

Avantage au PVD noir - 1

Pour découvrir et comprendre les récents progrès apparus dans les revêtements PVD décoratifs noirs, nous avons rencontré Christian Manasterski, responsable R&D du groupe Surfaces Synergie, leader dans cette technologie. Nous allons parler des récents développements de cette technique PVD sous la forme de deux articles. Dans la première partie, nous aborderons les revêtements DLC et les revêtements TiAlN. Dans la seconde partie à paraître dans notre prochaine édition, nous verrons les conditions de dépôts sur machine industrielle et le progrès sur la tenue des revêtements.

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.

Que sont les revêtements DLC

Les revêtements DLC peuvent être du type Ta : C (pour Tétr-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 sp² & sp³) dans une matrice de graphite (hybridation sp¹). 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.

Considérations sur les revêtements TiAlN

Après avoir exploré un certain nombre de possibilités, le milieu (restreint) des industriels du PVD décoratif s'est intéressé 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) 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 2 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'Al₂O₃. 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 6 mm 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 stochiométrie 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.



Exemple d'utilisation du PVD dans l'horlogerie, la montre Louis Chevrolet Frontenac 7500 et sa boîte en acier PVD Noir polie.

Anwendungsbeispiel von schwarzem PVD in der Uhrmacherindustrie: die Uhr Louis Chevrolet Frontenac 7500 mit ihrer Box aus schwarzem poliertem PVD-Stahl.

Example of black PVD coating use in the watch industry with the Louis Chevrolet Frontenac 7500 and its steel case black PVD coated and polished.

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 (image 2). Le comportement du TiAlN est représenté par la courbe bleue.

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 - 50 mV 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, démontre 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 Klosterising de Bodycote).

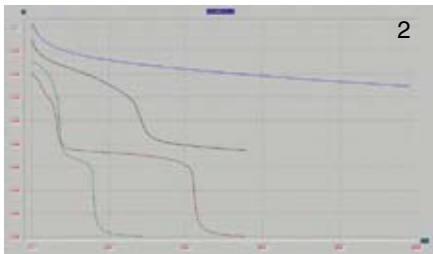
Le revêtement PVD TiAlN propose donc des caractéristiques très intéressantes pour les industries désirant un revêtement noir de qualité. Dans le prochain article, nous verrons les conditions de dépôt ainsi que les paramètres de tenue du revêtement.

De nombreux clients actifs dans l'horlogerie et d'autres industries haut de gamme sont déjà conquis par cette avancée technologique commercialisée sous le nom de Pure Black

par Ionitec SAS du groupe Surfaces Synergie Holding.
La bibliographie relative à cet article peut être fournie sur demande auprès de l'entreprise.

Vorteil von Schwarz-PVD – 1

Wir führten ein Gespräch mit Herrn Christian Manasterski, dem FuE-Leiter der in dieser Technologie führenden Gruppe Surfaces Synergie, um mehr über die neuesten Fortschritte im Bereich der dekorativen Schwarz-PVD-Beschichtungen zu erfahren. Wir werden über die neuesten Entwicklungen dieser PVD-Technik in Form von zwei Artikeln berichten. Im ersten Teil werden wir uns mit den DLC- und TiAlN-Beschichtungen befassen. Im zweiten Teil, der in unserer nächsten Ausgabe erscheinen wird, werden wir von den Abscheidungsbedingungen auf Industriemaschinen und den Fortschritten bezüglich Haftvermögen der Beschichtungen berichten.



Schwarze Beschichtungen sind in der Uhrenindustrie, aber auch in den Bereichen Brillenerzeugung, Lederwaren, Schreibvorrichtungen und Schmuckwaren bereits seit ein-

nigen Jahren sehr gefragt. Einige schwarze Beschichtungen werden galvanisch ausgeführt (Schwarzchrom, Schwarznickel, Schwarzgold, Schwarzrhodium...), aber beim überwiegenden Teil wird ein thermochemisches Verfahren und insbesondere die DLC-Technik (Diamond Like Carbon) eingesetzt. Allerdings wird ein nicht vernachlässigbarer Anteil mittels PVD ausgeführt (genau gesagt mittels Magnetron-Sputtern). Diese Technologie weist gewisse Vorteile auf, die bei DLC-Beschichtungen nicht vorhanden sind. In diesem Artikel behandeln wir diese PVD-Technik und deren neuesten Entwicklungen.

Was sind DLC-Beschichtungen

DLC-Beschichtungen können vom Typ Ta : C (Tetra-Amorphous Carbon) sein. Sie werden durch Kathodenzerstäubung (PVD) oder Kathodenbogen erhalten. Sie sind sehr hart, weisen aber sehr hohe innere Spannungen auf. DLC-Beschichtungen können auch vom Typ a : C-H (Amorphous-Carbon-Hydrogen) sein. Durch die hydrogenierte Fraktion werden die Beschichtungen etwas weniger hart, dafür sind sie aber dicker und korrosionsbeständiger. Sie werden im Allgemeinen dank PECVD-Technologie mit Hilfe verschiedener Vorläufersubstanzen erzielt. Die DLC-Beschichtungen werden durch Einbeziehung von Diamantstrukturen (sp² & sp³-Hybridationen) in einer Graphitmatrix erarbeitet. Es ist also in einem gewissen Masse möglich, das Verhältnis der verschiedenen Hybridationen zu variieren und somit die Leistungen der Schicht gemäss dem gewünschten Verwendungszweck anzupassen.

Betrachtungen über TiAlN-Beschichtungen

Nachdem sie eine gewisse Anzahl von Möglichkeiten erforscht hatten, interessierten sich die (wenigen) Industrien, die im Bereich Dekor-PVD arbeiten, für dieses Thema und entwickelten Schwarzsichten auf Basis von Titanaluminium-Nitrid. Im Endeffekt wurde diese Entwicklung durch das Zusammenspiel der Eigenschaften dieser Keramik und den guten Kompromiss der Eigenschaften ermöglicht.

a) Zusammensetzung der TiAl-Legierung: Es wurden erste Studien durchgeführt, um eine Legierung mit einem optimalen Verhalten ausfindig zu machen:

- gleichzeitige Beschichtung ab einer Ti- und einer Al-Zielscheibe

auf einem drehenden Trägerwerkstoff, der vor den 2 Zielscheiben vorbeiläuft. Es wird darauf geachtet, dass die Al-Zielscheibe mit einem RF-Generator verbunden wird, damit die Stabilität der Abscheidung selbst bei Bildung von Al₂O₃ gewährleistet ist. In diesem Fall konnte die Zusammensetzung der Beschichtung ziemlich leicht abgeändert werden, indem die Betriebsbedingungen auf den einzelnen Zielscheiben verändert wurden.

• gleichzeitige Beschichtung ab einer einzigen Ti-Zielscheibe, in die Löcher mit 5 bis 6 mm Durchmesser gebohrt wurden und wo Al-Einsätze montiert werden. In diesem Fall wird die Zusammensetzung der Schicht durch die Anzahl der Einsätze und deren Durchmesser verändert.

Somit wurde die Stochiometrie der Formel Ti(1-x)Al(x)N ausgiebig erforscht, indem x von 0 bis 1 variiert wurde.

Diese Studien haben es ermöglicht, eine bemerkenswerte Zusammensetzung von 50% at von Ti et 50% at. von Al einzustellen; bzw. in Bezug auf die gewichtsmässige Zusammensetzung: 36% Al und 64% Ti.

Diese Zusammensetzung ermöglicht, eine Beschichtung mit nachstehenden Merkmalen zu optimieren:

b) Kältehärtigkeit: Sie erhöht sich im Verhältnis zur Menge der restlichen in der Beschichtung vorhandenen Druckbeanspruchungen. Die Beanspruchungen sind erwünscht, da sie die Ausbreitung der Risse verzögern und die Bruchfestigkeit verbessern; sie werden allerdings rasch störend in Bezug auf das Haftvermögen (siehe DLC-Beschichtungen). Der für ein TiAlN normalerweise zulässige Wert beträgt 500 MPa, er kann aber bei einem stark herabgesetzten TiAlN mehrere GPa betragen.

c) Wärmehärte: sie nimmt bei allen Legierungen mit der Temperatur ab. Bei 1000°C übersteigt die Härte von TiAlN die Härte aller anderen Komponenten.

d) Oxydierungsbeständigkeit: Dank Bildung einer Al₂O₃-Schicht, die die O₂-Verbreitung in der Beschichtung verhindert, ist sie sogar bis zu 800°C zufriedenstellend.

e) Korrosionsbeständigkeit: Sie entsteht durch Eindringen korrosiver Wirkstoffe in die Porositäten der Beschichtung. Daher ist eine ausreichend dicke Abscheidung (Sputterdauer) mit einer möglichst geringen Porosität erforderlich (der Säulenabstand kann durch Anpassung der Arbeitsbedingungen optimiert werden; insbesondere Druck und Temperatur). Die Kurven des Leerlaufpotentials zeigen, dass die TiAlN-Formel ein ziemlich gutes Verhalten aufweist, wenn sie auf einem rostbeständigen Stahl aufgetragen wird (Bild 2). Das Verhalten von TiAlN wird mit der blauen Kurve dargestellt.

Erklärung: ein Stück rostbeständiger Stahl wird in eine aggressive Lösung eingetaucht (hier H₂SO₄ 2%), das elektrochemische Potential wird während mehrerer Minuten ständig gemessen.

Bleibt es konstant (flache Kurve), ist die Verbindung beständig; Verändert sie sich (Potentialsprünge), wird die Verbindung angegriffen und ist nicht sehr gut beständig.

Das ursprüngliche Potential von rostbeständigem Stahl beträgt in der Tat - 50 mV, während das Potential von TiAlN nahezu 0 beträgt. Da die beiden Potentiale sehr ähnlich sind, kommt es zu keiner signifikanten elektrolytischen Kupplung.

f) Tragfähigkeit: Eine TiAlN-Beschichtung mit einer Zusammensetzung Ti 50% at und Al 50% at weist eine 4 bis 5mal höhere Tragfähigkeit auf als eine übliche TiN-Beschichtung. Allerdings genügt die Beschichtung alleine nicht, um die Tragfähigkeit zu optimieren; sie muss von einer harten Unterschicht oder noch besser von einem zuvor durch Nitrieren oder Carbonitrieren (zum Beispiel Bodycote-Klosterising) gehärteten Trägerwerkstoff gestützt werden.

Die PVD-TiAlN-Beschichtung bietet somit sehr interessante Merkmale für Industrien, die qualitativ hochwertige schwarze Beschichtungen benötigen. Im nächsten Artikel werden wir uns mit den Abscheidungsbedingungen sowie den Parametern des Haftvermögens der Beschichtungen befassen.

Zahlreiche Kunden der Uhrenindustrie und anderer Luxusartikel-Industrien haben sich bereits für diesen technologischen Fortschritt gewinnen lassen, der unter dem Namen Pure Black von Ionitec SAS der Gruppe Surfaces Synergie Holding vertrieben wird. ▶

Die Literatur zu diesem Artikel kann vom Unternehmen auf Anfrage bereitgestellt werden.

Advantage to black PVD coatings – 1

To discover and understand the recent advances that have emerged in black PVD decorative coatings, we met Christian Manasterski, head of R&D of the Surfaces Synergie group, leader in this technology. We will write about recent developments in PVD technology in two articles. In the first part, we'll discuss the DLC coatings and TiAlN coatings. In the second part to be published in our next issue, we will see deposit conditions on industrial machines and resistance of coatings progresses.

Black coatings are for some years, very popular in the field of watch making, but also eyeglass frames, leather goods, writing instruments and jewellery. Few black coatings are made by electroplating (black chrome, black nickel, black gold, black rhodium...) but the majority is made by dry and in particular by the DLC technique (Diamond Like Carbon). However, a significant proportion is produced by PVD (precisely by reactive magnetron sputtering). This technology has some advantages that not share DLC coatings. In this article, we will talk about the PVD technique and its recent developments.

What are DLC coatings

DLC coatings can be of type Ta: C (for Tetra-Amorphous-Carbon). They are obtained by sputtering (PVD) or by a cathodic arc. They are very hard but have very high internal stresses. DLC coatings can also be of type a: C-H (for Amorphous-Carbon-Hydrogen). The hydrogenated fraction makes a little less hard coating, but in return, they are thicker and more resistant to corrosion. They are generally obtained by the technology of PECVD using different precursors. DLC coatings are being developed including diamond structures (called hybridization sp² & sp³) in a graphite matrix (sp¹ hybridization). It is therefore, possible, to a certain extent, to vary the proportion of different hybrids and thus adapt the performance of the layer based on the use that we want to do.

TiAlN coatings considerations

After exploring a number of possibilities, the (small) environment of manufacturers of decorative PVD focused and developed black layer nitride-based of Titanium-Aluminium. Indeed, all the properties of this ceramic and the right balance of properties offered enabled this development.

a) TiAl alloy composition: the first studies to find the optimum alloy has been carried out:

- By depositing from a Ti target and an Al target on a rotating substrate holder through the front of the 2 targets. Care was taken to link the Al target on an RF generator to ensure the stability of the deposit even when formation of Al₂O₃. You could in this case, vary quite easily the coating composition by varying the operating conditions on each of two targets.
- By depositing from a single Ti target of 5 to 6 mm holes where Al inserts are installed. At this time, the number of inserts and their diameter was varying the composition of the layer. Thus the stoichiometry of the formula Ti(1-x)Al(x)N has been fully explored by varying x from 0 to 1.

These studies were used to adjust a notable composition by 50% at of Ti and 50% at. of Al; either composition by weight: 36% Al and 64% Ti.

This composition allows optimizing a coating with the following characteristics:

b) Cold hardness: It increases in proportion to the amount of residual compressive stress in the deposit. Stresses are desirable because they retard crack growth and improve fracture toughness; however, they quickly become a handicap in

terms of adhesion (see DLC coatings)

Value normally accepted for TiAlN is 500 MPa, but it can rise up to several GPa for a TiAlN lay made under polarised conditions (bias)

c) Hot hardness: it decreases with temperature for all alloys. At 1000 ° C TiAlN hardness exceeds that of all other compounds.

d) Oxidation resistance: it is great even up to 800 ° C through formation of an Al₂O₃ layer that prevents scattering of O₂ in the coating.

e) Corrosion resistance: it occurs by penetration of corrosive agents in coating porosity. So you need a deposit sufficiently thick (sputtering time) with minimum porosity (column spacing can be optimized by adjustment of working conditions; including pressure and temperature). The abandonment potential curves show that the TiAlN formulation has a pretty good behaviour when deposited on a stainless steel (picture 2). TiAlN behaviour is represented by the blue curve.

Explanation: a piece of stainless steel is immersed in an aggressive solution (here 2% H₂SO₄) measuring the electrochemical potential continuously over several minutes. If it remains constant (flat curve) the compound is well resistant; if it changes (potential jumps) the compound is attacked and not resists. Indeed, the initial potential of stainless steel is - 50 mV while that of TiAlN is close to 0. The two potentials are very close, there is no significant electrochemical coupling.

Le revêtement noir "idéal" est très recherché par les industries du luxe, par exemple l'horlogerie.

Die „ideale“ schwarze Beschichtung ist in der Luxusartikelindustrie, wie zum Beispiel in der Uhrenindustrie, sehr gefragt.



Crédit Photo: Pierre Guenat

The "ideal" black coating is very demanded by luxury goods industry, for instance watch industry.

f) Resistance to wear: TiAlN coating of Ti 50% at and Al 50% at composition, has resistance to wear about 4 to 5 times greater than conventional TiN. However, the layer alone is not sufficient to optimize the wear behavior; it must be supported by a hard layer or for better by a substrate prior hardened by nitriding or carbonitriding (e.g. Klosterising Bodycote)

PVD TiAlN coating therefore offers very interesting features for industries looking for a quality black coating. In the next article we will discover the conditions of deposit as well as resistance parameters of coating.

Many customers active in watchmaking and other high-end industries are already convinced by this technological breakthrough marketed under the name of Pure Black by Ionitec SAS, a company of the Surfaces Synergies Holding Group.

The bibliography related to this article can be provided on demand by the company.

Surfaces Synergie Holding

Alexandre Beuque - P. +33 (0)6 89 99 35 95

8, rue de la Batheuse - F-25120 Maiche

Tél. +33 (0)3 81 55 46 80 - Fax +33 (0)3 81 55 46 84

a.beuque@surfaces-synergie.com

www.surfaces-synergie.com