

①② **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet:
13.12.89

⑤① Int. Cl.: **C22C 29/02, C23C 4/12,**
C23C 4/06

②① Numéro de dépôt: **87400255.3**

②② Date de dépôt: **04.02.87**

⑤④ **Composite carbure de tungstène/cobalt à propriétés frottantes améliorées.**

③⑦ Priorité: **07.02.86 FR 8601676**

④③ Date de publication de la demande:
16.09.87 Bulletin 87/38

④⑤ Mention de la délivrance du brevet:
13.12.89 Bulletin 89/50

⑧④ Etats contractants désignés:
BE DE ES GB IT

⑤⑥ Documents cités:
FR-A-2 117 731

CHEMICAL ABSTRACTS,
vol. 79, no. 10, 19 novembre 1973, page 149, résumé
no. 117819w, Columbus, Ohio, US

⑦③ Titulaire: **CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES**
MECANIQUES HYDROMECHANIQUE ET FROTTEMENT
Société dite:, Zone Industrielle Sud Rue Benoît
Fourneyron, F-42160 Andrezieux Boutheon(FR)

⑦② Inventeur: **Cartier, Michel, Chalain le Comtal,**
F-42600 Montbrison(FR)
Inventeur: **Loichon, Bertrand, 2 bis allée de Taillefer,**
F-74000 Annecy(FR)
Inventeur: **Farjaudon, Jean-Paul, Les Cèdres, Montée de**
Collonges, F-42170 Saint-Just Saint-Rambert(FR)

⑦④ Mandataire: **CABINET BONNET-THIRION, 95 Boulevard**
Beaumarchais, F-75003 Paris(FR)

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

L'invention se rapporte à une couche composite céramique métal à propriétés de frottement améliorées comprenant du carbure de tungstène et du cobalt.

5 Les céramiques et composites céramique/métal ou cermets ont des propriétés intrinsèques de dureté, tenue aux températures élevées, inertie chimique, qui les rendent souhaitables pour certains domaines mécaniques (paliers, butées, garniture d'étanchéité) et notamment lorsque les températures d'utilisation prévues (cylindres de moteur thermique par exemple) ou l'environnement (atmosphères abrasives) écartent les solutions classiques telles que l'usage de métaux résistant à la corrosion et convenablement lubrifiés.

10 Les céramiques et cermets présentent généralement dans les conditions d'emploi prévues (frottement à sec ou sous lubrification aléatoire) des coefficients de frottement largement supérieurs à 0,1, valeur maximale acceptable pour nombre d'applications, des valeurs supérieures se traduisant par des échauffements excessifs en raison de la densité d'énergie mise en jeu, ou plus simplement par des pertes élevées, qui annulent les avantages attendus d'un travail à température élevée par exemple.

15 L'étude des propriétés frottantes des cermets conduit aux constatations suivantes.

Les mauvaises propriétés de frottement des cermets seraient dues pour la majeure part au métal qui constitue le liant, et présente en soi des propriétés tribologiques médiocres ou mauvaises. Avec une teneur en liant de 10 % on observe souvent un comportement en frottement typiquement métallique avec 20 formations de soudures, usure de type adhésif, transfert de matière.

Néanmoins, le liant métallique ayant pour rôle premier de réduire la fragilité propre aux matériaux céramiques, la diminution de teneur en liant améliore certes le coefficient de frottement et réduit l'usure de type adhésif, mais accroît la fragilité des couches, avec en corollaire une diminution de la résistance à l'usure mécanique.

25 Or la Demanderesse a découvert qu'en incluant dans le matériau de la couche céramique métal du carbone libre, on pouvait supprimer pratiquement l'effet du liant métallique sur la résistance à l'usure de type adhésif, et obtenir conjointement des coefficients de frottement remarquablement bas.

Dans la ligne de cette découverte, l'invention propose une couche composite céramique métal à propriétés de frottement améliorées, comprenant du carbure de tungstène et du cobalt, caractérisée en ce 30 qu'elle comporte du carbone libre, sa composition relative étant de 30 à 50 atomes de carbone libre, de 3 à 12 atomes de cobalt, et des molécules de carbure de tungstène pour compléter à cent.

De préférence la teneur en cobalt est comprise entre 3 et 7 atomes pour cent particules, atomes ou molécules.

35 Les caractéristiques, avantages et propriétés des couches composites de l'invention ressortiront d'ailleurs de la description qui va suivre à titre d'exemple, en référence aux dessins annexés dans lesquels :

la figure 1 est un diagramme de la résistance au grippage et à l'usure de couches composites en fonction de leur composition ;

40 la figure 2 est un diagramme des coefficients de frottement mesurés de couches en fonction de l'effort de pression appliqué.

On précise que les couches ont été obtenues par un processus dérivé de la préparation classique des couches de composite carbure de tungstène/cobalt par pulvérisation dans un plasma d'arc, et que le 45 carbone présent à l'état libre dans les couches provient au moins en majeure partie d'une décomposition thermique du carbure de tungstène.

Les essais en frottement ont été exécutés sur une machine tribomètre, où une bague tournante est appliquée sur une plaquette antagoniste sous une charge déterminée, la vitesse de rotation de la bague étant réglée pour que la vitesse linéaire de glissement soit de 0,5 m/s.

50 On a reporté sur la figure 1 des essais préliminaires qui ont conduit à déterminer les compositions des couches les plus favorables.

On a porté en abscisse la teneur en cobalt, exprimée en nombre d'atomes pour 100 particules, et en ordonnée une valeur de performances tribologiques, exprimées en unités arbitraires, proportionnelles au seuil de pression de contact frottant qui produit des dégradations irrémédiables de la couche.

55 Les résultats d'essais effectués sur des couches qui ne contiennent que du carbure de tungstène et du cobalt Co se situent entre les courbes a et b.

Les résultats d'essais effectués sur des couches comportant en outre du carbone à des teneurs de 30 à 50 % correspondent à la zone comprise entre les courbes c et d ; dans cette zone il n'y a pas de corrélation sensible entre la dispersion des performances et les teneurs en carbone.

60 Pour les couches sans carbone les performances sont médiocres. Elles augmentent, pour les faibles teneurs en cobalt, avec cette teneur, pour se stabiliser au-delà de 10-12 at. % de cobalt. La dispersion des résultats, représentée par l'écart entre les courbes a et b, reste faible.

Les observations des échantillons après essai confirment que, en deçà de 10 atomes pour cent de Co, l'usure apparaît comme une usure mécanique (contraintes mécaniques et thermiques au point de contact) ; au-delà de 10 atomes pour cent le phénomène d'usure adhésive (grippage) devient prépondérant.

Pour les couches avec carbone 30-50 atomes pour cent, les performances sont très nettement améliorées pour des teneurs en cobalt comprises entre 3 et 12 atomes pour cent. Mais, de plus, pour des teneurs comprises entre 3 et 7 atomes de cobalt pour cent, où se situent les maximums de performance, la dispersion des résultats, représentée par l'écart entre les courbes c et d, reste très faible, de sorte que les variations de composition des couches ternaires n'affecteront que très peu les performances. La répétabilité des performances n'implique pas un contrôle très précis de la composition autour de la valeur moyenne.

Les observations des échantillons après essais montrent que :

- la présence de carbone limite, voire supprime, l'usure adhésive, jusqu'à des teneurs en cobalt atteignant, 16 à 18 atomes pour cent. Cette usure adhésive réapparaît pour des teneurs en cobalt supérieures.

Les performances optimales se présentent pour une teneur en cobalt d'environ 4 à 5 atomes de cobalt pour cent, c'est-à-dire pour une teneur où, en l'absence de carbone, les couches sont nettement affectées par l'usure mécanique (due à la sensibilité aux contraintes mécaniques et thermiques).

On a mis en évidence, par des essais micrographiques, que le frottement de la bague recouverte sur la plaquette antagoniste créait, à l'interface, un film superficiel, ou film de transfert, présentant une teneur élevée en carbone, qui limite l'action intrinsèque des liants métalliques. Ces films de transfert bénéficient des hautes qualités mécaniques du substrat de carbure de tungstène (dureté et module de Young) qui ne sont pas affectées par les températures élevées développées à l'interface par le frottement. Ces films de transfert présentent une excellente tenue aux contraintes mécaniques, en compression et en cisaillement.

On notera que, après qu'un frottement de rodage ait établi le film de transfert, le cobalt présent dans la couche composite peut subir des altérations physicochimiques sans répercussions défavorables sur le fonctionnement et la longévité. Il semblerait même, au contraire, que la formation de composé du cobalt puisse être bénéfique, car en général ces composés présentent de meilleures propriétés tribologiques.

Par ailleurs on a vérifié qu'à moins de 30 atomes pour cent de carbone, les films de transfert se développent insuffisamment, tandis qu'au-delà de 50 atomes pour cent de carbone, la couche composite présente une cohésion réduite.

Les essais de couches composites ont ensuite porté sur la détermination du coefficient de frottement, sous charges croissantes.

Les essais ont été exécutés sur machine tribomètre dans les conditions suivantes :

- Revêtement appliqué à la bague tournante
- Nature de la plaquette antagoniste Acier 35 CD4 trempé-revenu
- Vitesse de glissement 0,5 m/s
- Frottement à sec, sans interposition de lubrifiant étranger
- Charge croissant par paliers de 100 N depuis 100 N jusqu'à 1 000 N, qui correspondent à 100-340 N/mm² en pression hertzienne au contact.

La composition de l'échantillon de l'invention I était Co 4 atomes pour cent, C 50 atomes pour cent. On a fait des essais comparatifs avec des revêtements de compositions situées en dehors du cadre de l'invention.

Echantillon II Co 10 at. % C 33 at. %

Echantillon III Co 20 at % C 30 at. %

Les résultats sont reportés sur la figure 2, chaque courbe portant le repère de l'échantillon correspondant.

L'échantillon I présente un coefficient de frottement d'environ 0,1 pour une charge de 100 newtons pour s'abaisser à 0,07 sous 400 N et 0,06 sous 1 000 N.

En fin d'essai l'usure était négligeable. On infère de ces résultats que la pression spécifique admissible est supérieure à 340 N/mm² (cette valeur représentant la charge maximale de la machine utilisée).

Par comparaison l'échantillon II présente sous 100 N un coefficient de frottement de 0,15, qui croît plus que linéairement avec la charge pour atteindre 0,18 sous 500 N.

L'échantillon III présente, sous 100 N un coefficient de frottement de 0,2 qui croît très vite avec la charge, en dépassant 0,4 sous 200 N.

On a conduit une troisième série d'essais, pour apprécier l'influence de la surface frottante antagoniste.

La bague tournante était, dans tous les cas, de même composition que l'échantillon I.

L'essai IV a porté sur une plaquette munie d'un revêtement de même composition que la bague.

L'essai V a porté sur une plaquette en acier recouverte d'un revêtement de nitrure de titane.

L'essai VI sur une plaquette en acier Z30 C 13.

L'essai VII sur une plaquette en alumine frittée.

Les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau – Coefficients de frottement

Numéro d'essai	Charge P (N)									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
IV	0,10	0,10	0,08	0,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
V	0,15	0,12	0,08	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
VI	0,15	0,12	0,11	0,12	0,08	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04
VII	0,16	0,12	0,10	0,09	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07

Il ressort de ce tableau que tous les coefficients de frottement sont, en faisant abstraction de valeurs liées à la période de rodage, du même ordre de grandeur, quelle que soit la nature de la couche antagoniste du revêtement selon l'invention. On remarquera en particulier le comportement favorable des couches composites de l'invention, en frottement sur l'alumine frittée.

On doit rappeler que les essais I et IV-VII ont été exécutés en faisant croître la charge. On notera que si, par la suite, on fait décroître la charge, on retrouve sensiblement les mêmes coefficients de frottement pour les mêmes charges ; notamment on observe dans ce cas, où l'on fait décroître la charge, une augmentation du coefficient de frottement dans la zone 500-300 N.

Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux exemples décrits, mais en embrasse toutes les variantes d'exécution dans le cadre des revendications.

Revendications

1. Couche composite céramique métal à propriétés de frottement améliorées, comprenant du carbure de tungstène et du cobalt, caractérisée en ce qu'elle comporte du carbone libre, sa composition relative étant de 30 à 50 atomes de carbone libre, de 3 à 12 atomes de cobalt, et des molécules de carbure de tungstène pour compléter à cent.

2. Couche composite selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition relative comprend de 3 à 7 atomes de cobalt.

3. Couche composite selon la revendication 2, caractérisée en ce que sa composition relative comprend sensiblement 50 atomes de carbone libre, 4 atomes de cobalt et 46 molécules de carbure de tungstène.

4. Couche composite selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le carbone libre contenu provient, au moins pour sa majeure partie, d'une décomposition de carbure de tungstène.

Patentansprüche

1. Keramikmetall-Verbundschicht mit verbesserten Reibungseigenschaften, die Wolframkarbid und Kobalt umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß sie freien Kohlenstoff umfaßt, wobei deren relative Zusammensetzung gleich 30 bis 50 Atome freien Kohlenstoff, 3 bis 12 Atome Kobalt sowie Wolframkarbidmoleküle zur Vervollständigung auf hundert ist.

2. Verbundschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die relative Zusammensetzung 3 bis 7 Atome Kobalt umfaßt.

3. Verbundschicht nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ihre relative Zusammensetzung im wesentlichen 50 Atome freien Kohlenstoffs, 4 Atome Kobalt und 46 Moleküle Wolframkarbid umfaßt.

4. Verbundschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der enthaltene freie Kohlenstoff wenigstens zum größeren Teil aus einer Zersetzung des Wolframkarbids stammt.

Claims

1. A ceramic/metal composite layer, having improved friction properties, containing tungsten carbide and cobalt, characterized in that it contains free carbon and its relative composition is 30 to 50 atoms of free carbon, 3 to 12 atoms of cobalt, and molecules of tungsten carbide to make up to 100.

2. A composite layer according to claim 1, characterized in that its relative composition includes 3 to 7 atoms of cobalt.

3. A composite layer according to claim 2, characterized in that its relative composition includes substantially 50 atoms of free carbon, 4 atoms of cobalt, and 46 molecules of tungsten carbide.

4. A composite layer according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the free carbon is derived, at least for the most part, from decomposition of tungsten carbide.

FIG. 1

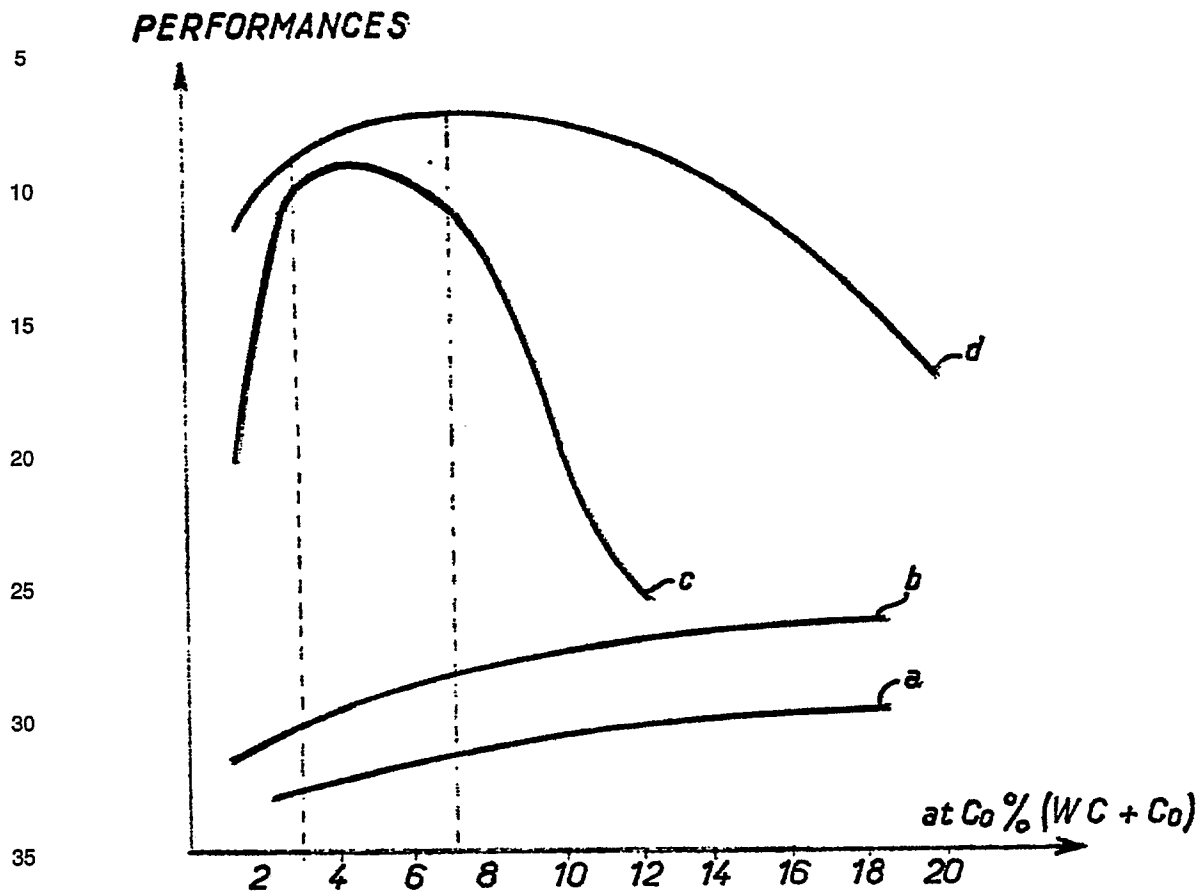


FIG. 2

