

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 octobre 2001 (25.10.2001)

PCT

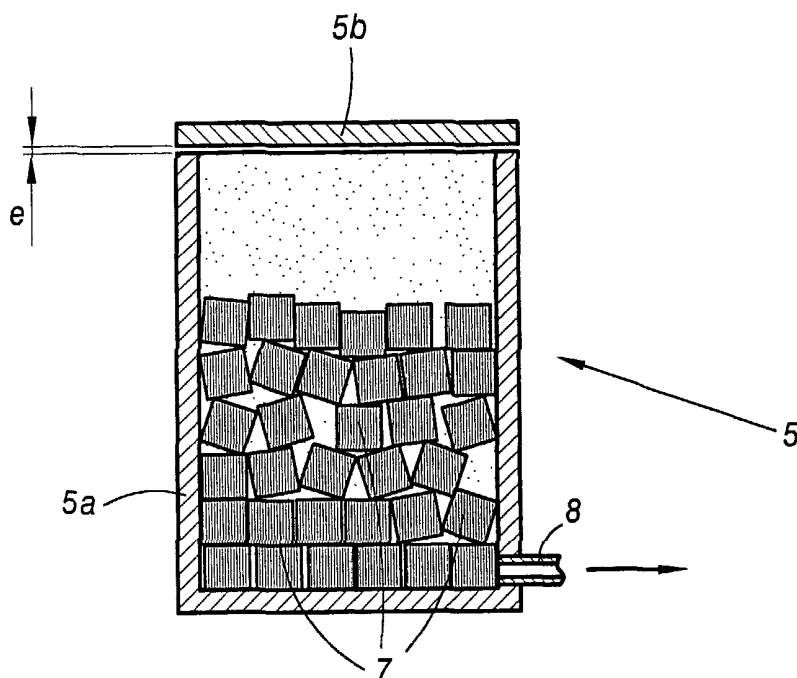
(10) Numéro de publication internationale
WO 01/79579 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C23C 8/36, 8/38, B05D 7/24
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR01/01192
- (22) Date de dépôt international : 18 avril 2001 (18.04.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 00/05058 19 avril 2000 (19.04.2000) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : NITRUVID [FR/FR]; Z.I. du Val, 9, rue Jean Poulmarch, F-95100 Argenteuil (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : POIRIER, Laurent [FR/FR]; 1, avenue Engrand, F-78600 Maisons-Lafitte (FR). LEBRUN, Jean-Paul [FR/FR]; 22, route de Louveciennes, F-78380 Bougival (FR). DELMAS, Bernard [FR/FR]; 35-39, rue d'Alsace, F-92110 Clichy (FR).
- (74) Mandataire : JACOBSON, Claude; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR).
- (81) États désignés (national) : JP, US.
- (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR TREATING THE SURFACE OF A PART AND RESULTING PART

(54) Titre : PROCÉDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UNE PIÈCE ET PIÈCE OBTENUE



(57) Abstract: The invention concerns a surface treatment method which consists in contacting a surface of the part (7) with at least an activated species. The activated species is obtained by activating a gaseous medium containing at least two of the following elements: carbon, nitrogen, boron and oxygen. Preferably, the activated species is neutral excited CN species. The activated species brings at least an interstitial element to the metal part (7) surface which is borne and maintained at a temperature enabling at least one interstitial element to be diffused into a surface layer of the metal part (7).

(57) Abrégé : On met en contact avec une surface de la pièce (7) au moins une espèce chimique activée. L'espèce activée est obtenue par activation d'un milieu gazeux contenant au moins deux

des éléments carbone, azote, bore et oxygène et elle comporte au moins deux des éléments carbone, azote, bore et oxygène. L'espèce activée est de préférence l'espèce neutre excitée CN. L'espèce activée apporte au moins un élément interstitiel à la surface de la pièce métallique (7) qui est portée et maintenue à une température permettant la diffusion d'au moins un élément interstitiel dans une couche de surface de la pièce métallique (7).



WO 01/79579 A1



— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de traitement de surface d'une pièce et pièce obtenue.

L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'une pièce consistant à mettre en contact avec une surface de la pièce, au moins une espèce chimique activée, telle qu'une espèce chimique activée contenue dans un plasma froid.

5 On connaît des procédés de traitement de surface de pièces par mise en contact d'une surface de la pièce avec au moins une espèce chimique activée contenue dans un plasma froid qui peut être généré, par exemple, par une décharge électrique entre une anode et une cathode, à l'intérieur d'une enceinte contenant un gaz et généralement un mélange gazeux à une
10 pression inférieure à la pression atmosphérique.

Le plasma renferme des électrons ainsi que des espèces activées comprenant elles-mêmes des espèces ionisées et des espèces neutres excitées, c'est-à-dire des atomes ou des molécules dont certaines couches électroniques sont excitées sous l'effet de la décharge électrique. Comme
15 exemple d'application des traitements de surface mettant en œuvre des espèces chimiques activées, par exemple par une décharge électrique, on peut citer le durcissement des pièces en acier par introduction d'éléments interstitiels dans une couche de surface de l'acier. Les interstitiels utilisés habituellement pour le durcissement de l'acier sont constitués principale-
20 ment par l'azote, le carbone et le bore. Le traitement consiste à générer un plasma, par exemple par une décharge électrique, dans un milieu gazeux renfermant l'interstitiel et à mettre le plasma contenant des espèces activées en contact avec la surface de la pièce à traiter. L'interstitiel à l'état activé est fortement réactif vis-à-vis de la surface de la pièce, de telle sorte qu'il pénè-
25 tre à travers la surface de la pièce. La pièce est portée, pendant le traitement à une température qui assure une diffusion de l'interstitiel dans la couche de surface de la pièce, sur une profondeur qui dépend en particulier de la température et de la durée du traitement.

On réalise de cette manière des traitements de durcissement ou, de
30 manière plus générale, des traitements visant à modifier les propriétés de surface des pièces, en particulier des pièces en acier, par introduction et diffusion d'interstitiels dans une couche de surface de la pièce.

De manière courante, on produit une décharge entre la pièce portée à un potentiel cathodique et une anode qui peut être constituée par exemple par la paroi ou une partie de l'enceinte dans laquelle on réalise le traitement. Dans ce cas, le plasma froid est produit in situ, au voisinage de la surface de la pièce à traiter, par la décharge électrique à l'intérieur du milieu gazeux remplissant l'enceinte de traitement. Les espèces activées, par exemple les espèces ionisées ou les espèces neutres excitées, sont formées à proximité de la surface de la pièce avec laquelle elles réagissent pour assurer un apport d'un élément de type interstitiel.

10 Généralement, le chauffage et le maintien en température de la pièce pour assurer la diffusion de l'interstitiel sont obtenus par la décharge électrique. On peut également prévoir des moyens complémentaires de chauffage et de maintien en température.

15 Le plasma peut également être généré, à l'intérieur de l'enceinte, par un générateur d'ondes électromagnétiques, par exemple un générateur micro-ondes ou un générateur radiofréquence, ces moyens nécessitant généralement des pressions du milieu gazeux plasmagène différentes des pressions nécessaires dans le cas de l'utilisation d'une décharge électrique.

20 Le plasma peut également être généré dans un générateur de plasma extérieur à l'enceinte de traitement puis transféré dans l'enceinte renfermant la pièce à traiter qui est chauffée et maintenue en température à l'intérieur de l'enceinte.

25 Dans le cas où l'interstitiel utilisé pour réaliser le traitement est constitué par de l'azote, le mélange gazeux dans lequel on forme le plasma renferme de l'azote ou un dérivé gazeux de l'azote, ces composants étant généralement dilués par de l'hydrogène ou un mélange d'hydrogène et d'un gaz neutre tel que l'argon ou encore par tout autre mélange diluant non réactif. Un exemple de mélange gazeux utilisé de manière courante est le mélange $N_2 + H_2$.

30 Le plasma produit dans un tel mélange gazeux renferme généralement des espèces ionisées telles que par exemple N^+ et N_2^+ ainsi que des espèces neutres excitées telles que par exemple N, N_2 , NH et H.

On a généralement observé que les espèces neutres excitées pré-sentaient une bonne réactivité vis-à-vis de la surface métallique soumise au plasma et concouraient de manière efficace à l'introduction d'interstitiels à la surface de la pièce.

5 En outre, on a observé que, dans le cas d'un plasma transféré ou plasma "post-décharge", le temps de transfert du plasma dans l'enceinte devait être très court pour conserver, dans le plasma, des espèces réactives. On a aussi observé, dans le cas d'un plasma transféré ou "post-décharge", qu'il était difficile d'obtenir un écoulement gazeux homogène
10 dans des charges industrielles.

Dans le cas où le plasma est produit par une décharge électrique, la décharge électrique doit être maintenue en régime de décharge lumine-scente anormale, c'est-à-dire un régime précédant un régime de formation d'arcs entre la cathode et l'anode.

15 Dans le cas où la décharge est réalisée entre la pièce constituant la cathode et une partie de l'enceinte de traitement constituant l'anode, il existe des risques non négligeables de formation d'arcs générateurs de défauts de surface sur la pièce à traiter.

En outre, le fait que le plasma est appliqué directement sur la pièce
20 peut entraîner des différences de chauffage entre différentes parties de la pièce ou d'une pièce à une autre, lorsqu'on traite à l'intérieur de l'enceinte une charge comportant une pluralité de pièces. Dans le cas d'une surchauffe sur certaines parties des pièces, lorsqu'elles sont en acier inoxydable, on peut former localement, dans la couche enrichie en interstitiels, des précipi-tés, par exemple de nitrure, qui dégradent sensiblement la résistance à la
25 corrosion de la surface de la pièce.

En effet, la température de traitement de la pièce, par exemple dans le cas d'un traitement de durcissement par le carbone ou l'azote interstitiel de pièces en acier et plus particulièrement de pièces en acier inoxydable austénitique, doit être soigneusement réglée de manière à contrôler parfai-
30 tement la diffusion des interstitiels dans la couche de surface de la pièce.

Tant qu'on ne dépasse pas une certaine température qui est par exemple de l'ordre de 460°C à 480°C, dans le cas d'un acier inoxydable

austénitique, il se forme dans la couche de surface de la pièce une solution solide de carbone et/ou d'azote dans la matrice métallique de l'acier, sur quelques micromètres jusqu'à quelques dizaines de micromètres, cette couche superficielle étant extrêmement dure et résistante à l'usure et ne détériorant pas la résistance à la corrosion de la pièce.

5 A des températures plus élevées, on forme une couche d'une solution solide de carbone et/ou d'azote dans la matrice métallique qui présente l'inconvénient de comporter également des précipités de nitrures et/ou de carbures qui dégradent sensiblement la résistance à la corrosion de la surface de la pièce.

10 Il peut être difficile de régler de manière précise la température d'une pièce, dans toutes les zones de la pièce, en particulier lorsque la pièce est de grandes dimensions et/ou s'étend sur une grande longueur, dans une direction (barres ou tubes). Il est également difficile de régler de manière très précise la température de chacune des pièces d'un lot de pièces dont on effectue le traitement simultanément dans l'installation de traitement.

15 De plus, dans le cas du traitement d'un lot comportant de nombreuses pièces, il est nécessaire de mettre en place ces pièces sur un support qui peut être, par exemple, un support de cathode de l'installation de traitement, préalablement à la réalisation du traitement. Cette mise en place nécessite de prévoir des moyens de support et de positionnement des pièces sur le support de cathode, de telle manière que les pièces soient parfaitement exposées sur leur surface traitée au plasma qui se forme dans la décharge électrique. La mise en place d'un grand nombre de pièces exige d'autre part

20 une manipulation délicate et un temps d'exécution qui peut être long.

25 Dans le cas de pièces de forme complexe qui comportent par exemple des cavités de petites dimensions, il est difficile de réaliser un traitement qui soit satisfaisant dans toutes les parties des pièces.

30 De même, il n'est pas possible de traiter des pièces à l'état empilé ou des bandes enroulées, du fait que les surfaces qui ne sont pas exposées au milieu gazeux dans lequel se forme le plasma ne sont pas soumises au traitement.

Les procédés de traitement de surface de pièces par des espèces activées, généralement des espèces neutres excitées et, à un moindre degré, des espèces ionisées, tels qu'ils sont mis en œuvre actuellement, présentent donc certaines limitations, bien que de tels traitements se soient avérés extrêmement performants dans de nombreux cas d'application.

Le but de l'invention est donc de proposer un procédé de traitement de surface d'une pièce consistant à mettre en contact avec une surface de la pièce, au moins une espèce chimique activée, le traitement étant mis en œuvre de manière à augmenter la réactivité des espèces chimiques activées mises en œuvre dans des proportions telles qu'on puisse traiter des pièces de forme complexe et/ou de grandes dimensions, en grand nombre positionnées de façon unitaire ou en vrac, éventuellement à l'intérieur de conteneurs, sous forme enroulée ou à l'état empilé, avec un très bon contrôle de la température de traitement.

Dans ce but, l'espèce activée est obtenue par activation d'un milieu gazeux contenant au moins deux des éléments carbone, azote, bore, oxygène et elle comporte au moins deux des éléments carbone, azote, bore et oxygène.

De manière particulièrement avantageuse, le traitement suivant l'invention est mis en œuvre en réalisant l'activation d'un milieu gazeux contenant à la fois du carbone et de l'azote, par exemple par une décharge électrique, de manière à obtenir une espèce neutre excitée CN qui présente une très grande réactivité au contact de surfaces métalliques ou non métalliques, telles que dans le cas de surfaces métalliques, des surfaces de pièces en acier et plus particulièrement en acier inoxydable.

Afin de bien faire comprendre l'invention, on va maintenant décrire, à titre d'exemple, en se référant aux figures jointes en annexe, la mise en œuvre du procédé suivant l'invention pour le durcissement superficiel de pièces par l'un au moins des interstitiels carbone et azote.

La figure 1 est une vue schématique, en élévation et en coupe, d'une installation de traitement permettant de mettre en œuvre le procédé de l'invention.

La figure 2 est une vue en élévation et en coupe d'un boîtier ou conteneur qui peut être utilisé pour la mise en œuvre du procédé de traitement suivant l'invention.

L'un des aspects fondamentaux du procédé suivant l'invention est que
5 les espèces activées et le plasma froid comportant ces espèces sont produits dans un milieu gazeux renfermant au moins deux des éléments carbone, azote, bore et oxygène, c'est-à-dire au moins deux éléments pouvant constituer des interstitiels dans la matrice métallique d'une pièce à traiter.

En fait, de tels milieux gazeux peuvent être obtenus de diverses ma-
10 nières, pour la mise en œuvre du procédé de l'invention.

On va indiquer ci-dessous, à titre d'exemple, les milieux qui peuvent être utilisés dans le cas d'un traitement de surface mettant en œuvre les interstitiels azote et carbone.

Milieux gazeux contenant à la fois de l'azote et du carbone:

15 Le milieu gazeux peut être un mélange gazeux constitué par de l'azote gazeux moléculaire N_2 et/ou un composé renfermant de l'azote, un composé renfermant du carbone et éventuellement, au moins un gaz diluant tel que l'hydrogène et/ou un gaz neutre. Le composé renfermant de l'azote peut être, outre l'azote moléculaire, un dérivé gazeux de l'azote.

20 Le composé renfermant du carbone peut être un hydrocarbure, par exemple un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, un cyclane, un alcène, un alcyne, un alcane, et notamment du méthane.

Le mélange d'azote et de composés gazeux renfermant du carbone peut être dilué par de l'hydrogène ou un gaz neutre tel que l'argon.

25 Un mélange typique qui peut être utilisé est le mélange $N_2 + H_2 + CH_4$.

Le milieu gazeux renfermant du carbone et de l'azote peut être également constitué par un composé dont la molécule renferme à la fois du carbone et de l'azote et qui peut être obtenu facilement à l'état gazeux. Un tel
30 composé peut être par exemple une amine. Un tel composé gazeux peut être dilué par de l'hydrogène ou par un gaz neutre tel que l'argon ou par tout autre mélange diluant non réactif.

L'activation du milieu gazeux pour obtenir un plasma froid renfermant des espèces activées et en particulier des espèces activées contenant à la fois de l'azote et du carbone peut être réalisée de différentes manières qui seront indiquées ci-dessous.

5 Activation du milieu gazeux à base d'azote et de carbone :

Le plasma froid peut être généré par une décharge électrique entre une anode et une cathode à l'intérieur d'une enceinte renfermant le milieu gazeux.

10 La décharge électrique peut être réalisée entre la pièce à traiter et une partie de l'installation de traitement à un potentiel anodique ou encore, de préférence, comme il sera expliqué plus loin, entre un conteneur renfermant une ou plusieurs pièces à traiter et une partie de l'installation de traitement.

15 Le plasma froid peut également être généré par un générateur d'ondes électromagnétiques, par exemple un générateur micro-ondes ou un générateur radiofréquence.

Le plasma peut être généré dans l'enceinte de traitement ou à l'extérieur de l'enceinte de traitement des pièces.

20 Les espèces activées peuvent encore être générées dans le mélange gazeux par d'autres moyens.

Dans tous les cas, la pression du milieu gazeux dans lequel on génère le plasma ou les espèces activées est adaptée au mode de génération des espèces activées.

25 Par exemple, dans le cas d'une décharge électrique entre une cathode et une anode à l'intérieur du milieu gazeux, la pression du milieu gazeux, par exemple d'un mélange $N_2 + H_2 + CH_4$, est inférieure à la pression atmosphérique et par exemple inférieure à 100 mbars.

Dans le cas de la génération d'un plasma par micro-ondes, la pression du milieu gazeux est, par exemple, inférieure à 100 mbars.

30 Dans tous les cas, le plasma est généré dans des conditions telles que parmi les espèces activées, c'est-à-dire les espèces ionisées ou neutres excitées, il existe une proportion notable d'espèces contenant à la fois de

l'azote et du carbone et en particulier les espèces neutres excitées de la forme CN dont les réactivités sont particulièrement élevées.

Dans le cas où le milieu gazeux renferme, en plus de l'azote et du carbone, de l'oxygène, on obtient également l'espèce neutre excitée CNO
5 présentant également une très bonne réactivité.

De manière générale, l'oxygène est un additif pouvant jouer le rôle de catalyseur pour la formation d'espèces activées complexes renfermant au moins deux éléments de type interstitiel.

Le milieu gazeux renfermant de l'azote et du carbone peut être également
10 généré in situ, par exemple à l'intérieur de l'enceinte de traitement, préalablement ou simultanément à la formation des espèces activées utilisées dans le cadre de l'invention.

Il est possible par exemple d'introduire, dans l'enceinte de traitement, un mélange gazeux contenant uniquement de l'azote et éventuellement un
15 gaz de dilution tel que de l'hydrogène et/ou de l'argon. Le carbone est introduit dans l'enceinte, sous la forme d'une cible en carbone solide, par exemple en graphite ou en un élément solide contenant du carbone. La cible est soumise, à l'intérieur de l'enceinte de traitement (ou dans un générateur de plasma séparé de l'enceinte), à un faisceau d'ions constitué à partir du mélange gazeux à base d'azote. La cible pourrait être également bombardée
20 par tout autre faisceau de particules incident indépendant du plasma formé à partir du milieu gazeux renfermant de l'azote. Le bombardement de la cible a pour résultat une pulvérisation du carbone et une émission de l'élément carbone dans le milieu gazeux ou le plasma formé à partir du milieu gazeux.
25 Dans tous les cas, de l'énergie doit être communiquée au milieu gazeux ou au plasma pour obtenir une combinaison du carbone et de l'azote sous forme d'espèces activées et en particulier d'espèces neutres excitées de la forme CN.

De manière générale, un plasma froid généré à partir d'un milieu gazeux renfermant du carbone et de l'azote, dans les conditions de l'invention,
30 renferme différentes espèces ionisées et différentes espèces neutres qui présentent des comportements différents lors de la mise en œuvre du traitement de l'invention.

Par exemple, dans le cas d'un milieu gazeux constitué par le mélange gazeux $N_2 + H_2 + CH_4$, le plasma généré, par exemple par une décharge électrique, renferme des espèces ionisées telles que par exemple N^+ , N_2^+ , CN^+ , $(CN)_2^+$, C^+ et des espèces neutres excitées telles que N , N_2 , NH , H , C , CN et $(CN)_2$.

Les inventeurs ont pu montrer que parmi toutes ces espèces actives, les espèces neutres excitées contenant du carbone et de l'azote, et en particulier l'espèce neutre excitée CN présentaient une très grande réactivité, par exemple dans le cas du traitement de surface d'un acier inoxydable austénitique.

En fait, comme il sera expliqué plus loin, le comportement tout à fait exceptionnel de l'espèce neutre excitée CN , c'est-à-dire d'une espèce neutre excitée renfermant à la fois de l'azote et du carbone, permet d'envisager des traitements de surface, dans des conditions de mise en œuvre qu'on n'avait pu envisager jusqu'ici et sur des pièces qui ne pouvaient être traitées par des procédés de traitement utilisant des espèces ionisées.

A titre d'exemple, on va maintenant décrire, en se référant aux figures jointes en annexe, une mise en œuvre particulière de l'invention, pour réaliser un traitement de durcissement de pièces en acier inoxydable austénitique.

Comme indiqué plus haut, dans le cas du traitement de pièces en acier inoxydable austénitique, il est préférable de réaliser un traitement en maintenant la ou les pièces à traiter à une température inférieure à un niveau de températures auquel commencent à apparaître des précipités de nitrures ou de carbures dans la matrice métallique de la couche de surface des pièces enrichie en azote et en carbone par le traitement de surface.

Bien que de manière générale le traitement de durcissement par l'azote et le carbone de pièces en acier inoxydable austénitique puisse être effectué à une température comprise entre $200^\circ C$ et $600^\circ C$, pour éviter la formation de précipités, il est recommandé de traiter les pièces dans un intervalle de températures compris entre $300^\circ C$ et $480^\circ C$ et de préférence entre $300^\circ C$ et $460^\circ C$.

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

L'enceinte du four peut être évacuée et remplie par un mélange gazeux tel que $N_2 + H_2 + CH_4$, par exemple par l'intermédiaire d'un ajutage d'évacuation 3' et d'un ajutage de remplissage 3.

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

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

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

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

Après avoir réalisé l'évacuation de l'enceinte 2 du four 1 et son remplissage en mélange gazeux $N_2 + H_2 + CH_4$, à une pression inférieure à 100 mbars, on met en fonctionnement le générateur 6 de manière à créer une décharge lumineuse anormale entre la cathode constituée par les conteneurs 5 et la paroi 1 du four de traitement.

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

La décharge est contrôlée de manière à produire des espèces actives dans le mélange gazeux et en particulier les espèces neutres excitées CN caractéristiques de la mise en œuvre du procédé de l'invention dans un mélange gazeux renfermant du carbone et de l'azote.

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

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

Une caractéristique extrêmement importante du procédé selon l'invention est obtenue grâce à la réactivité exceptionnelle des espèces neutres excitées contenant du carbone et de l'azote, et en particulier de l'espèce neutre excitée CN, cette espèce neutre excitée conservant sa réactivité même après passage à travers un espace ne permettant pas l'allumage d'un plasma.

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

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

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

Les inventeurs ont observé que de manière extrêmement surprenante, dans le cas d'un plasma obtenu à partir d'un mélange gazeux renfermant à la fois du carbone et de l'azote, on réalisait le traitement de surface sur des surfaces non exposées au plasma et séparées de la zone soumise au plasma par un interstice ayant une ouverture d'une dimension ne permettant pas l'allumage d'un plasma.

Les inventeurs ont pu montrer que cet effet était dû à la réactivité tout à fait exceptionnelle et durable des espèces activées comportant à la fois du carbone et de l'azote et en particulier de l'espèce neutre excitée CN.

Sur les pièces non exposées au plasma, l'apport d'azote et de carbone est réalisé par les espèces neutres excitées CN, en dehors du champ du plasma froid.

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

10 Ces observations ont permis de mettre en œuvre un procédé de traitement de surface de pièces à l'intérieur de conteneurs non étanches placés à l'intérieur de l'enceinte de traitement.

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

20 Le conteneur tel que 5 a été utilisé pour réaliser, à l'intérieur de la chambre de traitement 2 du four 1, le traitement de surface de pièces 7 disposées en vrac à l'intérieur du conteneur. Les pièces 7 sont par exemple des raccords dits "rapides" en acier inoxydable 316L.

25 De manière avantageuse, le corps 5a et le couvercle 5b de la boîte cylindrique peuvent être en acier inoxydable 316L. La surface interne du corps 5a de la boîte et éventuellement du couvercle 5b peut être revêtue d'un matériau isolant tel qu'une céramique.

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

Au lieu d'un conteneur 5 comportant une paroi pleine ou corps 5a fermée par un couvercle 5b posé sur une extrémité de la paroi, on peut utiliser un conteneur 5 comportant une paroi percée d'une pluralité d'ouvertures à l'intérieur desquelles on engage des éléments d'obturation avec un jeu 5 faible ne permettant pas l'allumage d'un plasma à travers les ouvertures de la paroi. On peut également placer le conteneur 5 réalisé sous la forme d'une boîte, par exemple cylindrique, dans une disposition retournée de manière qu'elle repose suivant le bord de son ouverture sur un support assurant une fermeture non étanche de la boîte.

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

15 Comme il est visible sur la figure 1, un ou plusieurs boîtiers 5 sont disposés sur le support 4 et portés à un potentiel cathodique à l'intérieur de l'enceinte de traitement. On s'est assuré que le jeu résiduel entre le couvercle 5b et le corps 5a des conteneurs 5 est inférieur à la longueur de Debye. En fait, on a réalisé différentes expériences avec un jeu e variable, compris 20 entre 1 centième et trois dixièmes de millimètre, entre le couvercle 5b et le corps 5a des conteneurs dû à la rugosité des surfaces et à une force d'appui ou de serrage variable appliquée sur le couvercle 5b.

Dans tous les cas, l'ouverture de l'interstice e étant largement inférieure à la longueur de Debye, il ne peut se produire un allumage du plasma 25 à l'intérieur du conteneur 5, lorsqu'on produit une décharge électrique entre les conteneurs 5 et la paroi 1 du four.

On a pu observer que jusqu'à des jeux e de l'ordre du centième de millimètre, le traitement de durcissement des pièces 7 pouvait être réalisé à l'intérieur du conteneur 5. En revanche, si l'on effectue un serrage hermétique 30 du couvercle 5b contre le corps 5a, les pièces 7 ne sont pas traitées.

Les espèces ionisées telles que N^+ et N_2^+ et les espèces neutres excitées telles que N , N_2 , NH ne peuvent se retrouver à l'état actif à l'intérieur

des conteneurs, du fait de leur faible durée de vie ne permettant pas leur transfert entre l'enceinte de traitement et l'intérieur des conteneurs.

Les espèces ionisées telles que C^+ et les espèces neutres excitées telles que C ne peuvent également se retrouver à l'état actif à l'intérieur des conteneurs, du fait de leur faible durée de vie ne permettant pas leur transfert entre l'enceinte de traitement et l'intérieur des conteneurs.

Les espèces contenant du carbone et de l'azote et en particulier l'espèce neutre excitée CN se retrouvent à l'état réactif à l'intérieur du conteneur et réalisent l'apport d'azote et/ou de carbone aux pièces 7, un interstice de quelques dixièmes de millimètre permettant par exemple d'interdire l'allumage du plasma tout en assurant le passage des espèces neutres excitées actives.

Il est à remarquer que, dans le cas de la mise en œuvre de l'invention, un intervalle de dimension d'ouverture de l'interstice permettant le traitement sans contact avec le plasma, par exemple compris entre 0,01 et 0,3 mm, ne constitue pas une condition absolue, certaines valeurs supérieures à quelques dixièmes de millimètre permettant par exemple d'interdire l'allumage du plasma tout en assurant le passage des espèces neutres excitées.

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

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

Le traitement des pièces 7 à l'intérieur du ou des conteneurs 5 est réalisé à une température permettant d'obtenir une solution solide de l'un au moins des interstitiels carbone et azote dans une couche superficielle des pièces, sans former de précipités de carbure et de nitrure dans cette couche de surface.

Pour cela, le traitement a été effectué dans une atmosphère de méthane et d'azote dilué dans de l'hydrogène, à une température régulée autour de 420°C, c'est-à-dire à une température comprise entre 300°C et 460°C. Le traitement a été effectué pendant des durées comprises entre 24 heures et 48 heures, suivant les lots de pièces traitées. On a obtenu des couches durcies sur les pièces, d'une épaisseur comprise entre 10 µm et 30 µm, ces couches ayant une dureté supérieure à 1000 Vickers et une résistance à l'attaque par un brouillard salin supérieur à 1000 heures.

On a également effectué le traitement, à l'intérieur de conteneurs 5, de pièces 7 constituées par des écrous en acier inoxydable austénitique, la durée de traitement étant de 18 heures et la température d'environ 420°C. Les écrous ainsi traités avaient des caractéristiques anti-grippantes tout à fait remarquables.

De manière générale, on a réalisé différents traitements de pièces en acier inoxydable et en aciers riches en chrome dont la teneur en chrome est au moins égale à 8 % en masse, à l'intérieur de conteneurs placés dans l'enceinte du four contenant le mélange gazeux $N_2 + H_2 + CH_4$.

Avant le remplissage de la chambre 2 du four 1, après dépôt du ou des conteneurs 5 sur le support cathodique et fermeture du four, on réalise une évacuation du four pendant une durée suffisante pour atteindre une pression inférieure à la pression de traitement. On effectue ensuite le remplissage de la chambre 2 du four 1 par un mélange $N_2 + H_2 + CH_4$ à une pression inférieure à 100 mbars.

Le traitement est réalisé pendant une durée allant d'une heure à quelques dizaines d'heures. Le traitement permet d'obtenir une couche durcie par au moins un interstitiel ayant une épaisseur de 1 µm à 500 µm, suivant la durée du traitement.

Suivant les températures auxquelles sont portées les pièces en acier inoxydable austénitique, la couche durcie est une solution solide d'interstitiels dans la matrice métallique de l'acier ou une solution solide renfermant des précipités de carbures et de nitrures.

La température limite de chauffage pour obtenir une solution solide sans précipités est de l'ordre de 460°C à 480°C.

Il est à remarquer que dans le cas d'un traitement dans lequel le plasma est obtenu par décharge électrique, le chauffage des conteneurs peut également être obtenu par la décharge électrique, le chauffage des pièces 7 à l'intérieur des conteneurs étant réalisé par rayonnement et par
5 conduction à travers la paroi des conteneurs.

Il est possible de prévoir un chauffage complémentaire, par exemple par des résistances électriques, des conteneurs 5 et des pièces 7 et d'effectuer une régulation du chauffage pendant tout le traitement.

Lorsqu'on effectue le traitement à une température supérieure à
10 460°C, les pièces peuvent présenter un début de sensibilité à la corrosion, du fait de l'apparition des nitrures et des carbures dans la solution solide. La dégradation de la tenue à la corrosion devient très sensible à partir de 480°C. Entre 480°C et 600°C, la résistance à la corrosion n'est plus garantie mais la pièce possède une dureté très élevée, ce qui permet d'envisager
15 certaines applications du traitement à des températures supérieure à 480°C.

Le chauffage complémentaire de l'enceinte de traitement peut être réalisé par tout moyen autre que des résistances chauffantes.

Dans le cas d'aciers ou d'alliages différents d'aciers inoxydables austénitiques, par exemple des aciers de construction faiblement ou forte-
20 ment alliés, on peut effectuer des traitements à une température allant par exemple jusqu'à 800°C.

Pendant tout le traitement, le plasma est généré autour des conteneurs 5 mais du fait de la faible épaisseur e de l'interstice de fermeture du couvercle, le plasma ne peut s'allumer à l'intérieur des conteneurs au contact des pièces. Les pièces sont ainsi à l'abri de tout risque de détérioration
25 par arcs électriques.

Un traitement de surface suivant l'invention, réalisé par les espèces activées telles que l'espèce neutre excitée CN, sans contact avec le plasma, présente donc de nombreux avantages.

30 En particulier, on peut traiter des pièces positionnées de façon unitaire ou en vrac à l'intérieur de conteneurs, des pièces empilées l'une sur l'autre, les surfaces en contact des pièces de l'empilement étant soumises au traitement de la même manière que les surfaces apparentes, ou encore

des bobines enroulées dont l'interstice entre les spires successives permet le passage des espèces activées telles que CN. On peut également effectuer un traitement de surface par des espèces activées de la surface intérieure de cavités de très petites dimensions de pièces métalliques, par exemple la surface intérieure du canal d'injection d'un injecteur de carburant ou des canaux d'une rampe d'injection d'un véhicule automobile,

De manière générale, lorsqu'on traite des pièces par des espèces activées générées par une décharge électrique in situ dans le four de traitement selon le procédé de l'invention, on dispose les pièces à l'intérieur d'un conteneur permettant de les isoler et de les protéger contre des risques d'arcs électriques. Le conteneur permet également d'obtenir une homogénéisation de la température des pièces. La température des pièces peut être régulée de manière précise, indépendamment de la production des espèces activées.

L'invention permet de traiter des pièces ayant des cavités de très petites dimensions, par exemple des canaux ou fentes ayant un diamètre ou une largeur d'ouverture comprise entre 0,01 et 0,3 mm dont la surface intérieure est durcie par au moins un interstitiel. De telles pièces ne peuvent être obtenues par les procédés de traitement de nitruration par plasma traditionnels et sont donc caractéristiques de l'invention.

La surface interne du conteneur peut être ou non conductrice, de sorte que les pièces sont polarisées ou non pendant le traitement. Dans certains cas, on pourra réaliser le traitement des pièces à l'intérieur de conteneurs revêtus intérieurement par une matière isolante, par exemple par une céramique.

La forte réactivité des espèces activées de type CN permet d'utiliser le procédé suivant l'invention pour traiter des pièces de grande longueur, par exemple pour traiter la surface intérieure ou extérieure de tubes de grande longueur.

L'invention peut être mise en œuvre de nombreuses manières, en ce qui concerne, la nature, la composition et le mode d'obtention du milieu gazeux dont on réalise l'activation et en ce qui concerne le mode d'activation du milieu gazeux.

L'invention s'applique au traitement de pièces en de nombreux matériaux, par exemple au traitement d'aciers ou d'alliages ayant une structure cubique à faces centrées, cubique centrée ou tétragonale, par exemple les aciers inoxydables austénitiques, martensitiques, ferritiques ou austénoferri-
5 tiques ou tout autre acier inoxydable ou non qui présente une teneur en chrome supérieure à 8 % ou tout acier de construction faiblement ou fortement allié.

L'invention s'applique également à d'autres aciers et à des matériaux non ferreux tels que le titane, l'aluminium et leurs alliages, ou encore aux
10 alliages de nickel et/ou de cobalt.

Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, on réalise une solution solide homogène de carbone et ou d'azote dans l'alliage métallique, suivant les conditions, en particulier thermiques, de conduite du procédé, la teneur en carbone et en azote étant supérieure à 3 atomes % dans la cou-
15 che de surface durcie, cette teneur pouvant même atteindre 50 atomes %. De manière générale, il est préférable que cette teneur soit comprise entre 3 atomes % et 30 atomes % pour obtenir une bonne tenue à la corrosion et un bon durcissement des aciers.

Le traitement suivant l'invention peut être appliqué à de très nombreuses pièces et notamment à toute pièce mécanique soumise à une usure
20 dans un milieu corrosif. Par exemple, l'invention peut être appliquée de manière avantageuse pour la réalisation de matériels utilisés dans le cadre de l'industrie alimentaire, de l'industrie chimique, de l'industrie sidérurgique, de l'industrie nucléaire ou de l'industrie automobile, ou encore utilisés en milieu
25 marin ou dans des applications biomédicales.

L'invention connaît des applications particulièrement intéressantes dans le cas des aciers austénitiques devant résister aux rayures, par exemple les plats en acier inoxydable, ces plats pouvant être traités sur la tôle de
départ, avant emboutissage, ou encore à l'état embouti et dans une disposition empilée dans l'enceinte de traitement.
30

Les pièces ou objets traités par le procédé de l'invention restent parfaitement brillants et gardent un très bel aspect après traitement. Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques pour garder l'aspect brillant des

pièces ou objets traités, il est toutefois nécessaire d'effectuer le traitement à une température au plus égale à 480°C.

L'invention peut être appliquée de manière avantageuse à des lames d'objets courants en acier inoxydable martensitique tels que des couteaux
5 ou des bistouris.

Le traitement peut être appliqué à des tôles minces à l'état déroulé ou même enroulé sous forme de bobines.

L'invention s'applique à des implants orthopédiques.

L'invention s'applique également à des soupapes, à des injecteurs de
10 carburant de véhicule automobile, à des segments de moteur qui peuvent être traités à l'état empilé et à des pièces de turbine soumises à la corrosion par piqûres. L'invention s'applique à toute pièce telle que vanne, boisseau, obturateur métallique robinet, piston, cylindre, pièce de pompe (centrifuge, à palette, à engrenage, à lobe), pièce de régulateur de débit, pièce de régulateur de pression, pièce d'électrovanne.
15

L'invention peut être appliquée aux crayons de grappes de commande des réacteurs nucléaires à eau sous pression.

Le traitement peut être réalisé sur une bande ou sur un flan métallique mis en œuvre après traitement. Le traitement peut être réalisé sur des
20 pièces rangées de manière unitaire dans un conteneur ou disposées en vrac, en piles ou en bobines.

Le traitement de surface réalisé sur la pièce métallique par la ou les espèces activées complexes peut être, au lieu d'un durcissement par des interstitiels, tout autre traitement visant à modifier au moins une propriété de
25 surface de la pièce métallique par interaction de la ou des espèces activées avec une couche superficielle de la pièce. Le traitement de surface suivant l'invention peut être réalisé même sur une surface passivée.

Le traitement suivant l'invention peut être utilisé pour le traitement de surface de pièces non métalliques, par exemple de pièces en céramique, en
30 verre, en caoutchouc, en matière plastique polymère dont on modifie les propriétés de surface par action d'espèces neutres excitées telles que CN.

Le traitement suivant l'invention peut mettre en œuvre une ou plusieurs espèces activées complexes comportant deux ou plus de deux élé-

ments parmi l'azote, le carbone, le bore et l'oxygène. La couche durcie des pièces peut comporter un ou plusieurs interstitiels tels que le carbone et l'azote.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de traitement de surface d'une pièce (7) consistant à mettre en contact avec une surface de la pièce (7), au moins une espèce chimique activée, caractérisé par le fait que l'espèce chimique activée est
5 obtenue par activation d'un milieu gazeux contenant au moins deux des éléments carbone, azote, bore, oxygène et qu'elle comporte au moins deux des éléments carbone, azote, bore, oxygène.

2.- Procédé de traitement suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le milieu gazeux contient principalement du carbone et de l'azote.

10 3.- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que l'azote est présent dans le milieu gazeux sous l'une des formes suivantes : azote moléculaire N_2 , dérivés gazeux de l'azote.

4.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé par le fait que le carbone se trouve dans le mélange gazeux sous
15 l'une au moins des formes suivantes : hydrocarbure aliphatique, hydrocarbure aromatique, cyclane, alcène, alcyne, alcane.

5.- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que le carbone et l'azote sont présents dans le milieu gazeux sous la forme d'un composé dont la molécule contient à la fois l'élément carbone et l'élément
20 azote, tel qu'une amine.

6.- Procédé suivant la revendication 2, caractérisé par le fait que le milieu gazeux contenant du carbone et de l'azote est obtenu en bombardant une cible de carbone, par exemple en graphite, par un faisceau de particules, en présence d'un gaz contenant de l'azote.

25 7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le milieu gazeux renferme un gaz de dilution pris parmi l'hydrogène et/ou un gaz neutre.

8.- Procédé suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que le milieu gazeux est un mélange $N_2 + H_2 + CH_4$.

30 9.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'on génère, dans le milieu gazeux, un plasma par l'une des méthodes suivantes : décharge électrique, onde électromagnétique telle

que micro-onde ou radiofréquence, dans une enceinte de traitement (1) à l'extérieur d'un conteneur (5) contenant la pièce à traiter (7).

5 10.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le milieu gazeux renferme, après activation, des espèces ionisées telles que N^+ et N_2^+ , C^+ , CN^+ , $(CN_2)^+$ et des espèces neutres excitées telles que N, N_2 , NH, C, H, CN et $(CN)_2$.

10 11.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'on forme une espèce neutre excitée telle que CN qui contient au moins deux des éléments N, C, O et B et qui reste réactive vis-à-vis de la surface de la pièce (7), après passage dans un interstice dont la dimension d'ouverture (e) empêche un allumage de plasma à travers l'inter-

15 12.- Procédé suivant la revendication 11, caractérisé par le fait que l'interstice présente une dimension d'ouverture comprise entre 0,01 et 0,3 mm.

20 13.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé par le fait que la pièce (7) est disposée à l'intérieur d'un conteneur (5) dont la paroi est fermée, à l'exception d'au moins un interstice dont la dimension d'ouverture (e) empêche l'allumage d'un plasma à l'intérieur du conteneur (5) mais permet le passage de l'espèce activée.

25 14.- Procédé suivant la revendication 13, caractérisé par le fait que la pièce (7) est disposée à l'intérieur d'un conteneur (5) ayant au moins une ouverture refermée par un moyen ménageant avec le bord de l'ouverture un jeu non nul au sens mécanique mais suffisamment important pour laisser passer l'au moins une espèce réactive et suffisamment faible pour empêcher un plasma de pénétrer à l'intérieur du conteneur (5).

30 15.- Procédé suivant la revendication 14, caractérisé par le fait que le conteneur (5) est réalisé sous la forme d'une boîte comprenant une paroi (5a) ayant au moins une ouverture fermée de manière non étanche par l'un des moyens suivants : couvercle (5b) posé sur une partie supérieure de la paroi autour de l'ouverture, moyen d'obturation engagé avec jeu dans l'ouverture, support sur lequel repose la boîte retournée, suivant le bord de l'ouverture.

16.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 11 à 15, caractérisé par le fait que la pièce (7) est placée avec une pluralité de pièces (7) dans au moins un conteneur (5).

5 17.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait que le conteneur (5) est disposé dans une chambre de traitement (2) renfermant le milieu gazeux, dans lequel on produit un plasma par décharge électrique.

10 18.- Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait qu'on réalise une évacuation du milieu gazeux vers l'extérieur de la chambre de traitement (2), depuis l'intérieur du conteneur (5).

19.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 17 et 18, caractérisé par le fait que la pression du milieu gazeux est inférieure à 100 mbars.

15 20.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé par le fait que la pièce (7) est métallique et qu'on porte et qu'on maintient la pièce métallique (7) à une température permettant la diffusion d'au moins un élément interstitiel pris parmi l'un des éléments carbone, azote, bore et oxygène apporté à la surface de la pièce métallique (7) par l'au moins une espèce activée, à l'intérieur d'une couche de surface de la
20 pièce métallique (7).

21.- Procédé suivant la revendication 20, caractérisé par le fait qu'on porte et qu'on maintient la pièce métallique (7) qui est en acier inoxydable austénitique à une température comprise entre 200°C et 600°C et de préférence entre 300°C et 460°C.

25 22.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait que la pièce métallique est en l'un des matériaux suivants : acier de construction faiblement ou fortement allié, acier inoxydable austénitique, martensitique, ferritique ou austéno-ferritique, acier ayant une teneur en chrome supérieure à 8 % en masse, alliage à base de nickel, al-
30 liage à base de cobalt, aluminium, alliage d'aluminium, titane, alliage de titane.

23.- Pièce obtenue par un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 22.

24.- Pièce métallique suivant la revendication 21, caractérisée par le fait qu'elle comporte au moins une cavité d'une dimension d'ouverture comprise entre 0,01 mm et 0,3 mm ayant une couche de surface durcie par au moins un interstitiel constitué par l'un au moins des éléments carbone, azote, bore et oxygène.

5

25.- Pièce métallique suivant la revendication 24 constituant un injecteur ou une rampe d'injection de carburant d'un véhicule automobile.

26.- Pièce métallique suivant la revendication 23 constituant l'un des objets suivants : plat en acier inoxydable, lame de couteau, lame de bistouri, tôle mince, bobine de tôle, implant orthopédique, soupape, segment de moteur, pièce de turbine, tube à surface externe ou interne durcie par des interstitiels, vanne, boisseau, obturateur métallique, robinet, piston, cylindre, pièce de pompe (centrifuge, à palette, à engrenage, à lobe), pièce de régulateur de débit, pièce de régulateur de pression, pièce d'électrovanne, crayon de grappe de commande de réacteur nucléaire à eau sous pression.

10

15

27.- Pièce métallique suivant l'une quelconque des revendications 21 et 24, caractérisée par le fait qu'elle présente un aspect brillant après le traitement.

28.- Pièce suivant l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait qu'elle est en un matériau non métallique tel qu'un verre, une céramique, un caoutchouc, un matériau plastique polymère.

20

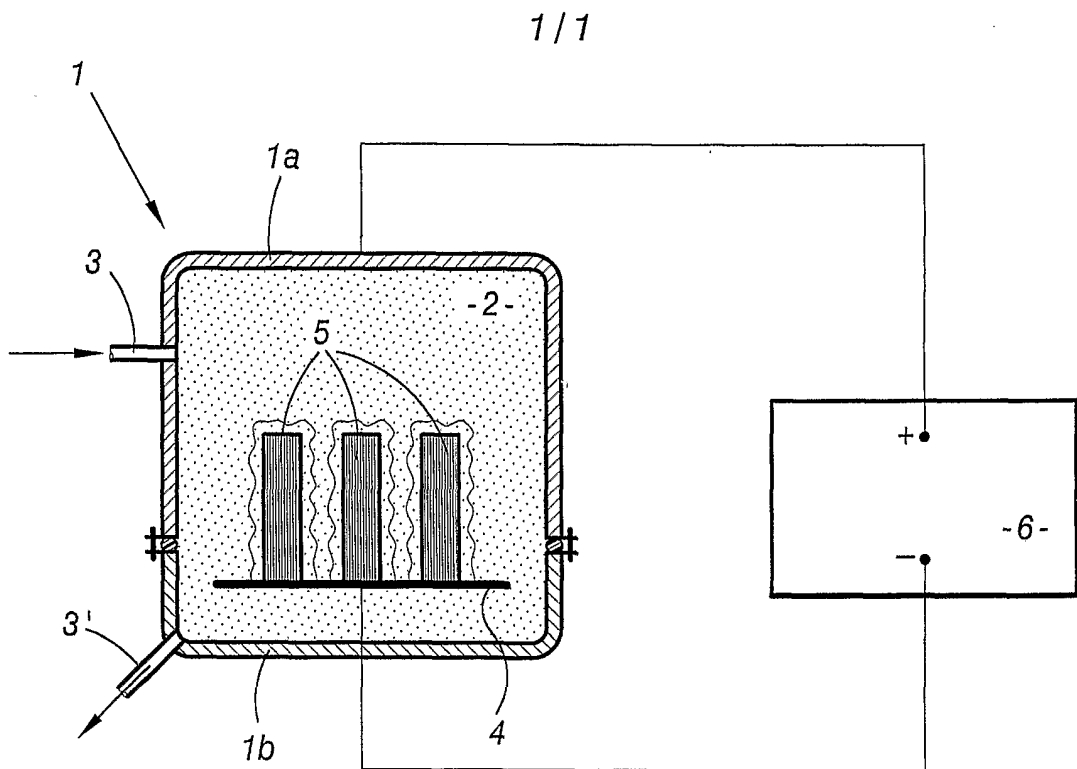


FIG. 1

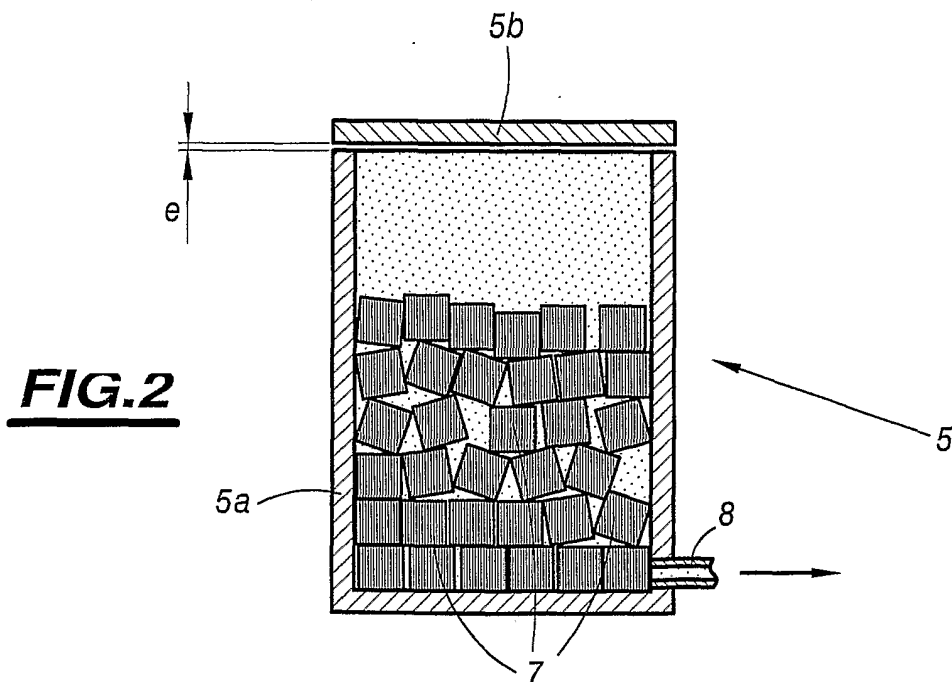


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01/01192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C8/36 C23C8/38 B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 801 142 A (NITRUVID) 15 October 1997 (1997-10-15) column 2, line 14-16 claims 3-5,8-11,13,14,22	1-4, 7-10, 20-27
X	WO 99 04056 A (BELL THOMAS ;SUN YONG (GB); UNIV BIRMINGHAM (GB)) 28 January 1999 (1999-01-28) example 1 claims 1,6-8	1-4, 7-10, 20-24,27
X	GB 2 261 227 A (UNIV HULL) 12 May 1993 (1993-05-12) claims 1,10,12,14 examples 2,3	1-4,7,9, 10, 20-24,27

Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 23 August 2001	Date of mailing of the international search report 30/08/2001
---	--

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Slembrouck, I
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01192

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0801142	A	15-10-1997	FR 2747398 A	17-10-1997
WO 9904056	A	28-01-1999	EP 1000181 A US 6238490 B	17-05-2000 29-05-2001
GB 2261227	A	12-05-1993	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D le Internationale No
PCT/FR 01/01192

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C8/36 C23C8/38 B05D7/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C23C B05D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 801 142 A (NITRUID) 15 octobre 1997 (1997-10-15) colonne 2, ligne 14-16 revendications 3-5, 8-11, 13, 14, 22	1-4, 7-10, 20-27
X	WO 99 04056 A (BELL THOMAS ; SUN YONG (GB); UNIV BIRMINGHAM (GB)) 28 janvier 1999 (1999-01-28) exemple 1 revendications 1, 6-8	1-4, 7-10, 20-24, 27
X	GB 2 261 227 A (UNIV HULL) 12 mai 1993 (1993-05-12) revendications 1, 10, 12, 14 exemples 2, 3	1-4, 7, 9, 10, 20-24, 27

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 août 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/08/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Slembrouck, I

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D de internationale No
PCT/FR 01/01192

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0801142 A	15-10-1997	FR 2747398 A	17-10-1997
WO 9904056 A	28-01-1999	EP 1000181 A US 6238490 B	17-05-2000 29-05-2001
GB 2261227 A	12-05-1993	AUCUN	