



(11) **EP 1 743 952 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
17.01.2007 Bulletin 2007/03

(51) Int Cl.:
C23C 8/36 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **06290963.5**

(22) Date de dépôt: **13.06.2006**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Etats d'extension désignés:
AL BA HR MK YU

(30) Priorité: **13.07.2005 FR 0507542**

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

(72) Inventeurs:
• **Lebrun, Jean Paul
78380 Bougival (FR)**
• **Poirier, Laurent
78600 Maisons Laffitte (FR)**

(74) Mandataire: **Lagrange, Jacques Etienne M.M. et al
Cabinet Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)**

(54) **Procédé de traitement d'une pièce en titane ou alliage de titane et pièce obtenue.**

(57) Procédé de traitement de surface d'au moins une pièce en titane ou en alliage à base de titane selon lequel :

- on dispose la ou les pièces dans un conteneur qu'on dispose dans une enceinte de traitement contenant un milieu gazeux,
- on chauffe la ou les pièce (s) à une température de traitement,
- on génère au moins une espèce chimique activée par activation du milieu gazeux à l'extérieur du conteneur, la paroi du conteneur étant fermée à l'exception d'au moins un interstice dont la dimension d'ouverture empêche l'allumage du plasma à l'intérieur du conteneur mais permet

le passage d'au moins une espèce activée,
- on laisse la ou les espèce(s) activée(s) au contact de la surface de la pièce ou des surfaces des pièces pendant un temps de traitement, et
- on laisse refroidir la pièce ou les pièces, caractérisé en ce que le milieu gazeux est constitué d'un mélange d'un gaz contenant de l'azote et de 1 % à 99 % d'au moins un gaz de dilution neutre de telle sorte que la composition chimique du milieu gazeux est constituée exclusivement d'azote et d'un ou plusieurs éléments pris parmi l'hydrogène et les éléments neutres tels que l'argon.

EP 1 743 952 A1

Description

[0001] La présente invention est relative à un procédé de traitement de surface d'une pièce en titane ou en alliage à base de titane.

[0002] Les traitements de surface de pièces en titane ou en alliage de titane destinés à durcir la surface de ces pièces de façon à améliorer leur comportement en service, en particulier leur résistance à l'usure ou leur résistance au grippage ou toute autre propriété liée au contact de la surface avec d'autres milieux ou d'autres pièces, sont bien connus. Ces traitements consistent notamment en des traitements de nitruration ionique des pièces. Les traitements de nitruration ionique ont pour but de former à la surface des pièces en titane ou en alliage à base de titane, une couche fortement enrichie en azote dont les propriétés d'emploi sont adaptées aux usages envisagés. Dans ces traitements de nitruration ionique conventionnelle, la pièce ou les pièces en titane sont disposées dans une enceinte contenant un gaz riche en azote qui est excité, par exemple par une décharge électrique, de façon à former un plasma contenant des ions azote qui réagissent avec la surface de la pièce et l'enrichissent en azote. Chaque pièce est maintenue à une température adaptée pour que l'azote puisse pénétrer par diffusion à l'intérieur de celle-ci sur une profondeur fonction du temps pendant lequel on la soumet au contact du plasma.

[0003] Cette technique présente un certain nombre d'inconvénients, en particulier parce que, pour obtenir un traitement uniforme des surfaces des pièces, les pièces doivent être maintenues à une certaine distance les unes des autres. D'autre part les surfaces d'appui des pièces sur leur support sont mal enrichies en azote. En outre, il existe des risques importants de réaliser des coups d'arc qui conduisent à des fusions localisées des pièces. Enfin, les pièces sont traitées dans des fours qui ne sont pas toujours bien homogènes en température, il en résulte des dispersions dans les propriétés des différentes pièces obtenues.

[0004] Par ailleurs, le traitement de nitruration des pièces en titane ou en alliage à base de titane conduit à une coloration de celles-ci, fonction de la nature chimique de la couche en extrême surface. Mais cette coloration est irrégulière, en particulier près de toute discontinuité de la surface des pièces. Les irrégularités se traduisent par des effets d'auréoles ou de bords qui interdisent l'utilisation de cette technique pour des pièces d'aspect.

[0005] Enfin, lorsque les pièces comportent des parties creuses telles que des alésages, des défauts peuvent être engendrés par un phénomène appelé "cathode creuse". Ce phénomène résulte de la formation dans les parties creuses d'électrons secondaires engendrées par le bombardement ionique, qui génère de nouvelles espèces. Il en résulte une réaction en chaîne qui transforme l'énergie cinétique en énergie calorifique et qui peut aboutir à la fusion de la pièce.

[0006] Afin de remédier aux inconvénients de la nitru-

ration ionique conventionnelle des pièces en titane ou en alliage à base de titane, il a été proposé, notamment dans la demande de brevet européen EP 1 274 873, un procédé de traitement d'une pièce, notamment d'une pièce en titane ou en alliage à base de titane, selon lequel on dispose la pièce ou un ensemble de pièces dans un conteneur fermé par un couvercle laissant un interstice de faible dimension, qui est disposé lui-même à l'intérieur d'une chambre de réaction contenant un gaz dans lequel on génère des espèces réactives par l'intermédiaire par exemple d'un plasma ou d'une décharge électrique. Le conteneur comporte une fente d'épaisseur suffisamment faible pour empêcher l'allumage du plasma à l'intérieur du conteneur, mais suffisamment large pour permettre la diffusion à travers cette fente, d'espèces activées.

[0007] En outre, dans ce procédé, les gaz sont choisis spécifiquement pour que les espèces activées formées délivrent à la surface des pièces à traiter, deux éléments distincts pris parmi l'azote, le carbone, l'oxygène et le bore.

[0008] Avec ce procédé, on obtient une couche durcie par enrichissement en deux éléments interstitiels distincts pris parmi l'azote, le carbone, l'oxygène et le bore. En particulier, on réalise des surfaces durcies par enrichissement simultané en azote et en carbone.

[0009] Ce procédé a l'avantage de permettre de traiter des pièces prises en vrac tout en ayant un traitement bien uniforme de l'ensemble de la surface des pièces. Cependant il présente l'inconvénient de ne pas permettre d'obtenir des couches superficielles ayant des duretés aussi élevées que celles que l'on peut obtenir par un traitement de nitruration du titane ou d'un alliage de titane.

[0010] En outre, le traitement qui consiste à introduire simultanément de l'azote et du carbone et qui se fait en général en utilisant un mélange de gaz constitué d'azote et de méthane, présente l'inconvénient de générer une quantité très importante de suies qui viennent polluer l'enceinte de traitement ainsi que les pièces que l'on traite. Des essais ont été faits afin de déterminer si il ne serait pas possible d'obtenir des meilleures qualités de traitement à l'aide de ce procédé en utilisant de l'azote seul, c'est-à-dire en supprimant le méthane. Mais ces essais ont montré que les résultats n'étaient pas satisfaisants. On obtient bien un certain durcissement, mais ce durcissement est sensiblement inférieur à celui que l'on obtient par les traitements de nitruration classiques.

[0011] Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients en proposant un moyen de durcir la surface de pièces en titane ou en alliage à base de titane, notamment en alliage du type Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, ou en alliage contenant principalement du niobium et une forte proportion de titane tels que l'alliage du type Nb30Ti20W, ou constitué de tout autre alliage du même type, qui permette d'obtenir des duretés de surface aussi bonnes que celles obtenues par les traitements de nitruration ionique classiques, sans avoir les inconvénients de ces traitements, tout en permettant d'obtenir des traitements uni-

formes sur des surfaces des pièces, et éventuellement permettant de traiter un ensemble de pièces en vrac sans qu'il y ait d'irrégularités de traitement des pièces notamment aux zones de contact des pièces qui sont en vrac.

[0012] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de traitement de surface d'au moins une pièce en titane ou en alliage à base de titane selon lequel :

- on dispose la ou les pièces dans un conteneur qu'on dispose dans une enceinte de traitement contenant un milieu gazeux,
 - on chauffe la ou les pièce(s) à une température de traitement,
 - on génère au moins une espèce chimique activée par activation du milieu gazeux à l'extérieur du conteneur, la paroi du conteneur étant fermée à l'exception d'au moins un interstice dont la dimension d'ouverture empêche l'allumage du plasma à l'intérieur du conteneur mais permet le passage d'au moins une espèce activée,
 - on laisse la ou les espèce(s) activée(s) au contact de la surface de la pièce ou des surfaces des pièces pendant un temps de traitement, et
 - on laisse refroidir la pièce ou les pièces.
- Selon ce procédé, le milieu gazeux est constitué d'un mélange d'un gaz contenant de l'azote et de 1 % à 99 % d'au moins un gaz de dilution neutre de telle sorte que la composition chimique du milieu gazeux est constituée exclusivement d'azote et d'un ou plusieurs éléments pris parmi l'hydrogène et les éléments neutres tels que l'argon.

[0013] Le gaz de dilution est, par exemple, constitué d'hydrogène ou d'argon ou d'un mélange d'hydrogène et d'argon.

[0014] Le gaz contenant de l'azote est, par exemple, de l'azote moléculaire ou un dérivé gazeux de l'azote.

[0015] Après activation, le gaz contient des espèces activées prises notamment parmi les espèces ionisées N^+ et N_2^+ et les espèces neutres excitées, N , N_2 , NH et H .

[0016] La température de traitement est adaptée pour permettre la diffusion de l'azote dans la pièce et, peut être comprise entre 400°C et 1000°C, et de préférence entre 550°C et 850°C.

[0017] La température et la teneur en azote de l'atmosphère de traitement peuvent être ajustés pour que la surface des pièces soit constituée uniquement d'une couche de diffusion dont la couleur est grise métallique voisine de celle de l'alliage non traité.

[0018] La température et la teneur en azote de l'atmosphère de traitement peuvent aussi être ajustés pour que la surface des pièces soit constituée d'une couche de diffusion et d'une couche de combinaison de couleur jaune or.

[0019] Lorsque le milieu gazeux contient de l'hydrogène, le refroidissement de la pièce ou des pièces, en fin de traitement, est de préférence effectué sous vide.

[0020] Pour générer au moins une espèce activée, on

peut créer, dans le milieu gazeux, à l'extérieur du conteneur, un plasma par décharge électrique.

[0021] De préférence, la pression du milieu gazeux est inférieure à 100 mbars.

[0022] De préférence, le conteneur comporte au moins une ouverture refermée par un moyen ménageant avec le bord de l'ouverture un jeu suffisamment important pour laisser passer au moins une espèce active, mais suffisamment faible pour empêcher un plasma de pénétrer à l'intérieur du conteneur.

[0023] Le conteneur est par exemple constitué d'une boîte comprenant une paroi ayant au moins une ouverture fermée de façon non étanche par l'un des moyens suivants : couvercle posé sur la partie supérieure de la paroi formant le tour de l'ouverture, bouchon engagé avec jeu dans l'ouverture et support sur lequel repose la boîte retournée, selon le bord de l'ouverture.

[0024] Le container peut être lui-même percé de nombreux interstices permettant le passage d'espèces activées mais interdisant l'allumage du plasma à l'intérieur de celui-ci.

[0025] On peut traiter simultanément une pluralité de pièces qu'on a disposé dans au moins un conteneur.

[0026] Au moins une pièce peut comporter au moins une cavité ayant une dimension d'ouverture comprise entre 0,01 mm et 1 mm, dont la surface comporte une couche durcie par de l'azote.

[0027] Au moins une pièce peut constituer l'un des objets suivants : vis, écrou, ancillaire, implant orthopédique, soupape, bielle, segment de moteurs, axe, élément de lunetterie, club de golf, pièces de turbine, pièces de servocommande telle qu'un pallier, tube, engrenage, éléments de montre, éléments de vanne, boisseau, obturateur métallique, robinet, piston, cylindre, pièce de pompe (centrifuge, à palettes, à engrenage, à lobe), pièce de régulateur de débit, pièce de régulateur de pression, pièce d'électrovanne, crayon de grappe de commande de réacteur nucléaire à eau sous pression, bobine, flan.

[0028] L'invention concerne également une pièce en titane ou en alliage de titane susceptible d'être obtenue par le procédé selon l'invention, qui comporte au moins une surface durcie par de l'azote, ladite surface durcie ayant une couleur jaune or ou une couleur grise métallique voisine de celle de l'alliage non traité, uniforme sans effet de bord.

[0029] La pièce peut comporter au moins une cavité ayant une dimension d'ouverture comprise entre 0,01 mm et 1 mm, la surface interne de la cavité étant durcie par de l'azote.

[0030] La pièce est, par exemple, à usage biomédical.

[0031] L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative en regard des figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est une vue schématique en élévation et en coupe d'une installation de traitement permettant de mettre en oeuvre le procédé selon l'invention,
- la figure 2 est une vue en élévation et en coupe d'un

boîtier ou conteneur qui peut être utilisé pour la mise en oeuvre de traitement selon l'invention.

[0032] Le procédé de traitement selon l'invention est un procédé dans lequel on dispose une pièce ou un ensemble de pièces dans un conteneur fermé de façon à laisser des interstices de petite dimension permettant le passage des espèces activées tout en interdisant l'allumage d'un plasma à travers ces interstices qui sont disposés dans une atmosphère constituée d'un gaz ou d'un mélange de gaz comportant les éléments suivants, de l'azote et un ou plusieurs éléments pris parmi l'hydrogène et des éléments neutres tels que l'argon ou plus généralement les gaz rares. On notera que, notamment lorsqu'ils sont relativement importants, les interstices peuvent être allumés mais le plasma ne peut s'étendre à l'intérieur du container. Pour effectuer le traitement, d'une part, on crée des espèces chimiques excitées dans le gaz situé à l'extérieur du conteneur, par exemple, par l'intermédiaire d'une décharge électrique ou par des procédés de génération de plasma à l'aide de micro-ondes ou plus généralement d'ondes électromagnétiques. Simultanément, on chauffe les pièces pour les maintenir à une température qui est une température de traitement, on laisse l'ensemble pendant un temps suffisant pour que les espèces excitées pénètrent à l'intérieur du conteneur et viennent réagir avec la surface des pièces disposées à l'intérieur du conteneur et forment à la surface de ces pièces une couche durcie ayant l'épaisseur souhaitée.

[0033] L'atmosphère gazeuse dans laquelle on génère les espèces actives qui sont d'une part des espèces ionisées telles que les ions N^+ et N_2^+ et des espèces neutres excitées telles que N , N_2 , NH et/ou H , est constitué de préférence d'un mélange du type azote et gaz de dilution, le gaz de dilution étant soit de l'hydrogène, soit de l'argon, soit plus généralement un gaz neutre ou encore un mélange de tous ces gaz. Dans cette atmosphère gazeuse, les proportions de gaz de dilution sont comprises entre 1 % et 99 %.

[0034] En effet, les inventeurs ont constaté de façon très surprenante que, lorsqu'on fait le traitement à l'aide d'une atmosphère gazeuse constituée d'un gaz contenant essentiellement de l'azote dilué par un gaz de dilution neutre dans une proportion allant de 1 % à 99 %, on obtient un traitement de nitruration de la surface des pièces en titane ou en alliage de titane ayant à la fois des duretés équivalentes à celles qu'on obtient par la nitruration ionique classique et les qualités d'uniformité de surface que l'on obtient par les traitements du type carbonitruration réalisés dans des conteneurs.

[0035] Pour effectuer ce traitement, les pièces sont chauffées soit indirectement par l'intermédiaire de la surface du conteneur qui est lui-même chauffé, par exemple par l'intermédiaire du plasma, la surface du conteneur chauffe alors les pièces par rayonnement, soit par tout autre moyen de chauffage annexe disposé dans l'enceinte et/ou le container.

[0036] En fonction de la température de maintien des pièces et de la teneur en azote de l'atmosphère, on obtient des couches durcies de natures différentes. D'une façon générale, lorsque la température de maintien des pièces et/ou la concentration en azote sont relativement faibles, on obtient une couche superficielle de diffusion d'azote dans le titane ou dans l'alliage de titane, et dans ce cas la surface des pièces prend une belle couleur uniforme gris. En revanche, lorsque la température et/ou la concentration en azote sont élevées, on obtient une couche plus complexe comportant une couche externe, dite couche de combinaison, constituée d'un mélange de nitrure de titane TiN - Ti_2N , sous laquelle se trouve une couche de diffusion d'azote dans le titane ou dans l'alliage de titane. Dans ce cas, la pièce prend une couleur jaune or très caractéristique qui dans le cas du procédé mis en oeuvre est bien répartie uniformément sur la surface de la pièce. Les conditions particulières de température et de concentration en azote pour obtenir ou non une couche de combinaison, dépendent en outre de la nature de l'alliage. L'homme du métier sait déterminer les conditions de traitement à réaliser pour obtenir le résultat qu'il souhaite. Plus généralement, la température à laquelle les pièces doivent être maintenues est une température qui doit être suffisante pour permettre la diffusion de l'azote à l'intérieur des alliages de titane et cette température de préférence est comprise entre 400° et 1000°, et plus préférentiellement entre 550° et 850°. En effet, au-delà de 850° les pièces sont susceptibles de se déformer par fluage et en dessous de 550°, la diffusion peut être insuffisante. De façon plus précise, les températures doivent être adaptées d'une part en fonction de la nature de la couche que l'on souhaite obtenir en surface et d'autre part, en fonction de la nature de l'alliage. L'homme du métier sait choisir ces températures en fonction de ce qu'il souhaite obtenir. Les temps de maintien sont variables aussi en fonction de l'épaisseur des couches que l'on veut obtenir, et ces temps peuvent être compris entre une heure et plusieurs dizaines d'heures, voire plus. Enfin, l'atmosphère gazeuse de l'appareil dans lequel est réalisé le traitement est maintenu à une pression faible qui permet l'allumage du plasma à l'extérieur du conteneur, cette pression est en général inférieure à 100 mbars.

[0037] Enfin, lorsque le traitement est terminé, les pièces doivent être refroidies. En particulier, lorsque l'atmosphère dans laquelle le traitement est effectué contient de l'hydrogène, il est souhaitable de faire dégazer l'hydrogène qui aurait pu être absorbé par les pièces en titane lors du refroidissement, afin d'éviter que l'hydrogène réagisse avec le titane et forme des hydrures de titane. Afin d'assurer ce dégazage, on effectue le refroidissement des pièces après traitement, sous vide.

[0038] On va maintenant décrire plus en détail un mode de réalisation du traitement en faisant référence aux figures 1 et 2 qui représentent de façon schématique des équipements dans lesquels on réalise le traitement de pièces.

[0039] Comme il est visible sur la figure 1, l'installation de traitement est constituée par une enceinte de four 1, par exemple réalisée en deux parties 1a et 1b, séparables l'une de l'autre pour réaliser le chargement du four et assemblées l'une à l'autre avec interposition de joints, de manière que l'enceinte 2 du four soit pratiquement étanche aux gaz, de manière à empêcher l'entrée d'air dans le four, pendant le traitement.

[0040] L'enceinte du four peut être évacuée et remplie par un mélange gazeux tel que $N_2 + H_2 + Ar$, par exemple par l'intermédiaire d'un ajutage d'évacuation 3' et d'un ajutage de remplissage 3.

[0041] L'enceinte 1 du four de traitement renferme un support 4 sur lequel peuvent être disposées des pièces à traiter 5.

[0042] Comme il sera expliqué plus loin, dans le cas de la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut disposer avantageusement, sur le support 4, un ou plusieurs conteneurs non étanches renfermant les pièces à traiter.

[0043] Le support 4 est relié à une borne cathodique d'un générateur électrique 6 dont la seconde borne, anodique, est reliée électriquement à l'enceinte de four 1.

[0044] Le support 4 et les pièces ou conteneurs 5 disposés sur le support 4 sont ainsi portés à un potentiel cathodique par rapport à l'enceinte 1 qui est à un potentiel anodique.

[0045] Après avoir réalisé l'évacuation de l'enceinte 2 du four 1 et son remplissage en mélange gazeux $N_2 + H_2 + Ar$, à une pression inférieure à 100 mbars, on met en fonctionnement le générateur 6 de manière à créer une décharge lumineuse anormale entre la cathode constituée par le plateau 4 et les conteneurs 5 et la paroi 1 du four de traitement.

[0046] Un plasma est généré autour des conteneurs 5, dans la décharge lumineuse.

[0047] La décharge est contrôlée de manière à produire des espèces activées dans le mélange gazeux et en particulier les espèces neutres excitées N , N_2 , NH caractéristiques de la mise en oeuvre du procédé de l'invention dans un mélange gazeux renfermant de l'azote.

[0048] Les pièces sont de plus chauffées et leur température est régulée, pendant toute la durée du traitement, comme il sera décrit par la suite.

[0049] Pendant tout le traitement, on effectue également un renouvellement des gaz contenus dans l'enceinte 2, de manière continue, pour réguler la pression à l'intérieur de l'enceinte 2 et fournir constamment l'azote nécessaire pour générer les espèces activées utilisées lors du traitement.

[0050] Une caractéristique extrêmement importante du procédé selon l'invention est obtenue grâce à la réactivité exceptionnelle vis-à-vis du titane des espèces neutres excitées contenant de l'azote, et en particulier les espèces neutres excitées N , N_2 , NH , ces espèces neutres excitées conservant leur réactivité même après passage à travers un espace ne permettant pas l'allumage d'un plasma.

[0051] Dans la technique des plasmas, il est connu qu'un plasma ne peut pas se propager à travers un interstice dont la dimension d'ouverture est inférieure à une longueur appelée longueur de Debye qui dépend en particulier de la nature et de la pression du milieu gazeux du plasma.

[0052] Dans le cas du mélange gazeux et de la pression mentionnés plus haut, la longueur de Debye est de l'ordre de quelques dixièmes de millimètre.

[0053] Il n'est donc pas possible de réaliser l'allumage d'un plasma dans une partie d'une pièce ou dans le volume intérieur d'un conteneur séparé de la zone de décharge dans l'enceinte de traitement par une ouverture d'une dimension minimale, par exemple d'une épaisseur, inférieure à quelques dixièmes de millimètre.

[0054] Les inventeurs ont observé que, de manière extrêmement surprenante, dans le cas d'un plasma obtenu à partir d'un mélange gazeux renfermant de l'azote et de l'hydrogène ou des éléments neutres, on réalisait le traitement de surface de pièces en titane ou en alliage de titane sur des surfaces non exposées au plasma et séparées de la zone soumise au plasma par un interstice ayant une ouverture d'une dimension ne permettant pas l'allumage d'un plasma.

[0055] Les inventeurs ont pu montrer que cet effet était dû à la réactivité vis-à-vis du titane ou de l'alliage de titane tout à fait exceptionnelle et durable des espèces activées comportant de l'azote et, en particulier des espèces neutres excitées N , N_2 , NH .

[0056] Sur les pièces non exposées au plasma, l'apport d'azote est réalisé par les espèces neutres excitées N , N_2 , NH .

[0057] Les inventeurs ont pu également observer qu'un effet d'augmentation de l'activité du plasma est obtenu également dans le cas de plasmas produits par micro-ondes ou radiofréquence, dans un milieu gazeux renfermant de l'azote.

[0058] Ces observations ont permis de mettre en oeuvre un procédé de traitement de surface de pièces à l'intérieur de conteneurs non étanches placés à l'intérieur de l'enceinte de traitement.

[0059] Sur la figure 2, on a représenté un conteneur 5 qui comporte un corps 5a, par exemple de forme cylindrique fermé par un fond, à une première extrémité, et ouvert, à une seconde extrémité, ainsi qu'un couvercle 5b constitué par une simple plaque métallique posée sur l'extrémité ouverte du corps cylindrique 5a du conteneur 5. Le conteneur 5 est donc constitué sous la forme d'une simple boîte cylindrique ayant un couvercle plan rapporté et posé sur le bord d'extrémité du corps cylindrique 5a.

[0060] Le conteneur tel que 5 a été utilisé pour réaliser, à l'intérieur de la chambre de traitement 2 du four 1, le traitement de surface de pièces 7 disposées en vrac à l'intérieur du conteneur. Les pièces 7 sont par exemple des écrous ou des vis en alliage à base de titane tel que le Ti6Al4V.

[0061] De manière avantageuse, le corps 5a et le couvercle 5b de la boîte cylindrique peuvent être de préfé-

rence en alliage de titane. La surface interne du corps 5a de la boîte et éventuellement du couvercle 5b peut être revêtue d'un matériau isolant tel qu'une céramique.

[0062] On a pu montrer que la mise en oeuvre du procédé, c'est-à-dire le traitement de surface des pièces 7 à l'intérieur du conteneur 5, était pratiquement indépendante de l'épaisseur de paroi du corps de boîte 5a. En revanche, le traitement des pièces 7 à l'intérieur du conteneur 5 n'est possible que si le jeu entre le couvercle 5b et le bord supérieur du corps 5a du boîtier, lorsque le couvercle 5b est posé sur le corps 5a, est au moins égal à une longueur faible de l'ordre d'un centième de millimètre.

[0063] Au lieu d'un conteneur 5 comportant une paroi pleine ou corps 5a fermée par un couvercle 5b posé sur une extrémité de la paroi, on peut utiliser un conteneur 5 comportant une paroi percée d'une pluralité d'ouvertures à l'intérieur desquelles on engage des éléments d'obturation avec un jeu faible ne permettant pas l'allumage d'un plasma à travers les ouvertures de la paroi. On peut également placer le conteneur 5 réalisé sous la forme d'une boîte, par exemple cylindrique, dans une disposition retournée de manière qu'elle repose suivant le bord de son ouverture sur un support assurant une fermeture non étanche de la boîte. Le container peut également être lui-même percé de nombreux interstices permettant le passage d'espèces activées mais interdisant l'allumage du plasma à l'intérieur de celui-ci.

[0064] De manière générale, le conteneur présente au moins une ouverture refermée par un moyen de fermeture ménageant avec le bord de l'ouverture un jeu non nul au sens mécanique mais suffisamment important pour laisser passer la ou les espèces activées et suffisamment faible pour empêcher un plasma de pénétrer à l'intérieur du conteneur.

[0065] Comme il est visible sur la figure 1, un ou plusieurs boîtiers 5 sont disposés sur le support 4 et portés à un potentiel cathodique à l'intérieur de l'enceinte de traitement. On s'est assuré que le jeu résiduel entre le couvercle 5b et le corps 5a des conteneurs 5 est inférieur à la longueur de Debye. En fait, on a réalisé différentes expériences avec un jeu variable, compris entre 1 centième et dix dixièmes de millimètre, entre le couvercle 5b et le corps 5a des conteneurs dû à la rugosité des surfaces et à une force d'appui ou de serrage variable appliquée sur le couvercle 5b.

[0066] Dans tous les cas, il ne se produit pas d'allumage du plasma à l'intérieur du conteneur 5, lorsqu'on produit une décharge électrique entre les conteneurs 5 et la paroi 1 du four.

[0067] On a pu observer que jusqu'à des jeux de l'ordre du centième de millimètre, le traitement de durcissement des pièces 7 pouvait être réalisé à l'intérieur du conteneur 5. En revanche, si l'on effectue un serrage hermétique du couvercle 5b contre le corps 5a, les pièces 7 ne sont pas traitées.

[0068] Aux températures de traitement du titane et des alliages à base de titane, telles qu'elles ont été définies

plus haut, et en particulier au dessus de 550°C, les espèces neutres excitées telles que N, N₂, NH peuvent se retrouver à l'état actif à l'intérieur des conteneurs, du fait de leur durée de vie suffisante. Ces espèces excitées ayant une très grande réactivité vis-à-vis du titane ou des alliages de titane, peuvent réaliser l'apport d'azote aux pièces 7. En outre, un interstice de quelques dixièmes de millimètre permet par exemple d'interdire l'allumage du plasma ou à l'intérieur du conteneur tout en assurant le passage des espèces neutres excitées actives.

[0069] Il est à remarquer que, dans le cas de la mise en oeuvre de l'invention, un intervalle de dimension d'ouverture de l'interstice permettant le traitement sans contact avec le plasma, par exemple compris entre 0,01 et 1 mm, ne constitue pas une condition absolue, certaines valeurs supérieures à 1 mm permettant par exemple d'interdire l'allumage du plasma tout en assurant le passage des espèces neutres excitées. Notamment pour les trous de diamètre important, la pression du gaz est un facteur à prendre en compte. L'homme du métier peut, sans difficulté, par exemple, par quelques essais, déterminer les conditions opératoires permettant d'obtenir un résultat satisfaisant.

[0070] Des valeurs inférieures à 0,01 mm permettent aussi le traitement mais avec une efficacité moindre.

[0071] Sur la figure 2, on a représenté un ajutage 8 d'un conteneur 5 qui peut être relié à un moyen d'évacuation du mélange gazeux vers l'extérieur de la chambre de traitement 2 du four. On favorise ainsi l'introduction du mélange gazeux contenant des espèces neutres activées à l'intérieur des conteneurs 5, lorsqu'un tel mode d'évacuation par l'intermédiaire des conteneurs est utilisé.

[0072] Le traitement des pièces 7 à l'intérieur du conteneur 5 est réalisé à une température permettant d'obtenir une diffusion d'azote à l'intérieur de la pièce et la formation d'une couche de diffusion d'azote dans l'alliage de titane et éventuellement en extrême surface de la pièce une couche dite couche de combinaison constituée de nitrure de titane.

[0073] Pour cela, le traitement est effectué à une température qui est comprise de préférence entre 400°C et 1000°C, et de préférence entre 550°C et 850°C, avec un temps de traitement qui est adapté pour obtenir une diffusion de l'azote sur une profondeur suffisante. Ce temps de traitement peut être compris par exemple entre 1 heure et 24 heures, ou plus selon la nature des pièces et l'épaisseur de la couche que l'on souhaite obtenir.

[0074] La température de traitement est de préférence supérieure à 550°C, de façon à obtenir une diffusion suffisamment rapide de l'azote. Elle est de préférence inférieure à 850°C, parce que au-delà de 850°C, les pièces sont susceptibles de fluer sous leur propre poids, du fait de la température élevée.

[0075] Par ailleurs, la température et le mélange gazeux peuvent être ajustés selon que l'on veut obtenir une surface ne comportant pas de couche de combinaison ou, au contraire, comportant une couche de com-

binaison.

[0076] A suffisamment basse température et avec un mélange gazeux pauvre en azote (par exemple à la température de 550°C; et avec un pourcentage d'azote de 15%) il ne se forme pas de couche de combinaison, et l'extrême surface de la pièce est du titane ou un alliage de titane avec simplement une forte concentration d'azote. Une telle surface est de couleur grise métallique voisine de celle de l'alliage non traité.

[0077] En revanche, lorsque la température est plus élevée et le mélange gazeux plus riche en azote (par exemple à la température de 750°C; et avec un pourcentage d'azote de 90%), il se forme en extrême surface une couche de combinaison constituée d'un mélange TiN-Ti₂N, constituée de nitrure de titane extrêmement dure sur une épaisseur faible. Une telle couche se prolonge à l'intérieur de la pièce par une couche de diffusion. Lorsqu'on forme une couche de combinaison à la surface de la pièce, la pièce prend une belle couleur jaune or. Bien évidemment les températures de 550°C et de 750°C ainsi que les teneurs en azote de gaz sont données à titre indicatif et peuvent aussi dépendre éventuellement de la nature exacte de l'alliage.

[0078] Les couches durcies que l'on peut obtenir sont des couches dont l'épaisseur peut être comprise entre 1 µm et 200 µm, suivant à la fois la durée du traitement et la température du traitement.

[0079] Lorsque la surface de la pièce est constituée d'une couche de diffusion contenant de l'azote en des teneurs pouvant être comprises entre 3 atomes % et 50 atomes %, la dureté de la couche obtenue en extrême surface est de l'ordre de 600 Vickers, plus généralement est comprise entre 500 et 700 Vickers (HV01) mesurés sous une charge de 100 grammes. La dureté décroît régulièrement lorsque la profondeur sous la surface augmente pour atteindre la dureté normale de l'alliage considéré.

[0080] En revanche, lorsque le traitement est effectué dans les conditions telles qu'il se forme une couche de combinaison en extrême surface, dont l'épaisseur est comprise entre 2 et 4 µm, en général, la dureté en extrême surface est comprise entre 600 Vickers et 1000 Vickers (HV01) mesurés sous une charge de 100 grammes. La plus grande dureté correspondant à la couche de combinaison. Sous cette couche, la dureté correspond à celle d'une couche de diffusion. Cette dureté décroît régulièrement lorsque la profondeur sous la surface augmente. On notera que la valeur intrinsèque de la couche de combinaison mesurée sous une charge inférieure à 100g est quant à elle supérieure à 1000 Vickers et atteint par exemple, environ 3500 Vickers sous 1 gr.

[0081] Pour réaliser ce traitement, et en particulier pour réaliser le chauffage, on peut effectuer un chauffage des pièces, par exemple à l'aide de résistances chauffantes disposées dans l'enceinte de traitement. On peut également effectuer le chauffage par un moyen de chauffage indirect dans lequel les parois de l'enceinte qui contient les pièces sont chauffées par le plasma généré à

l'extérieur pour créer les espèces actives. Dans ce cas, c'est le rayonnement de la paroi de l'enceinte qui chauffe les pièces que l'on souhaite traiter. Bien évidemment, il est possible de combiner les moyens de chauffage, c'est-à-dire, d'une part prévoir un chauffage par les parois de l'enceinte, elles-mêmes chauffées par le plasma, et un chauffage complémentaire réalisé, par exemple, par des résistances électriques.

[0082] Le traitement qu'on réalise sur des pièces en titane ou en alliage de titane, a l'avantage de donner à ces pièces des propriétés d'usages intéressantes. A titre d'exemple, on a effectué un traitement à l'intérieur d'un conteneur de pièces constituées par des vis en alliage de type Ti6Al4V, à une température d'environ 750°C pendant environ 18 heures. Les vis ainsi traitées avaient des caractéristiques anti-grippantes tout à fait remarquable. A titre d'exemple également, on a réalisé le traitement de lots de pièces en alliage de titane à une température de l'ordre de 750°C, pendant une durée de l'ordre d'une dizaine d'heures. On a ainsi obtenu des couches de diffusion sur des pièces d'une épaisseur comprise entre 20 µm et 100 µm, ayant une dureté supérieure à 600 Vickers (HV01) mesurés sous une charge de 100 grammes et des caractéristiques en frottements et en usure très fortement améliorées par rapport aux pièces non traitées.

[0083] Dans les exemples ci-dessus, les pièces étaient dans des conteneurs tels que le conteneur qui a été décrit, disposé dans une enceinte dans laquelle on avait introduit un mélange d'azote et d'hydrogène ou d'azote, d'hydrogène et d'argon, à une pression inférieure à 100 mbars, et dans lequel on avait généré des espèces actives en créant un plasma par des charges électriques.

[0084] Le procédé qui vient d'être décrit présente l'avantage de permettre de traiter un ensemble de pièces sans générer de plasma ou d'arcs électriques au voisinage de la surface des pièces. Cela évite de détériorer la surface des pièces.

[0085] Ce traitement qui présente de nombreux avantages puisqu'il évite le contact direct des pièces avec le plasma, permet de traiter des pièces disposées de façon unitaires ou en vrac à l'intérieur du conteneur, des pièces empilées l'une sur l'autre, dans ce cas, les surfaces en contact des pièces de l'empilement sont soumises au traitement de la même manière que les surfaces apparentes, ou encore des bobines enroulées dont l'interstice entre les spires successives permettent le passage de l'espèce activée.

[0086] Le traitement permet également d'effectuer un traitement de surface par des espèces activées d'azote à l'intérieur de cavités de très petites dimensions, et par exemple des surfaces intérieures d'un canal d'injection d'un injecteur de carburant ou des canaux d'une rampe d'injection d'un véhicule automobile.

[0087] En outre, le procédé permet de traiter dans de bonnes conditions des pièces ayant des cavités ou des fentes dont les dimensions permettraient, dans les conditions de traitement de nitruration ionique classique, l'al-

lumage du plasma. En effet, du fait de la présence du container, dans le cas l'invention, un plasma ne peut pas s'allumer dans les cavités, et donc il n'y a pas de risque de détériorer la surface de ces cavités, contrairement au cas de la nitruration ionique classique.

[0088] La surface interne du conteneur peut être conductrice ou au contraire non conductrice d'électricité de sorte que les pièces sont soit polarisées, soit non polarisées pendant le traitement. On peut par exemple réaliser le traitement de pièces de conteneur revêtu intérieurement d'une matière isolante, par exemple par une céramique.

[0089] La réactivité des espèces activées qui permet de traiter des cavités de petites dimensions permet de traiter des pièces de très grande longueur qui possèdent des alésages dans l'axe très longs. Ces pièces peuvent être par exemple des tubes.

[0090] De façon générale, l'invention peut être appliquée à des pièces très diverses et notamment à toute pièce de mécanique soumise à l'usure en milieu corrosif. Par exemple, l'invention peut être réalisée de manière avantageuse pour réaliser des matériels utilisés dans le cadre de l'industrie biomédicale, de l'industrie aéronautique, de l'industrie horlogère, de l'industrie nucléaire, de l'industrie automobile, de l'industrie alimentaire, de l'industrie sportive de loisir et de compétition, de l'industrie chimique ou encore des pièces utilisées en milieu marin.

[0091] L'invention connaît des applications particulièrement intéressantes dans le cadre des alliages de titane soumis à des sollicitations en frottements, ou à des pressions de contact modérément élevées et devant résister à des rayures, à l'usure ou au grippage

[0092] Sans ce que soit limitatif, l'invention peut être appliquée de manière avantageuse à des vis ou à des éléments de fixation, par exemple utilisé dans l'industrie biomédicale ou dans l'industrie aéronautique. En particulier dans l'industrie biomédicale, l'invention peut être appliqué à tout élément d'implant orthopédique.

[0093] L'invention s'applique à des soupapes, à des injecteurs de carburant de véhicules automobiles, à des segments de moteurs qui peuvent être traités à l'état empilé ou à des pièces de turbine soumises à la corrosion par piqure. L'invention s'applique à toutes pièces telles que vannes, boisseaux, obturateurs métalliques, robinets, pistons, cylindres, pièces de pompe, (centrifuge, à palette, à engrenage, à lobe), pièces de régulateur de débit, pièce de régulateur de pression, pièces d'électrovanne, pièces de servocommandes telles que des paliers.

[0094] Le traitement peut être réalisé sur une bande qui peut être enroulée ou sur un flan métallique mis en oeuvre après traitement.

[0095] On notera que le traitement de surface selon l'invention peut être réalisé dans un autre but que d'assurer un durcissement. D'une façon générale, tout traitement visant à modifier au moins une propriété de la surface de la pièce par interactions avec les espèces activées, peut être envisagé. En particulier, le traitement

de surface suivant l'invention peut être réalisé même sur une surface passivée.

[0096] Enfin, le traitement selon l'invention est un traitement dans lequel on introduit dans les pièces que de l'azote. Il est donc réalisé avec un mélange de gaz dont la composition chimique est constituée exclusivement d'azote et d'éléments neutres. Cependant, pour réaliser le traitement, on peut utiliser des gaz industriels qui contiennent des impuretés. Ces impuretés, qui peuvent contenir notamment du carbone, de l'oxygène, du bore, doivent être en quantité suffisamment faible pour ne pas avoir d'effet significatif sur le traitement. On peut notamment utiliser les gaz industriels de pureté classique, par exemple azote industriel de pureté supérieure ou égale à 99,8% en volume, hydrogène industriel de pureté supérieure ou égale à 99,8% en volume, argon industriel de pureté supérieure ou égale à 99,99% en volume.

Revendications

1. Procédé de traitement de surface d'au moins une pièce en titane ou en alliage à base de titane selon lequel :

- on dispose la ou les pièces dans un conteneur qu'on dispose dans une enceinte de traitement contenant un milieu gazeux,
- on chauffe la ou les pièce (s) à une température de traitement,
- on génère au moins une espèce chimique activée par activation du milieu gazeux à l'extérieur du conteneur, la paroi du conteneur étant fermée à l'exception d'au moins un interstice dont la dimension d'ouverture empêche l'allumage du plasma à l'intérieur du conteneur mais permet le passage d'au moins une espèce activée,
- on laisse la ou les espèce(s) activée(s) au contact de la surface de la pièce ou des surfaces des pièces pendant un temps de traitement, et
- on laisse refroidir la pièce ou les pièces,

caractérisé en ce que le milieu gazeux est constitué d'un mélange d'un gaz contenant de l'azote et de 1 % à 99 % d'au moins un gaz de dilution neutre de telle sorte que la composition chimique du milieu gazeux est constituée exclusivement d'azote et d'un ou plusieurs éléments pris parmi l'hydrogène et les éléments neutres tels que l'argon.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le gaz de dilution est constitué d'hydrogène ou d'argon ou d'un mélange d'hydrogène et d'argon.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, **caractérisé en ce que** le gaz contenant de l'azote est de l'azote moléculaire ou un dérivé gazeux de l'azote.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que**, après activation, le gaz contient des espèces activées prises parmi les espèces ionisées N^+ et N_2^+ et les espèces neutres excitées, N, N_2 , NH et H. 5
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la température de traitement est adaptée pour permettre la diffusion de l'azote dans la pièce. 10
6. Procédé selon la revendication 5, **caractérisé en ce que** la température de traitement est comprise entre 400°C et 1000°C, et de préférence entre 550°C et 850°C. 15
7. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, **caractérisé en ce que** la température de traitement et la teneur en azote de l'atmosphère de traitement sont ajustés pour que la surface de la ou des pièce(s), après traitement, soit constituée d'une couche de diffusion de couleur gris. 20
8. Procédé selon la revendication 5 ou la revendication 6, **caractérisé en ce que** la température de traitement et la teneur en azote de l'atmosphère de traitement sont ajustés pour que la surface de la pièce ou des pièces, après traitement, comporte une couche de diffusion et une couche de combinaison de couleur jaune or. 25 30
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que**, lorsque le milieu gazeux contient de l'hydrogène, le refroidissement de la pièce ou des pièces, en fin de traitement, est effectué sous vide. 35
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce que** pour générer au moins une espèce activée, on crée, dans le milieu gazeux, à l'extérieur du conteneur, un plasma par décharge électrique. 40
11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la pression du milieu gazeux est inférieure à 100 mbars. 45
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** le conteneur comporte au moins une ouverture refermée par un moyen ménageant avec le bord de l'ouverture un jeu suffisamment important pour laisser passer au moins une espèce active, mais suffisamment faible pour empêcher un plasma de pénétrer à l'intérieur du conteneur. 50 55
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** le conteneur est constitué d'une boîte com-
prenant une paroi ayant au moins une ouverture fermée de façon non étanche par l'un des moyens suivants : couvercle posé sur la partie supérieure de la paroi formant le tour de l'ouverture, bouchon engagé avec jeu dans l'ouverture, support sur lequel repose la boîte retournée, selon le bord de l'ouverture, container comprenant une pluralité d'interstices de taille adaptée pour empêcher l'allumage du plasma à l'intérieur du container tout en permettant le passage des espèces activées.
14. Procédé selon l'une quelconque de revendications 1 à 13, **caractérisé en ce qu'on** traite simultanément une pluralité de pièces qu'on a disposé dans au moins un conteneur.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, **caractérisé en ce qu'au** moins une pièce comporte au moins une cavité ayant une dimension d'ouverture comprise entre 0,01 mm et 1 mm et dont la surface comporte une couche durcie par de l'azote.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'au** moins une pièce constitue l'un des objets suivants : vis, écrou, ancillaire, implant orthopédique, soupape, bielle, segment de moteurs, pièces de turbine, pièces de servocommande telle qu'un palier, axe, arbre, club de golf, tube, engrenage, éléments de montre, éléments de vanne, boisseau, obturateur métallique, robinet, piston, cylindre, pièce de pompe (centrifuge, à palettes, à engrenage, à lobe), pièce de régulateur de débit, pièce de régulateur de pression, pièce d'électrovanne, bobine, flan.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 16, **caractérisé en ce que** la ou les pièces obtenues comportent au moins une surface durcie par l'azote ayant une couleur jaune or ou une couleur gris métallique voisine de celle de l'alliage, uniforme, sans effet de bord.

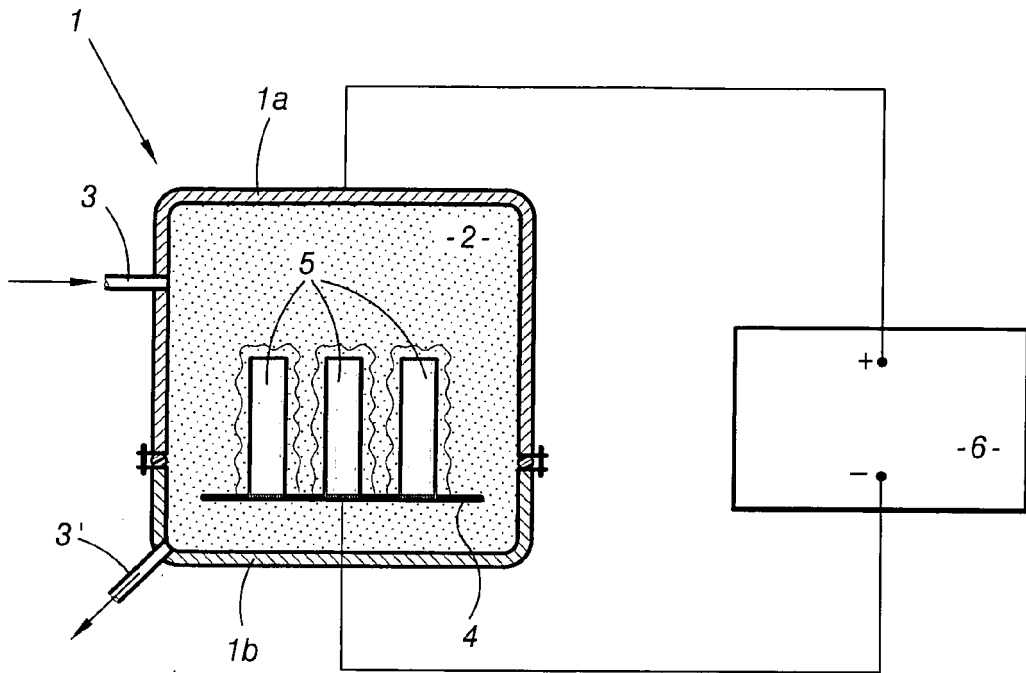


FIG. 1

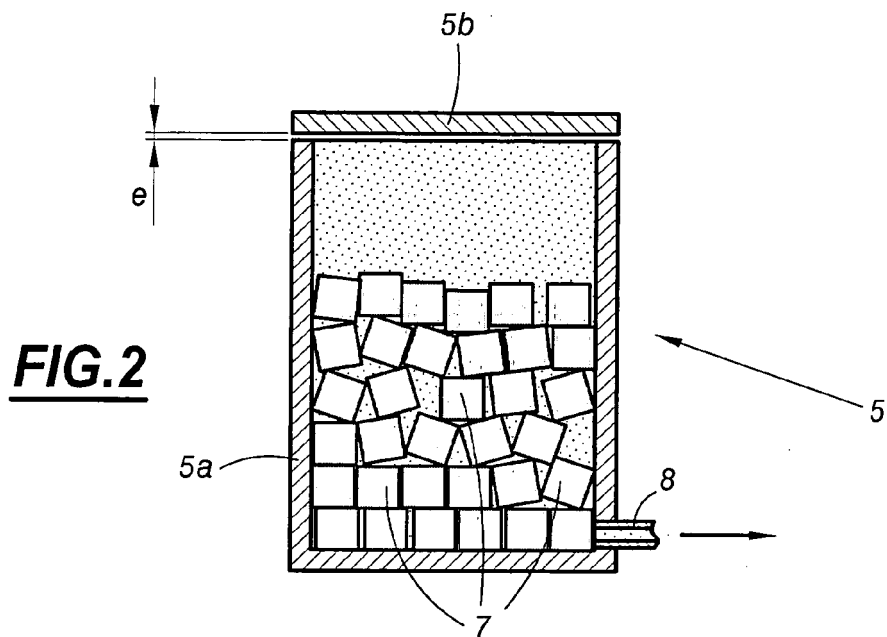


FIG. 2



DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	WO 2004/042106 A (PLASMA METAL S.A; GEORGES, JEAN, N) 21 mai 2004 (2004-05-21) * page 5, ligne 1,8-10,16-25; revendications 1,5 * * page 4, ligne 4 - ligne 11 * -----	1-17	INV. C23C8/36
A,D	EP 1 274 873 A (NITRUVID) 15 janvier 2003 (2003-01-15) * revendication 1 *	1-17	
A	EP 0 801 142 A (NITRUVID) 15 octobre 1997 (1997-10-15) * revendications 1,4,14 * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C23C
6 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche Munich		Date d'achèvement de la recherche 14 novembre 2006	Examineur GONZALEZ-JUNQUERA, J
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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 06 29 0963

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-11-2006

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2004042106	A	21-05-2004	AU 2003301832 A1	07-06-2004
			LU 90986 A1	10-05-2004

EP 1274873	A	15-01-2003	AT 301734 T	15-08-2005
			DE 60112564 D1	15-09-2005
			DE 60112564 T2	16-02-2006
			ES 2247100 T3	01-03-2006
			FR 2807956 A1	26-10-2001
			WO 0179579 A1	25-10-2001
			US 2004045636 A1	11-03-2004

EP 0801142	A	15-10-1997	DE 69713662 D1	08-08-2002
			DE 69713662 T2	05-12-2002
			FR 2747398 A1	17-10-1997

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- EP 1274873 A [0006]