

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 481 632

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 08740

(54)

Procédé de fabrication d'articles revêtus d'un matériau extrêmement dur.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. 8). B 23 P 15/00; C 23 C 15/00.

(22)

Date de dépôt..... 30 avril 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 2 mai 1980, n° 57770/1980.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 45 du 6-11-1981.

(71)

Déposant : Société dite : SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD, résidant au Japon.

(72)

Invention de : Mitsunori Kobayashi et Yoshihiko Doi.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Novapat, cabinet Chereau,
107, bd Pereire, 75017 Paris.

1.

La présente invention concerne des articles revêtus de matériau extrêmement dur et, plus particulièrement, des articles extrêmement durs du genre outils de coupe tels qu'outils et fraises de tours, outils résistant à l'usure
5 tels que moules métalliques et matrices d'étirage de fils, pièces d'usure telles que paliers et cames, et des décors tels que des boîtiers de montres, qui sont revêtus dans le but d'augmenter la résistance à l'usure, la résistance à la chaleur et la résistance à la corrosion, le revêtement étant
10 constitué de composés particulièrement durs, ayant un point de fusion élevé et une excellente stabilité chimique tels que des carbures, des nitrures, des carbonitrures de titane, de zirconium, d'hafnium ou leurs alliages ou des substances dans lesquelles l'oxygène est dissous, le revêtement ayant
15 une épaisseur de 1 à 20 microns.

On sait revêtir un outil ou une pièce avec du carbure de titane ou du nitrure de titane de façon à en améliorer la résistance à l'usure, la résistance à la chaleur et la résistance à la corrosion, et cette façon de procéder
20 est d'usage courant. Pour la fabrication de l'article à revêtir, le procédé de dépôt chimique par vapeur ou le procédé d'immersion dans un sel en fusion est utilisé, mais ces procédés de revêtement sont exécutés à des températures éle-

2.

vées, par exemple de l'ordre de 1000°C, de sorte que des déformations thermiques ou des variations de structure ont tendance à se produire dans les substrats des outils ou des pièces, bien que la force d'adhérence entre le film de revêtement et le substrat soit très importante par suite de la diffusion. Ainsi, leur emploi est considérablement limité. Par exemple, dans le cas du substrat d'un acier à outil, il est recuit et, dans le cas de l'acier inoxydable, la résistance à la corrosion est détériorée. Le substrat d'un alliage en carbure cémenté a tendance à être fragile.

D'autre part, des progrès accomplis dans le procédé de dépôt physique par vapeur sont remarquables et du carbure de titane ou du nitrure de titane peuvent être appliqués même dans le cas de basses températures, par exemple à des températures inférieures à 500°C. Le procédé de dépôt physique par vapeur comprend le procédé de dépôt par vapeur, le procédé de pulvérisation, le procédé de dépôt par vapeur réactive activée, le procédé de dépôt par vapeur par décharge de cathode creuse, le procédé de revêtement par ion et des méthodes analogues, mais par dessus tout, le procédé de revêtement par ion où un matériau à déposer sous forme de vapeur est très excité en ions positifs par application d'une tension d'accélération négative à un substrat est la plus préférable dans le but d'augmenter la force d'adhérence entre le film de revêtement et le substrat. Ce procédé de revêtement par ion peut être classé en deux types : le type à haute pression (à faible vide) où l'ionisation est exécutée par décharge lumineuse dans un gaz ambiant à une pression de 0,5 à 3 Pa, et le type à basse pression (à vide élevé) où l'ionisation est effectuée par une électrode intermédiaire, par l'irradiation d'électrons ou par un champ électrique à haute fréquence sous une pression de 0,1 Pa ou moins. Cependant, le procédé de revêtement par ion du type haute pression présente l'inconvénient que, par suite de la présence d'une pression ambiante élevée, le film de revêtement en carbure de titane ou en nitrure de titane a tendance à être faible et aucune force d'adhérence suffisante n'est obtenue

3.

- étant donné que l'accélération des ions s'effectue principalement à la partie sombre de la cathode, autour du matériau de base. D'autre part, dans le cas du type à basse pression, un film de revêtement de bonne qualité peut être facilement obtenu, et il est possible d'accélérer suffisamment les ions avec un gradient de potentiel sensiblement uniforme, ce qui se traduit par une force d'adhérence élevée, mais la qualité du film et l'adhérence sont largement influencées par l'efficacité de l'ionisation et par la tension d'accélération.
- 5 Le procédé ordinaire de revêtement par ion n'est pas tellement efficace quant à l'augmentation de la force d'adhérence, car l'efficacité de l'ionisation est généralement faible et l'énergie conférée à un matériau devant être déposé par vapeur ne peut pas être tellement accrue même s'il y a augmentation
- 10 de la tension d'accélération. Par conséquent, on a proposé le procédé de dépôt par vapeur par décharge de cathode creuse et le procédé de dépôt par vapeur réactive activée où la force d'adhérence est augmentée par chauffage d'un substrat sans application d'une tension d'accélération, mais cette
- 15 force d'adhérence n'est pas suffisante aux basses températures et les avantages présentés par le dépôt physique par vapeur, tels qu'ils ont été décrits ci-dessus, sont perdus aux hautes températures. Lorsqu'on applique une tension d'accélération en faisant appel à un dispositif de revêtement ordinaire par ions avec une faible efficacité d'ionisation, par
- 20 exemple, le courant circulant dans une électrode d'accélération (en général le substrat) est très petit, c'est-à-dire environ 0,01 à 0,2 ampère, même si la tension d'accélération est très élevée.
- 25 Les présents inventeurs ont employé un tel procédé de revêtement par ion dans une étude du revêtement d'éléments rapportés en carbure cémenté avec une couche de nitrure de titane ou de carbure de titane pour procéder à une comparaison avec le procédé de dépôt par vapeur chimique, tel qu'il est décrit dans l'article intitulé "Thin Solid Films" 54
- 30 (1978) p. 67-74. D'après cette étude, il apparaît que la résistance à l'usure des carbures ayant fait l'objet d'un re-

4.

vêtement par ion est semblable à celle des carbures revêtus par dépôt chimique par vapeur, mais la ténacité obtenue avec le revêtement par ion est supérieure à celle des revêtements effectués par dépôt chimique de vapeur. De plus, les
5 inventeurs ont également proposé un acier à outil revêtu, comprenant un substrat en acier à outil et un film sur ce substrat constitué d'au moins une des substances suivantes: carbure de titane, de zirconium et d'hafnium, nitrures et carbonitrures, présentant une plus grande largeur-moitié,
10 comme cela est décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.169.913. Mais ces articles ainsi revêtus n'ont pas une force d'adhérence satisfaisante entre le substrat et le revêtement.

Un objet de la présente invention est de prévoir
15 un article revêtu en matériau extrêmement dur ayant une excellente résistance à l'usure, à la chaleur et à la corrosion.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir des outils de coupe, des outils résistant à l'usure, des pièces d'usure et des articles de décoration ayant une
20 meilleure résistance à l'usure, à la chaleur et à la corrosion.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir un article revêtu présentant une meilleure force d'adhérence entre le substrat et le revêtement grâce à l'ap-
25 plication du procédé de revêtement par ion.

Les précédents objets sont atteints par un article revêtu d'un matériau extrêmement dur qui comprend un substrat d'outil ou de pièce, constitué de cermets, de carbures cémentés, d'aciers à outil ou d'aciers inoxydables et d'au moins
30 un matériau de revêtement extrêmement dur, choisi dans le groupe constitué des carbures, nitrures et carbonitrures d'au moins l'un des métaux suivants titane, zirconium et hafnium et de leurs solutions solides ainsi que ceux dans lesquels l'oxygène est dissous, le revêtement étant formé par
35 le procédé de revêtement par ion où la tension d'accélération a une valeur élevée pendant un court laps de temps au stade initial seulement, les cristaux du film de revêtement étant fortement orientés dans la direction de l'axe <220>

5.

pour la surface de l'outil ou de la pièce, de sorte que le rapport des intensités de diffraction du pic provenant du plan {220} et du pic de diffraction venant en second dans la diffraction aux rayons X utilisant le rayonnement $K\alpha$ du Cu, c'est-à-dire que le rapport des intensités de diffraction est de 15 ou moins pour le dernier par rapport à 100 pour le premier, et la largeur-moitié du pic de diffraction provenant du plan {220} du film de revêtement est de $0,8^\circ$ ou plus sur l'échelle 2θ .

La présente invention sera bien comprise lors de la description suivante faite en liaison avec le dessin ci-joint dans lequel la figure est une représentation schématique d'un système de revêtement par ion selon la présente invention.

Les inventeurs se sont efforcés de surmonter les inconvénients des procédés de l'art antérieur, en particulier d'améliorer le procédé et les dispositifs de revêtement par ion, et ont trouvé qu'un article revêtu d'un matériau extrêmement dur, ayant une excellente force d'adhérence entre le substrat et le revêtement pouvait être obtenu en appliquant les conditions spécifiques du procédé de revêtement par ion.

Dans l'article revêtu d'un matériau extrêmement dur selon la présente invention, la surface d'un outil ou d'une pièce est revêtue avec au moins un matériau extrêmement dur choisi parmi les carbures, nitrures et carbonitrures de titane, zirconium, hafnium et leurs solutions solides et les composés dans lesquels l'oxygène est dissous, et les cristaux du film de revêtement sont fortement orientés dans la direction de l'axe $\langle 220 \rangle$ pour la surface de l'outil ou de la pièce, de sorte que le rapport des intensités de diffraction du pic provenant du plan {220} et du pic de diffraction venant en second dans la diffraction aux rayons X au moyen du rayonnement $K\alpha$ du Cu, c'est-à-dire que le rapport des intensités de diffraction est de 15 ou moins pour ce dernier par rapport à 100 pour le premier.

Dans un dispositif de revêtement par ion utilisé dans la présente invention, l'efficacité de l'ionisation est

6.

élevée et le courant électrique passant dans une électrode d'accélération est extraordinairement intense, c'est-à-dire d'au moins 1 à 20 ampères même si la tension d'accélération est basse. Grâce à une telle efficacité de l'ionisation, l'énergie d'un ion individuel de matériau devant être déposé par vapeur peut être augmentée par l'accroissement de la tension d'accélération, ce qui se traduit par un film de revêtement ayant une force d'adhérence élevée. Les cristaux du film de revêtement obtenus de cette façon sont fortement orientés dans la direction de l'axe $\langle 220 \rangle$ pour la surface du substrat. Selon les résultats des études des inventeurs, il a été trouvé que la force d'adhérence est suffisamment grande en pratique lorsque le rapport des intensités de diffraction du pic de diffraction provenant du plan $\{220\}$ et le pic de diffraction venant en second dans la diffraction aux rayons X utilisant le rayonnement $K\alpha$ du Cu, c'est-à-dire que le rapport des intensités de diffraction est d'au moins 15 pour le dernier par rapport à 100 pour le premier. C'est ainsi que, par exemple, un outil ainsi revêtu peut être utilisé dans une opération de tournage ininterrompue. Lorsque ce rapport est inférieur à 10, l'outil revêtu a une force d'adhérence élevée et donne de bonnes performances dans une opération de fraisage dans laquelle un outil revêtu suivant un procédé de l'art antérieur ne peut être favorablement utilisé.

Cependant, dans la présente invention, le courant électrique traversant le substrat est élevé, c'est-à-dire qu'il est de 1 à 20 ampères, de sorte que si la tension d'accélération est de par exemple 1,5 KV, la puissance électrique appliquée au substrat est comprise entre 1,5 et 30 KW et sa température notablement augmentée. Ainsi, il y a un risque de dégradation de la caractéristique du dépôt physique par vapeur selon laquelle un revêtement peut être exécuté à faible température.

En outre, on a trouvé dans ces études que, lorsque le revêtement est exécuté avec un dispositif de revêtement par ion ayant une efficacité d'ionisation élevée, le

désordre cristallin du film de revêtement est accru avec l'abaissement de la température et la largeur-moitié du pic de diffraction dans une diffraction aux rayons X est élevée. On notera ici que plus la largeur-moitié est élevée, plus la résistance à l'usure du film de revêtement augmente. Par exemple, lorsque la largeur-moitié du pic de diffraction en provenance du plan {220} du film de revêtement dans une diffraction aux rayons X utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre est au moins $0,8^\circ$ sur l'échelle 2θ , on obtient une résistance à l'usure excellente et lorsque cette valeur est au moins d'un degré, la résistance à l'usure est encore meilleure.

C'est-à-dire que, si dans la diffraction aux rayons X avec utilisation du rayonnement $K\alpha$ du cuivre, le rapport des intensités de diffraction du pic en provenance du plan {220} et le pic de diffraction venant en second est d'au moins 15 pour le dernier par rapport à 100 pour le premier et la largeur-moitié du pic de diffraction en provenance du plan {220} est d'au moins $0,8^\circ$ sur l'échelle 2θ , on peut obtenir un article revêtu ayant une excellente force d'adhérence du revêtement ainsi qu'une résistance élevée à l'usure.

Cependant, de façon à abaisser le rapport des intensités de diffraction à 15 ou moins, il est nécessaire d'augmenter la tension d'accélération appliquée à un substrat alors que, dans le but d'augmenter la largeur-moitié, il est nécessaire d'abaisser la tension d'accélération.

Les inventeurs ont essayé de résoudre cette contradiction et ont trouvé que le rapport des intensités de diffraction était déterminé par la tension à la période initiale du revêtement et que la largeur-moitié dépendait de la puissance électrique. En se basant sur ces découvertes, la tension d'accélération pendant la période initiale du revêtement est augmentée, puis est abaissée, ce qui permet d'obtenir un article revêtu ayant un rapport des intensités de diffraction de 15 ou moins et une largeur-moitié de $0,8^\circ$ ou plus. En général, si l'épaisseur d'un film de revêtement est inférieure à 1 micron, son effet est trop petit, alors que si elle est

8.

supérieure à 20 microns, un pelage et une fragilité du film de revêtement sont souvent rencontrés.

- Lorsque la tension d'accélération est modifiée comme indiqué précédemment, le rapport des intensités de diffraction et la largeur-moitié sont modifiés en conséquence, mais l'importance des changements dépendent de la nature, de la forme et des dimensions du substrat, des dimensions intérieures ou du mécanisme du dispositif de revêtement par ion et de l'efficacité de l'ionisation. De plus, elle dépend des matériaux à déposer par vapeur, par exemple du fait qu'il s'agit de carbure de titane ou de nitrure de titane, et, par conséquent, il est difficile de déterminer inconditionnellement le rapport des intensités de diffraction et la largeur-moitié en correspondance avec la tension d'accélération.
- 15 Dans le cas d'un revêtement avec du nitrure de titane employant du titane comme matériau devant être déposé par vapeur et de l'azote comme gaz de réaction, le procédé de l'art antérieur est exécuté par application d'une tension d'accélération comprise entre 0 et 2 KV pendant la durée du revêtement
- 20 et chauffage d'un substrat à une température comprise entre 500 et 700°C de façon à donner un rapport des intensités de diffraction ($I/I_{\max}$) grossi 100 fois compris entre 25 et 80 et une largeur-moitié (2θ) entre 0,1 et 0,5°, alors que dans la présente invention, la tension d'accélération est de
- 25 préférence réglée à une valeur comprise entre 0,5 et 5 KV au stade initial, puis abaissée à une valeur comprise entre 0,1 et 0,5 KV au bout d'environ 5 à 10 minutes de façon à donner un rapport des intensités de diffraction inférieur à 15 et une largeur-moitié supérieure à 0,8°.
- 30 Dans un exemple d'application de la présente invention, une fraise en bout (de 10 mm de diamètre) en acier rapide (acier japonais suivant la norme JIS SKH 55 équivalant à l'acier AISI M35) est revêtu de nitrure de titane suivant une épaisseur de 2,3 μm par maintien d'une tension d'accélération 0,5 KV à la période initiale et abaissement de cette
- 35 tension à 0,2 KV au bout de 5 minutes, le revêtement étant exécuté pendant 25 minutes. Les résultats de la diffraction

aux rayons X montrent que le rapport des intensités de diffraction du pic provenant du plan {220} et du pic venant en second d'ordre au plan {111} est 13 pour le dernier par rapport à 100 pour le premier.

5 Dans un autre exemple, un élément rapporté jetable (dit du type SNG 533) en cermet du type TiCN-TaN-Mo₂C-WC-Ni-Co est revêtu de nitrure de titane suivant une épaisseur de 9 µm par maintien d'une tension d'accélération de 5 KV pendant la période initiale et abaissement de cette tension à 0,5 KV
10 au bout de 5 minutes, le revêtement étant exécuté pendant 110 minutes. Les résultats de la diffraction aux rayons montrent que le rapport des intensités de diffraction du pic le plus fort provenant du plan {220} et du pic venant en second d'ordre au plan {220} est de 1,3 pour ce dernier par rapport à 100
15 pour le premier.

Le film de revêtement en ce matériau extrêmement dur selon la présente invention peut être un multi-film ou être combiné avec un film d'alumine ou de nitrure de silicium.

Un mode de revêtement au moyen d'un dispositif de
20 revêtement par ion selon la présente invention sera maintenant décrit en liaison avec la figure.

Un substrat 5 est monté sur un support 6 et une chambre 1 est mise sous vide à une pression de 8×10^{-3} Pa ou moins au moyen d'un dispositif de mise sous vide 2. Du
25 gaz argon est introduit dans la chambre 1 à une pression d'environ 3 Pa à partir d'un système d'alimentation en gaz 3. Une tension négative d'environ 1,5 KV est appliquée au substrat 5 par une source 4 d'énergie d'accélération de façon à produire une décharge effervescente et à chauffer le substrat
30 5; la surface du substrat 5 est ainsi nettoyée. L'alimentation en gaz argon est arrêtée et la chambre 1 de nouveau mise sous vide.

Un métal 13 constitué de titane, zirconium, hafnium ou d'un alliage de deux ou plus de ces métaux placé dans
35 un creuset en cuivre refroidi par eau 12 est irradié par un faisceau d'électrons 11 émis par un canon 9 à partir d'une source 10, fondu et vaporisé. Une tension positive comprise

10.

entre 20 et 100 V est appliquée à une électrode d'ionisation 7 par une source d'ionisation 8, et entre l'électrode 7 et le métal en fusion 13 se trouve produite une décharge par électrons secondaires émis par le bombardement du faisceau d'électrons 11 et le métal de fusion 13 et la vapeur métallique vaporisée à la surface du métal en fusion 13. Au moins un gaz sélectionné dans le groupe constitué de l'azote, de l'acétylène et de l'oxygène et de leurs mélanges est introduit comme gaz de réaction dans la chambre 1 à partir d'un système d'alimentation en gaz 3 de façon à produire une pression comprise entre $2,5 \times 10^{-2}$ et $9,5 \times 10^{-2}$ Pa. Le substrat 5 est mis en rotation par un mécanisme 14, auquel est appliquée une tension négative comprise entre 0,5 et 5 KV par une source d'énergie d'accélération 4. Dans ce cas, une tension d'accélération peut être appliquée à une électrode 15 par une source 16 malgré l'application d'une tension au substrat 5. Un volet 17 est ouvert et le revêtement du substrat 5 est alors démarré. Après une durée de 5 à 10 minutes, la tension d'accélération est abaissée à une tension négative comprise entre 0,1 et 0,5 KV. Si le substrat 5 est au potentiel de la terre ou à un potentiel faible et est soumis à une accélération par l'électrode 15, il n'est pas surchauffé, et par conséquent, il n'est pas nécessaire d'abaisser la tension d'accélération. De cette façon, un article revêtu d'un matériau extrêmement dur selon la présente invention est obtenu.

Les exemples suivants sont donnés dans le but d'illustrer la présente invention et non d'en limiter la portée.

EXEMPLES

A l'aide du dispositif de revêtement par ion décrit ci-dessus, un substrat (du type élément rapporté dit SPG 422) constitué d'un alliage en carbure cémenté P 30 est revêtu dans diverses conditions comme indiqué dans le tableau suivant et soumis aux conditions indiquées dans les tableaux I et II).

TABLEAU I

N°	Matériau d'évapo- ration	Pression ambiante (x 10 ⁻² Pa)	Gaz am- biant	Conditions initiales			Conditions stationnaires		
				Source d'énergie 4 (KV)	Source d'énergie 16 (KV)	Temps (mn)	Source d'énergie 4 (KV)	Source d'énergie 16 (KV)	Temps (mn)
1	Article non revêtu								
2	Ti	4	N ₂ + C ₂ H ₂	0,1	1,5	5	0,1	1,5	50
3	Ti	4	N ₂ + C ₂ H ₂	1,5	0	5	0,3	0	50
4	Procédé de dépôt physique par vapeur de l'art antérieur								
5	Procédé de dépôt chimique par vapeur de l'art antérieur								
6	Ti	4,5	N ₂	0,1	2,0	8	0,1	2,0	50
7	Ti	4,5	N ₂	2,0	0	8	0,5	0	50
8	Procédé de dépôt physique par vapeur de l'art antérieur								
9	Ti	4	N ₂ + C ₂ H ₂ + O ₂	0,1	1,8	5	0,1	1,8	50
10	Ti	4	N ₂ + C ₂ H ₂ + O ₂	2,0	0	5	0,5	0	50
11	Procédé de dépôt physique par vapeur de l'art antérieur								
12	Zr	3	C ₂ H ₂	0,1	3,0	10	0,1	3,0	150
13	Zr	3	C ₂ H ₂	1,8	0	10	0,6	0	150
14	Procédé de dépôt physique par vapeur de l'art antérieur								
15	Hf	2,8	N ₂	0,1	3,5	10	0,1	3,5	200
16	Hf	2,8	N ₂	3,0	0	10	0,6	0	200
17	Procédé de dépôt physique par vapeur de l'art antérieur								

TABLEAU I (Suite)

Qualité du film	Epaisseur du film (μm)	Plan de diffraction la plus forte (intensité I _{max})	Plan de diffraction dont l'intensité arive en second (intensité I)	Rapport des intensités (I/I _{max}) x 100	Largeur-moitié pour pic de diffraction, plan (220) (2 θ)	Etat après essai de coupe (largeur de l'usure du flanc)
Ti(CN)	4,5	{220}	{200}	5,7	1,6°	après 20 mn 0,29 mm
Ti(CN)	4,6	{220}	{111}	8,3	1,2°	après 20 mn 0,10 mm
Ti(CN)	4,5	{220}	{111}	71,3	0,3°	après 20 mn 0,14 mm
Ti(CN)	4,5	{220}	{111}	29,7	0,3°	après 10 mn pelage
TiN	4,6	{220}	{111}	4,1	1,9°	après 1 mn bris
TiN	4,8	{220}	{111}	7,7	1,1°	après 20 mn 0,12 mm
TiN	4,5	{200}	{111}	68,1	0,2°	après 20 mn 0,15 mm
Ti(CNO)	4,5	{220}	{200}	5,3	1,8°	après 7 mn pelage
Ti(CNO)	4,5	{220}	{200}	7,9	1,1°	après 20 mn 0,12 mm
Ti(CNO)	4,2	{200}	{111}	59,9	0,3°	après 20 mn 0,14 mm
ZrC	3,9	{220}	{200}	3,5	2,0°	après 7 mn pelage
ZrC	4,1	{220}	{111}	8,0	1,5°	après 20 mn 0,09 mm
ZrC	4,3	{200}	{111}	67,5	0,3°	après 20 mn 0,12 mm
HfN	2,2	{220}	{200}	3,1	2,1°	après 3 mn pelage
HfN	2,4	{220}	{111}	7,2	1,7°	après 20 mn 0,13 mm
HfN	2,0	{200}	{111}	73,3	0,3°	après 20 mn 0,16 mm
						après 4 mn pelage

13.

TABLEAU II

Conditions d'estimation des propriétés

	Item	Conditions
	Méthode de coupe	Fraisage latéral
5	Pièce	Matériau
		SCM 3 (JIS)
		Dureté
		Hs 32
		Dimension
		Largeur 100 mm; longueur 300 mm
	Outil (fraise)	Fraise avec un élément rapporté (diamètre de fraise 160 mm)
10	Conditions de coupe	
	Vitesse	180 m/mn
	Coupe	3 mm
	Avance	0,2 mm par tour

15 Les résultats d'essai des échantillons ont montré que les articles revêtus selon la présente invention ont des propriétés ou des performances bien meilleures que les articles revêtus de l'art antérieur et par rapport à des articles non revêtus, la résistance à l'usure est de 1,8 à 3,2 fois

20 plus grande. Lorsque les articles revêtus selon la présente invention sont comparés les uns aux autres, les échantillons dont le rapport des intensités de diffraction aux rayons X $(I/I_{\text{max}}) \times 100$ est petit et la largeur-moitié du pic de diffraction en provenance du plan {220} est grande donnent de

25 meilleures performances.

EXEMPLE 2

A l'aide du dispositif de revêtement par ion de l'exemple 1, du titane est chauffé et évaporé par un faisceau d'électrons, ionisé à un potentiel de +40 V et déposé sur une

30 fraise-mère de module 1 et de 20° d'angle de pression (suivant norme japonaise JIS SKH 57) à un potentiel de substrat de -0,8 KV pendant 5 minutes et de -0,5 KV pendant 25 minutes dans un mélange gazeux sous une pression totale de 5×10^{-4} Torr, dans lequel la pression partielle de l'acétylène est de

35 2×10^{-4} Torr et la pression partielle d'azote de 3×10^{-4} Torr, ce qui permet d'obtenir un produit revêtu ayant un rapport des intensités $[(I_{200}/I_{220}) \times 100]$ de 9,7 et une largeur-moitié

14.

de 1,0° sur l'échelle de 2 θ. La fraise ainsi traitée est soumise à la taille d'un engrenage en JIS S50C à une vitesse de coupe de 106 m/mn et 1061 tours par minute en présence d'huile de coupe. 230 pièces ont pu être usinées. D'autre part, lorsqu'un outil classique eut procédé à la taille de 100 pièces seulement, sa durée de vie était atteinte.

Dans les outils de coupe, les outils résistant à l'usure, les pièces d'usure ou les articles de décoration revêtus de matériaux extrêmement durs selon la présente invention, un matériau destiné à la confection d'une pièce ayant au moins une certaine résistance à l'usure, à la chaleur et à la corrosion est généralement choisi parmi les cermets, les carbures cémentés, les aciers à outil et les aciers inoxydables. Par exemple, un élément rapporté, jetable en cermet ou carbures cémentés revêtu d'un matériau extrêmement dur selon la présente invention présente d'excellentes performances, en particulier dans le cas d'opérations de fraisage.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de variantes et de modifications qui apparaîtront à l'homme de l'art.

15.

REVENDEICATIONS

1 - Article revêtu d'un matériau extrêmement dur, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat d'outil ou de pièce constitué de cermet, de carbure cémenté, d'acier à outil ou d'acier inoxydable et d'au moins un matériau de revêtement extrêmement dur choisi parmi le groupe constitué des carbures, nitrures et carbonitrures d'au moins l'un des métaux suivants : titane, zirconium et hafnium et leurs solutions, et ceux dans lesquels l'oxygène est dissous, les cristaux du film de revêtement étant fortement orientés dans la direction de l'axe $\langle 220 \rangle$ pour la surface de l'outil ou de la pièce de sorte que le rapport des intensités de diffraction du pic en provenance du plan $\{220\}$ et du pic de diffraction venant en second dans la diffraction aux rayons X utilisant la diffraction $K\alpha$ du cuivre, c'est-à-dire le rapport des intensités de diffraction d'au moins 15 pour le dernier par rapport à 100 pour le premier, et la largeur-moitié du pic de diffraction en provenant du plan $\{220\}$ du film de revêtement est au moins $0,8^\circ$ sur l'échelle 2θ .

2 - Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que le revêtement est formé par un procédé de revêtement par ion où la tension d'accélération a une valeur élevée pendant une courte durée lors de la seule période initiale.

3 - Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'outil est un élément rapporté jetable pour fraisage, qui est constitué d'un cermet ou de carbure cémenté.

4 - Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'outil est une fraise de taille d'engrenage.

5 - Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que le procédé de revêtement par ion est exécuté en maintenant une tension d'accélération comprise entre 0,5 et 5 KV pendant la période initiale, puis en abaissant cette tension à une valeur comprise entre 0,1 et 0,5 KV au bout de 5 à 10 minutes.

6 - Procédé de fabrication d'un article revêtu d'un matériau extrêmement dur, caractérisé en ce qu'il com-

16.

prend : le revêtement d'un substrat d'outil ou de pièce constitué de cermet, de carbure cémenté, d'acier à outil ou d'acier inoxydable avec au moins un matériau extrêmement dur choisi dans le groupe constitué des carbures, nitrures et carbonitru-
5 res d'au moins l'un des métaux suivants : titane, zirconium et hafnium et leurs solutions solides et ceux dans lesquels l'oxygène est dissous, suivant une épaisseur comprise entre 1 et 20 microns par un procédé de revêtement par ion comprenant l'application au substrat d'une tension d'accélération compri-
10 se entre 0,5 et 5 KV pendant la période initiale, laquelle est suivie par l'abaissement de la tension d'accélération à une valeur comprise entre 0,1 et 0,5 KV à l'issue d'une durée comprise entre environ 5 et 10 minutes, dans un gaz de réaction.

