

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑪ Numéro de dépôt: 83400541.5

⑤① Int. Cl.³: **C 23 C 11/16**

⑫ Date de dépôt: 16.03.83

③① Priorité: 23.03.82 FR 8204874

④③ Date de publication de la demande:
28.09.83 Bulletin 83/39

④④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES
GEORGES CLAUDE
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cedex 07(FR)

⑦② Inventeur: Madsac, Michel
34.36, rue des Chenaux
F-92330 Sceaux(FR)

⑦② Inventeur: Hiron, Thierry
1, rue Bagno a Ripoli
F-92350 Le Robinson(FR)

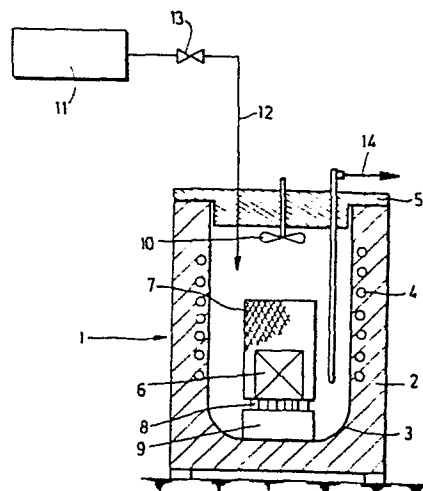
⑦④ Mandataire: Maurette, Hélène et al,
L'Air Liquide Société Anonyme pour l'Etude et
l'Exploitation des Procédés Georges Claude 75, quai
d'Orsay
F-75321 Paris Cedex 07(FR)

④ Procédé de durcissement superficiel de pièces métalliques.

⑦ L'invention concerne un procédé de durcissement superficiel de pièces métalliques par nitruration ou nitrocarburation.

Selon le procédé, on place les pièces à traiter dans un four et on les maintient, à une température comprise entre 10°C et 750°C, dans une atmosphère formée par introduction dans ledit four d'un mélange gazeux comprenant notamment de l'ammoniac et un composé accélérateur de la réaction catalytique de l'ammoniac au contact desdites pièces constitué par un gaz oxydant. Le gaz oxydant est du protoxyde d'azote et le mélange gazeux contient environ 0,1 % à 10 % en volume dudit protoxyde d'azote.

L'invention s'applique au durcissement superficiel de pièces en acier.



BAD ORIGINAL

L'invention concerne un procédé de durcissement superficiel de pièces métalliques, notamment de pièces en acier, par nitruration ou nitrocarburation.

Comme on le sait, les traitements de nitruration ou de nitrocarburation en phase gazeuse sont destinés à améliorer la tenue à la fatigue et au grippage et à augmenter la résistance à l'usure et à la corrosion des aciers.

Ces traitements consistent à maintenir les pièces en acier dans une atmosphère contenant 50 % à 100 % d'ammoniac gazeux à une température de 490°C à 750°C. Les pièces ainsi traitées sont ensuite refroidies par trempe en phase gazeuse ou liquide. Aux températures de traitement utilisées, l'ammoniac gazeux se décompose partiellement au contact des pièces en acier et l'azote naissant ainsi créé entre en solution solide et diffuse sur une certaine profondeur dans l'acier. Il se forme ainsi, à la surface de la pièce, une couche nitrurée qui est constituée d'une couche dite "couche de combinaison" ou "couche blanche" supportée par une couche dite "couche de diffusion". La structure et la composition de ces couches est la suivante :

- la couche blanche, située à l'extrême surface de la pièce, est constituée d'un mélange de nitrures $\{ (Fe_2N - Fe_3N) \}$ et de nitrures $\gamma' (Fe_4N)$.
- la couche de diffusion, sous-jacente à la couche blanche, est moins dure et plus épaisse que cette dernière ; dans cette couche de diffusion, l'azote est en solution solide d'insertion et forme des nitrures par combinaison avec certains des éléments constituant l'acier.

Les atmosphères de nitruration utilisées à l'heure actuelle sont constituées, soit d'ammoniac gazeux, soit d'ammoniac gazeux dilué dans de l'azote, soit d'ammoniac gazeux, le cas échéant dilué dans de l'azote, en mélange avec un composé susceptible d'augmenter le degré de dissociation de l'ammoniac au contact de la pièce et donc la cinétique de nitruration ; ce composé est, par exemple, un composé oxydant tel que l'oxygène, le gaz carbonique, la vapeur d'eau, ou bien un hydrocarbure. Selon certains procédés, on utilise un mélange d'ammoniac gazeux et d'un gaz porteur de carbone, par exemple un gaz endothermique $(CO-H_2-CO_2 - H_2O-CH_4-N_2)$ ou un hydrocarbure ; il y a alors

nitrocarburation avec formation de carbonitrides ζ . Dans tous les cas, selon les procédés utilisés jusqu'à présent, il est préférable d'avoir une concentration initiale d'ammoniac dans l'atmosphère utilisée d'au moins 50 %.

- 5 Parmi les procédés de nitruration utilisant de l'ammoniac en mélange avec un composé oxydant, mis en oeuvre jusqu'à présent, on peut citer plus particulièrement le procédé décrit dans le brevet anglais n° 2.049.740. Ce procédé consiste à maintenir des pièces en
- 10 acier, à une température de 550°C à 600°C, dans une atmosphère gazeuse constituée d'au moins 50 % en volume d'ammoniac, de gaz carbonique et d'azote (par exemple 70 % de NH_3 , 7 % de CO_2 et 23 % de N_2 pendant une durée de 12 à 20 heures.

 Tous ces procédés permettent d'obtenir un durcissement superficiel des pièces traitées mais présentent toutefois certains

15 inconvénients relatifs à la couche blanche. En effet :

- la couche blanche se développe de façon hétérogène et présente donc une épaisseur inégale sur toute la surface de la pièce.
- la couche blanche est fragile et peu adhérente du fait qu'elle est constituée d'un mélange intime des deux phases ζ (Fe_2N - Fe_3N) et

20 γ (Fe_4N).
- la couche blanche se présente sous la forme d'une zone compacte recouverte d'une zone poreuse, ce qui dans certains cas peut présenter quelques inconvénients. Or, à partir d'une certaine durée de traitement, la zone compacte atteint une épaisseur maximale limitée

25 (20 μm) et, seule, la zone poreuse se développe.
- le temps d'incubation nécessaire à la nucléation des nitrures est assez long et la formation de la couche blanche exige donc un certain temps.

 L'invention a pour objet un procédé de durcissement superficiel de pièces métalliques, notamment de pièces en acier, par nitruration ou nitrocarburation qui permet de remédier aux inconvénients

30 rappelés ci-dessus.

 Le procédé conforme à l'invention consiste à placer lesdites pièces dans un four et à les maintenir, à une température comprise

35 entre 490°C et 750°C, dans une atmosphère formée par introduction dans ledit four d'un mélange gazeux comprenant notamment de l'ammoniac



et un composé accélérateur de la dissociation catalytique de l'ammoniac au contact desdites pièces constitué par un gaz oxydant. Ce procédé se caractérise en ce que ledit gaz oxydant est du protoxyde d'azote, ledit mélange gazeux contenant environ 0,1 % à 10 % en volume dudit protoxyde d'azote.

Selon une caractéristique de l'invention, ledit mélange gazeux peut contenir environ 10 % à 99 % en volume d'ammoniac et au plus 90 % en volume d'azote.

Selon une variante de l'invention, ledit mélange gazeux contient en outre de l'hydrogène dans une concentration d'au plus 25 % en volume.

Selon une autre caractéristique de l'invention, dans le cas d'une nitrocarburation, ledit mélange gazeux contient en outre un gaz porteur de carbone. Ce gaz porteur de carbone est constitué par exemple, soit par un hydrocarbure, tel que du méthane ou du propane, dans une concentration d'au plus 25 % en volume, soit par du méthanol dans une concentration d'au plus 54 % en volume, soit par un mélange de ces deux composés.

A partir de 400°C, le protoxyde d'azote N_2O se décompose catalytiquement facilement, libérant ainsi de l'oxygène sous forme atomique. Cet oxygène actif favorise la dissociation de l'ammoniac au contact de la pièce à traiter et permet donc une nitruration rapide et efficace de ladite pièce. Ainsi, l'utilisation d'un mélange gazeux contenant du protoxyde d'azote conforme à l'invention permet d'obtenir, du point de vue de la nitruration, des résultats nettement améliorés par rapport à l'utilisation de composés oxydants classiques tel que O_2 , CO_2 ou H_2O . En effet :

- la couche blanche formée présente une épaisseur constante sur toute la surface de la pièce à traiter.
- la couche blanche n'est en générale constituée que de la phase ζ ($Fe_2N - Fe_3N$), et est donc plus résistante. Si, parfois, pour certaines durées de traitement et teneurs en ammoniac de l'atmosphère utilisée, la phase γ' (Fe_4N) apparaît, cette dernière ne se mélange pas à la phase ζ mais se présente comme une zone mince prise en sandwich entre la zone ζ et la couche de diffusion ; dans ces conditions, la présence de la phase γ' n'affecte pas la résistance de la



couche nitrurée.

- la zone poreuse de la couche blanche est extrêmement mince, et peut même être inexistante dans le cas de traitements de faible durée.
- du fait que les cinétiques de réaction sont augmentées par rapport à celles des traitements classiques, le temps d'incubation nécessaire pour la nucléation des nitrures est plus court ; ceci permet, si on le désire, d'une part de pouvoir diminuer la concentration initiale du mélange gazeux en ammoniac jusqu'à 10 %, d'autre part de raccourcir la durée du traitement, et également de diminuer le débit et le taux de renouvellement de l'atmosphère dans le four de traitement.

Les caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront dans la description qui suit d'exemples de réalisation, donnés à titre non limitatif, du procédé de l'invention.

- 15 Dans tous les exemples décrits ci-après, le traitement est effectué dans un four du type "puits" représenté schématiquement sur la figure jointe. Ce four (1) est en matériau réfractaire (2) revêtu intérieurement d'un chemisage en acier (3) ; il est muni de résistances chauffantes (4) et d'un couvercle (5). La pièce en acier à
- 20 traiter, représentée sous la forme d'un bloc (6), est placée à l'intérieur du four dans un panier (7) qui repose sur une grille (8) supportée par un socle (9) placé sur le fond du four (1). Une turbine (10), dont la fonction est de brasser en permanence l'atmosphère du four, est placée à distance au-dessus du panier (7). Les constituants
- 25 du mélange gazeux de traitement sont amenés en continu dans le four (1), soit d'un mélangeur (11), soit séparément, par un ou des conduits (12), munis d'une ou de vannes (13), traversant le couvercle (5). Ce mélange gazeux est évacué du four, également en continu, par le conduit (14). Les pièces traitées sont ensuite refroidies par
- 30 trempé dans un bain d'huile (non représenté sur la figure).

Le même traitement a également été effectué dans un four du type "batch" avec un bain d'huile incorporé, comportant un sas entrée-sortie d'amenée des pièces dans l'enceinte de traitement, sas muni d'un bac de trempé à l'huile.

- 35 Bien entendu, on effectue une purge préalable du four par de l'azote gazeux avant chaque changement d'atmosphère.

Exemple 1.

On traite, d'une part des pièces en acier de nuance 35CD4, et d'autre part, des pièces en acier de nitruration de nuance 40CAD612, avec un mélange gazeux constitué de 40 % NH_3 , 3 % N_2O et

5 57 % N_2 à une température de 570°C.

De façon plus précise, on chauffe préalablement le four (1) à une température de 570°C. On amène alors le mélange gazeux (40 % NH_3 - 3 % N_2O - 57 % N_2), provenant du mélangeur (11) dans le four (1) et on l'y fait circuler un certain temps. On place ensuite la pièce à
10 traiter dans le panier (7) que l'on met dans le four (1). On fait alors circuler en continu le mélange gazeux NH_3 - N_2O - N_2 dans le four à un débit de 0,25 m³/heure. Le taux de renouvellement de l'atmosphère du four est de 5 fois par heure.

On effectue ce traitement :

- 15 - d'une part, sur des pièces d'acier 35CD4, respectivement pendant deux heures, trois heures et quatre heures,
- d'autre part, sur des pièces d'acier 40CAD612, respectivement pendant deux heures, trois heures et quatre heures.

Après trempe des pièces ainsi traitées dans un bain d'huile,
20 on effectue les mesures d'épaisseur et de dureté des couches nitrurées. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-après :

25	Durée du traitement	Acier	Epaisseur de la couche blanche	Epaisseur de la couche de diffusion	Epaisseur de la zone poreuse	Dureté Vickers de la couche blanche pour 20 g	Profondeur pour laquelle on a une dureté Vickers de 550 HV
30	2 heures	35CD4	19 μm	350 μm	0 μm	1200 HV	80 μm
	2 heures	40CAD612	10 μm	250 μm	0 μm	1400 HV	90 μm
	3 heures	35CD4	30 μm	400 μm	10 μm	1100 HV	130 μm
	3 heures	40CAD612	17 μm	300 μm	0 μm	1450 HV	150 μm
	4 heures	35CD4	35 μm	500 μm	15 μm	1140 HV	150 μm
	4 heures	40CAD612	20 μm	350 μm	0 μm	1500 HV	170 μm

Exemple 2.

On traite des pièces en acier de nuance 35CD4 avec un mélange gazeux constitué de 40 % NH_3 , 3 % N_2O , 10 % H_2 et 37 % N_2 , respectivement pendant trois heures et quatre heures, dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1 (même température, même débit du mélange gazeux, même taux de renouvellement de l'atmosphère du four).

Après trempe des pièces ainsi traitées dans un bain d'huile, on effectue les mesures d'épaisseur et de dureté des couches nitrurées. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-après :

10	Durée du traitement	Acier	Epaisseur de la couche blanche	Epaisseur de la couche de diffusion	Epaisseur de la zone poreuse	Dureté Vickers de la couche blanche pour 20 g	Profondeur pour laquelle on a une dureté Vickers de 550 HV
15	3 heures	35CD4	10 μm	400 μm	0 μm	900 HV	130 μm
	4 heures	35CD4	12 μm	500 μm	0 μm	1100 HV	150 μm

Exemple 3.

On traite des pièces en acier de nuance 35CD4 avec un mélange gazeux constitué de 40 % NH_3 , 3 % N_2O , 5 % C_3H_8 et 52 % N_2 , pendant quatre heures, dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1 (température, débit, taux de renouvellement).

Après trempe des pièces ainsi traitées dans un bain d'huile, on effectue les mesures d'épaisseur et de dureté des couches nitro-carburées. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-après :

30	Durée du traitement	Acier	Epaisseur de la couche blanche	Epaisseur de la couche de diffusion	Epaisseur de la zone poreuse	Dureté Vickers de la couche blanche pour 20 g	Profondeur pour laquelle on a une dureté Vickers de 550 HV
	4 heures	35CD4	33 μm	450 μm	13 μm	1100 HV	150 μm

Exemple 4.

On traite, d'une part des pièces en acier de nuance 35CD4,

d'autre part, des pièces en acier de nuance 40CAD612, avec un mélange gazeux constitué de 40 % NH_3 , 3 % N_2O , 11 % CH_3OH et 46 % N_2 , pendant deux heures et demie, dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1 (température, débit, taux de renouvellement).

- 5 Après trempe des pièces ainsi traitées dans un bain d'huile, on effectue les mesures d'épaisseur et de dureté des couches nitro-carburées. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-après :

10	Durée du traitement	Acier	Epaisseur de la couche blanche	Epaisseur de la couche de diffusion	Epaisseur de la zone poreuse	Dureté Vickers de la couche blanche pour 20 g	Profondeur pour laquelle on a une dureté Vickers de 550 HV
	2 heures 1/2	35CD4	15 μm	300 μm	0 μm	900 HV	140 μm
15	2 heures 1/2	40CAD612	15 μm	300 μm	0 μm	1050 HV	170 μm

- 20 A titre de comparaison, on a effectué trois traitements de nitruration et de nitrocarburation, à l'aide d'atmosphères gazeuses classiques dans lesquelles le composé oxydant est du gaz carbonique, sur des pièces en acier identiques et dans les mêmes conditions que celles des exemples de l'invention décrits ci-dessus (température : 570°C ; débit : 0,25 m³/heure ; taux de renouvellement de l'atmosphère du four : 5 fois par heure).

Traitement I. (comparaison nitruration)

- 25 Un premier traitement a été effectué pendant trois heures avec un mélange gazeux constitué de 40 % NH_3 , 10 % CO_2 et 50 % N_2 , d'une part sur des pièces d'acier 35CD4, d'autre part sur des pièces d'acier 40CAD612. Les mesures d'épaisseur et de dureté des couches nitrurées des pièces ainsi traitées ont donné les résultats suivants :

30	Durée du traitement	Acier	Epaisseur de la couche blanche	Epaisseur de la couche de diffusion	Epaisseur de la zone poreuse	Dureté Vickers de la couche blanche	Profondeur à laquelle on a une dureté Vickers de 550 HV
	3 heures	35CD4	5 μm	400 μm	0 μm	710 HV	60 μm
35		40CAD612	6 μm	250 μm	0 μm	850 HV	100 μm

Traitement II. (comparaison nitrocarburation)

Un deuxième traitement a été effectué pendant quatre heures avec un mélange gazeux constitué de 50 % NH_3 , 5 % CO_2 , 15 % CH_4 et 30 % N_2 sur des pièces d'acier 35CD4. Les mesures d'épaisseur et de dureté des couches nitrurées des pièces ainsi traitées ont donné les résultats suivants :

10	Durée du traitement	Acier	Epaisseur de la couche blanche	Epaisseur de la couche de diffusion	Epaisseur de la zone poreuse	Dureté Vickers de la couche blanche	Profondeur à laquelle on a une dureté Vickers de 550 HV
	4 heures	35CD4	22 μm	100 μm	10 μm	840 HV	60 μm

15 Traitement III. (comparaison nitrocarburation)

Un troisième traitement a été effectué pendant trois heures avec un mélange gazeux constitué de 40 % NH_3 , 24 % H_2 , 12 % CO , 24 % N_2 , 1,7 % CO_2 et 2 % H_2O , d'une part sur des pièces d'acier 35CD4, d'autre part sur des pièces d'acier 40CAD612. Les mesures d'épaisseur et de dureté des couches nitrurées des pièces ainsi traitées ont donné les résultats suivants :

25	Durée du traitement	Acier	Epaisseur de la couche blanche	Epaisseur de la couche de diffusion	Epaisseur de la zone poreuse	Dureté Vickers de la couche blanche	Profondeur à laquelle on a une dureté Vickers de 550 HV
	3 heures	35CD4	6 μm	50 μm	0 μm	340 HV	-
	3 heures	40CAD612	5 μm	50 μm	0 μm	580 HV	20 μm

30 Comme on le voit, grâce au procédé de l'invention, on obtient des couches nitrurées plus épaisses et une couche blanche beaucoup plus dure que par les traitements classiques.

REVENDEICATIONS

1. - Procédé de durcissement superficiel de pièces métalliques, notamment de pièces en acier, par nitruration selon lequel on place lesdites pièces dans un four et on les maintient, à une température comprise entre 490°C et 750°C, dans une atmosphère formée par introduction dans ledit four d'un mélange gazeux comprenant notamment de l'ammoniac et un composé accélérateur de la dissociation catalytique de l'ammoniac au contact desdites pièces constitué par un gaz oxydant, caractérisé en ce que ledit gaz oxydant est du protoxyde d'azote, ledit mélange gazeux contenant environ 0,1 % à 10 % en volume dudit protoxyde d'azote.
2. - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit mélange gazeux contient environ 10 % à 99 % en volume d'ammoniac.
3. - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit mélange gazeux contient au plus 90 % en volume d'azote.
4. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit mélange gazeux contient au plus 25 % en volume d'hydrogène.
5. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans le cas d'une nitrocarburation, ledit mélange gazeux contient en outre un gaz porteur de carbone.
6. - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit mélange gazeux contient au plus 25 % en volume d'un hydrocarbure tel que du méthane ou du propane.
7. - Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que ledit mélange gazeux contient au plus 54 % en volume de méthanol.
8. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on renouvelle l'atmosphère du four au moins 2 à 10 fois par heure.
9. - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on maintient lesdites pièces dans ladite atmosphère pendant au moins une heure.

