus, la partie centrale de la pièce n'est jamais représentée.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

35

[0039] Le procédé objet de l'invention permet de maîtriser la cémentation d'une pièce en tantale ou en un alliage de tantale, tout en choisissant la nature et la structure cristallographique de la couche superficielle de la pièce. Il permet en effet d'obtenir au choix, en surface de la pièce, une couche superficielle en carbure de tantale de type Ta₂C avec une couche sous-jacente en carbure de tantale du type TaC ou en tantale saturé en carbone avec du Ta₂C aux joints de grains, une couche superficielle mixte constituée de tantale saturé en carbone avec du Ta₂C aux joints de grains, ou bien encore une couche superficielle de tantale saturé en carbone avec une couche sous-jacente en carbure de tantale du type Ta₂C, tout en maîtrisant l'épaisseur de cette couche superficielle.

45

[0040] Comme nous l'avons dit précédemment, la durée du chauffage à l'étape b) du procédé objet de l'invention est fonction de la quantité de carbone que l'on souhaite apporter à la pièce. La durée du chauffage à l'étape e) est, quant à elle, fonction de la nature de la couche que l'on souhaite obtenir en surface, ainsi que de l'épaisseur que l'on souhaite qu'elle ait. En jouant sur ces paramètres, on peut obtenir des structures mono-

couches (une couche superficielle de Ta₂C, de Ta sat. C + Ta₂C ou de Ta sat. C sur un coeur en tantale ou en un alliage de tantale) ou bien encore des structures multicouches (couches Ta₂C/TaC/Ta₂C/Ta sat. C + Ta₂C ; couches Ta sat. C + Ta₂C/Ta₂C/Ta sat. C + Ta₂C ; etc., sur un coeur en tantale ou en un alliage de tantale). L'obtention de ces différentes structures permet de renforcer la dureté et/ou la résistance à la corrosion de la pièce, afin de la rendre compatible avec son utilisation finale.

[0041] Pour illustrer l'invention, nous allons à présent décrire un mode de réalisation préféré du procédé objet de l'invention.

[0042] On utilise une pièce en tantale, par exemple un creuset ayant un diamètre de 100 mm, pour une épaisseur de 1,5 mm et une hauteur de 150 mm.

[0043] La pièce à traiter est installée dans l'enceinte d'un four, par exemple un four de marque BMI portant la référence BMICRO.

[0044] Puis, l'enceinte du four est mise sous vide jusqu'à atteindre une pression de $10^{-2} \pm 0,01$ mbar.

[0045] Après stabilisation de la pression, l'enceinte est chauffée selon une rampe de 30°C/min, jusqu'à atteindre 1600°C $\pm 1\%$.

[0046] On procède ensuite à la cémentation de la pièce en injectant dans l'enceinte un gaz carburant sous une faible pression (pression inférieure à une dizaine de millibars) pendant une durée déterminée. Dans cet exemple, on injecte de l'éthylène (C₂H₆) dans l'enceinte sous une pression de 5 ± 1 mbar et sous un débit contrôlé de 20 L/h pendant 1 heure.

[0047] On procède ensuite à un refroidissement de la pièce, par exemple au moyen d'azote injecté dans l'enceinte du four sous une pression de 1 bar pendant une durée de 90 minutes.

[0048] On obtient ainsi, dans la partie périphérique de la pièce en tantale, un multicouche carboné 1 comprenant une couche superficielle C1 en carbure de tantale de type TaC, une couche sous-jacente C2 en carbure de tantale de type Ta₂C et une couche sous-jacente C3 en tantale saturé en carbone avec des précipités de Ta₂C aux joints de grains (figures 1a et 1b).

[0049] L'épaisseur du multicouche carboné 1 (et donc la quantité totale de carbone apporté dans la pièce) dépend du temps de maintien de la pièce en tantale sous le flux de gaz carburant (figures 2a et 2b). En effet, de manière connue, la croissance des couches de carbures

de tantale suit la loi parabolique $W = \sqrt{kt}$ où W représente l'épaisseur de la couche de carbure (en μm), t la durée de maintien (en minutes) et k le coefficient de croissance ($\mu\text{m}^2.\text{min}^{-1}$). Par analogie, on applique la même formule pour la formation du multicouche carboné 1. La vitesse de formation du multicouche carboné dépend également de la température de cémentation. Cette vitesse de formation croît exponentiellement avec la température.

[0050] La pièce ainsi traitée est ensuite coupée de toute source de carbone, ainsi que d'éventuels polluants.

Cette étape est nécessaire si l'on veut éviter les phénomènes de pollution du tantale lors de l'étape de diffusion et contrôler la quantité de carbone présent dans la pièce. En effet, le tantale est un élément très réactif à chaud vis-à-vis d'atomes tels que le carbone, l'oxygène et l'azote et ces éléments peuvent par exemple se trouver dans des molécules adsorbées sur les parois de l'enceinte du four.

[0051] Pour cela, selon un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention, on place la pièce dans une cavité (par exemple formée en déposant une cloche sur un support, la cloche et le support étant tous les deux en tantale) qui est placée dans l'enceinte du four. Cela permet de piéger les éléments polluants (O, N₂, etc.), ainsi que les éventuels atomes de carbone présents sur les parois de l'enceinte du four, avant que ceux-ci n'arrivent au contact de la pièce. Cela permet également de freiner les échanges gazeux entre l'enceinte du four et la pièce à traiter, ce qui s'avère favorable pour le processus de diffusion du carbone.

[0052] On peut éventuellement procéder à un double pompage de l'enceinte du four en réalisant une purge intermédiaire à l'azote (pression de $10^{-1} \pm 0,01$ mbar) afin d'évacuer tout polluant.

[0053] Puis, on procède au chauffage de la pièce. Le chauffage sous vide à l'étape e) va permettre au carbone présent dans la couche C1 du multicouche carboné 1 de diffuser vers les couches C2 et C3 du multicouche.

[0054] Le temps de maintien en chauffe de l'ensemble formé par la pièce et le dispositif de protection dépend de trois paramètres :

- le type de structure que l'on souhaite obtenir à l'issue du procédé ;
- l'épaisseur du multicouche formé lors de l'étape de cémentation ;
- l'épaisseur de la pièce.

[0055] L'ensemble formé par la pièce et le dispositif de protection (cavité) est chauffé à 30°C/minute jusqu'à atteindre la température de traitement voulue. On choisit ici d'utiliser la même température que celle utilisée pour la cémentation, c'est-à-dire 1600°C $\pm 1\%$.

[0056] A la fin de l'étape b) (après la cémentation), la pièce en tantale comportait en surface un multicouche carboné 1 ayant une couche superficielle C1 en TaC, une couche sous-jacente C2 en Ta₂C et une couche sous-jacente C3 en tantale saturé en carbone avec des précipités de Ta₂C aux joints de grain. Pendant le chauffage à l'étape e), le carbone diffuse de la couche superficielle C1 en TaC (couche la plus riche en carbone) vers la couche C2 en Ta₂C, et de la couche C2 en Ta₂C vers la couche C3 en Ta sat. C + Ta₂C. Cette diffusion du carbone en cascade provoque la diminution d'épaisseur de la couche de TaC au profit de la couche de Ta₂C. Il est alors possible de faire disparaître totalement la couche de TaC au profit d'une couche unique de Ta₂C en surface de la pièce. Si le chauffage est poursuivi, la cou-

che de Ta₂C se décompose également pour disparaître totalement. Il ne reste alors en surface que du tantale saturé en carbone ayant des précipités de Ta₂C aux joints de grains.

[0057] Différentes structures qu'il est possible d'obtenir en faisant varier la durée du chauffage à l'étape b) et/ou à l'étape e) sont illustrées dans les figures suivantes.

[0058] Comme précisé ci-dessus, après un chauffage de la pièce en tantale pendant 1h à 1600°C à l'étape b), on obtient un multicouche carboné 1 ayant une couche C1 en TaC, une couche C2 en Ta₂C et une couche C3 en Ta sat. C + Ta₂C (figures 1a et 1b).

[0059] Si on lui fait ensuite subir les autres étapes du procédé objet de l'invention, dont 1h de chauffage sous vide à 1600°C à l'étape e) après l'avoir isolée de toute source de carbone, on obtient une couche superficielle 2 en Ta₂C sur une couche sous-jacente 3 en Ta sat. C + Ta₂C (figures 3a et 3b).

[0060] Si, au contraire, on fait subir à la pièce munie du multicouche carboné un chauffage sous vide de 6h à 1600°C à l'étape e), on obtient une couche superficielle 2 en tantale saturé en carbone avec des précipités de Ta₂C aux joints de grains (figures 4a, 4b et 4c, les précipités étant visibles en noir sur la figure 4c). Ici, on peut supposer que la diffusion du carbone est telle que les couches C1, C2 et C3 du multicouche carboné se sont transformées en la couche superficielle 2.

[0061] Selon un autre exemple, si l'on fait subir à la pièce une carburation par chauffage sous vide à 1600°C pendant 2h à l'étape b) et un chauffage sous vide à 1600°C pendant 30 minutes à l'étape e), on obtient une pièce ayant une couche superficielle 2 en Ta₂C, une première sous-couche 3 en TaC, une seconde sous-couche 4 en Ta₂C et une troisième sous-couche 5 en Ta sat. C + Ta₂C (figures 5a et 5b).

[0062] Si, au contraire, on lui fait subir une carburation par chauffage sous vide à 1600°C pendant 2h à l'étape b) et un chauffage sous vide à 1600°C pendant 6h à l'étape e), on obtient une couche superficielle 2 en Ta sat. C, une première sous-couche 3 en Ta₂C et une deuxième sous-couche 4 en Ta sat. C + Ta₂C (figures 6a et 6b).

REFERENCES CITEES

[0063]

[1] US 5,916,377

[2] US 5,383,981

Revendications

1. Procédé de traitement d'une pièce en tantale ou en un alliage de tantale, comprenant les étapes consistant à :

a) placer la pièce dans un four et chauffer le four sous vide à une température au moins égale à 1400°C ;

b) former un multicouche carboné (1) dans la partie périphérique de la pièce, par injection, dans le four chauffé, d'une source carbonée gazeuse à une pression au plus égale à 10 mbar, le multicouche carboné comprenant au moins une couche C1 en carbure de tantale, qui est située à la surface de la pièce, et deux couches sous-jacentes C2 et C3 comprenant chacune une teneur en carbone différente et inférieure à la teneur en carbone de la couche C1 ;

c) stopper la formation du multicouche carboné (1) par refroidissement de la pièce ;

d) placer autour de la pièce un dispositif capable de piéger le carbone, l'oxygène et l'azote pour protéger la pièce du carbone ainsi que des éventuelles traces d'oxygène et d'azote présent(s) dans le four ;

e) provoquer la diffusion de tout ou partie du carbone présent dans la couche C1 en direction des couches C2 et C3, par chauffage du four sous vide, la pièce étant maintenue dans le dispositif de protection ; et

f) stopper la diffusion du carbone dans la pièce par refroidissement de la pièce sous vide avant que le carbone présent dans le multicouche carboné n'atteigne la partie centrale de la pièce ;

moyennant quoi on obtient une pièce dont la surface est exempte de tantale sous la forme de TaC, dont la partie centrale est exempte de carbone et dont la partie située entre la surface et la partie centrale comprend du tantale et du carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape d) comprend les opérations consistant à :

i) placer la pièce dans une cavité fermée dont les parois sont en un matériau attirant le carbone, l'oxygène et l'azote, ledit matériau étant de préférence en tantale ; et

ii) purger la cavité à l'aide d'un gaz inerte de manière à évacuer du four tout gaz susceptible de contenir au moins l'un des éléments atomiques choisis parmi le carbone, l'oxygène et l'azote.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel l'étape a) comprend les opérations consistant à :

i) introduire la pièce dans le four ;

ii) mettre sous vide le four ; et

iii) chauffer progressivement le four jusqu'à atteindre une température de travail comprise entre 1500 et 1700°C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'étape b) comprend l'injection de la source carbonée gazeuse dans le four selon un débit compris entre 1 et 100 L.h⁻¹ et à une pression d'injection inférieure ou égale à 10 mbar. 5
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'injection de la source carbonée gazeuse à l'étape b) est réalisée à une pression d'injection de 5 mbar pour un débit de 20 L.h⁻¹ et dans un four chauffé à une température de 1600°C. 10
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape e) comprend le chauffage du four à une température de 1600°C et à une pression de 10⁻² mbar. 15
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la source carbonée gazeuse utilisée à l'étape b) est de l'éthylène. 20

25

30

35

40

45

50

55

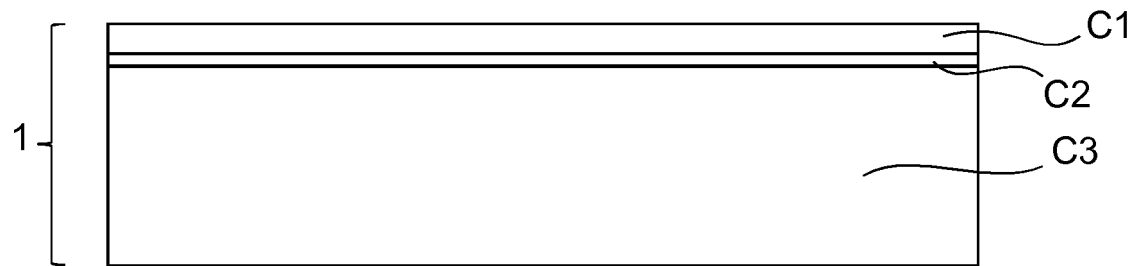


FIG. 1a

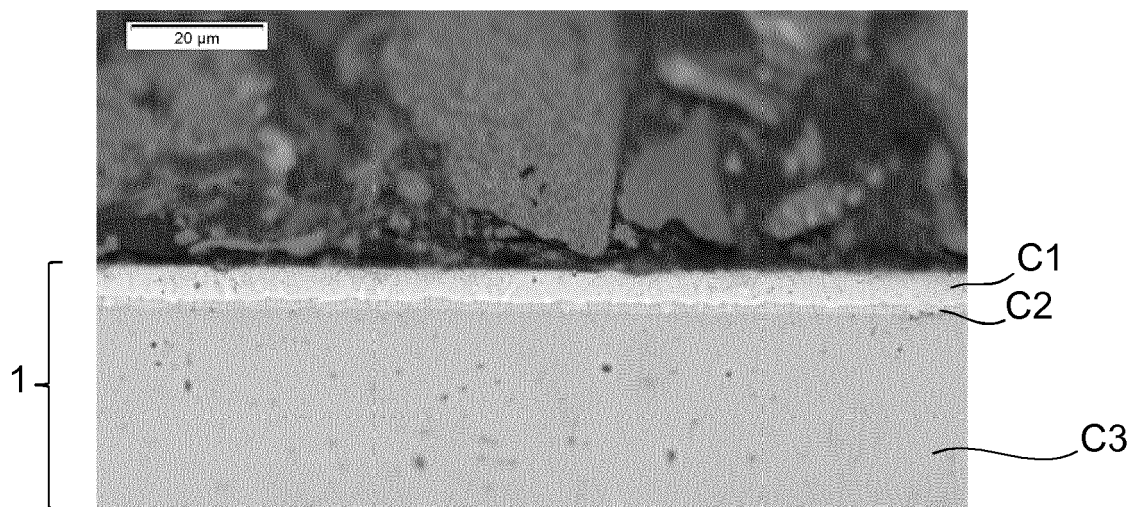


FIG. 1b

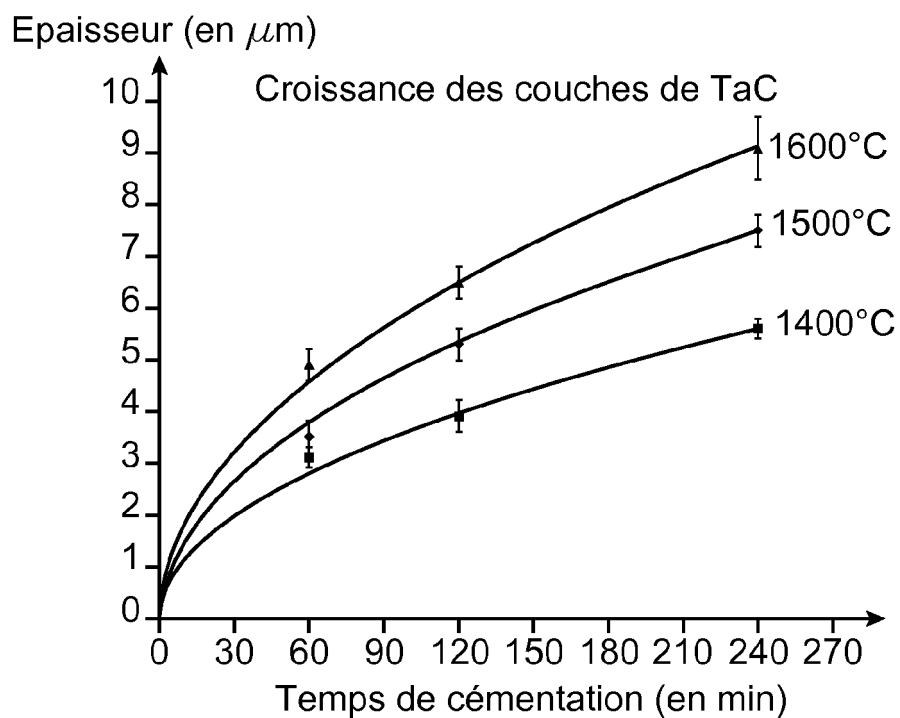


FIG. 2a

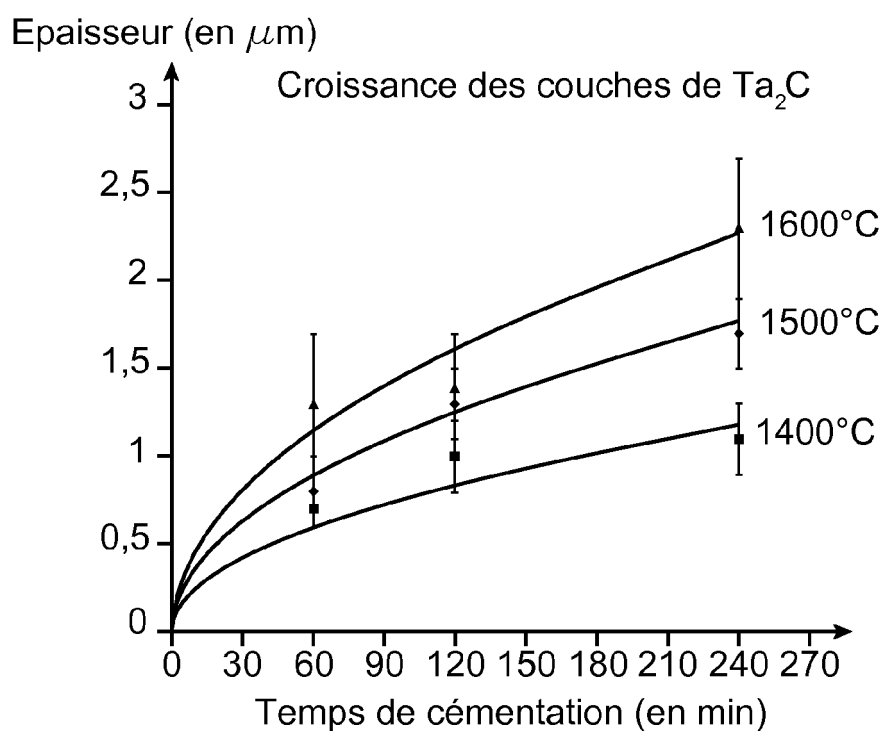


FIG. 2b

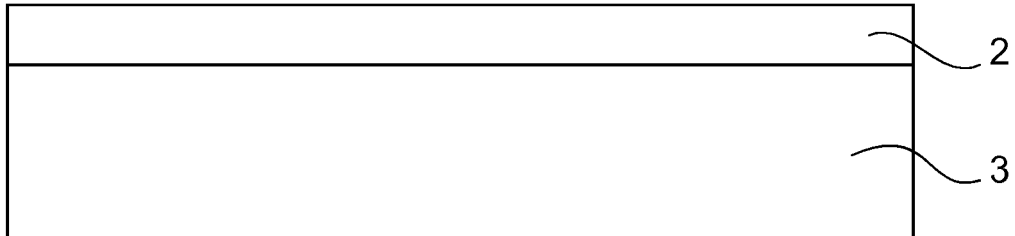


FIG. 3a

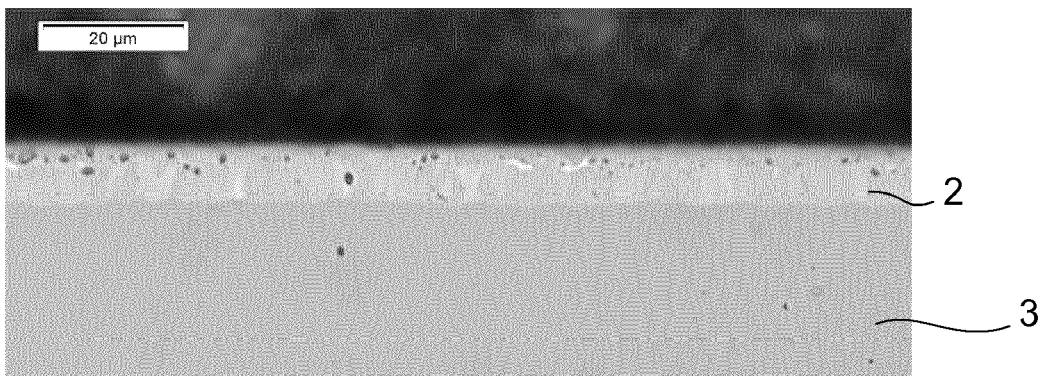


FIG. 3b



FIG. 4a

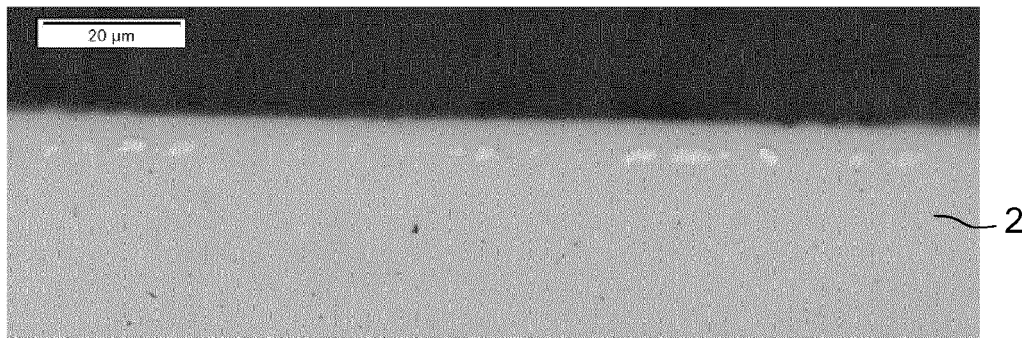


FIG. 4b

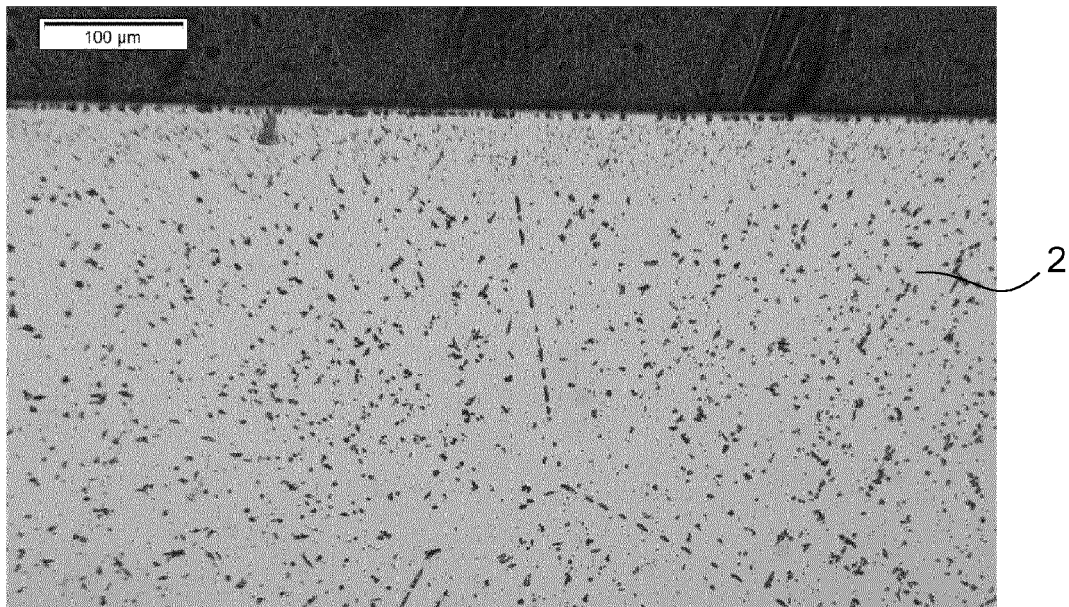


FIG. 4c

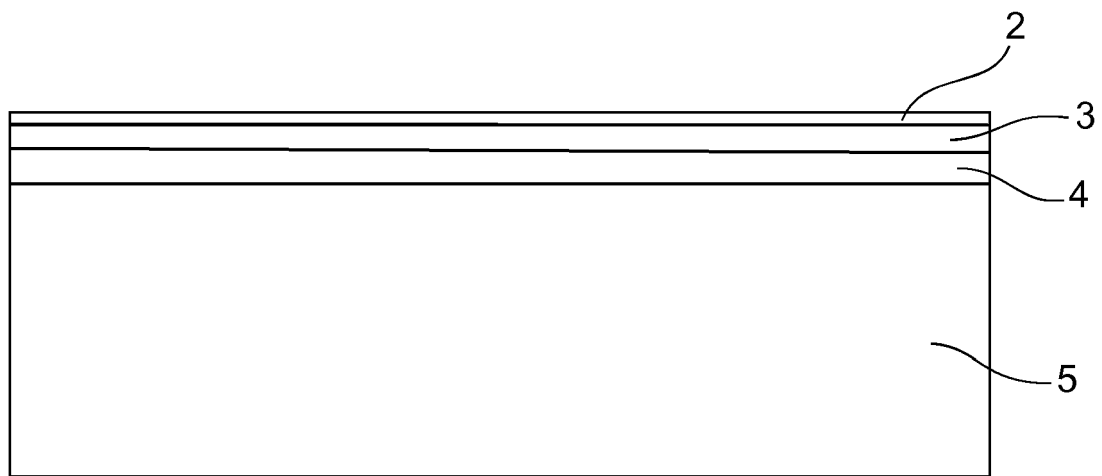


FIG. 5a

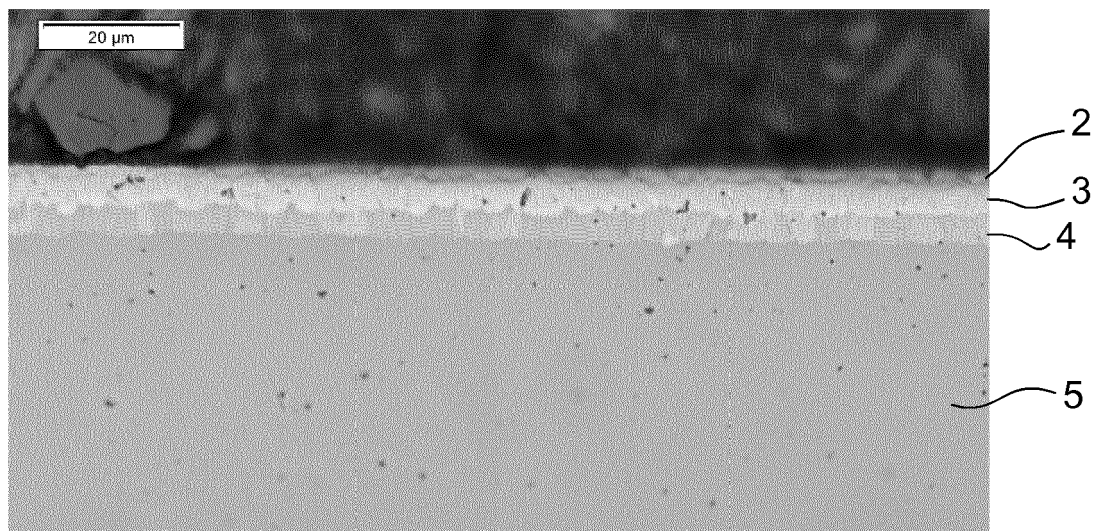


FIG. 5b

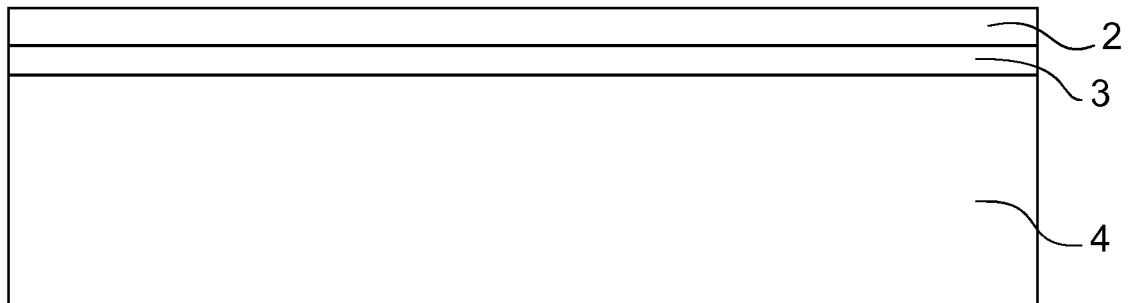


FIG. 6a

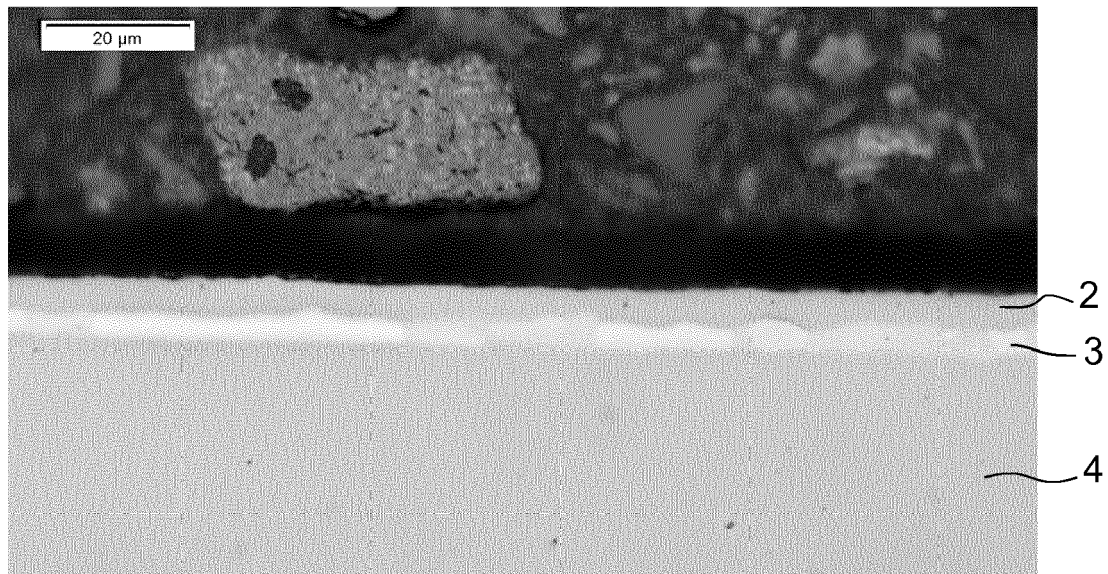


FIG. 6b



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 16 17 5631

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	EP 1 666 413 A1 (NEW IND RES ORGANIZATION [JP]) 7 juin 2006 (2006-06-07) * alinéa [0064] - alinéa [0067]; figure 4 *	1-7	INV. C23C8/20 C22C27/02
A	US 3 163 563 A (DOUGLASS RICHARD W ET AL) 29 décembre 1964 (1964-12-29) * revendications 1-3 *	1-7	
A	GB 702 936 A (HERAEUS GMBH W C) 27 janvier 1954 (1954-01-27) * le document en entier *	1-7	
A	FR 1 056 564 A (ONERA) 1 mars 1954 (1954-03-01) * le document en entier *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C23C C22C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
Munich		18 octobre 2016	Huber, Gerrit
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			

EPO FORM 1503 03.02 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 16 17 5631

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-10-2016

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1666413 A1	07-06-2006	EP 1666413 A1	07-06-2006
		US 2007059501 A1	15-03-2007
		US 2010284895 A1	11-11-2010
		US 2012175639 A1	12-07-2012
		WO 2005012174 A1	10-02-2005
US 3163563 A	29-12-1964	GB 1027713 A	27-04-1966
		US 3163563 A	29-12-1964
GB 702936 A	27-01-1954	AUCUN	
FR 1056564 A	01-03-1954	AUCUN	

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

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

- US 5916377 A [0063]
- US 5383981 A [0063]