

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30 janvier 1986.

③0 Priorité : DE, 30 janvier 1985, n° P 35 03 105.0.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 31 du 1^{er} août 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : LEYBOLD-HERAEUS
GmbH. — DE.

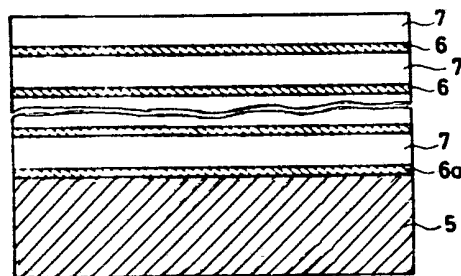
⑦2 Inventeur(s) : Otto Knotek, Wolf-Dieter Munz et Klaus-
Jürgen Heimbach.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé pour revêtir des éléments de machines ou outils d'une matière dure et éléments de machines et outils
fabriqués par application de ce procédé.

⑤7 Il s'agit de revêtir des pièces en aciers sensibles à la
température d'une matière dure constituée par un composé
azoté et/ou carboné d'un métal du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta,
W, Nb, par pulvérisation cathodique réactive de l'un de ces
métaux dans une atmosphère azotée ou carbonée. Pour obtenir
des couches épaisses et sans fissures sur des substrats 5
sensibles à la température, on dépose en alternance des
couches élémentaires de matière dure 7 du groupe TiN, TiC,
TiCN; ZrN; HfN; CrN, Cr₂C₃; TaC, TaN; WN, WC; NbN, qui
n'occupent qu'une fraction de l'épaisseur totale, et des cou-
ches intercalaires métalliques 6 d'au moins l'un des métaux du
groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, W, Nb; Al, Ni, Fe, ces dernières étant
déposées par pulvérisation cathodique dans des conditions
non réactives.



L'invention se rapporte à un procédé pour revêtir des éléments de machines et des outils, de préférence de tels éléments ou outils faits d'aciers sensibles à la température, d'une matière dure faite de composés azotés et/ou carbonés de métaux du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, W et Nb, ce procédé opérant par pulvérisation cathodique réactive d'au moins l'un des métaux cités dans une atmosphère contenant de l'azote ou du carbone et dans des conditions de pulvérisation.

10 Un procédé de ce genre ainsi qu'un dispositif approprié pour ce procédé sont décrits dans la demande de brevet de la R.F.A. publiée sous le n° 31 07 914 et dans le brevet des E.U.A. correspondant n° 4 426 267. Même lorsque, dans cette opération, on fait passer plusieurs fois les corps de base des éléments de machines et outils, c'est-à-dire les substrats à revêtir, à travers l'ensemble connu de cathodes de pulvérisation, on obtient une pluralité de couches directement adjacente, de propriétés identiques, dont les interfaces sont certes encore décelables sous le microscope électronique mais qui peuvent être considérées dans leur totalité comme un ensemble de couches monolithique, bien que cet ensemble soit composé de couches individuelles.

25 Les couches dures résistantes à l'usure utilisées pour le renforcement superficiel des outils de coupe, outils de déformation ou éléments de machines exposés à l'usure sont actuellement produites, entre autres, par placage ionique ("ion plating"). Les couches les plus connues sont composées dans ce cas de TiN, TiC, 30 TiCN, ZrN, HfN, CrN, TaC, TaN, WC, WN et NbN. Dans le placage ionique, on applique différents procédés qui diffèrent principalement par la source de matériaux de revêtement qu'on utilise. On connaît des solutions techniques utilisant des dispositifs d'évaporation thermique revêtant la forme de coupelles d'évaporation, 35 des évaporateurs à faisceaux d'électrons, des dis-

positifs à cathode creuse, des évaporateurs à arc et des dispositifs de pulvérisation cathodique. L'invention se rapporte au procédé de placage ionique par pulvérisation cathodique.

5 Les revêtements résistants à l'usure, destinés à allonger le temps de tenue, par exemple sur les forets hélicoïdaux, sont actuellement dans l'intervalle d'épaisseur de couche allant de 2 à 5 μm , ou de 2 000 à 5 000 nm. Pour obtenir une adhérence suffisante et une densité
10 de structure de couches suffisante, on dépose ces couches sur des substrats qui sont portés à des températures entre 300 et 500 °C. Il est essentiel que ces éléments soient maintenus à un niveau de température aussi constant que possible, par exemple de 450 °C, pendant
15 tout le processus de revêtement. Ceci peut s'effectuer en faisant séjourner les substrats continuellement dans le plasma de la zone de revêtement afin que le bombardement ionique essentiel pour le placage ionique puisse être entretenu uniformément. Dans les procédés de revêtement
20 utilisés actuellement, ces conditions sont également respectées.

Si l'opération de revêtement comporte de grandes différences de température qui peuvent se produire en raison du fait que les substrats sortent de la région
25 du bombardement ionique pendant le processus de revêtement, on observe, sous l'effet de la fragilité des matières dures, ainsi qu'en raison de leur dureté et de leurs tensions internes, une accumulation inhomogène des couches qui conduit fréquemment à des microfissures et à
30 des décollements localisés de la couche. Si l'on utilise un outil revêtu de cette façon pour usiner une pièce par enlèvement de copeaux, les contraintes thermiques variables qui se manifestent dans cette opération entraînent une destruction du revêtement lorsque ce dernier n'est
35 pas suffisamment homogène.

Les effets préjudiciables décrits ci-dessus se

produisent surtout lorsque l'opération de revêtement est exécuté à des températures inférieures à l'intervalle de température précité. C'est ainsi que, dans la production de couches superficielles décoratives sur des pièces sensibles à la température, comme, par exemple, les boîtiers de montres en laiton, on a observé qu'il est possible d'obtenir un revêtement utilisable à des températures plus basses lorsque le revêtement est exécuté par pas successifs, ou que la couche se compose de couches élémentaires distinctes. Un procédé de ce type est également décrit dans la demande de brevet de la R.F.A. 31 05 914, déjà citée. Lors des passages multiples des substrats fixés à un support de substrats tournant, ces substrats peuvent se refroidir après être sortis de la zone de revêtement, de sorte qu'on n'excède pas une température maximum d'environ 200 à 250 °C. Le procédé connu s'est révélé parfaitement approprié pour la production de couches de couleur dorée faites de TiN parce que ces couches possèdent une épaisseur maximum d'environ 1 µm ou 1 000 nm. Toutefois, des expériences ont montré que, si l'on augmente l'épaisseur des couches, pour la porter à des valeurs de 2 000 à 5 000 nm ou plus, telles que celles dont on a besoin pour les applications techniques, il se pose le problème décrit plus haut, à savoir, que la couche présente des microfissures, de sorte qu'on observe l'écaillage de parties de la surface qu'on a décrit plus haut. Ceci est inacceptable dans le cas des éléments de machines ou outils soumis à de hautes contraintes mécaniques parce que les efforts mécaniques provoquent très rapidement un écaillage important de la structure stratifiée, qui est déjà affaiblie par des microfissures.

La possibilité d'utiliser des couches de matières dures techniques, c'est-à-dire techniquement utilisables, pourrait être élargie dans une grande mesure si l'on parvenait à limiter les températures du substrat à

des valeurs de l'intervalle allant de 150 à 200 °C dans le processus de revêtement, et à atteindre cependant des épaisseurs de couche de 10 000 nm ou plus. Dans ce cas, les aciers d'outillage tels que ceux qui sont nécessaires pour les outils de coupe et de déformation, ainsi que les éléments de machines exposés à de fortes contraintes de frottement comme, par exemple, les guides des machines textiles ou même les pièces en matière plastique, pourraient être revêtus de matière dure.

10 L'invention se donne donc pour but de créer un procédé du genre décrit au début qui puisse être utilisé pour des substrats sensibles à la température et qui soit cependant approprié également pour la production de couches d'épaisseur relativement grande sans que la structure de la couche ne soit fragilisée par des microfissures et/ou de fortes tensions internes.

Selon l'invention, ce problème est résolu par un procédé décrit au début du présent mémoire et caractérisé en ce que, entre les couches élémentaires de matière dure du groupe TiN, TiC, TiCN ; ZrN ; HfN ; CrN, Cr₂C₃ ; TaC, TaN ; WN, WC ; NbN, qui n'occupent qu'une fraction de l'épaisseur de la couche totale, on dépose par pulvérisation cathodique et dans des conditions sensiblement non réactives des couches intercalaires métalliques faites d'au moins un des métaux du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, W, Nb ; Al, Ni, Fe.

Grâce à la séparation, caractéristique de l'invention, des couches élémentaires composées de la matière dure par des couches intercalaires métalliques de la composition indiquée, on peut produire, à des températures de substrat relativement basses, par exemple, inférieures à 200 °C, des couches dures qui ne tendent pas à s'écailler, même dans le cas de grandes épaisseurs de couches, supérieures à environ 2 000 nm. Ainsi que l'ont montré des recherches au microscope électronique, il ne s'y produit pas de microfissures et on peut supposer que

les tensions internes qui, autrement, croissent avec l'épaisseur de la couche, sont détendues par la plus grande ductilité des couches intercalaires métalliques.

En tout cas, la notion de "couches intercalaires métalliques" n'exclut pas la présence d'une petite quantité de produits issus de la réaction du métal considéré avec l'atmosphère régnant à l'intérieur du dispositif de revêtement. Il est suffisant que les couches intercalaires métalliques présentent un caractère nettement métallique, c'est-à-dire, un caractère ductile et un effet réducteur vis-à-vis des matières dures adjacentes. Naturellement, on doit chercher à obtenir le résultat idéal, c'est-à-dire des couches intercalaires purement métalliques.

Dans le choix des métaux à utiliser pour les couches intercalaires, il est important de faire en sorte que ces couches présentent une adhérence suffisante sur la matière voisine (interface). Par ailleurs, il est souhaitable que la matière de la couche intercalaire possède un effet réducteur par rapport à la matière voisine, ainsi qu'on l'a déjà indiqué. Pour expliquer cet effet, il convient d'indiquer que, dans la production des couches élémentaires, les substrats sortent nécessairement de la zone de revêtement alors qu'ils se trouvent à une température relativement élevée et qu'ils se trouvent cependant dans une atmosphère qui est au moins partiellement composée de molécules gazeuses excitées et activées. Etant donné que, dans les dispositifs de revêtement, ce qu'on appelle l'atmosphère résiduelle contient généralement des traces d'oxygène, qui est très réactif, ceci conduit à la formation de très minces couches d'oxydes sur les couches élémentaires, ce qui détruit aussi bien l'homogénéité de la couche que la cohérence interne du paquet de couches. Cet effet peut être largement compensé, sinon entièrement supprimé, par l'effet réducteur du métal de la couche intercalaire.

Finalement, il est souhaitable que la couche intercalaire métallique possède une haute conductibilité thermique. En présence d'une haute sollicitation thermique variable, en particulier dans le cas d'une telle sollicitation thermique locale, comme celle qui se manifeste fréquemment dans le cas des outils de coupe, il s'engendre dans la couche de matière dure elle-même, une accumulation de chaleur qui conduit naturellement à des contraintes thermiques correspondantes. Une conductibilité thermique appropriée des couches intercalaires métalliques peut contribuer dans une large mesure à supprimer ces différences de température et, par conséquent, à éliminer les contraintes thermiques.

On a constaté que les métaux proposés pour les couches intercalaires résolvent totalement le problème posé. On peut donc avoir une alternance de couches composées du métal considéré et du produit de réaction de ce métal, qui forme la matière dure. Il est possible de pulvériser le même métal successivement et alternativement dans une atmosphère réactive et dans une atmosphère non réactive, ce métal se présentant pour la pulvérisation sous la forme d'une plaquette cible qui se fixe à une cathode de pulvérisation cathodique. Ceci simplifie considérablement la conduite du procédé. Toutefois, il est également possible d'utiliser comme métaux pour les couches intercalaires, l'aluminium, le nickel et le fer, c'est-à-dire des métaux qui ne sont pas prévus eux-mêmes pour la formation des couches de matière dure.

Dans ce cas, il est particulièrement important que le dépôt des couches intercalaires métalliques par pulvérisation cathodique soit exécuté avec application au substrat d'une tension de polarisation négative d'un niveau correspondant, c'est-à-dire, par placage ionique. On montre encore en regard d'un diagramme que, avec l'accroissement de la tension de polarisation négative, la densité de la matière de la couche précipitée croît pour

atteindre une densité comprise entre la densité maximum possible en pratique et la densité maximum possible en théorie. Cette disposition accroît en même temps considérablement la résistance mécanique des couches intercalaires métalliques, de sorte que la solidité de l'empilement complet de couches est augmentée en même temps.

Il est particulièrement avantageux dans ce cas que le métal des couches intercalaires présente un point de fusion particulièrement bas, en tous cas, un point de fusion bas comparativement au point de fusion de la matière dure. En effet, on a constaté que l'on n'obtient des couches denses de métaux possédant un point de fusion relativement élevé, comme les couches de matière dure, que s'il se produit simultanément un bombardement ionique pendant le processus de pulvérisation cathodique. Dans le cas de couches intercalaires composées de métaux à point de fusion relativement bas, le processus de pulvérisation cathodique peut être exécuté avec une quantité relativement faible de bombardement ionique, c'est-à-dire avec une faible polarisation négative du substrat. Ceci a à son tour l'avantage de permettre d'abaisser également la température de substrat résultante puisque, en effet, l'échauffement du substrat est sensiblement proportionnel à la tension de la polarisation (négative) et, par conséquent, proportionnel au bombardement ionique.

Naturellement, il est indispensable que l'empilement de couches selon l'invention présente une liaison par adhérence extrêmement forte avec la matière de base ou le substrat. Etant donné que les composants métalliques des couches de matière dure sont, de par leur nature, de bons promoteurs d'adhérence vis-à-vis de la plupart des matériaux de substrat, lors de la constitution du revêtement selon l'invention, on peut procéder, particulièrement avantageusement de la façon suivante : on dépose tout d'abord sur la surface du substrat, dans une

atmosphère non réactive, une couche purement métallique composée du constituant métallique de la matière dure puis, par une introduction progressive du gaz réactif considéré, on transforme cette couche en la couche de matière dure proprement dite avec une transition continue.

Dans cette opération, on peut utiliser comme gaz de réaction pour la formation des nitrures, de l'azote lui-même et, pour la formation des carbures, un hydrocarbure saturé ou insaturé et facilement volatil comme, par exemple l'acétylène. Pour la préparation de ce qu'on appelle les carbonitrures, on peut utiliser dans ce cas également des mélanges de composés azotés et de composés hydrocarbures. Toutefois, la fraction principale de l'atmosphère de pulvérisation est de préférence composée d'un gaz inerte. La composition de telles atmosphères de pulvérisation fait partie de l'état de la technique, de sorte que l'on ne s'attardera pas davantage sur ce sujet dans le présent mémoire.

Dans la production de l'empilement de couches selon l'invention, on peut adopter en principe trois procédures. Ici, on suppose tout d'abord que le processus de revêtement se produit simultanément sur les faces opposées des substrats, c'est-à-dire que les cathodes de pulvérisation sont disposées par paires, comme cela est décrit dans la demande de brevet de la R.F.A. 31 07 914 précitée :

1. Lorsqu'on utilise une seule paire de cathodes, les couches métalliques et les couches de matière dure peuvent être obtenues par interruption cyclique de l'introduction de gaz. La puissance d'aspiration des pompes à vide qui sont de toute façon nécessaires pour le dispositif de revêtement est alors généralement suffisante pour débarrasser assez rapidement l'atmosphère de pulvérisation de sa teneur en gaz réactifs.

2. Lorsqu'on utilise deux paires de cathodes,

ces paires peuvent être garnies de la même matière de cible et on peut faire travailler une paire de cathodes dans une atmosphère de gaz réactifs tandis qu'on fait travailler l'autre paire de cathodes dans une atmosphère de pulvérisation non réactive.

3. Dans le cas où l'on utilise deux paires de cathodes, il est possible de garnir ces paires de cathodes de matières différentes et de faire travailler ici également une paire de cathodes dans une atmosphère réactive et l'autre dans une atmosphère non réactive.

Dans le cas de la disposition en série dans l'espace de deux paires de cathodes, il se présente à nouveau deux possibilités de base pour le déplacement des substrats. Il est possible de faire aller et venir les substrats entre les paires de cathodes. Par ailleurs, dans le cas de l'agencement de deux paires de cathodes sur le parcours d'une voie circulaire de circulation d'un support de substrats, il est possible de faire passer les substrats dans le même sens l'un après l'autre et aussi souvent qu'on le veut à travers les deux paires de cathodes. Le mode opératoire décrit en dernier lieu est décrit plus bas avec plus de détails à propos d'un exemple de réalisation.

Les couches intercalaires métalliques peuvent être constituées, par exemple, par des couches d'alliages métalliques composés de :

Ti/Al ; Ni/Cr/Fe ; Cr/Al ; Ta/Al.

Les successions de couches préférées sont les suivantes :

TiN-Al-TiN-Al-....

CrN-Cr-CrN-Cr-....

TaN-Ti/Al-TaN-Ti/Al-....

Le nombre des couches qui alternent régulièrement entre elles n'est pas limité vers le haut. En pratique, on peut concevoir de 2 à 100 couches de matière dure qui possèdent les compositions indiquées et qui sont

séparées par 1 à 99 couches de métal faites des métaux indiqués et/ou d'alliages.

Toutefois, il s'est révélé particulièrement avantageux d'utiliser des empilements de couches qui
5 sont composés de 15 à 40 couches de matière dure et de 14 à 39 couches métalliques.

L'épaisseur des couches de matière dure élémentaires peut être choisie entre 50 et 1 000 nm, et celle des couches élémentaires métalliques entre 5 et 100
10 nm.

Il est particulièrement avantageux de donner aux couches métalliques une épaisseur inférieure à celle des couches de matière dure. C'est ainsi que le rapport des épaisseurs des couches élémentaires de matière dure
15 à celles des couches élémentaires métalliques est particulièrement avantageusement compris entre 10 : 1 et 10 : 5. On a obtenu des conditions de très bonne reproductibilité avec des rapports d'épaisseurs de couches d'environ 10 : 2.

L'invention concerne également des outils ou éléments de machines, de préférence comprenant un corps de base (substrat) en acier sensible à la température et un revêtement en matière dure fait de composés azotés et/ou carbonés des métaux du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta,
20 W, Nb, caractérisé en ce que, entre les couches élémentaires de matière dure du groupe TiN, TiC, TiCN ; ZrN ; HfN ; CrN ; Cr₂C₃ ; TaC, TaN ; WN, WC ; NbN, qui n'occupent qu'une fraction de l'épaisseur de la couche totale, sont interposées des couches intercalaires métalliques du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, W, Nb ; Al, Ni,
25 Fe.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre, de plusieurs exemples de mise en oeuvre et en se référant aux dessins annexés sur lesquels,
35

la figure 1 est une coupe d'un empilement de

couches de la technique antérieure, prise perpendiculairement à la surface du substrat ;

la figure 2 est une coupe analogue à la figure 1, mais à échelle agrandie, d'un ensemble de couches selon l'invention ;

la figure 3 est un diagramme servant à illustrer la relation de dépendance qui lie la densité d'une couche métallique à la tension de la polarisation négative du substrat U_{sub} dans la pulvérisation cathodique (placage ionique) ;

la figure 4 est une coupe horizontale d'un dispositif de revêtement comportant un support de substrats tournant ; et

la figure 5 est une coupe horizontale d'un dispositif de revêtement comportant un support de substrats oscillant.

La figure 1 montre un substrat en acier d'outillage, par exemple de la qualité HSS. Sur ce substrat, on a déposé immédiatement les unes à la suite des autres, des couches élémentaires en matière dure 2, selon un procédé tel que celui décrit dans la demande de brevet de la R.F.A. 31 07 914 précitée. Sous l'effet d'une épaisseur de couche suffisamment grande, telle que celle qui est nécessaire pour les outils (forets de perçage) (2 000 à 5 000 nm), il se présentait à l'intérieur de l'empilement de couches, aussi bien des microfissures 3 que des écaillages locaux 4, dont la formation est considérablement favorisée par les microfissures 3.

La figure 2 représente un substrat 5 fait du même acier d'outillage, sur lequel sont déposées, en une succession alternée, des couches intercalaires métalliques 6 (en aluminium) et des couches de matière dure 5 (en CrN ou TiN). La couche intercalaire métallique extrême inférieure 6a sert en même temps de promoteur d'adhérence. Une couche produite conformément à la figure 2 était composée, par exemple, de 60 couches élémentaires

au total, à savoir, 30 couches de matière dure 7, 29 couches intercalaires métalliques 6 et une couche d'adhérence 6a.

5 Sur la figure 3, on a porté en abscisses la polarisation du substrat U_{sub} en volts et, en ordonnées la densité ρ en g/cm^3 , plus précisément, pour le métal tantale et pour une épaisseur de couche de 6 μm ou 6 000 nm. La température du substrat a été maintenue constante dans toutes les mesures. On observe que, lorsqu'on passe
10 d'une polarisation positive du substrat, de 200 V, à une polarisation négative du substrat, de 500 V, la densité de la matière précipité s'accroît de presque 20 %, ce qui est d'une importance tout à fait significative pour la résistance à la traction ou au cisaillement de la ma-
15 tière. (Origine : Mattox, D.M. ; Kominiak D.J. "Structure Modification by Ion Bombardement during Deposition", J. Vac. Sci. & Techn., Vol. 9, N° 1, 1972, page 528).

Sur la figure 4, on a représenté une coupe horizontale d'une chambre de réaction 10 possédant sensiblement une symétrie de révolution, qui présente une porte
20 11 dans sa partie avant. Dans la chambre de révolution, est monté rotatif autour de son axe vertical, un support de substrats 12, qui est constitué dans le cas considéré par une cage tournante cylindrique creuse. Le support de
25 substrats 12 est relié, par une capacité non représentée, à une source de tension, également non représentée. Sur les deux côtés du parcours de rotation du support de substrats 12, sont disposées dans une disposition pratiquement symétrique en miroir, des paires de doubles ca-
30 thodes 13, 14 ou 15, 16 respectivement. Chacune de ces cathodes de magnétrons est construite de la façon traditionnelle ; dans un corps creux, parcouru par un courant d'eau de refroidissement et composé d'une matière amagnétique, est logée une série concentrique d'aimants permanents
35 SN/NS, les aimants permanents présentant les positions de pôles opposées représentées sur le dessin. Les

faces arrière de ces aimants permanents sont reliées entre elles par une plaque formant culasse. Sur la face frontale du corps creux est fixée une cible en forme de plaque qui est composée d'un métal qui forme, soit le
5 constituant de la couche de matière dure, soit celui de la couche métallique. Les faces avant de ces cibles et le support de substrats sont orientés sensiblement parallèlement entre eux. Les cathodes de magnétrons considérées sont constituées par des cathodes allongées dont le
10 grand axe s'étend perpendiculairement au plan du dessin.

Dans le voisinage des cathodes de magnétrons 13 à 16, sont prévues des entrées de gaz, 17 et 18 respectivement, à travers lesquelles un gaz neutre et/ou un gaz
15 réactif est injecté dans la zone de réaction proprement dite. L'expansion du plasma (représentée en pointillé dans la partie supérieure de la figure 4) est en outre limitée par des diaphragmes 16 qui ménagent cependant une fente suffisante pour le passage des substrats 20,
20 dont le dessin ne représente schématiquement que trois exemplaires.

Sur le support de substrats tournant 12 est fixé par ailleurs, sur une partie de la circonférence, un diaphragme 21 servant à la pré-pulvérisation, et qui
25 est amené par la rotation entre deux diaphragmes d'attaque 22 et 23. D'autres détails d'un support de substrats tournant utilisé en combinaison avec un ensemble de doubles cathodes sont décrits dans la demande de brevet de la R.F.A. 31 013 914 précitée. Toutefois, le dispositif
30 décrit et représenté dans ce document est exclusivement prévu pour l'opération de pulvérisation cathodique.

Le dispositif selon la figure 4 peut être modifié par suppression des cathodes de magnétrons intérieures 14 et 15 et par remplacement du support de
35 substrats par un substrat en forme de tambour qu'il s'agit de revêtir (rouleau pour copieurs et matrices),

qui tourne pendant l'opération de revêtement.

Alors que la figure 4 représente un dispositif de pulvérisation cathodique destiné à travailler par charges successives (pour le chargement, on doit laisser
5 l'air pénétrer dans la chambre de réaction), la figure 5 représente une chambre de réaction 30 de forme allongée qui peut travailler de façon quasi continue, dans un procédé à passage continu.

En amont et en aval de cette chambre de réaction, sont prévus, aux deux extrémités, des sas à vide
10 31 et 32 qui sont isolés ou peuvent être isolés de la chambre de réaction par des vannes de sas 33 et 34 respectivement. La chambre de réaction 30 est équipée sur ses côtés opposés de portes 35 et 36 par lesquelles les
15 paires de cathodes opposées 37/38, 39/40, 41/42, 43/44 sont encastrées les unes en face des autres. Ici également, des entrées de gaz 17 et des diaphragmes 19 sont associés à chacune de ces paires de cathodes comme sur la figure 4. Dans le plan de symétrie E-E de toutes les
20 paires de cathodes, peut se déplacer un support de substrats 45 qui est constitué par une construction du type cadre. Le plan général de ce cadre s'étend perpendiculairement au plan du dessin. Dans chacun des étages de ce cadre, sont montés plusieurs substrats 46 dont on n'a représenté que trois à titre d'exemple. En garnissant les
25 paires de cathodes de cibles différentes (indiquées en traits noirs forts), en alimentant les différentes paires de cathodes différemment, au moyen d'un gaz inerte (argon) ou d'un gaz réactif, en isolant les compartiments de réaction élémentaires compris entre les paires
30 de cathodes au moyen des diaphragmes 19, et en combinant ces dispositions à un mouvement oscillant, on peut former par alternance les empilements de couches décrits plus haut.

35 Les paramètres de fonctionnement pour les dispositifs selon les figures 4 et 5 sont contenus dans

l'état de la technique, y compris les systèmes d'alimentation en courant pour les cathodes de magnétrons ou les paires de cathodes, de sorte qu'on peut se dispenser d'approfondir cette question.

5

Exemple 1

Dans un dispositif selon la figure 4, la paire de cathodes 13/14 a été garnie de cibles (traits noirs forts) en titane, tandis que la paire de cathodes 15/16 qui lui est diamétralement opposée a été garnie de cibles en aluminium. Comme substrat, on utilisait des guide-fils en acier CK 15 possédant une température de revenu inférieure à 200 °C, qui étaient logés dans le support de substrats 12.

Après les procédures de nettoyage initiales connues, on a alimenté la zone de revêtement comprise entre les cathodes de magnétrons 13 et 14 avec un mélange d'argon et d'azote, par les entrées de gaz 17 tandis que la zone de revêtement comprise entre les cathodes de magnétrons 15 et 16 a été alimentée avec de l'argon pur par les entrées de gaz 18. Après allumage des décharges lumineuses dans les différentes paires de cathodes, le support de substrats 12 a exécuté au total environ 30 tours. En réglant de façon appropriée les taux de pulvérisation spécifiques sur les surfaces des cibles, en combinaison avec une vitesse de rotation correspondante du support de substrats 12, on a obtenu un temps de séjour des substrats à l'intérieur des paires de cathodes tel que l'épaisseur des couches de TiN qui se formaient soit de 50 nm et que l'épaisseur des couches de Al qui se formaient soit de 10 nm. On a formé au total 30 couches de TiN et 30 couches de Al, dont 29 jouaient le rôle de couches intercalaires tandis que la couche extrême inférieure représentait le promoteur d'adhérence sur le substrat. En dépit d'une épaisseur de couche totale de 3600 nm, on a obtenu un excellent temps de tenue des guide-fils dans les conditions de travail habituelles sans

qu'on n'ait pu observer d'écaillage, même dans les zones fortement sollicitées.

Exemple 2

Dans un dispositif selon la figure 5, on a garni la paire de cathodes 37/38 de cibles faites d'un alliage TiAl tandis que les autres paires de cathodes 39/40, 41/42 et 43/44 étaient garnies de cibles en tantale. En procédant de la façon décrite plus haut, on a alimenté les paires de cathodes garnies de cibles de Ti/Al avec un gaz de pulvérisation inerte (argon) tandis que les cibles de tantale ont été alimentées avec un mélange réactif d'azote et d'argon. En raison des aires différentes, dans le rapport de 3 : 1, on a obtenu avec des puissances de pulvérisation approximativement égales sur toutes les paires de cathodes, une répartition correspondante des épaisseurs de couche entre les couches de TiN et les couches de TiAl. L'alternance des couches a été obtenue dans ce cas sous l'effet du mouvement oscillant du support de substrats 45. Ici également, on a obtenu une excellente capacité de résistance à long terme des poinçons de moulage utilisés comme substrats, sans qu'on n'ait pu observer d'écaillage dans la région fortement sollicitées des arêtes.

Bien entendu, diverses modifications pourront être apportées par l'homme de l'art au procédé qui vient d'être décrit uniquement à titre d'exemple non limitatif sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour revêtir des éléments de machines ou des outils, de préférence de tels éléments ou outils faits d'aciers sensibles à la température, d'une matière dure faite de composés azotés et/ou carbonés de métaux du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, W, Nb, ce procédé opérant par pulvérisation cathodique réactive d'au moins l'un des métaux précités dans une atmosphère contenant de l'azote ou du carbone et dans des conditions de pulvérisation, caractérisé en ce que, entre les différentes couches élémentaires de matière dure, du groupe TiN, TiC, TiCN ; ZrN ; HfN ; CrN, Cr₂C₃ ; TaC, TaN ; WN, WC ; NbN, qui n'occupent qu'une fraction de l'épaisseur de la couche totale, on dépose par pulvérisation cathodique, et dans des conditions sensiblement non réactives, des couches intercalaires métalliques faites d'au moins un des métaux du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, W, Nb ; Al, Ni, Fe.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on forme le revêtement au moyen de 2 à 100 couches de matière dure et de 1 à 99 couches métalliques qui se succèdent en alternance.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour les différentes couches de matière dure, on choisit une épaisseur de 50 à 1 000 nm.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour les différentes couches métalliques, on choisit une épaisseur de 5 à 100 nm.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, pour le rapport liant l'épaisseur des couches élémentaires de matière dure à celle des couches élémentaires métalliques, on choisit une valeur comprise entre 10 : 1 et 10 : 5.

6 - Outils, de préférence du type qui comprend un corps de base (substrat) fait d'un acier sensible à

la température et un revêtement fait de matière dure constituée par des composés azotés et/ou carbonés de métaux du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, W et Nb, caractérisés en ce que, entre les couches élémentaires de matière dure du groupe TiN, TiC, TiCN ; ZrN ; HfN ; CrN, Cr₂C₃ ; TaC, TaN ; WN , WC ; NbN, qui n'occupent qu'une fraction de l'épaisseur de la couche totale, sont interposées des couches intercalaires métalliques du groupe Ti, Zr, Hf, Cr, Ta, W , Nb ; Al, Ni, Fe.

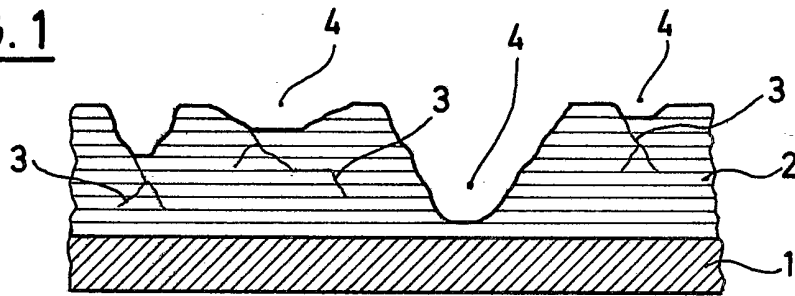
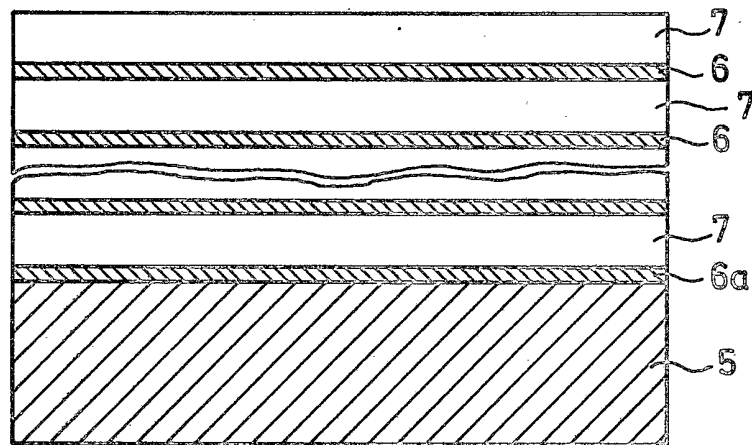
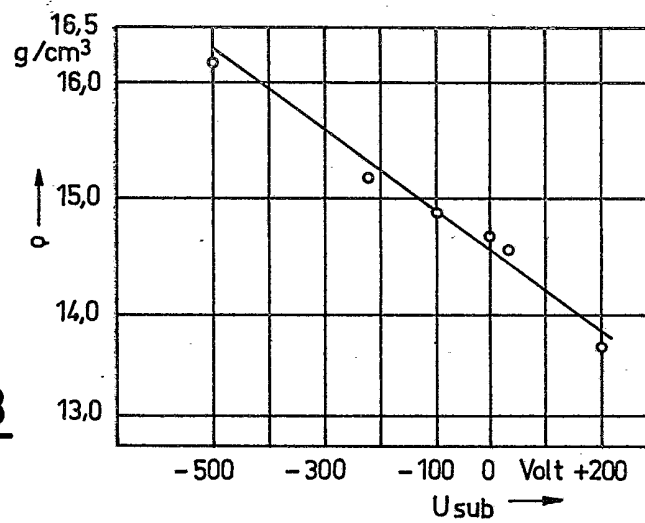
FIG. 1**FIG. 2****FIG. 3**

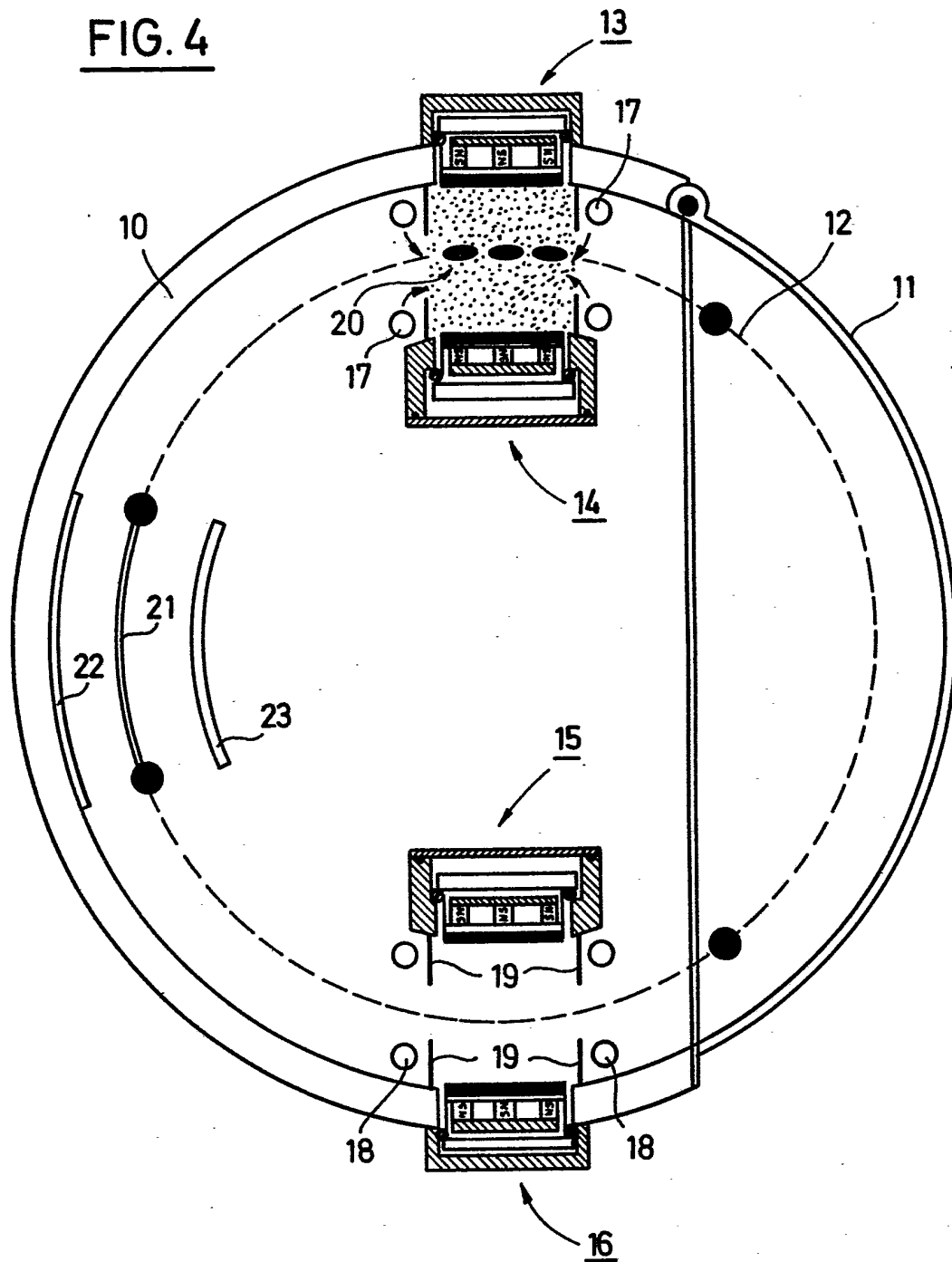
FIG. 4

FIG. 5