

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 80 13030

⑤④ Procédé pour la fabrication d'une couche composite résistant à la fois au grippage, à l'abrasion, à la corrosion et à la fatigue par contraintes alternées, et couche composite ainsi obtenue.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). B 32 B 33/00, 15/04; C 22 C 32/00; C 23 C 15/00
// C 22 C 14/00, 27/04.

②② Date de dépôt..... 6 juin 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 11-12-1981.

⑦① Déposant : Société dite : CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANQUES, HYDRO-
MECANIQUE ET FROTTEMENT, société anonyme, résidant en France.

⑦② Invention de : Antoine Gaucher et Jean-Paul Terrat.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

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

La présente invention est relative à une couche composite capable de résister à la fois au grippage, à l'abrasion, à la fatigue par contraintes alternées et à la corrosion, à base d'un métal de transition tel que le titane, le tantale, 5 le hafnium ou autres. Elle concerne également, à titre de produits industriels nouveaux, les pièces ainsi revêtues.

On notera que la pièce à revêtir peut être réalisée en des matériaux très divers tels que par exemple les aciers, ou les bronzes, ou les alliages d'aluminium, mais également 10 les céramiques, le papier, la matière plastique.. Très souvent, cependant, la pièce est en acier et il s'agit d'une pièce mécanique. Dans la description qui va suivre, il est donc bien entendu que les mots "pièces" , "substrat" peuvent désigner des matières très diverses, l'acier n'étant qu'un 15 exemple .

On sait que les modes de vieillissement couramment appelés usure et qui peuvent affecter la surface d'une pièce mécanique, se groupent autour de quatre grands thèmes qui sont : le grippage, l'abrasion, la fatigue par contraintes 20 alternées, la corrosion .

Le grippage se produit notamment lorsque le matériau de la surface d'un corps frottant peut former des composés intermétalliques, par exemple par diffusion, avec le matériau qui constitue la surface du corps antagoniste.

25 L'abrasion est particulièrement intense lorsque la surface tendre d'une pièce est rayée ou arrachée par les aspérités du corps antagoniste plus dur, ou par des particules dures présentes dans l'ambiance.

La fatigue par contraintes alternées peut amener soit 30 des déchirures superficielles perpendiculaires à la direction du frottement, soit des cisaillements profonds qui isolent peu à peu la couche superficielle et favorisent alors son égrènement .

Quant à la corrosion elle est particulièrement néfaste 35 lorsqu'elle peut se développer vers l'intérieur du matériau, en suivant des chemins de moindre résistance.

C'est une des quêtes fondamentales de la mécanique de chercher à retarder le vieillissement des pièces par l'un ou l'autre de ces modes principaux et surtout de trouver des

palliatifs valables pour ces quatre modes de vieillissement pris ensemble .

La présente invention a pour but de réaliser un revêtement aux résultats particulièrement spectaculaires dans son action contre uh, plusieurs ou les quatre modes principaux de vieillissement précités.

La présente invention repose sur les observations suivantes :

1° - Une couche frottante résiste d'autant mieux au vieillissement par fatigue qu'elle permet mieux l'accommodement. En effet, ce vieillissement est formé par l'accumulation de micro-atteintes ponctuelles du domaine plastique, lorsque se superposent localement un état de contraintes excessif et une zone de moindre résistance provenant d'une hétérogénéité de la structure. La présence de zones de haute ductilité, fluant facilement, permet alors d'écarter les contraintes excessives et donc de diminuer le vieillissement .

2° - La forme la plus néfaste de corrosion, c'est-à-dire celle qui mène à des vieillissements rapides et dangereux, n'est pas le genre de phénomène qui affecte une pièce par toute sa surface, comme par exemple le noircissement des pièces en argent ou le ternissement de l'étain, mais au contraire celle qui, ayant trouvé un tracé de moindre résistance, chemine vers l'intérieur du corps. Ce sera le cas, par exemple de certains joints de grains, ou des alignements de macrostructures basaltiques. De tels cheminements peuvent être arrêtés si le chemin préférentiel s'interrompt en butant sur une autre structure plus profonde, dont les points faibles ne coïncident pas avec ceux de la macrostructure superficielle .

3° - Une surface résiste d'autant mieux à l'abrasion qu'elle est très dure .

4° - On évite généralement la formation de composés intermétalliques en revêtant la surface extérieure d'un composé métal/non métal, tel que nitrure, carbure, oxyde, siliciure..

On peut donc conclure de ces observations qu'une surface résistera particulièrement bien au vieillissement si l'on sait établir des anisotropies judicieuses de façon à réaliser à la fois les accommodements qui empêcheront ou au moins retar-

deront le vieillissement par contraintes , et les barrages qui empêcheront les corrosions fissurantes de cheminer.

C'est ce que réalise la couche composite conforme à l'invention et, lorsque les pièces sont revêtues d'une telle
5 couche, on constate une augmentation sensible et surprenante de leur résistance aux quatre modes de vieillissement précités, pris ensemble ou séparément, ainsi que le feront apparaître les exemples non restrictifs ultérieurs .

Suivant une première caractéristique de l'invention, on
10 réalise sur la pièce à revêtir au moins trois couches unitaires successives constituées dans une proportion supérieure à 70 % par des combinaisons entre un métal de transition et un non métal choisi dans le groupe carbone, azote, oxygène, silicium, bore .

15 Suivant une deuxième caractéristique de l'invention, les compositions chimiques des couches unitaires successives sont très voisines les unes des autres, seule la dernière, c'est-à-dire celle immédiatement au contact du substrat, pouvant être de nature différente .

20 L'exemple suivant permettra de préciser ce qu'on entend par "compositions chimiques très voisines" :

Si l'on choisit par exemple de revêtir la pièce à l'aide d'une couche composite à base d'azote et de titane, les couches unitaires successives pourront être, en allant de l'ex-
25 terieur vers l'intérieur :

- d'abord, une couche unitaire de couleur jaune, correspondant à la composition stoechiométrique $Ti N$;
- en dessous, une couche unitaire de couleur grise, correspondant à une composition non stoechiométrique $Ti N_x$,
30 avec x compris entre 0,4 et 1 ($0,4 < x < 1$) ;
- puis une autre couche de $Ti N$ stoechiométrique ;
- etc...

Un autre exemple correspond au cas où la couche composite de revêtement serait à réaliser à base de carbone et de titane.
35 Dans ce cas, les couches unitaires rencontrées pourraient avoir alternativement pour composition :

- l'alliage stoechiométrique $Ti C$;
- l'alliage non-stoechiométrique $Ti C_x$;
- à nouveau $Ti C$; etc..

Autrement dit, le sens à attacher à l'expression "compositions chimiques très voisines" consiste en ce que seul l'indice \underline{x} varie d'une couche unitaire à l'autre, mais non le choix des composants. Par exemple, l'invention ne concerne pas les successions telles que Ti N - Ti C - Ti N. à l'intérieur d'une même couche composite.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la couche unitaire extérieure a une dureté supérieure à 1000 Vickers, le module d'élasticité du composé qui la constitue est inférieur à 150.000 N/mm² et son épaisseur est inférieure à 5 micromètres.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la couche extérieure est constituée d'au moins 90 % du composé métal/non métal et celle qui la suit d'au moins 70 % du composé de composition chimique voisine de celle du précédent.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la troisième couche que l'on rencontre à partir de la surface peut être la répétition de la couche extérieure et l'on peut alors mettre ainsi autant de couches unitaires superposées que l'on veut.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la couche immédiatement en dessous de la couche extérieure a une dureté supérieure d'au moins 500 Vickers à celle de la première couche et son épaisseur est inférieure à 5 micromètres.

Suivant une autre caractéristique de l'invention, la dernière couche immédiatement au contact du substrat a une dureté supérieure à 1000 Vickers et son épaisseur n'excède pas 20 micromètres.

Les dessins annexés et les exemples qui vont suivre permettront de mieux comprendre l'invention et ses avantages, étant entendu qu'ils ne sont donnés qu'à titre d'exemples non limitatifs.

Fig. 1 est une vue en coupe montrant le minimum de trois couches superposées que comporte un revêtement selon l'invention dans le cas où l'on se propose de revêtir avec du nitru- re de titane une pièce de support en acier.

Fig. 2 et 3 montrent deux variantes de réalisation d'une couche selon l'invention.

On a représenté sur la figure 1 une pièce en acier 1 qui,

pour le revêtement, constitue le support ou substrat .

Selon l'invention, on commence par revêtir la pièce d'une couche mince 2 en nitrure de titane TiN dont l'épaisseur est inférieure à 5 micromètres.

- 5 On réalise ensuite par dessus une seconde couche unitaire élémentaire en nitrure de titane $Ti N_x$ ($0,4 < x < 1$) dont l'épaisseur est inférieure à 5 micromètres (couche 3) .

Par dessus cette seconde couche élémentaire 3, on dépose une troisième couche élémentaire 4 dont la composition chimique est TiN .

Finalement, dans cet exemple, la pièce d'acier 1 est revêtue d'une couche composite 5 selon l'invention, formée des trois couches élémentaires 2, 3 et 4 illustrées en figure 1.

Dans la variante de la figure 2, on a représenté de la même façon une pièce d'acier 1 qui est revêtue non seulement des trois couches élémentaires 2, 3, 4 mais également de couches unitaires supplémentaires, à savoir :

- une couche élémentaire 6 en $Ti N_x$, dont l'épaisseur est inférieure à 5 micromètres ;
- 20 - une couche élémentaire 7 en $Ti N$, dont l'épaisseur est inférieure à 5 micromètres .

Dans cet exemple de la figure 2, la pièce en acier 1 est revêtue d'une couche composite 8 formée de cinq couches élémentaires.

- 25 On pourrait, bien entendu, prévoir un nombre encore plus grand de couches élémentaires dans lesquelles alterneraient $Ti N$ et $Ti N_x$.

Dans l'exemple de la figure 3, on a représenté la pièce en acier 1 revêtue de trois couches unitaires, la première 30 faite de nitrure de fer Fe_3N , la seconde de TiN_x et la troisième, c'est-à-dire ici la couche unitaire extérieure, faite de $Ti N$.

On constate que les revêtements donnés à titre d'exemples aux figures 1, 2, 3 sont à la fois très résistants à l'usure, 35 très résistants à la corrosion et très résistants à la fatigue. Par ailleurs, ces revêtements selon l'invention présentent les avantages suivants :

- les différents paramètres peuvent être facilement adaptés à une fabrication en série ;

- il est possible de réaliser une couche composite telle que 8, présentant une grande épaisseur totale : il suffit pour cela de multiplier le nombre des couches élémentaires extérieures telles que 3, 4, 6, 7... Cela permet d'obtenir 5 une couche composite finale de grande épaisseur sans pour cela accumuler les contraintes résiduelles .

En ce qui concerne les caractéristiques de la fabrication, elles peuvent correspondre aux données suivantes :

- application rapide des différentes couches élémentaires successives, par exemple par pulvérisation cathodique ;
- possibilité d'appliquer ce revêtement non seulement sur des pièces en acier, mais sur les substrats les plus divers, qui peuvent être non seulement des métaux ou alliages métalliques, mais même de la céramique, du papier, de 15 la matière plastique , etc..

On constate que la couche composite finale de nitrure de titane ainsi déposée est à la fois chimiquement très inerte et très dure .

Etant donné qu'à chaque nouvelle couche élémentaire telle 20 que 2, 3, 4, 6, 7 .. on stoppe la croissance des germes initiaux, on repart sur d'autres germes pour déposer la couche suivante ; ceci explique que dans les couches finales 5 ou 8 les contraintes résiduelles soient complètement libérées dans chaque couche élémentaire .

25 A titre d'illustration, on va maintenant décrire plus en détail quelques exemples possibles de réalisations selon l'invention.

Premier exemple

Il s'agit de faire un joint d'étanchéité du genre qui fait 30 frotter l'une contre l'autre deux surfaces planes annulaires.

Dans les joints classiques, une des deux pièces frottantes est souvent en graphite, la pièce antagoniste étant en acier.

Dans une version d'un tel joint faite selon l'invention, cette pièce antagoniste est revêtue de la façon suivante.

35 Dans une enceinte capable d'être mise sous vide, puis remplie de telle ambiance que l'on désire, sous la pression souhaitée, et équipée d'un système de pulvérisation cathodique du métal d'une cible, on dispose une cible en titane et une ambiance d'azote.

Dans un premier temps, on procède à un dépôt dans les conditions définies par les paramètres suivants :

- pression d'argon (gaz support) : 5×10^{-3} torrs
- pression d'azote : 3×10^{-4} torrs
- 5 - cible en titane
- puissance de la décharge : $P = 10 \text{ W/cm}^2$

On obtient alors une couche de nitrure de titane Ti N de couleur jaune, que l'on laisse croître jusqu'à ce que son épaisseur atteigne quatre micromètres .

- 10 Dans un second temps, on garde les mêmes paramètres à l'exception de la pression d'azote que l'on ramène à : 2×10^{-4} torrs. On obtient alors une deuxième couche formée de nitrure $\text{Ti N}_{0,6}$, qu'on laisse croître elle aussi jusqu'à ce qu'elle atteigne une épaisseur de quatre micromètres.
- 15 On ramène ensuite la pression d'azote à la pression initiale de 3×10^{-4} torrs pour réaliser une nouvelle couche formée de nitrure de titane Ti N .

L'opération peut être répétée autant de fois que l'on veut, en formant ainsi des couches successives. Mais les
20 trois premières couches unitaires suffisent pour être conformes à l'invention.

Le revêtement ainsi obtenu, conformément à l'invention présente une couche extérieure dont la dureté est de 2000 Vickers, c'est-à-dire supérieure aux 1000 Vickers requis ;
25 son épaisseur est de quatre micromètres, c'est-à-dire inférieure aux cinq micromètres requis, et son module de Young est de 95000 N/mm^2 , c'est-à-dire inférieur aux 150000 N/mm^2 requis. En dessous, on constate l'existence d'une couche dont la dureté est de 2000 Vickers (donc supérieure
30 de plus de 500 Vickers à celle de la précédente). La troisième couche est formée de nitrure de titane Ti N , donc identique à la couche externe .

Or, ce revêtement, conforme à la présente invention, présente, par rapport à la solution classique, une résistance à la corrosion, selon le test classique du brouillard
35 salin, cinq fois supérieure et une tenue au vieillissement mécanique par grippage et fatigue trois fois supérieure.

Deuxième exemple

Pour réaliser le joint d'étanchéité, on prend cette fois

une pièce en acier classique et on opère comme il est dit précédemment pour la revêtir des couches unitaires successives.

Toutefois, dans ce cas, la première couche est réalisée
5 uniquement en ambiance d'azote, sans pulvérisation de Titane. De la sorte, cette première couche formée est à base de nitrure de fer Fe_3N . Les différentes couches unitaires ultérieures formées sont alors TiN et TiN_x .

La couche composite finale formée se présente alors com-
10 me à la figure 3 précédemment décrite.

On obtient également ici une couche composite selon l'invention qui multiplie de plusieurs fois la résistance de la pièce au vieillissement par les quatre modes décrits précédemment.

REVENDICATIONS

1 - Couche composite résistante à la fois au grippage, à l'abrasion, à la fatigue par contraintes alternées et à la corrosion, caractérisée en ce qu'elle est faite d'au moins
5 trois couches unitaires successives constituées, dans une proportion supérieure à 70 % par des combinaisons entre un métal de transition (M) et un élément non métallique appelé non métal (m), les deux premières couches unitaires à partir de la surface étant faites respectivement de deux alliages
10 M m_x du même métal de transition (M) et du même non métal (m) les compositions des deux dites couches unitaires ne différant l'une de l'autre que par les valeurs de l'indice x respectivement dans l'une et dans l'autre.

2 - Couche composite suivant la revendication 1, caracté-
15 risée en ce que la couche unitaire extérieure a une dureté supérieure à 1000 Vickers, une épaisseur inférieure à cinq micromètres, tandis que le module d'élasticité du composé qui la constitue est inférieur à 150.000 N/mm².

3 - Couche composite suivant la revendication 1, caracté-
20 risée en ce que la couche unitaire immédiatement en dessous de la précédente a une dureté supérieure d'au moins 500 Vickers à celle de la couche unitaire extérieure, et une épaisseur inférieure à cinq micromètres.

4 - Couche composite suivant la revendication 1, caracté-
25 risée en ce que la dernière couche unitaire directement au contact du substrat a une dureté supérieure à 1000 Vickers et une épaisseur inférieure à vingt micromètres.

5 - Couche composite suivant la revendication 1, caracté-
risée en ce que le non métal (m) entrant dans la composition
30 des premières couches unitaires est choisi dans le groupe: carbone, azote, oxygène, silicium, bore.

6 - Couche composite suivant la revendication 1, caracté-
risée en ce que l'indice x des alliages M m_x constituant les premières couches unitaires est compris entre 0,4 et 1.

35 7 - Couche composite suivant la revendication 1, caracté-
risée en ce que la couche unitaire extérieure est composée d'au moins 90 % du composé métal/non métal.

8 - Couche composite suivant la revendication 1, caracté-
risée en ce que la couche unitaire sous-jacente à la couche

extérieure comporte une proportion d'au moins 70 % du composé métal / non métal .

9 - Couche composite suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte plus de trois couches unitaires successives, les couches unitaires supplémentaires étant des répétitions des deux premières.

10 - Couche composite suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la dernière couche immédiatement au contact du substrat est la répétition de la couche unitaire extérieure.
10 re.

11 - Couche composite suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le métal (M) entrant dans la composition des premières couches unitaires est choisi dans le groupe : titane, tantale, hafnium, chrome, molybdène, tungstène .

15 12 - Couche composite suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les couches unitaires successives sont formées à base de titane et d'azote.

13 - Couche composite suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les couches successives sont formées à base
20 de titane et de carbone .

14 - Couche composite suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les couches unitaires successives sont formées à base de tantale et d'azote .

15 - Couche composite suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la dernière couche unitaire immédiatement au
25 contact du substrat est constituée par une combinaison métal/non métal dans laquelle le métal est le fer .

16 - Couche composite suivant les revendications 1 et 15, caractérisée en ce que la dernière couche unitaire immédiatement
30 au contact du substrat est à base de nitrure de fer .

17 - Procédé pour revêtir une pièce à l'aide d'une couche composite suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on applique chaque couche élémentaire avec une très faible épaisseur avant de déposer la
35 couche élémentaire suivante, si bien qu'on stoppe dans chaque couche élémentaire la croissance des germes cristallins initiaux avant de repartir sur d'autres germes pour la couche élémentaire suivante, ce qui a pour effet d'empêcher une accumulation des contraintes résiduelles sur l'épaisseur totale

de la couche composite .

PL.UNIQUE

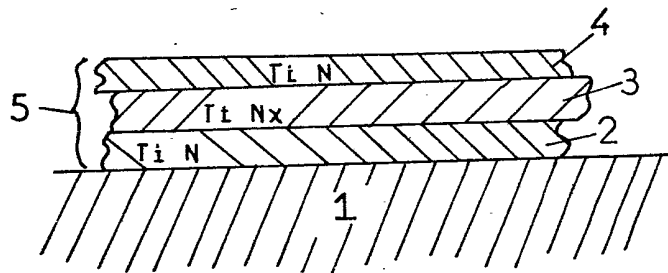


FIG.1

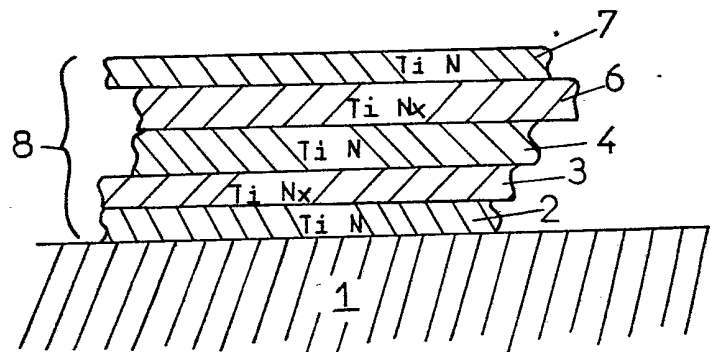


FIG.2

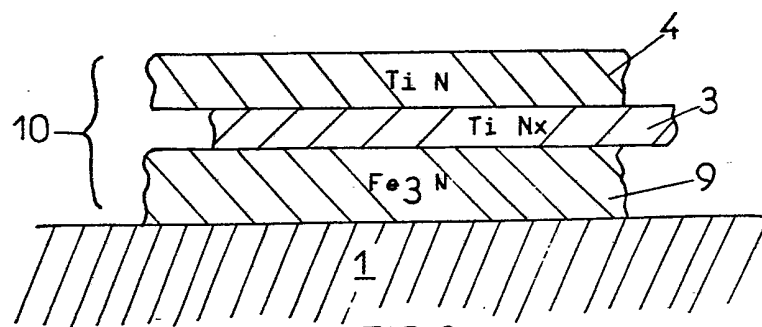


FIG.3