

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1998

ÉPREUVE A CHIMIE

CETTE ÉPREUVE CONTIENT :

- | | |
|--------------------------------------|---------------|
| * LETTRE DU CLIENT | 98/A(C)/F/1-5 |
| * DOCUMENT I (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 98/A(C)/F/6-7 |
| * DOCUMENT II (ÉTAT DE LA TECHNIQUE) | 98/A(C)/F/8-9 |

LETTRE DU MANDANT

Mesdames, Messieurs,

Nous avons appris que nos concurrents sont, eux aussi, actifs dans le domaine de notre invention, décrite ci-dessous, et que leurs recherches sont apparemment sur le point d'aboutir puisqu'ils ont annoncé à certains clients de nouveaux produits pour les tester. Nous vous prions par conséquent de déposer en notre nom une demande de brevet, de préférence encore avant la fin de la semaine.

Nous nous occupons essentiellement de métaux, d'alliages et d'additifs pour l'industrie de l'acier. Nous avons pris la précaution de joindre deux documents qui vous fournissent un peu plus d'informations sur ce domaine et qu'il faudra probablement prendre en considération lors de la rédaction de la demande de brevet.

Les additifs dont il a été question contiennent sous une forme ou une autre des métaux formant des alliages avec le fer (Fe). Dans ce but, les additifs sont ajoutés au fer fondu au cours de la production de l'acier, ce qui permet d'améliorer certaines propriétés de l'acier ainsi produit.

Dernièrement, on a recherché dans le cadre de ces recherches des voies simples pour ajouter du vanadium à l'acier. Il est connu que cet élément (V) agit sur le recuit d'affinage structural et la trempabilité de l'acier.

Il existe deux manières essentielles connues des spécialistes pour ajouter du V à l'acier. D'une part, il est possible d'ajouter le vanadium directement à l'acier fondu sous la forme de son carbure et/ou nitrure. Ces composés qui sont appropriés pour le but mentionné, sont préparés à partir d'oxycarbures de vanadium (VOC) comme il ressort de notre demande de brevet qui a environ trois ans (**document I**). D'autre part, il est possible d'ajouter le vanadium à l'acier fondu sous forme d'alliage de fer à teneur élevée en vanadium. Ces alliages dénommés alliages ferrovanadium, ont jusqu'à présent été préparés de diverses manières, par exemple, par réduction de composés de vanadium avec du ferrosilicium.

Il existe par conséquent un besoin de développer de nouvelles voies pour l'addition du vanadium à l'acier.

Au cours de nos recherches, nous avons fait plusieurs observations que nous résumons brièvement ci-dessous et pour lesquelles nous aimerions, dans la mesure du possible, obtenir une protection par brevet.

Nous fournirons ensuite une description plus détaillée des conditions du procédé.

1. Nous avons maintenant trouvé que, contrairement à l'enseignement de notre **document I**, il n'est pas nécessaire de transformer le **VOC** en carbure ou nitrure avant de l'ajouter à l'acier fondu. Il est au contraire possible d'ajouter le **VOC** directement à l'acier fondu en l'absence d'oxygène, ce que nous ignorions nous-mêmes au moment du dépôt du **document I**. Le procédé s'en trouve donc simplifié. Apparemment le **VOC** même n'a jusqu'ici pas encore été utilisé pour la production d'acier. Le **VOC** présente, par rapport à l'utilisation de carbure de vanadium ou de mélanges de carbure de vanadium et de nitrure de vanadium, l'avantage supplémentaire, pour certaines applications de l'acier, d'introduire moins de carbone dans l'acier.
2. Il s'est avéré que le **VOC** constitue également une excellente matière de départ pour la préparation de ferrovanadium, qui représente une alternative à l'addition de vanadium lors de la production d'acier.
3. Il est également possible de préparer ainsi des alliages de **V** avec de l'aluminium (**Al**), du nickel (**Ni**) et/ou du manganèse (**Mn**). A cet effet, on peut mettre en contact, en l'absence d'oxygène, le **VOC** avec un ou plusieurs de ces métaux en fusion.
4. Nous avons trouvé par ailleurs qu'en chauffant du **VOC**, en l'absence d'oxygène, il est possible de préparer du vanadium de pureté élevée.
5. Ce phénomène de préparation de métal pur n'est pas limité au vanadium, mais peut être observé dans le cas de tous les métaux des quatrième et cinquième groupes de transition (des groupes 4 et 5 selon la nouvelle nomenclature UICPA) c'est-à-dire pour le titane (**Ti**), le zirconium (**Zr**), le hafnium (**Hf**), le vanadium (**V**), le niobium (**Nb**) et le tantale (**Ta**). Dans le cas de ces éléments, l'oxycarbure métallique est préparé par réaction d'un composé oxygéné du métal avec un gaz contenant un hydrocarbure. L'oxycarbure obtenu est ensuite chauffé, en l'absence d'oxygène jusqu'à des températures, qui dépendent du métal concerné, mais qui sont toujours d'au moins 1600° C. Ce procédé ouvre ainsi une nouvelle voie pour la préparation des formes élémentaires de ces métaux.

Il est simplement rappelé que tous ces métaux ont déjà été préparés à des degrés de pureté divers (en partie avec une pureté extrême) par d'autres procédés. A titre d'exemple, il ne sera mentionné ici que le procédé *van-Arkel-de-Boer* connu par les manuels.

6. Enfin, le procédé indiqué sous 3 peut également être utilisé pour préparer du vanadium de pureté élevée. A cet effet, on fait fondre du **Mn** pour former un alliage avec du **VOC**. Cet alliage est, le cas échéant, débarrassé du laitier et porté ensuite sous vide à une température telle que le manganèse s'élimine par évaporation. Le résidu est constitué par du vanadium de pureté élevée. Le procédé fournit du vanadium plus pur que le procédé mentionné au point 4.

L'oxycarbure peut être préparé selon les procédés décrits dans le **document I**. Pour l'essentiel, on fait réagir, à des températures de 800 à 1250° C, un matériaux oxygéné contenant du **V** avec un hydrocarbure gazeux, par exemple du gaz naturel, qui contient de préférence beaucoup de méthane, ou même avec du méthane pur. La réaction est effectuée de préférence en lit fluidisé, car ainsi le contact est particulièrement bon entre les différents éléments participant à la réaction et la température du mélange réactionnel peut être réglée de façon excellente.

L'addition du **VOC** à l'acier fondu est très simple et peut se faire comme elle s'est faite jusqu'à présent pour le nitrure, le carbure ou le ferrovanadium. Afin de diminuer les pertes par oxydation, le vanadium est habituellement ajouté en l'absence d'oxygène, de préférence le plus tard possible, par exemple seulement avant la coulée. L'acier produit contient comme d'habitude, en général de 0,1 à 0,5 % de **V**.

De façon similaire, on prépare également le ferrovanadium. Pour ce faire on ajoute, en l'absence d'oxygène, du **VOC** au fer fondu. Selon une alternative, on peut préparer par compression à partir de **VOC** et de poudre de fer des comprimés que l'on chauffe ensuite, en l'absence d'oxygène, jusqu'à la fusion du mélange. Comme d'habitude, les alliages de ferrovanadium ne contiendront en général pas moins de 30 % de vanadium. La plupart du temps, ils contiennent de 50 à 80 % de vanadium. Par ailleurs, les autres alliages mentionnés peuvent être préparés de la même manière.

Le vanadium métal peut être préparé simplement par chauffage de **VOC** sous vide ou sous atmosphère inerte à au moins 1600° C.

Lors de la préparation de métaux purs des quatrième et cinquième groupes de transition, il convient de préparer d'abord l'oxycarbure. Pour ce faire, on chauffe, de façon analogue au procédé décrit plus haut pour le **V**, de l'oxyde métallique en présence d'un hydrocarbure gazeux, par exemple du gaz naturel ou du méthane, à au moins 800° C. Les oxycarbures de **Nb** et de **Ta** ne peuvent cependant être produits avec de bons rendements qu'à des températures de 1000 à 1200° C et avec du méthane.

Afin d'obtenir le métal, on porte ensuite l'oxycarbure à une température d'au moins 1600° C en l'absence d'oxygène, en particulier sous vide. La température minimale requise dépend du métal. Souvent, ce n'est qu'à partir de 1800, voire 2000° C qu'il est possible d'obtenir de bons rendements et qualités. En utilisant un chauffage au plasma pour la préparation de **Nb** et de **Ti**, on a atteint des températures allant jusqu'à 10 000° C. L'oxycarbure se décompose en métal, carbone et oxygène. Les éléments oxygène et carbone ainsi libérés réagissent ensemble en formant de l'oxyde de carbone. Le métal est maintenu sous exclusion d'oxygène jusqu'à ce qu'il soit refroidi.

A partir de **VOC** et de **Al**, **Ni** et/ou de **Mn**, on peut préparer des alliages de **V** avec un ou plusieurs des autres métaux mentionnés. Pour cela, on ajoute, en l'absence d'oxygène, du **VOC** en quantité désirée au métal ou aux métaux, puis on procède à la fusion. Selon une alternative, l'autre métal peut déjà être fondu avant l'addition de **VOC**.

On peut préparer du vanadium particulièrement pur par addition de **VOC** à du **Mn** fondu, avec formation de leur alliage, puis par décomposition subséquente de l'alliage par chauffage sous vide et vaporisation concomitante du **Mn**.

L'expression "en l'absence d'oxygène" signifie que, par exemple, une couche de laitier inerte est appliquée sur la masse en fusion, couche qui nage sur la masse en fusion et forme une couverture compacte. Une alternative consiste à travailler sous une atmosphère inerte ou sous vide. Dans l'industrie de l'acier, du fer et de l'aluminium avec leurs productions de masse, on travaille plutôt avec du laitier, alors que la préparation des autres alliages et métaux plus précieux se fait plutôt sous gaz inerte ou sous vide. Par rapport à la couche de laitier, le gaz inerte facilite l'échappement de substances gazeuses. Le vide (par exemple, jusqu'à moins de 10 Pa) présente, en outre, l'avantage de permettre d'éviter des températures excessives lors des réactions de décomposition dans lesquelles se forment des substances volatiles ou gazeuses.

Nous aimerions signaler que tous les oxycarbures analysés et décrits ci-dessus sont connus depuis longtemps. Comme de nombreux carbures et nitrures, ils comptent par ailleurs parmi les composés dits non stoechiométriques.

Toutes les indications de quantités et de pourcentages sont rapportées, dans les exemples suivants, à la masse (le poids), à moins qu'une indication différente ne soit fournie pour une valeur donnée. Toutes les expériences ont été effectuées en l'absence d'oxygène. Cette caractéristique est essentielle pour tous les modes de réalisation de l'invention.

Exemple 1

A 1000° C, on a fait passer du gaz naturel purifié sur du pentoxyde de vanadium V_2O_5 . Le VOC, en tant que produit de cette réaction, contenait 14 % d'oxygène et 10,5 % de carbone. Il a été chauffé pendant cinq heures sous vide dans un four à 1650° C. La pression finale dans le four était de 1,3 mPa. Après refroidissement, le vanadium métallique contenait moins de 0,15 % d'oxygène et moins de 0,15 % de carbone.

Exemple 2

A partir de V_2O_5 de qualité technique, on prépare du VOC en faisant passer, à une température d'environ 800 à 1250° C, du gaz naturel. Le VOC contenait 67,4 % de V, 19,7 % d'oxygène et 10,3 % de carbone. L'oxycarbure a ensuite été ajouté, dans un rapport de masse de 1:195 et à environ 1650° C, à une masse d'acier fondu dont la teneur en oxygène et en carbone était respectivement de 0,04 % et de 0,06 %. Après refroidissement, l'acier préparé contenait 0,34 % de vanadium, 0,04 % d'oxygène et 0,01 % de carbone. Ceci correspond à un rendement en vanadium de 98 %.

Exemple 3

26,0 parties de VOC contenant 75,7 % de vanadium, 9,1 % d'oxygène et 12,5 % de carbone et préparées en faisant passer du gaz naturel sur du V_2O_5 , ont été ajoutées à 58,8 parties d'aluminium fondu. La masse fondue a ensuite été chauffée à 1670° C. Après refroidissement, on a obtenu un alliage aluminium-vanadium d'une composition correspondant à 75,8 % d'Al, 21,0 % de V, 1,5 % d'O et 1,7 % de C.

Exemple 4

On a maintenu à 1700° C pendant 4 heures dans un four sous vide 3,64 g d'oxycarbure de niobium contenant 10 % d'O et 7,5 % de C. La pression était à la fin de cette durée de 13,3 mPa. Après refroidissement, la poudre de niobium ainsi obtenue contenait 1,2 % d'O et 0,3 % de C.

Nous vous prions d'incorporer si possible tous les aspects de notre invention dans la demande de brevet et attendons avec intérêt le certificat de dépôt de la demande de l'Office de brevets.

Salutations distinguées

I.M. Ironman

DOCUMENT I (Etat de la technique)

L'invention concerne un procédé de préparation de carbure de vanadium et/ou de nitrure de vanadium. Ces composés sont utilisés comme additifs pour préparer des alliages d'acier contenant du vanadium.

L'objet de l'invention est par conséquent un procédé de préparation d'un matériau contenant des composés
5 de vanadium de formule générale VC_cN_n , dans laquelle, dans les limites des degrés d'oxydation possibles pour le vanadium, c et n peuvent être en proportion quelconque l'un par rapport à l'autre, et où c ou n peuvent être égaux à zéro, mais pas simultanément ; le procédé est mis en oeuvre par chauffage intense et prolongé de l'oxycarbure de vanadium avec un gaz contenant de l'hydrogène (H_2), de l'ammoniac (NH_3)
10 et/ou de l'azote (N_2). De tels composés sont souvent qualifiés de non stoechiométriques, étant donné qu'à l'intérieur de certaines limites il est possible de régler leur composition de façon pratiquement continue par réglage des conditions de la réaction et de la composition du mélange réactionnel et que, d'autre part, leur composition ne peut être indiquée que de manière approximative. C'est le cas pour de nombreux carbures, nitrures et oxydes de métaux de transition et de leurs composés mixtes.

15 Le matériau de départ est constitué essentiellement par de l'oxycarbure de vanadium, mais peut aussi contenir d'autres composants, par exemple du carbone libre. Par l'expression "oxycarbure de vanadium", on désigne des composés communément appelés VOC , même si VO_xC_y les décrit mieux. Dans cette formule, x et y peuvent être en toutes proportions l'un avec l'autre, tous les deux étant toutefois supérieurs à zéro. On préfère que $x \geq y$. Le matériau de départ peut par exemple être préparé en mélangeant dans
20 une certaine proportion un matériau contenant du vanadium sous une forme oxygénée quelconque avec du carbone et en chauffant ensuite le mélange. Selon un autre procédé, le matériau de départ est obtenu en transformant, à température élevée, un matériau contenant, comme décrit ci-dessus, du vanadium oxydé à l'aide d'un gaz contenant au moins un hydrocarbure. Le méthane est préféré, mais le gaz naturel a également fait ses preuves.

25 La formule VC_cN_n sert à décrire le carbure de vanadium, le nitrure de vanadium et les mélanges des deux composés. L'ensemble des produits qui tombent sous cette définition dépend des compositions exactes du gaz utilisé lors de la réaction et du VOC , ainsi que des conditions réactionnelles exactes. Ainsi, la pureté des produits utilisés dans la réaction joue également un rôle important. Selon le procédé de

préparation utilisé, le VOC peut, par exemple, être très pur ou contenir encore du carbone sous forme élémentaire.

La transformation du VOC en VC_cN_n s'effectue le plus souvent de 800 à 1250° C dans un réacteur fermé qui permet un bon mélange des produits en réaction. Il est, par exemple, possible d'effectuer la réaction dans un lit fluidisé.

Les produits préparés selon l'invention et répondant à la formule VC_cN_n peuvent être mélangés sous forme d'additifs à l'acier fondu dans la poche ou le moule.

10

Les pourcentages sont rapportés au poids (la masse).

Exemple 1

Sur 10 g de pentoxyde de vanadium de qualité technique à 1150° C, on a fait passer d'abord pendant une heure 7 l de gaz naturel, puis, à la même température et pendant la même durée, 4 l supplémentaires. Le matériau converti contenait 72,7 % de vanadium, 16,9 % de carbone et 10,5 % d'oxygène. Sur le matériau ainsi obtenu, on a fait ensuite passer pendant 7 heures de l'hydrogène en quantité de 20 l/h à une température de 1250° C. Le carbure obtenu contenait 82,6 % de V, 14,9 % de C et 0,8 % d'O. Ce carbure de vanadium se prête remarquablement à l'utilisation comme additif lors de la production d'acier.

20

Exemple 2

L'exemple 1 a été modifié en ce sens que l'hydrogène pur a été remplacé par un mélange 1:1 d'hydrogène et d'azote. Le produit obtenu contenait 81,3 % de vanadium, 8,5 % d'azote, 8,5 % de carbone et 0,5 % d'oxygène. Ce produit se prête lui aussi remarquablement à l'utilisation comme additif lors de la production d'acier.

25

Revendications

1. Procédé de préparation d'un matériau contenant des composés de vanadium de formule générale VC_cN_n , dans laquelle c et n peuvent être en n'importe quelles proportions l'un par rapport à l'autre et c ou n peuvent être égaux à zéro, mais pas simultanément, ledit procédé consistant à chauffer de manière prolongée et intense de l'oxycarbure de vanadium avec un gaz contenant de l'hydrogène, de l'ammoniac et/ou de l'azote.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les réactions sont effectuées à des températures de 800 à 1250° C.

30

DOCUMENT II (Etat de la technique)

Dans le cadre des recherches décrites ci-après, nous nous sommes occupés de l'utilisation de carbures, d'oxycarbonitrides et d'oxycarbures d'éléments de transition des groupes 4 à 6 de la classification périodique des éléments, en particulier du titane (Ti), du zirconium (Zr), du vanadium (V), du niobium (Nb) et du tungstène (W) ainsi que de l'aluminium (Al) et du bore (B) pour le revêtement d'outils de coupe en métaux durs. De tels outils sont utilisés pour le traitement de métaux à diverses températures. Ils sont alors souvent soumis à une contrainte élevée non seulement du point de vue mécanique, mais également du point de vue thermique. Le but de ces recherches était de trouver des matériaux améliorés du point de vue de ces propriétés.

10 Les carbures, oxycarbures et oxycarbonitrides sont produits *in situ* sur la surface du métal lorsqu'on utilise des mélanges gazeux, contenant par exemple du chlorure métallique et des mélanges de H₂ et de CO₂ et/ou de CH₄ et, le cas échéant, de N₂, lors du dépôt chimique en phase vapeur ("CVD", chemical vapour deposition) du revêtement à la surface de l'outil métallique. La composition exacte des mélanges de gaz dépend naturellement de la composition désirée du revêtement de surface. Le CVD est souvent exécuté de telle manière qu'il se forme sur l'outil une couche résistante à l'usure d'une épaisseur d'environ 0,1 à 2 µm, constituée par au moins l'un des composés mentionnés.

Ces revêtements possèdent une bonne adhérence à l'outil et une haute résistance à la rupture et l'usure. Les revêtements augmentent la résistance mécanique et la solidité de l'outil. Habituellement, on applique sur l'outil plusieurs couches de ces revêtements de compositions différentes en modifiant la composition du gaz et la température du procédé CVD.

Exemple

Un outil de coupe en métal dur préalablement nettoyé a été pourvu d'un revêtement à 1020° C dans un procédé CVD d'une durée de 10 minutes à l'aide du mélange de gaz A1 suivant. On porte ensuite la température à 1050° C pendant 40 minutes, en utilisant le mélange de gaz A2 ; en outre, on injecte brièvement et à des intervalles réguliers de l'azote. Dans une troisième étape, on apporte pendant environ

5 minutes le mélange A3, auquel on a ajouté brièvement le mélange A4. On utilise ensuite pendant 20 minutes A4. Puis, on fait de nouveau passer A1 pendant 20 minutes :

5	A1	TiCl ₄	4 % en volume
		N ₂	40 % en volume
		H ₂	56 % en volume
10	A2	TiCl ₄	3,5 % en volume
		CH ₄	9 % en volume
		H ₂	q.s.p. 100 % en volume
15	A3	TiCl ₄	4,5 % en volume
		CH ₄	2 % en volume
		N ₂	18 % en volume
		CO ₂	0,1 % en volume
20	A ₄	H ₂	q.s.p. 100 % en volume
		AlCl ₃	2,5 % en volume
		CO ₂	4,5 % en volume
		H ₂	40 % en volume
		N ₂	q.s.p. 100 % en volume

Le revêtement est constitué par une succession des couches suivantes : nitrure de titane, couche de carbure de titane, couche d'oxycarbure de titane contenant de l'azote, du carbone, de l'oxygène et de l'aluminium, oxyde d'aluminium contenant de l'azote et du carbone et, enfin, nitrure de titane.