

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑰ Numéro de dépôt: 81200048.7

⑸ Int. Cl.³: **C 25 D 5/12**
C 25 D 5/50, C 23 C 9/00

⑱ Date de dépôt: 16.01.81

⑬ Date de publication de la demande:
28.07.82 Bulletin 82/30

⑭ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑴ Demandeur: **V.T.R.**
2, Generaal Lemanlaan
B-1830 Machelen(BE)

⑵ Inventeur: **De Vaere, Jacques**
Avenue Slegers, 336
Woluwe Saint Lambert(BE)

⑷ Mandataire: **Pirson, Jean et al,**
c/o Bureau Gevers, S.A. rue de Livourne, 7 bte 1
B-1050 Brussels(BE)

⑸ Procédé de revêtement pour améliorer la résistance à la corrosion des métaux ferreux, et objets en métal ferreux ainsi obtenus.

⑹ Procédé de revêtement permettant d'améliorer la résistance à la corrosion d'un métal ferreux, consistant à revêtir la surface du métal ferreux d'une première couche de cuivre, à appliquer ensuite sur la surface ainsi revêtue de cuivre, une seconde couche de nickel, et à soumettre la surface ainsi revêtue des deux couches successives de cuivre et de nickel, à un traitement thermique assurant la diffusion de ces deux métaux, à une température comprise entre environ 500°C et 1050°C.

EP 0 056 498 A1

" Procédé de revêtement pour améliorer la résistance à la corrosion des métaux ferreux, et objets en métal ferreux ainsi obtenus"

La présente invention est relative à un procédé de revêtement permettant d'améliorer considérablement la résistance à la corrosion des métaux ferreux.

5 Les procédés de revêtement de surfaces de métaux ferreux actuellement utilisés donnent normalement, dans les meilleurs cas, une résistance au brouillard salin de plus ou moins 250 heures. Cette résistance à la corrosion peut être améliorée par
10 l'application de vernis acryliques ou encore par application de polymères organiques. Ces derniers procédés se sont révélés peu satisfaisants, d'une part parce que l'épaisseur des dépôts de vernis et de copolymères est non seulement difficile à évaluer et à contrôler,
15 mais qu'elle est également profondément affectée par la morphologie des pièces à revêtir. Il en résulte des difficultés pour les pièces à faibles tolérances. D'autre part, des risques de fissuration et de détérioration du film protecteur existent, aggravés par d'éven-
20 tuels chocs ou frottements principalement au montage des pièces ou après celui-ci.

De plus, dans les procédés susmentionnés, les surfaces des pièces ainsi protégées présentent rapidement une altération qui s'accroît donnant un aspect de plus en plus médiocre, bien longtemps avant
25 que la rouille n'apparaisse, à mesure que la corrosion s'accroît, ce qui est rédhibitoire pour des pièces apparentes.

Ces mêmes inconvénients ont été constatés lorsque l'on recouvre les pièces d'un dépôt de
30 nickel et d'un dépôt de zinc en intercalant entre ces

deux dépôts, un traitement thermique.

L'invention a pour but de remédier aux inconvénients susmentionnés, et d'offrir un procédé de revêtement superficiel des métaux ferreux, leur conférant une résistance au brouillard salin sensiblement supérieure à 250 heures, donc une résistance à la corrosion sensiblement améliorée comparativement aux procédés de la technique antérieure, mais également un aspect brillant qui ne s'altère pratiquement pas avant l'apparition de la rouille.

A cet effet, suivant l'invention, on revêt la surface du métal ferreux d'une première couche de cuivre, on applique ensuite sur la surface ainsi revêtue de cuivre, une seconde couche de nickel, et on soumet la surface ainsi revêtue des deux couches successives de cuivre et de nickel, à un traitement thermique assurant la diffusion de ces deux métaux, à une température comprise entre environ 500°C et 1050°C, et de préférence à une température de l'ordre de 850°C.

Suivant une forme de réalisation particulière du procédé de l'invention, la période du traitement thermique de diffusion est de l'ordre de 5 à 10 minutes.

Suivant une autre forme de réalisation particulière du procédé de l'invention, le traitement thermique de diffusion est suivi d'un traitement de refroidissement contrôlé, ce traitement de refroidissement pouvant être constitué d'un processus de refroidissement lent ou d'un processus de refroidissement rapide, tel qu'une trempe à l'eau ou à l'huile.

Avantageusement, le traitement thermique de diffusion est réalisé dans une atmosphère neutre ou réductrice, et si une cémentation du métal ferreux est désirée, ce métal doit être soumis à une

cémentation préalablement à l'application des couches de cuivre et de nickel, suivie d'un traitement de refroidissement contrôlé.

L'invention concerne également les objets en métal ferreux, en particulier les objets en acier, tels qu'obtenus par le procédé décrit ci-dessus.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après à titre d'exemple non limitatif ou de quelques formes particulières de l'invention.

La présente invention est donc relative à un procédé de revêtement permettant d'améliorer la résistance à la corrosion d'un métal ferreux, en particulier d'un acier, qui consiste à revêtir la surface du métal ferreux d'une première couche de cuivre, jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de couche de l'ordre de 5 à 20 microns, à appliquer ensuite sur la surface de la couche de cuivre, une seconde couche de nickel, également jusqu'à l'obtention d'une épaisseur de couche de l'ordre de 5 à 20 microns, et à soumettre la surface ainsi revêtue des deux couches successives de cuivre et de nickel, à un traitement thermique assurant la diffusion du cuivre et du nickel au sein de la couche superficielle.

La couche superficielle de cuivre est appliquée à l'objet en métal ferreux ou en acier d'une manière traditionnelle, par exemple par électrolyse, par pulvérisation de métal en fusion, ou par dépôt chimique. Il en est de même pour la couche superficielle de nickel.

La température du traitement thermique de diffusion peut varier entre 500°C et 1050°C. Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus à la température de 850°C. La durée de maintien

à haute température varie en fonction de celle-ci.
C'est ainsi que la durée du traitement thermique de diffusion est d'autant plus courte que sa température est plus élevée. Des excellents résultats ont été obtenus avec des temps de maintien allant de 5 à 10 minutes, suivis d'un refroidissement rapide. On a constaté, à cet effet, qu'un traitement thermique de diffusion à une température inférieure à 500°C, c'est-à-dire bien en dessous de la température à laquelle une transition de phase en structure austénitique des aciers commence, ne donne pas une bonne adhérence des couches superficielles de cuivre et de nickel.

Le procédé de revêtement de l'invention s'applique à tous les métaux ferreux, c'est-à-dire aux aciers de construction au carbone, aux aciers à outils au carbone, aux aciers alliés, aux aciers de cémentation, aux aciers rapides, aux fontes et au fer. Toutes les formes conviennent, qu'il s'agisse de plaques, tubes, pièces coulées, boulons, vis, etc.

Le traitement thermique de diffusion suivant l'invention est habituellement réalisé dans une atmosphère neutre ou réductrice. De telles conditions peuvent impliquer l'utilisation d'un gaz protecteur, tel que l'argon, ou d'un gaz réducteur, tel que de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone. Le traitement thermique peut, si on le désire, être également réalisé dans l'air, en particulier si on désire une surface colorée. C'est ainsi que le traitement thermique peut être constitué, par exemple, par une cémentation, un traitement sous vide ou sous atmosphère protectrice ou à l'air, suivi d'un refroidissement plus ou moins lent, ou bien d'un refroidissement rapide, tel qu'une trempe à l'eau, à l'huile ou autre, suivant l'état mécanique final que l'on souhaite obtenir. Lorsque l'on

utilise comme traitement thermique, une cémentation, celle-ci peut se faire, ainsi que cela est bien connu des spécialistes de la technique, en milieu solide, liquide (carbonitruration) ou gazeux (gaz ou hydrocarbures susceptibles par craquage ou combustion ménagée, de donner naissance à des atmosphères cémentantes).

5 Lorsque le traitement thermique de diffusion est constitué d'une cémentation, et en particulier d'une carbonitruration, notamment dans le cas où l'on souhaite

10 obtenir sur la pièce à traiter une couche superficielle dure, à la pièce de métal ferreux ou d'acier est soumise à un traitement de cémentation (ou de carbonitruration) préalablement à l'application des couches

15 de cuivre et de nickel, effectué sous les mêmes conditions que le traitement thermique de diffusion, cette cémentation préalable pouvant également être suivie d'un refroidissement contrôlé. On notera, suivant l'invention,

20 que le traitement thermique de diffusion est, dans tous les cas, indispensable après la déposition du cuivre et du nickel. Ainsi qu'on l'a déjà mentionné précédemment, l'épaisseur des couches superficielles de cuivre et de zinc pourra varier suivant les besoins de 5 à 20 microns. Toutefois, on a constaté qu'une couche de cuivre de 10 à 12 microns

25 recouverte à son tour d'une couche de nickel de 10 à 12 microns, donnait, après traitement thermique, des résistances à la corrosion exceptionnellement élevées et qu'il n'était généralement pas nécessaire d'augmenter l'épaisseur des revêtements.

30 Suivant l'invention, après le traitement thermique de diffusion, il est également possible d'appliquer sur la surface des pièces à revêtir, une couche superficielle mince des métaux utilisés pour la

décoration, tels que le chrome, le zinc dans les différentes teintes obtenues par passivation, le cadmium, l'étain, le plomb, etc, suivant la teinte et l'aspect que l'on désire obtenir. Il est évident que cette dernière couche superficielle sera sacrifiée lors de l'attaque corrosive

Dans la plupart des cas, le procédé de la présente invention permettra également de remplacer très avantageusement les pièces en aciers inoxydables, ainsi que les pièces en alliage d'aluminium dont les prix de matière et de façonnage sont très importants et dont les caractéristiques mécaniques sont parfois mal appropriées. D'autre part, l'adhérence extrême entre le métal de base et les couches de protection, ainsi que celle existant entre les couches de protection de cuivre et de nickel, permettent de soumettre la pièce traitée à des actions mécaniques importantes sans risque de fissurer ou d'arracher la couche protectrice, ce qui bien entendu enlèverait toute valeur à la couche protectrice.

Les exemples non limitatifs donnés ci-après permettront d'illustrer certaines particularités du procédé suivant l'invention.

Exemple 1

Des pièces en acier à 0,18% de carbone sont recouvertes par électrolyse d'une couche de cuivre de 10 à 12 microns, ensuite d'une couche de nickel brillante de 10 à 12 microns, enfin traitées thermiquement à 850°C pendant environ 10 minutes en atmosphère carburante et trempées à l'huile. Les essais au brouillard salin (norme ASTM B-117) ont mis en évidence qu'il n'y avait aucune altération du brillant

du nickel après 650 heures. Ces mêmes essais réalisés sur des pièces d'acier similaires, revêtues d'un dépôt de nickel et d'un dépôt de zinc, ces pièces ayant subi un traitement thermique à 850°C
5 entre le dépôt de nickel et le dépôt de zinc, ont permis de mettre en évidence des altérations après 250 heures.

L'avivage des pièces d'acier après traitement thermique peut se faire mécaniquement ou chimiquement. Dans le cas d'un traitement
10 thermique à l'huile, il y a lieu de procéder à un dégraissage avant l'opération d'avivage, par exemple aux solvants chlorés.

Exemple 2

15 Des pièces en acier à 0,23% de carbone sont d'abord traitées à 850°C en atmosphère carbonitrurante, ce traitement étant suivi d'une trempe à l'huile. Ensuite, ces pièces sont recouvertes par électrolyse d'une couche de cuivre
20 de 10 à 12 microns, puis également par électrolyse d'une couche de 10 à 12 microns de nickel. Ensuite, les pièces sont repassées dans le four de traitement thermique à 850°C en présence d'une atmosphère carbonitrurante et trempées à l'huile.

25 De la sorte on a réalisé :
- par la trempe à l'huile finale la résistance mécanique à coeur;
- par la carbonituration primaire et la trempe secondaire la dureté superficielle
30 désirée;

- par le traitement thermique secondaire la diffusion métallique permettant d'obtenir la très haute résistance à la corrosion.

Ces pièces ont été traitées dans un seul et même type de four sans qu'il se soit avéré nécessaire de procéder à des réglages différents de température ou de composition d'atmosphère. Les essais au brouillard salin (norme ASTM B-117) ont, dans ce cas, également mis en évidence qu'il n'y avait aucune altération du brillant du nickel après 650 heures. Ces mêmes essais, comme dans le cas précédent, réalisés sur des pièces revêtues d'un dépôt de nickel et d'un dépôt de zinc avec intercalation entre ces deux dépôts d'un traitement thermique à 850°C, ont permis de mettre en évidence des altérations après 250 heures.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites et que bien des modifications peuvent y être envisagées sans sortir du cadre du présent brevet.

REVENDICATIONS

1. Procédé de revêtement permettant d'améliorer la résistance à la corrosion d'un métal ferreux, ce procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à revêtir la surface du métal ferreux d'une première couche de cuivre, à appliquer ensuite sur la surface ainsi revêtue de cuivre, une seconde couche de nickel, et à soumettre la surface ainsi revêtue des deux couches successives de cuivre et de nickel, à un traitement thermique assurant la diffusion de ces deux métaux, à une température comprise entre environ 500°C et 1050°C.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique de diffusion est réalisé à une température de l'ordre de 850°C.

3. Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la période du traitement thermique de diffusion est de l'ordre de 5 à 10 minutes.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le traitement thermique de diffusion, est suivi d'un traitement de refroidissement contrôlé.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le traitement de refroidissement est un processus de refroidissement lent.

6. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le traitement de refroidissement est un processus de refroidissement rapide, tel qu'une trempe à l'eau ou à l'huile.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le traitement thermique de diffusion est réalisé dans une atmosphère neutre ou réductrice.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le traitement thermique est une cémentation.

5 9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que lorsque le traitement thermique de diffusion est constitué d'une cémentation la surface du métal ferreux est soumise à une cémentation préalablement à l'application des couches de cuivre et de nickel, suivie d'un traitement de refroidissement contrôlé.

10 10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les couches de cuivre et de nickel sont appliquées sur la surface du métal ferreux par électrolyse ou par voie chimique.

15 11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les couches de cuivre et de nickel ont chacune une épaisseur de l'ordre de 5 à 20 microns.

20 12. Procédé suivant la revendication 11, caractérisé en ce que les couches de cuivre et de nickel ont chacune une épaisseur de l'ordre de 10 à 12 microns.

25 13. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'après le traitement thermique susdit, on applique une couche de métal contenant au moins l'un des métaux formés par le chrome, le zinc, le cadmium, l'étain et le plomb.

14. Procédé de revêtement permettant d'améliorer la résistance à la corrosion d'un métal ferreux, tel que décrit ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

30 15. Objets en métal ferreux, en particulier objets en acier, tels qu'obtenus par le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 14.



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 1)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée
	<p><u>FR - A - 2 077 770 (MICHELIN)</u></p> <p>* Page 2, lignes 18-20; page 3, lignes 37-39, 9-12, 22-25; page 4, lignes 6-9; page 7, lignes 25-27 *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	<p>1,2,7, 10-12, 14,15</p>
A	<p><u>FR - A - 2 117 870 (CENTRO SPERIMENTALE METALLURGICO)</u></p>	
A	<p><u>US - A - 2 428 033 (NACHTMAN)</u></p> <p>* Colonne 4, lignes 31-53 *</p> <p style="text-align: center;">---</p>	
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 22, novembre 1978, page 519, abrégé 188076u, COLUMBUS, OHIO (US) & JP - A - 78 22 055 (MISHIMA KOSAN Co. Ltd.), 6 juillet 1978</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	
		<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)</p>
		<p>C 25 D 5/12 5/50 C 23 C 9/00</p>
		<p>C 25 D 5/12 C 23 C 9/00 3/02</p>
		<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p>
		<p>X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cite dans la demande L: document cité pour d'autres raisons</p>
		<p>&: membre de la même famille, document correspondant</p>
<p>Le present rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications</p>		
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye	16.09.1981	NGUYEN THE NGHIEP