



CONFÉDÉRATION SUISSE

OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.³: C 23 C 15/00
G 04 B 31/08
G 04 B 13/02

Demande de brevet déposée pour la Suisse et le Liechtenstein

Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ FASCICULE DE LA DEMANDE A3

⑪

642 509 G

②① Numéro de la demande: 6509/81

⑦① Requêteur(s):
Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères,
Neuchâtel

②② Date de dépôt: 12.10.1981

⑦② Inventeur(s):
Paul Niederhäuser, Bevaix
Michel Maillat, Neuchâtel
Hans Erich Hintermann, Ins

④② Demande publiée le: 30.04.1984

⑦④ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

④④ Fascicule de la demande
publié le: 30.04.1984

⑤⑥ Rapport de recherche au verso

⑤④ Procédé pour réaliser un revêtement lubrifiant solide résistant à la corrosion sur une surface d'un organe mobile d'instrument indicateur de temps ou d'instrument microtechnique.

⑤⑦ Une surface résistante à la corrosion et constituée d'un métal formateur de sulfure, notamment de nickel, est tout d'abord soumise à un plasma dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sulfuré afin de former un sulfure adhérent sur cette surface. La surface sulfurée est alors exposée à une pulvérisation cathodique simultanée d'au moins un lubrifiant solide que est un composé chalcogéné lamellaire, notamment MoS₂, et au moins un polymère solide hydrophobe, notamment du PTFE. Le revêtement ainsi formé est un revêtement composite dans lequel les particules du composé chalcogéné sont enrobées par le polymère. Lorsque la pièce à revêtir n'est pas en un métal formateur de sulfure, on dépose préalablement une couche d'un tel métal par pulvérisation cathodique.

Le revêtement composite supporte une atmosphère humide et oxydante, contrairement à un revêtement de MoS₂ seul.



RAPPORT DE RECHERCHE RECHERCHENBERICHT

Demande de brevet No.:
Patentgesuch Nr.:

CH 6509/81

HO 14 480

Documents considérés comme pertinents Einschlägige Dokumente		
Catégorie Kategorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes. Kennzeichnung des Dokuments, mit Angabe, soweit erforderlich, der massgeblichen Teile	Revendications con- cernées Betrifft Anspruch Nr.
A	CH - A - 365 921 (ELEKTROPHYSICA- LISCHE ANSTALT B. BERGHAUS) * sous-revendications 17,22 * --	
A	FR - A - 2 441 444 (BAR LORFORGIE)	
A	CH - A - 397 377 (ELEKTROPHYSICA- LISCHE ANSTALT B. BERGHAUS) * sous-revendication 12 * --	
A	GB - A - 1 299 308 (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED)	
A	EP - A - 0 010 070 (BATTELLE)	
A	US - A - 3 767 559 (J.L. AGNONE)	
A	FR - A - 2 311 102 (LUCAS INDUSTRIES) -----	
Rapport de recherche établi sur la base des dernières revendications transmises avant le commencement de la recherche. Der Recherchenbericht wurde mit Bezug auf die letzte, vor der Recherche übermittelte, Fassung der Patentansprüche erstellt.		
		Domaines techniques recherchés Recherchierte Sachgebiete (INT. CL.) C 23 C
		Catégorie des documents cités Kategorie der genannten Dokumente X: particulièrement pertinent von besonderer Bedeutung A: arrière-plan technologique technologischer Hintergrund O: divulgation non-écrite nichtschriftliche Offenbarung P: document intercalaire Zwischenliteratur T: théorie ou principe à la base de l'invention der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: demande faisant interférence kollidierende Anmeldung D: document cité dans la demande in der Anmeldung angeführtes Dokument L: document cité pour d'autres raisons aus andern Gründen angeführtes Dokument
		&: membre de la même famille, document correspondant. Mitglied der gleichen Patentfamilie; übereinstimmendes Dokument
Etendue de la recherche/Umfang der Recherche		
Revendications ayant fait l'objet de recherches Recherchierte Patentansprüche: ensemble Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches Nicht recherchierte Patentansprüche: Raison: Grund:		
Date d'achèvement de la recherche/Abschlussdatum der Recherche 22-06-1982		Examinateur OEB/EPA Prüfer

REVENDECATIONS

1. Procédé pour réaliser un revêtement lubrifiant solide, résistant à la corrosion, sur une surface d'un organe mobile d'instrument indicateur de temps ou d'instrument micro-technique, ladite surface étant résistante à la corrosion et constituée d'un métal formateur de sulfure, caractérisé en ce que l'on soumet la surface à un plasma dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sulfuré afin de former un sulfure adhérent sur cette surface et en ce que l'on expose la surface sulfurée à une pulvérisation cathodique simultanée d'au moins un lubrifiant solide, choisi parmi les composés chalcogénés lamellaires, et au moins un polymère solide hydrophobe, afin de former un revêtement composite dans lequel les particules du composé chalcogéné sont enrobées par le polymère hydrophobe, les atmosphères dans lesquelles ont lieu la sulfuration et le dépôt du revêtement étant exemptes d'oxygène libre ou combiné.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal formateur de sulfure est choisi parmi le nickel, le cobalt, le chrome, le molybdène, le cuivre, l'argent, le plomb, le rhodium et leurs alliages.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le composé chalcogéné est le sulfure de molybdène.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polymère solide hydrophobe est choisi parmi les fluorocarbures, notamment le polytétrafluoroéthylène, les polyimides et les silicones.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé chalcogéné et le polymère solide hydrophobe destinés à être pulvérisés sont mélangés dans une cathode commune.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on utilise une cathode obtenue par pressage à froid d'un

mélange de poudres du composé chalcogéné et du polymère solide hydrophobe, avec application d'une pression de 100 à 10 000 bars, de préférence de 3000 à 7000 bars.

7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les poudres ont une taille moyenne des particules inférieure à 4 µm, de préférence inférieure à 1 µm.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on conduit le procédé de manière à former un revêtement lubrifiant contenant de 1 à 80%, de préférence de 5 à 40%, de polymère solide hydrophobe.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on forme un revêtement lubrifiant ayant une épaisseur égale à 1,5 à 2 fois la hauteur de sa rugosité, mesurée entre sommets et creux.

10. Application du procédé selon la revendication 1 à une surface en un métal formateur de sulfure obtenue par pulvérisation cathodique du métal sur un substrat.

11. Application selon la revendication 10 du procédé selon l'une des revendications 2 à 9.

12. Application selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que la pulvérisation cathodique du métal formateur de sulfure est réalisée au moyen d'une tension électrique continue ou alternative à haute fréquence.

13. Application selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que l'on forme une couche du métal formateur de sulfure ayant une épaisseur d'au moins 0,1 µm, de préférence de 0,5 à 5 µm.

14. Application selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le dépôt du métal formateur de sulfure et le procédé selon la revendication 1 sont effectués dans une même enceinte.

On a déjà utilisé avec succès des composés chalcogénés lamellaires, tels que le sulfure de molybdène, comme lubrifiants solides, dans un environnement exempt d'oxygène et d'humidité, par exemple dans le grand vide de l'espace interplanétaire. Cependant, les tentatives d'utiliser de tels lubrifiants solides dans l'atmosphère terrestre, en présence d'oxygène et d'humidité, n'ont pas abouti, car ces lubrifiants solides se corrodent en formant des produits d'oxydation, ainsi que de l'anhydride sulfureux et de l'hydrogène sulfuré dans le cas du sulfure de molybdène.

Pour améliorer l'efficacité des lubrifiants solides, on a proposé dans la demande de brevet allemande publiée DE-2 530 002 de greffer sur la surface des lubrifiants solides des polymères ou d'autres composés organiques ou inorganiques possédant des sites réactionnels appropriés.

D'autre part, dans un article de T. Spalvins [Thin Solid Films, 53, 285-300 (1978)], il est proposé de déposer des couches de lubrifiants solides par pulvérisation cathodique. Les lubrifiants solides ainsi déposés séparément par cet auteur comprennent le sulfure de molybdène et des polymères solides hydrophobes, notamment les polyimides et le polytétrafluoroéthylène, dit «PTFE» en abrégé.

Cependant, ces méthodes connues ne permettent pas d'obtenir des revêtements de lubrifiants solides qui soient suffisamment durables en atmosphère terrestre et qui adhèrent suffisamment à leur support.

Le but de l'invention est de remédier à ces inconvénients et, à cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour réaliser un revêtement lubrifiant solide, résistant à la corrosion, sur une surface d'un organe mobile d'instrument indicateur

de temps ou d'instrument microtechnique, ladite surface étant résistante à la corrosion et constituée d'un métal formateur de sulfure, caractérisé en ce que l'on soumet la surface à un plasma dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sulfuré afin de former un sulfure adhérent sur cette surface et en ce que l'on expose la surface sulfurée à une pulvérisation cathodique simultanée d'au moins un lubrifiant solide, choisi parmi les composés chalcogénés lamellaires, et au moins un polymère solide hydrophobe, afin de former un revêtement composite dans lequel les particules du composé chalcogéné sont enrobées par le polymère hydrophobe, les atmosphères dans lesquelles ont lieu la sulfuration et le dépôt du revêtement étant exemptes d'oxygène libre ou combiné.

Normalement, le traitement de sulfuration de la surface à revêtir est effectué dans l'appareil de pulvérisation cathodique utilisé pour le dépôt du lubrifiant solide composite. Pour cette sulfuration, on maintient une atmosphère d'un gaz inerte, tel que de l'argon, contenant de l'hydrogène sulfuré en proportion pouvant varier entre 0,5 et 20% en volume, sous une pression généralement comprise entre 10 et 0,01 Pa, plus particulièrement entre 6 et 0,1 Pa, et on entretient une décharge électrique entre la pièce à revêtir fonctionnant comme cathode, et une anode. L'hydrogène sulfuré, probablement sous forme ionisée, réagit efficacement avec le métal formateur de sulfure.

Par «métal formateur de sulfure» on entend ici un métal qui est sulfurable lorsqu'il est exposé en tant qu'électrode à un plasma électrique dans une atmosphère contenant de l'hydrogène sulfuré. Le métal formateur de sulfure peut être

choisi parmi le nickel, le cobalt, le chrome, le molybdène, le cuivre, l'argent, le plomb et le rhodium. Le plus souvent, la pièce à revêtir n'est pas faite d'un métal formateur de sulfure et elle doit donc préalablement être revêtue d'un tel métal. A cet effet, on utilise avantageusement la technique de pulvérisation cathodique en utilisant une cathode constituée du métal formateur de sulfure, par exemple de cobalt. Pour la pulvérisation cathodique du métal formateur de sulfure, de même que pour la pulvérisation cathodique ultérieure du lubrifiant solide composite, on peut utiliser une tension électrique continue ou alternative à haute fréquence, généralement supérieure à 1 MHz, par exemple de 13,56 MHz, avec une densité de puissance comprise entre 2 et 17 W/cm², notamment entre 3 et 7 W/cm².

Après le traitement de sulfuration, dont le but est de faire adhérer solidement le revêtement lubrifiant composite à son support, on peut effectuer le dépôt simultané du composé chalcogéné lamellaire et du polymère solide hydrophobe par pulvérisation cathodique dans le même appareil que celui utilisé pour la sulfuration. Le composé chalcogéné lamellaire et le polymère solide hydrophobe peuvent être placés dans des cathodes distinctes connectées en parallèle, mais il est préférable de placer les deux composants dans une cathode commune, de préférence sous forme d'un mélange de poudres pressé à froid sous une pression de 100 à 10 000 bars, de préférence de 3000 à 7000 bars. Les particules des poudres ont avantageusement une taille moyenne inférieure à 4 µm, de préférence inférieure à 1 µm.

Les proportions relatives entre le composé chalcogéné lamellaire et le polymère solide hydrophobe sont normalement choisies de manière à obtenir un revêtement lubrifiant composite dans lequel la proportion du polymère solide hydrophobe est comprise entre 1 et 80%, plus particulièrement entre 5 et 40%, en poids, du revêtement composite.

La pulvérisation cathodique simultanée du composé chalcogéné lamellaire et du polymère solide hydrophobe, et la pulvérisation cathodique préliminaire éventuelle du métal formateur de sulfure, sont maintenues pendant des temps conduisant à des couches d'épaisseur suffisante, c'est-à-dire des couches d'épaisseur généralement égale à 1,5 à 2 fois la hauteur de sa rugosité, mesurée entre sommets et creux.

Les surfaces revêtues par la procédé selon l'invention peuvent appartenir à des organes mécaniques de pièces d'horlogerie de toute nature ou d'instruments micro-techniques qui sont destinés à frotter sur d'autres surfaces, par exemple des arbres et des pivots de mécanismes de montres, notamment des arbres de balancier, ainsi que des roues d'engrenage de montres.

L'exemple ci-après illustre l'invention. On utilise un appareil de pulvérisation cathodique sous grand vide, dans lequel la pression peut être réglée entre 10 et 0,01 Pa. Les porte-cathodes peuvent être portés à un potentiel alternatif de plusieurs kV à une fréquence de 13 MHz et les porte-anodes peuvent être portés à un potentiel positif continu de plusieurs kV. Des pièces à revêtir en acier, en l'occurrence des disques pour l'essai d'usure bille/disque, sont fixés à un porte-anode, face à deux porte-cathodes, dont l'un est garni soit de nickel, soit de cobalt, et l'autre est garni d'un mélange MoS₂/PTFE dans le rapport de 80/20 en poids, en particules plus petites que 1 µm et qui a été comprimé à froid sous une pression de 5000 bars. Avant la pulvérisation, on décape les disques en les soumettant à un bombardement ionique dans un gaz rare. Pour des raisons économiques, on utilise de préférence l'argon comme gaz rare. Pendant ce traitement de décapage, les cathodes de pulvérisation sont masquées par un écran, la pression d'argon est de 1,0 Pa, l'anode a un potentiel négatif par rapport à la masse de 800 V. La puissance spécifique cathodique est de 3,3 W/cm² pendant le décapage,

alors qu'elle est de 5,4 W/cm² dans les opérations subséquentes.

Une fois le décapage achevé, on découvre la cathode de nickel ou de cobalt, on maintient la pression d'argon à 1,0 Pa, on abaisse la tension de l'anode par rapport à la masse à -100 V et on laisse le métal de la cathode se déposer sur l'acier par pulvérisation cathodique, pour former la couche de métal sulfurable. Une fois cette couche déposée, on ajoute à l'argon de l'hydrogène sulfuré sous une pression partielle de 0,1 Pa, la pression totale restant de 1,0 Pa, et on laisse la tension de l'anode inchangée à -100 V, pendant que la couche de nickel ou de cobalt se sulfure. Ensuite, on interrompt l'arrivée de H₂S, on connecte l'anode à la masse, on démasque la cathode de MoS₂/PTFE et on pulvérise cette dernière cathodiquement afin de déposer la couche de lubrifiant solide composite sur les disques.

Les durées des différents traitements sont les suivantes: 10 minutes pour le décapage, 1 heure pour le dépôt du métal sulfurable, 30 secondes pour la sulfuration et 30 minutes pour le dépôt du lubrifiant solide composite.

Des essais ont montré que l'argon ne devrait pas contenir plus de 0,01% d'impuretés résiduelles.

Les résultats des essais d'usure sont donnés dans le tableau I ci-dessous.

Les conditions des essais d'usure ont été les suivantes:

Disque:	en acier
Charge:	5 N
Vitesse:	0,6 m/min.
Humidité de l'air:	52%.

Tableau I

	<0,3µ (tours)	MTUF* (min.)
MoS ₂	510 (a)	106 (a)
MoS ₂ + PTFE sans couche porteuse	4800 (a)	275 (a)
MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Ni sulfuré	8100 (a)	400 (a)
MoS ₂	1700 (b)	50 (b)
MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Co sulfuré	39 800 (b)	1360 (b)
MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Rh sulfuré	26 800 (b)	1300 (b)
MoS ₂	350 (c)	9 (c)
MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Ni sulfuré	63 000 (c)	1880 (c)

- (a) Bille en acier
(b) Bille en rubis
(c) Bille en acier recouvert de TiC

*Temps moyen jusqu'à la défaillance

L'amélioration de la durée de vie du lubrifiant solide obtenue grâce à l'invention ressort clairement des résultats ci-dessus.

Des axes en acier de balancier de montre mécanique du calibre MST 522 ont été traités de la manière décrite dans l'exemple ci-dessus afin de recevoir successivement une couche porteuse de cobalt sulfuré et un revêtement lubrifiant composite de MoS₂ et PTFE. Les balanciers munis des axes ainsi traités ont été soumis à un essai au balisomètre du Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères d'une durée totale de 90 jours au cours desquels l'amplitude de l'oscillation des balanciers en position horizontale a été mesurée périodiquement. Pendant l'essai, les axes étaient exposés à une

atmosphère d'humidité relative de 40 à 50% et d'une température de 20 à 22 °C. A titre comparatif, le même essai a été appliqué à des balanciers dont les axes étaient revêtus

d'une couche de MoS₂ seul. Les résultats sont donnés dans le tableau II ci-dessous, où chaque valeur est la moyenne des mesures réalisées sur 5 pièces.

Tableau II

Jours	Degrés d'amplitude	
	MoS ₂	MoS ₂ + PTFE sur couche porteuse de Co sulfuré
0	257	268
10	238	257
30	230	253
60	234	253
90	219	236

L'amplitude de l'oscillation des balanciers dont les axes étaient traités conformément à l'invention est restée supérieure à celle des balanciers dont les axes étaient pourvus

d'un revêtement de MoS₂ seul pendant toute la durée de l'essai.

20