

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 82401774.3

51 Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 23 C 9/00**

22 Date de dépôt: 30.09.82

30 Priorité: 06.10.81 FR 8118780

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

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

71 Demandeur: Nicolas, Guy  
22, Clos Nollet  
F-91200 Athis Mons(FR)

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

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

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

57 La présente invention a pour objet un procédé de traitement contre l'usure de surface de pièces en aciers à teneur en carbone d'au moins 0,15% et le revêtement obtenu.

Le procédé est caractérisé en ce qu'on effectue successivement sur la surface à traiter un apport de soufre par exemple par dépôt de sulfure métallique et une chromisation en phase vapeur.

Le revêtement obtenu est caractérisé par la présence d'une couche de sulfure de chrome en surface et par la recristallisation partielle de la couche de carbure de chrome  $M_7C_3$  sous-jacente.

L'invention peut s'appliquer à tout système mécanique en mouvement soumis à frottement. Son intérêt est d'augmenter la résistance à l'usure et la durée de vie du système traité tout en limitant l'usure de l'antagoniste non traité en frottement.

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 <sup>de chrome</sup>  $M_{23}C_6$  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  $\mu m$ .

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 et une chromisation en phase vapeur.



Par apport préalable de soufre sur l'acier de base, on modifie les conditions d'échange entre le chromé 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 se fait préférentiellement par dépôt en surface de l'acier d'un sulfure métallique, par exemple 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 oeuvre 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  $\text{H}_2\text{S}$  et ainsi empêcher la formation de sulfure de chrome en surface de 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.

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 et une couche sous-jacente à la couche superficielle constituée de carbures de chrome  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{M}_7\text{C}_3$ . 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  $M_7C_3$ . Le molybdène codiffuse avec le chrome dans les carbures  $M_7C_3$  permettant ainsi de réduire la quantité de chrome dans cette phase et d'atteindre la teneur critique de 60% de chrome pour laquelle 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.

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.

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 de 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 "sprettering-magnétron" de  $(Fe-Mo)_3S_4$ . Cette dernière technique permet une bonne maîtrise de l'épaisseur et de la répartition du dépôt initial.

Un dépôt d'au moins 5  $\mu m$  est nécessaire pour obtenir de bons résultats. Une épaisseur de 8 à 15  $\mu m$  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. 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 :

|                                        |                        |                         |                         |
|----------------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <u>Cément</u> :                        | poudres de ferrochrome | :                       | 60-40                   |
|                                        | antifrittant           | :                       | $\text{Al}_2\text{O}_3$ |
|                                        | transporteur           | :                       | $\text{NH}_4\text{Cl}$  |
| <u>Vitesse de montée à l'isotherme</u> | :                      | $150^\circ\text{C H}^1$ |                         |
| <u>Palier isotherme</u>                | :                      | $950^\circ\text{C}$     |                         |
| <u>Temps de palier</u>                 | :                      | 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.

Il est à noter que le type de ciment 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.

La couche externe de sulfure, formée de la phase  $(\text{Cr}, \text{Mo})\text{S}$  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 de carbures se répartit en deux sous-couches de carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{M}_7\text{C}_3$ . Ce dernier carbure riche en molybdène, est 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  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  est ici beaucoup plus importante; et le carbure  $\text{M}_7\text{C}_3$  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  $\mu\text{m}$ .

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<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>. Révéleres après 0076745  
attaque basique, ces sous-couches correspondent à des carbures; la sous-  
couche B<sub>2</sub> a la morphologie typique du carbure M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 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  
5 variations relatives du soufre et du molybdène. Le fer y est en teneur quasi-  
ment nulle, et le molybdène jusqu'à 18%.

Sur la base des données du diagramme binaire chrome-soufre, il ap-  
paraît d'après le niveau de concentration du chrome dans cette couche que la  
10 phase dont elle se compose, est le sulfure de chrome CrS. Cette phase cristal-  
lise 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<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>  
15 correspondent respectivement aux carbures M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. Ils 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  
20 migrer vers les carbures en formation, a en fait diffusé jusque dans celui-ci  
à partir du dépôt initial.

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

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

La seconde couche, révélée par attaque métallographique en milieu  
basique, se compose des carbures de chrome enrichis en molybdène M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> et M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>.  
Le carbure M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> est dans ce cas partiellement recristallisé, ce qui assure un  
30 accroissement de ténacité à cette couche de carbure. La dureté du carbure M<sub>23</sub>  
C<sub>6</sub> est de  $1400 \pm 200 \text{ Hv}_{0,02}$ , celle du carbure M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> est de  $2700 \pm 500 \text{ Hv}_{0,02}$   
pour le domaine recristallisé.

Il est à noter que par chromisation directe avec des paramètres iden-  
tiques 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 para-  
mètres d'essai étaient les suivants :

- disque plans en acier 35CD4,
- pions cylindriques à bout plat de diamètre 1,5mm en acier 35CD4, traités ther-  
40 miquement pour une dureté de  $310 \text{ Hv}_{0,5}$ ,



- effort normal 1N, soit une contrainte statique normale de 0,36 MPa, 0076,745
- vitesse circonférentielle :  $500 \text{ tr. mm}^{-1}$
- vitesse linéaire de contact :  $41 \text{ m. mm}^{-1}$
- température de laboratoire :  $20^\circ\text{C}$ ,
- 5 - frottement sec,
- distance de sollicitation : 50 km.

Des essais identiques étant effectués sur disques 35CD4 chromisés directement avec les mêmes paramètres de traitement, les résultats du tableau n°1 montrent que :

- 10 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
- 15 spectrométrie Auger.

T A B L E A U N° 1

| TRAITEMENT      | TYPE DE COUCHE                                     | USURE MOYENNE EN $\text{mm}^3 10^{-1} \text{ km}^{-1}$ |      |         |
|-----------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------|---------|
|                 |                                                    | disque                                                 | pion | cumulée |
| Chromisation    | - $\text{M}_{23}\text{C}_6 / \text{M}_7\text{C}_3$ | 1,20                                                   | 1,80 | 3,00    |
| 20 directe      | :                                                  | :                                                      | :    | :       |
| Sulfo-chromisa- | - (Cr, Mo)S                                        | 0,96                                                   | 0,29 | 1,25    |
| 15 tion         | - $\text{M}_{23}\text{C}_6 / \text{M}_7\text{C}_3$ | :                                                      | :    | :       |

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 oeuvre 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.

L'invention peut s'appliquer à tout système mécanique en mouvement, réalise 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 **0078745**  
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.
- 4 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'on effectue un  
10 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 dépôt de fer-molybdène.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on dépose tout  
15 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  $\mu m$ .
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on effectue la chromisation à 950°C pendant 15 h et sans débit d'hydrogène.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce  
20 qu'on effectue ultérieurement un traitement thermique de 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 et une couche sous-jacente à la couche superficielle constituée de carbures de chrome  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$ .
- 25 10 - Revêtement de surface de pièces en acier obtenu par le 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% une couche sous-jacente à la couche superficielle constituée  
30 de carbures de chrome  $M_{23}C_6$  et  $M_7C_3$ .
- 11 - Revêtement de surface selon la revendication 9 ou 10, 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  
 $M_7C_3$ .
- 12 - Revêtement de surface selon la revendication 11, caractérisé en ce que  
35 la sous-couche de carbure de chrome  $M_7C_3$  est recristallisée sur une partie de son épaisseur à partir du substrat.



- 13 - Revêtement de surface selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce qu'il se répartit en deux couches principales de sulfure métallique et de carbures métalliques d'épaisseurs respectives de 9  $\mu\text{m}$  au moins, soit une épaisseur totale de 18  $\mu\text{m}$  au moins.
- 4





Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0076745

Numéro de la demande

EP 82 40 1774

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                                  |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                              | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes  | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                                | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 2)          |
| A                                                                                                                                                                                                                                      | CH-A- 365 921<br>(ELEKTROPHYSIKALISCHE ANSTALT<br>B. BERGHAUS)                   |                                                                                                                                                                                                                                                                        | C 23 C 9/00                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                      | FR-A-1 535 457 (B.A.T.S.)                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                      | FR-A-2 093 559 (KABUSHIKI<br>KAISHA)<br>*Page 6, ligne 26 - page 8, ligne<br>24* |                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                |
|                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                        | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int. Cl. 2) |
|                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                        | C 23 C 9/00                                    |
| Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                            |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE                                                                                                                                                                                                        |                                                                                  | Date d'achèvement de la recherche<br>14-01-1983                                                                                                                                                                                                                        | Examineur<br>DEVISME F.R.                      |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>                                                                                                                                                                                                   |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br>autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                  | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la<br>date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br><br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                |