

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 856 078

②① N° d'enregistrement national : **03 07221**

⑤① Int Cl⁷ : C 23 C 16/26, C 23 C 16/32, 16/513, B 32 B 33/00

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 16.06.03.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.12.04 Bulletin 04/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement de caractère scientifique techni-
que et industriel — FR.

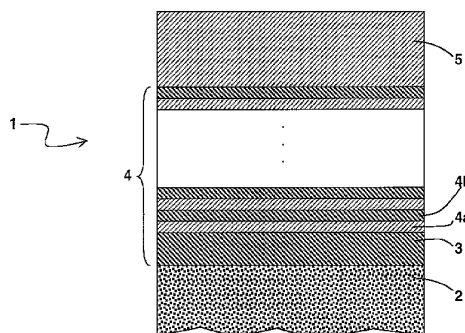
⑦② Inventeur(s) : PLISSONNIER MARC, GAILLARD
FREDERIC et THOLLON STEPHANIE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HECKE.

⑤④ REVETEMENT POUR UNE PIECE MECANIQUE COMPRENANT AU MOINS DU CARBONE AMORPHE
HYDROGENE ET PROCEDE DE DEPOT D'UN TEL REVETEMENT.

⑤⑦ Un revêtement (1) pour une pièce mécanique com-
prend une première couche (3) en carbure de silicium amor-
phe hydrogéné destinée à être en contact avec la pièce
mécanique (2), un empilement (4) de couches et une cou-
che externe (5) en carbone amorphe hydrogéné. L'empile-
ment (4) est constitué par une alternance de couches (4a,
4b) respectivement en carbone amorphe hydrogéné et en
carbure de silicium amorphe hydrogéné. L'épaisseur totale
du revêtement est, de préférence, comprise entre 10 et 20
micromètres.



FR 2 856 078 - A1



Revêtement pour une pièce mécanique comprenant au moins du carbone amorphe hydrogéné et procédé de dépôt d'un tel revêtement.

5 Domaine technique de l'invention

L'invention concerne un revêtement pour une pièce mécanique comprenant au moins une couche externe en carbone amorphe hydrogéné.

10

État de la technique

15

Pour améliorer la résistance à l'usure et aux frottements de pièces mécaniques, il est possible de les revêtir d'un film en carbone amorphe hydrogéné, également appelé DLC (« Diamond Like Carbon »). Le carbone amorphe hydrogéné présente, en effet, une très grande dureté, un module d'Young élevé et les coefficients de frottement et d'usure sont extrêmement bas. De plus, le film en carbone amorphe hydrogéné est très peu rugueux et très peu poreux et il a une énergie de surface basse.

20

25

Cependant, le film en carbone amorphe hydrogéné présente des contraintes intrinsèques très élevées, de l'ordre de plusieurs GPa. Ces contraintes élevées pouvant détériorer l'adhésion du film sur une pièce mécanique, notamment en acier, elles ne permettent pas de réaliser des dépôts de plus de 5 micromètres d'épaisseur. De plus, le carbone amorphe hydrogéné a une stabilité thermique relativement faible, ce qui empêche d'utiliser un revêtement en DLC pour des températures supérieures à 250°C. Le coefficient de friction du DLC augmente également en fonction du taux d'humidité dans l'atmosphère. À titre d'exemple, le coefficient de friction d'un film de carbone amorphe hydrogéné déposé sur de

l'acier augmente graduellement de 0,05 dans une atmosphère sèche jusqu'à 0,3 dans une atmosphère à 100% d'humidité.

5 Certains ont tenté d'améliorer les propriétés du DLC en le dopant avec des éléments métalliques ou non métalliques. Ainsi, l'ajout de 10 à 20% atomique de silicium dans du carbone amorphe hydrogéné permet de diminuer les contraintes internes jusqu'à une valeur proche de 1GPa, sans toutefois augmenter significativement le coefficient de frottement. De plus, l'ajout de silicium augmente la stabilité thermique du film de DLC tout en diminuant la
10 dépendance du coefficient de friction par rapport au taux d'humidité. De même, l'ajout d'un dopant métallique comme le tantale, le tungstène, le titane, le niobium ou le zirconium permet de diminuer les contraintes intrinsèques et la dépendance du coefficient de friction par rapport au taux d'humidité. L'ajout de silicium, de bore, de fluor, d'oxygène ou d'azote permet également d'influencer
15 l'énergie de surface.

Il est également possible de palier les défauts du carbone amorphe hydrogéné non dopé, en réalisant un dépôt d'un matériau composite constitué de carbone amorphe hydrogéné et d'oxyde de silicium amorphe. Le matériau composite a
20 des contraintes intrinsèques réduites par rapport au carbone amorphe hydrogéné seul, ce qui permet d'obtenir une meilleure adhésion du film sur de nombreux matériaux constituant la pièce à protéger. De plus, la stabilité thermique est améliorée et le coefficient de friction est réduit. Cependant, la dureté du matériau composite est inférieure à celle du carbone amorphe
25 hydrogéné seul.

Ce type de revêtement n'est cependant pas facile à mettre en œuvre, notamment pour des pièces mécaniques ayant une forme complexe. Les contraintes intrinsèques du carbone amorphe hydrogéné étant élevées, des

revêtements d'une épaisseur supérieure à 5 micromètres ne sont pas réalisables, ce qui peut limiter les performances des revêtements. De plus, la réalisation d'un dépôt en carbone amorphe hydrogéné, dopé ou non dopé ou d'un dépôt constitué par un matériau composite comportant du carbone amorphe hydrogéné, ne peut pas être réalisée à basse température. La mise en œuvre d'un tel dépôt peut également être longue et coûteuse, et ce, pour obtenir des propriétés d'anti-usure, d'anti-frottement et de stabilité thermique, qui peuvent être peu satisfaisantes dans certains types d'application.

10

Objet de l'invention

L'invention a pour but de réaliser un revêtement apte à adhérer parfaitement sur une pièce mécanique pouvant avoir tout type de forme, capable d'être stable thermiquement à des températures élevées, de préférence supérieures à 250°C, et ayant, notamment, des propriétés anti-usure et anti-frottement élevées.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le revêtement est constitué par une première couche en carbure de silicium amorphe hydrogéné destinée à être en contact avec la pièce mécanique, un empilement constitué par une alternance de couches respectivement en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné étant disposé entre la première couche et la couche externe.

25

Selon un développement de l'invention, l'épaisseur totale du revêtement est comprise entre 10 et 20 micromètres.

Selon un mode de réalisation préférentiel, l'épaisseur de la première couche est comprise entre 150 et 300 nanomètres.

5 Selon une autre caractéristique de l'invention, l'épaisseur de la couche externe est comprise entre 0,5 et 2 micromètres.

L'invention a également pour but un procédé de dépôt d'un revêtement pour une pièce mécanique, facile à mettre en œuvre, peu coûteux et pouvant être réalisé à basse température.

10

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le procédé consiste à déposer, successivement, dans une même enceinte de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma :

- une première couche en carbure de silicium amorphe hydrogéné,
- 15 - une alternance de couches respectivement en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné,
- et une couche externe en carbone amorphe hydrogéné.

20 **Description sommaire des dessins**

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représenté à la figure unique
25 annexée.

La figure unique est une représentation schématique, en coupe, d'un revêtement pour une pièce mécanique selon l'invention.

Description de modes particuliers de réalisation.

Comme représenté à la figure unique, un revêtement 1, ayant, de préférence, une épaisseur totale comprise entre 10 et 20 micromètres, est déposé sur une
5 pièce mécanique 2 de manière à protéger la surface de la pièce 2 contre l'usure et contre les frottements. Le revêtement 1 comporte une première couche 3 en carbure de silicium amorphe hydrogéné (SiC :H), un empilement de couches 4 et une couche externe 5 en carbone amorphe hydrogéné (DLC). La première
10 couche 3 est disposée sur la surface de la pièce mécanique 2 et a, de préférence, une épaisseur comprise entre 150 et 300 nanomètres tandis que la couche externe 5 en carbone amorphe hydrogéné a une épaisseur comprise entre 0,5 et 2 micromètres.

L'empilement 4 est constitué par une alternance de deux couches 4a et 4b,
15 respectivement en carbone amorphe hydrogéné (DLC) et en carbure de silicium amorphe hydrogéné (SiC :H). Dans l'empilement 4, chaque couche 4a en carbone amorphe hydrogéné a, de préférence, une épaisseur comprise entre 10 et 150 nanomètres tandis que chaque couche 4b en carbure de silicium amorphe hydrogéné a, de préférence, une épaisseur comprise entre 5 et 50
20 nanomètres. L'empilement comporte, ainsi, un très grand nombre de couches, qui est, de préférence, compris entre 400 et 1000.

Un tel revêtement permet, grâce à son épaisseur et sa structure, d'obtenir des performances mécaniques très élevées et notamment des résistances à l'usure
25 et aux frottements très importantes par rapport à un revêtement ne comportant qu'une seule couche en carbone amorphe hydrogéné. De plus, le carbure de silicium amorphe hydrogéné est connu comme isolant thermique. Ainsi, les couches 4b et 2, en carbure de silicium amorphe hydrogéné, permettent de protéger thermiquement les couches adjacentes 4a et 5, en carbone amorphe

hydrogéné, qui sont peu stables thermiquement pour des températures supérieures à 250°C.

5 Un tel revêtement peut donc être déposé sur une pièce mécanique destinée à être soumise à des températures supérieures à 250°C, comme les pistons de moteur par exemple et notamment ceux utilisés en Formule 1. Le carbure de silicium amorphe permet également d'améliorer l'adhésion du revêtement sur la pièce mécanique et les couches constituant le revêtement sont particulièrement denses, homogènes et adhérentes entre elles.

10

Un tel revêtement présente également l'avantage d'être facilement et rapidement mis en œuvre. Ainsi, pour réaliser le dépôt d'un tel revêtement sur une pièce mécanique, les couches sont, de préférence, déposées successivement par un même procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (« Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition » ou « PECVD »), dans une même enceinte et de préférence à basse fréquence. Ceci permet notamment de réaliser des dépôts sur des pièces mécaniques ayant des dimensions importantes et/ou de géométrie complexe.

15

20 Ainsi, dans un mode particulier de réalisation, la pièce mécanique dont la surface est destinée à être protégée, est, préalablement, nettoyée et disposée dans une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. La surface de la pièce mécanique subit ensuite un décapage ionique, consistant à ioniser un gaz inerte tel que l'argon pour former des ions positifs destinés à être bombardés à la surface de la pièce pour la décaper. La première couche en carbure de silicium amorphe hydrogéné est déposée, sous vide, par un dépôt PECVD, ainsi que les couches formant l'empilement et la couche externe en carbone amorphe hydrogéné. Ainsi, le vide limite atteint avant le dépôt de la première couche est de l'ordre de 10^{-3} mbars et la pression dans l'enceinte

25

pendant le dépôt des couches est comprise entre 0,05mbars et 0,5mbars. Le dépôt PECVD successif des différentes couches est, de préférence, commandé et contrôlé pour tout type de moyens informatiques connus, de sorte que l'épaisseur de chaque couche puisse être contrôlée.

5

Le fait de réaliser successivement le dépôt des différentes couches du revêtement dans une même enceinte PECVD permet de réaliser le revêtement par un même procédé de dépôt et à basse température. Ceci permet de maîtriser la qualité des interfaces entre deux couches adjacentes et de réaliser des dépôts de couches ayant une épaisseur très faible. De plus, cela permet de réaliser une alternance parfaite de couches en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné.

10

À titre d'exemple, des premier et second revêtements A et B ont été réalisés par un tel procédé de dépôt.

15

Ainsi, un premier revêtement A comporte une première couche 3 en SiC :H d'une épaisseur de 225nm, un empilement 4 comportant une alternance de 240 couches en DLC et de 240 couches en SiC :H et une couche externe 5 en DLC d'une épaisseur de 1 micromètre. Dans l'empilement 4, chacune des couches en DLC de l'empilement a une épaisseur de 150 nm, tandis que chacune des couches en SiC :H a une épaisseur de 50nm.

20

Un second revêtement B comporte une première couche 3 en SiC :H d'une épaisseur de 195nm, l'empilement 4 comporte une alternance de 490 couches en DLC et de 490 couches en SiC :H et la couche externe 5 en DLC a une épaisseur de 1 micromètre. Dans l'empilement 4, chacune des couches en DLC de l'empilement a une épaisseur de 15 nm, tandis que chacune des couches en SiC :H a une épaisseur de 5nm.

25

Les résultats d'essais mécaniques réalisés sur les premier et second revêtements A et B, ainsi que sur un revêtement C_{ref} comportant uniquement une couche en carbone amorphe hydrogéné de 2 micromètres d'épaisseur sont résumés dans le tableau ci-dessous :

5

Revêtement	Tests tribologiques V_u = volume d'usure en $\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ μ = coefficient de friction		Tests de Nanoindentation	
	Atmosphère sèche	Atmosphère humide	Microdureté H (MPa)	E (GPa)
A	$\mu=0,053$ $V_u=2 \cdot 10^{-6}$	$\mu=0,094$ $V_u=7 \cdot 10^{-7}$	20000	180
B	$\mu=0,038$ $V_u=8 \cdot 10^{-6}$	$\mu=0,088$ $V_u=5 \cdot 10^{-7}$	18000	140
C_{ref}	$\mu=0,063$ $V_u=4 \cdot 10^{-8}$	$\mu=0,122$ $V_u=2 \cdot 10^{-5}$	21000	190

Le volume d'usure V_u est mesuré par profilométrie.

On observe que la microdureté des revêtements A et B est légèrement plus faible que celle du revêtement C_{ref} en DLC mais les revêtements A et B présentent un bon compromis entre une bonne microdureté et un faible coefficient de friction sous atmosphère sèche et sous atmosphère humide, contrairement au revêtement C_{ref} qui présente un coefficient de friction variant fortement en fonction du taux d'humidité.

15

Jusqu'à présent, l'application industrielle du carbone amorphe hydrogéné en tant que revêtement était limitée par le trop grand compromis devant être fait entre le coefficient de friction et la microdureté. Le revêtement selon l'invention permet donc de palier à cet inconvénient en garantissant à la fois un faible

5 coefficient de friction et une bonne microdureté. De plus, le comportement des revêtements A et B, sous atmosphère humide est meilleur que celui du revêtement C_{ref}.

Revendications

1. Revêtement pour une pièce mécanique comprenant au moins une couche
5 externe (5) en carbone amorphe hydrogéné, caractérisé en ce que le revêtement (1) est constitué par une première couche (3) en carbure de silicium amorphe hydrogéné destinée à être en contact avec la pièce mécanique (2), un empilement (4) constitué par une alternance de couches (4a, 4b) respectivement en carbone amorphe hydrogéné et en carbure de silicium
10 amorphe hydrogéné étant disposé entre la première couche (3) et la couche externe (5).
2. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'épaisseur totale du revêtement (1) est comprise entre 10 et 20 micromètres.
15
3. Revêtement selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'épaisseur de la première couche (3) est comprise entre 150 et 300 nanomètres.
- 20 4. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche externe (5) est comprise entre 0,5 et 2 micromètres.
5. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce
25 que l'épaisseur de chacune des couches (4b) en carbure de silicium amorphe hydrogéné de l'empilement (4) est comprise entre 5 et 50 nanomètres.

6. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de chacune des couches (4a) en carbone amorphe hydrogéné de l'empilement (4) est comprise entre 10 et 150 nanomètres.
- 5 7. Revêtement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le nombre de couches (4a, 4b) dans l'empilement (4) est compris entre 400 et 1000.
8. Procédé de dépôt d'un revêtement pour une pièce mécanique (2) selon l'une
10 quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer, successivement, dans une même enceinte de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma :
- une première couche (3) en carbure de silicium amorphe hydrogéné,
 - une alternance de couches (4a, 4b) respectivement en carbone amorphe
15 hydrogéné et en carbure de silicium amorphe hydrogéné,
 - et une couche externe (5) en carbone amorphe hydrogéné.
9. Procédé de dépôt selon la revendication 8, caractérisé en ce que la pression dans l'enceinte, lors du dépôt des couches, est comprise entre 0,05mBar et
20 0,5mBar.
10. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que la pièce mécanique (2) est préalablement nettoyée et subit un décapage ionique.

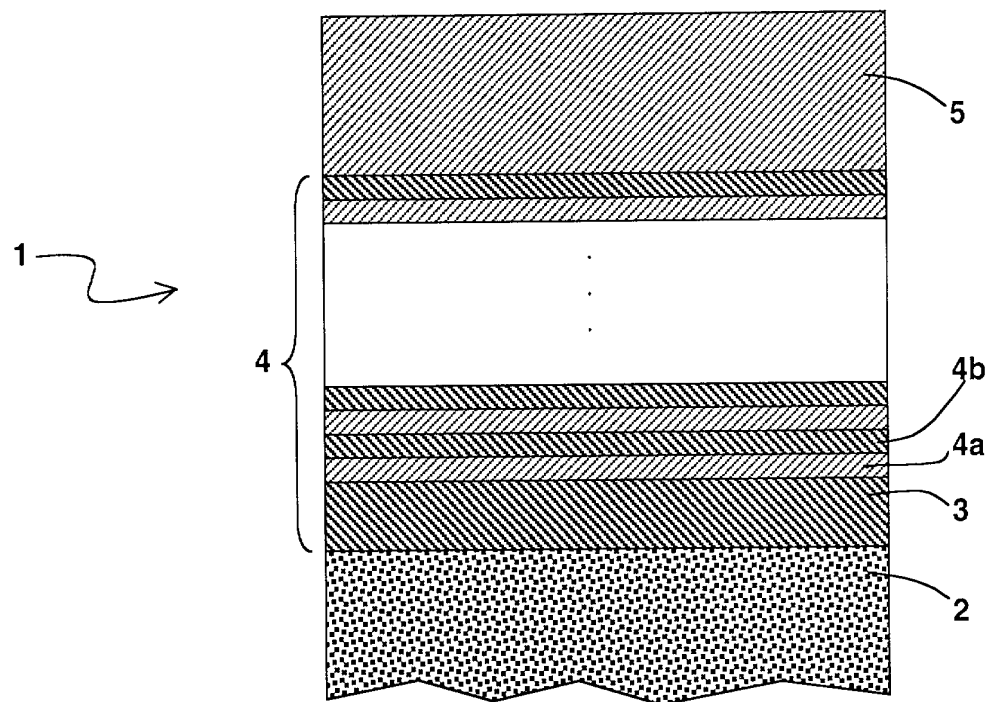


Figure unique



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 636604
FR 0307221

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 00/47290 A (DIAMONEX INC) 17 août 2000 (2000-08-17) * abrégé; revendications * ---	1-10	C23C16/26 C23C16/32 C23C16/513 B32B33/00
X	US 5 900 289 A (HARTMANN ROLF ET AL) 4 mai 1999 (1999-05-04) * exemple 2 * -----	1,8,10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			C23C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 mai 2004		Brisson, O	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0307221 FA 636604**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **05-05-2004**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0047290 A	17-08-2000	US 2002032073 A1	14-03-2002
		WO 0047290 A1	17-08-2000
		US 2003060302 A1	27-03-2003

US 5900289 A	04-05-1999	DE 19544498 A1	13-06-1996
		AT 215133 T	15-04-2002
		DE 59608955 D1	02-05-2002
		EP 0776989 A1	04-06-1997
