

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 512 070

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 17040

(54) Couche de chrome de haute dureté, capable de résister à la fois à l'usure, à la déformation, à la fatigue des surfaces et à la corrosion.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 23 C 15/00.

(22) Date de dépôt..... 3 septembre 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° 9 du 4-3-1983.

(71) Déposant : Société dite : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et Société dite : CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANIQUES HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT, société anonyme. — FR.

(72) Invention de : André Aubert, Jacques Chevallier, Antoine Gaucher et Jean-Paul Terrat.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jean Maisonnier, ingénieur conseil,
28, rue Servient, 69003 Lyon.

On connaît le large usage qui est fait à l'heure actuelle des revêtements galvaniques de chrome dur pour améliorer la résistance à l'usure et la résistance à la corrosion des pièces mécaniques, notamment des pièces frottantes.

On connaît aussi les inconvénients et les limites de ce type de revêtement :

- dureté (1000 - 1100 HV en moyenne), certes supérieure à celle de la majorité des matériaux courants de construction mécanique, mais néanmoins insuffisante pour résister à des sollicitations sévères d'usure abrasive.

- tendance à la fissuration nécessitant, pour les applications en ambiance corrosive, de faire appel ou bien à des épaisseurs importantes de dépôt (ce qui est un handicap certain, compte tenu de la faible vitesse de dépôt), ou bien à des sous-couches protectrices (nickel par exemple) qui grèvent d'autant le prix de revient des pièces traitées.

- influence néfaste sur la résistance à la fatigue des substrats revêtus, par suite de l'occlusion d'hydrogène dans la couche, ainsi que de la formation d'hydrates et d'oxydes.

- fragilité trop importante, entraînant l'éclatement de la couche en cas de déformation du substrat sous l'effet des contraintes normales et tangentielles combinées.

- pollution par le chrome VI contenu dans les effluents, nécessitant de coûteuses installations de neutralisation.

Certes, on connaît des procédés permettant de pallier l'un ou l'autre de ces inconvénients. Par exemple, la technique de dépôt physique en phase vapeur évite la pollution et conduit à des dépôts beaucoup moins fissurés que ceux qu'on sait réaliser par voie galvanique ; mais le chrome que l'on réalise ainsi est en général de faible dureté (500 à 600 HV). Par exemple encore, les couches de carbures ou de nitrures de chrome offrent une dureté élevée et une bonne résistance à la corrosion, notamment lorsqu'elles sont mises en œuvre par la technique de dépôt physique en phase vapeur, mais leur fragilité les rend inaptes à résister à une déformation, même peu importante du substrat, etc...

La présente invention propose une couche à base de chrome, pouvant être mise en œuvre sur n'importe quel substrat et possédant à la fois tous les avantages des couches précédemment évoquées, tout en étant exempte de leurs inconvénients, c'est-à-dire qu'elle

présente à la fois :

- une dureté très élevée (jusqu'à plus de 3000 HV)
- une absence de fissures (donc excellente protection du substrat contre la corrosion)
- pas de fragilisation du substrat par l'hydrogène (donc pas de diminution sensible de la résistance à la fatigue en volume des pièces traitées ; cela va dans le même sens que l'absence de fissures dans la couche)
- une bonne aptitude à supporter sans se briser des déformations même importantes du substrat,
- une bonne résistance à la fatigue des surfaces, c'est-à-dire aux sollicitations répétées de frottement,
- de bonnes conductibilités thermique et électrique,
- pas de pollution (ni solide, ni liquide, ni gazeuse) lors de la mise en oeuvre.

En réalisant la pulvérisation d'une cible de chrome dans une ambiance réactive contenant au moins un élément E capable de former avec le chrome une solution solide d'insertion (l'élément E venant se placer dans le chrome en déformant le réseau cristallin mais sans créer une deuxième phase telle que par exemple Cr_{23}C_6), on obtient sur les substrats placés en regard de la cible une couche dont on pourrait s'attendre à ce que sa composition soit conforme à celle prévisible par le diagramme d'équilibre chrome / élément E correspondant. L'élément E peut être par exemple de l'oxygène, de l'azote, du carbone, du phosphore, du bore ou du silicium.

C'est effectivement ce qui se passe en-deça d'une teneur T_m en élément E de la couche.

C'est aussi ce qui se passe au-delà d'une teneur T_m en le dit élément E de la couche.

Par contre et de façon surprenante, pour une teneur en élément E de la couche comprise entre T_m et T_M , on ne retrouve dans la dite couche aucun des composés ou phases tels que prévisibles d'après le diagramme d'équilibre chrome / élément E correspondant.

Ainsi, à titre d'exemple non restrictif, lorsqu'on réalise la pulvérisation d'une cible de chrome dans une ambiance réactive à base de carbone ou de produit carboné, aucun composé ou phase chrome / carbone n'apparaît jusqu'à une teneur en carbone de la couche inférieure à $T_m = 3\%$. Or le diagramme d'équilibre du système binaire chrome / carbone prévoit, que les composés ou phases chrome/carbone peuvent

apparaître dès lors que la teneur en carbone de la couche est supérieure à une valeur minimale T_m égale à environ 0,2%.

Par contre, lorsque la teneur en carbone de la couche dépasse une valeur maximale T_M égale à environ 3%, on retrouve dans cette dernière les phases et/ou composés prévisibles d'après le diagramme d'équilibre.

L'originalité des résultats scientifiques obtenus et dont découlent l'invention est illustrée précisément par les courbes 1 et 10 2 de la figure unique ci-jointe, donnée à titre d'exemple non limitatif.

Le graphique de la figure unique porte en abscisses le pourcentage de carbone de la couche à une température donnée. C'est un diagramme binaire, de phases.

15 La courbe 1 représente, en fonction de la teneur en carbone de la couche, l'évolution de la teneur en phase Cr_{23}C_6 de cette dernière telle qu'elle peut être prévue par le diagramme d'équilibre chrome / carbone. Conformément à ce diagramme, la phase Cr_{23}C_6 apparaît lorsque la teneur en carbone de la couche est supérieure à 0,2%.

20 La courbe 2 représente la même évolution, mais telle que réellement obtenue, conformément à l'invention, dans les couches réalisées par pulvérisation cathodique. La phase Cr_{23}C_6 n'apparaît que lorsque la teneur en carbone de la couche est supérieure à la valeur $T_M = 3\%$.

D'une façon plus générale de tels résultats sont obtenus 25 toutes les fois que l'ambiance de traitement contient une substance capable de former avec le chrome des solutions solides d'insertion, tels le carbone et/ou l'azote, tels également le phosphore, le bore, le silicium, etc...

T_m correspond à la solution solide. Au fur et à mesure que la 30 teneur T en carbone augmente, on sort de la solution solide et on entre dans le domaine des phases.

Or, de façon tout à fait surprenante, les propriétés des couches de chrome formées lorsque leur teneur en élément d'insertion est comprise entre T_m et T_M , sont tout à fait différentes, d'une part de 35 celles obtenues en pulvérisant une cible de chrome en ambiance exempte de produits susceptibles de former avec le chrome des solutions solides d'insertion, d'autre part de celle obtenues lorsque la cible de chrome est pulvérisée en ambiance dont la teneur en ces mêmes éléments est telle qu'elle conduit à la formation d'une couche dont la teneur 40 en élément d'insertion est supérieure à T_M :

- en l'absence de produits susceptibles de former avec le chrome des solutions solides d'insertion , on obtient des couches de faible dureté (moins de 600 HV) ,

5 - au-delà d'une teneur en élément d'insertion égale à T_m , les couches formées voient leur fragilité s'accroître et leur résistance à la fatigue des surfaces diminuer de façon sensible.

10 - par contre , pour des teneurs en élément d'insertion comprises entre T_m et T_M , les couches formées possèdent simultanément toutes les propriétés précédemment énoncées.

Autrement dit , entre les deux teneurs T_m et T_M , on se place hors de l'équilibre thermodynamique . L'invention consiste à figer dans cet état cristallographique , des constituants qui se trouvent hors de l'équilibre thermodynamique .

15 Pour obtenir ce résultat , il est particulièrement favorable que la pression partielle en éléments réactifs dans l'ambiance de traitement , soit comprise entre 10^{-5} et 10^{-2} Torr.

20 Si l'élément E est du carbone ou une substance capable de libérer du carbone (par exemple du méthane ou de l'acétylène) , on effectue la pulvérisation cathodique sous vide partiel dans une ambiance d'argon , à laquelle sont mélangés du méthane ou de l'acétylène .

25 Suivant une mise en oeuvre possible,et de façon non limitative , on expose à la pulvérisation cathodique des pièces qui ne sont initialement pas chauffées . Elles ne subissent que l'échauffement par rayonnement dû à la présence d'un plasma . Sur les appareils connus , on constate que cet échauffement par rayonnement porte la pièce à une température qui se stabilise naturellement à une température de de l'ordre de 200° C.

30 Une fois effectuée la mise en place de la couche de chrome, on cesse la pulvérisation,et on laisse refroidir naturellement la pièce:

- soit en la laissant sous vide partiel ;
- soit à l'air ambiant si on a ouvert la machine .

35 On trouvera ci-après , à titre d'exemple non limitatif, la description des propriétés remarquables d'une couche mise en oeuvre conformément à l'invention, ladite couche étant à base de carbone. Des résultats du même type sont obtenus avec de l'azote, ou bien un mélange de carbone et d'azote et plus généralement toutes les fois que l'ambiance de traitement contient une substance capable de former avec le chrome des solutions solides d'insertion.

40 exemple :

Par technique de pulvérisation cathodique, on a pulvérisé une cible de chrome sur des substrats en acier. La pulvérisation a été effectuée sous pression réduite d'environ 10^{-3} Torr d'argon. On 5 a ainsi réalisé sur les substrats des couches de 0,015 mm d'épaisseur, en 30 minutes environ de dépôt.

En opérant toujours dans les mêmes conditions opératoires (puissance de la décharge, distance pièces/cathode, tension de polarisation, etc...), on a comparé des couches exemptes de carbone 10 (cas 1), des couches contenant 0,18% en poids de carbone (cas 2), des couches conformes à l'invention contenant 1,22% en poids de carbone (cas 3) et des couches contenant 10% en poids de carbone (cas 4). On a aussi fait des comparaisons avec une couche de chrome dur galvanique classique (cas 5).

15 On remarquera que dans les cas 1 et 2, la teneur en carbone de la couche est inférieure à T_m ; dans le cas 3 elle est, conformément à l'invention, comprise entre T_m et T_M ; dans le cas 4 elle est supérieure à T_M .

20 Ces teneurs en carbone différentes d'une couche à l'autre ont été obtenues en faisant varier la pression partielle de carbone dans l'ambiance de traitement.

On a obtenu les résultats suivants :

a) microdureté moyenne de la couche (en degrés Vickers) :

25

:	Cas 1	:	Cas 2	:	Cas 3	:	Cas 4	:	Cas 5	:
:	600	:	1310	:	2200	:	2600	:	1000 - 1100	:
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:

30 On remarquera que la couche conforme à l'invention (cas 3) a une dureté nettement supérieure à celle d'une couche exempte de carbone (cas 1) et nettement supérieure aussi à celle d'une couche de chrome dur galvanique classique (cas 5).

Par contre, lorsque la teneur en carbone est supérieure à 35 T_{MW} (cas 4) la dureté s'accroît encore mais elle s'accompagne alors d'une fragilité due à la présence de carbure $Cr_{23}C_6$.

b) Résistance à la fatigue en volume :

Les éprouvettes essayées étaient du type flexion rotative en acier type 35 C D 4 trempé revenu à 570°C et tournant à 10.000 tours/40 minute.

	:	Cas 3	:	Cas 5	:
5	:	Limite d'endurance	:	57,34 hbars	:
	:		:	51,35 hbars	:

On notera l'amélioration sensible de résistance à la fatigue de la couche conforme à l'invention (cas 3) par rapport à une couche de chrome dur galvanique classique (cas 5).

10 c) Résistance à la déformation :

Celle-ci est illustrée par le test suivant où l'on utilise une lame en acier de 1 mm d'épaisseur et revêtue sur l'une de ses faces, soit d'une couche conforme à l'invention de 15 microns d'épaisseur de chrome obtenue par pulvérisation cathodique et contenant 1,22% en 15 poids de carbone (cas 3), soit d'une couche de chrome dur galvanique de même épaisseur. On lui fait subir une déformation par pliage (conditions d'essai identiques dans les deux cas, avec le même angle de pliage et la même vitesse de déformation).

Alors qu'aucun endommagement de la couche de chrome conforme 20 à l'invention n'est observé après essai de pliage de la lame (la couche a suivi la déformation du substrat), la couche de chrome dur galvanique présente de très nombreuses traces d'exfoliation après pliage (la couche n'a pas pu suivre la déformation du substrat et s'est brisée, ce qui a entraîné l'apparition d'écaillage). Le même résultat 25 (exfoliation et écaillage) est obtenu avec une couche du type du cas 4 (teneur en carbone à T_M).

d) Résistance à la fatigue des surfaces :

Le principe de l'essai effectué, qui permet de quantifier des phénomènes tels que le pitting, consiste à appliquer des millions 30 de fois, rigoureusement le même tenseur de contraintes dans un même micro-volume de l'éprouvette.

Dans cet essai, un pion en carbure de tungstène vient frapper de façon cyclique la même zone d'une éprouvette cylindrique en acier 35 C D 4 trempé revenu 570° C.

35 Lorsque l'éprouvette cylindrique est revêtue d'une couche de chrome dur galvanique de 15 microns d'épaisseur (cas 5), les premières apparitions du "pitting" surviennent après $5 \cdot 10^6$ sollicitations, la contrainte appliquée étant de 120 hbars.

Lorsque l'éprouvette est revêtue d'une couche de chrome selon l'invention et contenant 1,22% de carbone (cas 3), aucune apparition

de "pitting" ne survient après $6 \cdot 10^7$ sollicitations sous la même contrainte appliquée.

Avec une éprouvette revêtue d'une couche du type de celle 5 du cas 4, les premières dégradations apparaissent après $9 \cdot 10^6$ sollicitations.

e) Résistance à la corrosion :

En essai de corrosion au brouillard salin, les premières piqures apparaissent après quelques dizaines d'heures d'exposition 10 sur une éprouvette revêtue de 15 microns de chrome dur galvanique classique. Lorsque l'éprouvette est traitée conformément à l'invention, elle est toujours intacte après 150 heures d'exposition.

Remarque : Dans cet exemple, on notera que seule la couche conforme à l'invention (cas 3), satisfait simultanément à tous 15 les impératifs de dureté, résistance à la déformation, résistance à la fatigue des surfaces, résistance à la corrosion.

Les couches des cas 1, 2 et 5 sont moins dures. Celles des cas 4 et 5 résistent moins bien à la fatigue des surfaces, etc...

On note sur la figure ci-jointe que, sur l'axe des abscisses, 20 - la zone de 0 à T_m concerne le domaine d'existence de la solution solide selon le diagramme linéaire Cr-C ;
 - la zone de 0 à T_M concerne le domaine d'existence de la solution solide découlant de l'invention.

REVENDICATIONS

1 - Couche de chrome de haute dureté, réalisable sur n'importe quel substrat suivant la technique connue du revêtement sous vide par pulvérisation cathodique en ambiance réactive, la dite ambiance contenant un ou plusieurs éléments E capables de former avec le chrome des solutions solides d'insertion, couche caractérisée en ce que sa teneur en élément E est comprise entre une limite inférieure T_m et une limite supérieure T_M telles qu'entre ces deux limites on ne retrouve dans la couche aucun des composés ou phases thermodynamiquement prévisibles d'après le diagramme d'équilibre chrome / élément E correspondant, la limite inférieure T_m étant la limite de saturation de la solution solide chrome / élément E telle que définie à partir du diagramme d'équilibre entre le chrome et le dit élément E.

2 - Couche selon 1 caractérisée en ce que l'élément E est choisi dans la liste carbone, azote, phosphore, bore, silicium.

3 - Couche selon 1, caractérisée en ce que l'élément E est le carbone et en ce que dans ce cas T_m est égale à 0,2% en poids et T_M est égale à 3% en poids.

4 - Couche selon 1 et 3 caractérisée en ce que la substance introduite dans l'enceinte de traitement et susceptible d'apporter l'élément carbone est un hydrocarbure (ex. : le méthane).

PL.UNIQUE

