

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85400442.1

(51) Int. Cl.⁴: **C 23 C 8/38**
//C23C8/34

(22) Date de dépôt: 07.03.85

(30) Priorité: 12.03.84 FR 8403768

(43) Date de publication de la demande:
23.10.85 Bulletin 85/43

(84) Etats contractants désignés:
DE GB IT

(71) Demandeur: **AUTOMOBILES PEUGEOT**
75, avenue de la Grande Armée
F-75116 Paris(FR)

(71) Demandeur: **AUTOMOBILES CITROEN**
62 Boulevard Victor-Hugo
F-92200 Neuilly-sur-Seine(FR)

(72) Inventeur: **Pourprix, Yves**
13 Rue des Arvoiges
F-25460 Etupes(FR)

(72) Inventeur: **Dumas, Roger**
5 rue Gaston Dormoy
F-70400 Couthenans(FR)

(74) Mandataire: **Moncheny, Michel et al,**
c/o Cabinet Lavoix 2 Place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cedex 09(FR)

(54) **Procédé de traitement superficiel de pièces en acier ou en fonte par bombardement ionique.**

(57) L'invention a pour objet un procédé de traitement superficiel de pièces en acier ou en fonte pour conférer à ces pièces une résistance à l'usure et à la corrosion, caractérisé en ce que l'on soumet successivement la surface des pièces à une nitruration ionique, à une oxynitruration ionique et à une oxydation ionique.

Procédé de traitement superficiel de pièces
en acier ou en fonte par bombardement ionique.

La présente invention concerne un procédé de traitement superficiel de pièces en acier ou en fonte, notamment de pièces cylindriques, en vue de conférer à ces pièces une résistance à l'usure et à la corrosion.

5 Les principaux procédés de traitement actuellement utilisés à cet effet sont la nitruration, le chromage et autres dépôts électrolytiques, la boruration, la chromisation, l'oxydation.

10 Par les traitements de type chromisation ou boruration, on obtient de hautes caractéristiques en résistance à l'usure, mais leur mise en oeuvre impose des températures élevées, souvent incompatibles avec la structure et la stabilité dimensionnelle des pièces à traiter.

15 Le chromage dur souvent utilisé dans ces applications présente une tenue à la corrosion limitée du fait des micro-fissures qui le caractérisent. De plus, il impose des opérations complexes et onéreuses avec une opération de super finition finale.

20 La nitruration classique réalisée en bain de sel ou la nitruration ionique permet d'obtenir des couches de nitrures de fer Fe_4N ou Fe_{2-3}N ayant de bonnes caractéristiques en frottement, mais une résistance à la corrosion limitée et présentant de plus un médiocre état
25 de surface imposant généralement une opération finale de super finition.

Des variantes ont été proposées pour la nitruration en bain de sel, comportant en phase finale une oxydation en bain oxydant, suivie d'un rodage et d'une nouvelle oxydation. La tenue en corrosion obtenue est généralement satisfaisante, mais le rodage intermédiaire
30 est d'une mise en oeuvre difficile et, de plus, la quantité de matière extraite par rodage n'est pas reproductible, ce qui rend les résultats dispersés.

2.

La présente invention vise à fournir un procédé de traitement superficiel qui soit d'une mise en oeuvre aisée et qui permette d'obtenir une bonne résistance à la corrosion.

5 A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de traitement superficiel de pièces en acier ou en fonte pour conférer à ces pièces une résistance à l'usure et à la corrosion, caractérisé en ce que l'on soumet successivement la surface des pièces à une ni-
10 truration ionique, à une oxynituration ionique et à une oxydation ionique.

 En pratique, les trois opérations successives peuvent être effectuées dans la même enceinte d'ioni-
 sation en utilisant successivement un gaz nitrurant, un
15 mélange de gaz nitrurant et de gaz oxydant et un gaz oxydant.

 Le procédé selon l'invention permet d'obtenir une couche de nitrures de fer (Fe_{2-3}N) et une couche d'oxyde de fer de type Fe_3O_4 , ces couches étant séparées par
20 une couche de transition dans laquelle on passe progressivement des nitrures de fer à l'oxyde de type Fe_3O_4 .

 Pour améliorer l'état de surface ainsi que la résistance à la corrosion, on effectue avantageusement,
25 après les trois opérations sous bombardement ionique, une opération d'écrouissage superficiel qui a pour effet de comprimer les couches formées par bombarde-
 ment ionique.

 Cet écrouissage superficiel peut être effectué
30 notamment par galetage au défilé dans le cas de pièces cylindriques.

 Le procédé selon la présente invention peut être mis en oeuvre sur ces pièces en aciers recuits ou trem-
 pés revenus, en fonte grise ou en fonte à graphite
35 sphéroïdal.

Ainsi que cela a été indiqué précédemment, la première phase du procédé est une nitruration ionique. Cette phase peut être effectuée de manière classique dans une enceinte contenant un gaz nitrurant sous pression réduite. Les pièces à traiter sont disposées au
5 coeur de l'enceinte qui sert d'anode. Les pièces à traiter constituent la cathode. Une tension de quelques centaines de volts est appliquée entre l'anode et la cathode. Les pièces à traiter reçoivent un bombardement
10 d'ions d'azote.

Le gaz nitrurant peut être un mélange gazeux à base d'azote et d'hydrogène ou d'ammoniac, par exemple un mélange gazeux contenant 80 % en poids d'azote, 2 à 6 % en poids de méthane, le reste étant de l'hydrogène.
15 La pression peut être de l'ordre de $1,5$ à $4 \cdot 10^2$ Pa. La température peut être de 550 à 600°C .

La durée de traitement peut être d'environ 15 à 60 minutes selon les pièces à traiter et l'épaisseur de nitruration souhaitée.

20 L'épaisseur de la couche de nitrure obtenue peut être d'environ 10 à 30 microns.

Dans la seconde phase, on opère comme pour la première phase, mais on ajoute au gaz nitrurant un gaz oxydant qui peut être O_2 , CO_2 ou H_2O . La teneur en gaz
25 oxydant est avantageusement de 0,5 à 2 % en poids (exprimé en oxygène). Les températures et les pressions peuvent être les mêmes que pour la première phase. La durée de traitement peut varier de 30 à 120 minutes.

L'épaisseur de la couche intermédiaire obtenue
30 peut être de 2 à 10 microns.

Dans la troisième phase, on introduit dans l'enceinte un gaz oxydant. Ce gaz peut être O_2 , CO_2 , H_2O ou un mélange de ces gaz.

Cette troisième phase peut être réalisée sous
35 décharge lumineuse, les conditions de température et

de pression étant alors les mêmes que pour les deux premières phases. La durée du traitement peut être d'environ 10 à 20 minutes.

5 Cette troisième phase peut être également réalisée en l'absence de décharge luminescente, sous une pression de $1,5$ à 2.10^3 Pa pendant une durée de 15 à 20 minutes, le gaz oxydant étant introduit en continu et pompé en continu. La quantité de gaz oxydant utilisé peut représenter de 50 à 100 Nl par m² de surface à traiter.

10 Au cours de cette troisième phase, la température des pièces descend jusqu'à environ 450°C.

L'épaisseur de la couche d'oxyde de type Fe₃O₄ obtenue peut être de 0,5 à 4 microns.

15 Après cette troisième phase, on peut éventuellement effectuer dans la même enceinte un décapage ionique sous faible pression d'azote (par exemple sous une pression d'azote d'environ $0,5.10^2$ Pa) pendant 10 à 20 minutes, afin d'éliminer de la surface des pièces les particules non adhérentes.

20 Les pièces peuvent être ensuite refroidies sous atmosphère d'azote.

Les pièces ainsi obtenues peuvent avoir une rugosité inférieure ou égale à 1 micron.

25 L'état de surface peut être amélioré par l'opération d'écrouissage superficiel. Dans le cas de pièces cylindriques, cet écrouissage peut être effectué par galetage au défilé sous une pression de 2 à 5.10^6 Pa et avec une avance de 1 mm par tour.

30 Cette opération qui maintient l'intégralité des couches de revêtement comprime ces couches et permet d'obtenir une rugosité inférieure à 0,4 microns.

La pression d'écrouissage est réglée en fonction de la rugosité finale souhaitée.

35 Les exemples suivants illustrent la présente invention.

EXEMPLE 1

On traite des tiges de vérin en acier XC38, ayant un diamètre de 12mm par le procédé selon l'invention.

5 A cet effet, on place les tiges dans une enceinte d'ionisation, les tiges étant maintenues sous une tension de -400 V par rapport aux parois de l'enceinte.

On introduit dans l'enceinte un mélange gazeux comprenant 80 % en poids d'azote, 3 % en poids de méthane et 17 % en poids d'hydrogène. La pression est de 10 $2 \cdot 10^2$ Pa. La température est de 575°C. La durée du traitement est de 30 minutes.

On introduit ensuite 2 % en poids d'oxygène dans l'enceinte. La durée du traitement est de 90 minutes.

On introduit ensuite dans l'enceinte de la vapeur 15 d'eau sous une pression de $1,5 \cdot 10^3$ Pa. La durée du traitement est de 20 minutes.

On obtient un revêtement comprenant une couche compacte de nitrure de fer Fe_{2-3}N d'une épaisseur d'environ 18 microns, une couche poreuse constituée d'un 20 mélange de nitrure de fer et de Fe_3O_4 d'une épaisseur d'environ 5 microns et une couche superficielle d'aspect noir de Fe_3O_4 de 1 à 2 microns.

Le revêtement ainsi obtenu a une rugosité de l'ordre de 1 micron.

25 Les pièces sont soumises à un test de corrosion de type atmosphère marine.

Au bout de 90 jours on n'observe pratiquement pas de piqûres.

A titre comparatif, on traite les pièces en n'effectuant que la première phase de nitruration. Dans le 30 même test de corrosion, les pièces ainsi traitées présentent une corrosion généralisée au bout de 90 jours.

EXEMPLE 2

On opère comme à l'exemple 1, mais on soumet en outre les tiges de vérins ainsi traitées à un galetage au défilé sous une pression de 4.10^6 Pa avec une avance
5 de 1 mm par tour. On obtient une rugosité de surface d'environ 0,2 micron.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement superficiel de pièces en acier ou en fonte pour conférer à ces pièces une résistance à l'usure et à la corrosion, caractérisé en ce que l'on soumet successivement la surface des pièces
5 à une nitruration ionique, à une oxynitruration ionique et à une oxydation ionique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue les trois opérations successives dans la même enceinte en utilisant successivement un
10 gaz nitrurant, un mélange de gaz nitrurant et de gaz oxydant et un gaz oxydant.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que pour l'oxynitruration ionique on ajoute au gaz nitrurant de 0,5 à 2 % en poids
15 de gaz oxydant, ce pourcentage étant exprimé en oxygène.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les conditions et les durées de traitement sont réglées de façon à déposer une couche de nitrure de 10 à 30 microns, une
20 couche intermédiaire de 2 à 10 microns et une couche d'oxyde de 0,5 à 4 microns.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue un décapage ionique juste après l'opération d'oxydation
25 ionique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue ensuite un écrouissage superficiel.

7. Procédé selon la revendication 6 pour le traitement des pièces cylindriques, caractérisé en ce que
30 l'on effectue le traitement d'écrouissage superficiel par galetage au défilé.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0159222

Numero de la demande

EP 85 40 0442

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 186 (C-36)[668], 20 décembre 1980; & JP - A - 55 125 267 (KAWASAKI JUKOGYO K.K.) 26-09-1980		C 23 C 8/38 C 23 C 8/34 //
A	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 5, no. 136 (C-69)[808], 28 août 1981; & JP - A - 56 69 369 (TOKYO SHIBAURA DENKI K.K.) 10-06-1981		
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 87, no. 24, 12 décembre 1977, page 211, no. 187953z, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 77 61 138 (HONDA RESEARCH AND DEVELOPMENT CO., LTD.) 20-05-1977		
A	--- DE-A-2 508 907 (INSTITUTUL DE CERCETARI)		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 23 C 8/00
A	--- FR-A-2 155 078 (KOLOMENSKY TEPLOVOZOSTROITELNY ZAVOD IMENI)		
A	--- FR-A-1 184 952 (LA SALLE STEEL)		
	--- -/-		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-06-1985	Examineur DEVISME F.R.
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			



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
A	PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 7, no. 269 (M-259)[1414], 30 novembre 1983; & JP - A - 58 146 762 (KAYABA KOGYO K.K.) 01-09-1983 -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 21-06-1985	Examineur DEVISME F.R.
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	