

Récents progrès dans les revêtements PVD décoratifs noirs

**Christian Manasterski, IONITEC SAS,
Surfaces – Synergie groupe**

8, rue de l'Industrie, F – 25620 Mamirolle
www.surfaces-synergie.com

Septembre 2010

31

Bulletin SSC n° 64

Les revêtements noirs sont depuis quelques années déjà très prisés dans le domaine de l'horlogerie, mais également dans la lunetterie, la maroquinerie, les instruments à écrire et la bijouterie. Quelques revêtements noirs sont réalisés par voie galvanique (Chrome noir, Nickel noir, Or noir, Rhodium noir ...) mais la grande majorité est faite par voie sèche et notamment par la technique DLC (Diamond Like Carbon). Cependant, une proportion non négligeable est réalisée par PVD (précisément par Sputtering réactif au magnétron). Cette technologie présente certains avantages que n'ont pas les revêtements DLC. C'est de cette technique PVD, et de ses récents développements dont nous allons parler dans cet article.

1. Rappel sur les revêtements DLC

Les revêtements DLC peuvent être du type **Ta : C** (pour Tétra - Amorphous - Carbon). Ils sont obtenus par pulvérisation cathodique (PVD) ou par arc cathodique. Ils sont très durs mais possèdent des contraintes internes très élevées.

Les revêtements DLC peuvent être également du type **a : C-H** (pour Amorphous - Carbon - Hydrogen). La fraction hydrogénée rend les revêtements un peu moins durs, mais ils sont en contrepartie plus épais et plus résistants à la corrosion.

Ils sont généralement obtenus par la technologie du PECVD à l'aide de différents précurseurs.

Les revêtements DLC sont élaborés en incluant des structures diamants (appelés hybridations sp^2 & sp^3) dans une matrice de graphite (hybridation sp^1).

Il est donc possible dans une certaine mesure, de faire varier la proportion des différentes hybridations et donc d'adapter les performances de la couche en fonction de l'utilisation que l'on veut en faire.

2. Considérations sur les revêtements TiAlN

Après avoir exploré un certain nombre de possibilités, le milieu (restreint) des industriels du PVD décoratif s'est inté-

ressé et a développé des couches noires à base de nitrure de Titane - Aluminium. C'est en fait l'ensemble des propriétés de cette céramique et le bon compromis des propriétés qu'elle offre qui a permis ce développement.

a) La composition de l'alliage TiAl

Les premières études destinées à trouver l'alliage ayant un comportement optimum ont été menées :

- en codéposant à partir d'une cible de Ti et d'une cible d'Al sur un porte substrat rotatif passant devant les deux cibles. On prenait soin de relier la cible Al à un générateur RF assurant la stabilité de la déposition même en cas de formation d' Al_2O_3 . On pouvait dans ce cas, faire varier assez facilement la composition du revêtement en variant les conditions opératoires sur chacune des deux cibles.
- en codéposant à partir d'une seule cible en Ti percée de trous de 5 à 6mm de diamètre où des inserts d'Al sont installés. C'est cette fois ci le nombre d'inserts et leur diamètre qui faisait varier la composition de la couche.

Ainsi la stœchiométrie de la formule $Ti(1-x)Al(x)N$ a été entièrement explorée en faisant varier x de 0 à 1.

Ces études ont permis d'ajuster une composition remarquable à 50% at de Ti et 50% at. d'Al; soit en composition en poids: 36% Al et 64% Ti. Cette composition permet d'optimiser un revêtement aux caractéristiques suivantes:

b) La dureté à froid

Elle augmente proportionnellement à la quantité de contraintes compressives résiduelles dans le dépôt. Les contraintes sont souhaitables car elles retardent la propagation des fissures et améliorent la résistance à la fracture; cependant elles deviennent vite un handicap du point de vue de l'adhérence (c.f dépôts DLC). La valeur normalement admise pour un TiAlN est de 500 MPa, mais elle peut monter jusqu'à plusieurs GPa pour un TiAlN très biassé.

c) La dureté à chaud

Elle diminue avec la température pour tous les alliages. A 1000° C la dureté du TiAlN dépasse celle de tous les autres composés.

d) La résistance à l'oxydation

Elle est bonne même jusqu'à 800° C grâce à la formation d'une couche Al₂O₃ qui empêche la diffusion de O₂ dans le revêtement.

e) La résistance à la corrosion

Elle se produit par pénétration d'agents corrosifs dans les porosités du revêtement. Il faut donc un dépôt suffisamment épais (temps de sputtering) avec le moins possible de porosités (l'espacement des colonnes peut être optimisé par l'ajustement des conditions de travail; notamment la pression et la température).

Les courbes de potentiel d'abandon montrent que la formulation TiAlN a un assez bon comportement lorsqu'elle est déposée sur un acier inox (voir fig. 1).

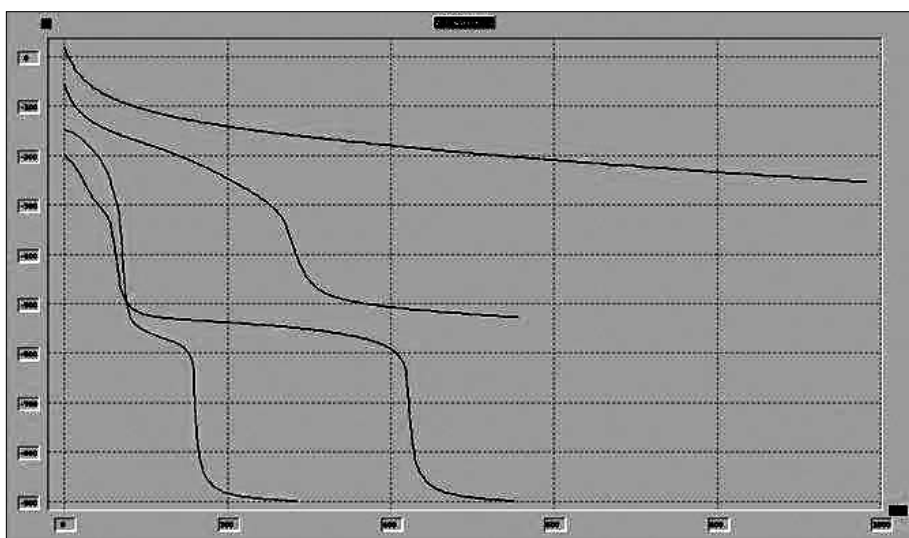


Fig. 1 : Courbe du potentiel d'abandon. Le comportement du TiAlN est représenté par la courbe supérieure.

Explication: un morceau d'acier inox est immergé dans une solution agressive (ici H₂SO₄ à 2%) on mesure son potentiel électrochimique en continu sur plusieurs minutes. S'il reste constant (courbe plate) le composé résiste bien; s'il se modifie (sauts de potentiel), le composé est attaqué et résiste mal. Effectivement le potentiel initial de l'acier inox est de -50mV alors que celui du TiAlN est voisin de 0. Les deux potentiels étant très proches, il n'y a pas de couplage électrochimique significatif.

f) La résistance au porter

Un revêtement TiAlN de composition Ti 50%at et Al 50%at, à une résistance au porter environ 4 à 5 fois plus importante qu'un TiN classique.

Cependant la couche à elle seule ne suffit pas pour optimiser le comportement au porter; elle doit être supportée par une sous couche dure ou mieux par un substrat préalablement durci par nitruration ou par carbonituration (par exemple le Kolsterising de Bodycote).

3. Conditions de dépôt sur machine industrielle

La mise au point de ce revêtement a été réalisée sur un équipement LEYBOLD Z 700 (voir fig. 2 ci-contre).

Des cibles Ti - Al 50/50%at. ont été utilisées. La mise au point a été effectuée en injectant des quantités croissantes d'azote (N₂) pour analyser à chaque fois la couleur du revêtement et ses caractéristiques de dureté.

On a également combiné l'azote à différents hydrocarbures (CH₄ ou C₂H₂) selon un rapport propre à l'équipement.



Fig. 2 : Machine utilisée pour la mise au point du revêtement.

a) Evolution de la couleur

On remarque dans le graphe ci-dessous (fig. 3), que lorsque la quantité sccm (Standard Centimeter Cube per Minute) d'azote augmente, la couleur fonce et se stabilise à L* = 35, alors que a* b* tendent vers zéro.

b) Evolution de la dureté

On peut voir que la dureté du composite TiAlN passe par un maximum qui ne correspond pas nécessairement à la couleur la plus foncée. La dureté est nettement influencée par l'oxygène qui est généralement incorporé dans la couche ; la dureté se trouve ainsi diminuée (voir fig. 4).

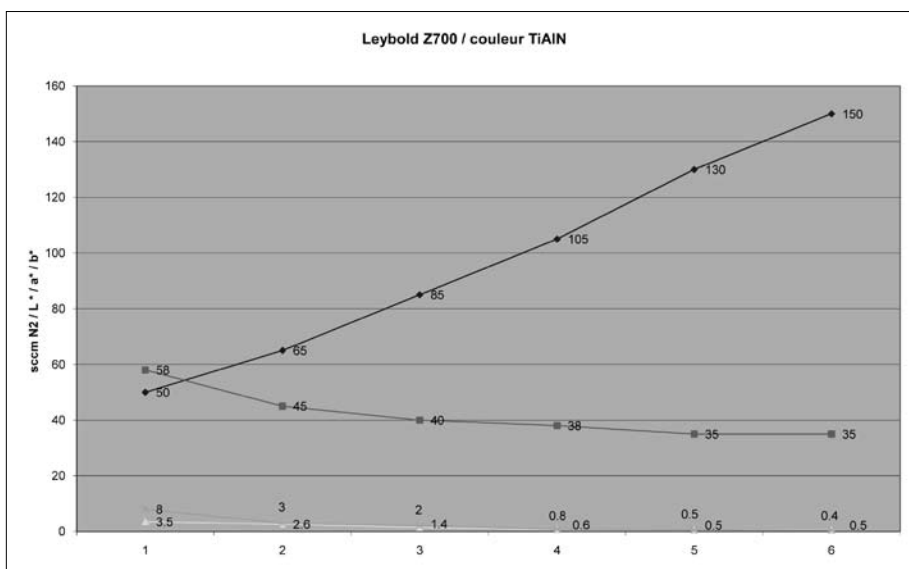


Fig. 3 : Graphe de l'évolution de la couleur.

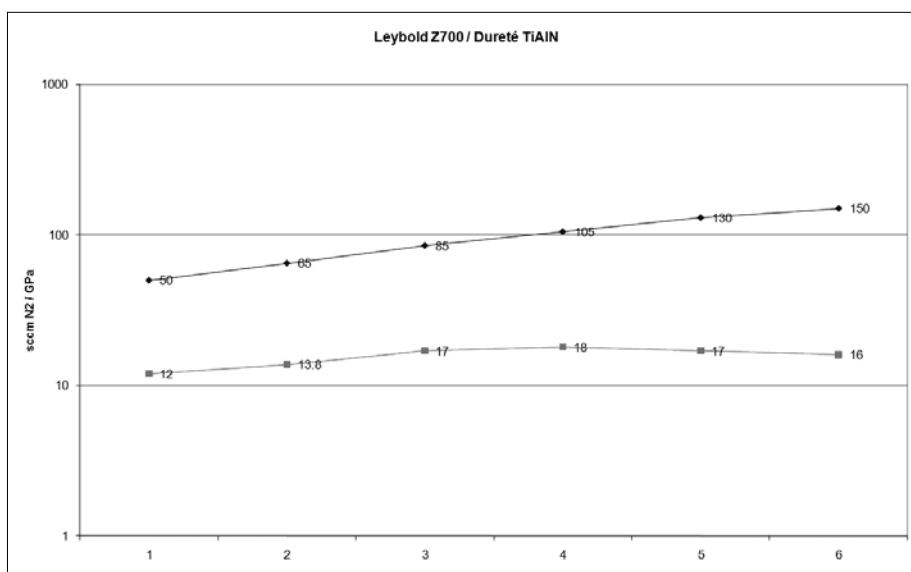


Fig. 4 : Graphe de l'évolution de la dureté.

c) Influence de la pression

La pression totale dans l'enceinte influe largement sur le mode de cristallisation de la couche. On sera colonnaire ou amorphe, colonnaire dense ou au contraire colonnaire avec des interstices si la pression augmente trop.

La pression partielle d'azote dans la chambre influe sur la quantité d'Al codéposée.

d) Influence de la température

Son influence est moins importante que celle de la pression.

e) Le bias

Lorsque la tension bias augmente, la proportion d'Al codéposée dans la couche diminue.

f) La puissance

Les revêtements formés à plus grande vitesse ont davantage de stress résiduel (donc sont plus durs) mais sont plus denses.

On a ainsi mesuré qu'un revêtement réalisé à 2.6kW avait une dureté de 1600HV, alors que le même revêtement réalisé à 4.6kW montre une dureté de 1900HV (+20%).

g) Dépôt en DC ou en DC pulsé ?

Les courants pulsés sont indispensables tant qu'il s'agit de déposer des espèces qui forment un film isolant sur la cible.

Cependant il a été démontré que, pour le mode DC, la composition des films obtenus est variable selon la puissance appliquée: lorsque la puissance augmente, la pression diminue par consommation de gaz et le revêtement s'enrichit en métal.

En mode DC pulsé (très fréquent aujourd'hui car il engendre une stabilité de pulvérisation recherchée dans le milieu industriel) la variation de puissance n'engendre au contraire pas (ou peu) de modification dans la composition du film obtenu.

4. Progrès sur la tenue des revêtements

La photo MEB montre que le revêtement développé a une structure parfaitement colonnaire ce que confirme la diffraction des rayons X (voir fig. 5).

Dans le domaine très spécifique des revêtements horlogers, les performances techniques demandées (en dehors de l'attractivité de la couleur) sont :

- une adhérence parfaite de la couche déposée ;

- une excellente résistance à la corrosion lors de contacts répétés avec la peau (sueur) ;
- une résistance à l'abrasion très élevée (test Turbula ou Polyservice).

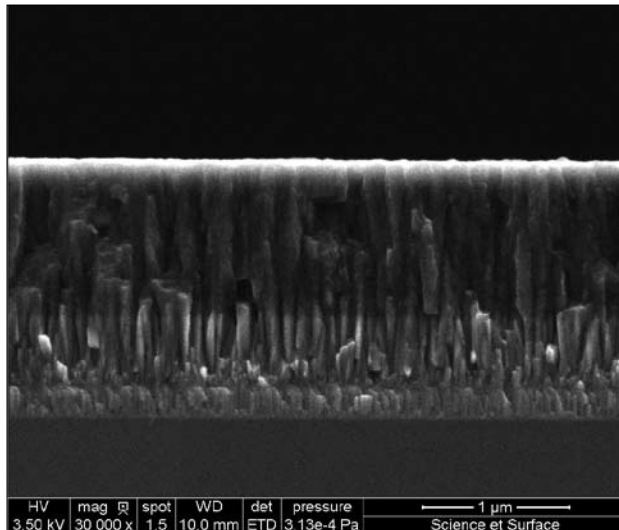


Fig. 5 : Photo MEB.

L'adhérence

Elle est bien entendu apportée par la parfaite propreté du substrat avant dépôt; mais surtout par l'absence ou par le faible niveau de contraintes compressives dans la couche.

Ce dernier point est un avantage incontestable de la technologie PVD par rapport aux couches DLC.

La résistance à la corrosion

Des tests répétés de contact de ce nouveau revêtement avec de la sueur synthétique ont montré une résistance optimale, pourvu que la structure soit du type colonnaire serré.

La résistance à l'abrasion

Des tests de pré-homologation ont été faits à partir d'un équipement Turbula, puis validés par un labo accrédité (Laboratoire Dubois) avec un équipement Polyservice.

La figure 6 montre l'aspect comparatif entre une carrure venant d'être traitée, et une autre carrure après test polyservice. On constate d'emblée, que la dégradation est très faible.

La figure 7 montre ce même revêtement ayant subi un test aux chocs et impacts. Le substrat est largement déformé par les chocs et le revêtement PVD a suivi la déformation sans dégât particulier. Ceci démontre le faible taux de contraintes internes et la bonne adhérence consécutive.

La figure 8 montre au contraire un revêtement qui a mal résisté. Il s'agit dans ce cas d'un revêtement fait à partir de cibles Titane.



Fig. 6: Comparatif entre deux carrures.



Fig. 7: Etat du revêtement après les tests aux chocs et impacts.



Fig. 8: Revêtement qui a mal résisté.

- La couleur est reproductible sans difficulté notable.
- La diffusion du revêtement en 3D même dans les géométries complexes est bonne.
- La résistance à l'usure, à l'abrasion est très élevée.
- La dureté de la couche est élevée, donc peu sensible aux rayures.
- Les contraintes internes sont faibles ce qui garantit une adhérence élevée.
- La résistance à la corrosion est élevée dans pratiquement tous les milieux standards.
- Il y a possibilité de stripper chimiquement la couche pour la refaire ensuite.
- Il y a possibilité de diminuer dans des proportions intéressantes la sensibilité aux marques de doigts causée par la structure colonnaire de la couche.

Bien que les couches DLC aient pris un essor important ces dernières années, la technologie PVD continue de progresser et offre aujourd'hui des performances très intéressantes.

IONITEC SAS commercialise ce type de couche noires PVD ultra-résistantes depuis quelques mois sous le nom de PURE BLACK.

5. Conclusions

Les revêtements PVD décoratifs noirs, basés sur l'utilisation du TiAlN obtenu par sputtering représentent une réelle avancée technique. Pourquoi ? Parce que ces couches n'ont pas de performances exceptionnelles dans un domaine bien précis, mais représentent un compromis de notes tout à fait intéressant dans la plupart des domaines qui sont testés habituellement dans l'industrie horlogère; ainsi :

- Cette céramique permet d'atteindre une couleur noire neutre. L'éclat reste métallique et ne vire pas au « charbon »; soit un L* compris entre 35 et 40.
- Les autres composantes spéculaires a* (rouge - vert) et b* (bleu - jaune) sont voisines de zéro, donc la couleur est neutre.

Références

- [1] M. STUEBER, P.B. BARNA, M.C. SIMMONDS, *Thin Solid Film* 493, 2005
- [2] V. KULIKOVSKY, A. KUZMICHEV, *Surface & Coating technology* 200, 2005
- [3] S. PRADLEY, S.C. DEEVI, Chrysalis Research Center, USA
- [4] R. MACKENZIE, D. MULLER, *Physics revue lett.* 67, 1991
- [5] D. MUNZ, F.J.M. HAUZER, *Surface & Coating technology* 49, 1991
- [6] K. TÖNSHOFF, B. KARPUSCHEWSKI, A. MOHLFELD, *Surface & Coating technology* 108-109, 1998
- [7] J.S. BROOKS, J.L. DAVIDSON, *Thin Solid Film* 308-309, 1997
- [8] C. MANASTERSKI, *La pulvérisation cathodique industrielle*, PPUR Lausanne, 2005