

Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement superficiel d'une pièce mécanique en acier pour améliorer sa résistance à l'usure et à la corrosion, sous contraintes sévères

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine du traitement de surface de pièces mécaniques en acier, visant à améliorer leur résistance à l'usure et à la corrosion. Plus précisément, l'invention se rapporte à un procédé de traitement impliquant une nitruration ou une nitrocarburation, éventuellement suivie d'une oxydation, et une imprégnation avec une cire hydrophobe.

Art antérieur

[0002] Le document EP0524037 enseigne une méthode de traitement de surface pour améliorer la résistance à la corrosion des pièces mécaniques.

[0003] Ce document décrit une technique d'amélioration des propriétés de friction et de résistance à la corrosion de pièces en métal ferreux. La technique divulguée met en œuvre une série de traitements, incluant la nitruration, l'oxydation et l'application d'un revêtement final.

[0004] Ce revêtement final est une cire hydrophobe, un composé organique carboné à haut poids moléculaire, notamment compris entre 500 et 10 000. L'application de cette cire à haut poids moléculaire contribue à améliorer la résistance à la corrosion des pièces et à minimiser les effets de rebond.

[0005] Ces traitements ont pour avantage d'être peu coûteux et faciles à mettre en œuvre, même pour des productions industrielles sur des pièces en série. De plus, ils confèrent aux pièces traitées des performances techniques élevées même lorsque ces pièces sont de formes complexes.

[0006] Le document WO2016/102813 présente un procédé utilisant le revêtement PVD pour augmenter la durabilité des pièces mécaniques.

[0007] Ce document décrit une méthode pour traiter la surface d'une pièce mécanique en acier afin de lui conférer une résistance élevée à l'usure et à la

corrosion. Le processus comprend les étapes suivantes :

- une étape de nitruration ou de nitrocarburation pour former une couche de nitrures de fer d'au moins 8 micromètres d'épaisseur ;
- une étape d'oxydation pour générer une couche d'oxydes d'une épaisseur comprise entre 0.1 et 3 micromètres ;
- une étape d'imprégnation par trempage dans un bain d'imprégnation pendant au moins 5 minutes. Ce bain est formé d'au moins 70% en poids, à 1 % près, d'un solvant d'hydrocarbures, de 10% à 30% en poids, à 1 % près, d'au moins une huile de paraffine 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.

[0008] Cette méthode permet d'obtenir 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, les pièces traitées sont sèches au toucher, ce qui signifie qu'elles ne transfèrent pas d'huile à une autre surface et qu'elles ne captent pas la poussière environnante. Cela leur donne également la capacité de subir un post-traitement, comme un surmoulage.

[0009] Cependant, avec l'une ou l'autre des techniques précitées, si la pièce traitée et imprégnée est soumise à des contraintes dites sévères, telles que des lavages haute pression ou des sollicitations mécaniques répétées, telles que frottement par un joint par exemple, alors les tenues corrosion sont dégradées.

[0010] Pour remédier à ce problème, il est connu de recourir à l'utilisation de technologies de revêtement particulière, telles que l'électrodéposition sans courant (électroless) de nickel ou un revêtement de type chrome dur. Cependant, ces techniques présentent certains inconvénients, parmi lesquels :

- la fluctuation des coûts des matières premières : Le nickel, par exemple, est sujet à des variations significatives de prix en raison de divers facteurs économiques et géopolitiques. Ceci peut rendre le coût des opérations de revêtement difficile à prévoir et potentiellement plus coûteux ;
- la réglementation REACH : Le Règlement européen concernant l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et la restriction des substances chimiques (REACH) soumet l'utilisation de certains matériaux, comme le chrome dur, à une autorisation préalable. Cela peut ralentir le processus de production et augmenter les coûts. De

plus, il y a aussi des préoccupations environnementales et de santé liées à l'utilisation de ces substances.

[0011] Par conséquent, bien que ces technologies de revêtement puissent améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion des pièces mécaniques en acier, elles ont leurs propres défis en termes de coûts et de conformité réglementaire.

[0012] Il est également connu le document FR3030578 qui décrit l'état de la technique actuelle.

Exposé de l'invention

[0013] L'un des buts de l'invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur, en proposant un procédé de traitement superficiel d'une pièce mécanique en acier pour améliorer sa résistance à l'usure et à la corrosion, qui permet de garantir cette résistance même lorsque la pièce est soumise à des conditions environnementales agressives et sévères, comme les lavages répétés sous jet d'eau à haute pression, l'exposition au sable et aux intempéries, ou encore les frottements mécaniques répétés.

[0014] La présente invention vise à résoudre les problèmes de l'art antérieur en proposant un procédé de traitement superficiel d'une pièce mécanique en acier pour améliorer sa résistance à l'usure et à la corrosion. Le procédé comprend au moins une étape de nitruration ou de nitrocarburation, formant une couche superficielle nitrurée, constituée par exemple d'une sous-couche profonde compacte et d'une sous-couche superficielle poreuse. La sous-couche superficielle contient plus de 60% de phase solide Fe_{2-3}N et a une dureté comprise entre 550 et 650 HV 0,1. Elle a une rugosité comprise entre 0,3 et 1,5 micromètres, ce qui améliore davantage l'accroche de la cire et la résistance à la corrosion. Cette étape de nitruration ou de nitrocarburation est suivie d'une étape d'imprégnation de cette couche d'une solution comprenant au moins une cire hydrophobe.

[0015] Selon l'invention, cette cire est un composé organique carboné à faible poids moléculaire et en particulier inférieur à 500, et de préférence entre 200 et 500.

[0016] Cette caractéristique offre l'avantage de fournir une protection efficace contre la corrosion tout en étant économiquement viable.

[0017] Par ailleurs, et contrairement à l'enseignement de l'art antérieur qui incitait à l'utilisation d'un composé organique carboné à haut poids moléculaire, le Demandeur a découvert, sous réserves que la nitruration ou nitrocaburation aient été effectuées correctement, qu'un composé organique carboné à faible poids moléculaire favorisait la tenue de la cire protectrice et diminuait sa capacité à être lavée ou dégradée dans des conditions d'utilisations sévères.

[0018] Dans ces conditions, l'invention permet une tenue à la corrosion supérieure et une haute résistance au lavage / nettoyage haute pression, à l'exposition au sable et aux intempéries, ou encore aux frottements mécaniques répétés.

[0019] L'invention considère comme satisfaisante une résistance à la corrosion lors d'un test au brouillard salin supérieure à 1600 heures pour une pièce fraîchement traitée, et supérieure à 500 heures pour une pièce ayant subi une simulation de lavage haute pression après traitement.

[0020] L'imprégnation selon l'invention n'altère ni l'aspect visuel ni la manipulation ultérieure des pièces et présente un aspect sec au toucher.

[0021] Le procédé selon l'invention peut également comprendre une étape d'oxydation suivant la nitruration ou nitrocarburation, qui conduit à la formation d'une couche superficielle poreuse contenant des oxydes de fer. Cette couche d'oxydation améliore la tenue à la corrosion de la pièce ainsi que la rétention de la cire par la surface de la pièce.

[0022] L'imprégnation peut être réalisée de différentes manières, par exemple par trempage dans un bain de solution ou par pulvérisation de la solution, à température ambiante, ce qui rend le procédé plus flexible et adaptable à différentes configurations de pièces.

[0023] Le temps d'imprégnation par trempage est d'au moins 2 minutes, ce qui permet un compromis efficace entre le temps de traitement et la qualité de la protection obtenue.

[0024] L'invention permet en outre, eu égard aux performances constatées, de pouvoir réaliser l'imprégnation avec une solution comprenant la cire et un solvant diluant la cire à 50 %, à 75 % voire à 80 %, et également d'atteindre des niveaux de grammage faible, tout en garantissant des résistances à la corrosion inégale notamment en conditions sévères. Diluée à 90%, la cire confère encore une bonne

protection contre la corrosion à des conditions normales, mais n'est plus adaptée pour des conditions sévères.

[0025] Le procédé selon l'invention est aussi avantageux en ce qu'il ne nécessite pas d'étuvage, une étape de séchage à l'air de la solution imprégnée, pendant au moins 5 minutes et à température ambiante, est suffisant et contribue à assurer une bonne adhérence de la cire à la surface de la pièce.

[0026] La solution comprend avantageusement du sulfonate de calcium, dans une quantité comprise entre 1 et 30% en masse, de préférence entre 1 et 20%, ce qui permet d'améliorer la résistance à la corrosion tout en étant respectueux de l'environnement.

[0027] Le sulfonate de calcium est un agent lubrifiant qui permet également de réduire le frottement et l'usure entre les surfaces en mouvement. Lorsqu'il est ajouté à la cire, il permet d'améliorer les propriétés de lubrification de la cire et faciliter le glissement des surfaces en contact, et donc de diminuer l'effet de raclement du joint d'un vérin par exemple.

[0028] L'ajout de sulfonate de calcium permet également d'améliorer la résistance de la cire à l'oxydation. Il agit comme un inhibiteur d'oxydation, aidant à prévenir la dégradation de la cire en présence d'oxygène. Cela permet de prolonger la durée de vie de la cire et maintenir ses propriétés lubrifiantes plus longtemps.

[0029] Le sulfonate de calcium confère également à la cire une certaine stabilité en présence d'eau. Il forme une couche protectrice sur les surfaces métalliques, aidant à prévenir la corrosion et à maintenir les propriétés lubrifiantes même en présence d'humidité.

[0030] Selon une forme de réalisation particulière, la solution comprend la cire qui est constituée essentiellement d'une coupe d'alcane de C20 à C35, et du sulfonate de calcium.

[0031] Cela offre l'avantage d'une excellente protection contre la corrosion, tout en permettant l'utilisation de matières premières économiques et largement disponibles.

[0032] La dilution de cette cire peut se faire avec un solvant contenant principalement des alcanes de type C8 à C12, notamment C9, C10 et C11, ou avec un solvant de type white spirit.

[0033] L'invention concerne également une pièce mécanique en acier ayant subi un traitement superficiel pour améliorer sa résistance à l'usure et à la corrosion, la pièce présentant une couche superficielle nitrurée imprégnée d'une couche d'une solution à base de cire hydrophobe sous la forme d'un composé organique carboné dont le poids moléculaire est inférieur à 500, et de préférence entre 200 et 500.

[0034] De préférence, et eu égard aux performances constatées, la pièce mécanique traitée et imprégnée peut avoir un grammage faible de cire, et présenter par exemple une couche de solution à base de cire ayant une masse surfacique comprise entre 5 et 60 g/m², et de préférence entre 30 et 60 g/m², d'où une consommation de produit par unité de surface plus faible, ce qui implique un coût de revient plus faible avec un impact environnemental limité.

Description détaillée de l'invention

[0035] La présente invention concerne un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques en acier pour améliorer leur résistance à l'usure et à la corrosion. Ce procédé fait appel à un traitement de surface basé sur une nitruration ou nitrocarburation, suivi d'une imprégnation avec une solution comprenant au moins une cire hydrophobe spécifique.

[0036] L'invention trouve une application avantageuse, pour le traitement d'une pièce nécessitant une tenue élevée à la corrosion, notamment évaluée selon le test du brouillard salin selon la norme ISO9227, et cela sous des conditions d'utilisation particulièrement sévères, par exemple le fonctionnement dans des environnements agressifs, tels que l'exposition aux intempéries, au sable, aux lavages répétés sous jet d'eau haute pression.

[0037] Un exemple de pièce traitée selon l'invention est par exemple une tige de vérin de hayon élévateur disposée à l'arrière de la caisse d'un camion, qui est plus souvent en position sortie que rentrée, étant ainsi exposée auxdites conditions environnementales agressives et sévères, ou encore au raclement du joint positionné à l'entrée du fût du vérin.

[0038] L'étape de nitruration ou de nitrocarburation permet la diffusion d'azote ou d'azote et de carbone dans la surface de l'acier, formant une couche superficielle nitrurée. Cette couche sert à améliorer la résistance à l'usure de la pièce mécanique.

[0039] Dans certains modes de réalisation, cette étape peut être suivie d'une étape d'oxydation pour augmenter la résistance à la corrosion. L'oxydation forme une couche d'oxyde protectrice à la surface de la pièce qui offre une barrière supplémentaire contre les réactions chimiques corrosives.

[0040] La procédure de nitruration suivie d'oxydation donne lieu à la formation d'une couche comportant une sous-couche compacte plus profonde et une sous-couche poreuse en surface. Cette sous-couche superficielle, d'une épaisseur comprise entre 5 et 25 micromètres, expose des porosités ouvertes de diamètre compris entre 0,2 et 3 micromètres. Les pièces en acier traitées de la sorte sont ensuite imprégnées avec une solution à base de cire hydrophobe spécifique. Cette cire est un composé organique carboné, de poids moléculaire faible compris entre 200 et 500, présentant par exemple une énergie de surface entre 29 et 35 mN/m à l'état solide.

[0041] La mesure d'énergie de surface est réalisée par angle de goutte sur 3 pièces polies, immergées dans la cire dissoute à 50, 75 et 87.5% respectivement (teneur de cire 50, 25 et 12.5%) et laissées sécher 24h. L'énergie de surface dépend très peu du taux de dissolution.

[0042] La cire selon l'invention permet de mieux imprégner la couche superficielle nitrurée pour qu'elle résiste mieux aux conditions sévères d'exposition. L'imprégnation peut être réalisée par trempage de la pièce dans un bain de solution ou par pulvérisation de la solution à température ambiante.

[0043] Le trempage dans un bain de solution peut être réalisé pendant au moins deux minutes. La cire s'utilise habituellement diluée pour une application facilitée, par exemple diluée à 50% ou à 75%, voire 80% avec un solvant, tel qu'un solvant contenant principalement des alcanes de type C8 à C12, notamment C9, C10 et C11, ou du white spirit. Après l'imprégnation, le procédé comprend une étape de séchage à l'air de la solution imprégnée, pendant au moins 5 minutes.

[0044] La solution à base de cire comprend avantageusement du sulfonate de calcium, dans une quantité comprise entre 1 et 30% en masse, de préférence entre 2 et 20%. La cire est également composée d'une coupe d'alcane de C20 à C35. Dans certains modes de réalisation, la solution à base de cire peut comprendre des plastifiants comme par exemple un composé de type 1,1'-Biphényl 4,4'-dibromo de formule $C_{12}H_8Br_2$, ceci afin d'augmenter la cohésion de la cire

[0045] Après le traitement, on obtient une pièce mécanique en acier qui présente une couche superficielle nitrurée imprégnée d'une solution à base de cire hydrophobe, augmentant de manière significative sa résistance à l'usure et à la corrosion. Cette pièce traitée peut être utilisée dans diverses applications mécaniques où la résistance à l'usure et à la corrosion est requise, y compris sous les conditions d'utilisation sévères mentionnées ci-dessus.

[0046] La sous-couche superficielle contient plus de 60% de la phase solide $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$, avec une dureté comprise entre 550 et 650 HV 0,1 et une rugosité entre 0,3 et 1,5 micromètres CLA.

[0047] La cire d'imprégnation est sélectionnée parmi les cires naturelles, ou les cires synthétiques polyéthylène, polypropylène, polyester, fluorées ou même des résidus pétroliers modifiés.

[0048] La composition de la couche nitrurée, son épaisseur et sa dureté sont ajustées pour qu'elle résiste à l'usure, sans pour autant être fragile et risquer de s'écailler sous l'effet des chocs. La structure hexagonale compacte de la phase $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ du diagramme d'équilibre fer/azote offre une bonne capacité de déformation, grâce à une grande densité atomique sur le plan de glissement et est ainsi particulièrement favorable aux applications de frottement.

[0049] L'utilisation du bain de sels fondus, tel que décrit dans le FR-A-2 171 993, pour effectuer la nitruration est un avantage particulier de cette invention. Ce bain est essentiellement composé de carbonates et cyanates des métaux alcalins K, Na et Li. Les proportions pondérales pour les cations alcalins sont de 25-42,6% pour Na^+ , 42,6-62,5% pour K^+ et 11,3-17,1% pour Li^+ dans le poids total.

[0050] Le traitement d'oxydation non seulement améliore la résistance à la corrosion mais permet également d'ajuster au mieux les propriétés surfaciques de la phase solide pour maximiser l'efficacité de l'imprégnation de la cire.

[0051] Enfin, l'oxydation est effectuée dans un bain de sels fondus selon FR-A-2 525 637, généralement à des températures comprises entre 350° et 450°C.

[0052] Des essais de résistance à la corrosion ont été réalisés sur des pièces traitées selon l'invention et des pièces non conformes à l'invention, ainsi que de

telles pièces n'ayant pas subi de lavage, et des pièces ayant subi un lavage haute pression.

[0053] Les étapes de nitruration et d'oxydation sont les mêmes pour toutes les pièces, seule la nature de la cire utilisée est modifiée.

[0054] La couche de conversion obtenue par la nitruration, à savoir la somme des sous-couche profonde compacte et sous-couche superficielle poreuse, a une épaisseur entre 20 et 30 μm dont 5 à 10 μm de sous-couche superficielle poreuse. La couche d'oxydation, en surface, a une épaisseur de l'ordre de 1 à 2 μm . Toutes les imprégnations ont été faite au trempé.

[0055] Les lavages haute pression ont été réalisés avec une distance de 50 cm entre la pièce testée et une buse d'un dispositif de lavage haute pression, sous une pression d'eau de 180 bars, à froid, et pendant 30 secondes.

[0056] Les résultats de ces essais sont compilés dans le tableau ci-dessous :

[0057] [Table 1]

Essai	Cire	Poids moléculaire	Poids Avant g	Poids Après g	Poids Couche g	Poids Couche g/m ²	Résistance à la corrosion (lavage haute pression) (NSST ISO9227)	Résistance à la corrosion (sans (lavage haute pression) (NSST ISO9227)
0	Selon l'invention, diluée à 90% avec white spirit	200-500	88,73	89,054	0,324	9,5	200	> 1608 heures
0 bis	Selon l'invention, diluée à 75% avec white spirit	200-500	88,91	89,704	0,794	23,2	> 1608 heures	> 1608 heures
0 ter	Selon l'invention diluée à 50% avec une coupe	200-500	86,84	87,98	1,14	33,3	> 1608 heures	> 1608 heures

	d'alcane C8 - C12							
1	Cire de l'exemple 2 du brevet EP0524037, diluée à 90% avec du white spirit	500-10.000	86,22	87,0725	0,8525	25	200 heures	700 heures
2	Exemple 2 du brevet EP0524037, diluée à 50%	500-10.000	86,36	89,668	3,308	97	300 heures	> 1608 heures
3	Cire polyéthylène, diluée à 90% avec du white spirit	3000-10.000	86,18	86,998	0,818	24	144 heures	700 heures
4	Cire polyéthylène, diluée à 50% avec du white spirit	3000-10.000	86,44	90,089	3,649	107	300 heures	> 1608 heures

[0058] Pour chaque essai, des tests ont été réalisés sur 10 pièces et on mesure la durée avant l'apparition de corrosion sur 50% des pièces.

[0059] On constate que les pièces 0, 0bis et 0ter, traitées selon l'invention, non lavées, présentent une résistance à la corrosion améliorée en permettant d'obtenir une exposition au brouillard salin supérieure à 1600 heures environ sans qu'apparaisse une manifestation de corrosion.

[0060] Les pièces 0, 0bis et 0ter, traitées selon l'invention, soumises au lavage haute pression, permettent d'obtenir une exposition au brouillard salin supérieure à 500 heures, voire supérieure à 1600 heures environ sans qu'apparaisse une

manifestation de corrosion, ce qui est très satisfaisant, alors même que la quantité de cire présente sur la couche est relativement faible, notamment inférieure à 60g/m^2 , voire inférieure à 35g/m^2 .

[0061] En revanche, on constate que la résistance à la corrosion de pièces traitées avec une cire sous forme d'un composé organique carboné dont le poids moléculaire est compris entre 500 et 10000, voir essais 1, 2, 3 et 4, après lavage haute pression, est inférieure à 500 heures et n'est donc pas considérée comme satisfaisante au sens de la présente invention.

[0062] On constate aussi que le fait d'augmenter le grammage de la cire dans les exemples 2 et 4 améliore quelque peu la résistance à la corrosion après lavage haute pression, mais sans atteindre un niveau de résistance satisfaisant

[0063] Il ressort de ce qui précède que l'invention fournit bien un procédé de traitement superficiel d'une pièce mécanique en acier pour améliorer sa résistance à l'usure et à la corrosion, sous conditions d'utilisation sévères, ainsi qu'une telle pièce obtenue par le procédé.

Revendications

[Revendications 1] Procédé de traitement superficiel d'une pièce mécanique en acier pour améliorer sa résistance à l'usure et à la corrosion, le procédé comprenant au moins une étape de nitruration ou de nitrocarburation, de la pièce formant une couche superficielle nitrurée, suivie d'une étape d'imprégnation de la couche superficielle nitrurée d'une solution comprenant au moins une cire hydrophobe, **caractérisé** en ce que ladite cire étant un composé organique carboné dont le poids moléculaire est inférieur à 500, et de préférence entre 200 et 500.

[Revendications 2] Procédé selon la revendication 1, **caractérisé** en ce que l'étape de nitruration ou de nitrocarburation est suivie d'une étape d'oxydation.

[Revendications 3] Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'imprégnation est réalisée par trempage dans un bain de solution ou par pulvérisation de la solution, à température ambiante.

[Revendications 4] Procédé selon la revendication 3, **caractérisé en ce que** l'imprégnation est réalisée par trempage dans un bain de solution pendant une durée d'au moins 2 min.

[Revendications 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'imprégnation est réalisée avec une solution comprenant la cire et un solvant diluant la cire à 50 % à 75 % ou à 80%.

[Revendications 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend ensuite une étape de séchage à l'air de la solution imprégnée, pendant au moins 5 min, et à température ambiante.

[Revendications 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution comprend du sulfonate de calcium, dans une quantité comprise entre 1 et 30% en masse.

[Revendications 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution comprend la cire qui est essentiellement composée d'une coupe d'alcane de C20 à C35, et du sulfonate de calcium.

[Revendications 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la solution comprend du 1,1'-Biphényl 4,4'-dibromo de formule C₁₂H₈Br₂.

[Revendications 10] Pièce mécanique en acier ayant subi un traitement superficiel pour améliorer sa résistance à l'usure et à la corrosion, la pièce présentant une couche superficielle nitrurée imprégnée d'une couche d'une solution à base de cire hydrophobe, **caractérisée en ce que** la cire est un composé organique carboné dont le poids moléculaire est inférieur à 500, et de préférence entre 200 et 500.

[Revendications 11] Pièce mécanique selon la revendication 10, **caractérisée en ce que** la couche solution à base de cire présente une masse surfacique comprise entre 5 et 60 g/m².

[Revendications 12] Pièce mécanique selon l'une des revendications 10 à 11, **caractérisée en ce que** la couche de solution à base de cire comprend du sulfonate de calcium, dans une quantité comprise entre 1 et 30% en masse.

[Revendications 13] Pièce mécanique selon l'une des revendications 10 à 12, **caractérisée en ce que** la couche de solution à base de cire comprend la cire qui est essentiellement composée d'une coupe d'alcane de C20 à C35, et du sulfonate de calcium.