



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2015/12/15
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2016/06/30
(45) **Date de délivrance/Issue Date:** 2019/08/27
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2017/05/23
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2015/053511
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2016/102813
(30) **Priorité/Priority:** 2014/12/23 (FR1463252)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **C23C 8/80** (2006.01),
C23C 8/34 (2006.01), **C23C 8/58** (2006.01)
(72) **Inventeurs/Inventors:**
MAGDINIER, PIERRE-LOUIS, FR;
DESBOUCHE-JANNY, MARIE-NOELLE, FR
(73) **Propriétaire/Owner:**
H.E.F., FR
(74) **Agent:** ROBIC

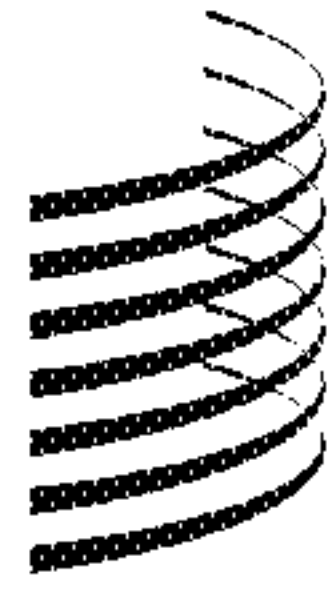
(54) **Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT SUPERFICIEL D'UNE PIECE EN ACIER PAR NITRURATION OU NITROCARBURATION, OXYDATION PUIS IMPREGNATION**
(54) **Title: METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF A STEEL COMPONENT BY NITRIDING OR NITROCARBURISING, OXIDISING AND THEN IMPREGNATING**

(57) **Abrégé/Abstract:**

Un procédé de traitement superficiel d'une pièce en acier pour lui conférer une résistance élevée à l'usure et à la corrosion comporte une étape de nitruration ou de nitrocarburation adaptée à former une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres d'épaisseur formée de nitrures de fer de phases ϵ et/ou γ' , une étape d'oxydation adaptée à générer une couche d'oxydes d'épaisseur comprise entre 0.1 et 3 micromètres et une étape d'imprégnation par trempage dans un bain d'imprégnation pendant au moins 5 minutes à température ambiante, ce bain étant formé d'au moins 70% en poids, à 1 % près, d'un solvant formé d'un mélange d'hydrocarbures formé d'une coupe d'alcanes de C9 à C17, de 10% à 30% en poids, à 1 % près, d'au moins une huile de paraffine composée d'une coupe d'alcanes C16 à C32 et d'au moins un additif du type additif phénolique de synthèse à une concentration comprise entre 0.01 % et 3% en poids, à 0.1 % près.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2016/102813 A1

(43) Date de la publication internationale
30 juin 2016 (30.06.2016)

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 8/02 (2006.01) C23C 8/80 (2006.01)
C23C 8/34 (2006.01) C21D 1/06 (2006.01)
C23C 8/58 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2015/053511

(22) Date de dépôt international :

15 décembre 2015 (15.12.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1463252 23 décembre 2014 (23.12.2014) FR

(71) Déposant : H.E.F. [FR/FR]; Zone Industrielle Sud, Rue
Benoît Fourneyron, 42160 Andrezieux Boutheon (FR).

(72) Inventeurs : MAGDINIER, Pierre-Louis; 2 rue Antoine
Durafour, 42100 Saint-Etienne (FR). DESBOUCHE-
JANNY, Marie-Noëlle; 3 allée des Florentines, 42480 La
Fouillouse (FR).

(74) Mandataire : SANTARELLI; 49 avenue des Champs-E-
lysées, 75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF A STEEL COMPONENT BY NITRIDING OR NITROCARBURISING, OXIDISING AND THEN IMPREGNATING

(54) Titre : PROCÉDÉ DE TRAITEMENT SUPERFICIEL D'UNE PIÈCE EN ACIER PAR NITRURATION OU NITROCARBURATION, OXYDATION PUIS IMPRÉGNATION

(57) Abstract : The invention relates to a method for surface treatment of a steel component in order to grant same high resistance to wear and corrosion, including a step of nitriding or nitrocarburising suitable for forming a compound layer with a thickness of at least 8 micrometres made up of iron nitrides having phases ϵ and/or γ' , an oxidising step suitable for generating a layer of oxides with a thickness of 0.1 to 3 micrometres, and a step of impregnating by soaking in an impregnation bath during at least 5 minutes at room temperature, said bath being made up of at least 70 wt %, plus or minus 1%, of a solvent made up of a mixture of hydrocarbons formed by a C9 to C17 alkane fraction, 10 to 30 wt %, plus or minus 1%, of at least one paraffin oil formed by a C16 to C32 alkane fraction, and at least one additive such as a synthetic phenolic additive with a concentration of 0.01 to 3 wt %, plus or minus 0.1%.

(57) Abrégé : Un procédé de traitement superficiel d'une pièce en acier pour lui conférer une résistance élevée à l'usure et à la corrosion comporte une étape de nitruration ou de nitrocarburisation adaptée à former une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres d'épaisseur formée de nitrures de fer de phases ϵ et/ou γ' , une étape d'oxydation adaptée à générer une couche d'oxydes d'épaisseur comprise entre 0.1 et 3 micromètres et une étape d'imprégnation par trempage dans un bain d'imprégnation pendant au moins 5 minutes à température ambiante, ce bain étant formé d'au moins 70% en poids, à 1 % près, d'un solvant formé d'un mélange d'hydrocarbures formé d'une coupe d'alcanes de C9 à C17, de 10% à 30% en poids, à 1 % près, d'au moins une huile de paraffine composée d'une coupe d'alcanes C16 à C32 et d'au moins un additif du type additif phénolique de synthèse à une concentration comprise entre 0.01 % et 3% en poids, à 0.1 % près.



WO 2016/102813 A1

PROCEDE DE TRAITEMENT SUPERFICIEL D'UNE PIECE EN ACIER PAR NITRURATION OU NITROCARBURATION, OXYDATION PUIS IMPREGNATION

5 L'invention concerne un procédé de traitement superficiel d'une pièce en métal ferreux, en pratique en acier allié ou non, ayant une bonne tenue à la corrosion grâce à un traitement d'imprégnation.

Plus généralement, l'invention s'applique à tout type de pièces mécaniques destinées à assurer en service une fonction mécanique et devant
10 avoir une dureté importante, une longue résistance à la corrosion et à l'usure. C'est par exemple le cas de nombreuses pièces utilisées dans le domaine de l'automobile ou de l'aéronautique.

Pour améliorer la tenue à la corrosion de pièces mécaniques en acier, divers traitements ont été proposés, qui comportent une étape de
15 nitruration ou de nitrocarburation (en bains de sels fondus, ou en milieu gazeux), parfois suivie d'une étape d'oxydation et/ou du dépôt d'une couche de finition. Il est rappelé que la nitruration et la nitrocarburation sont des traitements thermochimiques d'apport d'azote (respectivement d'azote et de carbone) par combinaison-diffusion : il se forme en surface une couche de
20 combinaison formée de nitrures de fer (il existe plusieurs phases possibles), sous laquelle l'azote est présent par diffusion.

Ainsi, le document EP- 0 053 521 a proposé, principalement pour des axes de piston dont on cherchait à améliorer la tenue à la corrosion et/ou le coefficient de frottement, un traitement de nitrocarburation adapté à former une
25 couche de phase Epsilon et un traitement de finition consistant à recouvrir la couche en phase Epsilon d'une couche de finition formée d'une résine (le document mentionne une gamme très variée, englobant les résines acryliques, les alkydes, les esters maléiques, les époxy, les formaldéhydes, les phénoliques, le butyral-polyvinyle, les chlorures polyvinyle, les polyamides, les
30 poly-imides, les polyuréthanes, les silicones, les éthers polyvinyle et les urée-formaldéhydes, avantageusement chargés en additifs choisis parmi les

phosphates et les chromates de zinc (pour améliorer la résistance à la corrosion), et/ou du silicone, des cires, des poly-tétra-fluoro-éthylènes, du di-sulfite de molybdène, du graphite ou du stéarate de zinc (pour réduire le coefficient de frottement). Il n'y a pas de résultat précis ; il est simplement
5 mentionné qu'un bon exemple est un système de résines acryliques/époxyde/amino, contenant du chromate ou du stéarate de zinc ou une cire.

Quant au document EP - 0 122 762, il décrit un procédé de fabrication de pièces d'acier résistant à la corrosion, comprenant des étapes de
10 nitruration (en phase Epsilon, comme précédemment), puis d'oxydation par voie gazeuse, puis d'application de matière cireuse (Castrol V425) contenant des hydrocarbures aliphatiques et des savons métalliques du groupe 2a, de préférence des savons au calcium et/ou au baryum. La tenue à la corrosion en brouillard salin a été de l'ordre de 250 heures.

15 La Demanderesse a elle-même proposé des procédés de traitements visant à obtenir des tenues encore meilleures à la corrosion.

Dans le document EP - 0 497 663, elle a proposé un procédé consistant à soumettre des pièces en métal ferreux à une nitruration, typiquement en un bain de sels fondus constitué de cyanates et de sodium,
20 potassium et lithium, puis à une oxydation en bains de sels fondus ou dans une atmosphère ionisante oxydante, en sorte d'obtenir une couche nitrurée comprenant une sous-couche profonde et compacte et une couche superficielle de porosité bien contrôlée et enfin au dépôt d'un polymère d'épaisseur comprise entre 3 et 20 μm , en fluoroéthylène-propylène (FEP), voire en
25 polytetrafluoroéthylène, (PTFE), voire en polymères ou copolymères de polyuréthanes fluorés ou siliconés, ou en polyamides-polyimides. Avec ce procédé, des essais ont montré que la résistance à la corrosion était améliorée en permettant d'obtenir une exposition au brouillard salin (BS) pouvant aller de 500 à 1000 heures environ sans qu'apparaisse une manifestation de corrosion.

Ensuite, par le document EP - 0 524 037, il a été proposé un procédé de traitement selon lequel les pièces sont nitrurées de préférence en bains de sels fondus à base d'ions cyanates puis oxydées et enfin imprégnées d'une cire hydrophobe. La nitruration suivie de l'oxydation conduit à la formation d'une
5 couche constituée d'une sous-couche profonde compacte et d'une couche superficielle dont la porosité est bien contrôlée. La cire d'imprégnation est un composé organique à haut poids moléculaire compris entre 500 et 10000 et de tension superficielle, à l'état liquide, comprise entre 10 et 73 mN/m. L'angle de contact entre la phase solide et la couche superficielle et la cire à l'état liquide,
10 est compris entre 0 et 75 degrés. Plus précisément, la cire est choisie parmi les cires naturelles, les cires synthétiques polyéthylènes, polypropylènes, polyesters, fluorés ou bien résidus pétroliers modifiés. Cette solution permet d'améliorer simultanément la résistance à la corrosion et les propriétés de friction des pièces en métal ferreux. Les pièces ainsi traitées ont une bonne
15 résistance à la corrosion en brouillard salin normalisé combinée à de bonnes propriétés de friction.

Le brevet EP - 0 560 641 décrit un procédé de phosphatation de pièces en acier pour améliorer la résistance à la corrosion et à l'usure permettant d'obtenir des caractéristiques spécifiques de surface résultant d'un
20 traitement de phosphatation précédé d'une opération de nitruration dans un bain de sels fondus contenant des espèces soufrées, d'une opération de nitruration dans un bain de sels fondus suivie d'un traitement classique de sulfuration, ou d'un dépôt de métal suivi d'une opération classique de sulfuration. Les valeurs de résistance à la corrosion des pièces ainsi traitées,
25 après exposition au brouillard salin, sont de l'ordre de 900 à 1200 heures.

Le brevet EP - 1 180 552 concerne un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques soumises à la fois à l'usure et à la corrosion en ayant une rugosité propice à une bonne lubrification et selon lequel une nitruration est mise en œuvre par immersion entre 500°C et 700°C des pièces
30 dans un bain de nitruration de sels fondus contenant des cyanates et carbonates alcalins dans des gammes précises mais exempt d'espèces

soufrées, puis une oxydation est mise en œuvre dans une solution aqueuse oxydante en dessous de 200 °C.

Le document WO2012/146839 a visé un traitement de nitruration conduisant à une rugosité appropriée sans nécessiter de traitement de finition ;
5 il a décrit un bain de sels fondus pour la nitruration de pièces mécaniques en acier présentant des teneurs spécifiques en chlorure de métal alcalin, en carbonate de métal alcalin, en cyanate de métal alcalin et en ions cyanures. La résistance à la corrosion mesurée en brouillard salin a été comprise entre 240 et 650 heures.

10 Il est à noter que le fait d'ajouter un traitement de finition (dépôt d'un vernis ou d'une cire, ou traitement de phosphatation) à un traitement de nitruration ou de nitrocarburation puis d'oxydation de pièces mécaniques en matériau ferreux permet souvent d'améliorer la résistance à la corrosion, mais en impliquant généralement une surcote compliquant l'obtention, en fin de
15 traitement, des cotes dimensionnelles souhaitées. A titre subsidiaire, il a été constaté que certains traitements de finition se traduisent par le fait que la surface des pièces ainsi traitées tend à transférer un peu d'huile sur les surfaces avec lesquelles elle peut venir en contact et a tendance à capter la poussière du milieu environnant ; cela est difficilement compatible avec une
20 étape complémentaire telle qu'un surmoulage.

L'invention s'est fixée pour but de remédier à ces inconvénients de manière simple, sure, efficace et rationnelle, tout en atteignant des niveaux très élevés de résistance à la corrosion ainsi qu'à l'usure, meilleurs qu'avec les bains d'imprégnation actuels.

25

Pour résoudre un tel problème, il a été conçu et mis au point un procédé de traitement superficiel d'une pièce mécanique en acier pour lui conférer une résistance élevée à l'usure et à la corrosion comportant :

- une étape de nitruration ou de nitrocarburation adaptée à former une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres d'épaisseur formée de nitrures de fer de phases ϵ et/ou γ' ,

5 - une étape d'oxydation adaptée à générer une couche d'oxydes d'épaisseur comprise entre 0.1 micromètre et 3 micromètres et

- une étape d'imprégnation par trempage dans un bain d'imprégnation pendant au moins 5 minutes, ce bain étant formé d'au moins 70% en poids, à 1% près, d'un solvant formé d'un mélange d'hydrocarbures formé d'une coupe d'alcanes de C9 à C17, de 10% à 30% en poids, à 1% près, 10 d'au moins une huile de paraffine composée d'une coupe d'alcanes C16 à C32 et d'au moins un additif du type additif phénolique de synthèse à une concentration comprise entre 0.01% et 3% en poids, à 0.1% près, à la température ambiante.

Il est apparu que, sous réserve que la nitruration ou la 15 nitrocarburation et l'oxydation aient été effectuées de manière suffisamment efficace pour former les couches définies ci-dessus, l'imprégnation dans un bain conforme à l'invention conduit à une amélioration substantielle de la résistance à la corrosion par rapport à un bain classique, à base d'huiles, d'acides et d'éthanol. En outre il a été constaté que, après le traitement 20 d'imprégnation, les pièces sont sèches au toucher (on entend par là l'absence de transfert d'huile sur une surface antagoniste), d'où l'absence de tendance à capter la poussière environnante et l'aptitude à subir un post-traitement tel qu'un surmoulage.

C'est ainsi qu'on peut reconnaître une pièce conforme à l'invention, 25 obtenue par le procédé de l'invention, à savoir une pièce en acier ayant une résistance élevée à l'usure et à la corrosion, comportant une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres, une couche d'oxydes d'épaisseur comprise entre 0.1 et 3 micromètres et une couche d'imprégnation qui est sèche au toucher.

30 La notion de température ambiante ne désigne pas une température précise mais le fait que le traitement se fait sans contrôle de la température (il n'est donc nécessaire ni de chauffer le bain ni de le refroidir), et qu'elle peut se

faire à la température induite par l'environnement, même si elle varie dans des proportions pouvant être importantes au cours de l'année, par exemple entre 15°C et 50°C.

De manière préférée, l'étape de nitruration/nitrocarburation est conduite de manière à ce que l'épaisseur de la couche de combinaison obtenue est d'au moins 10 micromètres.

De manière avantageuse, l'additif phénolique de synthèse est un composé de formule $C_{15}H_{24}O$.

De manière également avantageuse, le bain d'imprégnation comporte en outre au moins un additif choisi dans le groupe constitué par le sulfonate de calcium ou de sodium, les phosphites, les diphénylamine, le dithiophosphate de zinc, les nitrites, les phosphoramides. La teneur en de tels additifs est avantageusement au plus égale à 5%.

Plus particulièrement, le bain est, de manière préférée, formé de 90%+/-0,5% en poids de solvant, 10% +/-0,5% en poids d'huiles de paraffine et entre 0.01% et pas plus de 1%+/-0.1% d'additif phénolique de synthèse de formule $C_{15}H_{24}O$.

De manière avantageuse, l'imprégnation s'effectue par trempage pendant une durée d'environ 15 minutes.

Cette étape de trempage est avantageusement suivie d'une opération de séchage naturel ou accéléré par étuvage.

Selon une première option avantageuse, l'étape de nitruration/nitrocarburation est effectuée en un bain de sels fondus contenant de 14% à 44% en poids de cyanates alcalins à une température de 550°C à 650°C pendant au moins 45 minutes ; de préférence, ce bain de nitruration/nitrocarburation contient de 14% à 18% en poids de cyanates alcalins. De manière avantageuse, ce traitement est effectué à une température de 590°C pendant 90 minutes à 100 minutes ; selon une variante, également avantageuse, le traitement de nitruration/nitrocarburation en bains de sels

fondus est effectué à une température de 630 °C pendant environ 45 minutes à 50 minutes.

Selon une seconde option avantageuse, l'étape de nitruration/nitrocarburation est effectuée en un milieu gazeux entre 500 °C et 600 °C contenant de l'ammoniac.

Selon une troisième option avantageuse, l'étape de nitruration/nitrocarburation est effectuée en milieu ionique (plasma) dans un milieu comprenant au moins de l'azote et de l'hydrogène sous pression réduite.

De manière avantageuse, l'étape d'oxydation est effectuée dans un bain de sels fondus contenant des carbonates, des nitrates et des hydroxydes alcalins.

Selon une option particulièrement intéressante, le bain de sels fondus d'oxydation contient des nitrates alcalins, des carbonates alcalins et des hydroxydes alcalins. Dans ce cas, il est avantageux que l'étape d'oxydation soit réalisée à une température de 430 °C à 470 °C pendant de 15 à 20 minutes.

Selon une autre option intéressante, l'oxydation est conduite dans un bain aqueux contenant des hydroxydes alcalins, des nitrates alcalins et des nitrites alcalins. Dans ce cas, il est avantageux que l'étape d'oxydation soit réalisée à une température de 110 °C à 130 °C pendant de 15 à 20 minutes.

En variante, l'étape d'oxydation est effectuée en un milieu gazeux majoritairement constitué de vapeur d'eau, à une température de 450 °C à 550 °C pendant de 30 à 120 minutes.

Ces diverses préférences ressortent de divers essais qui ont été effectués, à titre d'exemple illustratif non limitatif.

Plus précisément, ces essais ont été effectués en combinant plusieurs types de traitements de nitruration ou nitrocarburation, connus en soi, plusieurs types de traitement d'oxydation, connus en soi, et plusieurs types d'imprégnation. Ces essais ont été effectués sur des pièces en métal ferreux

présentant des zones lisses et des arêtes vives. Plus particulièrement, des essais ont été effectués sur des axes cannelés en acier XC45 recuit et rectifié, présentant une portée lisse et une portée filetée.

5 Au total, cinq traitements de nitruration ou de nitrocarburation ont été testés. Trois de ces traitements sont des traitements en bains de sels fondus, NITRU1 à NITRU3, qui correspondent à des exemples de nitrocarburation conformes au traitement de nitrocarburation enseigné par le document EP – 1 180 552 avec :

10 * le traitement NITRU1 situé en fourchette basse de température préférée et le temps moyen préféré de traitement (de 45 minutes à 50 minutes),

 * le traitement NITRU2 situé en cette même fourchette basse de température préférée mais avec le temps de traitement maximum (en dehors de la zone préférée, soit de 90 minutes à 100 minutes) et

15 * le traitement NITRU3 situé en fourchette haute de température préférée avec le temps moyen préféré de traitement (45 minutes à 50 minutes). Les paramètres de ces traitements sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

	Teneur en CN ⁻ en % (en poids)	Teneur en CNO ⁻ en % (en poids)	Température (en °C)	Temps de traitement(en minutes)	Epaisseur de couche de traitement (en micromètres)
NITRU 1	1 à 3	14 à 18	590	>=45	<8
NITRU 2	1 à 3	14 à 18	590	>= 90	>8
NITRU 3	1 à 3	14 à 18	630	>= 45	>8

Plus généralement, on peut noter que le traitement NITRU1 conduit à une couche de combinaison d'épaisseur inférieure à 8 micromètres, tandis que les traitements NITRU2 et NITRU3 conduisent à une couche dont l'épaisseur dépasse ce seuil, et soit même de préférence d'au moins 10
5 micromètres. Il semble inutile, en pratique, de chercher à dépasser 25 micromètres, de sorte qu'une plage efficace pour l'épaisseur de la couche semble être de 10 à 25 micromètres.

De manière générale, ces trois traitements correspondent à un traitement en un bain de sels fondus contenant de 14% à 44% en poids de
10 cyanates alcalins (de préférence de 14% à 18%) à une température de 550°C à 650°C (de préférence, de 590°C à 630°C) pendant au moins 45 minutes (il ne semble pas utile de dépasser 120 minutes, voire 90 minutes).

Un autre de ces traitements est un traitement classique en milieu gazeux, NITRU4 (en visant une épaisseur de couche de combinaison d'au
15 moins 8 µm et avantageusement comprise entre 10 et 25 µm), et un autre de ces traitements est un traitement classique en milieu ionique (plasma), NITRU5 (en visant une épaisseur de couche de combinaison d'au moins 8 µm et avantageusement comprise entre 10 et 25 µm).

Plus précisément, le traitement NITRU4 en milieu gazeux a été
20 effectué dans un four entre environ 500 et 600°C sous atmosphère contrôlée comprenant de l'ammoniac. Le temps de traitement a été établi pour garantir une épaisseur de couche de combinaison d'au moins 8 micromètres, de préférence supérieure à 10 micromètres.

Quant au traitement NITRU5, il a été effectué en milieu ionique
25 (plasma) dans un mélange comprenant au moins de l'azote et de l'hydrogène, sous pression réduite (c'est-à-dire sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, typiquement moins de 0.1 atmosphère). Le temps de traitement a également été établi pour garantir une épaisseur de couche de combinaison d'au moins 8 micromètres, de préférence d'au moins 10 micromètres.

Dans ce qui précède, l'épaisseur de couche de traitement indiquée ne tient pas compte de la couche de diffusion (pour l'azote ainsi que pour le carbone).

5 Selon ces divers traitements de nitruration/nitrocarburation, on a obtenu différentes couches de combinaison :

- soit des nitrures en phase ϵ (Fe_{2-3}N), soit des nitrures en phases ϵ et γ' ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$) avec les bains de sels NITRU1 à NITRU3,

- des nitrures en phases ϵ et γ' ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$) avec le traitement en phase gazeuse NITRU4,

10 - des nitrures en phases ϵ et γ' ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$) avec le traitement en phase plasma NITRU5.

Seuls les traitements NITRU2 à NITRU5 ont abouti à des épaisseurs de couche de combinaison d'au moins 8 micromètres, avantageusement entre 10 et 25 micromètres.

15 Pour chacun des 5 traitements de nitruration NITRU1 à NITRU5, trois types de traitements d'oxydation ont été mis en œuvre :

20 1) Oxydation « type 1 » (ou Ox1), c'est-à-dire en milieu liquide ionique contenant du NaNO_3 (entre 35 et 40% en poids), des carbonates (de Li, de K, de Na) (entre 15 et 20% en poids), du NaOH (entre 40 et 45% en poids) – température de 450°C – temps de traitement de 15 minutes.

25 2) Oxydation « type 2 » (ou Ox2, c'est-à-dire en milieu aqueux contenant du KOH (entre 80% et 85% en poids, du NaNO_3 (entre 10% et 15% en poids et du NaNO_2 (entre 1 et 6% en poids – température de 120°C – temps de traitement de 15 minutes.

- 3) Oxydation « type 3 » (ou Ox3) en milieu gazeux (traitement en vapeur d'eau) – température de 500°C – temps de traitement de 60 minutes.

Les oxydations Ox1 et Ox2 correspondent sensiblement, respectivement, à l'oxydation en bain de sel et à l'oxydation aqueuse du document EP1180552 précité, alors que les paramètres de traitements de nitrocarburation (NITRU5) et d'oxydation Ox3, en milieu ionisé, correspondent sensiblement à l'exemple 9 du document EP0497663.

Les oxydations ont été effectuées en sorte d'obtenir des couches d'oxydation d'épaisseur comprises entre 0.1 et 3 micromètres.

Enfin, après l'opération d'oxydation, deux types d'imprégnation ont été réalisés :

1) une imprégnation nouvelle dite « imprégnation 1 » (ou Imp1) dans un bain contenant principalement un solvant (90%+/-0.5% en poids) formé d'un mélange d'hydrocarbures composé d'une coupe d'alcane de C9 à C17, 10% +/-0.5% en poids d'une huile de paraffine composée d'une coupe d'alcane C16 à C32 et entre 0.1% et 1% +/-0.1% d'un additif phénolique de synthèse de formule $C_{15}H_{24}O$. Cette imprégnation a été réalisée par trempage pendant environ 15 minutes d'immersion, suivie d'un séchage naturel ou accéléré par étuvage.

2) Une imprégnation classique dite « imprégnation 2 » (ou Imp2), dans un bain contenant principalement des huiles (entre 60 et 85% en poids), des acides (entre 6 et 15% en poids) et de l'éthanol (entre 1 et 5% en poids). Cette imprégnation a été réalisée par trempage pendant environ 15 minutes d'immersion, suivi d'un séchage naturel ou accéléré par étuvage.

En combinant les types d'oxydation et les types d'imprégnation, on a défini 8 traitements, notés 1 à 8, conformément au tableau suivant (on y désigne une absence d'oxydation par « Ox0 »).

	Type d'oxydation	Type d'imprégnation
Traitement 1	Ox1	Imp2
Traitement 2	Ox1	Imp1
Traitement 3	Ox2	Imp2
Traitement 4	Ox2	Imp1
Traitement 5	Ox3	Imp2
Traitement 6	Ox3	Imp1
Traitement 7	Sans oxydation (Ox0)	Imp2
Traitement 8	Sans oxydation (Ox0)	Imp1

Des échantillons ont été préparés en combinant ces traitements 1 à 8 avec les traitements de nitruration/nitrocarburation précités. Des essais de tenue à la corrosion ont été effectués selon la norme ISO 9227 (2006) en brouillard salin. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous. Pour chaque essai, un minimum de 10 pièces a été testé. Le temps (indiqué en heures) correspond à une absence totale de trace de corrosion sur 100% des pièces.

Il est apparu que le traitement d'imprégnation 1 n'induisait pas de variation dimensionnelle. De surcroît, la surface des pièces était sèche au toucher ; cela implique que, d'une part, la surface de ces pièces n'a pas tendance à capter la poussière et que, d'autre part, ces pièces sont compatibles avec un post-traitement tel qu'un surmoulage.

	Sans Nitruration	NITRU 1	NITRU 2	NITRU 3	NITRU 4	NITRU 5
Traitement 1 Ox1+Imp2	96h	360h	912h	792h	384h	72h
Traitement 2 Ox1+Imp1	96h	960h	1368h	1368h	1008h	576h
Traitement 3 Ox2+Imp2	96h	312h	576h	792h	504h	72h
Traitement 4 Ox2+Imp1	96h	360h	1056h	1056h	720h	360h
Traitement 5 Ox3+Imp2	96h	192h	456h	552h	312h	24h
Traitement 6 Ox3+Imp1	96h	264h	888h	792h	552h	72h
Traitement 7 Ox0+Imp2	96h	96h	456h	384h	48h	48h
Traitement 8 Ox0+Imp1	96h	120h	504h	624h	360h	336h

Il ressort tout d'abord de ce tableau que le traitement nouveau d'imprégnation (imprégnation 1 – traitements pairs) apporte une amélioration sensible par rapport au cas d'une imprégnation classique (imprégnation 2 -
5 traitements impairs).

On peut noter que le traitement d'oxydation-imprégnation importe peu lorsqu'il n'y a pas de nitruration/nitrocarburation (la résistance à la corrosion reste à 96h, dans la première colonne).

Quant au traitement NITRU5, il tend à montrer que le traitement
10 d'imprégnation 2 (classique) aboutit à une résistance à la corrosion inférieure au cas sans aucune nitruration.

L'intérêt de l'imprégnation de type 1 est notamment visible dans le cas de la nitrocarburation NITRU5 puisque, avec le cas de l'oxydation 3 (en milieu gazeux – traitements 5 et 6), l'amélioration est de l'ordre d'un triplement de la tenue à la corrosion (augmentation d'une cinquantaine d'heures) par rapport au cas d'une imprégnation classique ; il s'agit pourtant du cas où l'oxydation a un effet particulièrement négatif.

Dans tous les autres cas NITRU5, l'augmentation de tenue à la corrosion est d'au moins de l'ordre de 200 heures. Ainsi, dans le cas de la NITRU5 combinée avec l'oxydation en milieu aqueux (oxydation 2 – traitements 3 et 4) ou en l'absence d'oxydation (traitements 7 et 8), l'imprégnation nouvelle aboutit à une augmentation de la tenue à la corrosion de l'ordre de 300 heures ; dans le cas de la NITRU5 combinée avec l'oxydation en milieu liquide ionique (oxydation 1 – traitements 1 et 2), l'augmentation est même de l'ordre de 500 heures.

En ce qui concerne le traitement NITRU1, on peut noter que l'effet bénéfique de l'imprégnation nouvelle existe mais est modéré, y compris en pourcentage, par rapport à l'imprégnation classique (traitements 3 à 8, même si les tenues à la corrosion, en valeur absolue, sont meilleures qu'avec NITRU5). Toutefois, on peut noter une augmentation très importante, de 600 heures, dans le cas d'une oxydation en milieu ionique (traitements 1 et 2), avec une tenue à la corrosion qui approche du seuil de 1000 heures. On croit pouvoir en déduire que la condition d'une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres d'épaisseur peut être abaissée dans le cas d'une oxydation de type 1.

Si l'on considère maintenant le traitement NITRU4, il conduit au même commentaire que le traitement NITRU5 en l'absence d'oxydation (traitements 7 et 8). Par contre on constate une augmentation d'au moins 200 heures de la tenue à la corrosion dans le cas des oxydations de type 2 (en milieu aqueux – traitements 3 et 4) et de type 3 (en milieu gazeux – traitements 5 et 6). On observe toutefois une augmentation tout à fait remarquable dans le cas d'une oxydation de type 1 (oxydation en milieu ionique à haute température

– traitements 1 et 2), puisque la tenue à la corrosion est améliorée de près de 600 heures en dépassant le seuil de 1000 heures.

Si l'on considère maintenant les traitements de nitruration/nitrocarburation en bains de sels fondus dans lesquels on a pris soin
5 d'obtenir une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres d'épaisseur (voire 10 micromètres), on constate que l'imprégnation nouvelle conduit à des niveaux particulièrement élevés de la tenue à la corrosion.

Dans le cas d'une absence d'oxydation, l'imprégnation nouvelle apporte une amélioration, surtout significative dans le cas de NITRU3.

10 En présence d'une oxydation, l'amélioration de la tenue à la corrosion est, pour les oxydations de type 2 et 3 (traitements 3 à 6) d'au moins 250 heures pour le traitement NITRU3 et même de 450 heures pour le traitement NITRU2. Avec le type d'oxydation de type 2 (traitements 3 et 4) on obtient des tenues à la corrosion dépassant le seuil de 1000 heures.

15 Avec l'oxydation de type 1 (traitements 1 et 2), l'augmentation apportée par l'imprégnation nouvelle est étonnamment élevée, puisqu'elle est de 456 heures pour NITRU2 et même de 576h pour NITRU3 pour atteindre un seuil particulièrement élevé, de l'ordre de 1370h.

Ainsi, il apparaît que :

- 20
- l'imprégnation nouvelle apporte une amélioration de la tenue à la corrosion par rapport à une imprégnation classique, quels que soient les traitements de nitruration/nitrocarburation et d'oxydation,
 - Cette amélioration est particulièrement notable et conduit à des
- 25
- valeurs de tenue à la corrosion particulièrement élevées pour les traitements de nitrocarburation en bains de sels conduisant à une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres (NITRU2 et NITRU3), de préférence entre 10 et 25 micromètres,

- 5
- Cette amélioration est particulièrement notable et conduit à des valeurs de tenue à la corrosion particulièrement élevées pour les nitrocarburations en bains de sels (NITRU1 à NITRU3) ou en phase gazeuse (NITRU4) dans le cas d'une oxydation en bains de sels fondus (type 1),
 - Cette amélioration aboutit à des niveaux particulièrement élevés de tenue à la corrosion en combinant les nitrocarburations en bains de sels conduisant à une couche d'au moins 8 micromètres d'épaisseur (NITRU2 et NITRU3) et une oxydation de type 1 ou 2,
 - 10
 - surtout dans le cas d'une oxydation en bains de sels (type 1).

Les résultats ci-dessus ont été mesurés sur des zones lisses des échantillons.

Des mesures sur des zones présentant des aspérités (des zones filetées en l'occurrence) ont également montré que les meilleurs résultats sont obtenus avec les traitements d'oxydation en milieu liquide 1 et 2, combinés avec une imprégnation de type 1 et avec une nitrocarburation en bains de sels conduisant à des couches de combinaison d'au moins 8 micromètres, NITRU2 et NITRU3.

Alors que l'imprégnation nouvelle aboutit à des résultats excellents, équivalents pour NITRU2 et NITRU3, avec les oxydations en milieu liquide, sur des surfaces lisses, il semble que, sur les zones non lisses, l'imprégnation nouvelle donne de très bons résultats pour ces deux mêmes types de nitrocarburation, un peu meilleurs avec NITRU3 qu'avec NITRU2.

En résumé, les résultats ci-dessus montrent que le bain d'imprégnation 1 présente un effet surprenant de synergie avec les traitements de nitruration/nitrocarburation NITRU2 et NITRU3 sous réserve que la nitruration/nitrocarburation soit suivie d'une oxydation de type 1 ou 2, un optimum semblant être obtenu lorsque le traitement d'oxydation est de type 1.

L'ampleur des augmentations de résistance à la corrosion constatées pour la combinaison du bain d'imprégnation 1 avec les traitements de nitruration/nitrocarburation en bains de sels fondus aboutissant à des couches de combinaison de plus de 8 micromètres d'épaisseur (NITRU2 et
5 NITRU3) et le traitement d'oxydation 1 en bain de sels fondus traduit l'existence d'une synergie surprenante entre ces trois types de traitement qui reste incomprise.

La composition particulière du bain d'imprégnation considérée dans les essais rentre dans une composition plus générale, à savoir un bain formé
10 d'au moins 70% en poids, à 1% près, d'un solvant formé d'un mélange d'hydrocarbures formé d'une coupe d'alcanes de C9 à C17, de 10% à 30% en poids, à 1% près, d'au moins une huile de paraffine composée d'une coupe d'alcanes C16 à C32 et d'au moins un additif du type additif phénolique de synthèse à une concentration comprise entre 0.01% et 3% en poids, à la
15 température ambiante.

La teneur en solvant est de préférence comprise entre 80% et 90% en poids ; de même, la teneur en huile de paraffine est de préférence comprise entre 10% et 20% en poids. La coupe d'alcanes du solvant est de préférence de C9 à C14.

20 Les résultats précités ont été obtenus sur la base d'échantillons d'acier XC45, mais il est à la portée de l'homme de métier d'adapter les paramètres de traitement en fonction du matériau utilisé, et suivre ainsi l'enseignement précité.

25

30

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement superficiel d'une pièce en acier pour lui conférer une résistance élevée à l'usure et à la corrosion comportant

5 * une étape de nitruration ou de nitrocarburation adaptée à former une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres d'épaisseur formée de nitrures de fer de phases ε et/ou γ' ,

 * une étape d'oxydation adaptée à générer une couche d'oxydes d'épaisseur comprise entre 0.1 et 3 micromètres et

10 * une étape d'imprégnation par trempage dans un bain d'imprégnation pendant au moins 5 minutes, ce bain étant formé d'au moins 70% en poids, à 1% près, d'un solvant formé d'un mélange d'hydrocarbures formé d'une coupe d'alcanes de C9 à C17, de 10% à 30% en poids, à 1% près, d'au moins une huile de paraffine composée d'une coupe d'alcanes C16 à C32 et d'au moins un additif du type additif phénolique de synthèse à une
15 concentration comprise entre 0.01% et 3% en poids, à 0.1% près, à la température ambiante.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'additif phénolique de synthèse est un composé de formule $C_{15}H_{24}O$.

20 3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le bain d'imprégnation est formé de 90%+/-0,5% en poids de solvant, 10% +/-0,5% en poids d'huiles de paraffine et moins de 1%+/-0.1%, d'additif phénolique de synthèse de formule $C_{15}H_{24}O$.

25 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dont le bain d'imprégnation comporte en outre au moins un additif choisi dans le groupe constitué par le sulfonate de calcium ou de sodium, les phosphites, les diphenylamines, le dithiophosphate de zinc, les nitrites, les phosphoramides.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel l'opération de trempage est suivie d'une opération de séchage naturel ou accéléré par étuvage.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dont
5 l'étape de nitruration ou de nitrocarburation est effectuée en un bain de sels fondus contenant de 14% à 44% en poids de cyanates alcalins à une température de 550°C à 650°C pendant au moins 45 minutes.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le bain de nitruration/nitrocarburation contient de 14% à 18% en poids de cyanates
10 alcalins.

8. Procédé selon la revendication 6 ou la revendication 7, dans lequel le traitement de nitruration/nitrocarburation est effectué à une température de 590°C pendant 90 minutes à 100 minutes.

9. Procédé selon la revendication 6 ou la revendication 7, dans
15 lequel le traitement de nitruration/nitrocarburation est effectué à une température de 630°C pendant environ 45 minutes à 50 minutes.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel l'étape de nitrocarburation est effectuée en un milieu gazeux entre 500°C et 600°C contenant de l'ammoniac.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dont l'étape de nitruration ou de nitrocarburation est effectuée dans un milieu ionique formant un plasma, comprenant au moins de l'azote et de l'hydrogène sous pression réduite.

25 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dont l'étape de nitruration ou de nitrocarburation est effectuée en sorte de former une couche de combinaison d'épaisseur au moins égale à 10 micromètres.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dont l'étape d'oxydation est effectuée dans un bain de sels fondus qui contient des nitrates alcalins, des carbonates alcalins et des hydroxydes alcalins.

5 14. Procédé selon la revendication 13, dans lequel l'étape d'oxydation est réalisée à une température de 430 °C à 470 °C pendant de 15 à 20 minutes.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dont l'étape d'oxydation est effectuée dans un bain aqueux qui contient des hydroxydes alcalins, des nitrates alcalins et des nitrites alcalins.

10 16. Procédé selon la revendication 15, dans lequel l'étape d'oxydation est réalisée à une température de 110 °C à 130 °C pendant de 15 à 20 minutes.

15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel l'étape d'oxydation est effectuée en un milieu gazeux majoritairement constitué de vapeur d'eau, à une température de 450 °C à 550 °C pendant de 30 à 120 minutes.

20 18. Pièce en acier ayant une résistance élevée à l'usure et à la corrosion obtenue par le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 17, comportant une couche de combinaison d'au moins 8 micromètres, une couche d'oxydes d'épaisseur comprise entre 0.1 et 3 micromètres et une couche d'imprégnation qui est sèche au toucher.