

## Description

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 maintenance, 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  $\mu\text{m}$  et présentant des porosités débouchantes de diamètre compris entre 0,2 et 3  $\mu\text{m}$ , 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  $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ , présente une dureté comprise entre 550 et 650 HV 0,1 et une rugosité comprise entre 0,3 et 1,5  $\mu\text{CLA}$ .

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 épaisseur 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  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  du diagramme d'équilibre fer/azote offre une bonne capacité de déformation, grâce à une grande densité atomique sur le plan de glissement et est ainsi particulièrement favorable aux applications de frottement.

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  $\text{CO}_3^{2-}$  étant présent pour 1 à 35% en poids et l'anion  $\text{CNO}^-$  pour 35 à 65% en poids, tandis que, dans le poids total des cations alcalins, les proportions pondérales sont de 25-42,6% pour  $\text{Na}^+$ , 42,6-62,5% pour  $\text{K}^+$  et 11,3-17,1% pour  $\text{Li}^+$ .

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  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  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  $\text{CNO}^-$  et 10 ppm d'ions  $\text{S}^{2-}$  environ, la température du bain étant de  $570 \pm 15^\circ\text{C}$  et la durée d'immersion des pièces étant de 90 mn.

La couche sulfonitrurée comprend, en composition pondérale, environ 87 % de nitrure de fer  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ ), environ 10 % de nitrure  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ), 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  $\mu\text{m}$  avec une sous-couche profonde compacte de 8  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et une sous-couche superficielle poreuse de 7  $\mu\text{m}$ , le diamètre des pores étant compris entre 1 et 2,5  $\mu\text{m}$ , avec une densité maximale de pores dans la fourchette 1,5 - 2  $\mu\text{m}$ .

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  $420 \pm 15^\circ\text{C}$ .

Après ce traitement, la couche nitrurée des pièces comporte du nitrure  $\epsilon$  avec 6 % de nitrure  $\gamma'$ , tandis que tous les composés oxysulfurés ont été transformés en oxyde de fer magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), avec de l'oxygène en insertion dans les 2 à 3 premiers micromètres superficiels.

La rugosité superficielle est alors de 0,6  $\mu\text{CLA}$ .

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  $\mu$ m 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  $\mu$ m 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  $\mu$ m 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 thermo-chimique 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 thermo-chimique 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 effec-

tuer 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 appel 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/mm<sup>2</sup>. 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  $\mu\text{m}$  et présentant des porosités débouchantes de diamètre compris entre 0,2 et 3  $\mu\text{m}$ , 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.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la sous-couche superficielle contient plus de 60% de phase solide  $\text{Fe}_2-3\text{N}$ , présente une dureté comprise entre 550 et 650 HV 0,1 et une rugosité comprise entre 0,3 et 1,5  $\mu\text{CLA}$ .
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  $\text{CNO}^-$  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  $\text{CO}_3^{2-}$  étant présent pour 1 à 35% en poids et l'anion  $\text{CNO}^-$  pour 35 à 65% en poids, tandis que dans le poids total des cations alcalins, les proportions pondérales sont de 25-42,6% pour  $\text{Na}^+$ , 42,6-62,5% pour  $\text{K}^+$  et 11,3-17,1% pour  $\text{Li}^+$ .
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%.

tuer 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 appel 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/mm<sup>2</sup>. 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  $\mu\text{m}$  et présentant des porosités débouchantes de diamètre compris entre 0,2 et 3  $\mu\text{m}$ , 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.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la sous-couche superficielle contient plus de 60% de phase solide  $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ , présente une dureté comprise entre 550 et 650 HV 0,1 et une rugosité comprise entre 0,3 et 1,5  $\mu\text{CLA}$ .
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  $\text{CNO}^-$  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  $\text{CO}_3^{2-}$  étant présent pour 1 à 35% en poids et l'anion  $\text{CNO}^-$  pour 35 à 65% en poids, tandis que dans le poids total des cations alcalins, les proportions pondérales sont de 25-42,6% pour  $\text{Na}^+$ , 42,6-62,5% pour  $\text{K}^+$  et 11,3-17,1% pour  $\text{Li}^+$ .
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. 5
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. 10
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. 15
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. 20 25
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. 30
11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les cires synthétiques sont choisies parmi les cires fluorées, polyéthylènes, polypropylènes, polyester. 35

#### Claims

1. Treatment process for ferrous metal components to improve simultaneously their corrosion resistance and friction properties, a process in which the components are nitrided and oxidized and receive a final coating, characterized in that the nitriding followed by oxidation leads to the formation of a layer consisting of a deep, compact sub-layer and a porous surface sub-layer, the said surface sub-layer having a thickness of between 5 and 25  $\mu\text{m}$  and having open pores whose diameter is between 0.2 and 3  $\mu\text{m}$ , and in that the nitrided and oxidized components are impregnated with a hydrophobic wax, the said wax being a carbon-containing organic compound of high molecular weight of between 500 and 10,000 and with a surface tension in the liquid state of between 10 and 73 mN/m, the angle of contact between the solid phase of the surface layer and the wax in the liquid state being between 0 and 75 40 45 50 55

degrees.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the surface sub-layer contains over 60% solid phase  $\text{Fe}_2\text{-}_3\text{N}$ , has a hardness of between 550 and 650 HV 0.1 and a roughness of between 0.3 and 1.5  $\mu\text{ CLA}$ .
3. Process according to Claim 1 or 2, characterized in that the nitriding is implemented according to a process chosen between a nitriding in a bath of molten salts based on cyanate ions  $\text{CNO}^-$  and a nitriding in an ionized nitrogen atmosphere.
4. Process according to Claim 3, characterized in that the nitriding is carried out in a molten salt bath consisting essentially of carbonates and cyanates of alkali metals K, Na and Li, the anion  $\text{CO}_3^{2-}$  being present at 1 to 35% by weight and the anion  $\text{CNO}^-$  at 35 to 65% by weight, whereas, in the total weight of the alkali cations, the proportions by weight are 25-42.6% for  $\text{Na}^+$ , 42.6-62.5% for  $\text{K}^+$  and 11.3-17.1% for  $\text{Li}^+$ .
5. Process according to Claim 4 or 3, characterized in that the nitriding is carried out in the presence of a quantity of carbon compounds determined so as to obtain a proportion of carbon in the surface sub-layer that is less than 3%.
6. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that a sulphurizing chemical reaction is carried out simultaneously with the nitriding, through the addition of a sulphur-containing species to the nitriding medium.
7. Process according to any one of the preceding claims, characterized in that the oxidation is implemented according to a process chosen from amongst a process using baths of molten oxidising alkali salts, by simple gaseous method and by ionized gaseous method.
8. Process according to Claim 7, characterized in that the oxidation is carried out in a bath of molten oxidizing alkali salts at temperatures of between 350°C and 450°C.
9. Process according to Claim 1, characterized in that the wax impregnation is carried out by immersion of the components, according to a process chosen between immersion in molten wax and immersion in a solution of wax dissolved in a solvent.



10. Process according to Claim 1, characterized in that the wax is chosen from amongst natural waxes, synthetic waxes and modified petroleum residues.
11. Process according to Claim 7, characterized in that the synthetic waxes are chosen from amongst fluorinated, polyethylene, polypropylene and polyester waxes.

#### Patentansprüche

1. Behandlungsverfahren für Teile aus eisenhaltigem Metall zum gleichzeitigen Verbessern ihres Widerstandes gegen die Korrosion und ihrer Reibungseigenschaften, Verfahren, worin die Teile nitriert und oxydiert werden und einen finalen Überzug erhalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrierung gefolgt von der Oxydation zur Bildung einer Schicht führt, welche eine tiefe kompakte Unterschicht und eine oberflächliche poröse Unterschicht umfaßt, wobei die oberflächliche Unterschicht eine Dicke in einem Bereich zwischen 5 und 25 µm hat und öffnende Porositäten aufweist mit Durchmessern in einem Bereich zwischen 0,2 und 3 µm, und daß die nitrierten und dann oxydierten Teile mit einem hydrophoben Wachs getränkt werden, wobei das Wachs eine kohlenstoffhaltige organische Verbindung ist, mit einem hohen Molekulargewicht in einem Bereich zwischen 500 und 10000, einer Oberflächenspannung im flüssigen Zustand in einem Bereich zwischen 10 und 73 mN/m, wobei der Kontaktwinkel zwischen der festen Phase der oberflächlichen Schicht und dem Wachs im flüssigen Zustand in einem Bereich zwischen 0 und 75° liegt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächliche Unterschicht mehr als 60% feste Phase Fe<sub>2-3</sub>N umfaßt, eine Härte bzw. Festigkeit in einem Bereich zwischen 550 und 650 HV 0,1 und eine Rauigkeit in einem Bereich zwischen 0,3 und 1,5 µCLA aufweist.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrierung durchgeführt wird gemäß einem Verfahren ausgewählt aus einer Badnitrierung von geschmolzenen Salzen basierend auf Zyanationen CNO<sup>-</sup> und einer Nitrierung in ionisierter Stickstoffatmosphäre.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrierung in einem Bad von geschmolzenen Salzen erfolgt, welches im

wesentlichen gebildet ist aus Karbonaten und Zyanaten von alkalischen Metallen K, Na und Li, wobei das Anion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> vorhanden ist mit 1 bis 35 Gewichtsprozent und das Anion CNO<sup>-</sup> mit 35 bis 65 Gewichtsprozent während in dem Gesamtgewicht der alkalischen Kationen die gewichtsanalytischen bzw. Gewichtungs-Portionen die folgenden sind, 25 bis 42,6% für Na<sup>+</sup>, 42,6 bis 62,5% für K<sup>+</sup> und 11,3 bis 17,1% für Li<sup>+</sup>.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Nitrierung im Beisein einer Menge kohlenstoffhaltiger Verbindungen durchgeführt wird, wobei die Menge derart bestimmt ist, daß ein Kohlenstoffgehalt in der oberflächlichen Unterschicht geringer als 3% erhalten wird.
6. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß gleichzeitig zu der Nitrierung eine chemische Schwefelungsreaktion durchgeführt wird, durch Zuführung einer schwefelhaltigen Art in das nitrierende Milieu.
7. Verfahren gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation erfolgt gemäß einem Verfahren ausgewählt aus den folgenden, Verfahren in einem Bad von oxydierenden geschmolzenen alkalischen Salzen, durch einfachen gasartigen Weg bzw. mittels einfachem Gas und durch ionisierten gasartigen Weg bzw. mittels ionisiertem Gas.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydation in einem Bad von oxydierenden geschmolzenen alkalischen Salzen erfolgt bei Temperaturen in einem Bereich zwischen 350° C und 450° C.
9. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Tränkung mit Wachs durch Eintauchen der Teile erfolgt gemäß einem Verfahren ausgewählt aus einem Eintauchen in das geschmolzene Wachs und einem Eintauchen in eine Lösung des Wachses, welches in einem Lösungsmittel gelöst ist.
10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Wachs ausgewählt ist aus natürlichen Wachsen, synthetischen Wachsen und modifizierten Raffinerie bzw. Erdölrückständen.
11. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die synthetischen Wachse



ausgewählt sind aus fluorierten Wachsen, Polyethylenen, Polypropylenen und Polyester.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

9

