



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication :

0 100 280
B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet :
21.01.87

(51) Int. Cl.⁴ : **C 21 D 1/60**

(21) Numéro de dépôt : **83401521.6**

(22) Date de dépôt : **25.07.83**

(54) **Bain et procédé de trempé des métaux.**

(30) Priorité : **23.07.82 FR 8212921**

(43) Date de publication de la demande :
08.02.84 Bulletin 84/06

(45) Mention de la délivrance du brevet :
21.01.87 Bulletin 87/04

(84) Etats contractants désignés :
AT BE DE GB IT LU NL SE

(56) Documents cités :
FR-A- 1 167 785
FR-A- 1 384 244
FR-A- 2 438 099
PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 2, no. 110, 13
septembre 1978, page 2061 C 78
DERWENT JAPANESE PATENTS REPORT, vol. 74, no.
45, 10 décembre 1974, section M, page 1, colonne de
gauche, Londres, GB.

(73) Titulaire : **Roquette Frères**

F-62136 Lestrem (FR)

(72) Inventeur : **Gosset, Serge**
393, Chemin du Paradis
F-62136 Lestrem (FR)
Inventeur : **Huchette, Michel**
63, rue du Maréchal Joffre
F-59660 Merville (FR)

(74) Mandataire : **Koch, Gustave et al**
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)

EP 0 100 280 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention a pour objet un bain aqueux pour la trempe des métaux ferreux et non ferreux et de leurs alliages. Elle vise également le procédé de trempe des métaux utilisant ledit bain.

La recherche de caractéristiques mécaniques élevées pour certains métaux ou alliages amène à figer des phases ou configurations cristallographiques qui n'existent qu'à haute température ou bien à obtenir
5 des phases ou configurations cristallographiques qui ne peuvent se former qu'à partir de la phase stable à haute température.

Il est nécessaire pour cela d'effectuer une trempe dans des bains permettant ce figeage (ou cette transformation), c'est-à-dire capables de refroidir suffisamment rapidement le métal ou l'alliage préalablement porté dans le domaine de température où les structures désirées sont formées, pour que
10 ces structures soient essentiellement conservées ou transformées et pour éviter les phénomènes de diffusion dus à un refroidissement progressif.

La loi de transformation peut s'exprimer ainsi : pour qu'il y ait trempe, il est indispensable qu'avant le susdit refroidissement le point critique correspondant à la fin de la transformation due à l'échauffement soit dépassé et que la température du métal soit telle qu'il se trouve totalement à l'état stable à chaud. I

15 Dans le cas de l'acier, c'est l'uniformité de répartition du carbone obtenue à chaud qui doit être figée par la trempe. Dans son état final trempé, le métal est alors caractérisé par une structure martensitique (ou bainitique).

Pour conserver à un métal l'état d'homogénéité maximum, il faut que le refroidissement soit suffisamment rapide. Une limite est imposée par la fragilité conférée à la surface trempée, fragilité qui
20 croît en même temps que la dureté augmente car un refroidissement trop rapide produit des tensions moléculaires qui amènent des tapures et des déformations non désirées.

On peut également être amené à rechercher, dans le cas des aciers, une limite élastique aussi élevée que possible, alliée à une résilience suffisante. Dans le cas des alliages légers, la zone de température correspondant à la structure désirée, c'est-à-dire au point d'équilibre où la solubilité des différents
25 éléments constitutifs est maximale, est parfois comprise entre des limites très peu écartées l'une de l'autre. Après avoir porté l'alliage à la température nécessaire à l'obtention de l'état désiré, on procède à la trempe proprement dite, c'est-à-dire à un refroidissement plus ou moins rapide suivant l'alliage et le genre de pièce ; on maintient ainsi à froid la répartition moléculaire de l'état stable à chaud, ce qui permet de modifier avantageusement les caractéristiques mécaniques de l'alliage. Il s'ensuit que, selon la nature
30 et la composition des métaux ou alliages à traiter, les méthodes de trempe et les milieux les plus appropriés pour cette opération sont différents. Les liquides employés pour la trempe sont de ce fait très variés : eau froide, eau additionnée de chlorure de sodium ou de soude, eau de chaux, eaux acides, eau chaude, pétrole, huiles, suif, et plus récemment eau et alcool de polyvinyle, eau et polyalkylène-glycols.

On a également proposé des bains de trempe aqueux comprenant des alcools polyhydriques sélectionnés dans le groupe constitué par le sorbitol, le mannitol, le maltitol et le lactitol (cf. Patent
35 Abstracts of Japan, vol. 2, n° 110 (78), page 2061 C 78 et Derwent Japanese Patents Report, London, vol. 74, n° 45 (74), section M, page 1, colonne de gauche).

Il ressort de ce qui précède que la trempe est une opération méticuleuse qui requiert beaucoup de précautions. Il convient en particulier d'utiliser des bains de trempe appropriés capables de faire varier la
40 vitesse de refroidissement dans les limites voulues afin d'obtenir les caractéristiques recherchées.

Il était donc intéressant de pouvoir disposer de nouveaux bains de trempe, d'autant plus que certains des produits actuellement utilisés et rappelés plus haut ne sont pas dépourvus d'inconvénients ; on peut citer, à cet égard, l'action corrosive des sels et le coût élevé des produits pétroliers.

Or, il est du mérite de la Société Demanderesse d'avoir trouvé que l'application à la trempe des
45 métaux ferreux, non ferreux et de leurs alliages, d'un hydrolysat d'amidon hydrogéné présentant, les pourcentages étant exprimés sur la matière sèche, un pourcentage de produits de degré de polymérisation (DP) 1 et 2 compris entre 1 et 90 %, le complément à 100 % étant constitué par des produits de degré de polymérisation égal ou supérieur à 3, conduit à des résultats particulièrement avantageux et permet entre autres de modifier la vitesse de refroidissement.

50 Il s'ensuit que le bain de trempe conforme à l'invention est caractérisé par le fait qu'il comprend une solution aqueuse d'un hydrolysat d'amidon hydrogéné présentant un pourcentage en poids exprimé sur la matière sèche de produits de polymérisation 1 et 2 compris entre 1 et 90, le complément à 100 étant constitué par des produits de polymérisation égal ou supérieur à 3, le pourcentage en poids de sucres réducteurs comportés par cet hydrolysat étant inférieur à 5 %, de préférence inférieur à 2 % et plus
55 préférentiellement encore inférieur à 0,5 %, la concentration du bain en ledit hydrolysat d'amidon hydrogéné étant de 0,2 à 80 % en poids.

Par ailleurs, le procédé de trempe conforme à l'invention est caractérisé par le fait que l'on immerge lesdits métaux dont la température est amenée préalablement à l'intérieur du domaine correspondant aux structures désirées, dans le susdit bain aqueux dont la température est de 4 à 60 °C.

60 On rappelle que l'amidon peut être hydrolysé, par voie acide, par voie enzymatique ou par voie mixte acide-enzymatique, à des degrés différents, le degré d'hydrolyse étant généralement caractérisé par le Dextrose-Equivalent (DE) défini comme étant le pouvoir réducteur de l'hydrolysat, exprimé en D-glucose

et rapporté à la matière sèche.

Plus l'amidon est hydrolysé et plus le DE est élevé, le stade ultime de l'hydrolyse correspondant en fait théoriquement à un hydrolysats qui ne contiendrait que du dextrose. Suivant le mode d'hydrolyse utilisé (type d'enzymes par exemple) et suivant le degré d'hydrolyse, on peut obtenir des hydrolysats d'amidon de différents DE et ayant une distribution très variée en produits de différents degrés de polymérisation : glucose (DP 1), maltose et isomaltose (DP 2), maltotriose (DP 3), oligosaccharides et polysaccharides.

Les hydrolysats d'amidon de composition variée ainsi obtenus peuvent alors être hydrogénés, de manière connue en soi, généralement sous des pressions d'hydrogène et à des températures élevées et en présence de catalyseurs comme par exemple le nickel de Raney. Les différents sucres constituant l'hydrolysats d'amidon sont ainsi transformés en polyols correspondants.

L'hydrolysats d'amidon hydrogéné utilisé pour la constitution des bains de trempe aqueux conformes à l'invention présente un pourcentage de sucres réducteurs (pourcentage en poids exprimé sur la matière sèche de l'hydrolysats) de préférence inférieur à 2 % et plus préférentiellement encore inférieur à 0,5 %.

De préférence, l'hydrolysats d'amidon hydrogéné appliqué conformément à l'invention présente un pourcentage en poids de produits de DP 1 et DP 2 compris entre 2 et 75 %, et plus préférentiellement encore compris entre 2 et 65 %, le complément à 100 étant constitué par des produits de DP supérieur ou égal à 3.

Les hydrolysats d'amidon hydrogénés préférés sont obtenus par hydrogénation d'hydrolysats d'amidon ayant un DE compris entre 15 et 70.

Dans la suite du texte, l'hydrolysats d'amidon hydrogéné sera désigné par l'abréviation HAH.

Les propriétés avantageuses conférées aux bains de trempe aqueux par l'application conforme à l'invention du susdit HAH ont notamment pu être mises en évidence par l'étude de l'évolution de la température de l'échantillon trempé en fonction du temps (soit $\theta = f(t)$) ainsi que par l'étude de l'évolution de la vitesse de refroidissement de l'échantillon trempé en fonction du temps (soit $\Delta \theta / \Delta t = g(t)$ ou en fonction de la température (soit $\Delta \theta / \Delta t = f(\theta)$).

C'est ainsi qu'il a pu être montré tout particulièrement que le bain de trempe conforme à l'invention avait des performances notablement supérieures à celles de bains de trempe aqueux de l'art antérieur cités plus haut et comprenant des alcools polyhydriques sélectionnés dans le groupe constitué par le sorbitol, le mannitol, le maltitol et le lactitol ; ces bains avaient antérieurement été considérés comme satisfaisants.

Les propriétés du bain de trempe conforme à l'invention varient selon la concentration choisie en HAH.

C'est ainsi que l'on peut obtenir un effet accéléré de la trempe ou un effet retardateur de la trempe vis-à-vis de l'eau seule suivant la concentration utilisée.

Les bains ayant un effet accélérateur contiennent de 0,2 à 40 % et de préférence de 0,5 à 35 % en poids d'HAH.

Les bains ayant un effet retardateur de la vitesse de refroidissement comparativement à l'eau contiennent de 40 à 80 %, de préférence de 40 à 75 % en poids d'HAH.

C'est dans l'accélération de la vitesse de refroidissement vis-à-vis de l'eau que l'application du susdit hydrolysats d'amidon hydrogéné conformément à l'invention se révèle la plus avantageuse. L'effet accélérateur obtenu est en effet aussi bon, voire supérieur à celui obtenu avec les sels minéraux utilisés jusqu'alors.

Un avantage déterminant réside en outre dans le fait que l'effet accélérateur conféré au bain par le susdit HAH est sensiblement constant dans une zone de concentrations relativement étendue comprise approximativement entre 3 et 25 % en poids, d'où une excellente sécurité de fonctionnement en dépit des phénomènes d'évaporation ou d'épuisement des bains. Cela n'est en effet pas toujours le cas pour les bains de trempe de l'art antérieur contenant des sels minéraux, pour lesquels les variations de la concentration ont des effets beaucoup plus sensibles.

Le bain de trempe conforme à l'invention, comprenant de 0,2 à 80 % en poids d'HAH, peut être utilisé à des températures variant notamment de 4 à 60 °C, de préférence de 4 à 50 °C et plus préférentiellement encore de 10 à 45 °C.

L'HAH entrant dans la constitution du bain de trempe selon l'invention, non seulement modifie, comme indiqué plus haut, la vitesse de refroidissement des métaux trempés, mais présente de plus d'autres avantages. Tout d'abord, il ne présente pas d'agressivité vis-à-vis des métaux et de leurs alliages et peut même au contraire présenter un effet protecteur des surfaces. Il évite en particulier la corrosion granulaire des alliages d'aluminium, corrosion qui se forme notamment dans des bains de trempe renfermant des composés d'origine minérale comme les dérivés sodiques ou potassiques dont l'agressivité tant vis-à-vis des alliages ferreux que des alliages légers est importante.

Plus particulièrement et toujours dans le cas de l'aluminium et de ses alliages, la dureté conférée aux pièces traitées conformément à l'invention est supérieure à celle des pièces traitées conventionnellement par exemple par trempe à l'eau.

Un autre avantage réside dans la non-toxicité des hydrolysats d'amidon hydrogénés mis en œuvre dans le bain de trempe conforme à l'invention, dans leur parfaite biodégradabilité ainsi que dans leur non-inflammabilité.

Selon un aspect particulier de la présente invention et notamment pour agir sur la vitesse de refroidissement, on peut ajouter à l'hydrolysat d'amidon hydrogéné un ou plusieurs sels d'oxyanions choisis particulièrement parmi ceux comprenant l'étain, le germanium, le tellure, l'arsenic et, de préférence, le bore, ces sels étant susceptibles de former avec l'hydrolysat d'amidon hydrogéné des complexes solubles dans l'eau.

Ces sels d'oxyanions, lorsqu'ils sont utilisés, peuvent être ajoutés dans une gamme de concentrations assez large, limitée en pratique par leur limite de solubilité dans l'eau. De préférence toutefois, on choisit le rapport HAH (MS)/sel entre 100/1 et 1/2 et plus préférentiellement entre 30/1 et 1/1.

De préférence, on dissout ces sels dans le sirop d'hydrolysat d'amidon hydrogéné et on les laisse réagir avec ce dernier préalablement à la constitution des bains.

Le bain de trempe selon l'invention peut contenir en outre différents adjuvants tels qu'agents antioxydants, agents anti-corrosion, agents bactéricides, et autres. On peut également envisager de lui ajouter des produits déjà connus pour leurs propriétés de modification de la vitesse de refroidissement des métaux, afin d'optimiser, si besoin est, ses performances.

L'invention pourra de toute façon être mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent.

Exemple 1

Afin d'étudier les performances du bain de trempe selon l'invention et afin de les comparer avec celles de certains bains présentement utilisés, on a effectué des mesures de drasticité selon le mode opératoire décrit ci-après.

Un drasticimètre CETIM (Centre Technique des Industries Mécaniques SENLIS-FRANCE) constitué par un cylindre de révolution en argent, de diamètre égal à 8 mm et de longueur égale à 24 mm, est porté à une température de 800 °C et est ensuite plongé brutalement dans un bain de trempe de 200 cm³ non agité. A l'instant où le drasticimètre ou capteur est plongé dans le bain, on commence à enregistrer la température θ (en °C) en fonction du temps t (en secondes) et on trace la courbe $\theta = f(t)$.

On trace également la courbe $\Delta \theta / \Delta t = f(\theta)$; cette courbe représente l'évolution de la vitesse de refroidissement $\Delta \theta / \Delta t$ (en °C par seconde) en fonction de la température θ .

On réalise tout d'abord une courbe témoin avec un bain constitué uniquement par de l'eau distillée, à une température de 30°C.

Les deux courbes $\theta = f(t)$ et $\Delta \theta / \Delta t = f(\theta)$ obtenues sont montrées sur la figure 1 respectivement en C₁ et C₂.

L'examen de ces courbes montre que le refroidissement à l'aide d'eau distillée amène de fortes irrégularités.

On souligne par ailleurs que les points de transition entre les zones de caléfaction, d'ébullition et de convection peuvent être totalement différents d'une mesure à l'autre, ce qui illustre bien l'instabilité et le manque de répétabilité d'un refroidissement à l'eau distillée, causes possibles, évidemment, d'hétérogénéités considérables au niveau de la dureté des pièces.

Les mêmes mesures de drasticité ont été effectuées, dans les mêmes conditions que précédemment, le fluide de trempe étant désormais constitué par une solution à 5 % en poids de matières sèches d'un hydrolysat d'amidon hydrogéné (HAH 1) dans l'eau distillée.

Cet hydrolysat HAH 1 a été préparé à partir d'un hydrolysat d'amidon dont le DE avant hydrogénation était égal à 55 et qui lui-même avait au préalable été préparé par hydrolyse double enzymatique, à l' α -amylase puis à la β -amylase.

Le pourcentage en poids de sucres réducteurs de l'hydrolysat HAH 1 est inférieur à 0,20 et sa composition (en % en poids sur matières sèches) comme suit :

50	DP 1	7,0
	DP 2	52,5
	DP 3	18,0
	DP 4	1,0
	DP 5	1,7
55	DP 6	2,4
	DP 7	4,0
	DP 8	2,8
	DP 9	0,8
	DP $\geq$ 10	9,8
60		100,0.

Les courbes $\theta = f(t)$ et $\Delta \theta / \Delta t = f(\theta)$ enregistrées avec le bain de trempe à base de l'hydrolysat HAH 1 sont montrées sur la figure 1 en C₃ et C₄ respectivement.

La comparaison des courbes C₁ et C₂ avec les courbes C₃ et C₄ permet de constater que la présence

O 100 280

de l'HAH conduit à une accélération très nette de la vitesse de refroidissement au cours de la trempe.

Exemple 2

5

Cet exemple est un exemple comparatif des performances obtenues avec l'hydrolysats HAH 1 et deux autres hydrolysats hydrogénés HAH 2 et HAH 3, préparés par hydrogénation d'hydrolysats d'amidon de composition différente présentant avant hydrogénation respectivement des DE de 33 et de 30.

10

La composition des hydrolysats HAH 2 et HAH 3 était comme suit :

		HAH 2	HAH 3
	DP 1	6,5	14,3
15	DP 2	26	9
	DP 3	20	12
	DP 4	10	6,9
20	DP 5	7	10,1
	DP 6	3	13,0
	DP 7	3	3,7
25	DP 8	2	2
	DP 9	1	2
	DP ≥ 10	<u>21,5</u>	<u>27</u>
		100,0	100,0.

30

Le pourcentage en poids de sucres réducteurs (sur m. s. = matière sèche) des hydrolysats HAH 2 et HAH 3 était inférieur à 0,20.

Les conditions des essais étaient identiques à celles de l'exemple 1, les bains de trempe testés contenant respectivement 5 % de chacun des HAH 1, 2 et 3 et leur température étant de 30 °C.

35

Les résultats obtenus se traduisent par les courbes C₁, C₂ (HAH 1), C₅, C₆ (HAH 2) et C₇, C₈ (HAH 3) montrées figure 2.

On constate, à l'examen de ces courbes, que les trois hydrolysats d'amidon hydrogénés permettent une accélération notable de la vitesse de refroidissement.

40

On constate également que l'accélération obtenue avec l'HAH 2 (DE avant hydrogénation = 33) est plus accentuée que celle obtenue avec l'HAH 1 (DE avant hydrogénation = 55).

La comparaison des courbes obtenues avec les hydrolysats HAH 2 et HAH 3 montre que l'accélération obtenue avec l'hydrolysats préparé à partir d'un DE de 30 (HAH 3) est moins importante que celle obtenue avec celui préparé à partir du DE 33 (HAH 2).

45

Cette constatation met en évidence l'importance de la présence et de la répartition de oligosaccharides et polysaccharides hydrogénés dans les hydrolysats appliqués conformément à l'invention et permet de faire varier les propriétés des bains de trempe en faisant varier la distribution des HAH en produits de degrés de polymérisation différents, ce qui est rendu possible par les progrès actuels de la technologie d'hydrolyse de l'amidon, notamment par voie enzymatique.

50

Exemple 3

Cet exemple a été réalisé pour comparer les performances enregistrées pour l'accélération de la vitesse de refroidissement, d'une part, dans le cas d'un bain de trempe selon l'invention et, d'autre part, dans le cas de deux bains de trempe selon l'art antérieur.

Le bain de trempe selon l'invention était constitué par une solution à 5 % en poids de m. s. de l'hydrolysats HAH 2 dans l'eau distillée.

60

Les deux bains de trempe de l'art antérieur étaient constitués par :

une solution aqueuse de sorbitol à 5 % en poids de m. s.,

une solution aqueuse de sels sodiques à 5 % en poids de m. s.

La température des trois bains était de 30 °C.

A la figure 3, on montre les courbes de drasticité obtenues, à savoir :

65

bain avec HAH 2 : C₅ et C₆

0 100 280

bain avec sorbitol : C₉ et C₁₀
bain avec sels sodiques : C₁₁ et C₁₂.

- On constate que l'hydrolysate HAH 2 :
- 5 a une action beaucoup plus importante et beaucoup plus régulière sur la vitesse de refroidissement que ne peut l'avoir le sorbitol, présente des performances très sensiblement équivalentes à celles des bains contenant des sels minéraux.

10

Exemple 4

- Dans cet exemple, on compare les performances obtenues dans le cas de l'hydrolysate HAH 3 avec celles obtenues dans le cas du même hydrolysate dans lequel avait été dispersé au préalable du borax en une proportion de 10 % de borax décahydrate (pourcentage exprimé en matière telle quelle sur la matière sèche de l'hydrolysate).

Comme dans les exemples précédents, les bains de trempe étaient à une concentration de 5 % en poids de m. s. et à une température de 30 °C.

- 20 A la figure 4, on montre les courbes de drasticité obtenues, à savoir :

bain avec HAH 3 seul : C₇ et C₈
bain avec HAH 3 plus borax : C₁₃ et C₁₄.

- 25 On constate que l'addition de borax modifie légèrement la vitesse de refroidissement obtenue à l'aide de l'hydrolysate seul.

Exemple 5

30

Dans cet exemple, on étudie l'influence sur l'allure de la trempe de la concentration des bains de trempe selon l'invention en hydrolysate.

- Cette étude est motivée par le fait que, dans des conditions de marche industrielle, ce paramètre varie facilement par suite par exemple de l'évaporation.

On a donc établi des courbes de drasticité de la même manière que précédemment avec des bains de trempe contenant respectivement 5 %, 10 % et 20 % en poids (en matières sèches) de l'hydrolysate HAH 3.

Sur la figure 5, on montre les courbes obtenues, à savoir :

- 40 bain à 5 % en poids de HAH 3 : C₁₅ et C₁₆
bain à 10 % en poids de HAH 3 : C₁₇ et C₁₈
bain à 20 % en poids de HAH 3 : C₁₉ et C₂₀.

- On voit que les variations de la concentration entre 5 % et 20 % en poids de matières sèches ne provoquent qu'une très faible variation dans l'allure des courbes.

Ceci constitue un avantage déterminant des bains de trempe selon l'invention puisque leurs performances seront peu sensibles à l'évaporation et aux variations consécutives de la concentration.

50

Exemple 6

- Il est certain que la température d'un bain de trempe peut être maintenue aux environs de 30 °C, mais en réalité les variations peuvent aller d'une température de 10 °C environ, pour un bain de trempe « frais », à 60 °C environ, pour un bain de trempe très sollicité si on n'a pas recours à une régulation énergique de la température.

En procédant toujours de la même manière et en utilisant l'hydrolysate HAH 3, on a effectué les mesures de drasticité à des températures de bains de 20 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C, le bain ayant une concentration de 5 % en poids de matières sèches.

On montre, à la figure 6, les résultats illustrés par les courbes :

60

C_{21a} [$\theta=f(t)$] et C_{21b} [$\Delta \theta/\Delta t=f(\theta)$] à 20 °C
C_{22a} [$\theta=f(t)$] et C_{22b} [$\Delta \theta/\Delta t=f(\theta)$] à 40 °C
C_{23a} [$\theta=f(t)$] et C_{23b} [$\Delta \theta/\Delta t=f(\theta)$] à 50 °C
C_{24a} [$\theta=f(t)$] et C_{24b} [$\Delta \theta/\Delta t=f(\theta)$] à 60 °C.

65

O 100 280

On observe qu'à partir de 40 °C environ apparaît une zone de caléfaction. A 50 et 60 °C, un effet retardateur apparaît, de plus en plus marqué.

Il est donc préférable de réguler la température du bain accélérateur de façon telle qu'elle ne s'élève pas trop au-dessus de 40 °C environ.

5

Exemple 7

10 Cet exemple a pour but d'illustrer les avantages apportés par l'utilisation des bains selon l'invention dans le cadre de leur application à la trempe de pièces en aluminium ou en alliages de ce métal.

L'hydrolysate d'amidon hydrogéné utilisé correspond à celui identifié à l'exemple 2 par HAH 3.

Il est utilisé à une concentration de 4,5 % en poids exprimée en matière sèche dans l'eau.

15 Les pièces traitées par la méthode dite de poteyage sont des pièces coulées en alliage d'aluminium du type AU 5 GT.

Le bain est à la température ambiante.

Pour faire en sorte que la température des pièces soit uniforme dans toute leur épaisseur au moment de la trempe, elles sont maintenues avant la trempe à une température de 525 °C pendant une durée suffisante d'environ trois heures.

20 La durée de l'immersion est de 8 minutes.

La dureté passe, grâce à cette trempe, d'une valeur non uniforme de 70-78 HB (Hardness Brinell, norme P : 10 D2) avant la trempe à une valeur homogène de 90-94 HB après la trempe.

On rappelle que la dureté généralement requise pour les pièces trempées est d'au moins 80 HB, valeur qui est tout juste obtenue par trempe classique à l'eau.

25

Exemple 8

30 Cet exemple a pour but d'illustrer l'effet retardateur que présentent les bains conformes à l'invention lorsque leur concentration est élevée.

On compare les courbes de drasticité (respectivement vitesse de refroidissement et évolution de la température) obtenues avec l'eau distillée d'une part et avec des bains de trempe à 50 % en poids de m. s. à base de l'hydrolysate HAH 3 sans, puis avec du borax tel que décrit dans l'exemple 4 d'autre part.

35 La température des bains était toujours de 30 °C.

On montre à la figure 7 les courbes obtenues, à savoir :

C₂₅ et C₂₆ pour l'eau distillée

C₂₇ et C₂₈ pour HAH 3

40 C₂₉ et C₃₀ pour HAH 3 boraté.

A l'examen de ces courbes, on constate que :

l'évolution de la température en fonction du temps met bien en évidence l'action retardatrice de l'hydrolysate HAH 3, notamment dans la zone de caléfaction,

45 l'action du borax est de diminuer notablement la vitesse de refroidissement dans la seconde partie de la courbe, soit essentiellement entre 550 °C environ et 100 °C.

Revendications

50

1. Bain pour la trempe des métaux ferreux, non ferreux et de leurs alliages, caractérisé par le fait qu'il comprend une solution aqueuse d'un hydrolysate d'amidon hydrogéné présentant un pourcentage en poids exprimé sur la matière sèche de produits de degré de polymérisation 1 et 2 compris entre 1 et 90, le complément à 100 étant constitué par des produits de degré de polymérisation égal ou supérieur à 3, le pourcentage en poids de sucres réducteurs comportés par cet hydrolysate étant inférieur à 5 % et la concentration du bain en ledit hydrolysate d'amidon hydrogéné de 0,2 à 80 % en poids.

55

2. Bain selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le pourcentage de sucres réducteurs est inférieur à 2 % en poids.

3. Bain selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le pourcentage de sucres réducteurs est inférieur à 0,5 % en poids.

60

4. Bain selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le pourcentage en poids de produits de degré de polymérisation 1 et 2 est compris entre 2 et 75.

5. Bain selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le pourcentage en poids de produits de degré de polymérisation 1 et 2 est compris entre 2 et 65.

65

6. Bain selon l'une des revendications 1 à 5 dont la concentration en hydrolysate d'amidon hydrogéné

est de 0,2 à 40 % en poids.

7. Bain selon l'une des revendications 1 à 5 dont la concentration en hydrolysate d'amidon hydrogéné est de 0,5 à 35 % en poids.

8. Bain selon l'une des revendications 1 à 5 dont la concentration en hydrolysate d'amidon hydrogéné est de 40 à 80 % en poids.

9. Bain selon l'une des revendications 1 à 5 dont la concentration en hydrolysate d'amidon hydrogéné est de 40 à 75 % en poids.

10. Bain selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'il contient, outre l'hydrolysate d'amidon hydrogéné, au moins un sel d'oxyanion choisi parmi ceux comprenant le bore, l'étain, le germanium, le tellure et l'arsenic.

11. Procédé de trempe de métaux ferreux, non ferreux et de leurs alliages, caractérisé par le fait que l'on immerge le métal préalablement porté à une température à laquelle il présente la structure désirée dans un bain aqueux selon l'une des revendications 1 à 10 et dont la température est de 4 à 60 °C.

15

Claims

1. A tempering bath for ferrous and non-ferrous metals and their alloys, characterised in that it comprises an aqueous solution of a hydrogenated starch hydrolysate having between 1 and 90 % by weight of products of a degree of polymerization of 1 and 2 with respect to the dry material, the balance to 100 % being made up of products of a degree of polymerization equal to or greater than 3, the percentage by weight of reducing sugars contained by said hydrolysate being less than 5 % and the hydrogenated starch hydrolysate concentration of the bath being from 0.2 to 80 % by weight.

2. A bath according to claim 1, characterised in that the percentage of reducing sugars is less than 2 % by weight.

3. A bath according to claim 1, characterised in that the percentage of reducing sugars is less than 0.5 % by weight.

4. A bath according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the percentage by weight of products of a degree of polymerization of 1 and 2 is between 2 and 75 %.

5. A bath according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the percentage by weight of products of a degree of polymerization of 1 and 2 is between 2 and 65 %.

6. A bath according to any one of claims 1 to 5, wherein the hydrogenated starch hydrolysate concentration is from 0.2 to 40 % by weight.

7. A bath according to any one of claims 1 to 5, wherein the hydrogenated starch hydrolysate concentration is from 0.2 to 35 % by weight.

8. A bath according to any one of claims 1 to 5, wherein the hydrogenated starch hydrolysate concentration is from 40 to 80 % by weight.

9. A bath according to any one of claims 1 to 5, wherein the hydrogenated starch hydrolysate concentration is from 40 to 75 % by weight.

10. A bath according to any one of claims 1 to 9, characterised in that in addition to the hydrogenated starch hydrolysate it also contains at least one oxyanion salt selected from those comprising boron, tin, germanium, tellurium and arsenic.

11. A method of tempering ferrous and non-ferrous metals and their alloys, characterised in that the metal previously heated to a temperature at which it has the required structure is immersed in an aqueous bath according to any one of claims 1 to 10, and the temperature of which is from 4 to 60 °C.

Patentansprüche

1. Abschreckbad für Eisenmetalle, Nichteisenmetalle und ihre Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß es eine wässrige Lösung eines hydrierten Stärkehydrolysats enthält, das einen Gewichtsprozentsatz, bezogen auf Trockenmaterial, von Produkten mit einem Polymerisationsgrad von 1 und 2 zwischen 1 und 90 enthält, wobei der Rest auf 100 aus Produkten mit einem Polymerisationsgrad von 3 oder darüber gebildet ist, wobei der Gewichtsprozentsatz der in diesem Hydrolysate enthaltenen reduzierenden Zucker kleiner als 5 % ist und die Konzentration des Bades an diesem hydrierten Stärkehydrolysate 0,2 bis 80 Gew.-% beträgt.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozentsatz an reduzierenden Zuckern unter 2 Gew.-% beträgt.

3. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Prozentsatz an reduzierenden Zuckern unter 0,5 Gew.-% beträgt.

4. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsprozentsatz an Produkten mit einem Polymerisationsgrad von 1 und 2 zwischen 2 und 75 beträgt.

5. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gewichtsprozentsatz an Produkten mit einem Polymerisationsgrad von 1 und 2 zwischen 2 und 65 beträgt.

6. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in welchem die Konzentration an hydriertem Stärkehydro-

lysat 0,2 bis 40 Gew.-% beträgt.

7. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in welchem die Konzentration an hydriertem Stärkehydrolysat von 0,5 bis 35 Gew.-% beträgt.

5 8. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in welchem die Konzentration an hydriertem Stärkehydrolysat von 40 bis 80 Gew.-% beträgt.

9. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, in welchem die Konzentration an hydriertem Stärkehydrolysat von 40 bis 75 Gew.-% beträgt.

10 10. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es neben dem hydrierten Stärkehydrolysat wenigstens ein Salz eines Oxyanions, ausgewählt unter jenen, die Bor, Zinn, Germanium, Tellur und Arsen umfassen, enthält.

11. Verfahren zum Abschrecken von Eisenmetallen, Nichteisenmetallen und ihren Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Metall, das zuvor auf eine Temperatur gebracht worden ist, bei welcher es die gewünschte Struktur aufweist, in ein wässriges Bad gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dessen Temperatur von 4 bis 60 °C beträgt, eintaucht.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

0 100 280

FIG.1.

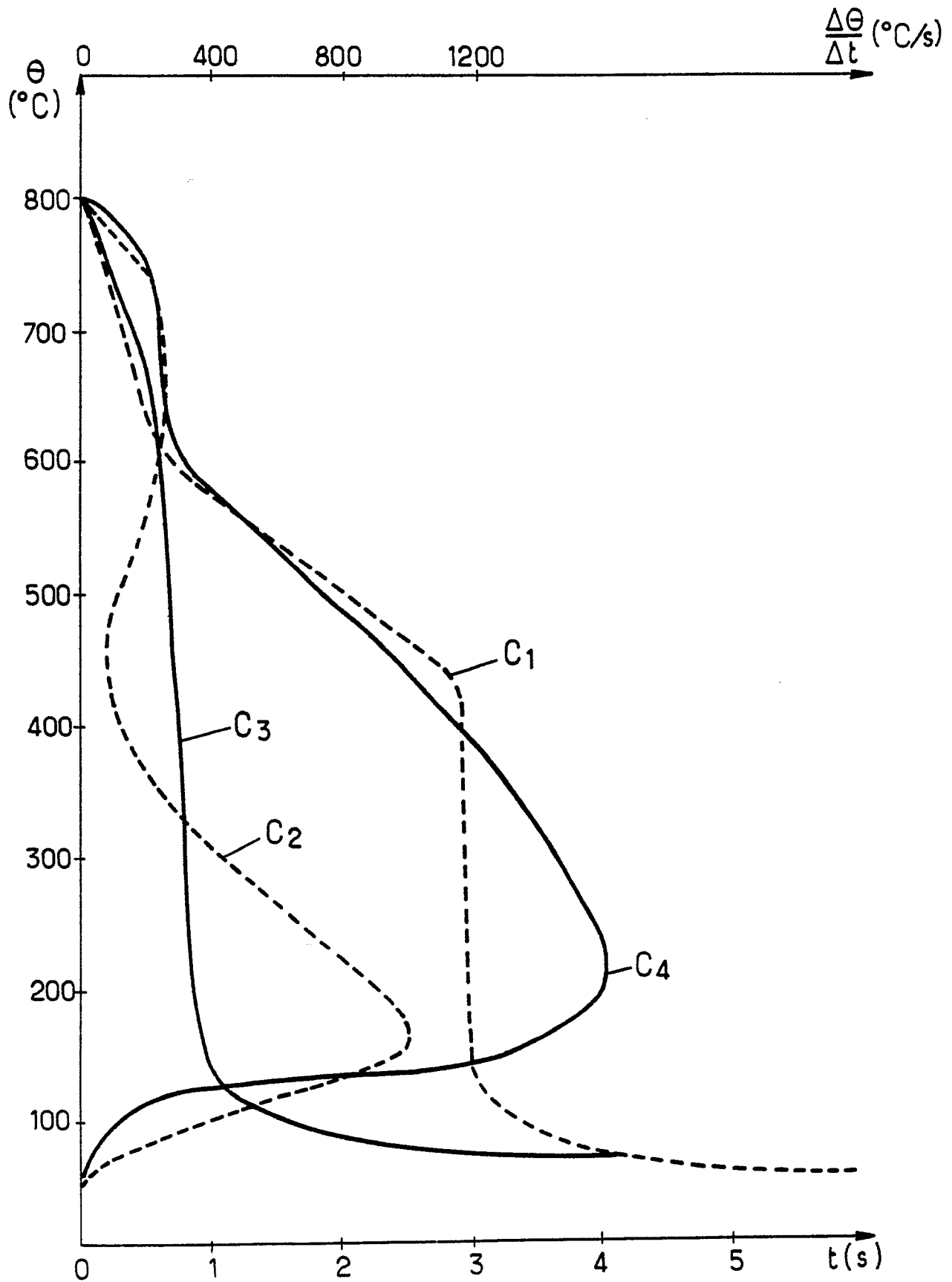


FIG. 2

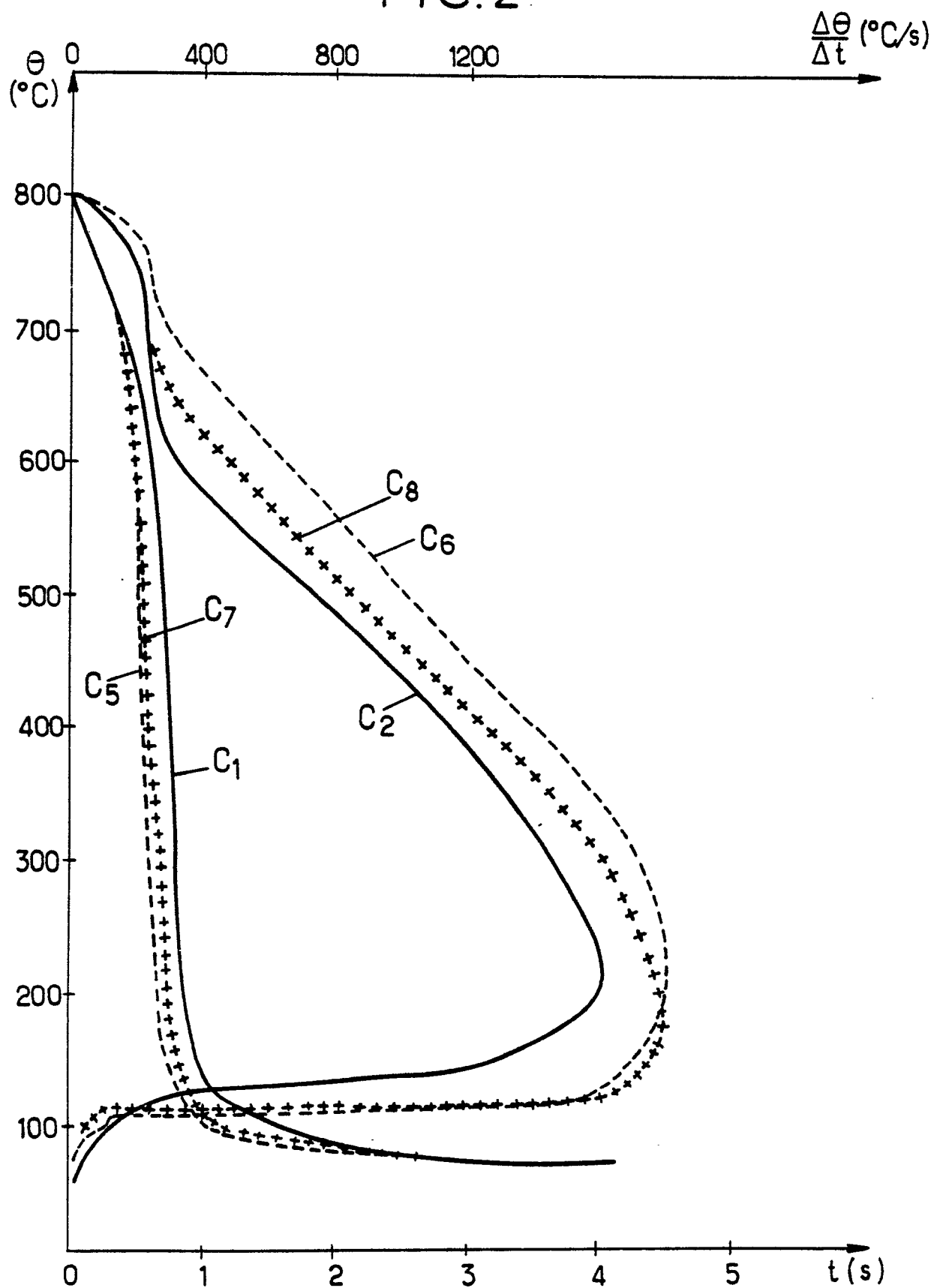


FIG. 3.

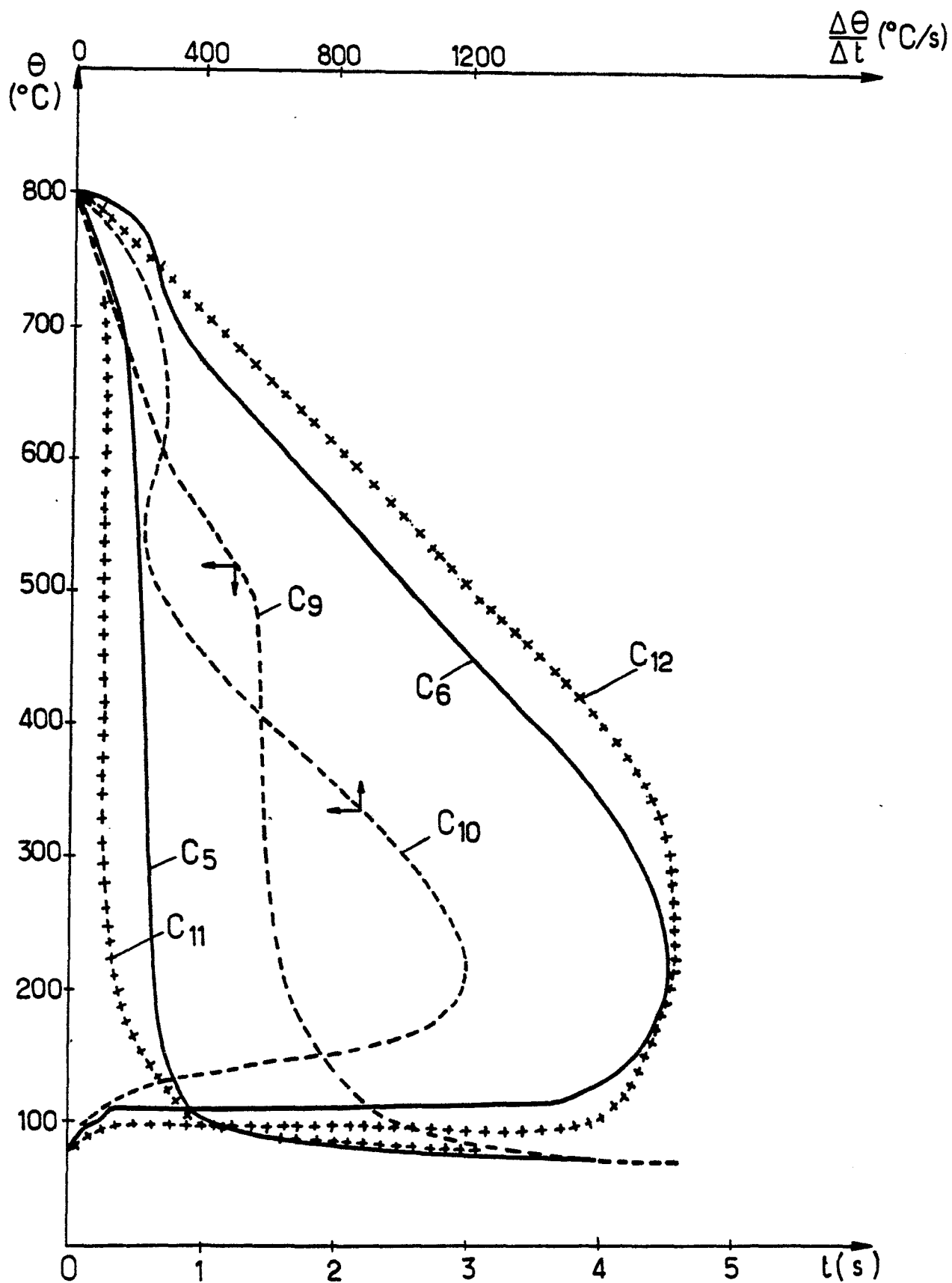


FIG. 4.

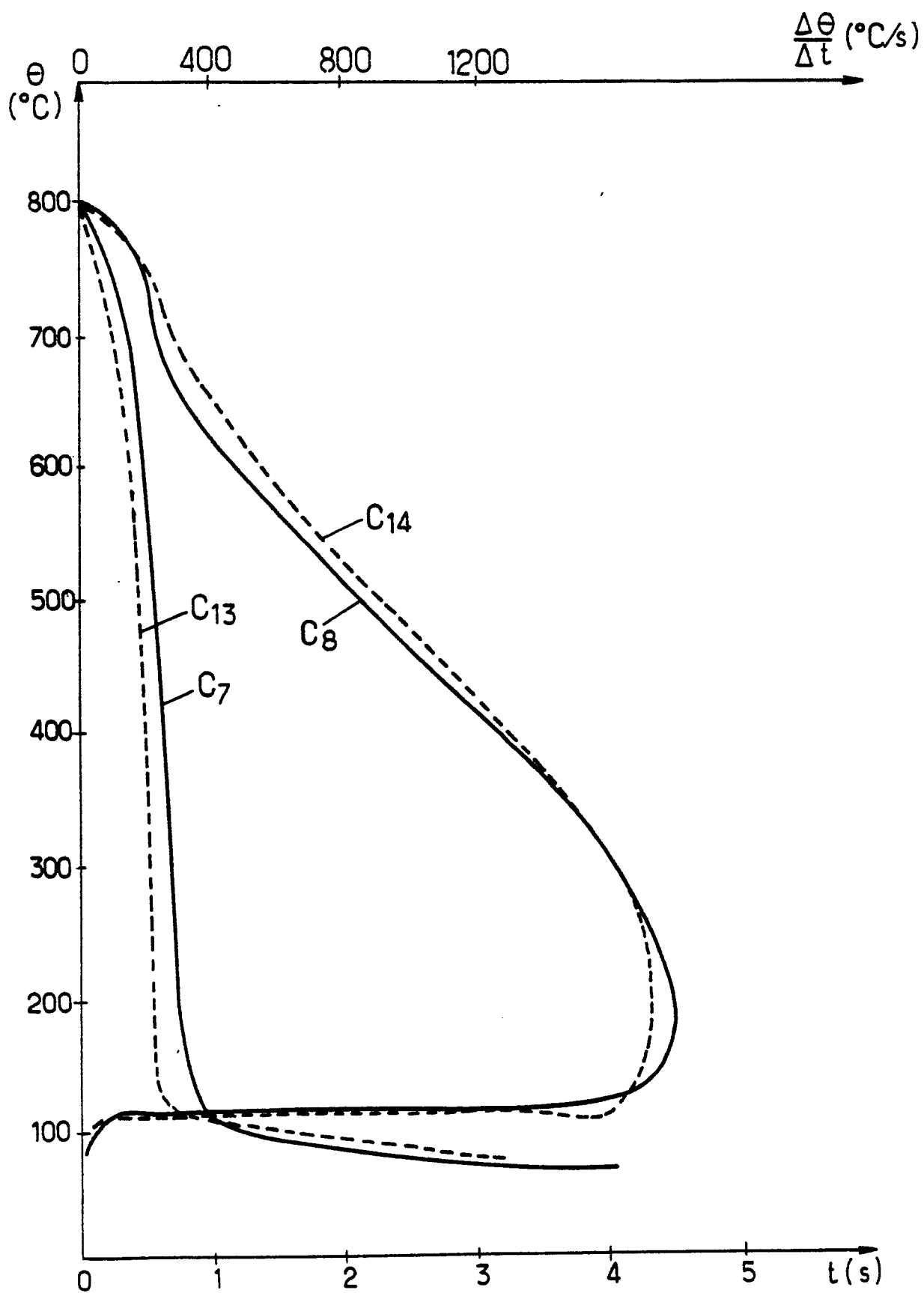


FIG. 5.

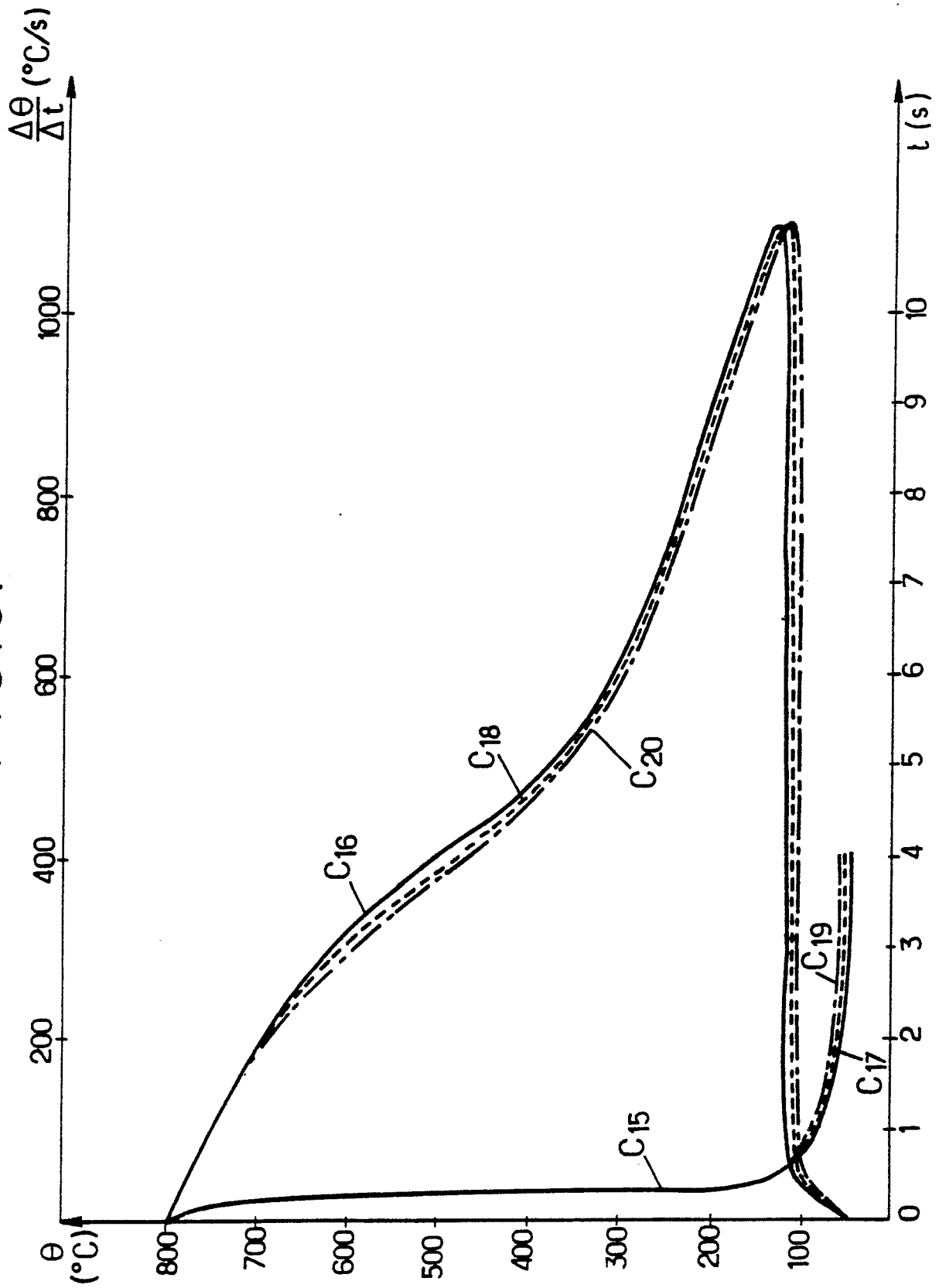


FIG. 6.

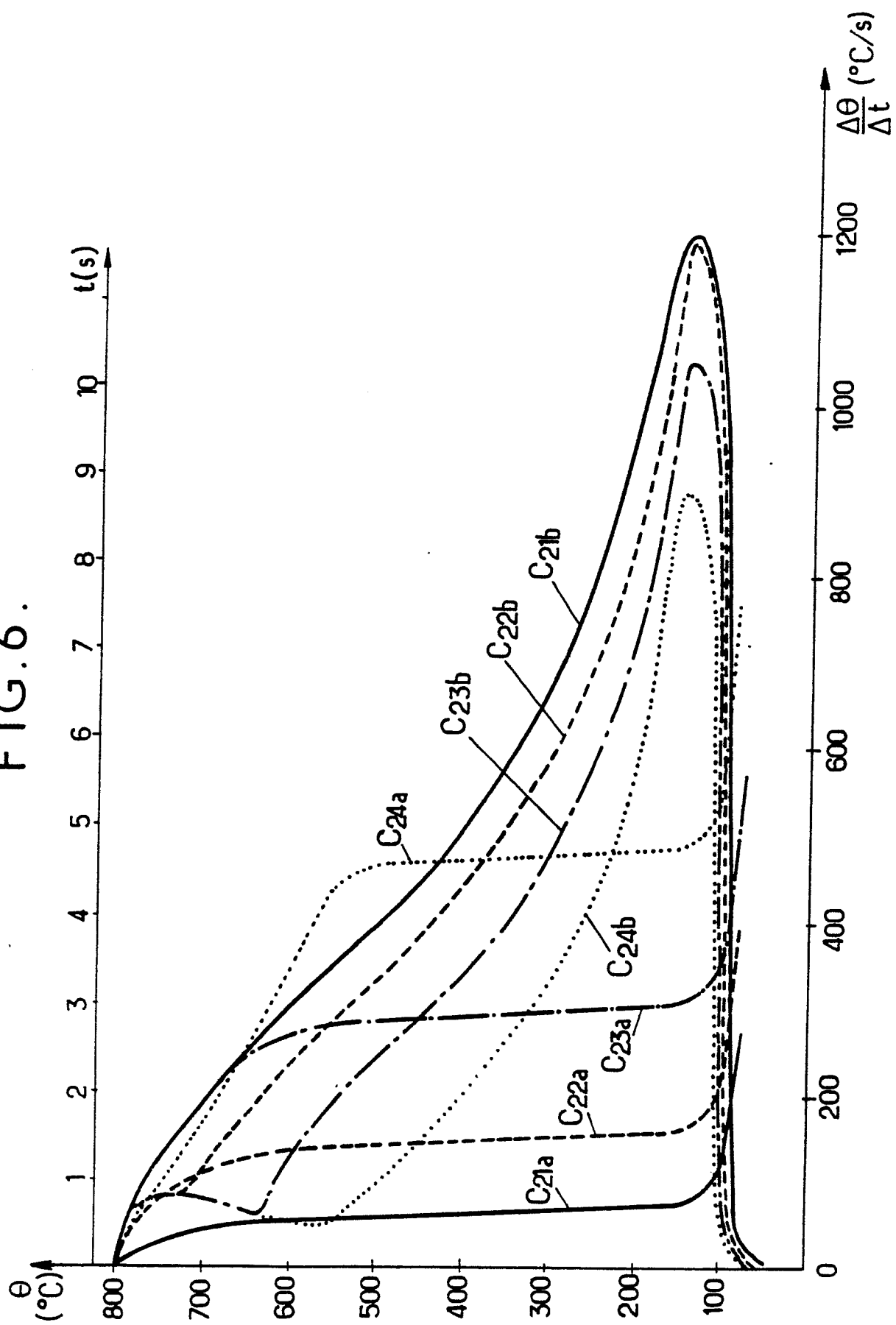


FIG. 7.

