

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 507 126

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

(21) **N° 81 11877**

Se référant : au brevet d'invention, n° 80 13030 du 6 juin 1980.

-
- (54) Procédé pour la fabrication d'une couche composite résistant à la fois au grippage, à l'abrasion, à la corrosion et à la fatigue par contraintes alternées, et couche composite ainsi obtenue.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 32 B 33/00, 15/04; C 22 C 14/00, 32/00;
C 23 C 15/00.
- (22) Date de dépôt..... 9 juin 1981.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée :
- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 10-12-1982.
-
- (71) Déposant : Société dite : CENTRE STEPHANOIS DE RECHERCHES MECANIQUES HYDRO-MECANIQUES ET FROTTEMENT, SA, résidant en France.
- (72) Invention de : Antoine Gaucher et Jean-Paul Terrat.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Jean Maisonnier, ingénieur-conseil,
28, rue Servient, 69003 Lyon.
-

Certificat(s) d'addition antérieur(s) :

Le brevet principal revendique une macrostructure originale d'une couche composite conférant aux surfaces des pièces mécaniques revêtues de ladite couche une résistance accrue aux quatre formes principales d'agressions qui sont : le grippage, l'abrasion, la fatigue par contraintes alternées, la corrosion et dont les effets globaux portent le nom commun d'usure.

Schématiquement cette macrostructure se caractérise par la superposition de trois couches ou plus, de compositions voisines et comportant chacune au moins un métal du type métal de transition, tel le titane, le tantale, le hafnium, le fer ou autres et non-métal du type métalloïde tel le carbone, l'azote, l'oxygène, le silicium, le bore.

Comme mode de réalisation privilégié de la couche composite selon l'invention, on fait appel à la pulvérisation cathodique, du type connu sous le nom de magnétron où l'on bombarde une cible du métal de transition considéré, par des ions d'un gaz neutre plasmagène tel le néon, l'argon, le xénon ou le krypton en présence d'un gaz réactif susceptible de libérer le métalloïde qui se combinera avec le métal de transition pulvérisé, tel l'azote, l'ammoniac ou l'hydrazine.

Les strates successives de la couche composite selon l'invention sont obtenues en faisant varier successivement dans les proportions requises les trois paramètres principaux de mise en œuvre, c'est-à-dire :

- la pression partielle du gaz neutre plasmagène ;
- la pression partielle du gaz réactif ;
- la tension appliquée sur la cible, ou encore ce qui est équivalent car découlant de la valeur de cette tension, la densité de puissance de la décharge cathodique.

La présente addition revendique un perfectionnement de l'un des exemples cités dans le brevet principal concernant une couche composite où le métal est le titane et où le non-métal se combinant au titane est l'azote.

Par une étude systématique de l'influence des différents paramètres de mise en œuvre précités, la demanderesse a découvert que si pour gaz neutre plasmagène on choisit l'argon en quantité telle que sa pression partielle soit comprise entre 2,5 et $6 \cdot 10^{-3}$ torrs et si pour gaz réactif on choisit l'azote en quantité telle que sa pression partielle soit comprise entre 2 et $5 \cdot 10^{-4}$ torrs, si enfin la densité de puissance de la décharge cathodique est telle que sa valeur soit

2

comprise entre 8 et 15 W/cm² on obtient alors à la fois une macrostructure et une microstructure originales et un accroissement surprenant de la résistance à l'abrasion et à la corrosion.

Plus précisément, le perfectionnement de cette couche à base de titane et d'azote selon l'addition s'obtient dans les conditions rigoureuses que voici, qui forment la base de l'invention :

1. L'argon doit avoir une pureté supérieure à 99,8 %.

Sa pression partielle doit être comprise entre 2,5 et 6.10⁻³ torrs.

2. L'azote doit avoir une pureté supérieure à 98 %.

10 Sa pression partielle doit être comprise entre 2 et 5.10⁻⁴ torrs.

3. La cible cathodique est en titane qui doit avoir une pureté supérieure ou égale à 99 %.

4. La puissance de la décharge cathodique ramenée à l'unité de surface de la cible doit être comprise entre 8 et 15 W/cm².

15 5. La distance entre les pièces à revêtir et la cible cathodique doit être comprise entre 3 et 6 cm.

6. Les pièces à revêtir sont reliées électriquement à la masse.

A titre de variante possible du mode de mise en œuvre selon l'addition, les pièces à revêtir pourront être polarisées sous une tension négative, la valeur de cette tension ne devant pas excéder -1000 V.

On obtient alors le résultat surprenant que voici : parmi toutes les couches connues, la couche mise en œuvre selon l'addition est celle qui résiste le mieux simultanément à la fois à l'abrasion et à la corrosion.

25 Certes, on a déjà relevé la tenue exceptionnelle à la corrosion de matériaux comme le tantalum ou encore la résistance à l'abrasion de matériaux comme le carbure de chrome, mais aucun matériau ou revêtement connu ne possède de façon concomitante les qualités de la couche à base de titane et d'azote mises en œuvre selon les conditions du présent 30 additif à l'invention.

On décrira maintenant à titre non limitatif, des exemples de mise en œuvre de l'addition :

Pour réaliser la couche à base de titane et d'azote selon l'addition, on opère de la façon suivante :

35 Dans une enceinte de pulvérisation cathodique magnétron où la cible est en titane (pureté 99,5 %), on procède dans un premier temps à un dépôt avec les paramètres de mise en œuvre que voici :

- pression d'argon (pureté 99,99 %) : 3.10⁻³ torrs ;

- pression d'azote (pureté 99,9 %) : 5.10⁻⁴ torrs ;

- puissance de la décharge cathodique : 14 W/cm^2 ;
- distance entre pièce et cible cathodique : 5 m;
- pièce à revêtir reliée électriquement à la terre.

On obtient alors une première couche que l'on laisse croître
5 jusqu'à ce que son épaisseur atteigne 4 micromètres.

Dans un deuxième temps on conserve les mêmes paramètres de mise en oeuvre à l'exception des pressions partielles des gaz qui sont ramenées respectivement à $2 \cdot 10^{-3}$ torrs pour l'argon et $3 \cdot 10^{-4}$ torrs pour l'azote. On obtient alors une deuxième couche que l'on laisse 10 croître également jusqu'à une épaisseur de 4 micromètres.

Dans un troisième temps on ramène la valeur de ces pressions partielles à la valeur initiale de la première opération. On obtient ainsi un revêtement dont la microdureté de la couche extérieure est de 2600 Hv, celle de la couche sous-jacente de 3300 Hv, celle enfin de la 15 troisième couche de 2600 Hv.

Soumise à un test classique de corrosion en brouillard salin, une pièce en acier XC (0,38 % de carbone) revêtue de ladite couche présente une résistance à la corrosion supérieure à 2000 heures.

Si l'on soumet par ailleurs une pièce en acier XC 38 revêtue de la couche selon l'addition à l'action d'un jet d'abrasif, sous une pression de 6 bars, la perte de poids relevée sur la pièce revêtue est de 2 mg.

A titre de comparaison, la perte de poids relevée sur une pièce revêtue d'un revêtement de carbure de chrome, bien connu pour sa résistance à l'abrasion, est de 36 mg pour des conditions identiques d'essais.

25 A titre de comparaison, on décrit ci-après les résultats obtenus si l'on change la valeur d'un seul des paramètres de mise en oeuvre par exemple la pression partielle d'argon, les autres paramètres étant maintenus tels que dans l'exemple précédent.

C'est ainsi que, dans un premier temps cette pression partielle d'argon 30 est fixée à $7 \cdot 10^{-3}$ torrs puis amenée à 10^{-2} torrs dans une deuxième étape et enfin à nouveau égale à $7 \cdot 10^{-3}$ torrs lors de la dernière étape du dépôt. De la sorte pour chacune des trois opérations successives la valeur de la pression partielle de gaz neutre d'argon se situe en dehors de la plage revendiquée selon l'addition.

35 De façon surprenante, la microdureté des différentes couches formées est inférieure à celles obtenues selon les conditions de l'invention et telle que décrite dans le premier exemple ci-dessus.

Ainsi, la microdureté de la couche externe est égale à 1500 Hv. Celle de la couche sous-jacente est égale à 2200 Hv.

2507126

4

Celle enfin de la troisième couche est égale à celle de la couche externe.

Mise en corrosion selon le test précité, une pièce en acier XC 38 revêtue de la couche composite ainsi réalisée présente une résistance à la corrosion qui ne dépasse pas 900 heures.

La perte de poids relevée après essai d'abrasion est de 6 mg.

REVENDICATIONS

- 1 - Couche composite , suivant les revendications 1 , 5 et 11 du brevet principal , réalisée à base de titane et d'azote ,
5 caractérisée en ce que , pour son mode de réalisation , on fait appelle à la pulvérisation cathodique magnétron , en réunissant simultanément les conditions rigoureuses suivantes :
- la pression partielle de gaz neutre plasmogène est comprise entre 2,5 et $6 \cdot 10^{-3}$ torrs ;
- 10 - la pression partielle de gaz réactif choisi pour sa faculté de fournir de l'azote à la réaction de nitruration du titane est comprise entre 2 et $5 \cdot 10^{-4}$ torrs ;
- la densité de puissance de la décharge cathodique est comprise entre 8 et 15 W/cm².
- 15 2 - Couche composite suivant la revendication 1 , caractérisée en ce que la cible de pulvérisation utilisée pour sa fabrication est en titane de pureté supérieure ou égale à 99 %.
- 3 - Couche composite suivant la revendication 1 , caractérisée en ce que le gaz neutre plasmogène est choisi dans le groupe
20 Néon , Argon , Krypton , Xénon.
- 4 - Couche composite suivant la revendication 1 , caractérisée en ce que le gaz neutre plasmogène est l'argon.
- 5 - Couche composite suivant la revendication 1 , caractérisée en ce que le gaz réactif choisi pour sa faculté de fournir
25 de l'azote à la réaction de nitruration du titane est choisi dans le groupe azote , ammoniac , hydrazine.
- 6 - Couche composite suivant la revendication 1 , caractérisée en ce que , pour sa mise en oeuvre , la distance entre la pièce à revêtir et la cible cathodique est comprise entre 3 et 6 cm.
- 30 7 - Couche composite suivant la revendication 1 , caractérisée en ce que , pour sa mise en oeuvre , la pièce à revêtir de la couche composite est polarisée sous une tension négative n'excédant pas - 1000 volts.