

BAIN DE SELS FONDUS POUR LA NITRURATION DE PIÈCES MÉCANIQUES EN ACIER, ET UN PROCÉDE DE MISE EN ŒUVRE

L'invention concerne la nitruration de pièces mécaniques en acier.

Par pièces mécaniques on entend des pièces destinées à assurer, en service, une fonction mécanique, ce qui implique généralement que ces pièces aient une dureté importante, une bonne résistance à la corrosion et à l'usure ; on peut ainsi citer, de manière non exhaustive :

- des axes d'essuie-glace,
- des tiges de vérin hydraulique ou à gaz,
- des soupapes de moteur à combustion,
- des bagues d'articulation.

La gamme des aciers dans lesquels ces pièces sont réalisées, au moins à proximité de leur surface susceptible de subir du frottement ou de la corrosion, est large, allant des aciers non alliés à des alliages dits inoxydables, notamment des alliages au chrome ou au nickel.

Pour durcir superficiellement de telles pièces, il est connu d'appliquer un traitement de nitruration (parfois accompagné d'une carburation, auquel cas on parle volontiers de nitrocarburation). En fait, la notion de nitruration englobe à la fois la nitruration seule, dans un bain à très faible teneur en cyanures (typiquement inférieure à 0,5%), ainsi que la nitrocarburation pour des teneurs en cyanures supérieures à ce seuil. Dans la suite on regroupe ces deux types de traitement sous le terme de nitruration.

Cette nitruration peut se faire à partir d'une phase gazeuse ou d'une phase plasma ou à partir d'une phase liquide.

La nitruration en phase liquide a pour avantage de permettre un durcissement important sur une épaisseur de plusieurs microns en des temps d'à peine quelques heures, mais a pour inconvénient important d'impliquer de mettre en œuvre des bains de sels fondus, à des températures de l'ordre de 600°C (voire plus), contenant en pratique des cyanures, en combinaison avec des cyanates et des carbonates (les cations sont en pratique des cations de

métaux alcalins, tels que le lithium, le sodium, le potassium, etc...). En pratique les cyanates se décomposent pour former notamment des cyanures, des carbonates et de l'azote qui est ainsi disponible pour diffuser dans la pièce à nitrurer. Du fait de la consommation des cyanates et de l'enrichissement en carbonates, il faut prévoir une régénération des bains par introduction de compléments permettant de ramener leurs teneurs en cyanures et en cyanates dans des gammes en garantissant l'efficacité. Dans la suite, les teneurs des bains sont exprimées en pourcentage en poids.

Or, ainsi qu'on le sait, la mise en œuvre de cyanures est dangereuse pour les opérateurs ainsi que pour l'environnement, de sorte que cela fait des décennies qu'on cherche à minimiser la quantité de cyanures à mettre en œuvre dans les procédés de nitruration de pièces mécaniques en acier en bains de sels fondus.

Ainsi, dès les années 1974-75, il a été proposé de chercher à minimiser la teneur en cyanures des bains de nitruration, notamment en évitant les produits toxiques au moment de la régénération, (FR – 2 220 593 et FR – 2 283 243, ou US – 4 019 928, ou encore GB – 1 507 904) ; en fait ces documents ont mentionné, sans commentaires particuliers, une teneur en chlorure alcalin pouvant aller jusqu'à 30% (sans toutefois donner d'exemple, pour de la nitruration, incluant plus de 5% en poids de NaCl dans un bain contenant en outre 64% de cyanate de potassium, 16% de carbonate de potassium, 11% de cyanate de sodium et 4% de cyanures de sodium). Il était considéré que des bains à faible teneur en cyanures devaient être essentiellement constitués de cyanates de potassium ou de sodium, de carbonates de potassium et de sodium, avec plus de potassium que de sodium (ce qui permettait de baisser la température des bains de sels) ; l'objectif était de réduire la teneur en cyanures à pas plus de 5%, voire 3%) ; la baisse de la teneur en cyanures devait être compensée par des cyanates ; il n'y avait pas d'explication particulière sur le rôle des chlorures en dehors du fait que, dans les bains de carburation, le chlorure de baryum est un fondant de fusion.

Préalablement (voir le document GB-891 578 publié en 1962), il avait été mentionné que des bains de nitruration-carburation pouvaient contenir des

chlorures alcalins, ce qui permettait d'économiser les cyanures et cyanates, dont le prix est bien plus élevé, ou de diminuer la température de fusion ; ce document concernait des bains de sels contenant de 30% à 60% de cyanures et enseignait de maximiser la teneur en n-cyanates par rapport aux isocyanates (il n'y avait pas de chlorures dans l'exemple décrit).

Il avait également été mentionné (voir le document GB – 854 349 publié en 1960), des bains de carburation (utilisés à des températures de 800°C à 950°C) contenant, en poids, de 35% à 82% de carbonates de métaux alcalins, de 15% à 35% de cyanures de métaux alcalins, de 3% à 15% de silicates anhydres de métaux alcalins et jusqu'à 15% de chlorures alcalins ; il y était indiqué qu'il est préférable que des chlorures alcalins soient présents, de préférence jusqu'à 10%, sans toutefois donner d'explication (il semble toutefois que la présence de chlorures ait contribué à la préparation des cyanures sous une forme utilisable). Par ailleurs, il avait été mentionné (voir le document GB – 1 052 668 publié en 1966) des bains de carbonitruration, dans des creusets ayant une composition dans une gamme bien choisie, contenant de 10 à 30% de cyanates de métal alcalin et au moins 10% de cyanures de métal alcalin, à 600°C-750°C ; il était mentionné une teneur de 25% de chlorure de métal alcalin, à propos d'un bain de départ (ne contenant par ailleurs que des cyanures (25%) et des carbonates), ainsi que dans le composé de régénération (contenant par ailleurs 75% de cyanures). Il a également été proposé (GB – 1 185 640) de compléter une étape de carburation par une courte étape de trempage dans un bain contenant des cyanures, des cyanates, des carbonates et des chlorures de métal alcalin (sans préciser de plages de teneurs pour ces derniers).

Pour la nitruration d'aciers inoxydables, il a été proposé (US – 4 184 899 publié en 1980) un traitement de nitruration en phase gazeuse, précédé par une étape de prétraitement thermochimique dans un bain contenant de 4% à 30% de cyanures et de 10% à 30% de cyanates en combinaison avec de 0.1% à 0.5% de soufre. Il est mentionné que le reste des bains de prétraitement peut être formé de carbonate ou de chlorure de sodium, sans que ces éléments soient actifs dans le traitement (à propos d'un bain à

12% de cyanures et 0.3% de soufre, il est mentionné qu'il y a au départ 25% de carbonate de sodium et 42.7% de chlorure de sodium).

Plus récemment, il a été proposé (voir notamment le document US – 4 492 604 publié en 1985) un bain de nitruration dont la teneur en cyanures est comprise entre 0.01% et 3%. Il est indiqué que, du fait de la forte action réductrice des cyanures dans des bains de nitruration vers 550°C-650°C, alors que les cyanates ont tendance à dégager de l'oxygène, les bains de nitruration à faible teneur en cyanures ont tendance à oxyder les couches de nitruration et faire apparaître des revêtements inacceptables. Pour éviter la formation de tels défauts, il est enseigné d'inclure jusqu'à 100 ppm de sélénium, en combinaison avec une composition appropriée des creusets (sans fer).

Il a aussi été proposé de durcir des pièces ferreuses en utilisant un bain contenant de fortes teneurs en chlorures (voir le document EP – 0 919 642 publié en 1999), mais ce bain sert en fait à compléter une action de nitruration, étant destiné à permettre une introduction de chrome (présent dans ce bain en complément des chlorures, avec de la silice) dans une couche de nitruration préalablement formée.

Pour nitrurer des pièces ferreuses, il a été proposé par le document US – 6 746 546 (publié en 2004) un bain de sels fondus contenant des cyanates de métal alcalin et des carbonates de métal alcalin, avec de 45% à 53% d'ions cyanates (de préférence entre 48% et 50%), maintenu entre 750°F et 950°F, c'est-à-dire entre 400°C et 510°C, en vue de conférer une bonne résistance à la corrosion. Les métaux alcalins étaient avantageusement du sodium et/ou du potassium (lorsqu'ils étaient tous les deux présents, la teneur en potassium était de préférence de 3.9 :1 par rapport à la teneur en sodium) ; en service, ce bain contenait de 1% à 4% de cyanures (aucune précision n'était donnée quant à la présence d'éventuels autres éléments dans le bain).

Encore plus récemment, en vue de minimiser l'entraînement des sels fondus à la sortie de pièces ferreuses nitrurées, le document US – 7 217 327 a proposé un bain de nitruration essentiellement constitué de cations de types Li, Na et K et d'anions carbonates et cyanates.

Il apparaît ainsi que diverses compositions de bains de sels fondus ont été proposées en vue de permettre une nitruration de pièces ferreuses sans mettre en œuvre de teneurs significatives en cyanures.

Toutefois, en règle générale, les traitements de nitruration à faible teneur en cyanures (moins de 3%, typiquement) doivent être suivis d'un traitement de finition dès lors que l'on recherche une faible rugosité, ce qui contribue à augmenter le coût de traitement (main d'œuvre, équipements de polissage) ainsi que la durée globale de traitement.

Une faible rugosité peut être obtenue avec des bains de nitruration à forte teneur en cyanures (plus de 5 %), mais après des durées de plusieurs heures (typiquement 4 à 6 heures), ce qui peut paraître trop long à l'échelle industrielle.

L'invention a pour objet un bain de nitruration à faible teneur en cyanures capable, en au plus de l'ordre de quelques heures, de nitrurer des pièces mécaniques en fer ou en acier tout en leur conférant une rugosité très faible (donc sans porosité significative), rendant inutile une reprise mécanique ultérieure (par polissage ou tribofinition), le tout pour un coût modéré.

L'invention propose à cet effet un bain de nitruration essentiellement constitué (les teneurs sont exprimées en poids) :

- de 25% à 60% de chlorures de métal alcalin,
- de 10% à 40% de carbonates de métal alcalin, et
- de 20% à 50% de cyanates de métal alcalin,
- un maximum de 3% d'ions cyanures (formés en service),

le total des teneurs étant de 100%.

Il mérite d'être noté que les plages de composition sont généralement données pour un bain neuf, mais que l'on cherche en pratique à rester autant que possible dans ces plages ; ainsi, il n'y a en pratique aucun ion cyanure dans le bain de départ, et c'est en service qu'on cherche à rester à pas plus de 3% d'ions cyanures.

La présence selon l'invention de composés chlorés en quantité significative (NaCl, KCl, LiCl, ...) permet d'obtenir lors de la nitruration des

couches non poreuses, non poudreuses et donc peu rugueuses, après des durées de traitement d'à peine de l'ordre d'une à deux heures ; les chlorures étant moins chers que les autres composants habituels des bains de nitruration, un bain selon l'invention est donc plus économique qu'un bain standard, tout en évitant d'avoir recours à un traitement ultérieur de polissage. On peut rappeler que des temps de traitement d'au plus de l'ordre de deux heures (2h +/-5mn) sont considérés comme des temps compatibles avec des rendements satisfaisants à l'échelle industrielle.

On peut noter que, dans les bains utilisés dans le passé, il avait déjà été proposé de combiner des cyanates et des carbonates avec des chlorures dans des bains de nitruration, y compris lorsqu'ils sont sensiblement dépourvus de cyanures, mais les chlorures (dont aucun rôle n'était reconnu dans la nitruration) n'apparaissaient pas en pratique à des teneurs supérieures à 10-15% en l'absence de cyanures (ou avec des teneurs faibles en ions cyanures, typiquement inférieures ou égales à 3%). En outre, aucun document n'avait suggéré la moindre corrélation entre la présence de chlorures et la rugosité finale.

De manière avantageuse, les chlorures de métal alcalin sont des chlorures de lithium, de sodium et/ou de potassium, ce qui correspond à des chlorures qui se sont révélés efficaces, tout en ayant un coût modéré, et ne nécessitant pas de contraintes lourdes du point de vue manutention.

De manière avantageuse, la teneur en chlorures est comprise entre 40% et 50%, de préférence au moins approximativement égale à 45% (+/-2%, voire +/- 1%). Cette plage de teneurs s'est révélée aboutir, en un temps raisonnable, à une bonne nitruration et à une rugosité faible.

On comprend que :

- la teneur en cyanates doit être suffisante pour permettre un effet de nitruration,
- la teneur en carbonates ne doit pas devenir trop importante au risque d'empêcher les réactions chimiques qui conduisent à la nitruration.

C'est ainsi que, de manière également avantageuse, la teneur en cyanates est comprise entre 20% et 40%, voire entre 20% et 35%, de préférence comprise entre 20% et 30%. De manière encore plus avantageuse, cette teneur est comprise entre 25% et 40%, voire entre 25% et 35%, de préférence comprise entre 25% et 30%. Ces cyanates peuvent notamment être des cyanates de sodium (ou des cyanates de potassium).

De manière également avantageuse, la teneur en carbonates de métal alcalin est de 20% à 30%, de préférence comprise entre 25% et 30%. Ces carbonates peuvent notamment être des carbonates de sodium, de potassium et/ou de lithium ; il s'agit avantageusement d'un mélange de carbonates de sodium et de lithium.

Ainsi, de manière particulièrement avantageuse, le bain de sels fondus est essentiellement constitué de (à +/- 2%, voire +/- 1% près) :

- 25% à 30% de cyanate de sodium,
- 25% à 30% de carbonates de sodium et de lithium,
- 40% à 50% de chlorures de potassium,
- un maximum de 3% d'ions cyanures (formés en service),

la somme de ces teneurs étant de 100%.

De manière préférée, le bain de sels fondus est essentiellement constitué, avant formation de cyanures jusqu'à un maximum de 3, de (à +/- 2%, voire +/- 1% près) :

- 28% de cyanate de sodium,
- 22% de carbonate de sodium,
- 5% de carbonate lithium,
- 45% de chlorure de potassium,

ce qui s'est révélé être un très bon compromis entre cinétique de nitruration, prix du mélange constitutif du bain, variations de rugosité à la surface des pièces traitées, point de fusion, risque d'entraînement des sels à la surface des pièces traitées. Bien entendu, en service cette composition peut varier légèrement, compte tenu des réactions qui ont lieu (avec notamment la formation d'ions cyanures dont la teneur est maintenue à au plus 3%)

L'invention propose également un procédé de nitruration de pièces mécaniques en fer ou en acier, selon lequel on immerge ces pièces dans un bain de composition précitée, à une température comprise entre 530°C et 650°C pendant au plus 4h.

De manière préférée, les pièces sont immergées dans le bain à une température comprise entre 570°C et 590°C pendant au plus 2h.

En pratique, la durée d'un traitement de nitruration est classiquement de l'ordre de 90 minutes, mais on comprend que la durée de traitement dépend de la nature et/ou de la destination des pièces ; c'est ainsi qu'on peut aller de quelques 30 minutes pour des soupapes ou des aciers à outils, jusqu'à 4 h lorsque l'on cherche à nitrurer sur des épaisseurs importantes (couches de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur), ou dans le cas d'aciers alliés. Toutefois, l'invention est avantageusement mise en œuvre avec des temps de traitement de l'ordre de 60 à 120 minutes.

L'invention concerne également des pièces mécaniques en fer ou en acier nitrurées selon le procédé précité, reconnaissables notamment par l'absence de traces de procédé ultérieur de finition mécanique tel que polissage (notamment l'absence de fines rayures de polissage).

Dans la suite, les compositions testées sont comparées à des bains standard (qui sont les mêmes pour les divers exemples) qui ne sont pas conformes à l'invention.

Exemple 1 (conforme à l'invention)

Des échantillons en un acier de type C45 recuit, pouvant être utilisé pour des axes d'essuie-glace, des tiges de vérin hydraulique ou à gaz, ou des bagues d'articulation, ont été traités comme suit.

Ces échantillons ont fait l'objet d'un dégraissage dans une solution alcaline, d'un rinçage à l'eau puis d'un préchauffage à 350°C.

Ils ont ensuite été immergés, pendant 60 min, dans un bain de sels fondus maintenu à 580°C et contenant :

- 28% de cyanate de sodium,
- 22% de carbonate de sodium, et

- 45% de chlorures de potassium
- 5% de carbonate de lithium.

Les échantillons ainsi nitrurés ont ensuite été rincés à l'eau.

Des échantillons identiques ont fait l'objet du même traitement, à ceci près que le traitement de nitruration de 60 mn à 580°C a été fait dans un bain de nitruration standard (non-conforme à l'invention) essentiellement constitué de :

- 58% de cyanate de sodium,
- 36% de carbonate de potassium, et
- 6% de carbonate de lithium

Dans les deux cas, la couche de nitrures de fer ainsi formée a eu une épaisseur de 10 $\pm$ 1 μ m.

Il a été constaté que, la rugosité des échantillons ayant été initialement de Ra = 0.2 micromètres, elle est devenue Ra = 0.52 micromètres après le traitement dans un bain standard mais Ra = 0.25 micromètres après le traitement dans le bain selon l'invention, c'est-à-dire une rugosité à peine supérieure à la rugosité de départ.

La composition conforme à l'invention de cet exemple est apparue être favorable à une bonne stabilité du bain au cours du temps, en particulier en ce qui concerne le taux de cyanures.

Les échantillons ainsi nitrurés ont été ensuite oxydés dans un bain de sels fondus contenant des carbonates, des hydroxydes et des nitrates de métaux alcalins. Le but de cette oxydation a été de passiver la surface de la couche de nitrure en formant une couche d'oxyde de fer de 1 à 3 μ m d'épaisseur. Après oxydation, les pièces ont été immergées dans une huile de protection contre la corrosion (contenant des inhibiteurs de corrosion) comme il est d'usage avec les procédés de nitruration.

La résistance à la corrosion (mesurée sur 10 pièces en brouillard salin neutre suivant la norme ISO 9227) des échantillons traités suivant l'invention a été comprise entre 150 et 250 heures.

La résistance à la corrosion (mesurée sur 10 pièces en brouillard salin neutre suivant la norme ISO 9227) des échantillons traités dans le bain standard a été comprise entre 120 et 290 heures.

Une nitruration de pièces ferreuses réalisée suivant l'invention permet donc bien d'obtenir une résistance à la corrosion comparable à celle obtenue avec une nitruration en bain standard, tout en améliorant la rugosité des surfaces, par rapport à un traitement dans un tel bain standard.

Exemple 2 (non-conforme à l'invention)

Des échantillons en acier C45 recuits, préparés comme précédemment, ont été nitrurés pendant 1 heure à 590°C dans un bain contenant :

- 20 % de chlorures de métal alcalin (NaCl, KCl)
- 40 % de cyanate de sodium
- 30 % de carbonate de potassium
- 10 % de carbonate de lithium

Dans les deux cas, la couche formée a une épaisseur de 10 +/- 1 µm

Il a été constaté que, la rugosité des échantillons ayant été initialement de Ra = 0.2 micromètres, elle est devenue Ra = 0.48 micromètres après le traitement dans ce bain contre Ra = 0.52 micromètres après le traitement dans un bain standard.

Cela conduit à conclure qu'une teneur trop faible en chlorures ne permet pas de faire baisser la rugosité finale des pièces de façon significative par rapport à un bain standard (non conforme à l'invention).

Exemple 3 (non-conforme à l'invention)

Il a été préparé un bain contenant

- 65 % de chlorure de sodium
- 25 % de cyanate de potassium
- 10 % de carbonate de potassium.

Un tel bain s'est révélé non utilisable industriellement puisque sa température de fusion est supérieure à 600°C, ce qui empêche de réaliser tout

traitement de nitruration en phase ferritique (la majorité des pièces est généralement nitrurée en phase ferritique, c'est à dire à une température inférieure à 600°C). Seule la nitruration en phase austénitique est alors envisageable, mais uniquement pour des températures supérieures à 630°C et avec un fort taux d'entraînement de sels (viscosité du bain élevée), ce qui est économiquement peu intéressant.

Exemple 4 (conforme à l'invention)

Le traitement d'échantillons en C45 recuits, dans des conditions similaires à celles de l'exemple 1, mais dans un bain contenant

- 35 % de cyanate de sodium
- 20 % de carbonate de sodium
- 20 % de carbonate de potassium
- 25 % de chlorure de potassium

a permis d'obtenir une rugosité finale de $R_a = 0.28 \mu\text{m}$ contre $R_a = 0.52 \mu\text{m}$ dans un bain standard (non-conforme à l'invention), à la surface de couches de nitruration de 10+/-1 micromètre.

Quoique satisfaisante du point de vue rugosité, cette composition est apparue avoir une viscosité plus importante que la composition de l'exemple 1, ce qui se traduit par une consommation de sels plus importante.

Le taux de porosité des couches de nitrures obtenues suivant l'invention est inférieur à 5 %, alors que le taux de porosité des couches de nitrures obtenues avec un bain standard est compris entre 25 et 35 %.

Exemple 5 (non-conforme à l'invention)

Il a été préparé un bain contenant

- 45 % de chlorure de potassium
- 10 % de cyanate de sodium
- 45 % de carbonate de sodium.

Un tel bain s'est révélé non utilisable pour un traitement de nitruration puisque sa température de liquidus est supérieure à 600 °C. Il est rappelé que la température du liquidus est la température à partir de laquelle le

bain est entièrement fondu et homogène en composition (à la différence de la température de fusion qui est la température à partir de laquelle le bain commence à être liquide, éventuellement en plusieurs phases).

Comme expliqué dans l'exemple 3, un tel bain ne peut être utilisé industriellement de façon avantageuse car il rend impossible tout traitement en phase ferritique et les entraînements de sels entre 600 et 650°C sont très importants.

Exemple 6 (conforme à l'invention)

Le traitement d'échantillons en C45 recuits, dans des conditions similaires à celles de l'exemple 1, mais dans un bain contenant :

- 45 % de chlorure de potassium
- 30 % de cyanate de sodium
- 25 % de carbonate de sodium

permet d'obtenir, comme dans l'exemple 1, une rugosité finale de $R_a = 0.25 \mu\text{m}$ (à peine supérieure à la rugosité initiale de $R_a = 0.2 \mu\text{m}$, contre $R_a = 0.52 \mu\text{m}$ dans un bain standard (non-conforme à l'invention)).

La couche de nitrure de fer formée dans le bain suivant l'invention est de type ϵ (Fe_{2-3}N) et a un taux de porosité inférieur à 5 % (mesuré par microscopie optique) et a une dureté de $840 \pm 40 \text{ HV}_{0,01}$.

La couche de nitrure de fer formée dans le bain standard (non-conforme à l'invention) est de type ϵ (Fe_{2-3}N) et a un taux de porosité compris entre 25 et 35 % (mesuré par microscopie optique) et a une dureté de $700 \pm 40 \text{ HV}_{0,01}$. Une plus faible dureté apparente des couches obtenues avec un bain standard s'explique par leur taux de porosité plus important. En effet, il est bien connu que la présence de porosité (c'est à dire des trous) réduit la résistance des couches à la pénétration de l'indenteur utilisé pour la mesure de dureté.

Dans les deux cas, la couche formée a une épaisseur de $10 \pm 1 \mu\text{m}$

Exemple 7 (conforme à l'invention)

Des échantillons en C45 usinés par frappe à froid puis ayant subi une trempe hyper fréquence avec une rugosité initiale de $R_a = 0,74 \mu\text{m}$ ont été

nitrurés (après une préparation similaire à celle de l'exemple 1) pendant deux heures à 590°C dans un bain identique à celui de l'exemple 1, contenant :

- 28 % de cyanate de sodium
- 22 % de carbonate de sodium
- 45 % de chlorure de potassium
- 5 % de carbonate de lithium

Une couche de 20 +/- 1 µm a été formée avec une rugosité finale de $R_a = 0,79 \mu\text{m}$. En comparaison, des échantillons identiques qui ont été traités pendant la même durée, deux heures, dans un bain standard (non-conforme à l'invention) ont une couche une rugosité finale de $R_a = 1,23 \mu\text{m}$ pour une couche de 17 +/- 1 µm d'épaisseur.

Le taux de porosité des couches de nitrures obtenues suivant l'invention est compris entre 5 et 10 %, alors que le taux de porosité des couches de nitrures obtenues avec un bain standard est compris entre 55 et 65 %. Il est connu que les aciers ayant subi une frappe à froid ont un taux d'écrouissage important qui a un effet néfaste sur la porosité des couches (plus le taux d'écrouissage est important, plus les couches sont poreuses). L'invention permet d'obtenir des couches avec un faible taux de porosité, même pour des aciers fortement écrouis.

Les échantillons ainsi nitrurés ont été ensuite oxydés dans un bain de sels fondus contenant des carbonates, des hydroxydes et des nitrates de métaux alcalins. Le but de cette oxydation est de passiver la surface de la couche de nitrure en formant une couche d'oxyde de fer de 1 à 3 µm d'épaisseur. Après oxydation, les pièces sont immergées dans une huile de protection contre la corrosion (contenant des inhibiteurs de corrosion) comme il est d'usage avec les procédés de nitruration.

La résistance à la corrosion (mesurée sur 10 pièces en brouillard salin neutre suivant la norme ISO 9227) des échantillons traités suivant l'invention est comprise entre 310 et 650 heures.

La résistance à la corrosion (mesurée sur 10 pièces en brouillard salin neutre suivant la norme ISO 9227) des échantillons traités dans un bain standard est comprise entre 240 et 650 heures.

Exemple 8 (conforme à l'invention)

Des échantillons en 42CrMo4 trempés-revenus puis rectifiés avec une rugosité initiale de $R_a = 0,34 \mu\text{m}$ ont été nitrurés (après une préparation similaire à celle de l'exemple 1) comme ceux de l'exemple 7, c'est-à-dire pendant deux heures à 590°C dans un bain identique à celui de l'exemple 1, contenant :

- 28 % de cyanate de sodium
- 22 % de carbonate de sodium
- 45 % de chlorure de potassium
- 5 % de carbonate de lithium

Une couche de nitrure de fer de $16 \pm 1 \mu\text{m}$ a été formée avec une rugosité finale de $R_a = 0,44 \mu\text{m}$. En comparaison, des échantillons identiques qui ont été traités deux heures dans un bain standard (non-conforme à l'invention) ont une couche de nitrures de fer avec une rugosité finale de $R_a = 0,85 \mu\text{m}$ pour une couche de $14 \pm 1 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

La couche de nitrure de fer formée dans le bain suivant l'invention est de type ϵ (Fe_{2-3}N) et a un taux de porosité inférieur à 5 % (mesuré par microscopie optique) et a une dureté de $1020 \pm 40 \text{HV}_{0,01}$.

La couche de nitrure de fer formée dans le bain standard est de type ϵ (Fe_{2-3}N) et a un taux de porosité compris entre 30 et 40 % (mesuré par microscopie optique) et a une dureté de $830 \pm 40 \text{HV}_{0,01}$. Une plus faible dureté apparente des couches obtenues avec un bain standard s'explique par leur taux de porosité plus important. En effet, il est bien connu que la présence de porosité (c'est à dire des trous) réduit la résistance des couches à la pénétration de l'indenteur utilisé pour la mesure de dureté.

Exemple 9 (conforme à l'invention)

Des échantillons en C45 recuits avec une rugosité initiale de $R_a = 0,20 \mu\text{m}$ ont été préparés et nitrurés comme dans l'exemple 1, c'est à dire pendant 1 heure à 580°C dans un bain contenant :

- 28 % de cyanate de sodium

- 22 % de carbonate de sodium
- 45 % de chlorure de potassium
- 5 % de carbonate de lithium

Une couche de 10 +/- 1 μm a été formée avec une rugosité finale de $R_a = 0,25 \mu\text{m}$. En comparaison, des échantillons identiques qui ont été traités trois heures dans un bain standard fonctionnant avec un taux de cyanures élevé (5,2 %) ont une couche une rugosité finale de $R_a = 0,27 \mu\text{m}$ pour une couche de 7 +/- 1 μm d'épaisseur.

Il apparaît ainsi qu'à rugosité finale équivalente, bien que le temps de traitement soit plus important, l'épaisseur des couches obtenues dans un bain standard à taux de cyanure élevé est plus faible que l'épaisseur des couches obtenues dans un bain suivant l'invention. Ceci est expliqué par le fait que, en plus d'être plus polluant, un bain à forte teneur en cyanure est également carburant, c'est à dire que du carbone va diffuser conjointement à l'azote dans l'acier. Or, le carbone et l'azote sont en compétition lors de la diffusion puisqu'ils occupent les mêmes sites dans le réseau cristallin du fer. La présence de carbone limitera donc la diffusion de l'azote, ce qui entraînera des couches de plus faible épaisseur.

Comme indiqué ci-dessus, les compositions indiquées dans les exemples précités définissent le bain neuf, étant précisé que les indications de teneurs pour les ions cyanures valent en service, compte tenu des réactions intervenant lors de la nitruration (on cherche alors à maintenir la composition du bain aussi stable que possible).

REVENDEICATIONS

1. Bain de sels fondus pour la nitruration de pièces mécaniques en acier, essentiellement constitué (les teneurs sont exprimées en poids) :

- de 25% à 60% de chlorures de métal alcalin,
- de 10% à 40% de carbonates de métal alcalin, et
- de 20% à 50% de cyanates de métal alcalin,
- d'un maximum de 3% d'ions cyanures,

le total des teneurs étant de 100%.

2. Bain de sels fondus selon la revendication 1, dans lequel les chlorures de métal alcalin sont des chlorures de lithium, de sodium et/ou de potassium.

3. Bain de sels fondus selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la teneur en chlorures de métal alcalin est comprise entre 40% et 50%.

4. Bain de sels fondus selon la revendication 3, dans lequel la teneur en chlorures de métal alcalin est au moins approximativement égale à 45%.

5. Bain de sels fondus selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la teneur en cyanates de métal alcalin est comprise entre 20% et 40%.

6. Bain de sels fondus selon la revendication 5, dans lequel la teneur en cyanates de métal alcalin est comprise entre 25% et 30%.

7. Bain de sels fondus selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur en carbonates de métal alcalin est comprise entre 20% et 30%.

8. Bain de sels fondus selon la revendication 7, dans lequel la teneur en carbonate de métal alcalin est comprise entre 25% et 30%.

9. Bain de sels fondus selon la revendication 1 ou la revendication 2, essentiellement constitué de :

- 25% à 30% de cyanate de sodium,
- 25% à 30% de carbonates de sodium et de lithium,
- 40% à 50% de chlorures de potassium,
- un maximum de 3% d'ions cyanures,

la somme de ces teneurs étant de 100%.

10. Bain de sels fondus selon la revendication 9, essentiellement constitué, avant formation d'ions cyanures jusqu'à un maximum de 3%, de :

- 28% de cyanate de sodium,
- 22% de carbonate de sodium,
- 5% de carbonate de lithium,
- 45% de chlorure de potassium.

11. Procédé de nitruration de pièces mécaniques en fer ou en acier, selon lequel on immerge ces pièces dans un bain de composition précitée, à une température comprise entre 530°C et 650°C pendant au plus 4h.

12. Procédé selon la revendication 11, selon lequel les pièces sont immergées dans le bain à une température comprise entre 570°C et 590°C pendant au plus 2h.

13. Pièce mécanique en acier nitrurée obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, ne présentant pas de trace de procédé ultérieur de finition mécanique tel que polissage.