

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 18780

⑤④ Procédé de traitement de surface d'aciers contre l'usure et revêtement obtenu.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 23 F 17/00; C 21 D 1/56; C 23 C 9/00; C 23 F 7/00
// C 01 G 39/06, 49/12.

②② Date de dépôt..... 6 octobre 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 8-4-1983.

⑦① Déposant : NICOLAS Guy. — FR.

⑦② Invention de : Guy Nicolas.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Bureau des brevets et inventions (SAG/3)
de la délégation générale pour l'Armement,
14, rue Saint-Dominique, 75997 Paris Armées.

PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'ACIERS
CONTRE L'USURE ET REVETEMENT OBTENU.

Le secteur technique de la présente invention et 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
5 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 ja-
10 mais 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 lubri-
fiant solide et non pas en résistance à l'usure.

Par les traitements de chromisation connus on obtient des
15 revêtements ayant une bonne résistance à l'usure. Ces revêtements se composent généralement de couches à base de carbures $M_{23}C_6$ et M_7C_3 .

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
20 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
25 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.

30 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 supérieure ou égale à 0,15% caractérisé en ce qu'on effectue successivement sur cette surface un apport de soufre et une chromisation en phase vapeur.

5 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 ultérieur 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
10 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 riche en espèces soufrées favorisant sa moindre usure. Ce traitement permet d'autre part d'augmenter
15 l'épaisseur total 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 se fait préférentiellement par dépôt en surface de l'acier d'un sulfure métallique, par exemple par dépôt d'un vernis
20 à base 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.
25

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 oeuvre directement sur la pièce son adhérence dans le temps est assez faible.

30 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 de
35 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.

- 5 L'invention a également pour objet un revêtement de surface contre l'usure de pièces en acier à teneur en carbone supérieure ou égale à 0,15% caractérisé en ce qu'il est constitué par une couche superficielle de sulfure de chrome.

- 10 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 inférieur à 18%.

- 15 Le revêtement comporte 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 .

- 20 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 M_7C_3 . Le molybdène codiffuse avec le chrome dans le carbure M_7C_3 permettant ainsi de réduire la quantité de chrome dans cette phase et d'atteindre la teneur critique de 60% de chrome pour laquelle
25 se produit la recristallisation de M_7C_3 . Celle-ci accroît la ténacité de la couche de carbure et par ce fait sa résistance à l'usure.

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.

- 30 L'acier retenu pour cette description est l'acier faiblement allié 35 CD 4, largement utilisé dans les fabrications industrielles. Tout autre acier dont la teneur en carbone serait d'au moins 0,15%, pourrait être employé.

- Le traitement séquencé selon l'invention comprend deux parties, dont
35 l'ordre doit être respecté. La première partie de ce traitement consiste en un traitement permettant d'effectuer un dépôt de sulfure de type sulfure de fer, molybdène ou sulfure de molybdène. Le mode de traitement n'a pas

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 "sprettering-magnétron" de $(\text{Fe-Mo})_3\text{S}_4$. Cette dernière technique permet une bonne maîtrise

5 de l'épaisseur et de la répartition du dépôt initial.

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 ultérieures.

Quand les pièces sont traitées sans dépôt préalable de fer-molybdène ; on observe des faïençages de dépôt, avant chromisation. Des traitements avec dépôt préalable de fer-molybdène ont donc été effectués

10 Ils n'ont ^{pas} présentés de défaut d'adhérence.

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

15 Cément : poudres de ferrochrome : 60-40
 antifrittant.....: Al_2O_3
 transporteur: NH_4Cl
 Vitesse de montée à l'isotherme : $150^\circ \text{ C H}^{-1}$
 Palier isotherme: 950°C

20 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 traitements.

Il est à noter que le type de cément et le mode statique ou

25 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 decarbures de chrome, composent le revêtement obtenu après chromisation.

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

La couche sous jacente se répartiten deux sous couches decarbures M_{23}C_6 et M_7C_3 . Ce dernier carbure, riche en molybdène, est

35 partiellement recristallisé.

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 du 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 $M_{23}C_6$ est ici beaucoup plus importante ; et le carbure M_7C_3 est partiellement recristallisé.

En surface, la morphologie générale des couches se présente sous la forme de cristaux à front sphérulaire. 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 $9\ \mu m$

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 B_1 et B_2 . Révélées après attaque basique, ces sous couches correspondent à des carbures; la sous couche B_2 a la morphologie typique du carbure M_7C_3 avec recristallisation.

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 est en teneur quasiment nulle, et le Molybdène jusqu'à 18%

Sur la base de données du diagramme binaire chrome soufre, il apparaît d'après le niveau de concentration du chrome dans cette couche que la phase dont elle se compose, est le 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 B_1 et B_2 correspondent respectivement aux carbures $M_{23}C_6$ et M_7C_3 . 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.

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 jusqu'à celui-ci à partir du dépôt initial.

En coupe, le revêtement se répartit en deux sous couches principales d'épaisseur respective de $9\text{ }\mu\text{m}$, soit une épaisseur totale de $18\text{ }\mu\text{m}$.

La couche superficielle, dont l'aspect biphasé n'est dû qu'à des variations relatives en molybdène, se compose de la phase (Cr, Mo) S. La dureté de cette phase est de $770 \pm 50\text{ Hv}_{0,02}$.

La seconde couche, révélée par attaque métallographique en milieu basique, se compose des carbures de chrome enrichi en molybdène M_{23}C_6 et M_7C_3 . Le carbure M_7C_3 est dans ce cas partiellement recristallisé ; ce qui assure un accroissement de ténacité à cette couche de carbure. La dureté du carbure M_{23}C_6 est de $1400 \pm 200\text{ Hv}_{0,02}$, celle du carbure M_7C_3 est de $2700 \pm 500\text{ Hv}_{0,02}$ pour le domaine recristallisé.

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

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

- disque plans en acier 35 CD 4
- pions cylindriques à bout plat de diamètre $1,5\text{ mm}$ en acier 35 CD 4, traités thermiquement pour une dureté de $310\text{ Hv}_{0,5}$,
- effort normal 1 N ; soit une contrainte statique normale de $0,56\text{ MPa}$,
- Vitesse circonférencielle : 500 tr. mm^{-1}
- Vitesse linéaire de contact : 41 m. mm^{-1}
- température de laboratoire : 20°C .
- frottement sec,
- distance de sollicitation : 50 km

Des essais identiques étant effectués sur disques 35 CD 4 chromisés directement avec les mêmes paramètres de traitement, les résultats du tableau n°1 montrent que :

- a) la couche composée de sulfure de chrome est moins usée que la couche obtenue par chromisation directe ;
- 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.

TABLEAU N° 1

TRAITEMENT	Type de couche	Usure moyenne en $\text{mm}^3 \cdot 10^{-1} \cdot \text{Km}^{-1}$		
		disque	pion	cumulée
Chromisation directe	$\text{M}_{23}\text{C}_6 / \text{M}_7\text{C}_3$	1,20	1,80	3,00
Sulfo-Chromisation	(Cr, Mo)S $\text{M}_{23}\text{C}_6 / \text{M}_7\text{C}_3$	0,96	0,29	1,25

L'intérête 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 technique de mise en oeuvre diverses sans pour autant modifier d'une façon fondamentale les caractéristiques obtenus. 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.

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...

RE V E N D I C A T I O N S

- 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 et une chromisation en phase vapeur.
- 5 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'apport de soufre se fait par dépôt en surface de l'acier d'un sulfure métallique.
- 3 - Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce qu'on réalise un dépôt de vernis à base de bisulfure de molybdène.
- 10 4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on effectue un dépôt de sulfure d'alliage fer-molybdène de formulation $(Fe-Mo)_3S_4$.
- 5 - Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on effectue, préalablement au dépôt de sulfure de fer-molybdène, un
- 15 dépôt de fer-molybdène.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on dépose tout d'abord une couche de fer-molybdène d'au moins $1\mu m$ d'épaisseur et ensuite une couche de sulfure fer-molybdène d'au moins $4\mu m$.
- 20 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'on effectue la chromisation à $950^\circ C$ pendant 15 h et sans débit d'hydrogène.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'on effectue après celui-ci un traitement thermique de
- 25 trempe-revenu, à l'exception de la trempe à l'eau.
- 9 - Revêtement de surface contre l'usure de pièces en acier à teneur en carbone supérieure ou égale à 0,15% caractérisé en ce qu'il est constitué par une couche superficielle de sulfure de chrome.
- 10 - revêtement de surface de pièces en acier obtenu par le
- 30 procédé selon les revendications 1 à 8 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%.
- 11 - revêtement de surface selon la revendication 9 ou 10
- 35 caractérisé en ce qu'il comporte une couche sous-jacente à la couche superficielle constituée de carbures de chrome $M_{23}C_6$ et M_7C_3 .

12 - Revêtement de surface selon la revendication 11 caractérisé en ce que la couche 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

5 13 - Revêtement de surface selon la revendication 12 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.

10 14 - Revêtement de surface selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisé en ce qu'il se répartit en deux couches principales de sulfure métallique et de carbures métalliques d'épaisseurs respectives de $9\text{ }\mu\text{m}$ au moins, soit une épaisseur totale de $18\text{ }\mu\text{m}$ au moins