



(11) **EP 1 180 552 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
16.02.2011 Bulletin 2011/07

(51) Int Cl.:
C23C 8/58 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **01402028.3**

(22) Date de dépôt: **26.07.2001**

(54) **Procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques soumises à la fois à l'usure et à la corrosion**

Verfahren zur Oberflächenbehandlung von mechanischen Werkstücken, die Verschleiss und Korrosion ausgesetzt sind

Method for surface treatment of mechanical pieces subjected to wear and corrosion

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorité: **14.08.2000 FR 0010633**

(43) Date de publication de la demande:
20.02.2002 Bulletin 2002/08

(73) Titulaire: **H.E.F.
42160 Andrezieux-Boutheon (FR)**

(72) Inventeurs:
• **Chomer, Stéphane
69610 Aveize (FR)**
• **Teil, Stephan
69600 Oullins (FR)**

(74) Mandataire: **Santarelli
14 Avenue de la Grande Armée
B.P. 237
75822 Paris Cedex 17 (FR)**

(56) Documents cités:
**EP-A- 0 524 037 DE-B- 1 149 035
DE-C- 4 119 820**

• **DATABASE WPI Section Ch, Week 198243
Derwent Publications Ltd., London, GB; Class
M13, AN 1982-91697E XP002166004 & JP 57
152461 A (PARKER NETSUSHORI), 20 septembre
1982 (1982-09-20)**

EP 1 180 552 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques soumises à la fois à l'usure et à la corrosion. Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques soumises à la fois à l'usure et à la corrosion permettant de conférer aux dites pièces une résistance élevée à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une rugosité propice à la lubrification. Plus précisément encore, l'invention a trait à un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques dont la lubrification doit être contrôlée de façon précise, et dont il faut par conséquent maîtriser la rugosité dans une fourchette étroite.

[0002] Il est bien connu que l'épaisseur du film d'huile à la surface d'une pièce dépend beaucoup de la rugosité de sa surface : une pièce parfaitement polie risquera de ne pas être mouillée par l'huile, alors que, à l'inverse, une pièce très rugueuse sera recouverte d'un film dont l'épaisseur sera inférieure à la hauteur des microreliefs, il en résultera des risques de grippage élevés.

[0003] Parmi les pièces qui pourront avantageusement être traitées selon la présente invention, on peut citer par exemple les tiges de vérins et les soupapes de moteurs thermiques. En ce qui concerne une tige de vérin, l'épaisseur du film d'huile à sa surface doit être parfaitement contrôlée ; trop faible, le contact tige-joint n'est plus lubrifié et il y a usure ; trop élevée, la fuite de lubrifiant qui en résulte altère les performances du vérin. En ce qui concerne une soupape de moteur thermique, le film d'huile assure à la fois les fonctions de lubrification et d'étanchéité dynamique dans le contact queue de soupape / guide de soupape ; une pièce trop polie fournira un film d'huile de faible épaisseur et la lubrification sera aléatoire, tandis qu'une rugosité élevée entraînera une consommation d'huile élevée et une perte de rendement du moteur.

[0004] De nombreuses solutions s'offrent à l'homme du métier quand il est en présence d'un organe qui doit à la fois résister à l'usure et à la corrosion. Il est ainsi courant d'utiliser des dépôts épais de «chrome dur» microfissurés. Ceux-ci présentent toutefois des inconvénients. Sur le plan technique, la présence d'une interface entre l'acier et le chrome peut être à l'origine d'écaillages dramatiques pour les fonctions recherchées, par ailleurs, dans le cas de pièces qui fonctionnent par intermittence comme certains vérins, il y a risque d'élimination du film résiduel de lubrifiant par les intempéries et donc corrosion. Sur le plan économique, ce procédé nécessite un dépôt suivi d'un usinage, ce qui en fait une solution onéreuse. Sur le plan de l'environnement enfin, le chromage est encore très largement réalisé à l'aide de bains contenant du chrome VI qui est un polluant majeur.

[0005] Une autre solution couramment utilisée consiste à nitrurer les pièces, puis à les oxyder ; ces deux opérations sont souvent suivies d'une étape d'imprégnation de la porosité superficielle avec un produit améliorant encore la résistance à la corrosion. Ces opérations sont conduites successivement, soit dans un bain de sels comme l'enseignant par exemple les brevets français FR-A-2 672 059 ou FR-A-2 679 258, soit dans une atmosphère gazeuse comme l'enseigne par exemple le brevet européen 0217420.

[0006] Cette opération combinée de nitruration et d'oxydation confère généralement une très bonne résistance à l'usure et à la corrosion, cependant, elle conduit systématiquement à une augmentation de la rugosité de la pièce, l'amenant à un niveau incompatible avec ce qui est requis par les applications relevant du champ de l'invention.

[0007] Cette augmentation de rugosité a conduit l'homme du métier à compléter ces procédés par une ou des phases de polissage plus ou moins poussées de sorte que l'on aboutit à des séquences telles que nitruration-oxydation-polissage, ou même nitruration-oxydation-polissage-oxydation. De tels procédés permettent de remplir efficacement la fonction lubrification, mais sont difficiles à appliquer industriellement car ils imposent une combinaison de technologies différentes (thermochimique et mécanique) qui les rend à la fois très onéreux et d'usage limité, il est en effet difficile de maîtriser par polissage la rugosité sur une pièce de forme complexe.

[0008] De façon surprenante, la Demanderesse a mis en évidence qu'il était possible d'obtenir à la fois une résistance élevée à l'usure et à la corrosion et une rugosité propice à la lubrification en conduisant les opérations de nitruration et d'oxydation dans des bains particuliers.

[0009] Les objets définis plus haut sont satisfaits par la présente invention qui fournit un procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques, permettant de conférer aux dites pièces une résistance élevée à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une rugosité propice à la lubrification dans lequel on effectue consécutivement une nitruration de ladite pièce suivie d'une oxydation de ladite pièce, caractérisé en ce que ladite nitruration est mise en oeuvre par l'immersion de ladite pièce dans un bain de nitruration de sels fondus exempt d'espèces soufrées, à une température comprise entre 500°C et 700°C, et en ce que ladite oxydation est mise en oeuvre dans une solution aqueuse oxydante à une température inférieure à 200°C.

[0010] Pour être conforme à l'invention, le procédé doit respecter à la fois l'association consécutive d'une nitruration et d'une oxydation, les deux opérations étant conduites en phase liquide dans les conditions spécifiées ci-dessus.

[0011] Il ne s'agit cependant pas de l'association consécutive d'un procédé de nitruration particulier et d'un procédé d'oxydation particulier, mais bien d'un ensemble indissociable car, dans le cas du procédé conforme à l'invention, il existe une interaction très forte entre les deux.

[0012] Les deux étapes du procédé, à savoir l'étape de nitruration et l'étape d'oxydation, doivent répondre aux con-

EP 1 180 552 B1

ditions suivantes :

(1) L'opération de nitruration préalable (première étape) doit être exécutée dans un bain fondu exempt d'espèces soufrées.

La température du bain est comprise entre 500°C et 700°C, par exemple à une température comprise entre 590°C et 650°C.

Avantageusement, le bain comporte des cyanates et des carbonates alcalins et a la composition suivante:

$\text{Li}^+ = 0,2$ à 10%

$\text{Na}^+ = 10$ à 30 %

$\text{K}^+ = 10$ à 30%

$\text{CO}_3^{2-} = 25$ à 45 %

$\text{CNO}^- = 10$ à 40%

$\text{CN}^- < 0,5$ %

en poids

Par exemple, le bain de nitruration de sels fondus contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

$\text{Li}^+ = 2,8$ à 4,2

$\text{Na}^+ = 16,0$ à 19,0

$\text{K}^+ = 20,0$ à 23,0

$\text{CO}_3^{2-} = 38,0$ à 43,0

$\text{CNO}^- = 12,0$ à 17,0

avec une quantité d'ions CN^- au plus égale à 0,5 % en poids.

Une agitation par de l'air comprimé sera avantageusement prévue.

Avantageusement, la durée d'immersion des pièces est au moins d'environ 10 minutes; elle peut aller jusqu'à plusieurs heures selon les besoins. Habituellement, la durée d'immersion des pièces est comprise entre 30 et 60 minutes.

(2) L'opération d'oxydation (deuxième étape) qui fait suite à la nitruration doit être conduite à une température inférieure à 200°C. La température du bain d'oxydation est de préférence comprise entre 110°C et 160°C. Mieux encore, la température du bain d'oxydation est comprise entre 125°C et 135°C.

[0013] La composition du bain est avantageusement la suivante :

- $\text{HO}^- = 10,0$ à 22%

- $\text{NO}_3^- = 1,8$ à 11,8%

- $\text{NO}_2 = 0$ à 5,3%

- $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 0,1$ à 1,9%

- $\text{Cl}^- = 0$ à 1,0%

- $\text{Na}^+ = 1,0$ à 38%

en poids

[0014] Par exemple, la solution aqueuse oxydante contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

$\text{OH}^- = 17$ à 18,5

$\text{NO}_3^- = 4,0$ à 5,5

$\text{NO}_2^- = 1,0$ à 2,5

$\text{Cl}^- = 0,25$ à 0,35

$\text{Na}^+ = 25$ à 29.

[0015] Par exemple, la solution aqueuse oxydante contient en outre 0,6 à 1,0 % en poids d'ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

[0016] La durée d'immersion des pièces dans le bain d'oxydation est avantageusement comprise entre 5 et 45 minutes.

[0017] Il est remarquable de constater que, après avoir été nitrurées puis oxydées conformément à l'invention, les pièces traitées peuvent ensuite subir une opération d'imprégnation avec la même efficacité que dans l'art antérieur. Bien que la rugosité finale soit nettement plus faible, l'affinité de la couche pour les produits d'imprégnation est au moins aussi élevée. Ce fait surprenant n'est encore pas expliqué scientifiquement à ce jour.

EP 1 180 552 B1

[0018] Une pièce traitée par le procédé ci-dessus est caractérisée en ce que sa rugosité a une valeur Ra inférieure à environ 0,5 µm et en ce que sa surface est exempte de "tables".

[0019] L'invention sera à présent décrite plus en détail dans les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1

[0020] Des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 30 x 18 x 8 mm ainsi que des bagues de diamètre 35 mm, toutes deux en acier non allié à 0,35 % de carbone et de rugosité initiale $R_{max} = 0,6 \mu m$, ont été traitées en premier lieu dans un bain de sels de nitruration contenant en masse 19 % d'ions cyanates, 37 % d'ions carbonates et 3,5 % d'ions lithium, le reste étant des ions sodium et potassium. Les pièces ont été immergées pendant 40 minutes à la température de 630°C.

[0021] A leur sortie du bain, les pièces ont été refroidies dans une cuve d'eau puis lavées avant d'être immergées 15 minutes dans une saumure oxydante à 135°C constituée à raison de 85 kg du mélange de sels suivants (Tableau I) en % en poids pour 75 litres d'eau:

Tableau 1

HO ⁻	18%
NO ₂ ⁻	2%
NO ₃ ⁻	5%
S ₂ O ₃ ²⁻	1%
Cl ⁻	0,3%
Na ⁺	27%

Les pièces ont ensuite été lavées dans une eau à 80°C puis neutralisées dans une solution à base d'huile soluble à 40°C avant d'être séchées.

[0022] Les éprouvettes ont été caractérisées d'une part en rugosité et d'autre part en essais de frottement.

[0023] Les mesures de rugosité réalisées sur les pièces ainsi traitées sont regroupées dans le Tableau II et comparées à celles obtenues avec les procédés classiques répertoriés, N1, N2, 0x1 et 0x2 correspondant pour N1 à une nitruration selon FR 2 171 993, N2 à une nitruration selon (TF1), 0x1 à une oxydation selon FR 2 708 941 et 02 à une oxydation selon FR 2 306 268. Les paramètres morphologiques des motifs de rugosité utilisés pour qualifier les états de surface sont : AR (moyenne arithmétique de longueur) et R (moyenne arithmétique de profondeur).

Tableau II

TRAITEMENT		AVANT TRAITEMENT		APRES TRAITEMENT	
		R (µm)	AR (µm)	R (µm)	AR (µm)
N2Ox2	NON POLI	0,25	58	2,3	62
	POLI	0,25	58	0,9	54
N3+0x3	NON POLI	0,25	58	2,5	66
	POLI	0,25	58	0,9	56
N1 + 0x3 : traitement selon l'invention		0,25	58	0,85	52

[0024] On notera que le procédé selon l'invention permet d'obtenir une rugosité équivalente à celle des procédés classiques suivis d'un polissage.

[0025] Pour les essais de frottement, la bague est appuyée contre la grande face de la plaquette avec une charge régulièrement croissante depuis la valeur initiale de 5 daN et avec une vitesse de glissement constante de 0,55 m/s. La surface frottante de la plaquette est huilée avant l'essai. Les résultats sont regroupés dans le Tableau III.

EP 1 180 552 B1

Tableau III

Traitement		Durée de l'essai (mn)	Usure cumulée des deux pièces (μm)	Coefficient de frottement
N2 + 0x2	Sans polissage	30	30	0,4
	Après polissage	60	12	0,25
N3 + 0x3	Sans polissage	30	34	0,43
	Après polissage	50	20	0,3
N1 + 0x1: traitement selon l'invention		60	10	0,2

Exemple 2

[0026] Des cylindres en acier fortement allié contenant 0,45 % de carbone, 9 % de chrome et 3 % de silicium, sont traités dans un bain de nitruration de composition identique à celui de l'Exemple 1.

[0027] Les pièces sont immergées pendant 30 minutes dans le bain maintenu à une température de 590°C puis trempées dans l'eau froide. Une fois lavées, elles sont oxydées dans la saumure décrite à l'Exemple 1 pendant 10 minutes à 130°C puis à nouveau lavées à l'eau chaude.

[0028] Habituellement, sur ce type d'aciers, les rugosités obtenues avec les procédés standard de nitrocarburation oxydation ou de sulfo-nitrocarburation oxydée sont relativement élevées à cause de la mauvaise qualité des couches superficielles obtenues (couches très poreuses et oxydes pulvérulents peu adhérents). A titre indicatif, le Rz est habituellement de l'ordre de 10 μm et il est souvent nécessaire de réaliser une opération de polissage, voire de microbillage, pour amener la rugosité Rz au voisinage de 2 μm.

[0029] Les éprouvettes traitées selon la gamme décrite dans cet exemple, présentent un Rz compris entre 2 et 2,5 μm sans qu'on ait eu besoin de recourir à un polissage ou à un microbillage.

[0030] Nota : Rz = moyenne des profondeurs de rugosité selon la norme NF ISO 4287 de 1997 corrigée 1998.

Exemple 3

[0031] Des essais ont été conduits pour montrer dans quelle mesure le procédé conforme à l'invention est un ensemble indissociable. Dans ce cadre, des éprouvettes cylindriques en acier non allié à 0,35 % en masse de carbone ont été traitées en associant différents procédés de nitruration avec les procédés d'oxydation usuels, y compris celui cité dans les Exemples 1 et 2.

[0032] L'étape de nitruration a été réalisée soit, selon FR 72 05498, à 570°C, dans un bain de sels constitué en poids de 37 % d'ions cyanates et 17 % d'ions carbonates, le reste étant des cations alcalins K⁺, Na⁺ et Li⁺, avec en plus 10 à 15 ppm d'ions S²⁻, soit dans les mêmes conditions que celles de l'Exemple 1.

[0033] L'étape d'oxydation a été conduite soit selon FR 9309814, à 475°C dans un bain de sels à base de 13,1 % d'ions carbonates, 36,5 % d'ions nitrates, 11,3 % d'ions hydroxydes et 0,1 % d'ions bichromates, le reste étant des cations alcalins K⁺, Na⁺ et Li⁺, soit dans les conditions décrites dans les Exemples 1 et 2.

[0034] Les résultats obtenus en rugosité sont regroupés dans le Tableau IV ci-après, sachant que la rugosité de départ pour toutes les éprouvettes est de 0,3 μm Ra.

Tableau IV

TRAITEMENT	RUGOSITE APRES TRAITEMENT	
	R (μm)	AR (μm)
N2 570°C + Ox2 475°C	2,3	62
N2 570°C + Ox1 130°C	2,6	66
N1 630°C + Ox2 475°C	2,4	63
N1 570°C + Ox1 130°C	0,9	54
N1 630°C + Ox1 130°C selon invention	0,85	52
N1 570°C + Ox1 110°C	0,9	55
N1 590°C + Ox1 150°C selon invention	0,85	51

Revendications

1. Procédé de traitement superficiel de pièces mécaniques, permettant de conférer aux dites pièces une résistance élevée à l'usure et à la corrosion ainsi qu'une rugosité propice à la lubrification dans lequel on effectue consécutivement une nitruration de ladite pièce suivie d'une oxydation de ladite pièce, **caractérisé en ce que** ladite nitruration est mise en oeuvre par l'immersion de ladite pièce dans un bain de nitruration de sels fondus exempt d'espèces soufrées, à une température comprise entre 500°C et environ 700°C, et **en ce que** ladite oxydation est mise en oeuvre dans une solution aqueuse oxydante à une température inférieure à 200°C.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le bain de nitruration de sels fondus contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

$\text{Li}^+ = 0,2 \text{ à } 10$
 $\text{Na}^+ = 10 \text{ à } 30$
 $\text{K}^+ = 10 \text{ à } 30$
 $\text{CO}_3^{2-} = 25 \text{ à } 45$
 $\text{CNO}^- = 10 \text{ à } 40$

avec une quantité d'ions CN^- au plus égale à 0,5 % en poids.

3. Procédé selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** le bain de nitruration de sels fondus contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

$\text{Li}^+ = 2,8 \text{ à } 4,2$
 $\text{Na}^+ = 16,0 \text{ à } 19,0$
 $\text{K}^+ = 20,0 \text{ à } 23,0$
 $\text{CO}_3^{2-} = 38,0 \text{ à } 43,0$
 $\text{CNO}^- = 12,0 \text{ à } 17,0$

avec une quantité d'ions CN^- au plus égale à 0,5 % en poids.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la pièce mécanique est immergée dans le bain de nitruration pendant une durée au moins égale à 10 minutes.

5. Procédé selon la revendication 4, **caractérisé en ce que** la pièce mécanique est immergée dans le bain de nitruration pendant une durée comprise entre environ 30 et 60 minutes.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le bain de nitruration est agité par de l'air comprimé.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse oxydante contient les ions suivants, en pourcentage en poids :

$\text{OH}^- = 10,0 \text{ à } 22,0$
 $\text{NO}_3^- = 1,8 \text{ à } 11,8$
 $\text{NO}_2^- = 0 \text{ à } 5,3$
 $\text{Cl}^- = 0 \text{ à } 1,0$
 $\text{Na}^+ = 1,0 \text{ à } 38$

8. Procédé selon la revendication 7, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse oxydante contient les ions suivants, en pourcentage en poids:

$\text{OH}^- = 17 \text{ à } 18,5$
 $\text{NO}_3^- = 4,0 \text{ à } 5,5$
 $\text{NO}_2^- = 1,0 \text{ à } 2,5$
 $\text{Cl}^- = 0,25 \text{ à } 0,35$
 $\text{Na}^+ = 25 \text{ à } 29$

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse oxydante contient en outre de 0,1 à 1,9 % en poids d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.
10. Procédé selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** la solution aqueuse oxydante contient en outre 0,6 à 1,0 % en poids d'ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** la nitruration est réalisée à une température comprise entre 590°C et 650°C.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé en ce que** oxydation est réalisée à une température comprise entre 110°C et 160°C.
13. Procédé selon la revendication 12, **caractérisé en ce que** oxydation est réalisée à une température comprise entre 125°C et 135°C.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisé en ce que** la durée d'immersion de la pièce dans le bain d'oxydation est comprise entre 5 et 45 minutes.

Claims

1. A surface treatment process for mechanical parts, for conferring on said parts a high resistance to wear and corrosion and a roughness propitious to lubrication, in which process nitriding of said part is followed consecutively by oxidation of said part, **characterised in that** said nitriding is applied by immersing said part in a molten salt nitriding bath free of sulphur-containing species at a temperature from 500°C to 700°C, and **in that** said oxidation is carried out in an oxidising aqueous solution at a temperature less than 200°C.

2. A process according to claim 1, **characterised in that** the molten salt nitriding bath contains the following ions:

$Li^+ = 0.2 - 10 \text{ wt\%}$
 $Na^+ = 10 - 30 \text{ wt\%}$
 $K^+ = 10 - 30 \text{ wt\%}$
 $CO_3^{2-} = 25 - 45 \text{ wt\%}$
 $CNO^- = 10 - 40 \text{ wt\%}$

with a quantity of CN^- ions not greater than 0.5 wt%.

3. A process according to claim 2, **characterised in that** the molten salt nitriding bath contains the following ions:

$Li^+ = 2.8 - 4.2 \text{ wt\%}$
 $Na^+ = 16.0 - 19.0 \text{ wt\%}$
 $K^+ = 20.0 - 23.0 \text{ wt\%}$
 $CO_3^{2-} = 38.0 - 43.0 \text{ wt\%}$
 $CNO^- = 12.0 - 17.0 \text{ wt\%}$

with a quantity of CN^- ions not greater than 0.5 wt%.

4. A process according to any of claims 1 to 3, **characterised in that** the mechanical part is immersed in the nitriding bath for at least 10 minutes.

5. A process according to claim 4, **characterised in that** the mechanical part is immersed in the nitriding bath for from 30 minutes to 60 minutes.

6. A process according to any of claims 1 to 5, **characterised in that** the nitriding bath is agitated with compressed air.

7. A process according to any of claims 1 to 6, **characterised in that** the oxidising aqueous solution contains the following ions:

OH⁻ = 10.0 - 22.0 wt%
 NO₃⁻ = 1.8 - 11.8 wt%
 NO₂⁻ = 0 - 5.3 wt%
 Cl⁻ = 0 - 1.0 wt%
 Na⁺ = 1.0 - 38 wt%

8. A process according to claim 7, **characterised in that** the oxidising aqueous solution contains the following ions:

OH⁻ 17 - 18.5 wt%
 NO₃⁻ = 4 . 0 - 5.5 wt%
 NO₂⁻ = 1.0 - 2.5 wt%
 Cl⁻ = 0.25 - 0.35 wt%
 Na⁺ = 25 - 29 wt%

9. A process according to any of claims 1 to 8, **characterised in that** the oxidising aqueous solution further contains 0.1 to 1.9 wt% of thiosulphate ions S₂O₃²⁻.

10. A process according to claim 9, **characterised in that** the oxidising aqueous solution further contains 0.6 to 1.0 wt% of thiosulphate ions S₂O₃²⁻.

11. A process according to any of claims 1 to 10, **characterised in that** the nitriding is carried out at a temperature from 590°C to 650°C.

12. A process according to any of claims 1 to 11, **characterised in that** the oxidation is carried out at a temperature from 110°C to 160°C.

13. A process according to claim 12, **characterised in that** the oxidation is carried out at a temperature from 125°C to 135°C.

14. A process according to any of claims 1 to 13, **characterised in that** the part is immersed in the oxidising bath for from 5 minutes to 45 minutes.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von mechanischen Werkstücken, zur Vermittlung einer hohen Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit sowie einer für die Schmierung günstigen Rauheit, wobei aufeinanderfolgend eine Nitridierung und nachfolgend eine Oxidation des Werkstücks durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nitridierung durch Eintauchen des Werkstücks in ein Nitridierbad aus geschmolzenen Salzen, welches frei ist von schwefelhaltigen Spezies, bei einer Temperatur im Bereich zwischen 500 °C und 700 °C durchgeführt wird und dass die Oxidation in einer wässrigen oxidierenden Lösung bei einer Temperatur unterhalb von 200 °C durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Nitridierbad aus geschmolzenen Salzen die folgenden Ionen in Gewichtsprozent enthält:

Li⁺ = 0,2 bis 10
 Na⁺ = 10 bis 30
 K⁺ = 10 bis 30
 CO₃²⁻ = 25 bis 45
 CNO⁻ = 10 bis 40

mit einem Gehalt an CN⁻-Ionen von höchstens 0,5 Gew.-%.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Nitridierbad aus geschmolzenen Salzen die folgenden Ionen in Gewichtsprozent enthält:

Li⁺ = 2,8 bis 4,2

Na⁺ = 16,0 bis 19,0
 K⁺ = 20,0 bis 23,0
 CO₃²⁻ = 38,0 bis 43,0
 CNO⁻ = 12,0 bis 17,0

5

mit einem Gehalt an CN⁻-Ionen von höchstens 0,5 Ges.-%.

10

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mechanische Werkstück für eine Dauer von mindestens 10 Minuten in das Nitridierbad eingetaucht wird.

15

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das mechanische Werkstück für eine Dauer zwischen 30 und 60 Minuten in das Nitridierbad eingetaucht wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Nitridierbad mittels Druckluft durchmischt wird.

20

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige oxidierende Lösung die folgenden Ionen in Gewichtsprozent enthält:

OH⁻ = 10,0 bis 22,0
 NO₃⁻ = 1,8 bis 11,8
 NO₂⁻ = 0 bis 5,3
 Cl⁻ = 0 bis 1,0
 Na⁺ = 1,0 bis 38.

25

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Oxidierende Lösung die folgenden Ionen in Gewichtsprozent enthält:

30

OH⁻ = 17 bis 18,5
 NO₃⁻ = 4,0 bis 5,5
 NO₂⁻ = 1,0 bis 2,5
 Cl⁻ = 0,25 bis 0,35
 Na⁺ = 25 bis 29.

35

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige oxidierende Lösung darüber hinaus 0,1 bis 1,9 Gew.-% Thiosulfationen S₂O₃²⁻ enthält.

40

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die wässrige Oxidierende Lösung darüber hinaus 0,6 bis 1,0 Gew.-% Thiosulfationen S₂O₃²⁻ enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Nitridierung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 590°C und 650 °C durchgeführt wird.

45

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation bei einer Temperatur im Bereich zwischen 110 °C und 160 °C durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oxidation bei einer Temperatur im Bereich zwischen 125 °C und 130 °C durchgeführt wird.

50

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Eintauchdauer des Werkstücks in das Oxidationsbad zwischen 5 und 45 Minuten liegt.

55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2672059 A [0005]
- FR 2679258 A [0005]
- EP 0217420 A [0005]
- FR 2171993 [0023]
- FR 2708941 [0023]
- FR 2306268 [0023]
- FR 7205498 [0032]
- FR 9309814 [0033]