

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 801 142 A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

15.10.1997 Bulletin 1997/42

(51) Int Cl.⁶: **C23C 8/38, C23C 8/36**

(21) Numéro de dépôt: **97400816.1**

(22) Date de dépôt: **09.04.1997**

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL

(72) Inventeur: **Lebrun, Jean-Paul**
78380 Bougival (FR)

(30) Priorité: **12.04.1996 FR 9604561**

(74) Mandataire: **Bouget, Lucien et al**
Cabinet Lavoix
2, Place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cédex 09 (FR)

(71) Demandeur: **NITRUID**
95100 Argenteuil (FR)

(54) **Procédé de traitement de surface d'une pièce métallique, pièce métallique obtenue et ses applications**

(57) On porte la pièce, au moins dans une zone superficielle, à une température comprise entre 300 et 460°C. En maintenant une atmosphère gazeuse renfermant un élément interstitiel à l'état activé, à une pression comprise entre 0,5 et 200 mbars, au contact de la surface de la pièce, on fait pénétrer et diffuser l'élément

interstitiel dans la couche superficielle de la pièce de manière à obtenir, dans la couche superficielle, une solution solide exempte de précipités, renfermant de 5 à 50 atomes % de l'élément interstitiel. L'invention s'applique en particulier au durcissement des aciers inoxydables par le carbone.

EP 0 801 142 A2

Description

La présente invention concerne un procédé de traitement de surface d'une pièce métallique, et plus particulièrement, un procédé de durcissement de surface par enrichissement en carbone ou en bore d'une couche superficielle située au voisinage d'une surface de la pièce.

Pour durcir la surface des pièces métalliques, notamment de pièces en acier, et plus particulièrement de pièces en acier inoxydable austénitique, dont la résistance à l'usure ou à l'abrasion est médiocre, il est connu d'enrichir une couche superficielle des pièces en un élément interstitiel tel que l'azote à l'aide d'un plasma froid ou d'un faisceau d'ions. On forme ainsi, à la surface de la pièce une couche d'une épaisseur de quelques dizaines ou quelques centaines de micromètres (μm) extrêmement dure et résistante à l'usure. Cette couche est une solution solide d'azote dans la matrice métallique qui présente l'inconvénient de comporter également des précipités de nitrures qui dégradent sensiblement la résistance à la corrosion de la surface. Cette dégradation de la résistance à la corrosion rend le durcissement par solution solide d'azote, impropre à l'utilisation pour de nombreuses applications, en particulier, chaque fois qu'une résistance à la corrosion est nécessaire.

En particulier, dans le cas de pièces en acier inoxydable martensitique comportant une couche superficielle durcie par de l'azote, la tenue à la corrosion des pièces peut devenir insuffisantes ; en outre, la structure de l'acier peut devenir austénitique dans la couche superficielle, ce qui n'est pas favorable pour assurer une bonne dureté.

Dans le GB-A-226122.7, on a décrit un traitement de surface d'une pièce métallique dans lequel on met en contact avec une surface de la pièce portée à une température comprise entre 270 et 550°C, une atmosphère gazeuse renfermant un élément interstitiel tel que le carbone ou l'azote, à l'état ionisé, à une pression inférieure à 10 mtorr. Du fait de la faible pression de l'atmosphère gazeuse, la teneur de la couche superficielle en interstitiel reste faible même pour des durées de traitement de plusieurs heures.

En outre, dans certains cas, et plus particulièrement, pour les plus fortes températures de traitement des composés tels que des carbures ou des nitrures sont susceptibles de se former dans la couche superficielle, sous forme de précipités.

Dans le cas du traitement de surface d'une pièce en acier inoxydable, ces composés contiennent du chrome qui est prélevé dans la couche superficielle de la pièce en acier inoxydable. Il en résulte une dégradation de la tenue de la pièce à la corrosion.

Un but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient en proposant un procédé de durcissement de la surface d'une pièce métallique qui ne détériore pas sa résistance à la corrosion.

Un autre but de la présente invention est de propo-

ser un traitement de surface d'une pièce métallique qui puisse être mis en oeuvre industriellement, dans des conditions favorables en ce qui concerne les coûts et la durée du traitement.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement de surface d'une pièce métallique, dans lequel on introduit au moins un élément interstitiel dans une couche superficielle de la pièce voisine d'une surface de la pièce en mettant en contact avec la surface de la pièce, l'élément interstitiel à l'état activé et en faisant diffuser l'élément interstitiel dans la couche superficielle de la pièce, caractérisé en ce que :

- on porte la pièce, au moins dans sa zone superficielle, à une température comprise entre 300 et 460°C, et
- on maintient une atmosphère gazeuse renfermant l'élément interstitiel activé au contact de la surface de la pièce, à une pression comprise entre 0,5 et 200 mbars;

de manière à obtenir, dans la couche superficielle, une solution solide exempte de précipités renfermant de 5 à 50 atomes % d'élément interstitiel.

De préférence :

- la pression de l'atmosphère gazeuse au contact de la surface de la pièce pendant le traitement est comprise entre 0,5 et 20 m bars;
- l'atmosphère gazeuse est renferme au moins un composé gazeux comportant l'élément interstitiel, dans un plasma froid.
- l'atmosphère gazeuse renferme un diluant du composé gazeux constitué par l'un au moins des gaz suivants : hydrogène, argon, mélange d'hydrogène et d'argon.

Le composé gazeux peut être constitué par un hydrocarbure aliphatique ou aromatique ou par un cyclane.

Le composé gazeux peut être également constitué par du méthane et dans ce cas, l'atmosphère gazeuse peut renfermer de 5 à 30 % en volume de méthane.

Le composé gazeux peut encore être constitué par un dérivé gazeux du bore, par exemple, un diborane.

L'atmosphère gazeuse peut en outre, renfermer de l'azote ou un dérivé gazeux de l'azote tel que l'ammoniac.

Le procédé s'applique, notamment, aux pièces en alliage métallique dont la structure est cubique à face centrée, cubique centrée ou tétragonale, plus particulièrement, aux pièces en acier inoxydable austénitique ou martensitique, aux pièces en alliage à base de nickel et aux pièces en alliage à base de cobalt.

Le procédé peut s'appliquer également aux pièces en alliage métallique à base d'aluminium ou à base de titane.

La pièce métallique, obtenue, comporte une cou-

che superficielle durcie constituée d'une solution solide homogène de carbone ou de bore dans la matrice métallique de la pièce dont la teneur en carbone ou en bore est comprise entre 5 et 50 atomes % et de préférence entre 10 % et 30 %.

L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative et illustrée par les exemples qui suivent.

Pour durcir la surface d'une pièce métallique, par le procédé selon l'invention, on dispose la pièce dans l'enceinte d'un four de traitement de surface par plasma. L'enceinte est mise sous vide puis on introduit dans l'enceinte un mélange de gaz, dont la pression inférieure à la pression atmosphérique peut être comprise entre 0,5 et 200 mbars. Le mélange de gaz est constitué d'un gaz réactif d'une part, et de gaz de dilution d'autre part qui sont, par exemple, de l'hydrogène et de l'argon. Le gaz réactif est un composé gazeux soit de carbone, soit de bore; par exemple, un hydrocarbure aliphatique, un hydrocarbure aromatique ou un cyclane, et, notamment du méthane, ou, par exemple, un diborane. Le mélange gazeux peut également comporter une petite proportion d'un composé azoté gazeux.

Pour effectuer le traitement proprement dit, on ionise, au moins partiellement, le mélange gazeux, en créant un plasma froid. L'ionisation du mélange gazeux, d'une part, crée des ions qui, en bombardant la surface de la pièce, peuvent la dépassiver pour la rendre réactive et la chauffer, et, d'autre part, crée des espèces très réactives de carbone ou de bore, qui sont des atomes dont certaines couches électroniques sont excitées. Les espèces très réactives de carbone ou de bore réagissent avec la surface et pénètrent à l'intérieur par diffusion pour former une solution solide interstitielle exempte de précipités.

Pour que la diffusion du carbone ou du bore se fasse dans de bonnes conditions, la température de la surface doit être suffisante, et de préférence supérieure à 300 °C. Mais pour éviter la formation de précipités la température de la surface doit rester inférieure à 460 °C. Pour que la pénétration des éléments actifs dans le métal se fasse de façon satisfaisante, il est aussi nécessaire que la production d'élément actif à la surface de la pièce ne soit pas trop importante. En effet, avec le carbone, par exemple, si la production de carbone actif est trop rapide, il se forme, sur la surface de la pièce, un dépôt de noir de carbone néfaste pour le traitement. Pour éviter cela, on limite la teneur en gaz actifs du mélange gazeux afin d'équilibrer la cinétique de production d'élément actif à la surface de la pièce, et la cinétique de pénétration de l'élément actif dans la pièce. Par exemple, lorsque le gaz actif est du méthane, sa teneur dans le mélange gazeux, est comprise entre 5 et 30 % et, de préférence, de l'ordre de 10 %. L'atmosphère gazeuse au contact de la surface de la pièce est maintenue à une pression qui doit être supérieure à 0,5 et qui peut aller jusqu'à 200 mbars.

Le plasma peut être un plasma dit de "décharge,

c'est-à-dire un plasma engendré par une décharge électrique entre une anode et une cathode, la pièce à traiter étant portée à un potentiel cathodique et pouvant être, elle même, la cathode. Dans ce cas, les ions sont accélérés, ils viennent bombarder la surface de la pièce ce qui l'échauffe suffisamment pour qu'il n'y ait pas besoin de prévoir de moyen de chauffage supplémentaire.

Le plasma peut également, être un plasma engendré par un générateur d'ondes électromagnétiques, ou un générateur de micro-ondes, ou un plasma de "post-décharge", c'est-à-dire un plasma transféré depuis un générateur de plasma jusqu'à l'enceinte dans laquelle se trouve la pièce. Dans ce cas, le bombardement de la surface de la pièce peut être insuffisant pour provoquer l'échauffement nécessaire. Aussi, on chauffe la surface de la pièce, par exemple, par rayonnement.

La durée du traitement est fonction de l'épaisseur de la couche traitée qu'on veut obtenir, cette durée peut varier entre 1 heure et quelques dizaines d'heures.

On a pu montrer qu'en limitant la température d'échauffement de la couche superficielle de la pièce au cours du traitement, à une valeur maximale de 460°C et en maintenant au contact de la surface de la pièce une atmosphère gazeuse contenant un élément interstitiel tel que le carbone ou le bore à l'état activé, à une pression comprise entre 0,5 et 200 mbars, on obtient une couche superficielle constituée par une solution solide homogène totalement exempte de précipités, de l'élément interstitiel dans le métal de la pièce.

La solution solide renferme une forte proportion d'élément interstitiel, comprise entre 5 et 50 atomes % et, généralement comprise entre 10 et 30 atomes % . Suivant les conditions de mise en oeuvre du traitement et en particulier, en fonction de la durée du traitement, il est possible d'obtenir une couche superficielle durcie d'une épaisseur de 1 à 60 µm. La couche superficielle de la pièce peut présenter après le traitement une dureté Vickers Hv supérieure à 800.

Ce traitement, qui est applicable à une très grande variété d'alliages métalliques et, en particulier, aux alliages ayant une structure cubique à face centrée, cubique centrée ou tétragonale (par exemple, les aciers inoxydables austénitiques, ferritiques ou martensitiques), permet d'obtenir une couche de 1 à 60 µm d'épaisseur, d'une solution solide saturée, ou même sursaturée, de carbone ou de bore, homogène, c'est-à-dire exempte de précipités de carbures ou de borures, dont la dureté peut être supérieure à 800 Vickers ou même à 1000 Vickers et qui est très résistante à la corrosion. Le carbone peut être associé à de l'azote pour former la couche de solution solide. Par exemple, lorsque l'alliage est un acier austénitique, la couche carburée est inattaquable par les réactifs chimiques utilisés habituellement en métallographie et a une résistance à l'attaque par un brouillard salin supérieure à 1000 heures.

Dans le cas de pièces en acier inoxydable martensitique, par exemple de pièces mécaniques utilisées dans des milieux corrosifs et soumises à l'usure ou à

l'abrasion, on a réalisé un double traitement de surface permettant d'obtenir une bonne résistance à l'usure et à la corrosion. Mais dans une première phase, on soumet les pièces à une atmosphère gazeuse contenant de l'azote ou une substance renfermant de l'azote, à une température comprise entre 340 et 450°C et de préférence, entre 350 et 380°C, par exemple, à une température de l'ordre de 360°C. Les pièces présentent, après traitement, une couche superficielle chargée en azote. Cette couche s'est avérée présenter une tenue à la corrosion médiocre. Dans une seconde phase, on soumet les pièces à une atmosphère renfermant du carbone sous forme activée à une température généralement inférieure à la température de traitement au cours de la première phase et par exemple, comprise entre 300 et 350°C. La couche superficielle des pièces se charge en carbone, de telle sorte que se forme dans la couche superficielle, une solution solide de carbone dans l'acier de la pièce chargée en azote, lors de la première phase. Les pièces en acier martensitique présentent alors à la fois une forte résistance à l'usure et une très bonne tenue à la corrosion.

Ce traitement en deux phases successives s'applique en particulier aux pièces mécaniques en acier martensitique fortement sollicitées telles que les pièces utilisées dans le domaine du forage pétrolier ou encore aux outils ou lames de coupe.

A titre d'exemple, on a traité des raccords "rapides" en acier inoxydable 316 L, travaillant en milieu corrosif. Le traitement a été fait dans une atmosphère de méthane dilué dans de l'argon, à une température d'environ 400°C, pendant des durées comprises entre 24 et 36 heures. Les couches obtenues avaient une épaisseur comprise entre 20 et 50 µm, une dureté supérieure à 800 Vickers et une résistance à l'attaque par un brouillard salin supérieur à 1000 heures.

Egalement à titre d'exemple, on a traité des écrous en acier inoxydable austénitique destinés à l'industrie nucléaire, pendant 12 heures à une température d'environ 420 °C. Les écrous ainsi traités avaient des caractéristiques anti-grippantes remarquables du fait du niveau de dureté obtenu sur les filetages (Hv >800).

On a pu obtenir une très forte amélioration des caractéristiques de nombreuses pièces soumises au frottement et à l'usure en atmosphère corrosive.

Dans le cas de l'acier inoxydable austénitique, on a pu obtenir une tenue à l'usure dix fois supérieure à la tenue à l'usure d'un acier non-traité, la tenue à l'usure étant définie de manière quantitative à partir d'une mesure de la perte de poids d'un échantillon soumis à l'usure. Les pièces traitées ont également une tenue dans un brouillard salin supérieur à 1000 heures sans formation de piqûres.

Parmi les applications à des pièces soumises au frottement et à l'usure dans un milieu corrosif, on peut citer :

- les pièces pour robinets et vannes utilisés dans un

milieu corrosif telles que les clapets, les boisseaux, les sièges et les opercules.

La couche superficielle de la pièce sous forme de solution solide homogène d'un interstitiel tel que le carbone permet d'éviter tout grippage et d'obtenir une amélioration de la résistance à l'usure.

- des éléments d'assemblage vissés tels que les écrous, les vis et les boulons en acier inoxydable austénitique.

Le niveau de dureté obtenu sur le filetage (Hv >800) élimine tout risque de grippage. De plus, un essai en brouillard salin met en évidence une absence totale de piqûres de corrosion après 1000 heures d'essai.

- des raccords rapides en acier inoxydable austénitique pour les fluides corrosifs.
- des rouleaux de transport de tôles dans une installation de décapage de tôles, avant revêtement électrolytique.

Les rouleaux doivent résister à l'usure au passage de tôles et à l'action agressive des bains acides de décapage.

- des pièces mobiles de pompes utilisées dans l'industrie chimique ou l'industrie alimentaire, telles que les pistons, les chemises de cylindres, les rotors, les cages, les guides ou les mélangeurs.

De manière générale, le traitement selon l'invention, qui permet d'obtenir des couches de surface très dures, très résistantes à l'usure et très résistantes à la corrosion, peut être effectué sur toute sorte de pièces, et notamment, sur toute pièce mécanique soumise à l'usure en milieu corrosif (à titre d'exemple : industrie alimentaire, industrie chimique, industrie nucléaire, milieu marin, applications biomédicales); sur tout récipient en acier austénitique devant résister aux rayures, par exemples plats en acier inoxydable austénitique qui peuvent être revêtus avant formage; sur les lames d'objets coupants en acier inoxydable martensitique tels que des couteaux et des bistouris; sur des implants orthopédiques; sur des soupapes; sur des pièces de turbine ou de condenseurs soumises à la corrosion par piqûres. Le traitement peut, également, être réalisé sur une bande ou sur un flan métallique, mis en oeuvre après traitement.

Le traitement s'applique en particulier, dans le cas de panneaux en acier inoxydable austénitique décoratifs, par exemple, aux panneaux polis et/ou colorés par un procédé tel que l'anodisation. Dans ce cas, le durcissement de la surface des panneaux par formation d'une solution solide homogène de carbone dans une couche superficielle des panneaux, permet d'éviter des risques de rayures et de dégradation de l'aspect esthétique.

tique des panneaux.

Revendications

1. Procédé de traitement de surface d'une pièce métallique, dans lequel on introduit au moins un élément interstitiel dans une couche superficielle de la pièce voisine d'une surface de la pièce en mettant en contact avec la surface de la pièce, l'élément interstitiel à l'état activé et en faisant diffuser l'élément interstitiel dans la couche superficielle de la pièce, caractérisé en ce que :

- on porte la pièce, au moins dans sa zone superficielle, à une température comprise entre 300 et 460°C, et
- on maintient une atmosphère gazeuse renfermant l'élément interstitiel activé au contact de la surface de la pièce, à une pression comprise entre 0,5 et 200 mbars,

de manière à obtenir, dans la couche superficielle, une solution solide exempte de précipités renfermant de 5 à 50 atomes % d'élément interstitiel.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la pression de l'atmosphère gazeuse est comprise entre 0,5 et 20 mbars.

3. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse renferme au moins un composé gazeux comportant l'élément interstitiel activé, dans un plasma froid.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse renferme un diluant du composé gazeux constitué par l'un au moins des gaz suivants : hydrogène, argon, un mélange d'hydrogène et d'argon.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le composé gazeux est constitué par un hydrocarbure aliphatique ou aromatique ou un cyclane.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le composé gazeux est constitué par du méthane et que l'atmosphère gazeuse renferme de 5 à 30 % en volume de méthane.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que le composé gazeux est un dérivé gazeux du bore tel qu'un diborane.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que l'atmosphère gazeuse renferme en outre, de l'azote ou un dérivé gazeux de l'azote, tel que l'ammoniac.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que le plasma est généré par une décharge électrique entre une anode et une cathode qui peut être la pièce métallique.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 3 à 8, caractérisé en ce que le plasma est généré par un générateur de micro-ondes ou un générateur d'ondes électromagnétiques et éventuellement transféré pour être mis en contact avec la surface de la pièce.

11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la surface de la pièce est chauffée par rayonnement.

12. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la pièce est en un alliage métallique dont la structure est cubique à face centrée, cubique centrée ou tétragonale.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que l'alliage métallique est l'un des alliages suivants : acier inoxydable austénitique, acier inoxydable martensitique, alliage à base de nickel, alliage à base de cobalt.

14. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que l'alliage métallique est un alliage à base d'aluminium ou un alliage à base de titane.

15. Procédé suivant la revendication 1, dans le cas d'une pièce en acier inoxydable martensitique, caractérisé en ce que :

- dans une première phase, on soumet la pièce à une atmosphère renfermant de l'azote, à une température comprise entre 340 et 450°C et de préférence, entre 350 et 380°C, de manière à charger une couche superficielle de la pièce en azote et,
- dans une seconde phase, on soumet la pièce chargée en azote, à une atmosphère renfermant du carbone à l'état activé, à une température généralement inférieure à la température du traitement au cours de la première phase et comprise de préférence entre 300 et 380°C.

16. Pièce métallique comportant une couche superficielle durcie par un élément interstitiel constitué par l'un au moins des éléments carbone, bore et azote, caractérisée en ce que la couche superficielle est constituée par une solution solide homogène

exempte de précipités renfermant de 5 à 50 atomes % d'élément interstitiel.

17. Pièce métallique suivant la revendication 16, caractérisée en ce que la couche superficielle renferme de 10 à 30 atomes % d'interstitiel. 5
18. Pièce métallique suivant l'une quelconque des revendications 16 et 17, caractérisée en ce que la couche superficielle a une épaisseur comprise entre 1 et 60 μm . 10
19. Pièce métallique suivant l'une quelconque des revendications 16 à 18, caractérisée en ce que la couche superficielle a une dureté Vickers H_v supérieure à 800. 15
20. Utilisation d'une pièce métallique suivant l'une quelconque des revendications 16 à 19 comme pièce de frottement en ambiance corrosive et en particulier comme clapet, boisseau, siège ou opercule d'un robinet ou d'une vanne utilisée dans un milieu corrosif. 20
21. Utilisation d'une pièce métallique en acier inoxydable austénitique suivant l'une quelconque des revendications 16 à 19 comme élément d'un assemblage vissé tel qu'un écrou, une vis ou un boulon utilisable dans un milieu corrosif. 25
30
22. Utilisation d'une pièce métallique en acier inoxydable austénitique suivant l'une quelconque des revendications 16 à 19 comme raccord pour le transport de fluides spéciaux. 35
23. Utilisation d'une pièce métallique suivant l'une quelconque des revendications 16 à 19 comme rouleau de transport de tôle dans une installation de décapage. 40
24. Utilisation d'une pièce métallique suivant l'une quelconque des revendications 16 à 19 comme pièce mobile d'une pompe utilisée dans l'industrie chimique ou dans l'industrie alimentaire, telle qu'un piston, une chemise de cylindre, un rotor, une cage, un guide ou un mélangeur. 45
25. Utilisation d'une pièce métallique suivant l'une quelconque des revendications 16 à 19 comme implant orthopédique. 50
26. Utilisation d'une pièce métallique suivant l'une quelconque des revendications 16 à 19 comme panneau décoratif poli et/ou coloré. 55