

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 81 11874

⑤④ Milieu de trempe aqueux pour métaux et alliages ferreux.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 21 D 1/60.

②② Date de dépôt..... 5 juin 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 10-12-1982.

⑦① Déposant : SERVIMETAL, résidant en France.

⑦② Invention de : Pierre Guerit, Pierre du Manoir et Jacques Olivier.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Claude Pascaud, Pechiney Ugine Kuhlmann,
28, rue de Bonnel, 69433 Lyon Cedex 3.

-1-

MILIEU DE TREMPE AQUEUX POUR METAUX ET ALLIAGES FERREUX

La présente invention concerne un milieu de trempe aqueux pour des métaux et alliages ferreux et, plus particulièrement, pour des aciers
5 au carbone et des aciers alliés.

Il est connu que les caractéristiques mécaniques optimales des aciers ne sont obtenues qu'après un chauffage à température élevée suivi d'une trempe. La vitesse et les conditions de refroidissement de
10 l'acier, au cours de la trempe, ont une influence déterminante sur les propriétés mécaniques. Si ces conditions ne sont pas respectées, il peut en résulter, en outre, des déformations et même des tapures des pièces trempées.

15 La trempe est généralement effectuée dans un milieu liquide ou fluide. Le milieu liquide, selon la vitesse de refroidissement désirée, peut être du type aqueux, huileux ou igné (sel fondu).

La théorie et la pratique de la trempe des aciers sont exposées, par exemple, dans le chapitre "Quenching of steel", pages 15 à 36 du tome 2 du "Metals Handbook", 8ème édition, édité par American Society of Metals.
20

La présente invention se rattache au domaine de la trempe en milieu aqueux.
25

Lorsqu'une pièce en acier, préalablement portée à température élevée, par exemple 850°C, est trempée dans de l'eau, le refroidissement s'effectue en trois stades bien distincts :

- 30 - Le premier stade, qui correspond à l'intervalle de température de 850°C à environ 500°C, correspond à la "caléfaction". La pièce est entourée d'une gaine de vapeur qui l'isole de l'eau liquide et ralentit le refroidissement.
- Le second stade, qui correspond approximativement à l'intervalle
35 de température d'environ 500°C à environ 150°C, correspond à l'ébullition nucléée, c'est-à-dire à l'apparition de bulles de vapeur sur un grand nombre de points de la pièce.
- enfin, le troisième stade correspond à un refroidissement par conduction et convection, grâce au contact direct entre l'eau liquide

et la pièce.

La qualité d'un milieu de trempe donné peut être appréciée par un test consistant à prendre une éprouvette standard en métal bon conducteur de la chaleur (argent, de préférence) au sein de laquelle on a disposé un capteur de température, à la porter à haute température dans un four réglé et thermostaté (par exemple 850°C s'il s'agit d'un milieu de trempe pour acier), à l'immerger immédiatement à la sortie du four dans le milieu de trempe et à enregistrer l'évolution de sa température en fonction du temps. Les dimensions de l'éprouvette peuvent être, par exemple : diamètre 8 mm, longueur 24 mm, ou diamètre 16 mm, longueur 48 mm.

On peut ainsi tracer, pour chaque milieu de trempe, et à température initiale égale des séries de courbes température/temps qui permettent d'évaluer, de façon objective, les qualités et défauts desdits milieux (courbes dites de "drasticité").

Il est connu, par ailleurs, d'ajouter à l'eau utilisée comme milieu de trempe, différents additifs pour en régulariser l'action et pour déplacer dans le sens désiré, et autant que faire se peut, la transition entre la caléfaction et l'ébullition nucléée.

En 1960, dans une notice commerciale, la société WYANDOTTE CHEMICAL Co préconisait l'emploi de polyoxyalkylènes glycols comme additif aux milieux de trempe. Le produit désigné par la marque déposée PLURACOL V 10 avait une masse moléculaire de 25000 à 35000.

Dans le "Metals Handbook" précédemment cité, on signale que l'addition de 0,01 % d'alcool polyvinylique dans l'eau de trempe augmente sensiblement la vitesse de refroidissement pendant la phase de caléfaction.

Dans le brevet français FR 1 525 603 au nom de B.A.S.F., A.G., on préconise l'addition d'un polymère hydrosoluble, contenant des groupes (-CO-NH-) à une teneur comprise entre 0,1 et 1 % en poids.

Dans la demande de brevet allemand DE 2 349 225, on procède à une ad-

dition de 0,4 à 10 % en poids d'un sel d'acide polyacrylique dans de l'eau.

5 Dans le brevet français FR 2 316 336 (= US 4 087 290) au nom de HOUGHTON & C^o, l'additif est également un sel hydrosoluble d'acide polyacrylique.

10 Pour obtenir des liquides de trempe basés sur l'utilisation de solutions aqueuses de polyglycols et, notamment, de polyoxyalkylènes glycols, nous avons ajouté à ces solutions un additif anticorrosif du type sel d'amine d'acide oxo à chaîne de 7 à 13 et, de préférence, de 9 atomes de carbone.

15 De façon tout à fait inattendue, nous avons constaté que le comportement d'un tel milieu de trempe présentait de très grandes différences de comportement avec les milieux de trempe connus jusqu'alors, dès le moment où la teneur en additif anticorrosif dépassait celle qui était strictement nécessaire pour produire le seul effet anticorrosif, effet qui nécessite de 0,1 à 0,2 % environ de ce produit
20 dans l'eau.

La présente invention concerne donc des milieux de trempe aqueux à base de polymère organique hydrosoluble, pour traitement thermique de métaux et alliages ferreux et, en particulier pour aciers au carbone et aciers alliés, permettant à la fois de raccourcir la durée
25 de la phase de caléfaction, d'augmenter la vitesse de refroidissement pendant les phases de caléfaction et de diminuer progressivement la vitesse de refroidissement pendant la phase d'ébullition nucléée, sa valeur maximale se situant au début de cette phase, et
30 d'éviter la précipitation du polymère organique sur les pièces trempées, ces milieux de trempe comportant de 0,1 à 30 parties en poids d'éther de polyoxyalkylène glycol, de masse moléculaire comprise entre 4000 et 30000 et, de préférence, compris entre 10000 et 12000 ou entre 20000 et 25000 et de 0,5 à 15 % et de préférence de 1 à
35 5% en poids d'un additif anticorrosif choisi parmi les sels d'acide oxo de 7 à 13 atomes de carbone d'une alkanolamine et les cinnamates d'alkanolamines, le reste étant de l'eau.

De préférence, le milieu de trempe contient de 2 à 15 % de polyoxy-

alkylène glycol et de 1 à 15 % de sel d'amine.

L'éther de polyoxyalkylène glycol peut être un produit de masse moléculaire de l'ordre de 11000 et de rapport oxyde d'éthylène/oxyde de propylène sensiblement égal à 3.

L'éther de polyoxyalkylène glycol peut être également un produit de masse moléculaire de l'ordre de 22000 et de rapport oxyde d'éthylène/oxyde de propylène sensiblement égal à 3.

10

Le sel d'amine peut être obtenu à partir d'acide oxo de 7 à 13 atomes de carbone et d'une alcanolamine, choisi parmi les éthanolamine, propanolamine, isopropanolamine et de préférence à partir d'acide oxo à 9 atomes de carbone et d'un mélange de mono, di et tri éthanolamine.

15

De préférence, l'éther de polyoxyalkylène glycol est constitué par un éther mixte d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène, par exemple, l'un des produits vendus sous la marque déposée EMKAROX par la Société des Produits Chimiques UGINE KUHLMANN, tels que le BB31-19500, de masse moléculaire d'environ 11000 et le FC31-45000 de masse moléculaire de l'ordre de 20000. Ces produits sont caractérisés par un rapport oxyde d'éthylène/oxyde de propylène égal à 3.

20

L'additif anticorrosif, qui confère au milieu de trempe ses propriétés nouvelles et inattendues est un sel provenant de la réaction d'un acide organique du type "oxo" à chaîne de 7 à 13 atomes de carbone, et plus particulièrement, de 9 à 10 atomes de carbone et d'une amine du type alcanolamine telle que la mono, di, tri, éthanolamine, les butanolamines, et plus particulièrement, les mono, di, tri-isopropanolamine et leur mélange.

25

30

Par exemple, le produit I.P 9, fourni par la Société des Produits Chimiques UGINE KUHLMANN, est un sel d'acide oxo à 9 atomes de carbone, d'isopropanolamine mixte (mélange de mono, di et triamine).

35

Comme autres sels présentant les mêmes avantages, nous retenons le cinnamate de triisopropanolamine.

Les figures 1 à 8 représentent les courbes de drasticité pour différents milieux de trempe selon l'art antérieur et selon l'invention.

Elles ont toutes été établies sur des éprouvettes en argent de 16 mm
5 de diamètre et de 48 mm de long.

Sur toutes les figures, les courbes en trait plein (1) indiquent la température en fonction du temps (échelle A, en secondes) et les courbes en trait pointillé (B) indiquent la vitesse de refroidissement en fonction de la température, (échelle B, en °C/seconde).

La figure 1, qui se réfère à l'art antérieur, montre les courbes de
drasticité pour une trempe à l'huile. On remarque que la vitesse de
refroidissement reste relativement faible jusque vers 600° (env.
15 30°C/s), augmente progressivement et passe par un maximum vers 500°C
(env. 100°C/s) et diminue progressivement jusqu'à 200°C environ (où
elle tend vers 0°C/s). La transition caléfaction/ébullition se situe
vers 600°C. Cette courbe est reproductible et correspond à de bonnes
conditions de trempe.

20 Sur la figure 2, qui se réfère à une trempe à l'eau ordinaire selon l'art antérieur, trois essais successifs ont été effectués dans des conditions identiques : on note la dispersion très importante qui exclut toute reproductibilité d'une telle trempe dans l'eau. En 25 outre, la vitesse de refroidissement dans les basses températures est élevée, ce qui favorise les déformations et les tapures.

Les figures 3, 4 et 5 se rapportent à la mise en oeuvre de l'invention : elles représentent la moyenne d'une série d'essais qui ont donné une excellente reproductibilité et correspondent respectivement à l'addition de 5 % (figure 3), 12 % (figure 4) et 20 % (figure 5) en poids d'un additif ayant la composition pondérale suivante :

35	• EMKAROX ^R FC 31, tel que défini précédemment	25 %
	• I.P. 9, tel que défini précédemment	10 %
	• Eau	65 %

ce qui correspond, dans le milieu de trempe, à des concentrations respectives en FC 31 de 1,2 - 3 - 5 % en poids et en I.P.I 9 de

0,5 - 1,2 - 2 % en poids.

Ces courbes montrent que :

- 1°- la vitesse de refroidissement dans la phase de caléfaction (850-
5 500°C) est augmentée jusqu'à environ 50°C/s.
- 2°- la longueur de la phase de caléfaction est diminuée. En effet,
elle s'étend jusqu'à environ 450°C avec 5 % d'additif (figure 3),
500° avec 12 % d'additif (figure 4), 550°C avec 20 % d'additif (fi-
10 gure 5). On peut donc, de cette manière, la fixer dans une certaine
mesure, en fonction des nuances d'acier que l'on traite.
- 3°- la vitesse de refroidissement est maximale au début de la phase
d'ébullition nucléée, puis diminue progressivement.

Cet effet favorable s'accroît également quand la proportion d'ad-
15 ditif augmente. La courbe B de la figure 5, par exemple (5 % FC31 +
2 % I.P. 9) montre que la phase de caléfaction a été ramenée jusqu'à
environ 550°C et que la vitesse de refroidissement passe par un ma-
ximum très net au début de la phase d'ébullition nucléée, puis dimi-
20 nue progressivement.

On retrouve ainsi le même type de courbe que dans la trempe à l'huile
(figure 1).

Des résultats tout à fait comparables ont été obtenus avec un autre
25 milieu de trempe selon l'invention obtenu par addition à de l'eau
ordinaire, respectivement de 5 %, 12 % et 20 % en poids d'un additif
ayant la composition pondérale suivante :

30	. EMKARON ^R BB31, masse moléculaire 11000	40 %
	. I.P. 9	10 %
	. Eau	50 %

ce qui correspond dans le milieu de trempe à des concentrations res-
pectives de

BB31 : 2 - 4,8 - 8 % en poids

I.P. 9. : 0,5 - 1,2 - 2 % en poids.

35 Les courbes des figures 6, 7 et 8 sont données dans un but de compa-
raison pour montrer l'influence favorable de l'association d'un poly-
mère tel que le FC31 avec l'additif I.P. 9. En effet, ces courbes ont
été établies pour un milieu de trempe comportant uniquement du poly-

mère hydrosoluble FC31, avec des concentrations respectives de 2 %, 4 % et 12 % en poids.

5 Contrairement au milieu de trempe selon l'invention, le milieu de trempe comportant uniquement le polymère FC31 allonge le domaine de caléfaction bien en-dessous de 500°C et même jusque vers 400°C et diminue les vitesses de refroidissement dans ce domaine. En outre, on observe que la caléfaction est instable.

10 Dans le domaine d'ébullition nucléée, la vitesse de refroidissement est bien décroissante, mais le maximum se situe dans des températures trop basses (250 à 300°C). Il en résulte la formation de constituants doux dans les aciers traités et un danger de déformations et d'apparition de tapures.

15

Ces nouveaux liquides de trempe, objets de l'invention, présentent donc, en résumé, les avantages suivants :

- Très grande reproductibilité de la courbe de refroidissement (température/temps), alors que la seule trempe à l'eau donne une très grande dispersion, en particulier en ce qui concerne la phase de caléfaction qui peut s'étaler entre 850 et 300°C, et qu'une simple addition de polyoxyalkylène glycol conduit encore à un allongement de la caléfaction jusque vers 400°C.
- Augmentation sensible et stabilité de la vitesse de refroidissement pendant la caléfaction, jusque vers 50°C par minute.
- Maximum de la vitesse de refroidissement au début de la phase d'ébullition nucléée.

25 Au total, on obtient avec le milieu de trempe selon l'invention des courbes de drastivité qui se rapprochent sensiblement de celles obtenues avec de bonnes huiles de trempe.

30 Enfin, et d'une manière inattendue, nous avons constaté que les sels d'amines utilisés comme additifs dans la présente invention, augmentent la vitesse de solubilisation des éthers de polyoxyalkylènes glycols dans l'eau. En effet, lorsqu'on procède à des trempes avec des solutions aqueuses de polyalkylène glycols sans sels d'amine, il est constaté qu'à la fin de l'opération de trempe, les pièces trem-

pées sont recouvertes d'un film relativement épais de polyalkylènes glycols qui s'est fixé sur le métal au moment de la trempe. Par contre, les sels d'amine confèrent l'avantage d'augmenter considérablement la vitesse de redissolution de la couche de polyalkylène qui se
5 dépose au cours de la trempe, ce qui permet de sortir du bain de trempe les pièces pratiquement exemptes de polyalkylènes glycols.

On peut également signaler que les milieux de trempe, objets de l'invention, ne forment pas de mousse, n'encrassent pas le matériel et
10 sont peu onéreux à l'emploi.

REVENDEICATIONS

- 1/ Milieu de trempe aqueux, à base de polymère organique hydrosoluble, pour traitement thermique de métaux et alliages ferreux, et, en particulier, pour aciers au carbone et aciers alliés, permettant de raccourcir la durée de la phase de caléfaction, d'augmenter la vitesse de refroidissement pendant la phase de caléfaction, de la diminuer progressivement pendant la phase d'ébullition nucléée, la vitesse maximale se situant au début de cette phase, et d'éviter la précipitation du polymère organique sur les pièces trempées, caractérisé en ce qu'il comporte de 0,1 à 30 % en poids d'éther de polyoxyalkylène glycol, de masse moléculaire comprise entre 4000 et 30000, et, de préférence, compris entre 10000 et 12000 ou entre 20000 et 25000 et de 0,5 à 15 % en poids d'un additif anticorrosif choisi parmi les sels d'acide oxo de 7 à 13 atomes de carbone d'une alkanolamine et les cinnamates d'alkanolamines, le reste étant de l'eau.
- 2/ Milieu de trempe selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, de préférence, de 2 à 15 % de polyoxyalkylène glycol et de 1 à 15 % de sel d'amine.
- 3/ Milieu de trempe, selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'éther de polyoxyalkylène glycol est un produit de masse moléculaire de l'ordre de 11000 et de rapport oxyde d'éthylène/oxyde de propylène sensiblement égal à 5.
- 4/ Milieu de trempe, selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'éther de polyoxyalkylène glycol est un produit de masse moléculaire de l'ordre de 22000 et de rapport oxyde d'éthylène/oxyde de propylène sensiblement égal à 3.
- 5/ Milieu de trempe selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le sel d'amine résulte de la réaction d'acide oxo de 7 à 13 atomes de carbone et d'une alkanolamine, choisie parmi les éthanolamine, propanolamine, isopropanolamine.
- 6/ Milieu de trempe selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le sel d'amine est obtenu à partir d'acide oxo à 9 atomes de car-

2507209

-10-

bone et d'un mélange de mono, di et tri éthanolamine.







