

Procédé de refroidissement de pièces métalliques ayant subi un traitement de nitruration / nitrocarburation en bain de sel fondu, l'installation pour la mise en œuvre du procédé et les pièces métalliques traitées.

5

L'invention concerne un procédé et une installation de refroidissement de pièces métalliques ayant subi un traitement de nitruration / nitrocarburation en bain de sels fondus. L'invention concerne également les pièces ainsi traitées.

10

Il est parfaitement connu pour un homme du métier afin de diminuer le coefficient de frottement et améliorer la résistance à l'usure par adhésion et abrasion de pièces métalliques, d'utiliser des procédés mettant en œuvre une diffusion thermochimique d'azote par nitruration ou nitrocarburation dans des bains de sels en fusion. Pour l'essentiel, ces bains de sels sont généralement constitués de cyanate et carbonate alcalin. Lorsque la température de nitruration est atteinte, le cyanate alcalin libère de l'azote et du carbone qui diffusent sur la surface de la pièce. Les temps de traitement sont généralement compris entre 20 et 180 mn à des températures comprises entre 400 et 700°C. Ces procédés utilisés industriellement, sont connus par exemple sous les marques SURSULF ou TENIFER.

20

On rappelle qu'un procédé de traitement de nitruration/ nitrocarburation comprend les étapes essentielles suivantes :

25

- „ dégraissage des pièces,
- „ préchauffage,
- „ traitement de nitrocarburation,
- „ refroidissement,
- „ rinçage,

« séchage,

Dans le cas d'alliages ferreux, ce traitement induit généralement la formation de deux zones caractéristiques : une première zone en surface, d'épaisseur comprise entre 5 et 30µm composée principalement de nitrures ϵ (Fe₂....3n) et de nitrures γ' (Fe₄N)), appelée zone de combinaison, suivi d'une deuxième zone, d'épaisseur généralement comprise entre 0,2 et 1,5 mm caractérisée par la présence d'azote en solution solide dans les grains de fer et sous forme de nitrures d'éléments d'alliages, appelé couche de diffusion.

Différents procédés de refroidissement alternatifs après le traitement de nitrocarburation ont été développés afin d'améliorer certaines caractéristiques des pièces traitées :

« une amélioration de la tenue à la corrosion des pièces traitées est obtenue en substituant au refroidissement par trempe à eau, une trempe dans un bain de sel oxydant (380-420°C). Ce type de traitement, connu par exemple sous les marques Arcor® ou AB1®, produit un oxyde de fer noir (Fe₃O₄) sur la surface traitée.

« une diminution de la fragilité ou une amélioration de la ductilité des pièces traitées, est obtenue en substituant au refroidissement par trempe à eau, un refroidissement plus lent de type refroidissement à l'huile ou encore plus lent par un refroidissement à l'air. Le refroidissement lent est également conseillé pour des pièces ne supportant pas de grandes déformations. Les pièces obtenues sont caractérisées par la

présence de précipités de nitrure de fer γ' -Fe₄N et α'' -Fe₁₆N₂, parallèlement au joint de grains dans la couche de diffusion. La précipitation est liée à la diminution de la limite de solubilité de l'azote dans le fer avec la température.

5

Dans le cas d'un traitement industriel de pièces, ces dernières sont disposées dans un rack métallique afin de faciliter leur transport, par exemple, au moyen de robots, entre les différents postes de traitement. Pour des questions de productivité, le taux de remplissage du rack étant au maximum, de sorte que les pièces sont susceptibles d'être en contact les unes avec les autres. Le transfert des pièces depuis le bain de nitruration jusqu'à la zone de refroidissement s'effectue selon une durée telle, qu'au contact de l'air ambiant des tâches d'oxydation ou de décoloration superficielle apparaissent sur la surface d'une partie plus ou moins importante des pièces traitées. Des essais effectués en laboratoire ont démontré qu'à partir d'un temps de transfert supérieur à environ 30 secondes, on observe l'apparition de tâches d'oxydation sur quelques pièces seulement, tandis qu'à partir d'un temps de transfert de l'ordre 120 secondes, l'ensemble des pièces sont oxydées. Or, le temps de transfert industriel entre deux zones de traitements successifs, est généralement compris entre ces deux valeurs.

15
20

Il convient de noter également qu'un refroidissement à l'air induit forcément une oxydation superficielle des pièces.

Il est bien évident que la présence de ces tâches d'oxydation n'est pas acceptable pour certaines applications. Non seulement, ces tâches sont nuisibles à l'aspect des pièces, mais également à leur utilisation, notamment dans le cas d'applications exigeantes en terme de propreté des surfaces. En effet, les zones oxydées génèrent des poussières qui peuvent créer, en

25

présences de lubrifiants, des agrégats, provoquer une usure abrasive dommageable pour l'application envisagée.

5 Dans l'état actuel de la technique, les solutions industrielles proposées ne permettent pas de garantir un traitement de nitruration / nitrocarburation en bains de sels fondus, avec un niveau de propreté et d'aspect suffisant, autrement dit sans trace d'oxydation sur l'ensemble des pièces traitées.

10 A cet égard, il convient de rappeler que le domaine technique de l'invention concerne un traitement industriel des pièces qui n'est pas comparable avec un traitement de nitruration / nitrocarburation, effectué à l'échelle d'un laboratoire où les pièces ne sont traitées qu'en petites quantités. En laboratoire, il est par conséquent possible, après le bain de nitruration, de transférer les pièces suffisamment rapidement pour éviter l'oxydation lors d'un refroidissement à l'eau par exemple.

15 On conçoit que cela n'est pas possible sur un plan industriel, lorsqu'il s'agit de traiter simultanément un nombre important de pièces ce qui engendre un taux de rebus important. Même en réduisant au maximum le temps de transfert des pièces notamment entre la zone de traitement et la zone de refroidissement, il s'avère alors nécessaire de procéder à un contrôle
20 visuel et à un tri unitaire des pièces pour garantir l'absence de traces d'oxydation.

Le brevet US 3560271 concerne un procédé de nitruration en bains de sels fondus avec pour objectif de ralentir le refroidissement après nitruration
25 afin de limiter le niveau de contraintes pour limiter par conséquent les risques de fissuration de la couche. Le refroidissement s'effectue sous vide uniquement par radiation, ce qui conduit à des temps de refroidissements difficilement compatible avec un process industriel (de plusieurs heures à plusieurs dizaines d'heures).

De plus, l'utilisation d'un tel procédé, ne permet pas de garantir l'absence totale de trace d'oxydation dans le cadre du traitement d'un grand nombre de pièces qui nécessite des temps de transfert relativement élevés entre le poste de traitement et le poste de refroidissement (i.e lors du transfert des charges, l'inertie massique impose des phases de stabilisation des charges de pièces après décélération notamment lors des transferts horizontaux, donc des temps de transfert minimum).

Il ressort donc de l'analyse de l'état de la technique, que les solutions industrielles utilisées ne permettent pas de garantir un traitement de nitruration / nitrocarburation en bains de sels fondus avec un niveau de propreté et d'aspect suffisant, autrement dit, sans trace d'oxydation sur une partie ou l'ensemble des pièces traitées.

On observe également qu'il n'est pas possible, surtout dans le cas d'un traitement industriel, d'obtenir des pièces présentant à la fois une ductilité suffisante, et l'absence de trace d'oxydation.

L'invention s'est fixée pour but de remédier à ces inconvénients d'une manière simple, sûre, efficace et rationnelle.

Le problème que se propose donc de résoudre l'invention est de garantir, dans le cas d'un traitement industriel de pièces métalliques ayant subi un traitement de nitruration / nitrocarburation en bains de sels fondus, l'absence de traces de corrosion – oxydation, avec pour objectif, d'améliorer leur ductilité.

Pour résoudre un tel problème, il a été conçu et mis au point un procédé de refroidissement de pièces métalliques ayant subi un traitement de nitruration / nitrocarburation en bain de sel fondu, selon lequel :

- avant la fin dudit traitement, on remplit en agent réfrigérant, sous forme liquide et ayant une forte capacité d'expansion volumique lors de sa vaporisation, une enceinte agencée pour évacuer l'oxygène contenue dans ladite enceinte, afin de créer une atmosphère inerte,
- 5 - on transfère l'ensemble des pièces traitées dans l'enceinte,
- on ferme l'enceinte,
- on laisse les pièces dans l'enceinte pendant une durée déterminée pour atteindre une température selon laquelle le sel se fige et constitue une barrière de protection,
- 10 - on retire les pièces que l'on soumet à une opération de rinçage.

Avantageusement, l'agent réfrigérant est l'azote liquide qui va se vaporiser très rapidement grâce à la chaleur du bain et des pièces. Une telle vaporisation va produire un volume de gaz environ 630 fois supérieur, ce qui va évacuer très rapidement l'oxygène se trouvant à l'intérieur de l'enceinte. Il en résulte un refroidissement lent au niveau métallurgique du terme, mais suffisamment rapide pour être compatible avec un process industriel, des pièces sous atmosphère inerte, leur garantissant un niveau de ductilité sans risque d'apparition de tâches d'oxydation et par conséquent de risques d'émission ultérieure de poussières.

Selon une autre caractéristique, on remplit en azote liquide l'enceinte, 2 à 3 mm avant la fin du traitement de nitruration / nitrocarburation. A l'issue du traitement de nitruration/nitrocarburation on transfère verticalement les pièces vers l'enceinte remplie en azote liquide à une vitesse minimum de 6 m/mn. Après refroidissement à une température de l'ordre de 350°C, on rince à l'eau à une température comprise entre 40 et 50°C, puis à l'eau à une température comprise entre 15 et 25°C.

Pour la mise en œuvre du procédé, l'enceinte de refroidissement est disposée en relation directe avec le poste de nitruration /nitrocarburation en étant solidaire d'un chariot de transfert pour un transfert rapide de l'ensemble des pièces dans ladite enceinte.

5

Pour résoudre le problème posé d'obtenir un refroidissement lent des pièces et une saturation extrêmement rapide de l'intérieur de l'enceinte en azote, sans avoir à faire appel à des systèmes de pompage préalable pour chasser l'air initialement présent, l'enceinte est constituée par une cloche à double paroi dans laquelle est injectée l'azote liquide, ladite double paroi présentant des agencements pour la diffusion de l'azote à l'intérieur de la cloche.

10

Selon d'autres caractéristiques, la base de la cloche coopère avec des moyens aptes à donner un libre accès à l'intérieur de ladite cloche pour le transfert de pièces, et à refermer cet accès pendant la phase de refroidissement.. Les moyens sont constitués par des portes solidaires d'une partie du poste de traitement.

15

L'invention concerne également les pièces ayant subi un traitement de nitruration / nitrocarburation en bains de sels fondus, selon les caractéristiques du procédé revendiqué. Plus généralement, l'invention concerne les pièces métalliques sur lesquelles on observe une absence de tâche d'oxydation et la présence de précipité de nitrure dans la zone de diffusion

20

25

L'invention est exposée ci-après plus en détail à l'aide des figures des dessins annexés dans lesquels :

- La figure 1 est une vue en coupe à caractère schématique de l'enceinte sous forme d'une cloche selon les caractéristiques de l'invention.
- Les figures 2, 3 et 4 sont des vues à caractère schématique montrant des principales phases du procédé de traitement selon les caractéristiques de l'invention .
- Les figures 5, 6, 7, 8 et 9 montrent un échantillon de pièces après un traitement de 60 minutes dans un bain de nitrocarburation SURSULF (CN- : 4,15% ; CNO- 30,5 %) à 580°C et refroidi selon l'état antérieur de la technique et dans différentes conditions (figures 5, 6, 7 et 8) et selon l'invention , c'est-à-dire sous azote liquide (figure 9) ; à chaque échantillon est associée la coupe micrographique correspondante.

L'installation pour la nitruration / nitrocarburation en bains de sels fondus des pièces métalliques n'est pas décrite en détail car parfaitement connue pour un homme du métier, en étant susceptible de présenter différentes variantes d'exécution.

L'installation est adaptée pour traiter de manière industrielle les pièces c'est-à-dire non pas de manière unitaire, mais par lots, en disposant par exemple lesdites pièces dans un rack métallique afin de faciliter leur transfert par robots entre les différents postes de traitement.

Selon l'invention, une enceinte de refroidissement (1) est disposée en relation directe avec le poste de nitruration / nitrocarburation en étant solidaire d'un chariot de transfert pour un transfert rapide de l'ensemble de pièces considérées (P) dans ladite enceinte (1). Comme indiqué, les pièces (P) sont par exemple disposées dans un rack (R).

Selon une caractéristique importante de l'invention, l'enceinte (1) est constituée par une cloche à double parois (1a) dans laquelle est injectée de l'azote liquide. Cette double paroi (1a) présente des agencements pour la diffusion de l'azote liquide à l'intérieur de la cloche (1). Par exemple, la double paroi (1a) présente des chicanes (1b) pour la diffusion de l'azote liquide au travers d'orifices calibrés (1c). L'alimentation en azote liquide s'effectue par tous moyens connus et appropriés (2). La cloche (1) est assujettie au chariot de transfert. L'ouverture de la cloche, située à son extrémité inférieure, coopère avec des portes (3) et (4) solidaires du poste de nitrocarburation.

On renvoie aux figures 2, 3 et 4 qui montrent les principales phases du procédé à la base des caractéristiques de l'invention. Le traitement de nitrocarburation en tant que tel, peut par exemple être du type de celui connu sous la marque SURSULF, TENIFER..... La durée du traitement généralement comprise entre 20 et 180 mn est typiquement de l'ordre de 50 à 60 minutes. La cloche (1) est disposée au-dessus du bain (T) dans lequel est trempé l'ensemble de pièces (P) disposées dans le rack (R). Les portes (3) et (4) sont ouvertes (figure 2).

Quelques minutes, de l'ordre de 2 à 3, avant la fin du procédé de nitrocarburation, on injecte de l'azote liquide (A) au travers de la double paroi (1a) comme indiqué précédemment, afin d'évacuer très rapidement l'oxygène se trouvant à l'intérieur de la cloche (1) afin de permettre aux pièces (P) un refroidissent métallurgiquement lent sous l'atmosphère inerte (figure 3).

A la figure 4, l'ensemble des pièces (P) est transféré à l'intérieur de la cloche (1) remplit en azote liquide (A). Le transfert s'effectue à une vitesse rapide de l'ordre de 6 m/mn. Les portes (3) et (4) sont ensuite refermées en

vue de l'opération de refroidissement en tant que telle. En fonction de la masse des pièces, le refroidissement s'effectue pendant une durée déterminée pour atteindre 350°C environ en l'absence d'oxygène, en observant qu'au-dessus de cette température, il n'y a plus d'oxydation. Cette durée est typiquement inférieure ou sensiblement égale au temps de traitement par nitruration ou nitrocarburation des pièces.

A noter que la vitesse de 6 m/mn dépend de la distance entre le niveau du bain de nitruration et l'entrée dans la cloche ; cette vitesse peut donc être inférieure ou supérieure suivant les cas : plus la vitesse est élevée , plus les résultats seront corrects .

Après ce refroidissement, on procède à un rinçage de l'ensemble des pièces, lequel rinçage peut être effectué dans une eau portée à une température de 40 à 50°C, puis à une eau portée à une température de l'ordre de 20°C.

On renvoie aux figures 5, 6, 7, 8, et 9 qui montrent les résultats obtenus sur des pièces traitées selon les solutions de l'état antérieur de la techniques, figures 5 à 8, et selon l'invention figure 9.

Aux figures 5, 6, 7, et 8, le refroidissement est effectué selon l'état antérieur de la technique par un trempage des pièces dans l'eau soit immédiatement après le traitement de nitruration/nitrocarburation (impossible dans des conditions industrielle), figure 5, soit après une durée plus ou moins longue après le traitement, à savoir 30 secondes après le traitement (figure 6), 60 secondes après le traitement (figure 7) et 120 secondes après le traitement (figure 8).

A la figure 5, on constate l'absence de taches d'oxydation sur les pièces et une absence de précipités de nitrure dans la couche de diffusion. Aux figures 6, 7 et 8, on observe l'apparition de tâches d'oxydation (tâches brunâtres) et surtout une augmentation nette du nombre de zones oxydées
5 avec l'augmentation du temps entre la sortie du bain et la trempe à l'eau.

Parallèlement à l'apparition de ces zones oxydées, on peut observer sur les coupes micrographiques l'apparition d'un nombre croissant de précipités de nitrure de fer, parallèlement au plan des joints de grains. Une
10 telle apparition est caractéristique d'un refroidissement lent et est lié à la diminution de la limite de la solubilité en azote avec la température.

Il ressort donc des essais effectués dans les conditions relevant des figures 6, 7 et 8 que le refroidissement par eau après nitruration /
15 nitrocarburation ne permet pas d'obtenir, de manière industrielle, des pièces propres ductiles, c'est-à-dire sans trace d'oxydation et avec la présence de précipités de nitrure dans la zone de diffusion.

Selon l'invention, le refroidissement à l'azote liquide, figure 9,
20 montre clairement l'absence de traces d'oxydation superficiel et la présence de précipités de nitrure, avec par conséquent des propriétés mécaniques améliorées.

On renvoie au tableau ci-après qui montre la mesure de dureté (Rq : mesure de rugosité n'apporte rien) sur des pièces après 60 minutes de traitement dans un bain de nitrocarburation (CN- : 4,15% ; CNO- 30,5 %) à
25 580°C, selon les conditions d'essai effectués et montrés aux figures 5 à 9 c'est-à-dire refroidissement par trempe à l'eau immédiatement après la sortie du bain de traitement (colonne A), trempe à l'eau 30 secondes après la sortie du bain de traitement (colonne B), trempe à l'eau 60 secondes après

traitement (colonne C), trempe à l'eau 120 secondes après traitement (colonne D), et refroidissement sous azote liquide (colonne E).

	A	B	C	D	E
Dureté (Hv0,1) à 20µm sous couche de combinaison	295	265	230	170	190

5 Les avantages ressortent bien de la description, en particulier on souligne et on rappelle :

- par rapport à un refroidissement à l'eau, le procédé selon l'invention améliore la ductilité des pièces et limitent les risques de déformation par un refroidissement lent.

10 - par rapport à un refroidissement à l'air ou à l'eau dans le cas d'un procédé industriel, le procédé selon l'invention garantit un aspect correct des pièces résultant d'une absence de traces de corrosion après traitement, améliorant par conséquent leur état de propreté.

REVENDICATIONS

- 5 -1- Procédé de refroidissement de pièces métalliques ayant subi un traitement de nitruration / nitrocarburation en bain de sel fondu, caractérisé en ce que :
- avant la fin dudit traitement, on remplit en agent réfrigérant, sous forme liquide et ayant une forte capacité d'expansion volumique lors de sa vaporisation, une enceinte (1) agencée pour évacuer l'oxygène contenue dans ladite enceinte, afin de créer une atmosphère inerte,
 - 10 - on transfère l'ensemble des pièces traitées dans l'enceinte (1),
 - on ferme l'enceinte (1),
 - on laisse les pièces dans l'enceinte pendant une durée déterminée pour atteindre une température, selon laquelle le sel se fige et constitue une barrière de protection,
 - 15 - on retire les pièces que l'on soumet à une opération de rinçage.
- 2- Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent réfrigérant est l'azote liquide.
- 20 -3- Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'on remplit en azote liquide l'enceinte, 2 à 3 mm avant la fin du traitement de nitruration / nitrocarburation
- 4- Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'on transfère les
- 25 pièces de l'enceinte remplie en azote liquide à une vitesse minimum de 6 m/mn.
- 5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1-4 caractérisé en ce qu'on rince à l'eau à une température comprise entre 40 et 50°C, puis à l'eau
- 30 à une température de l'ordre de 20°C.

- 5 -6- Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1-5 et comprenant un poste de nitruration/ nitrocarburation en bain de sel fondu pour le traitement d'un ensemble de pièces caractérisée en ce qu'une enceinte de refroidissement (1) est disposée en relation directe avec le poste de nitruration /nitrocarburation en étant solidaire d'un chariot de transfert pour un transfert rapide de l'ensemble des pièces dans ladite enceinte.
- 10 -7- Installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'enceinte est constituée par une cloche à double paroi (1a) dans laquelle est injectée de l'azote liquide, ladite double paroi (1a) présentant des agencements pour la diffusion de l'azote à l'intérieur de la cloche.
- 15 -8- installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la base de la cloche coopère (1) avec des moyens aptes à donner le libre accès à l'intérieur de ladite cloche pour le transfert de pièces, et à refermer cet accès pendant la phase de refroidissement.
- 20 -9- Installation selon la revendication 8, caractérisée en ce que les moyens sont constitués par des portes (3) et (4) solidaires d'une partie du poste de traitement.
- 25 -10- Pièces métalliques traitées selon le procédé défini selon l'une quelconque des revendications 1-5.