

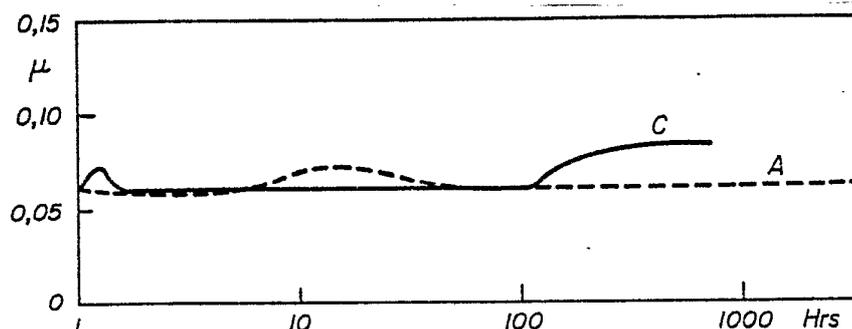


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>3</sup>:</b> C23C 15/00; G04B 31/08	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> WO 80/00712  <b>(43) Date de publication internationale:</b> 17 avril 1980 (17.04.80)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/CH79/00132 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 8 octobre 1979 (08.10.79) <b>(31) Numéro de la demande prioritaire:</b> 10455/78 <b>(32) Date de priorité:</b> 9 octobre 1978 (09.10.78) <b>(33) Pays de priorité:</b> CH <b>(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):</b> BATT-ELLE MEMORIAL INSTITUTE [US/CH]; Route de Drize, 7, CH-1227 Carouge (CH). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BERGMANN, Erich [CH]; Rue des Bains, 26, CH-2503 Bienne (CH). MELET, Georges [FR/CH]; Rue des Boudines, 15, CH-1217 Meyrin (CH).	<b>(74) Mandataire:</b> DOUSSE, Blasco; Route de Drize, 7, CH-1227 Carouge (CH).  <b>(81) États désignés:</b> CH, JP, US.  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale</i>	

**(54) Title:** PROCESS FOR DEPOSITING ON SUBSTRATES BY SPRAYING AN AUTOLUBRICATING COATING OF METAL CHALCOGENIDES, COATING OBTAINED BY SUCH PROCESS AND SPRAYABLE COMPOSITION FOR APPLICATION OF THE PROCESS

**(54) Titre:** PROCÉDE POUR DEPOSER SUR DES SUBSTRATS, PAR PULVERISATION CATHODIQUE, UN REVETEMENT AUTO-LUBRIFIANT DE CHALCOGENURES METALLIQUES, REVETEMENT OBTENU PAR CE PROCÉDE ET COMPOSITION PULVERISABLE POUR METTRE CELUI-CI EN ŒUVRE



**(57) Abstract**

Application on substrates of a self-lubricating layer of metal chalcogenide, with the cathode spraying process, by using as target chalcogenides comprising an excess of one of the elements in a free state, composing such chalcogenides. According to this process, the cathodic space of said target is submitted to a magnetic field and the current spraying density is selected so that the deposit rate is at least 0.1 m/min. The coating layer obtained is of the turbostratic type.

**(57) Abrégé**

Application sur des substrats d'une couche auto-lubrifiante de chalcogénure métallique, par le procédé de pulvérisation cathodique, en utilisant comme cible des chalcogénures comprenant un excès de l'un des éléments à l'état libre, constituant ce chalcogénure. Suivant ce procédé l'espace cathodique de ladite cible est soumis à un champ magnétique et la densité du courant de pulvérisation est choisie telle que la vitesse de dépôt soit d'au moins 0,1 mm/min. La couche de revêtement obtenue est de type turbostratique.

***UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION***

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	LU	Luxembourg
BR	Brésil	MC	Monaco
CF	République Centrafricaine	MG	Madagascar
CG	Congo	MW	Malaïwi
CH	Suisse	NL	Pays-Bas
CM	Cameroun	RO	Roumanie
DE	Allemagne, République fédérale d'	SE	Suède
DK	Danemark	SN	Sénégal
FR	France	SU	Union soviétique
GA	Gabon	TD	Tchad
GB	Royaume-Uni	TG	Togo
JP	Japon	US	Etats-Unis d'Amérique

PROCEDE POUR DEPOSER SUR DES SUBSTRATS, PAR PULVERISATION  
CATHODIQUE, UN REVETEMENT AUTO-LUBRIFIANT DE CHALCOGENURES  
METALLIQUES, REVETEMENT OBTENU PAR CE PROCEDE ET COMPOSITION  
PULVERISABLE POUR METTRE CELUI-CI EN OEUVRE.

Domaine technique

La présente invention a pour objets un procédé utilisable pour revêtir des substrats, par pulvérisation cathodique, d'une couche auto-lubrifiante de chalcogénures métalliques, une composition pour la mise en oeuvre de ce procédé et le revêtement auto-lubrifiant résultant de la mise en oeuvre de ce procédé.

Par chalcogénures métalliques, on entend ici des sulfures, séléniures et tellures métalliques, notamment de Mo, W, Nb, V, Zr, Ti et Ta dont la structure habituellement cristalline et lamellaire permet la constitution de couches à faible coefficient de friction utilisables pour revêtir des pièces métalliques en frottement à sec, en faciliter le glissement et en diminuer l'usure.

Technique antérieure

Le dépôt, par pulvérisation cathodique, de couches anti-friction de sulfure de molybdène est déjà connu. Ainsi Spalvins (ASLE Transactions 14, [4], 267-274 (1971); NASA TM X-71742 (1975) décrit le dépôt de telles couches sur des surfaces métalliques à haut degré de polissage ( $5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ ) en utilisant la technique connue sous le nom de pulvérisation à radio-fréquence et polarisation DC.

Spalvins a utilisé une cible de  $\text{MoS}_2$  pur et travaillé dans des conditions permettant d'obtenir sur différents substrats (Ni, Au, Ag, Co, Mo, W, Ti, Al, des aciers, le verre et certaines résines synthétiques) des dépôts adhérents amorphes ou microcristallins auto-lubrifiants, à la vitesse d'environ  $0,015 \mu\text{m}$  à la minute. De tels



films présentait des coefficients de friction (mesurés dans le vide poussé grâce au dispositif "disque et bille" décrit plus loin) de l'ordre de 0,03 à 0,04 pour des épaisseurs de 0,2 à 0,65  $\mu\text{m}$ . Cependant, ce procédé présente certains inconvénients. Ainsi, à cause de sa faible efficacité, il ne permet guère d'obtenir des dépôts dont l'épaisseur dépasse sensiblement 0,5 à 1  $\mu\text{m}$  et il a tendance à former des excroissances de  $\text{MoS}_2$  sur les inégalités des substrats, ce qui nécessite, pour l'obtention de revêtements anti-friction utilisables industriellement, que les substrats à plaquer soient très hautement polis. De plus, la structure des dépôts ne présente pas des qualités très favorables de résistance à l'usure surtout lorsqu'il fait humide. Finalement, et ceci pour une raison inconnue, les dépôts obtenus par la méthode Spalvins n'adhèrent pas au cuivre et au bronze, ce qui est un inconvénient grave dans le cas de revêtements anti-friction destinés à des paliers ou des pièces de micro-mécanique souvent fabriquées en laiton ou en bronze.

#### Exposé de l'invention

Le procédé de l'invention remédie à ces inconvénients; il est caractérisé par le fait que l'espace cathodique de la cible (c'est-à-dire la région où se produisent les phénomènes engendrant la formation des ions responsables de la pulvérisation) est soumise à un champ magnétique, que la distance entre cette cible et le substrat à revêtir correspond au libre parcours moyen des fragments pulvérisés de la cible (en général, de 1,5 à 7 mm suivant les pressions de pulvérisation qui peuvent varier, le plus souvent, entre  $2 \cdot 10^{-3}$  et  $8 \cdot 10^{-4}$  Torr) et que la densité du courant de pulvérisation est telle que la vitesse de dépôt, sur la surface du substrat faisant face à la cible, soit d'au moins 0,1  $\mu\text{m}$  par minute. Dans ces conditions, le dépôt est régulier et il n'est plus besoin de se préoccuper particulièrement de l'état de surface du substrat avant revêtement. Bien au contraire, on a constaté qu'une certaine rugosité du substrat favorise l'adhérence des présents dépôts auto-lubrifiants.

Par ailleurs, la composition des revêtements obtenus par pulvérisation cathodique ne reproduit pas fidèlement, en général, celle du matériau de la cible et, le plus souvent, les dépôts de  $\text{MoS}_2$



obtenus à partir de  $\text{MoS}_2$  pulvérisé sont souvent déficients en soufre et riches en molybdène ou vice versa et leurs propriétés physiques peuvent en être affectées.

La composition de pulvérisation de l'invention remédie à ces  
5 inconvénients.

Cette composition est caractérisée par le fait qu'elle comprend, en mélange avec le ou les chalcogénures métalliques à déposer, un excès d'au moins un des composants métalliques ou métalloïdiques de celui-ci ou de ceux-ci à l'état élémentaire, le tout  
10 sous forme d'une poudre à l'état compacté logée dans le réceptacle cathodique du dispositif de pulvérisation en constituant la cible de celui-ci.

#### Meilleures manières de réaliser l'invention

Le contenu en chalcogène ou en métal libre de la présente composition à pulvériser cathodiquement peut être très variable suivant les besoins, ceux-ci étant, bien entendu, fonction des conditions de fonctionnement de la pièce traitée. Par exemple, dans le cas de sulfure de molybdène, la composition peut contenir, sous forme de mélange de poudres, du  $\text{MoS}_2$  pur avec de 0,001 % à quelques pourcents de soufre ou de molybdène élémentaires, la quantité exacte de ces éléments dépendant des conditions opératoires de  
20 la pulvérisation et de la composition déterminée du dépôt qu'on désire obtenir (dépôt pauvre en soufre, ou correspondant stoechiométriquement à la formule  $\text{MoS}_2$ , ou riche en soufre). On verra plus loin, dans la partie spéciale de la présente description, qu'on a pu établir une relation précise entre la composition de la cible et celle du dépôt des autres chalcogénures et de leurs mélanges avec un ou plusieurs chalcogènes libres. Ainsi, par exemple,  
30 le procédé convient pour déposer des couches mixtes de sulfure et séléniure de molybdène pouvant contenir un excès de soufre, de sélénium ou de ces deux métalloïdes.

Dans le procédé de l'invention, le champ magnétique auquel est soumis l'espace cathodique peut être fourni par un aimant permanent faisant partie du support cathodique (dispositif "cathode  
35 magnétron" décrit, par exemple, dans la publication suivante : Catalogue VIDE 1976, la Physique Appliquée Industrie, 16 rue André-Ampère, 700-95004 Cergy, France). Par ailleurs, le dispositif de



pulvérisation cathodique permettant de mettre en oeuvre le présent procédé peut être un appareil commercial quelconque possédant les caractéristiques adéquates. A ce titre, on peut citer l'appareil "S-GUN thin film source" de la Société VARIAN, Palo-Alto, Californie.

On ne connaît pas exactement les raisons pour lesquelles le présent procédé ne donne pas lieu à la formation d'excroissances comme dans le cas des procédés antérieurs. On pense cependant que cet effet est en rapport avec la vitesse de dépôt qui est très supérieure à celle des anciens procédés.

Pour réaliser de telles vitesses de dépôts, on opère avantageusement sous une tension cathodique de 400 à 800 volt et sous une densité de courant cathodique de 5 à 20 mA/cm<sup>2</sup>, le champ magnétique étant de l'ordre de 45 à 100·10<sup>3</sup> A/m.

Pour préparer la composition de l'invention sous sa forme de cible pour pulvérisation cathodique on mélange, par exemple dans le cas d'un produit riche en chalcogène, le chalcogénure en poudre avec le chalcogène également en poudre, on remplit la zone évacuée appropriée de la cathode de ce mélange et on soumet le tout à une forte pression, par exemple de l'ordre de 0,5 à 1 T/cm<sup>2</sup>, de manière que la poudre se prenne en bloc.

Pour la mise en oeuvre pratique du présent procédé on procède avantageusement comme suit : On sélectionne les pièces à plaquer (celles-ci peuvent être des plaquettes échantillon ou des pièces de mécanique), on les décape mécaniquement et on les nettoie par un procédé habituel et on les dispose sur le porte-substrat d'un appareil de pulvérisation cathodique. Eventuellement, on masque les zones des pièces ne devant pas être plaquées (par un écran, une épargne ou par l'emploi d'un porte-objet ajouré). On fixe le porte-cible contenant la présente composition pressée sur le support de cathode, on ferme l'appareil et on y fait le vide. Puis on introduit un gaz rare (Ar, Kr, Xe) sous une pression de l'ordre de 10<sup>-2</sup> Torr, on met l'appareil sous tension et on procède à un décapage ionique préliminaire des substrats en polarisant ceux-ci de manière appropriée. Puis on abaisse la pression entre environ 2·10<sup>-3</sup> et 8·10<sup>-4</sup> Torr, on polarise la cathode sous une tension comprise entre les valeurs de tensions ci-dessus et on commence



la pulvérisation proprement dite, l'opération de décapage n'étant arrêtée qu'après coup pour éviter que les impuretés arrachées lors du décapage ne se redéposent sur les pièces au début de l'opération de pulvérisation. On continue le dépôt jusqu'à obtention d'un  
5 film d'une épaisseur d'environ 0,2 à 3  $\mu\text{m}$ , des épaisseurs de l'ordre de 1,5  $\mu\text{m}$  étant les plus favorables au point de vue lubrification. On peut effectuer ces dépôts à diverses températures en chauffant les substrats au moyen d'une résistance incorporée au porte-objet. On préfère cependant travailler à température ordi-  
10 naire, les dépôts obtenus dans ces conditions ayant une structure cristalline satisfaisante pour l'usage prévu.

La nature de la matière des substrats peut être quelconque. Dans la pratique, on a revêtu, par le présent procédé, des pièces de laiton, cuivre, différents aciers, or, nickel, manifer (un al-  
15 liage Mn-Ni-Cu), etc., sans constater de différences notables dans les propriétés des dépôts en fonction du substrat.

Les revêtements auto-lubrifiants qu'on obtient suivant le procédé de l'invention sont, soit micro-cristallins lamellaires comme le  $\text{MoSe}_2$ , soit amorphe comme le  $\text{MoTe}_2$  et le  $\text{TaSe}_2$ , soit "turbostratique" comme  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  et  $\text{WS}_2$ . La forme turbostratique, définie  
20 plus loin, constitue une forme de dépôt auto-lubrifiant particulièrement intéressante à cause de sa remarquable résistance à l'abrasion, la longue durée de vie des pièces en frottement qui en sont munies, et à son indifférence aux conditions climatiques ex-  
25 térieures, notamment à l'humidité ambiante.

La morphologie "turbostratique", qui peut être décelée par les spectres de diffraction aux rayons X (présence d'un pic unique d'indice 002, alors que l'état lamellaire cristallin se distingue par la présence de plusieurs pics, par exemple, 110, 105,  
30 103, 100, 002 et l'état amorphe par une absence de pics), est définie par les inventeurs de la manière suivante :

"ETATS DE CRISTALLISATION :

Dans les substances courantes comme les métaux ou les céramiques, la cristallinité peut varier du monocristal, passant par  
35 les états polycristallins de plus en plus fins, jusqu'à l'état dit "amorphe". Ces états sont plus ou moins isotropiques, c'est-à-dire avec des propriétés à peu près uniformes dans toutes les directions.



Dans une structure lamellaire en couches (structure feuilletée), comme le  $\text{MoS}_2$ , le graphite, le mica, etc., les propriétés sont très anisotropiques dès le début. A l'intérieur des "feuilles" (nous appelons ici "feuille" une couche cristalline d'une épaisseur monomoléculaire) le type des liaisons est covalent et entre les feuilles du type Van der Waals, ce qui rend ces substances facilement clivables. Ainsi, les états de cristallisation sont différents de ceux mentionnés ci-dessus. Ici, un monocristal est effectivement une pile de monocristaux de deux dimensions. Dans une série avec une décroissance du degré de cristallisation, c'est d'une part la dimension latérale des feuilles et d'autre part la coordination relative de l'orientation des différentes feuilles (ou petits paquets de feuilles) qui diminuent. Ce stade est appelé un état "turbostratique". Les normales de toutes les feuilles sont pratiquement parallèles, mais la rotation autour de cette normale est arbitraire. Alors, même dans un état de faible cristallisation la couche du dépôt entier est fortement anisotropique. La cristallisation peut se dégrader jusqu'à un état "amorphe" pratiquement isotropique où tout ce qui reste de feuilles a la dimension d'un petit amas d'atomes". L'état "turbostratique" est également défini par W. BOLLMANN dans *Electron Microscope Study of Radiation Damages in Graphite*, J. Appl. Physics 32, 869-876 (1961).

Les exemples qui suivent illustrent l'invention en détail. Pour une meilleure compréhension des exemples on se référera au dessin en annexe.

#### Applications Industrielles

La figure 1 est un schéma d'une installation de pulvérisation cathodique.

La figure 2 est un graphique montrant la relation entre le pourcentage de soufre des compositions, suivant l'invention, pour le dépôt du  $\text{MoS}_2$  et celui desdits dépôts obtenus par pulvérisation cathodique.

La figure 3 est un graphique montrant la variation du coefficient de friction  $\eta$  de deux dépôts de  $\text{MoS}_2$  en fonction du temps de frottement.

La figure 4 est un graphique du même type que celui de la figure 3.



La figure 5 est un graphique montrant la variation du coefficient de friction en fonction de l'épaisseur du dépôt et suivant l'état de préparation de surface du substrat avant revêtement.

Exemple 1

5 On prépare 3 poudres A, B et C destinées à constituer les cibles d'un appareil de pulvérisation cathodique de la manière suivante :

A : On utilise 20 g de sulfure de molybdène (MERCK, qualité puriss.) dont l'analyse indique qu'elle contient 61,96 % de Mo et  
10 38,03 % de S, d'autres éléments n'étant pas décelables par les moyens d'analyse utilisés (gravimétrie). En fait, cette composition ne correspond pas exactement à du  $\text{MoS}_2$  pur (lequel devrait contenir 59,94 % de Mo et 40,06 % de S), mais plutôt à un sulfure de molybdène contenant un léger excès de métal libre (formule calculée  $\text{Mo}_{1,089}\text{S}_2$ ).

B : A un autre lot de 20 g du sulfure de molybdène constituant la composition A ci-dessus, on ajoute 1,74 g de soufre pur (FLUKA) de manière à porter la concentration en soufre du tout à 43 %.

C : On procède de même avec un troisième lot et on ajoute  
20 4,08 g de S à 20 g du sulfure de molybdène (MERCK) de manière à porter la concentration en soufre à 48,5 %.

On passe les trois compositions dans un broyeur-mélangeur de façon à réaliser des poudres fines intimement mélangées.

Puis on introduit la poudre A dans la cavité d'un disque porte-  
25 cible d'un appareil de pulvérisation cathodique (plaque en Al ou en anti-corrodal de 5 mm d'épaisseur munie d'une creusure circulaire de 60 mm de diamètre et de 2 mm de profondeur). On tasse bien la poudre en la régularisant et, après avoir intercalé une rondelle de papier anti-adhérent, on la soumet à une pression de  $0,6 \text{ T/cm}^2$   
30 produite par le piston d'une presse hydraulique. Après quelques secondes on obtient ainsi un gâteau homogène et solide de poudre compactée.

Par ailleurs, on sélectionne un certain nombre de plaquettes échantillon s'adaptant au porte-substrat de l'appareil de pulvé-  
35 risation cathodique. Ces plaquettes, rectangles de  $40 \times 20 \times 1 \text{ mm}$  ou disques  $\phi 17 \text{ mm}$ , épaisseur 1,4 mm, sont choisies en cuivre, laiton, bronze, fer, nickel, manifer et sont placées dans ledit porte-

substrat de manière à recevoir un dépôt par pulvérisation. Pour la préparation de surface de ces plaquettes, on a utilisé les méthodes suivantes :

Polissage 1 (P-1) : Polissage grossier avec une bande abrasive de 125  $\mu\text{m}$

Polissage 2 (P-2) : Polissage plus fin avec une pâte de 15  $\mu\text{m}$

Polissage 3 (P-3) : Polissage fin avec une pâte finale de 0,25  $\mu\text{m}$ .

Après le polissage les plaquettes ont été décapées mécaniquement, puis dégraissées dans le trichloréthylène chaud (5 min.) puis rincées à l'alcool et séchées.

L'appareil de pulvérisation cathodique utilisé est représenté schématiquement à la figure 1. Cet appareil comprend une enceinte 1 étanche contenant d'une part un porte-substrat 2 et une cathode 3. Cette cathode comprend, en tant qu'organes essentiels (les seuls représentés ici) un aimant 4, une plaque porte-cible 5 dans laquelle est ménagée une creusure 6 remplie de la poudre compactée à pulvériser comme on l'a vu plus haut et, pour refroidir le tout, une circulation 7 de liquide réfrigérant, par exemple  $\text{H}_2\text{O}$ . Le présent appareil est alimenté par deux sources de haute tension, l'une 8 pour la polarisation de la cathode et l'autre 9, pour polariser les substrats pendant le décapage ionique préliminaire.

Finalemment, en ce qui concerne l'alimentation en gaz rare d'ionisation, le présent appareil comprend encore une jauge de lecture des pressions 10 et un dispositif auto-régulateur de ladite pression composé d'une jauge de commande 11, pilotant un régulateur électronique 12, celui-ci agissant sur une vanne 13 d'entrée du gaz (par exemple Ar) de manière à maintenir à une valeur constante et prédéterminée la pression de ce gaz pendant la pulvérisation. Par ailleurs, l'appareil comprend encore un conduit d'évacuation 14 relié à la pompe à vide non représentée.

A titre indicatif, les organes fonctionnels du présent appareil ont été choisis parmi les produits commerciaux suivants :

Alimentation HT (8) : 0 à 2,4 KV, courant jusqu'à 400 mA.

Alimentation HT (9) : Générateur WITIMER 0-2000 V, courant jusqu'à 30 mA, séparée du porte-substrat par 100 k $\Omega$ .

Jauge (10) : Jauge thermocouples HASTINGS DV6-M



Jauge (11) : PIRANI BALZERS NV4

Régulateur (12) : Coffret de contrôle BALZERS RVG2

Vanne (13) : BALZERS RV27E

Après avoir disposé les plaquettes sur le porte-substrat 2,  
5 on fixe le porte-cible contenant la poudre A pressée sur la catho-  
de. 3 et on règle la distance entre celle-ci et le substrat de ma-  
nière qu'elle corresponde au libre parcours moyen de particules  
du matériau pulvérisé, c'est-à-dire environ 3 à 6 mm dans les con-  
ditions opératoires du présent Exemple. On ferme l'appareil et on  
10 y fait le vide ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  Torr) avec une pompe à diffusion de  
type BALZERS PST 900A.

Puis, par l'entremise de la vanne 13 on introduit de l'argon  
à 99,9 % provenant d'un cylindre et on règle la pression à  $5 \cdot 10^{-2}$   
Torr. On polarise le porte-objet et on procède pendant 6 min au  
15 décapage ionique des plaquettes de substrat sous un courant de 2mA.  
Puis, sans arrêter le courant de décapage, on règle la pression  
d'argon à  $2 \times 10^{-3}$  Torr, on enclenche le courant de pulvérisation  
de manière que les deux effets se superposent, ceci pour éviter  
une retombée des produits de décapage sur le substrat. Après quel-  
20 ques secondes on coupe le circuit de décapage et on laisse le dépôt  
se poursuivre sous  $7 \text{ mA/cm}^2$  de cible, ce qui donne une vitesse de  
dépôt de  $0,1 \mu\text{m/min}$ .

Lorsqu'on estime qu'il s'est déposé environ  $1,5$  à  $1,8 \mu\text{m}$  de  
produit auto-lubrifiant, on arrête l'opération et on retire les  
25 plaquettes de l'appareil afin de les soumettre aux analyses et aux  
tests de friction et on répète la même opération sur d'autres sub-  
strats en utilisant successivement comme cibles les compositions  
B et C.

Puis on recommence le tout avec d'autres plaquettes en lais-  
30 sant la pulvérisation s'effectuer pendant des périodes différen-  
tes, de manière à obtenir toute une gamme d'échantillons de matiè-  
res diverses, recouverts de films de compositions et d'épaisseurs  
différentes et déposés sur des surfaces de finitions différentes.

Les compositions chimiques des dépôts ont été analysées et  
35 portées sur un graphique en fonction de celles des poudres corres-  
pondantes ayant servi de cible (voir fig. 2). On constate, d'après  
ce graphique, qu'il existe, dans les conditions opératoires pré-

citées, une relation pratiquement linéaire entre la composition des mélanges de départ et celle des revêtements. On voit aussi qu'à une composition pulvérisable contenant 42,8 % de S correspond un dépôt contenant 40,06 % de soufre (quantité stoechiométrique correspondant à la formule  $\text{MoS}_2$ ).

Les tests de friction auxquels ont été ensuite soumis ces échantillons sont les suivants :

I. Test de "disque et bille" : L'appareil utilisé pour cet essai, dont une forme est décrite dans ASLE transactions 14, [4], 267-274, comprend un disque support sur lequel on monte l'échantillon à tester sous forme d'une plaquette de forme circulaire contre laquelle applique une butée à bille dont la pression contre l'échantillon est réglable et qui comporte un jeu de jauges de contrainte permettant de mesurer la force de frottement entre la bille et l'échantillon. Le disque étant mis en rotation à une vitesse déterminée, on note le nombre de tours ou le temps nécessaire pour éroder le dépôt (c'est-à-dire provoquer une augmentation notable de la friction) sous une pression déterminée de la bille. Pour les présents tests "disque et bille" on a utilisé les paramètres suivants :

Bille  $\phi$  0,7 mm, acier ou rubis synthétique; vitesse de déplacement 1 cm/sec; charge 56 kg/mm<sup>2</sup>; pression et température ambiante.

II. Pendule de Barker : Ce pendule est constitué d'un balancier métallique rigide muni d'un poids réglable et dont l'organe de pivotement (une rotule sphérique) repose entre deux surfaces planes disposées en V, l'angle de celui-ci étant de 90°. Pour la mesure, on place les revêtements à tester sur les surfaces du V en contact avec la rotule, on déplace le bras du pendule de sa position d'équilibre d'un angle déterminé par une échelle graduée, on le libère afin qu'il entre en balancement et, après un nombre déterminé de période, on lit la valeur de l'amplitude du dernier balancement. Le coefficient de friction  $\eta$  est lié aux paramètres ci-dessus par la relation suivante :

$$\eta = K \cdot \frac{A_o - A_f}{N} \quad \text{où}$$



Ao = amplitude initiale; Af = amplitude finale; N = nombre de battements; k = coefficient dépendant du poids du pendule. Dans le cas d'espèce k = 0,0735 (poids de 1 kg).

L'épaisseur des dépôts a été mesurée par interférométrie suivant les moyens habituels et, plus spécialement, par la méthode "TALYSURF". Pour l'application de cette méthode, on utilise un comparateur enregistreur dont le curseur se déplace linéairement sur la surface à étudier et qui enregistre (en les amplifiant fortement) les différences de niveaux rencontrés par ce curseur. Pour pouvoir mesurer l'épaisseur d'un dépôt, on applique préalablement sur le substrat, avant revêtement, un fil métallique qui, une fois le film déposé, laisse après arrachage une trace dont la profondeur correspond à l'épaisseur à mesurer.

Les résultats des tests ci-dessus sur les différents échantillons de placage préparés suivant le présent exemple ont permis de mettre en relation les qualités auto-lubrifiantes des dépôts de sulfure de molybdène "turbostratiques" avec les variables suivantes : l'état de surface du substrat, l'épaisseur du dépôt et la composition de celui-ci.

Ainsi à la figure 3, on a porté la variation du coefficient de friction avec le temps suivant le test "disque et bille" d'un revêtement A de 1  $\mu\text{m}$  (obtenu à partir de la composition A ci-dessus) et d'un revêtement C de 1,1  $\mu\text{m}$  (obtenu à partir de la composition C) sur un substrat d'acier finement poli (méthode P-3). On constate que, dans ce test, le revêtement A pauvre en soufre garde ses propriétés auto-lubrifiantes ( $> 6000$  h) plus longtemps que le revêtement C riche en soufre ( $\sim 100$  h). On a, par ailleurs, fait subir un traitement comparable à des revêtements d'épaisseur comparable obtenu par les moyens classiques (voir, par exemple les méthodes de dépôt par pulvérisation décrites dans les deux premières références citées dans l'introduction et, également la référence suivante : G. ROCHAT et al.; Lubrification solide de mobiles micromécaniques, L.S.R.H. Conférence No F 2\*6, CIC, Genève, 1979) et on a constaté que la résistance de tels dépôts à l'usure était considérablement inférieure à celle des dépôts turbostratiques de l'invention. En effet, les revêtements auto-lubrifiants classiques



perdaient leurs propriétés après une période de l'ordre de 120 à 150 h seulement.

Cependant, pour deux revêtements identiques déposés sur laiton (polissage P-3), on a constaté que la composition C donnait un revêtement plus glissant que la composition A. Cet état de chose est illustré par la figure 4 où on a porté la variation de  $\eta$  en fonction du nombre de cycles dans le test du pendule de Barker (courbe pointillée = résultats obtenus sur le revêtement A; courbe pleine = résultats obtenus sur le revêtement C).

Par ailleurs, sur le graphique représenté à la figure 5, on a porté les variations du coefficient de friction (obtenu par les test du pendule de Barker) en fonction de l'épaisseur en  $\mu\text{m}$  du dépôt (composition C) sur acier Sandvik 17 AP et ceci pour des substrats polis suivant les méthodes décrites plus haut (P-1 = courbe mixte; P-2 = courbe pleine et P-3 = courbe pointillée). On constate avec surprise que les revêtements les plus glissants sont obtenus sur les substrats les plus rugueux. Par ailleurs, l'épaisseur des dépôts conduisant au  $\eta$  minimum est de l'ordre de 1 à  $1,5 \mu\text{m}$ .

#### Exemple 2

On a sélectionné un lot de roues d'échappement de mouvements d'horlogerie qu'on a empilées les unes sur les autres en faisant coïncider leur trou central de manière à obtenir un bloc cylindrique percé axialement. Par l'entremise de ce trou central, on a monté ce bloc sur l'axe d'un dispositif de mise en rotation, les faces planes du cylindre étant masquée, de part et d'autre, par des bagues de serrage en matière plastique. Le dispositif rotatif, mis en mouvement de l'extérieur par l'entremise d'une transmission à joints étanches a été placé en guise de porte-substrat dans un appareil de pulvérisation cathodique similaire à celui décrit à l'Exemple 1. Le dépôt de matière auto-lubrifiante étant destiné à recouvrir la partie externe des dents des roues d'échappement (la zone frappée par l'ancre du mouvement) celles-ci ont subi, auparavant, un traitement de polissage fin tel que décrit à l'exemple précédent. Dans certains cas, le polissage mécanique a été remplacé par un polissage électrolytique. Après polissage, les pièces ont été dégraissées et nettoyées comme décrit à l'Exemple 1.

Pour les dépôts on a utilisé des cibles de composition semblable à la composition C de l'Exemple 1 donnant des dépôts relativement riches en soufre et à des épaisseurs de 1 à 1,5  $\mu\text{m}$ .

Les roues une fois revêtues ont été utilisées pour le montage de mouvements d'horlogerie et ces mouvements ont été testés sur un ampliscope GREINER permettant de déterminer l'amplitude des mouvements de l'axe du balancier. La grandeur de cette amplitude est en effet une mesure de la qualité lubrifiante des dents de l'échappement. On a constaté que, dans tous les cas, les propriétés auto-lubrifiantes des revêtements obtenus suivant l'invention étaient supérieures à celles des dépôts similaires obtenus par les moyens habituels, notamment par aspersion des surfaces frottantes par une dispersion de  $\text{MoS}_2$  dans un solvant volatil ou dépôt par pulvérisation suivant la technique de Spalvins (voir référence citée dans l'introduction).

On notera que les revêtements auto-lubrifiants suivant l'invention sont également utiles sur d'autres pièces de mécanique et notamment les pièces horlogères en rotation, animées de mouvements d'oscillation ou subissant des efforts de frottement et/ou de percussion, telles que, par exemple, des éléments d'échappement, engrenages, roues, pivots, axes, paliers, cliquets, etc.

### Exemple 3

On a déposé, sous  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr d'argon et une densité de courant  $7 \text{ mA/cm}^2$  une série de chalcogénures métalliques dont la liste figure au Tableau ci-dessous. Les produits utilisés étaient des chalcogénures commerciaux qu'on a simplement séchés à l'air sans autre purification. Les tensions cathodiques et les rendements de placage sont également donnés au Tableau. Les propriétés de lubrification des dépôts obtenus (env. 1  $\mu\text{m}$ ) sur acier ont été testés au Pendule de Baxter, les coefficients de friction moyens figurent également au Tableau ci-dessous.



TABLEAU

<u>Dépôt</u>	<u>Tension ca-</u> <u>thodique V</u>	<u>Rendement</u> <u>g/cm<sup>2</sup>.min (x10<sup>-5</sup>)</u>	<u>Coefficient</u> <u>de friction</u>
WS <sub>2</sub>	820	7,12	0,2 - 0,4
MoSe <sub>2</sub>	620	9,6	0,08 - 0,15
5 MoTe <sub>2</sub>	620	12,9	0,3 inuti- lisable
NbSe <sub>2</sub>	670	6,3	0,1
TaSe <sub>2</sub>	720	7,6	non mesurable, non lubrifiant
10 MoS <sub>2</sub>	720	5,19	0,1



REVENDICATIONS

1. Procédé pour déposer, par pulvérisation cathodique, un revêtement auto-lubrifiant de chalcogénure métallique suivant lequel on projette sur une cible de matière à pulvériser, comprenant un ou plusieurs chalcogénures en mélange, des ions fournis par une  
5 décharge cathodique développée au voisinage immédiat de ladite cible et en atmosphère de gaz raréfié, les matières ainsi arrachées à la cible se déposant sur un substrat placé en regard de ladite cible, caractérisé par le fait qu'on soumet l'espace cathodique de ladite cible à un champ magnétique, qu'on règle la distance entre la cible et ledit substrat de manière qu'elle corresponde approxi-  
10 mativement au libre parcours moyen des molécules arrachées à la cible et que la densité du courant de pulvérisation est telle que la vitesse de dépôt, sur la surface du substrat en regard de la cible, soit d'au moins  $0,1 \mu\text{m}/\text{min}$ .

15 2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le champ magnétique est de  $45$  à  $100 \cdot 10^3$  A/m, que ladite distance entre la cible et le substrat est de  $1,5$  à  $7$  mm et que la tension cathodique nécessaire à produire ledit courant est de  $400$  à  $800$ V.

20 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le chalcogénure métallique est choisi parmi les sulfures, séléniures et tellures de Mo, W, Nb, V, Zr, Ti, Ta.

4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé par le fait que le chalcogénure métallique est choisi parmi  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  
25  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{NbSe}_2$  et  $\text{TaSe}_2$ .

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que, préalablement au dépôt, on soumet les substrats devant être revêtus à un traitement de décapage mécanique.

6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé par le fait  
30 que, préalablement à la mise en action de la pulvérisation proprement dite, on soumet le substrat à un traitement de décapage ionique d'une durée de  $1 - 4$  min.

7. Revêtement auto-lubrifiant de chalcogénure métallique caractérisé par le fait que sa structure est de type turbostratique dont



la durabilité, lorsqu'il est soumis au frottement à sec, est considérable.

8. Revêtement suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que le chalcogénure turbostratique est le  $NbSe_2$ , le  $MoS_2$ , le  $WS_2$  et leurs mélanges.

9. Revêtement suivant la revendication 7, caractérisé par le fait que son épaisseur est de 0,5 à 3  $\mu m$ .

10. Composition à pulvériser pour déposer une couche auto-lubrifiante de chalcogénures métalliques, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en mélange avec le ou les chalcogénures métalliques à déposer, un excès d'au moins un des composants métalliques ou métalloïdiques de celui-ci ou de ceux-ci à l'état élémentaire, le tout sous forme d'une poudre à l'état compacté logée dans le réceptacle cathodique du dispositif de pulvérisation et constituant la cible de celui-ci.

11. Composition suivant la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les chalcogénures métalliques sont de formules  $MoS_2$ ,  $WS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $MoTe_2$ ,  $NbSe_2$  ou  $TaSe_2$ .

12. Composition suivant la revendication 10, pour déposer une couche de bisulfure de molybdène dont le contenu en soufre est compris entre 38 et 50 %, le reste étant le molybdène, et permettant d'obtenir des dépôts contenant de 35 à 48 % de soufre.

13. Composition suivant la revendication 12, caractérisé par le fait qu'elle contient 42,8 % de soufre et que le dépôt qu'on en obtient contient 40,06 % de soufre, ce qui correspond à la stoechiométrie de la formule  $MoS_{1,2}$ .

14. Pièces de mécanique recouvertes d'un dépôt auto-lubrifiant de chalcogénure métallique suivant le procédé de la revendication 1.

15. Pièces suivant la revendication 14, caractérisées par le fait que le chalcogénure du revêtement est soit du bisulfure de molybdène, soit du biséléniure de molybdène, soit un mélange de ces deux composants.

16. Pièces suivant la revendication 14, caractérisées par le fait qu'elles sont constituées de roues d'échappement de mouvement d'horlogerie dont au moins une zone de la surface des dents est recouverte d'un dépôt de  $MoS_2$  turbostratique.

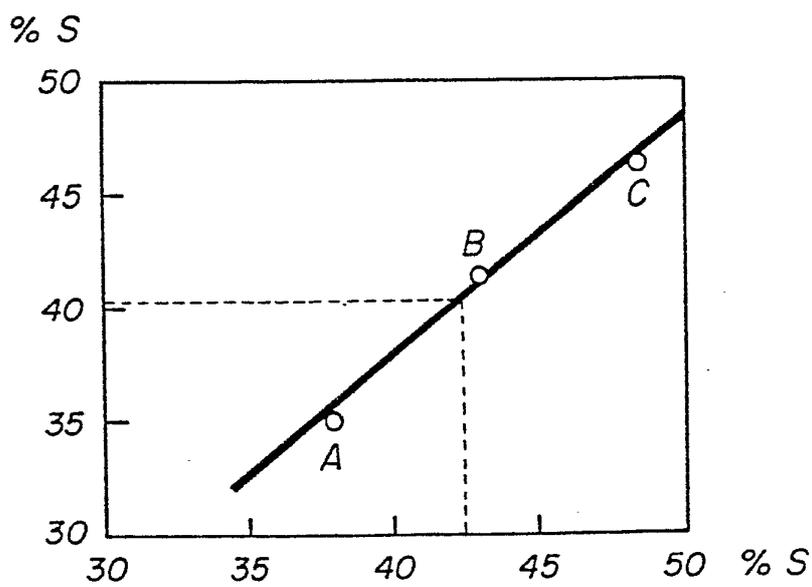
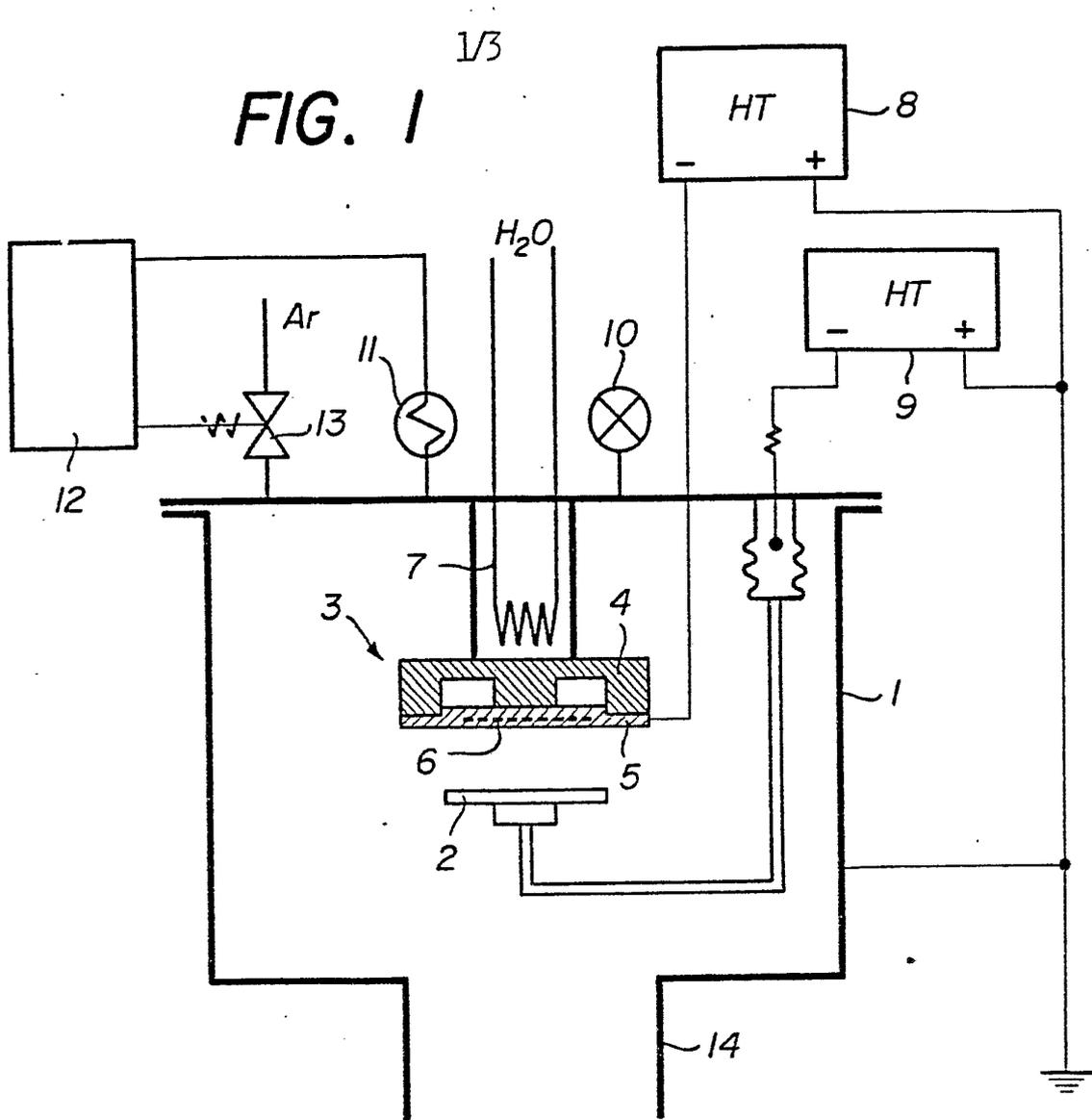


- 17 -

17. Pièces suivant la revendication 14, caractérisées par le fait qu'elles sont constituées par des pièces horlogères en rotation, en oscillation ou subissant des efforts de frottement et/ou de percussion, notamment des éléments d'échappement, engrenages, 5 roues, pivots, axes, paliers, cliquets.

18. Pièces revêtues d'un dépôt auto-lubrifiant de structure turbostratique possédant une grande résistance à l'usure lorsqu'il est en frottement à sec.





2/3

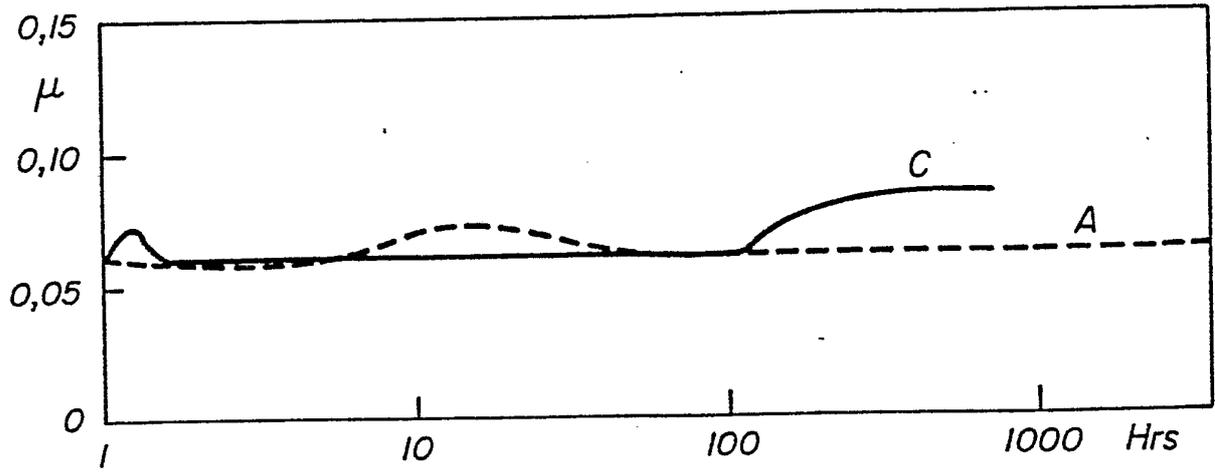


FIG. 3

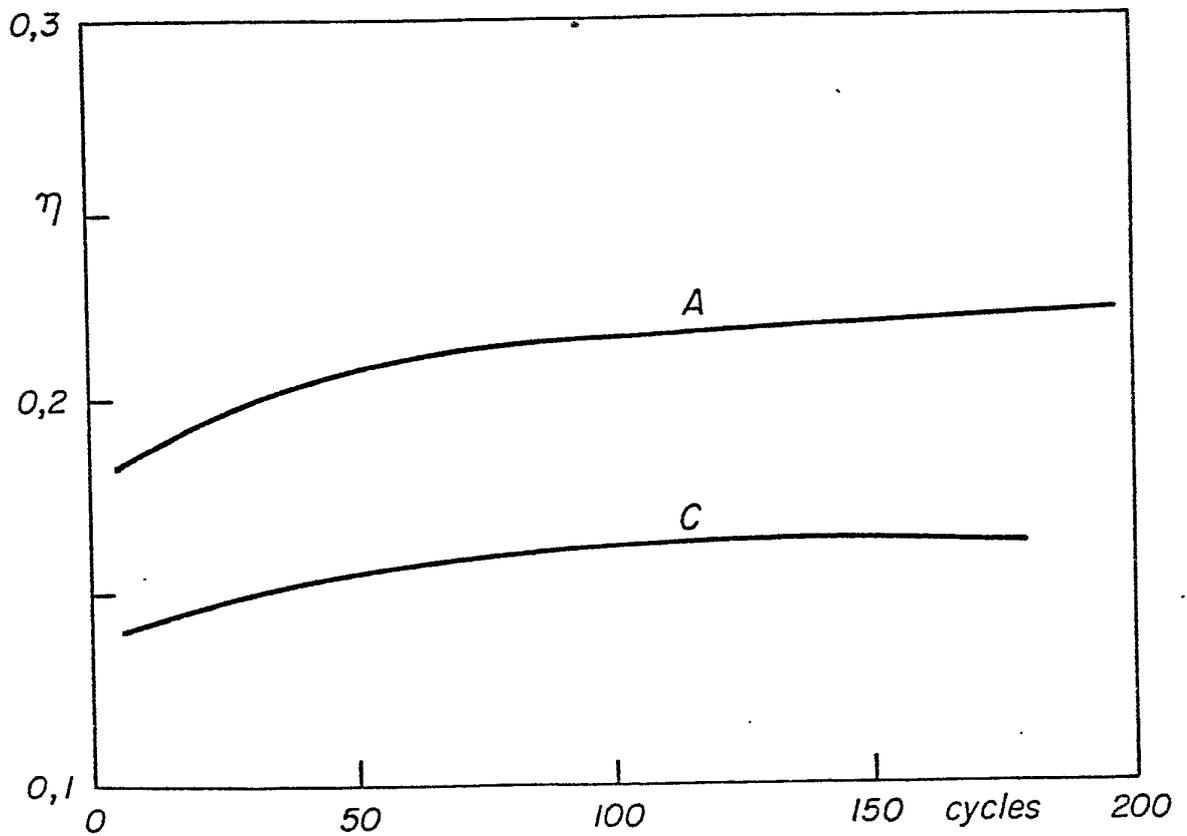


FIG. 4



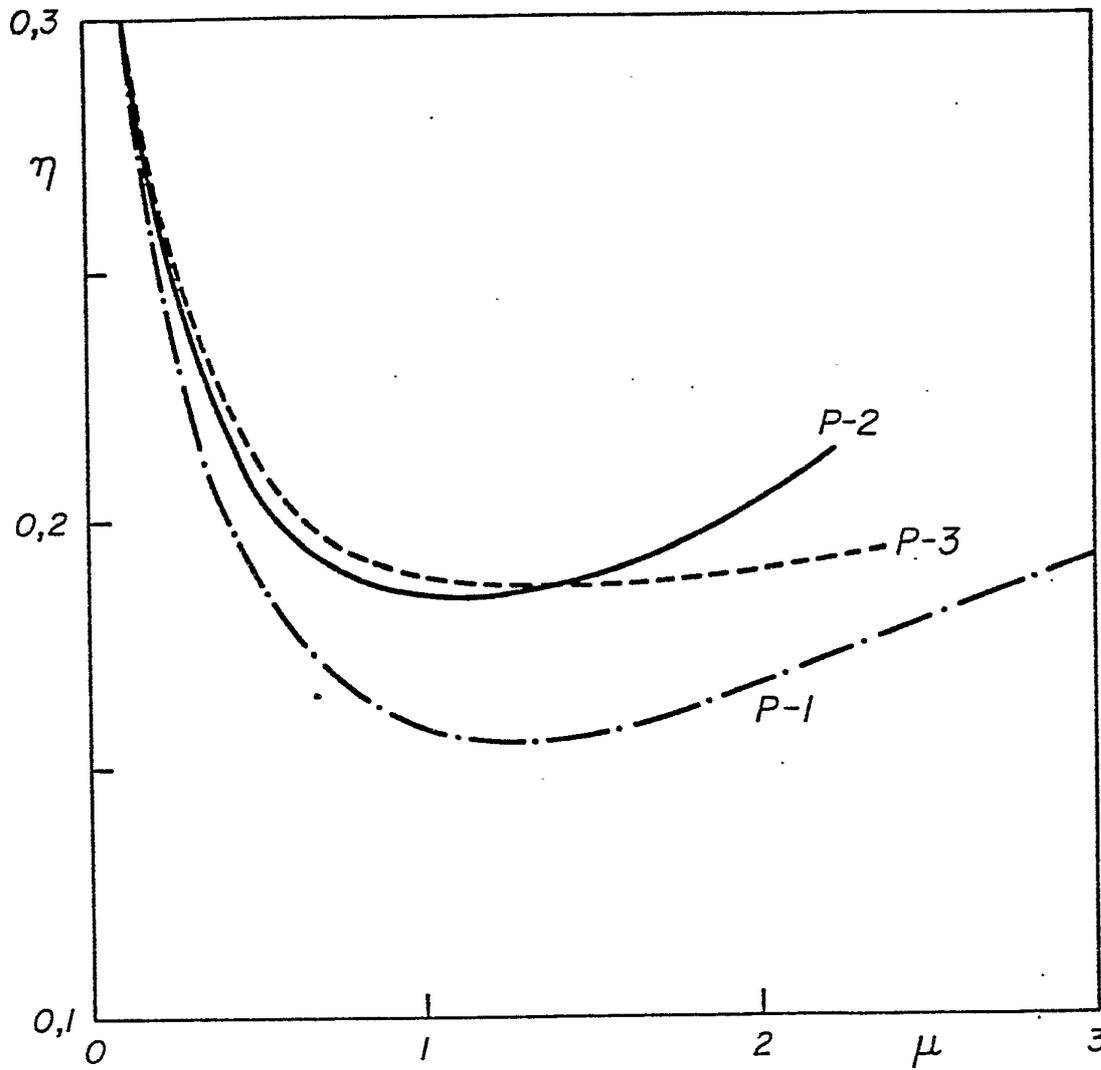


FIG. 5

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale N° PCT/CH 79/00132

<b>I. CLASSEMENT DE L'INVENTION</b> (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>3</sup>				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
Int.Cl. <sup>3</sup> C 23 C 15/00; G 04 B 31/08				
<b>II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ</b>				
Documentation minimale consultée <sup>4</sup>				
Système de classification	Symboles de classification			
Int.Cl. <sup>3</sup>	C 23 C 15/00; G 04 B 31/08; G 04 B 15/14; G 04 D 3/00			
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté <sup>5</sup>				
<b>III. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b> <sup>1,4</sup>				
Catégorie *	Identification des documents cités. <sup>1,6</sup> avec indication, si nécessaire, des passages pertinents <sup>1,7</sup>	N° des revendications visées <sup>1,8</sup>		
A	Thin Solid Films, volume 11, publié en 1972 (Elsevier Sequoia S.A., Lausanne) N.W. Price et al. "Sputtered molybdenum disulphide as a lubricant for instrument slip rings", pages 191 à 194, voir page 192, lignes 21-28	1		
A	Asle Transactions, volume 14, no. 4, publié en 1971, Talivaldis Spalvins "Lubrication with sputtered MoS <sub>2</sub> films", pages 267 à 274, voir page 268, colonne de droite, dernier alinéa; page 269 (cité dans la demande)	1		
A	CH, A, 431395, publié le 30 septembre 1966, voir sous-revendication 2, Ebauches S.A.	1		
A	US, A, 4025410, publié le 24 mai 1977, voir revendication 1, W.W. Stewart	1		
-----				
<p>* Catégories spéciales de documents cités: <sup>1,6</sup></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>« A » document définissant l'état général de la technique</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document cité pour raison spéciale autre que celles qui sont mentionnées dans les autres catégories</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>« P » document publié avant la date de dépôt international mais à la date de priorité revendiquée ou après celle-ci</p> <p>« T » document ultérieur publié à la date de dépôt international ou à la date de priorité, ou après, et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent</p> </td> </tr> </table>			<p>« A » document définissant l'état général de la technique</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document cité pour raison spéciale autre que celles qui sont mentionnées dans les autres catégories</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p>	<p>« P » document publié avant la date de dépôt international mais à la date de priorité revendiquée ou après celle-ci</p> <p>« T » document ultérieur publié à la date de dépôt international ou à la date de priorité, ou après, et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent</p>
<p>« A » document définissant l'état général de la technique</p> <p>« E » document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>« L » document cité pour raison spéciale autre que celles qui sont mentionnées dans les autres catégories</p> <p>« O » document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p>	<p>« P » document publié avant la date de dépôt international mais à la date de priorité revendiquée ou après celle-ci</p> <p>« T » document ultérieur publié à la date de dépôt international ou à la date de priorité, ou après, et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>« X » document particulièrement pertinent</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <sup>2</sup>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <sup>2</sup>			
9 janvier 1980	21 janvier 1980			
Administration chargée de la recherche internationale <sup>1</sup>	Signature du fonctionnaire autorisé <sup>2,3</sup>			
Office Européen des Brevets	G.L.M. Kruidenberg			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/CH79/00132

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>3</sup>				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int.Cl. <sup>3</sup>	C 23 C 15/00; G 04 B 31/08			
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>				
Minimum Documentation Searched <sup>4</sup>				
Classification System	Classification Symbols			
Int.Cl. <sup>3</sup>	C 23 C 15/00; G 04 B 31/08; G 04 B 31/08; G 04 B 15/14; G 04 D 3/00			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>5</sup>				
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <sup>14</sup>				
Category *	Citation of Document, <sup>16</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>17</sup>	Relevant to Claim No. <sup>18</sup>		
A	Thin Solid Films, vol. 11, published on 1972, (Elsevier Sequoia S.A., Lausanne) N.W. Price et al. "Sputtered molybdenum disulphide as a lubricant for instrument slip rings", pages 191 to 194, see page 192, lines 21-28	1		
A	Asle Transactions, vol. 14, no. 4, published on 1971, Talivaldis Spalvins "Lubrication with sputtered MoS <sub>2</sub> films", pages 267 to 274, see page 268, right-hand column, last paragraph; page 269 (Cited in the application)	1		
A	CH, A, 431395, published on 30 September 1966, see sub-claim 2, Ebauches S.A.	1		
A	US, A, 4025410, published on 24 May 1977, see claim 1, W.W. Stewart	1		
<p>* Special categories of cited documents: <sup>15</sup></p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> </td> <td style="width: 50%; border: none;"> <p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p>	<p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p>
<p>"A" document defining the general state of the art</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document cited for special reason other than those referred to in the other categories</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p>	<p>"P" document published prior to the international filing date but on or after the priority date claimed</p> <p>"T" later document published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application, but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance</p>			
<b>IV. CERTIFICATION</b>				
Date of the Actual Completion of the International Search <sup>2</sup>	Date of Mailing of this International Search Report <sup>2</sup>			
9 January 1980 (09.01.80)	21 January 1980 (21.01.80)			
International Searching Authority <sup>1</sup>	Signature of Authorized Officer <sup>20</sup>			
EUROPEAN PATENT OFFICE				