



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Numéro de publication:

0076745
B1

⑯

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

⑮ Date de publication du fascicule du brevet:
04.12.85

⑯ Int. Cl.⁴: **C 23 C 8/00, C 23 C 12/00**

⑰ Numéro de dépôt: **82401774.3**

⑱ Date de dépôt: **30.09.82**

⑲ Procédé de traitement de surface d'aciers contre l'usure et revêtement obtenu.

⑳ Priorité: **06.10.81 FR 8118780**

㉑ Titulaire: **Nicolas, Guy, 22, Clos Nollet, F-91200 Athis Mons (FR)**

㉒ Date de publication de la demande:
13.04.83 Bulletin 83/15

㉓ Inventeur: **Nicolas, Guy, 22, Clos Nollet, F-91200 Athis Mons (FR)**

㉔ Mention de la délivrance du brevet:
04.12.85 Bulletin 85/49

㉕ Mandataire: **Célanie, Christian, Bureau des brevets et Inventions de la Délégation générale pour l'armement 14, rue Saint-Dominique, F-75997 Paris Armées (FR)**

㉖ Etats contractants désignés:
BE CH DE GB LI LU NL SE

㉗ Documents cités:
CH - A - 365 921
FR - A - 1 535 457
FR - A - 2 093 559

EP 0 076 745 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

Le secteur technique de la présente invention est celui des traitements de surface des couches superficielles de pièces en acier en vue d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Plus particulièrement le secteur technique de la présente invention concerne les traitements qui visent à accroître la résistance à l'usure de pièces en acier de construction et acier à outils soumises à frottement.

Les principaux traitements de ce type actuellement pratiqués sur les aciers à outils sont la nitruration, l'oxydation, la chromisation, le chromage dur et la boruration. La sulfuration directe d'un substrat n'a jamais été employée pour des traitements de ce type car cet élément conduit à la fragilisation des aciers. Le soufre est utilisé sous forme combinée au molybdène ou au fer en vue d'application antifriction comme lubrifiant solide et non pas en résistance à l'usure.

Par les traitements de chromisation connus, on obtient des revêtements ayant une bonne résistance à l'usure. Ces revêtements se composent généralement de couches à base de carbures de chrome $M_{23}C_6$ et M_7C_3 , M désignant un métal qui à part le chrome (Cr) peut être le fer (Fe), le molybdène (Mo) le vanadium (V) etc. Les couches obtenues ont une épaisseur limitée; par exemple les couches obtenues par traitement de chromisation sur des aciers ayant une teneur en carbone d'au moins 0,15% ont une épaisseur totale de carbures de l'ordre de 10 à 15 μm .

Or, la durée de vie d'un système, ainsi traité, et sollicité en frottement, dépend de la cinétique d'usure de cette couche de carbures. Pour un mode de sollicitation donné, cette durée de vie est liée, d'une part, à l'épaisseur totale de la couche dure superficielle, d'autre part, à la morphologie de cristallisation des carbures M_7C_3 . Dans ces traitements de chromisation connus, M_7C_3 a une structure colonnaire néfaste à une bonne résistance à l'usure. Par ailleurs, dans le cas de contact en frottement sec avec des antagonistes de moindre dureté, ceux-ci subissent une usure très importante.

Le but de la présente invention est la réalisation d'un revêtement de surface de pièces en acier qui améliore la résistance à l'usure de la pièce soumise à frottement et permette d'augmenter la durée de vie des systèmes sollicités en frottement tout en limitant l'usure des antagonistes en contact par frottement avec lesdites pièces.

La présente invention a pour objet un procédé de traitement contre l'usure de surface de pièces en acier à teneur en carbone d'au moins 0,15%, caractérisé en ce qu'on effectue successivement sur cette surface un apport de soufre par dépôt d'un sulfure métallique et une chromisation en phase vapeur.

Par apport préalable de soufre sur l'acier de base, on modifie les conditions d'échange entre le chrome déposé au cours de la chromisation ultérieure et les éléments du substrat et on permet ainsi au soufre de se combiner avec le chrome. On obtient en effet une couche superficielle originale composée de sulfure de chrome. La surface ainsi traitée présente une résistance à l'usure satisfaisante et offre en outre l'avantage de réduire très largement l'usure de l'antagoniste en acier non revêtu. Au cours du frottement, le soufre réagit par contact avec l'antagoniste et forme sur ce dernier des couches de transfert riches en espèces soufrées favorisant sa moindre usure. Ce traitement permet d'autre part d'augmenter l'épaisseur totale de la couche dure en surface. La teneur en carbone supérieure ou égale à 0,15% est nécessaire pour la constitution de sous-couches de carbures qui participent à la résistance à l'usure.

L'apport de soufre, par dépôt en surface de l'acier du sulfure métallique, se fait préférentiellement par dépôt d'un vernis à base de bisulfure de molybdène ou par dépôt d'un sulfure d'alliage de fer-molybdène de formulation $(\text{Fe}-\text{Mo})_3\text{S}_4$.

La sulfuration directe du substrat est en effet à éviter car le soufre conduit à la fragilisation des aciers. D'autre part, par réaction d'échange avec les éléments métalliques, il est possible d'assurer le transport du chrome à partir d'un halogénure de chrome en phase vapeur.

Avantageusement, on effectue préalablement au dépôt de sulfure de fer-molybdène, un dépôt de fer-molybdène.

Si le dépôt de sulfure de fer-molybdène est mis en œuvre directement sur la pièce, son adhérence dans le temps est assez faible. Par contre, un dépôt préalable sans soufre accroît notablement l'adhérence.

La chromisation est effectuée à 950°C pendant 15 heures et sans débit d'hydrogène.

En effet, l'hydrogène peut désulfurer le dépôt par formation de H_2S et ainsi empêcher la formation de sulfure de chrome en surface du substrat.

Les traitements thermiques usuels peuvent être pratiqués sur les aciers traités par ce procédé. Cependant, la trempe à l'eau est déconseillée, car elle peut introduire des fissurations dans le revêtement effectué selon l'invention.

Dans la suite de la description, tous les pourcentages sont des pourcentages en masse.

Le revêtement obtenu par le procédé selon l'invention est caractérisé en ce qu'il est constitué par une couche superficielle de sulfure de chrome-molybdène, le molybdène étant substitué dans le réseau hexagonal de sulfure de chrome à raison d'une teneur en masse inférieure à 18% et une couche sous-jacente à la couche superficielle constituée de carbures de chrome $M_{23}C_6$ et M_7C_3 .

La couche de carbure se compose de deux sous-couches constituées successivement par du carbure de chrome $M_{23}C_6$ et du carbure de chrome M_7C_3 .

La sous-couche de carbure de chrome M_7C_3 est recristallisée sur une partie de son épaisseur à

partir du substrat.

On constate en effet une modification du mode de cristallisation des carbures M₇C₃. Le molybdène codiffuse avec le chrome dans les carbures M₇C₃ permettant ainsi de réduire la quantité de chrome dans cette phase et d'atteindre la teneur critique de 60% de chrome pour laquelle se produit la recristallisation de M₇C₃. Celle-ci accroît la ténacité de la couche de carbures et par ce fait sa résistance à l'usure. 5

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront dans la description d'un mode de réalisation de l'invention non limitatif qui va suivre.

L'acier retenu pour cette description est l'acier faiblement allié 35CD4, largement utilisé dans les fabrications industrielles. Tout autre acier dont la teneur en carbone serait d'au moins 0,15%, pourrait être employé. 10

Le traitement séquencé selon l'invention comprend deux parties, dont l'ordre doit être respecté. La première partie de ce traitement consiste en un traitement permettant d'effectuer un dépôt de sulfure du type sulfure de fer-molybdène ou sulfure de molybdène. Le mode de traitement n'a d'importance que vis-à-vis de l'homogénéité en épaisseur et en répartition du dépôt. On peut ainsi effectuer des dépôts du type vernis à base de bisulfure de molybdène ou procéder à des dépôts par la technique »sputtering-magnetron« de (Fe—Mo)₃S₄. Cette dernière technique permet une bonne maîtrise de l'épaisseur et de la répartition du dépôt initial. 15

Un dépôt d'au moins 5 µm est nécessaire pour obtenir de bons résultats. Une épaisseur de 8 à 15 µm est la mieux adaptée aux conditions de chromisation ultérieure. 20

Quand les pièces sont traitées sans dépôt préalable de fer-molybdène, on observe des faïencages de dépôt, avant chromisation. Des traitements avec dépôt préalable de fer-molybdène ont donc été effectués. Ils n'ont pas présenté de défaut d'adhérence.

Après dépôt de la couche de sulfure, on procède au traitement de chromisation selon des paramètres moyens tels que: 25

Cément:

poudres de ferrochrome	60—40
antifrittant	Al ₂ O ₃
transporteur	NH ₄ Cl
Vitesse de montée à l'isotherme	150°C H ⁻¹
Palier isotherme	950°C
Temps de palier	15 H

Si l'on veut éviter la formation superficielle d'une couche de chrome exempte de soufre, il est nécessaire dans ce cas de supprimer le débit d'hydrogène habituellement assuré dans ces types de traitement. 35

Il est à noter que le type de cément et le mode statique ou dynamique de transport ne conditionnent pas ici la nature du revêtement; ils n'en modulent que les épaisseurs de couches relatives.

Deux couches principales d'égales épaisseurs, respectivement à base de sulfure et de carbures de chrome, composent le revêtement obtenu après chromisation. 40

La couche externe de sulfure, formée de la phase (Cr, Mo)S qui cristallise dans le système hexagonal, est assez hétérogène quant à sa répartition en molybdène et en soufre. Le fer y est en teneur quasiment nulle et le molybdène à raison d'au plus 18%.

La couche sous-jacente de carbures se répartit en deux sous-couches de carbures M₂₃C₆ et M₇C₃. Ce dernier carbure riche en molybdène, est partiellement recristallisé. 45

Au cours des échanges, le fer a donc été pompé du dépôt initial de fer-molybdène-soufre, pour donner lieu à dépôt de chrome. Ce dernier élément, diffusant à travers l'ensemble du dépôt initial, a migré jusqu'à l'interface de substrat pour y former avec le carbone de l'acier, la séquence de carbures obtenue en chromisation classique, avec toutefois quelques caractéristiques différentes. La sous-couche de carbure M₂₃C₆ est ici beaucoup plus importante et le carbure M₇C₃ est partiellement recristallisé. 50

En surface, la morphologie générale des couches se présente sous la forme de cristaux à front sphéruleaire. Ces cristaux sont répartis en domaines séparés par des »canaux« assez peu profonds.

En coupe, le revêtement se répartit en deux couches principales A et B d'épaisseurs respectives de 9 µm, soit une épaisseur totale de 18 µm. 55

La couche A a un aspect biphasé avec des domaines à caractère basaltique. Ces domaines sont en général en retrait par rapport à la surface extérieure. Ils correspondent à des canaux.

La couche B se compose de deux sous-couches B₁ et B₂; révélées après attaque basique, ces sous-couches correspondent à des carbures; la sous-couche B₂ a la morphologie typique du carbure M₇C₃ avec recristallisation. 60

La couche A se compose essentiellement des éléments chrome, soufre, molybdène. L'aspect biphasé observé en métallographie ne semble dû qu'à des variations relatives du soufre et du molybdène. Le fer y est en teneur quasiment nulle, et le molybdène jusqu'à 18%. La dureté de cette phase est de 777 ± 50 Hv_{0,02}. 65

Sur la base des données du diagramme binaire chrome-soufre, il apparaît d'après le niveau de concentration du chrome dans une couche que la phase dont elle se compose, est celle du sulfure de chrome CrS. Cette phase cristallise dans le système hexagonal ($a=3,45 \text{ \AA}$, $c=5,76 \text{ \AA}$ $c/a=1,67$).

La couche B se compose de deux couches formées de carbures où l'on ne détecte pas de soufre. Les niveaux de concentration en chrome et l'allure des profils de répartition du carbone indiquent que les sous-couches B₁ et B₂ correspondent respectivement aux carbures M₂₃C₆ et M₇C₃. Il est à remarquer que la teneur en molybdène dans ces carbures est élevée. Mais le molybdène peut se substituer largement dans ce type de phase.

Le carbure M₇C₃ est dans ce cas partiellement recristallisé, ce qui assure un accroissement de ténacité à cette couche de carbure. La dureté du carbure M₂₃C₆ est de $1400 \pm 200 \text{ Hv}_{0,02}$, celle du carbure M₇C₃ est de $2700 \pm 500 \text{ Hv}_{0,02}$, pour le domaine recristallisé.

A l'inverse des résultats enregistrés lors des précédentes analyses, on s'aperçoit ici que le molybdène au lieu d'être pompé dans le substrat pour migrer vers les carbures en formation, a en fait diffusé jusque dans celui-ci à partir du dépôt initial.

Il est à noter que par chromisation directe avec des paramètres identiques de traitement la couche avait une épaisseur totale de carbure de $13 \mu\text{m}$.

Une caractérisation tribologique de cette couche a été effectuée. En essai standard d'usure sur tribomètre en configuration pion-disques, les paramètres d'essai étaient les suivants:

- 20 — disque plan en acier 35CD4,
- pions cylindriques à bout plat de diamètre 1,5 mm en acier 35CD4, traités thermiquement pour une dureté de $310 \text{ Hv}_{0,5}$,
- effort normal 1N, soit une contrainte statique normale de 0,56 MPa,
- vitesse circonférentielle: $500 \text{ tr} \cdot \text{mn}^{-1}$

- 25 — vitesse linéaire de contact: $41 \text{ m} \cdot \text{mn}^{-1}$,
- température de laboratoire: 20°C ,
- frottement sec,
- distance de sollicitation: 50 km

30 Des essais identiques étant effectués sur disques 35CD4 chromisés directement avec les mêmes paramètres de traitement, les résultats du tableau montrent que:

- a) la couche composée de sulfure de chrome est moins usée que la couche obtenue par chromisation directe;
- 35 b) le pion antagoniste, qui n'a pas de traitement spécifique anti-usure, est ici très peu endommagé. Cette usure particulièrement faible est assurée par un film transfert à base de soufre, oxygène et carbone mis en évidence par spectrométrie Auger.

40 Tableau

Traitement	Type de couche	Usure moyenne en $\text{mm}^3 \text{10}^{-1} \text{km}^{-1}$ disque	Usure moyenne en $\text{mm}^3 \text{10}^{-1} \text{km}^{-1}$ pion	Usure moyenne en $\text{mm}^3 \text{10}^{-1} \text{km}^{-1}$ cumulée
45 Chromisation directe	M ₂₃ C ₆ /M ₇ C ₃	1,20	1,80	3,00
Sulfo-chromisation	(Cr, Mo)S M ₂₃ C ₆ /M ₇ C ₃	0,96	0,29	1,25

50 L'intérêt de l'invention réside dans le fait qu'il est possible d'accroître les performances globales de résistance à l'usure des systèmes sollicités en frottement à sec ou mal lubrifiés. Par ailleurs, ce gain de qualité peut être acquis à partir de techniques de mise en œuvre diverses sans pour autant modifier d'une façon fondamentale les caractéristiques obtenues. Un changement de technologie de réalisation du traitement de chromisation classique ne nécessite qu'une mise au point des paramètres ce qui est d'un intérêt évident du point de vue économique.

L'intérêt économique réside en outre dans l'amélioration des durées de vie et de la fiabilité des pièces.

60 L'invention peut s'appliquer à tout système mécanique en mouvement, réalisé en acier, notamment les mécanismes d'armes ou les mécanismes de transmission de moteurs etc.

Revendications

1. Procédé de traitement contre l'usure de surface de pièces en acier à teneur en carbone d'au moins 0,15%, caractérisé en ce qu'on effectue successivement sur cette surface un apport de soufre par dépôt d'un sulfure métallique et une chromisation en phase vapeur. 5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise un dépôt d'un vernis à base de bisulfure de molybdène.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on effectue un dépôt d'un sulfure d'alliage fer-molybdène de formulation $(Fe-Mo)_3S_4$.
4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce qu'on effectue, préalablement au dépôt de sulfure de fer-molybdène, un dépôt de fer-molybdène. 10
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on dépose tout d'abord une couche de fer-molybdène d'au moins 1 µm d'épaisseur et ensuite une couche de sulfure fer-molybdène d'au moins 5 µm. 15
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on effectue la chromisation à 950°C pendant 15 h et sans débit d'hydrogène.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue ultérieurement un traitement thermique de trempe-revenu, à l'exception de la trempe à l'eau.
8. Revêtement de surface de pièces en acier obtenu par le procédé selon les revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est constitué par une couche superficielle de sulfure de chrome-molybdène, le molybdène étant substitué dans le réseau hexagonal du sulfure de chrome à raison d'une teneur en masse jusqu'à 18%, une couche sous-jacente à la couche superficielle constituée des carbures de chrome $M_{23}C_6$ et M_7C_3 . 20
9. Revêtement de surface selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche sous-jacente de carbures se compose de deux sous-couches constituées successivement par du carbure de chrome $M_{23}C_6$ et du carbure de chrome M_7C_3 . 25
10. Revêtement de surface selon la revendication 9, caractérisé en ce que la sous-couche de carbure de chrome M_7C_3 est recristallisée sur une partie de son épaisseur à partir du substrat. 30

Patentansprüche

1. Behandlungsverfahren gegen die Oberflächenabnutzung von aus Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von mindestens 0,15% hergestellten Teilen, dadurch gekennzeichnet, daß auf dieser Oberfläche nacheinander eine Schwefelung durch Auftrag eines Metallsulfides und eine Chrominierung durch Verdampfung ausgeführt wird. 35
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine molybdändisulfidbasierte Lackschicht aufgetragen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sulfid einer Eisen-Molybdän-Legierung der Formel $(Fe-Mo)_3S_4$ aufgetragen wird. 40
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Auftrag des Eisen-Molybdänsulfides eine Eisen-Molybdänschicht aufgetragen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine Eisen-Molybdän-Schicht mit einer Mindestdicke von 1 µm und anschließend eine Schicht von Eisen-Molybdän-Sulfid mit einer Mindestdicke von 5 µm aufgetragen wird. 45
6. Verfahren nach einem beliebigen Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Chrominierung bei 950°C während 15 Stunden ohne Wasserstoffausfluß erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß später eine durchvergütungsartige Wärmebehandlung, mit Ausnahme der Wasserhärtung, ausgeführt wird. 50
8. Oberflächenüberzug von Stahlteilen, der durch das Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7 erhalten wird, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einer oberflächlichen Chrom-Molybdänsulfid-Schicht, wobei das Molybdän im sechskantigen Chromsulfidgitter bis zu einem Gewichtsanteil von 18% ersetzt wird, sowie aus einer unter der Oberflächenschicht liegenden und aus den Chromkarbiden $M_{23}C_6$ und M_7C_3 zusammengesetzten Lage besteht.
9. Oberflächenüberzug nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die darunterliegende Karbidschicht sich aus zwei Unterschichten, zwar nacheinander aus Chromkarbid $M_{23}C_6$ und Chromkarbid M_7C_3 zusammensetzt. 55
10. Oberflächenüberzug nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterschicht aus Chromkarbid M_7C_3 wieder auf einem Teil ihrer Dicke aus der Unterlage her umkristallisiert wird. 60

Claims

1. A method for treating steel parts having a carbon content of at least 0.15%, said treatment providing said steel parts with protection against surface wear, characterised by the fact that, suc- 65

cevely one realises addition of sulfur on this surface by depositing a metal sulfid and a vapor phase chromizing.

2. The method of claim 1, wherein the addition of sulfur is effected by depositing a varnish of molybdenum disulfide.

5 3. The method of claim 1, wherein the addition of sulfur is effected by depositing a sulfide of an iron-molybdenum alloy having the formula $(Fe-Mo)_3S_4$.

4. The method according to claim 2 or 3, wherein prior to depositing the iron-molybdenum sulfide, iron-molybdenum is deposited on the surface of the steel.

10 5. The method of claim 4, wherein a first layer of iron-molybdenum or at least 1 μm in thickness is deposited, followed by a second layer consisting essentially of iron-molybdenum of at least 4 μm in thickness.

6. The method according to claims 1—5, wherein the chromizing is effected at 950°C for 15 hours without flow of hydrogen.

15 7. The method according to claims 1—6, additionally comprising a thermal hardening-tempering treatment without water quenching.

8. An anti-wear surface coating for steel parts obtained by the method according to claims 1—7, characterised in that it is constituted by a surface layer of chromium-molybdenum sulfide, the molybdenum being substituted in a hexagonal lattice of the chromium sulfide in an amount by weight of at most 18%, and an inner layer underlying the surface layer and consisting essentially of chromium carbides $M_{23}C_6$ and M_7C_3 .

20 9. The surface coating according to claim 8, wherein said layer of carbides comprises two sublayers formed in succession by chromium carbide $M_{23}C_6$ and chromium carbide M_7C_3 , respectively.

10. The surface coating according to claim 9, wherein said chromium carbide M_7C_3 sublayer is recrystallised over a portion of its thickness, starting from the substrate.

25

30

35

40

45

50

55

60

65