



DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

Numéro de dépôt : **92401633.0**

Int. Cl.⁵ : **C23C 8/80**

Date de dépôt : **12.06.92**

Priorité : **16.07.91 FR 9108946**

Date de publication de la demande :
20.01.93 Bulletin 93/03

Etats contractants désignés :
BE CH DE ES GB IT LI

Demandeur : **CENTRE STEPHANOIS DE
RECHERCHES MECANQUES
HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT**
Société dite:
**Zone Industrielle Sud Rue Benoît Fourneyron
F-42160 Andrezieux Boutheon (FR)**

Inventeur : **Mournet, Sylvie
Gourgois
F-42240 Saint-Maurice-en-Gourgois (FR)**
Inventeur : **Wawra, Joseph
Chemin de Gouttelyonne
F-4217 Saint-Just/Saint-Rambert (FR)**

Mandataire : **CABINET BONNET-THIRION G.
FOLDES
95 Boulevard Beaumarchais
F-75003 Paris (FR)**

Procédé de traitement de pièces en métal ferreux pour améliorer simultanément leur résistance à la corrosion et leurs propriétés de friction.

Les pièces sont nitrurées, de préférence en bain de sels fondus à base d'ions cyanates CNO^- , oxydées, de préférence en bains de sels alcalins oxydants fondus, puis imprégnées d'une cire hydrophobe.

Selon le procédé, la nitruration suivie de l'oxydation conduit à la formation d'une couche constituée d'une sous-couche profonde compacte et d'une sous-couche superficielle poreuse dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 25 μm et présente des porosités débouchantes de diamètre compris entre 0,2 et 3 μm . La cire d'imprégnation est un composé organique à haut poids moléculaire compris entre 500 et 10 000, de tension superficielle à l'état liquide comprise entre 10 et 73 mN/m, l'angle de contact entre la phase solide de la couche superficielle et la cire à l'état liquide étant compris entre 0 et 75 degrés.

Applications : traitement de pièces de précision en métal ferreux de forme complexes, soumises simultanément à des sollicitations sévères en friction et en corrosion.

La présente invention concerne un procédé de traitement pour améliorer simultanément la résistance à la corrosion et les propriétés de friction de pièces en métal ferreux.

Pour conférer à des pièces en métal ferreux à la fois des propriétés de friction et de résistance à la corrosion, on procède de manière générale, à deux traitements distincts successifs, un premier traitement pour donner aux pièces les propriétés de friction et un deuxième traitement de surface pour assurer la protection contre la corrosion, ce dernier par exemple en procédant à un dépôt de zinc suivi d'une bichromatation.

Les propriétés de friction et de résistance à la corrosion acquises par ces traitements sont souvent suffisantes pour des pièces classiques.

Cependant, pour certaines applications où l'on exige maintenant pour les pièces des performances techniques de plus en plus élevées, notamment pour des pièces soumises à des sollicitations sévères faisant intervenir simultanément plusieurs phénomènes (friction, usure notamment abrasive, choc, corrosion), les propriétés conférées par les procédés classiques sont insuffisantes.

C'est le cas par exemple de pièces destinées aux mécanismes de serrurerie, de certains types de boulons et de vis de précision, des vis de manoeuvres, des axes d'articulations, des tiges de vérins ou d'amortisseurs, des boules à jouer. Les industries concernées sont notamment celles de l'automobile, des travaux publics, de la manutention, des biens d'équipement, de l'électroménager, du matériel hydraulique.

Il est connu que l'on peut conférer à des pièces en métal ferreux par nitruration puis oxydation, de bonnes propriétés de friction et une bonne résistance à la corrosion.

A cet effet, on connaît des procédés de nitruration de pièces en métal ferreux, notamment une nitruration par bains de cyanates et carbonates fondus comme décrit dans FR-A-2 171 993 et FR-A-2 271 307, ou bien une nitruration en atmosphère ionisée d'azote, qui permettent d'améliorer les propriétés de friction de ces pièces, en réduisant le coefficient de friction, et en augmentant la résistance à l'usure et au grippage.

On sait également que si l'on fait subir une oxydation à une pièce préalablement nitrurée, on provoque des modifications de la surface nitrurée et on améliore ainsi la résistance à la corrosion de ces pièces, tout en conservant les propriétés de friction acquises par la nitruration. Il est décrit à cet effet dans le document FR-A-2 525 637 un traitement d'oxydation particulièrement efficace, dans un bain de sels oxydants fondus. Des résultats comparables de résistance à la corrosion sont obtenus par un procédé d'oxydation en atmosphère ionisée d'un gaz contenant de l'oxygène.

Cependant, ce type de procédé confère aux pièces nitrurées puis oxydées des propriétés de friction et une résistance à la corrosion insuffisantes pour les applications précitées.

On a découvert que l'on pouvait pallier ces insuffisances en complétant le traitement de nitruration puis d'oxydation par l'application d'un revêtement final.

La présente invention est également basée sur la constatation que l'on nettoie de manière habituelle de nombreuses pièces notamment avant leur assemblage, alors que l'on sait bien qu'elles ne justifient pas un tel nettoyage et pour lesquelles il n'est donc pas nécessaire de procéder à un traitement de surface résistant aux produits classiques de nettoyage.

La présente invention propose, un procédé de traitement de pièces en métal ferreux pour améliorer simultanément leur résistance à la corrosion et leurs propriétés de friction, procédé où les pièces sont nitrurées, oxydées et reçoivent un revêtement final, caractérisé en ce que la nitruration suivie de l'oxydation conduit à la formation d'une couche constituée d'une sous-couche profonde compacte et d'une sous-couche superficielle poreuse, ladite sous-couche superficielle ayant une épaisseur comprise entre 5 et 25 μm et présentant des porosités débouchantes de diamètre compris entre 0,2 et 3 μm , et en ce que l'on imprègne les pièces nitrurées puis oxydées d'une cire hydrophobe, ladite cire étant un composé organique carboné à haut poids moléculaire compris entre 500 et 10 000, de tension superficielle à l'état liquide comprise entre 10 et 73 mN/m, l'angle de contact entre la phase solide de la couche superficielle et la cire à l'état liquide étant compris entre 0 et 75 degrés.

Selon d'autres caractéristiques, la sous-couche superficielle contient plus de 60% de phase solide $\text{Fe}_2\text{-3N}$, présente une dureté comprise entre 550 et 650 HV 0,1 et une rugosité comprise entre 0,3 et 1,5 μCLA .

La cire d'imprégnation est choisie dans la liste: cires naturelles, ou bien cires synthétiques polyéthylènes, polypropylènes, polyesters, fluorés ou bien résidus pétroliers modifiés.

Le procédé selon l'invention présente les avantages d'être peu coûteux et facile à mettre en oeuvre même pour des productions industrielles sur pièces de séries, de conférer aux pièces traitées des performances techniques élevées même lorsque celles-ci sont de formes complexes.

De plus, les effets protecteurs d'une surface traitée suivant ce procédé vis-à-vis du vieillissement par frottement, par usure abrasive, par chocs et par corrosion humide sont multipliés dans des proportions étonnantes par rapport aux solutions couramment utilisées et permettent de résister longuement à ces formes de dégradations. Ces résultats seront développés plus loin dans des exemples.

La composition de la couche nitrurée, son épais-

seur et sa dureté sont ajustées pour qu'elle résiste à l'usure, sans pour autant être fragile, car alors elle s'écaillerait sous l'effet des chocs. La structure hexagonale compacte de la phase Fe₂-3N du digramme 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.

Pour la combinaison rugosité de surface, poids moléculaire et tension superficielle de la cire, angle de contact entre phase solide et phase liquide, les intervalles indiqués sont ceux qui conduisent à une efficacité maximale de l'imprégnation de la cire, celle-ci ne pouvant dans ces conditions être éliminée que sous des conditions extrêmes, donc inhabituelles et en tout état de cause exceptionnelles pour les applications visées.

Des expérimentations ont aussi montré que l'amélioration de résistance à la corrosion n'est pas le seul fait de la cire, car cette dernière appliquée sur une surface autre, même réputée favoriser l'accrochage de produits organiques, ne conduit qu'à une bien moindre résistance à la corrosion.

Inversement l'absence de cire diminue l'efficacité de la nitruration, tant au point de vue des propriétés de friction, que de la résistance aux chocs, la cire contribuant à minimiser les effets de rebond.

Dans une disposition particulièrement intéressante de l'invention, la nitruration est effectuée dans un bain de sels fondus suivant FR-A-2 171 993, constitué essentiellement de carbonates et cyanates de métaux alcalins K, Na et Li, l'anion CO₃²⁻ étant présent pour 1 à 35% en poids et l'anion CNO⁻ pour 35 à 65% en poids, tandis que, dans le poids total des cations alcalins, les proportions pondérales sont de 25-42,6% pour Na⁺, 42,6-62,5% pour K⁺ et 11,3-17,1% pour Li⁺.

De préférence encore le bain de sel de nitruration comprend en outre une espèce soufrée en quantité telle que la teneur pondérale en soufre élément soit comprise entre 0,001 et 1%, suivant FR-A-2 271 307.

On peut ainsi maîtriser avec une bonne précision la formation de la sous-couche superficielle saturée consécutive à la diffusion de l'hétéro-élément et favoriser l'apparition en proportion significative, supérieure à 60%, de la phase Fe₂-3N du diagramme d'équilibre fer/azote.

Le traitement d'oxydation permet outre d'améliorer déjà en lui-même la résistance à la corrosion, mais également lorsqu'il est correctement conduit, d'ajuster au mieux les propriétés surfaciques de la phase solide, de façon à conduire à une efficacité maximale de l'imprégnation de la cire.

Les inventeurs ont de bonnes raisons de croire que la présence dans la couche de combinaison d'un élément fortement donneur ou accepteur d'électrons capable de créer localement des dipôles électriques est fortement valorisant ; il se crée en effet dans ce

cas des forces de liaison chimiques qui viennent conforter localement les forces capillaires. A cet effet, on privilégiera la présence de soufre aussi bien que d'oxygène dans la sous-couche superficielle.

Selon des dispositions préférées, l'oxydation sera conduite dans un bain de sels fondus selon FR-A-2 525 637, généralement à des températures comprises entre 350° et 450°C.

Les caractéristiques et autres avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre illustrée d'exemples expérimentaux.

EXEMPLE 1

On a utilisé des éprouvettes d'essai constituées par des couples comprenant une bague de diamètre 35 mm et une plaquette de dimensions 30 x 18 x 8 mm, en acier XC 38.

On a nitruré ces échantillons dans un bain de sels fondus, fait de carbonates et cyanates de sodium, potassium et lithium selon FR-A-2 171 993 et FR-A-2 271 307, avec 37 % en poids d'ions cyanates CNO⁻ et 10 ppm d'ions S²⁻ environ, la température du bain étant de 570 ± 15°C et la durée d'immersion des pièces étant de 90 mn.

La couche sulfonitrurée comprend, en composition pondérale, environ 87 % de nitrure de fer ε (Fe₂-3N), environ 10 % de nitrure τ' (Fe₄N), le reste étant des oxydes, sulfures et oxysulfures de fer. Sa dureté est de 600 HV 0,1.

Structurellement la couche sulfonitrurée présente une épaisseur de 15 μm avec une sous-couche profonde compacte de 8 μm d'épaisseur et une sous-couche superficielle poreuse de 7 μm, le diamètre des pores étant compris entre 1 et 2,5 μm, avec une densité maximale de pores dans la fourchette 1,5 - 2 μm.

Au sortir du bain de nitruration les pièces sont immergées pendant 20 mn dans un bain de sels selon FR-A-2 525 637, à une température de 420 ± 15°C.

Après ce traitement, la couche nitrurée des pièces comporte du nitrure ε avec 6 % de nitrure τ', tandis que tous les composés oxysulfurés ont été transformés en oxyde de fer magnétite (Fe₂O₄), avec de l'oxygène en insertion dans les 2 à 3 premiers micromètres superficiels.

La rugosité superficielle est alors de 0,6 μCLA.

La résistance à la corrosion en brouillard salin normalisé s'établit à 50-60 heures pour les pièces nitrurées, et 200-250 heures pour les pièces nitrurées puis oxydées, tandis que les pièces avant traitement présentent une corrosion généralisée après quelques heures seulement.

En essai de frottement, où une bague tournante appuie sur une plaquette parallélépipédique avec une charge linéairement croissante depuis la valeur initiale de 10 daN et avec une vitesse de glissement de 0,55 m/s, la durée du test atteint 30 mn pour les pièces

nitrurées, avec une usure cumulée des deux pièces de 50 µm et un coefficient de friction de 0,40. Avec les pièces nitrurées, puis oxydées, ces chiffres passent respectivement à 45 mn de durée d'essai, 40 µm d'usure cumulée et 0,30 de coefficient de friction.

Sur les pièces ainsi nitrurées puis oxydées, on réalise une imprégnation, en les immergeant pendant 2 mn dans de la cire polyéthylène fondue à la température de 150°C. Au sortir du bain de cire fondue, les pièces sont essuyées avec un chiffon propre et sec.

Le tension superficielle de la phase visqueuse est de 32 mN/m et l'angle de contact entre phase solide, ici la couche sulfonitrurée puis oxydée et phase visqueuse est de 41 degrés.

La résistance à la corrosion dépasse alors les 2 000 heures, alors que l'essai de frottement peut se poursuivre pendant 50 mn, pour une usure cumulée de seulement 25 µm et un coefficient de frottement de 0,18.

Des expérimentations du même genre ont été conduites sur des pièces ayant été nitrurées soit par voie gazeuse en atmosphère d'ammoniac, soit par voie ionique en atmosphère d'azote : des résultats comparables sont obtenus.

De même en effectuant un traitement thermochimique de nitrocarburation en milieu nitruré-carboné, par exemple en bain de sels ou bien par voie gazeuse, sous réserve toutefois de limiter l'effet fragilisant du carbone, ce qui en pratique limite à 3% son taux dans la couche superficielle de diffusion.

On a pu vérifier aussi que l'oxydation postérieure au traitement thermochimique peut être réalisée, outre en bain de sels, par une voie gazeuse simple ou ionisée.

Enfin l'enduction finale peut être réalisée par immersion des pièces, non plus dans un bain de cire fondue, mais dans un solvant contenant la dite cire à l'état dissout.

On trouvera maintenant ci-après une série d'exemples d'application de l'invention à des prototypes de pièces représentatives de la réalité industrielle.

EXEMPLE 2

On a nitruré des pièces de serrurerie automobile de forme complexe, en tôle emboutie, poinçonnée, pliée, selon les conditions enseignées par FR-A-2 171 993 et FR-A-2 171 993 et FR-A-2 271 307. Au sortir du traitement de nitruration, les pièces ont subi un traitement d'oxydation dans les conditions enseignées par FR-A-2 525 637. Enfin on a réalisé un traitement d'imprégnation par une cire du type dérivé du pétrole modifié sulfonate, en immergeant les pièces dans ladite cire dissoute à raison de 70 g/litre dans du white-spirit.

Ainsi conditionnées, les pièces satisfont l'ensemble des spécifications exigées par les constructeurs

automobiles et notamment une résistance à la corrosion au brouillard salin d'au moins 200 heures sans "rouille blanche" et d'au moins 400 heures sans "rouille rouge", les pièces ayant subi, avant exposition au brouillard salin, un étuvage d'une durée de 1 heure à la température de 120°C.

On notera que la solution couramment utilisée jusqu'à ce jour pour ce type d'application et qui est un dépôt de zinc ou bien d'alliage zinc-nickel suivi d'une bichromatation, ne satisfait pas les spécifications précédentes.

En même temps que la résistance à la corrosion des pièces est améliorée, on constate un fonctionnement très doux des serrures et une absence d'usure, même après plusieurs dizaines de manoeuvre d'ouverture-fermeture des portières dont certaines effectuées avec une brusquerie suffisante pour engendrer des effets de surcontraintes et de chocs.

EXEMPLE 3

Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 2, on a traité des axes d'essuie-glaces, supports des balais oscillants, en acier au carbone.

Les mêmes spécifications de résistance à la corrosion qu'à l'exemple 1 sont ici aussi respectées, et le frottement face à des bagues en fritté imprégné d'huile s'effectue dans de très bonnes conditions.

La solution de référence utilisée jusqu'à ce jour et qui était un dépôt de nickel électrolytique, présentait deux inconvénients : une tenue à la corrosion insuffisante et l'existence de sur-épaisseurs de dépôt sur les arêtes vives, néfastes au montage des pièces.

EXEMPLE 4

Toujours dans les mêmes conditions qu'aux exemples précédents, on a traité des vis autotaraudeuses en acier 20 CDV 5, destinées à effectuer des percements dans 30 mm de bois suivis de 6 mm d'acier avec auto-taraudage de l'acier.

Par rapport à la solution traditionnelle de cémentation + trempe + revêtement galvanique de zinc, on constate une diminution significative du coefficient de frottement, une amélioration sensible de la résistance à l'usure et une nette augmentation de la tenue à la corrosion, non seulement des parties visibles de la vis après assemblage, c'est-à-dire la tête et l'extrémité débouchante, mais aussi des parties filetées en contact avec le bois ou avec l'acier.

EXEMPLE 5

Il se rapporte à des axes d'articulation tels qu'on peut en rencontrer sur des hayons élévateurs tels que monte-charges de camions, ou encore de chariots élévateurs en acier 35 CD 4.

Par rapport à la solution traditionnelle faisant ap-

pel à un traitement thermique de trempe-revenu suivi d'un zingage électrolytique bichromaté, on constate une amélioration sensible du coefficient de frottement et une très bonne tenue à la corrosion en fonctionnement dynamique de l'articulation, ceci sans risque de fragilisation des pièces par l'hydrogène.

EXEMPLE 6

On a appliqué le procédé selon l'invention à des boules à jouer, notamment pour pétanque et jeu provençal. Ces boules sont formées de deux calottes hémisphériques en acier allié type 25 CD 4, soudées suivant un plan diamétral. Après rectification de calibrage, elles sont traitées thermiquement pour présenter dans la masse une dureté spécifiée, supérieure ou égale à 110 daN/mm². Elles subissent enfin le même conditionnement de surface qu'aux quatre exemples précédents.

Ainsi réalisées, les boules présentent un ensemble de caractéristiques, coefficients de friction et régularité de surface qui, de l'avis des spécialistes, sont particulièrement appréciées des joueurs de haut niveau, participant à des tournois et compétitions officielles et notamment : très bonne résistance à la corrosion, taux d'usure très faible garantissant le respect de la réglementation qui prévoit que la perte de poids due au jeu ne doit pas dépasser 15g en dessous du poids marqué, aptitude à encaisser sans dommage les chocs, esthétique agréable en couleur noire brillante.

On appréciera que dans ce type d'application, le cirage final peut être entretenu par le joueur lui-même.

Revendications

1. Procédé de traitement de pièces en métal ferreux pour améliorer simultanément leur résistance à la corrosion et leurs propriétés de friction, procédé où les pièces sont nitrurées, oxydées et reçoivent un revêtement final, caractérisé en ce que la nitruration suivie de l'oxydation conduit à la formation d'une couche constituée d'une sous-couche profonde compacte et d'une sous-couche superficielle poreuse, ladite sous-couche superficielle ayant une épaisseur comprise entre 5 et 25 µm et présentant des porosités débouchantes de diamètre compris entre 0,2 et 3 µm, et en ce que l'on imprègne les pièces nitrurées puis oxydées d'une cire hydrophobe, ladite cire étant un composé organique carboné à haut moléculaire compris entre 500 et 10 000, de tension superficielle à l'état liquide comprise entre 10 et 73 mN/m, l'angle de contact entre la phase solide de la couche superficielle et la cire à l'état liquide étant compris entre 0 et 75 degrés.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la sous-couche superficielle contient plus de 60% de phase solide Fe₂-3N, présente une dureté comprise entre 550 et 650 HV 0,1 et une rugosité comprise entre 0,3 et 1,5 µ CLA.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la nitruration est mise en oeuvre selon un procédé choisi parmi une nitruration en bain de sels fondus à base d'ions cyanates CNO⁻ et une nitruration en atmosphère ionisée d'azote.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la nitruration est effectuée dans un bain de sels fondus constitué essentiellement de carbonates et cyanates de métaux alcalins K, Na et Li, l'anion CO₃²⁻ étant présent pour 1 à 35% en poids et l'anion CNO⁻ pour 35 à 65% en poids, tandis que dans le poids total des cations alcalins, les proportions pondérales sont de 25-42,6% pour Na⁺, 42,6-62,5% pour K⁺ et 11,3-17,1% pour Li⁺.

5. Procédé selon la revendication 4 ou 3, caractérisé en ce que la nitruration est conduite en présence d'une quantité de composés carbonés déterminée de manière à obtenir un taux de carbone dans la sous-couche superficielle inférieur à 3%.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on effectue une réaction chimique de sulfuration simultanément à la nitruration, par addition d'une espèce soufrée dans le milieu nitrurant.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxydation est mise en oeuvre selon un procédé choisi parmi un procédé en bains de sels alcalins oxydants fondus, par voie gazeuse simple et par voie gazeuse ionisée.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'oxydation est effectuée dans un bain de sels alcalins oxydants fondus à des températures comprises entre 350°C et 450°C.

9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'imprégnation de cire est réalisée par immersion des pièces, selon un procédé choisi parmi une immersion dans la cire fondue et une immersion dans une solution de cire dissoute dans un solvant.

10. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la cire est choisie parmi, les cires naturelles, les cires synthétiques et les résidus pétroliers modifiés.

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les cires synthétiques sont choisies parmi les cires fluorées, polyéthylènes, polypropylènes, polyesters.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

6



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1633

Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 061 272 (LUCAS INDUSTRIES) * revendications 1-4 * ---	1, 5, 7	C23C8/80
A	EP-A-0 053 521 (LUCAS INDUSTRIES) * page 5, ligne 1 - ligne 3; revendications 1-11 * ---	1, 9, 10, 11	
A	GB-A-2 234 266 (MOSKOVSKY AVTOMOBILNY ZAVOD IMENI I.A. LIKHACHEVA) * revendications 1-18 * ---	1, 7	
A	WO-A-8 705 335 (FOX PATRICK) * revendications 1-5 * ---	1, 9, 10	
A	GB-A-2 170 825 (LUCAS INDUSTRIES) * revendications 1-4 * ---	1	
A	HARTEREI-TECHNISCHE MITTEILUNGEN vol. 40, no. 2, Mars 1985, MUNICH-DE pages 77 - 79 E.J. MITTEMEIJER 'oberflächenoxidation von nitrierschichten' * page 77, colonne 1 * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 80 (C-689)(4023) 15 Février 1990 & JP-A-12 98 146 (TORAY ENG CO) 1 Décembre 1989 * abrégé * --- -/--	1	C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 OCTOBRE 1992	Examinateur ELSEN D.B.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 (3.82 (P0402))



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 92 40 1633
Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 2, Juillet 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 9660t, VANES S. 'the nitrotec surface treatment process' page 213 ;colonne 103 ; * abrégé * & MET. MATER. vol. 1, no. 4, 1985, pages 238 - 243 ---	2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	GB-A-2 155 961 (CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANIKES) * revendications 1-19 * ---	3,4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 2, Juillet 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 9859q, TOKYO HEAT TREATING 'sulfurizing and nitriding iron products with gas' page 227 ;colonne 103 ; * abrégé * & JP-A-6 039 155 (...) 28 Février 1985 -----	6	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 OCTOBRE 1992	Examineur ELSEN D.B.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ***** & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)