

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 556 367**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **83 19781**

⑤1 Int Cl⁴ : C 21 D 1/607.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 9 décembre 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 24 du 14 juin 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE STEPHANOIS DE RECHER-
CHES MECANQUES HYDROMECHANIQUE ET FROTTE-
MENT, société anonyme. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Bernard Grellet.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Bonnet-Thirion et G. Foldés.

⑤4 Charge d'apport destinée à assurer la maintenance de bains de sels fondus pour le traitement de pièces métalliques.

⑤7 La présente invention concerne une charge d'apport des-
tinée à compenser les pertes d'un bain de sels fondus pour le
traitement de pièces métalliques en vue de la maintenance de
ce bain.

Ces pertes sont dues, d'une part, à un entraînement de sels
fondus par les pièces sortant du bain, d'autre part, à la
transformation réactive d'un composé actif en produit de dé-
gradation.

Un régénérant est susceptible de réagir avec le produit de
dégradation fondu pour reconstituer le composé actif.

La charge est constituée par des comprimés obtenus par
compactage d'un mélange d'au moins deux matières particu-
laires. Une de ces matières est formée d'un simili produit de
dégradation. Une autre matière est formée par le régénérant.

FR 2 556 367 - A1

Les bains de sels fondus pour le traitement de pièces métalliques comportent généralement au moins un composé actif, par exemple cyanate pour la nitruration, carbure pour la cémentation, etc...

- 5 De tels traitements par bains de sels fondus visent notamment, en tout ou partie, une amélioration de la résistance à l'usure, au grippage, à la corrosion et à la fatigue des pièces métalliques.

Ces bains existent depuis longtemps et sont toujours
10 utilisés avec intérêt. Des exemples de bains de nitruration sont illustrés, entre autres, par les brevets français 1.073.922, 1 255.191, 2.171.993 et 2.271.307 et son addition 2.307.051.

- 15 Mais les bains de sels fondus, quel que soit leur type, subissent des pertes au cours de leur service.

Ces pertes sont dues, d'une part, à l'entraînement de sels fondus par les pièces sortant du bain, d'autre part, à la dégénérescence du composé actif par réaction avec les pièces traitées et, s'il y a lieu, avec l'atmosphère, oxyda-
20 tion le plus souvent. Le composé actif se transforme ainsi peu à peu en un composé dégradé de moins en moins actif contenant de plus en plus un produit totalement dégénéré et inactif, en général carbonate, désigné dans ce qui suit par produit de dégradation.

- 25 Pour compenser ces pertes du bain et assurer ainsi la maintenance de ce dernier, on introduit généralement dans le bain des ajouts de deux sortes :

- d'une part, un sel dit "sel de base" de composition sensiblement identique à celle du bain fondu au moment où on
30 l'introduit et qui sert principalement à rétablir le niveau du bain ;

- d'autre part, un sel dit "régénérant", qui peut être un composé unique ou un mélange de plusieurs composés et qui permet, par réaction dans le bain avec le produit dégradé, de
35 ralentir ou d'inverser le phénomène de dégradation du bain, en reconstituant le composé actif.

Cette façon de procéder présente divers inconvénients :

- le sel de base est un composé complexe, par conséquent coûteux ;

- le fait de se servir de deux sels différents, de base et de régénération, oblige à des contrôles fréquents, parfois bi-quotidiens, de la composition du bain ;

- il y a rarement adéquation parfaite entre les
5 exigences du maintien de niveau et celles du maintien d'analyse, de sorte que du sel est perdu ;

- parfois, la réaction de régénération est trop vive et provoque une effervescence du bain inacceptable ;

- parfois, chaque opération de régénération donne suite
10 à un changement trop brusque du pouvoir opérant du bain, pouvoir nitrurant, pouvoir carburant, etc... et la couche créée sur les pièces par le traitement ne présente, ni la compacité ni l'épaisseur, fidèles et constantes, requises pour les besoins des industries mécaniques.

15 La présente invention a pour objet une charge d'apport destinée à compenser les pertes d'un bain de sels fondus pour le traitement de pièces métalliques en vue de la maintenance de ce bain, ces pertes étant dues, d'une part, à l'entraînement de sels fondus par les pièces sortant du bain, d'autre part à
20 la transformation d'un composé actif en produit de dégradation, ce produit de dégradation étant susceptible de redevenir le composé actif par réaction avec un régénérant admis dans le bain à cet effet, cette charge d'apport offrant, pour la première fois, la possibilité d'entretenir un bain de sels fondus
25 pour le traitement de pièces métalliques sous forme d'un seul ajout global, de permettre son introduction dans le bain sans dégagement gazeux nocif et de maintenir fidèle et constant le pouvoir agissant du bain, ladite charge étant réalisée à partir de matières peu onéreuses que l'on trouve couramment
30 dans le commerce.

Suivant l'invention, cette charge d'apport est notamment caractérisée en ce qu'elle est constituée par des comprimés obtenus par compactage d'un mélange d'au moins deux matières
particulières, une de ces matières étant formée de produit
35 réapprovisionnement de même composition que le produit de dégradation, et une autre matière étant formée dudit régénérant.

Une telle charge présente de multiples avantages.

Elle permet, d'abord, avec un ajout global unique, de satisfaire à la fois et d'une manière parfaitement précise aux

exigences du maintien du niveau du bain et à celles du maintien de la qualité du bain. Il suffit de prévoir à l'avance, dans des proportions convenables, les quantités respectives, d'une part, de produit réapprovisionneur de même composition
5 que le produit de dégradation et, d'autre part, de régénérant, pour que le bain soit maintenu dans des conditions irréprochables.

En outre, comme la matière de réapprovisionnement n'est autre que le simili produit de dégradation, cette matière est
10 généralement peu onéreuse.

Lorsque la charge est introduite dans le bain, le fait que le régénérant soit pré-mélangé avec le simili produit de dégradation, rend progressive l'action du régénérant dans le bain, ce qui évite tout risque d'effervescence et permet une
15 excellente stabilité.

On appréciera que la charge globale suivant l'invention présente donc la particularité de rassembler, en vue de la maintenance du bain, deux constituants dont le premier correspond au produit ultime de dégénérescence du bain, tandis que
20 l'autre, de façon originale, a une mission de régénération qui outrepassse les seuls besoins du bain, puisqu'il est appelé à régénérer, non seulement les sels du bain devenus inactifs, mais aussi le premier constituant lui-même, admis en même temps que lui dans le bain.

25 Suivant une autre caractéristique, le régénérant est présent dans le comprimé sous forme d'au moins un granule, et de préférence sous forme d'une multitude de granules, enrobées par le produit réapprovisionneur.

Grâce à cette disposition, lorsque le régénérant est
30 admis dans le bain, il se trouve protégé d'un contact trop rapide avec le bain grâce à la gangue de simili produit de dégradation admise à fondre lentement et c'est d'une manière extrêmement progressive et favorable que le régénérant est admis à agir dans le bain. Par conséquent, on obtient, en même
35 temps que le rétablissement du niveau du bain, une régénération efficace et étalée dans le temps, dans d'excellentes conditions.

Dans une forme d'exécution préférée, chaque granule de régénérant enrobée par le produit réapprovisionneur dans le comprimé est préformée sous haute compacité avant enrobage et

compactage du comprimé.

Ainsi le régénérant se trouve localisé dans le comprimé en profondeur et d'une manière précise, ce qui permet un mode d'action efficace et fidèle.

5 Suivant une autre caractéristique, par rapport aux proportions qui correspondent à la réaction entre le produit de dégradation et le régénérant, le comprimé présente un léger excès de régénérant, cet excès étant en poids, de l'ordre de 1 % à 5 % et de préférence voisin de 2 %. De cette façon, la
10 charge agit dans le bain d'une manière équilibrée, puisque le régénérant se trouve en quantité propre à assurer la régénération tant du simili produit de dégradation qui est admis avec lui dans le bain, que du produit de dégradation qui s'y trouve déjà.

15 Dans le cas par exemple d'un traitement par nitruration, le composé actif comporte un cyanate et les comprimés comportent avantageusement des granules d'urée et de produits de condensation de l'urée, enrobées par du carbonate.

 Les granules ont avantageusement une dimension de l'
20 ordre du millimètre tandis que le comprimé a de préférence une dimension de l'ordre de plusieurs centimètres, ce qui permet une grande commodité d'emploi.

 Un exemple non limitatif d'une charge d'apport suivant l'invention est décrit ci-après.

25 Un bain de sels fondus, travaillant à environ 560°C, est prévu pour un traitement par nitruration de pièces métalliques en vue d'améliorer leur résistance à l'usure, au grippage, à la corrosion et à la fatigue.

 Le principe actif de ce bain est à base de cyanate.

30 Ce bain subit des pertes qui sont dues, d'une part, à l'entraînement de sels fondus par les pièces sortant du bain, d'autre part, à la dégénérescence du composé actif cyanate en composé dégradé moins actif qui sous sa forme ultime de dégénérescence où il est devenu totalement inactif est un produit
35 de dégradation carbonate. Lorsque la teneur en carbonate s'accroît, le potentiel nitrurant du bain s'abaisse, le point de fusion du bain s'élève et corrélativement, la viscosité du bain augmente, ce qui fait que la qualité du traitement n'est pas constante.

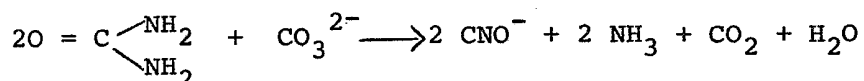
Pour la maintenance du bain, on utilise une charge d'apport suivant l'invention qui permet, à elle seule et globalement, de compenser toutes les pertes du bain.

Cette charge est constituée par des comprimés obtenus par compactage d'un mélange d'au moins deux matières particulières, une de ces matières étant formée de produit réapprovisionnementneur consistant en un simili produit de dégradation, et une autre matière étant formée du régénérant. Ce régénérant, qui peut être lui-même un mélange de plusieurs composés, est présent dans le comprimé sous forme d'au moins une granule, et de préférence d'une multitude de granules enrobées par le produit réapprovisionnementneur.

Plus particulièrement, la charge d'apport se présente comme le mélange du simili produit totalement dégradé par oxydation, en l'occurrence des carbonates alcalins, et du régénérant, en l'occurrence l'urée, ou un au moins de ses produits de condensation, ou avantageusement un mélange d'urée et d'un au moins de ses produits de condensation.

Dans un premier temps, le régénérant est pressé sous forme de granules très compactes, ayant une dimension de l'ordre du millimètre. Puis ces granules sont mélangées aux carbonates, ceux-ci étant apportés sous forme de poudre.

Dans le cas par exemple où le régénérant est l'urée, on peut écrire de la manière suivante sa réaction avec les carbonates :



On voit donc que le mélange strict devrait être de 2 kg d'urée et de 1 kg de carbonates sous forme CO_3^{2-} ; mais la charge selon l'invention a avantageusement 1 à 5 % et de préférence 2 % de régénérant de plus que dans la formule et sa composition est en réalité de 1 kg de carbonates alcalins sous forme de CO_3^{2-} et de 2,02 kg d'urée.

Tout à fait avantageusement, on utilise comme régénérant un mélange d'urée et d'un au moins de ses produits de condensation. En agissant ainsi et par rapport à l'urée pure, on limite, selon une réaction du même type que celle ci-dessus décrite, les dégagements gazeux de gaz ammoniac et de vapeur

d'eau, ce qui se traduit concrètement par la formation à la surface des pièces de couches beaucoup plus compactes, c'est-à-dire résistant mieux à l'usure. Cet effet bénéfique n'est toutefois obtenu, que si est respectée une proportion précise
5 entre les quantités respectives d'urée et de son ou de ses produits de condensation. En l'occurrence, il convient que le rapport en poids entre la quantité d'urée et celle de ses produits de condensation soit compris entre 1,5 et 2.

Dans un deuxième temps, le mélange selon les proportions
10 de l'invention des granules de régénérant et de poudre du produit réapprovisionneur est compacté sous une pression de plusieurs tonnes au centimètre carré, sous forme de comprimés d'une grande compacité, ayant une dimension de l'ordre de plusieurs centimètres. La dite pression de compactage doit
15 être supérieure à 2 tonnes par centimètre carré et elle est avantageusement de l'ordre de 5.

L'expérience montre que la charge d'apport selon l'invention est alors tout à fait capable d'assurer, à elle seule, une parfaite maintenance du bain de sels fondus nitrurant.
20 Cette charge, faite de produits courants, est de prix modique. Comme la réaction entre le régénérant et les carbonates présente une surface très réduite, cette réaction est régulière. On évite l'effervescence et on constate l'absence de variations dans l'effet nitrurant du bain.

25 De plus, on observe une économie sensible d'énergie, car la réaction du régénérant sur les carbonates est très exothermique et apporte des calories in situ.

Les granules de régénérant peuvent être uniformément réparties dans le produit réapprovisionneur, mais, de préfé-
30 rence, elles sont concentrées dans une région centrale du comprimé, ce qui permet une meilleure progressivité dans le mode d'action du régénérant dans le bain de sels fondus.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée à l'exemple décrit mais embrasse toutes variantes dans la réalisation de
35 ses divers éléments et dans ses applications, dans le cadre des revendications. En particulier, la charge d'apport selon l'invention est utilisable, non seulement avec des bains de sels fondus nitrurants, mais également avec tous autres bains appropriés, notamment des bains de cémentation dont le composé actif est un carbure dégénérant en carbonate.

REVENDEICATIONS

1) Charge d'apport destinée à compenser les pertes d'un bain de sels fondus pour le traitement de pièces métalliques, en vue de la maintenance de ce bain, ces pertes étant dues, d'une part, à l'entraînement de sels fondus par les pièces sortant du bain, d'autre part, à la dégénérescence d'un composé actif en un composé dégradé moins actif qui, sous sa forme ultime de dégénérescence où il est devenu totalement inactif, est dit produit de dégradation, ce produit de dégradation étant susceptible de redevenir le composé actif par réaction avec au moins un régénérant admis dans le bain à cet effet, charge caractérisée en ce qu'elle est constituée par des comprimés obtenus par compactage d'un mélange d'au moins deux matières particulières, une de ces matières étant formée d'un produit réapprovisionneur ayant la même composition que le produit de dégradation et une autre matière étant formée du dit régénérant.

2) Charge d'apport suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le régénérant est présent dans le comprimé sous forme d'au moins une granule enrobée par le produit réapprovisionneur.

3) Charge d'apport suivant la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que le régénérant est présent dans le comprimé sous forme d'une multitude de granules enrobées par le produit réapprovisionneur.

4) Charge d'apport suivant la revendication 3, caractérisée en ce que les granules de régénérant sont uniformément réparties dans le produit réapprovisionneur.

5) Charge d'apport suivant la revendication 3, caractérisée en ce que les granules de régénérant sont concentrées dans une région centrale du comprimé.

6) Charge d'apport suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que chaque granule de régénérant enrobée par le produit réapprovisionneur dans le comprimé est préformée sous haute compacité avant enrobage et compactage du comprimé.

7) Charge d'apport suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le compactage du comprimé est réalisé sous une pression de plusieurs tonnes au

centimètre carré.

- 8) Charge d'apport suivant la revendication 7, caracté-
risée en ce que la pression de compactage est supérieure à
2 tonnes par centimètre carré et de préférence de l'ordre de
5 5 tonnes par centimètre carré.

9) Charge d'apport suivant l'une quelconque des reven-
dications 1 à 8, caractérisée en ce que chaque granule a une
dimension de l'ordre du millimètre, tandis que le comprimé a
une dimension de l'ordre de plusieurs centimètres.

- 10 10) Charge d'apport suivant l'une quelconque des reven-
dication 1 à 9, caractérisée en ce que par rapport aux propor-
tions qui correspondent à la réaction entre le produit de dé-
gradation et le régénérant, le comprimé présente un léger
excès de régénérant.

- 15 11) Charge d'apport suivant la revendication 10, carac-
térisée en ce que cet excès est, en poids, de l'ordre de 1 %
à 5 % et de préférence voisin de 2 %.

- 20 12) Charge d'apport suivant l'une quelconque des reven-
dications 1 à 11, dans laquelle le composé actif comporte un
cyanate, caractérisée en ce que les comprimés comportent des
granules d'urée et/ou de ses produits de condensation enrobés
dans du carbonate.

- 25 13) Charge d'apport suivant la revendication 12, dans
laquelle le régénérant est constitué d'un mélange d'urée et
d'un ou plusieurs produits de condensation de l'urée, carac-
térisée en ce que le rapport en poids entre la quantité d'urée
et celle de son ou de ses produits de condensation est compris
entre 1,5 et 2.