



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets



(11)

**EP 3 230 487 B1**

(12)

## **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**08.05.2019 Bulletin 2019/19**

(51) Int Cl.:  
**C23C 8/32 (2006.01)** **C23C 8/34 (2006.01)**  
**C21D 1/76 (2006.01)** **C21D 1/06 (2006.01)**

(21) Numéro de dépôt: **15817994.5**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR2015/053419**

(22) Date de dépôt: **10.12.2015**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 2016/092219 (16.06.2016 Gazette 2016/24)**

---

**(54) PROCEDE DE CARBONITRURATION A BASSE PRESSION**

**NIEDERDRUCK-CARBONITRIERUNGSVERFAHREN**  
**LOW PRESSURE CARBONITRIDING METHOD**

---

(84) Etats contractants désignés:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **11.12.2014 FR 1462260**

(43) Date de publication de la demande:  
**18.10.2017 Bulletin 2017/42**

(73) Titulaire: **ECM TECHNOLOGIES  
38000 Grenoble (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **GIRAUD, Yves**  
38560 Jarrie (FR)  
• **MULIN, Hubert**  
38100 Grenoble (FR)

(74) Mandataire: **Cabinet Beaumont  
4, Place Robert Schuman  
B.P. 1529  
38025 Grenoble Cedex 1 (FR)**

(56) Documents cités:  
**FR-A1- 2 884 523** **US-A1- 2002 166 607**  
**US-A1- 2013 037 173**

---

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

---

## Description

**[0001]** La présente demande de brevet revendique la priorité de la demande de brevet français FR14/62260.

## Domaine

**[0002]** La présente invention concerne les procédés de traitement de pièces en acier, et plus particulièrement les procédés de carbonitruration, c'est-à-dire d'introduction de carbone et d'azote au niveau de la surface de pièces en acier pour en améliorer la dureté et la tenue en fatigue.

## Exposé de l'art antérieur

**[0003]** Il existe plusieurs types de procédés de carbonitruration de pièces en acier permettant l'introduction de carbone et d'azote au niveau de la surface des pièces jusqu'à des profondeurs pouvant atteindre plusieurs centaines de micromètres.

**[0004]** Une première catégorie de procédés de carbonitruration correspond aux procédés de carbonitruration dits à haute pression dans la mesure où l'enceinte contenant les pièces à traiter est maintenue à une pression généralement proche de la pression atmosphérique pendant toute la durée du traitement. Un tel procédé consiste, par exemple, à maintenir les pièces à un palier de température, par exemple à environ 880°C, tout en alimentant l'enceinte avec un mélange gazeux constitué de méthanol et d'ammoniac. L'étape de carbonitruration est suivie d'une étape de trempe, par exemple une trempe à l'huile, et éventuellement d'une étape d'écrouissage des pièces traitées.

**[0005]** Une seconde catégorie de procédés de carbonitruration correspond aux procédés de carbonitruration dits à basse pression ou à pression réduite, dans la mesure où l'enceinte contenant les pièces à traiter est maintenue à une pression généralement inférieure à quelques centaines de pascals (quelques millibars).

**[0006]** Le brevet US 8 303 731 décrit un exemple de procédé de carbonitruration à basse pression comprenant une alternance d'étapes de cémentation et d'étapes de nitruration. Bien que ce procédé donne des résultats satisfaisants, il peut être souhaitable, pour certaines applications, d'augmenter d'avantage l'enrichissement en azote en surface des pièces traitées.

## Résumé

**[0007]** Un objet d'un mode de réalisation est de pallier tout ou partie des inconvénients des procédés de carbonitruration à basse pression et des fours de carbonitruration à basse pression décrits précédemment.

**[0008]** Un autre objet d'un mode de réalisation est l'obtention, de façon précise et reproductible, des profils de concentrations de carbone et d'azote souhaités dans les pièces traitées.

**[0009]** Un autre objet d'un mode de réalisation est que la mise en oeuvre du procédé de carbonitruration est compatible avec le traitement de pièces en acier dans un contexte industriel.

**[0010]** Ainsi, un mode de réalisation prévoit un procédé de carbonitruration à base pression d'une pièce en acier disposée dans une enceinte, comprenant des premières étapes et des deuxièmes étapes, un gaz de cémentation étant injecté dans l'enceinte seulement pendant les premières étapes et un gaz de nitruration étant injecté dans l'enceinte seulement pendant les deuxièmes étapes, au moins l'une des deuxièmes étapes étant située entre deux des premières étapes, la pression dans l'enceinte pendant au moins une partie desdites deux premières étapes étant maintenue à une première valeur et la pression dans l'enceinte pendant au moins une partie de la dite deuxième étape située entre lesdites deux premières étapes étant à une deuxième valeur supérieure strictement à la première valeur.

**[0011]** Selon un mode de réalisation, la première valeur est comprise entre 0,1 hPa et 20 hPa, de préférence entre 0,1 hPa et 10 hPa.

**[0012]** Selon un mode de réalisation, la deuxième valeur est comprise entre 10 hPa et 250 hPa, de préférence entre 30 hPa et 150 hPa.

**[0013]** Selon un mode de réalisation, le gaz de cémentation est le propane ou l'acétylène.

**[0014]** Selon un mode de réalisation, le gaz de nitruration est l'ammoniac.

**[0015]** Selon un mode de réalisation, le procédé comprend, en outre, des troisièmes étapes, chaque troisième étape étant située entre deux des premières étapes, entre deux des deuxièmes étapes ou entre l'une des premières étapes et l'une des deuxièmes étapes, un gaz neutre étant injecté dans l'enceinte pendant chaque troisième étape.

**[0016]** Selon un mode de réalisation, le procédé comprend, en outre, des première, deuxième et troisième phases successives, la première phase comprenant seulement des premières étapes alternées avec des troisièmes étapes, la deuxième phase comprenant la répétition successive d'un cycle comprenant successivement une deuxième étape, une troisième étape, une première étape et une deuxième étape, et la troisième phase comprenant seulement des deuxièmes étapes alternées avec des troisièmes étapes.

**[0017]** Selon un mode de réalisation, au moins l'une des troisièmes étapes précède directement l'une des deuxièmes étapes et la pression est augmentée de la première valeur à la deuxième valeur pendant ladite première étape avant le début de ladite troisième étape.

**[0018]** Selon un mode de réalisation, au moins l'une des troisièmes étapes précède directement l'une des deuxièmes étapes et la pression est maintenue à la première valeur jusqu'à la fin de ladite première étape et est augmentée de la première valeur à la deuxième valeur après le début de ladite troisième étape.

**[0019]** Selon un mode de réalisation, la pièce est main-

tenue à un palier de température.

**[0020]** Selon un mode de réalisation, le palier de température est compris entre 800°C et 1050°C.

**[0021]** Selon un mode de réalisation, le palier de température est supérieur à 900°C.

**[0022]** Un mode de réalisation prévoit également un four de carbonitruration destiné à recevoir une pièce en acier, comprenant des circuits d'introduction de gaz et d'extraction de gaz, et un module de commande adapté à commander les circuits d'introduction de gaz et d'extraction de gaz pour introduire, au cours de premières étapes et de deuxièmes étapes, un gaz de cémentation dans l'enceinte seulement pendant les premières étapes et un gaz de nitruration dans l'enceinte seulement pendant les deuxièmes étapes, au moins l'une des deuxièmes étapes étant située entre deux premières étapes, et adapté à maintenir la pression dans l'enceinte pendant au moins une partie des deux premières étapes à une première valeur et la pression dans l'enceinte pendant au moins une partie de ladite deuxième étape située entre les deux premières étapes à une deuxième valeur supérieure strictement à la première valeur.

**[0023]** Selon un mode de réalisation, le four comprend, en outre, un élément de chauffage et le module de commande est adapté à commander l'élément de chauffage pour maintenir la pièce à un palier de température.

#### Brève description des dessins

**[0024]** Ces caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres, seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 représente schématiquement un mode de réalisation d'un four de carbonitruration à basse pression ;

la figure 2 illustre un mode de réalisation d'un procédé de carbonitruration à basse pression ;

les figures 3 à 6 illustrent des modes de réalisation plus détaillés de l'évolution de la pression dans le four de carbonitruration lors de la mise en oeuvre du mode de réalisation du procédé de carbonitruration illustré en figure 1 entre une étape de nitruration et des étapes de diffusion ; et

les figures 7 et 8 représentent respectivement des profils de concentration de carbone et d'azote obtenus par la mise en oeuvre d'un procédé de carbonitruration selon le mode de réalisation illustré en figure 1 et d'un procédé de carbonitruration connu.

#### Description détaillée

**[0025]** De mêmes éléments ont été désignés par de mêmes références aux différentes figures et, de plus, les diverses figures ne sont pas tracées à l'échelle. Par souci de clarté, seuls les éléments qui sont utiles à la compré-

hension des modes de réalisation décrits ont été représentés et sont détaillés.

**[0026]** Dans la description qui suit, sauf précision contraire, les expressions "approximativement", "sensiblement", et "de l'ordre de" signifient à 10 % près, de préférence à 5 % près. En outre, par alternance d'étapes A et B, on entend une succession d'étapes A et B dans laquelle chaque étape B, à l'exception de la dernière étape de la succession, est située entre deux étapes A et chaque étape A, à l'exception de l'étape initiale de la succession, est située entre deux étapes B.

**[0027]** Selon un mode de réalisation, il est réalisé dans une enceinte, contenant des pièces en acier à traiter maintenues à une température sensiblement constante, au moins au cours d'une partie du procédé de carbonitruration, une alternance d'étapes d'enrichissement en carbone, également appelées étapes de cémentation, pendant lesquelles un gaz de cémentation est injecté dans l'enceinte maintenue à une première pression réduite, et d'étapes d'enrichissement en azote, également appelées étapes de nitruration, pendant lesquelles un gaz de nitruration est injecté dans l'enceinte maintenue à une deuxième pression supérieure à la première pression. Pendant chaque étape de cémentation, il n'y a pas d'injection de gaz de nitruration dans l'enceinte et pendant chaque étape de nitruration, il n'y a pas d'injection de gaz de cémentation dans l'enceinte.

**[0028]** Ceci permet avantageusement de contrôler, de façon précise et reproductible, les profils de concentrations de carbone et d'azote obtenus dans les pièces traitées puisque l'injection du gaz de nitruration est réalisée séparément de l'injection du gaz de cémentation. De plus, comme l'injection du gaz de nitruration est réalisée dans l'enceinte alors que l'enceinte est maintenue à une pression plus élevée que la pression régnant dans l'enceinte lors de l'injection du gaz de cémentation, l'enrichissement en azote des pièces traitées est augmenté par rapport à un procédé dans lequel la même pression est maintenue dans l'enceinte lors de l'injection du gaz de cémentation et de l'injection du gaz de nitruration.

**[0029]** Il peut être prévu, entre au moins une étape de cémentation et l'étape de nitruration suivante, une étape de diffusion pendant laquelle l'injection du gaz de cémentation et l'injection du gaz de nitruration dans l'enceinte sont interrompues. De même, il peut être prévu, entre au moins une étape de nitruration et l'étape de cémentation suivante, une étape de diffusion pendant laquelle l'injection du gaz de cémentation et l'injection du gaz de nitruration dans l'enceinte sont interrompues.

**[0030]** La figure 1 représente de façon schématique un mode de réalisation d'un four de carbonitruration à basse pression 10. Le four 10 comprend une paroi étanche 12 délimitant une enceinte interne 14 dans laquelle est disposée une charge à traiter 16, généralement un grand nombre de pièces disposées sur un support approprié. Un vide à une pression de l'ordre de quelques hectopascals (quelques millibars) à quelques centaines d'hectopascals (quelques centaines de millibars) peut

être maintenu dans l'enceinte 14 grâce à une canalisation d'extraction 18 reliée à une pompe à vide 20. Un injecteur 22 permet d'introduire des gaz de façon répartie dans l'enceinte 14. On a représenté à titre d'exemple, des entrées de gaz 22, 24, 26, 28 respectivement contrôlées par des vannes 30, 32, 34, 36. Un élément de chauffage 38 est disposé dans l'enceinte 14. Un module de commande 40 est relié aux vannes 30, 32, 34, 36 et à la pompe à vide 20, et éventuellement à l'élément de chauffage 38. Le module de commande 40 est adapté à commander la fermeture et l'ouverture de chaque vanne 30, 32, 34, 36. Un capteur de pression 42 et un capteur de température 44 peuvent être prévus dans l'enceinte 14 et reliés au module de commande 40. A partir du signal fourni par le capteur de température 44, le module de commande 40 est adapté à commander l'élément de chauffage 38 pour maintenir la température dans l'enceinte 14 à une valeur sensiblement constante. A partir du signal fourni par le capteur de pression 42, le module de commande 40 est adapté à commander la puissance d'aspiration de la pompe à vide 20 pour maintenir la pression dans l'enceinte 14 à une valeur de consigne. Le module de commande 40 peut comprendre un microprocesseur ou un microcontrôleur. Le module de commande 40 peut, en totalité ou en partie, correspondre à un circuit dédié ou comprendre un processeur adapté à exécuter des instructions d'un programme d'ordinateur stocké dans une mémoire.

**[0031]** La figure 2 représente une courbe  $C_{Temp}$  d'évolution de la température et une courbe  $C_{Pres}$  d'évolution de la pression dans l'enceinte 14 du four de carbonitration 10 de la figure 1 au cours d'un cycle de carbonitration selon un mode de réalisation de procédé de carbonitration.

**[0032]** Le procédé comprend une étape initiale H correspondant à une élévation 50 de la température dans l'enceinte 14 contenant la charge 16 jusqu'à un palier de température 52 qui, dans le présent exemple, peut correspondre à une température comprise entre environ 800°C et environ 1050°C, de préférence entre environ 880°C et environ 960°C, par exemple de l'ordre de 930°C. L'étape H est suivie d'une étape PH d'égalisation de la température des pièces constituant la charge 16 au palier de température 52. Les étapes H et PH peuvent être réalisées en présence d'un gaz neutre, auquel est éventuellement ajouté un gaz réducteur. Le gaz neutre est par exemple l'azote ( $N_2$ ). Le gaz réducteur, par exemple de l'hydrogène ( $H_2$ ), peut être ajouté selon une proportion variant dans une plage de 1 % à 5 % en volume du gaz neutre. Pour des raisons de sécurité, il peut être souhaitable de limiter la proportion d'hydrogène à des proportions inférieures à environ 5 % pour prévenir tout risque d'explosion dans le cas où l'hydrogène viendrait accidentellement en contact avec l'atmosphère ambiante. L'étape PH est suivie d'une succession de trois phases PI, PII et PIII. Les phases PI, PII et PIII sont réalisées en maintenant la température dans l'enceinte 14 au palier de température 52. Une étape de trempe Q de la charge

10, par exemple une trempe au gaz, clôt le cycle de carbonitration par une diminution 54 de la température. La phase PI peut ne pas être présente. De même, la phase PIII peut ne pas être présente.

**[0033]** La phase PI comprend une alternance d'étapes d'enrichissement en carbone  $C_I$ , pendant lesquelles un gaz de cémentation est injecté dans l'enceinte 14, et d'étapes de diffusion du carbone  $D_I$  pendant lesquelles le gaz de cémentation n'est plus injecté dans l'enceinte 14. De préférence, la phase PI comprend au moins successivement une étape de cémentation, une étape de diffusion, une étape de cémentation et une étape de diffusion. A titre d'exemple, en figure 2, la phase PI comprend une alternance de deux étapes de cémentation  $C_I$  et de deux étapes de diffusion  $D_I$ . Le gaz de cémentation est, par exemple, du propane ( $C_3H_8$ ) ou de l'acétylène ( $C_2H_2$ ). Il peut aussi s'agir de tout autre hydrocarbure ( $C_XH_Y$ ) susceptible de se dissocier aux températures de l'enceinte pour cémenter la surface des pièces à traiter.

**[0034]** La phase PII comprend une alternance d'étapes d'enrichissement en azote  $N_{II}$ , pendant lesquelles un gaz de nitruration est injecté dans l'enceinte 14, et d'étapes d'enrichissement en carbone  $C_{II}$  pendant lesquelles le gaz de cémentation est injecté dans l'enceinte 14. Pendant les étapes de nitruration  $N_{II}$ , le gaz de cémentation n'est pas injecté dans l'enceinte 14 et, pendant les étapes de cémentation  $C_{II}$ , le gaz de nitruration n'est pas injecté dans l'enceinte 14. Selon un mode de réalisation, une étape de nitruration  $N_{II}$  est suivie directement par une étape de cémentation  $C_{II}$ . Selon un mode de réalisation, une étape de cémentation  $C_{II}$ , à l'exception de la dernière étape de cémentation  $C_{II}$  de la phase PII, est suivie directement par une étape de nitruration  $N_{II}$ .

**[0035]** Selon un mode de réalisation, une étape de diffusion  $D_{II}$  peut être prévue entre chaque étape de nitruration  $N_{II}$  et l'étape de cémentation  $C_{II}$  suivante. Selon un mode de réalisation, une étape de diffusion  $D_{II}$  peut être prévue entre chaque étape de cémentation  $C_{II}$  et l'étape de nitruration  $N_{II}$  suivante. De préférence, la phase PII comprend au moins successivement une étape de nitruration, une étape de diffusion, une étape de cémentation et une étape de diffusion. A titre d'exemple, en figure 2, la phase PII comprend deux cycles successifs comprenant chacun une étape de nitruration  $N_{II}$ , une étape de diffusion  $D_{II}$ , une étape de cémentation  $C_{II}$  et une étape de diffusion  $D_{II}$ . Le gaz de nitruration est par exemple de l'ammoniac ( $NH_3$ ).

**[0036]** La phase PIII comprend une alternance d'étapes d'enrichissement en azote  $N_{III}$ , pendant lesquelles le gaz de nitruration est injecté dans l'enceinte 14, et d'étapes de diffusion du carbone  $D_{III}$  pendant lesquelles le gaz de nitruration n'est plus injecté dans l'enceinte 14. De préférence, la phase PIII comprend au moins successivement une étape de nitruration, une étape de diffusion, une étape de nitruration et une étape de diffusion. A titre d'exemple, en figure 2, la phase PIII comprend une alternance de deux étapes de nitruration  $C_{III}$  et de deux étapes de diffusion  $D_{III}$ .

**[0037]** En reprenant le schéma de la figure 1, on peut faire arriver sur l'entrée 22 de la vanne 30 un hydrocarbure ( $C_XH_Y$ ), sur l'entrée 24 de la vanne 32 de l'azote, sur l'entrée 36 de la vanne 34 de l'hydrogène et sur l'entrée 28 de la vanne 36 de l'ammoniac.

**[0038]** La pression est maintenue à une valeur de consigne dans l'enceinte 14 par la pompe à vide 20 commandée par le module de commande 40. Selon un mode de réalisation, pendant au moins certaines des étapes de cémentation  $C_I$  et  $C_{II}$ , la pression dans l'enceinte est, au moins sur une partie de ces étapes, maintenue sensiblement constante à une première valeur. Selon un mode de réalisation, la première valeur de pression est comprise entre 0,1 hPa et 20 hPa, de préférence entre 0,1 hPa et 10 hPa. De préférence, la pression dans l'enceinte 14 est maintenue sensiblement constante à la première valeur pendant au moins une partie de chaque étape de cémentation  $C_I$  de la première phase PI. De préférence, la pression dans l'enceinte 14 est maintenue sensiblement constante à la première valeur pendant au moins une partie de chaque étape de cémentation  $C_{II}$  de la deuxième phase PII.

**[0039]** Selon un mode de réalisation, pendant au moins certaines des étapes de nitruration  $N_{II}$  et  $N_{III}$ , la pression dans l'enceinte est maintenue, au moins sur une partie de cette étape, sensiblement constante à une deuxième valeur, supérieure strictement à la première valeur. Selon un mode de réalisation, la deuxième valeur de pression est comprise entre 10 hPa et 250 hPa, de préférence entre 30 hPa et 150 hPa. De préférence, la pression dans l'enceinte 14 est maintenue sensiblement constante à la deuxième valeur pendant chaque étape de nitruration  $N_{III}$  de la troisième phase PIII. De préférence, la pression dans l'enceinte 14 est maintenue sensiblement constante à la deuxième valeur pendant au moins une partie de chaque étape de nitruration  $N_{II}$  de la troisième phase PII.

**[0040]** Le procédé de carbonitruration demeure un procédé de carbonitruration à basse pression, ou pression réduite, dans la mesure où la pression dans l'enceinte 14 est inférieure à 500 mbar (500 hPa) pendant la totalité du procédé.

**[0041]** Selon un mode de réalisation, la pression dans l'enceinte 14 est, en outre, maintenue sensiblement constante à la première valeur pendant au moins une partie de chaque étape de diffusion  $D_I$  de la première phase PI, pendant au moins une partie de chaque étape de diffusion  $D_{II}$  de la deuxième phase PII et/ou pendant au moins une partie de chaque étape de diffusion  $D_{III}$  de la troisième phase PIII. Selon un mode de réalisation, la pression dans l'enceinte 14 est, en outre, maintenue sensiblement constante à la première valeur pendant les étapes H et PH. Un gaz neutre, par exemple de l'azote ( $N_2$ ), peut, en outre, être injecté pendant les étapes H et PH et pendant les étapes de cémentation  $C_I$ ,  $C_{II}$ , de nitruration  $N_{II}$ ,  $N_{III}$  et de diffusion  $D_I$ ,  $D_{II}$ ,  $D_{III}$ . A titre de variante, le gaz neutre peut être injecté seulement pendant les étapes de diffusion  $D_I$ ,  $D_{II}$ ,  $D_{III}$  et ne pas être injecté pen-

dant les étapes de cémentation  $C_I$ ,  $C_{II}$  et les étapes de nitruration  $N_{II}$ ,  $N_{III}$ .

**[0042]** Le passage de la pression dans l'enceinte 14 de la première valeur à la deuxième valeur, strictement supérieure à la première valeur, peut être obtenu en diminuant, voire en arrêtant, temporairement l'aspiration de la pompe à vide 20. De préférence, l'augmentation de la pression dans l'enceinte 14 de la première valeur à la deuxième valeur peut être réalisée en moins de 2 minutes, de préférence en moins de 1 minute.

**[0043]** Le passage de la pression dans l'enceinte 14 de la deuxième valeur à la première valeur, strictement inférieure à la deuxième valeur, peut être obtenu en augmentant temporairement l'aspiration de la pompe à vide 20, pour faire chuter la pression dans l'enceinte 14, puis en réduisant la puissance d'aspiration de la pompe à vide 20 jusqu'à un niveau adapté pour maintenir la pression dans l'enceinte 14 à la deuxième valeur. De préférence, la diminution de la pression dans l'enceinte 14 de la deuxième valeur à la première valeur peut être réalisée en moins de 2 minutes, de préférence en moins de 1 minute.

**[0044]** Selon un mode de réalisation, tous les gaz injectés dans l'enceinte 14 du four 10 ou certains d'entre eux peuvent être mélangés avant l'injection dans l'enceinte 14. Une telle variante permet par exemple, lors des étapes de montée en température H et d'égalisation de température PH, d'injecter directement dans l'enceinte 14 un mélange d'azote et d'hydrogène du type contenant une proportion d'hydrogène inférieure à 5 % en volume, une telle proportion d'hydrogène excluant tout risque d'explosion.

**[0045]** Les figures 3 à 6 représentent respectivement des courbes  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  d'évolution de la pression dans l'enceinte 14 et illustrent différentes configurations de variation de la pression lors de la succession d'une première étape de diffusion D1, pouvant correspondre à une étape  $D_{II}$  ou une étape  $D_{III}$  décrite précédemment, d'une étape de nitruration N, pouvant correspondre à une étape  $N_{II}$  ou une étape  $N_{III}$  décrite précédemment, et d'une deuxième étape de diffusion D2. Dans l'étape de nitruration N, du gaz de nitruration est injecté dans l'enceinte 14. Pendant chaque étape de diffusion D1 et D2, du gaz neutre est injecté dans l'enceinte 14. L'injection de gaz neutre dans l'enceinte 14 peut, en outre, être réalisée également pendant l'étape de nitruration N. La variation de la pression est réalisée en modifiant la puissance d'aspiration de la pompe à vide 20. Chaque courbe  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$  comprend un premier palier LP1 de pression sensiblement constante à la première valeur dans chaque étape de diffusion D1 et D2, un deuxième palier LP2 de pression sensiblement constante à la deuxième valeur dans l'étape de nitruration N, une phase ascendante PUP entre le palier LP1 et le palier PP2 et une phase descendante PDOWN entre le palier LP2 et le palier LP1.

**[0046]** Dans le mode de réalisation illustré en figure 3, la phase ascendante PUP est réalisée dans l'étape de

nitruration N et la phase descendante PDOWN est réalisée dans l'étape de diffusion D2. Dans le mode de réalisation illustré en figure 4, la phase ascendante PUP est réalisée dans l'étape de nitruration N et la phase descendante PDOWN est réalisée dans l'étape de nitruration N. Dans le mode de réalisation illustré en figure 5, la phase ascendante PUP est réalisée dans l'étape de diffusion D1 et la phase descendante PDOWN est réalisée dans l'étape de nitruration N. Dans le mode de réalisation illustré en figure 6, la phase ascendante PUP est réalisée dans l'étape de diffusion D1 et la phase descendante PDOWN est réalisée dans l'étape de diffusion D2. L'étape de nitruration N est alors avantageusement réalisée à une pression sensiblement constante.

**[0047]** La figure 7 représente un exemple de profil  $P_C$  de concentration en poids de l'élément carbone et un exemple de profil  $P_N$  de concentration en poids de l'élément azote ayant diffusé dans une pièce traitée en fonction de la profondeur, mesurée à partir de la surface de la pièce lors de la mise en oeuvre d'un premier procédé de carbonitruration dans lequel la pression dans l'enceinte 14 reste sensiblement constante à basse pression.

**[0048]** La figure 8 représente un exemple de profil  $P_C'$  de concentration en poids de l'élément carbone et un exemple de profil  $P_N'$  de concentration en poids de l'élément azote ayant diffusé dans une pièce traitée en fonction de la profondeur, mesurée à partir de la surface de la pièce lors de la mise en oeuvre d'un deuxième procédé de carbonitruration selon le mode de réalisation décrit précédemment en relation avec la figure 2 dans lequel la pression est augmentée lors des étapes de nitruration.

**[0049]** Pour les premier et deuxième procédés de carbonitruration, le gaz de cémentation était l'acétylène, le gaz de nitruration était l'ammoniac et le gaz neutre était l'azote. Dans les premier et deuxième procédés de carbonitruration, la carbonitruration était réalisée à un palier de température de 920°C. L'étape de trempe Q était une trempe au gaz.

**[0050]** Les premier et deuxième procédés de carbonitruration comprenaient les étapes suivantes :

étapes H et PH : 70 minutes en totalité ;  
 phase PI : alternance de quatre étapes de cémentation  $C_I$  (respectivement de 128 s, 60 s, 56 s et 55 s) et de quatre étapes de diffusion  $D_I$  (respectivement de 185 s, 302 s, 420 s et 60 s) ;  
 phase PII : alternance de trois étapes de nitruration  $N_{II}$  (respectivement de 394 s, 424 s et 402 s), de six étapes de diffusion  $D_{II}$  (respectivement de 93 s, 120 s, 130 s, 180 s, 227 s et 120 s) et de trois étapes de cémentation  $C_{II}$  (de 54 s chacune) ; et  
 phase PIII : alternance de trois étapes de nitruration  $N_{III}$  (de 300 s chacune) et de trois étapes de diffusion  $D_{III}$  (respectivement de 120 s, 120 s et 862 s).

**[0051]** La pression dans l'enceinte 14 était maintenue sensiblement à 8 mbar (8 hPa) pendant l'ensemble des étapes H, PH,  $C_I$ ,  $D_I$ ,  $C_{II}$ ,  $D_{II}$  et  $D_{III}$  et la pression dans

l'enceinte 14 était maintenue sensiblement à 45 mbar (45 hPa) pendant les étapes  $N_{II}$  et  $N_{III}$  à l'exception de la première étape  $N_{II}$  qui a été réalisée à la pression de 8 mbar (8 hPa).

**[0052]** Les inventeurs ont mis en évidence que l'augmentation de la pression pendant au moins certaines étapes de nitruration  $N_{II}$  et/ou  $N_{III}$  permet d'obtenir une augmentation de l'enrichissement en azote des pièces traitées. En particulier, pour le premier procédé, la concentration en azote était de 0,1 % en poids à 25  $\mu\text{m}$ , de 0,09 % en poids à 100  $\mu\text{m}$ , de 0,045 % en poids à 200  $\mu\text{m}$  et de 0,025 % en poids à 300  $\mu\text{m}$ . Pour le deuxième procédé, la concentration en azote était de 0,4 % en poids à 25  $\mu\text{m}$ , de 0,29 % en poids à 100  $\mu\text{m}$ , de 0,14 % en poids à 200  $\mu\text{m}$  et de 0,06 % en poids à 300  $\mu\text{m}$ .

**[0053]** Les inventeurs ont mis en évidence que l'augmentation de la pression pendant au moins certaines étapes de nitruration  $N_{II}$  et/ou  $N_{III}$  permet, en outre, d'obtenir une augmentation de l'enrichissement en carbone des pièces traitées. En particulier, pour le premier procédé, la concentration en carbone était de 0,725 % en poids à 50  $\mu\text{m}$ , de 0,71 % en poids à 100  $\mu\text{m}$ , de 0,675 % en poids à 200  $\mu\text{m}$  et de 0,6 % en poids à 300  $\mu\text{m}$ . Pour le deuxième procédé, la concentration en carbone était de 0,8 % en poids à 50  $\mu\text{m}$ , de 0,8 % en poids à 100  $\mu\text{m}$ , de 0,775 % en poids à 200  $\mu\text{m}$  et de 0,68 % en poids à 300  $\mu\text{m}$ .

**[0054]** Selon une variante de l'invention, le gaz de nitruration peut être injecté pendant l'étape H de montée en température, dès que la température dans l'enceinte 14 dépasse une température donnée, et/ou pendant l'étape PH d'égalisation en température. A titre d'exemple, lorsque le gaz de nitruration est l'ammoniac, l'injection peut être réalisée dès que la température dans l'enceinte 14 dépasse environ 800°C.

**[0055]** Le fait que les gaz de cémentation et de nitruration ne sont pas injectés simultanément permet d'augmenter la pression dans l'enceinte 14 pendant au moins certaines des étapes de nitruration  $N_{II}$  et/ou  $N_{III}$ . Ceci entraîne un meilleur enrichissement en azote et en carbone des pièces traitées.

**[0056]** De plus, le fait que les gaz de cémentation et de nitruration ne sont pas injectés simultanément permet d'obtenir les profils de concentrations de carbone et d'azote souhaités de façon précise et reproductible. En effet, si le gaz de nitruration est injecté simultanément au gaz de cémentation, il se produit une dilution du gaz de cémentation et du gaz de nitruration. Ceci n'est pas un facteur favorisant la réaction du carbone issu du gaz de cémentation ou la réaction de l'azote issu du gaz de nitruration avec les pièces à traiter, ce qui ralentit l'enrichissement des pièces en azote et en carbone. En outre, si le gaz de cémentation et le gaz de nitruration sont mélangés, le contrôle de l'ambiance gazeuse dans l'enceinte 14 peut difficilement être effectué avec précision, ce qui rend plus difficile l'obtention, de façon précise et reproductible, des profils de concentrations en azote et en carbone souhaités des pièces traitées.

**[0057]** Bien entendu, la présente invention est susceptible de diverses variantes et modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art. A titre d'exemple, l'étape de trempe au gaz précédemment décrite peut être remplacée par une étape de trempe à l'huile.

## Revendications

1. Procédé de carbonitruration à basse pression d'une pièce (16) en acier disposée dans une enceinte (14), comprenant des premières étapes et des deuxièmes étapes, un gaz de cémentation étant injecté dans l'enceinte seulement pendant les premières étapes et un gaz de nitruration étant injecté dans l'enceinte seulement pendant les deuxièmes étapes, au moins l'une des deuxièmes étapes étant située entre deux des premières étapes, **caractérisé en ce que** la pression dans l'enceinte pendant au moins une partie desdites deux premières étapes étant maintenue à une première valeur et la pression dans l'enceinte pendant au moins une partie de ladite deuxième étape située entre lesdites deux premières étapes étant à une deuxième valeur supérieure strictement à la première valeur.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la première valeur est comprise entre 0,1 hPa et 20 hPa, de préférence entre 0,1 hPa et 10 hPa.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la deuxième valeur est comprise entre 10 hPa et 250 hPa, de préférence entre 30 hPa et 150 hPa.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le gaz de cémentation est le propane ou l'acétylène.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le gaz de nitruration est l'ammoniac.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant, en outre, des troisièmes étapes, chaque troisième étape étant située entre deux des premières étapes, entre deux des deuxièmes étapes ou entre l'une des premières étapes et l'une des deuxièmes étapes, un gaz neutre étant injecté dans l'enceinte pendant chaque troisième étape.
7. Procédé selon la revendication 6, comprenant des première, deuxième et troisième phases successives, et dans lequel la première phase comprend seulement des premières étapes alternées avec des troisièmes étapes, dans lequel la deuxième phase comprend la répétition successive d'un cycle comprenant successivement une deuxième étape, une troisième étape, une première étape et une deuxiè-

me étape, et dans lequel la troisième phase comprend seulement des deuxièmes étapes alternées avec des troisièmes étapes.

- 5 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel au moins l'une des troisièmes étapes précède directement l'une des deuxièmes étapes et dans lequel la pression est augmentée de la première valeur à la deuxième valeur pendant ladite première étape avant le début de ladite troisième étape.
9. Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel au moins l'une des troisièmes étapes précède directement l'une des deuxièmes étapes et dans lequel la pression est maintenue à la première valeur jusqu'à la fin de ladite première étape et est augmentée de la première valeur à la deuxième valeur après le début de ladite troisième étape.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la pièce (6) est maintenue à un palier de température.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le palier de température est compris entre 800°C et 1050°C.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le palier de température est supérieur à 900°C.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Niederdruck-Carbonitrieren eines in einer Kammer (14) angeordneten Stahlteils (16), wobei das Verfahren erste Schritte und zweite Schritte aufweist, wobei ein Aufkohlungsgas nur während der ersten Schritte in die Kammer eingelassen wird und ein Nitriergas nur während der zweiten Schritte in die Kammer eingelassen wird, und wobei wenigstens einer der zweiten Schritte zwischen zwei der ersten Schritte stattfindet, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Druck in der Kammer während wenigstens eines Teils der beiden ersten Schritte auf einem ersten Wert gehalten wird und der Druck in der Kammer während wenigstens eines Teils des zweiten Schrittes, der zwischen den beiden ersten Schritten stattfindet, auf einem zweiten Wert liegt, der größer ist als der erste Wert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der erste Wert im Bereich von 0,1 hPa bis 20 hPa, vorzugsweise von 0,1 hPa bis 10 hPa liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der zweite Wert im Bereich von 10 hPa bis 250 hPa, vorzugsweise von 30 hPa bis 150 hPa liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Aufkohlungsgas Propan oder Acetylen ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Nitriergas Ammoniak ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, das ferner dritte Schritte aufweist, wobei jeder dritte Schritt zwischen zwei der ersten Schritte, zwischen zwei der zweiten Schritte oder zwischen einem der ersten Schritte und einem der zweiten Schritte stattfindet, wobei bei jedem dritten Schritt ein neutrales Gas in die Kammer eingelassen wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, das ferner erste, zweite und dritte aufeinanderfolgende Phasen aufweist, und wobei die erste Phase nur erste Schritte im Wechsel mit dritten Schritten aufweist, wobei die zweite Phase die aufeinanderfolgende Wiederholung eines Zyklus aufweist, der aufeinanderfolgend einen zweiten Schritt, einen dritten Schritt, einen ersten Schritt und einen zweiten Schritt aufweist, und wobei die dritte Phase nur zweite Schritte im Wechsel mit dritten Schritten aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei wenigstens einer der dritten Schritte direkt vor einem der zweiten Schritte liegt und wobei der Druck während des ersten Schrittes vor Beginn des dritten Schrittes von dem ersten Wert auf den zweiten Wert erhöht wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei wenigstens einer der dritten Schritte direkt vor einem der zweiten Schritte liegt und wobei der Druck bis zum Ende des ersten Schrittes auf dem ersten Wert gehalten und nach Beginn des dritten Schrittes vom ersten Wert auf den zweiten Wert erhöht wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Teil (6) in einer Temperaturhaltestufe gehalten wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Temperaturhaltestufe im Bereich von 800°C bis 1.050°C liegt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Temperaturhaltestufe höher als 900°C ist.
- 5
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- only during the second steps, at least one of the second steps taking place between two of the first steps, characterized in that the pressure in the chamber during at least part of said two first steps being maintained at a first value and the pressure in the chamber during at least part of said second step taking place between said two first steps being at a second value greater than the first value.
2. The method of claim 1, wherein the first value is in the range from 0.1 hPa to 20 hPa, preferably from 0.1 hPa to 10 hPa.
3. The method of claim 1 or 2, wherein the second value is in the range from 10 hPa to 250 hPa, preferably from 30 hPa to 150 hPa.
4. The method of any of claims 1 to 3, wherein the carburizing gas is propane or acetylene.
5. The method of any of claims 1 to 4, wherein the nitriding gas is ammonia.
6. The method of any of claims 1 to 5, further comprising third steps, each third step taking place between two of the first steps, between two of the second steps, or between one of the first steps and one of the second steps, a neutral gas being injected into the chamber during each third step.
7. The method of claim 6, further comprising first, second, and third successive steps, and wherein the first phase only comprises first steps alternating with third steps, wherein the second phase comprises the successive repetition of a cycle successively comprising a second step, a third step, a first step, and a second step, and wherein the third phase only comprises second steps alternating with third steps.
8. The method of claim 6 or 7, wherein at least one of the third steps directly precedes one of the second steps and wherein the pressure is increased from the first value to the second value during said first step before the beginning of said third step.
9. The method of claim 6 or 7, wherein at least one of the third steps directly precedes one of the second steps and wherein the pressure is maintained at the first value until the end of said first step and is increased from the first value to the second value after the beginning of said third step.
10. The method of any of claims 1 to 9, wherein the part (6) is maintained at a temperature hold stage.
11. The method of any of claims 1 to 10, wherein the temperature hold stage is in the range from 800°C to 1,050°C.

## Claims

1. A method of low-pressure carbonitriding a steel part (16) arranged in a chamber (14), comprising first steps and second steps, a carburizing gas being injected into the chamber only during the first steps and a nitriding gas being injected into the chamber

- 55
- 8

12. The method of claim 11, wherein the temperature hold stage is greater than 900°C.

5

10

15

20

25

30

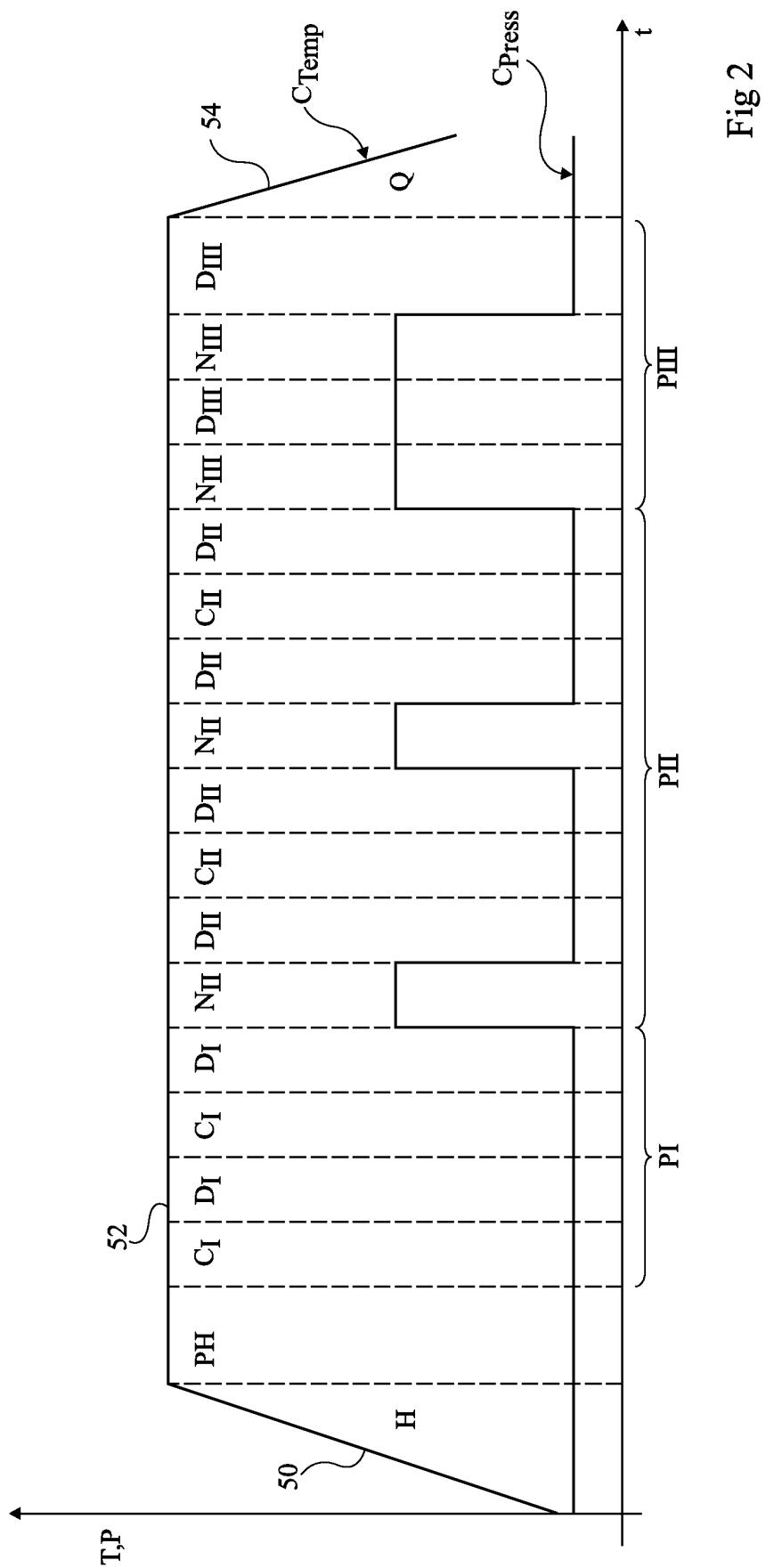
35

40

45

50

55



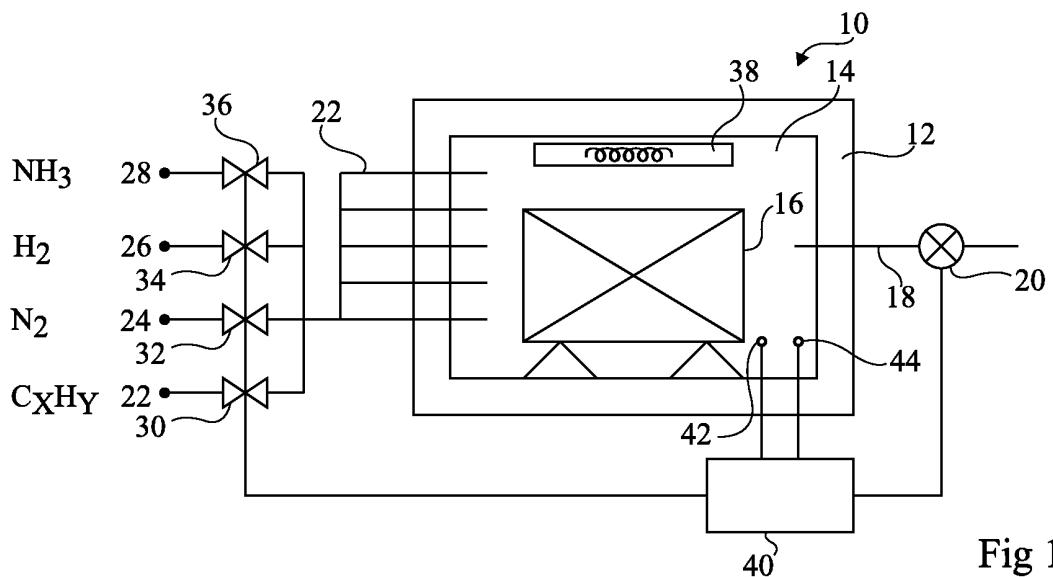


Fig 1

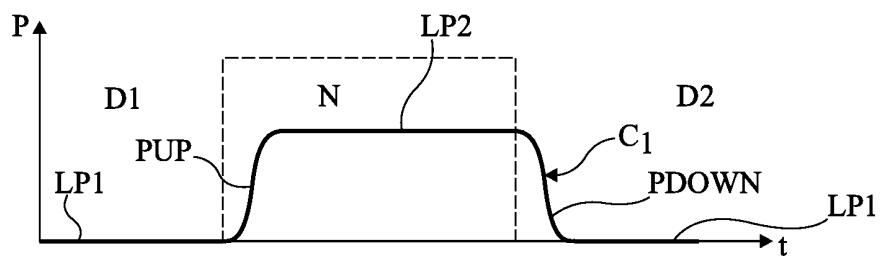


Fig 3

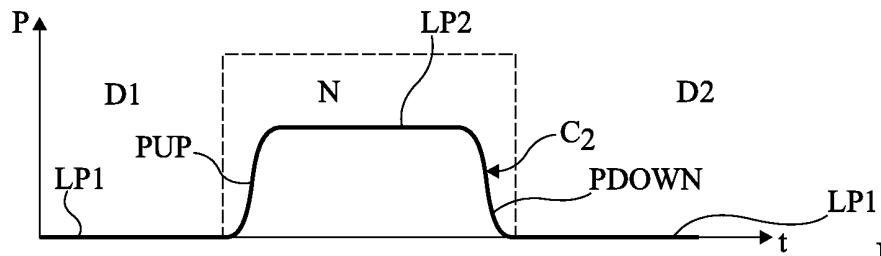


Fig 4

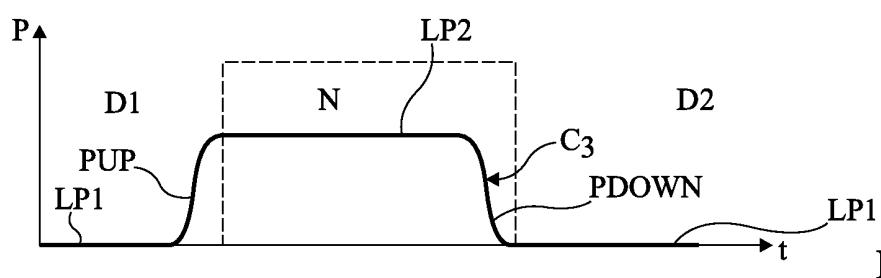


Fig 5

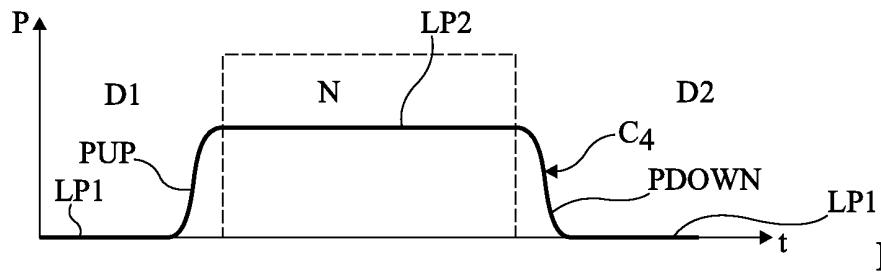


Fig 6

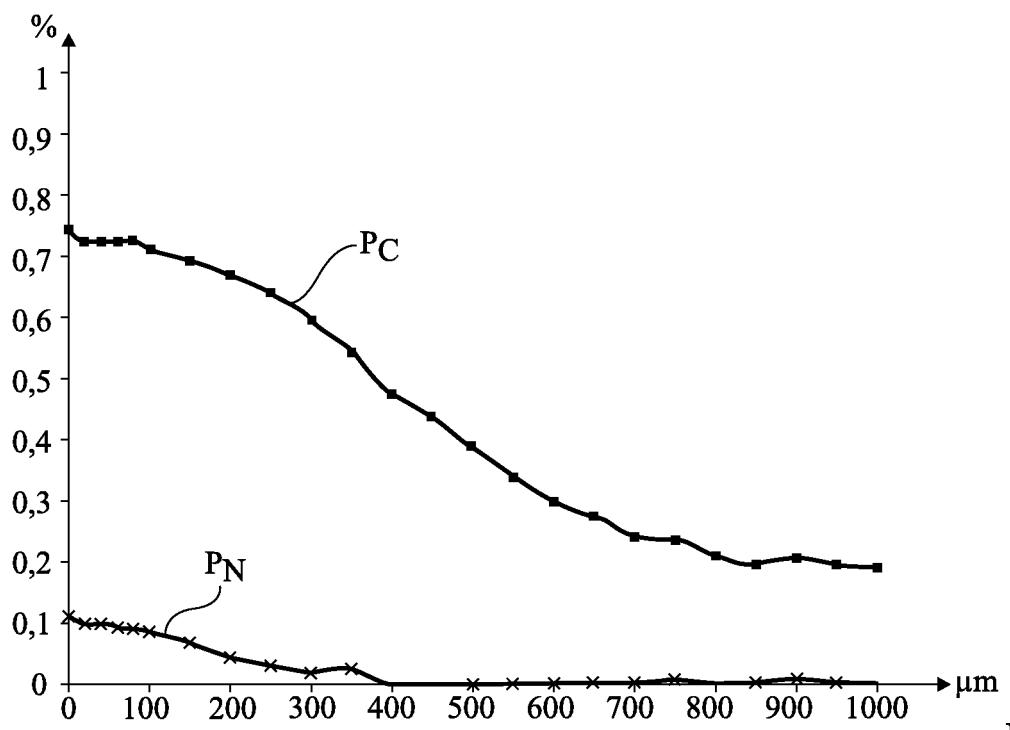


Fig 7

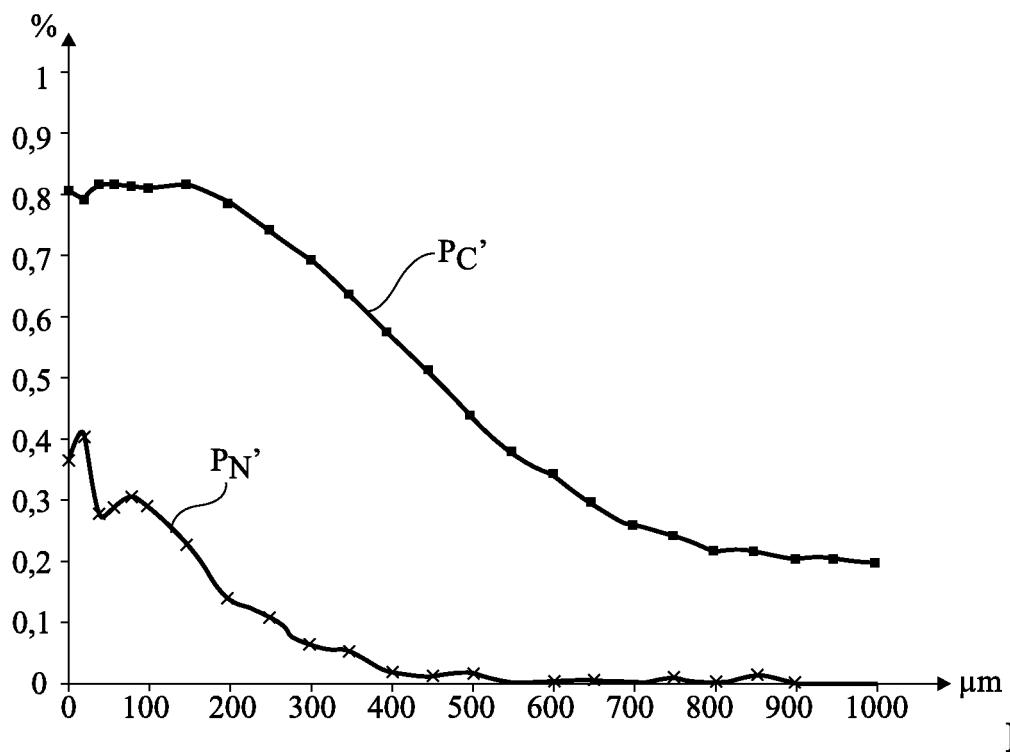


Fig 8

**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**

- FR 1462260 [0001]
- US 8303731 B [0006]