

## **Avantage au PVD noir - 2**

Dans notre dernière édition nous avons présenté les bases du revêtement PVD décoratif noir Pure Black du groupe surface synergies. Mais comment procéder et quelle est la fiabilité d'un tel revêtement ?

### Conditions de dépôt sur machine industrielle.

La mise au point de ce revêtement a été réalisée sur un équipement LEYBOLD Z 700.

Des cibles Ti - Al 50/50% at. ont été utilisées. La mise au point a été effectuée en injectant des quantités croissantes d'azote (N<sub>2</sub>) pour analyser à chaque fois la couleur du revêtement et ses caractéristiques de dureté.

On a également combiné l'azote à différents hydrocarbures (CH<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) selon un rapport propre à l'équipement.

### a) Evolution de la couleur :

On remarque dans le graphe ci-dessous, que lorsque la quantité sccm d'azote augmente, la couleur fonce et se stabilise à L\* = 35, alors que a\* b\* tendent vers zéro (image 1)

### 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 (image 2).

### 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 que un revêtement réalisé à 2.6 kW avait une dureté de 1600 HV, alors que le même revêtement réalisé à 4.6 kW montre une dureté de 1900 HV (+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.

### 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 (image 3).

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)

L'adhérence : elle est bien entendue 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.

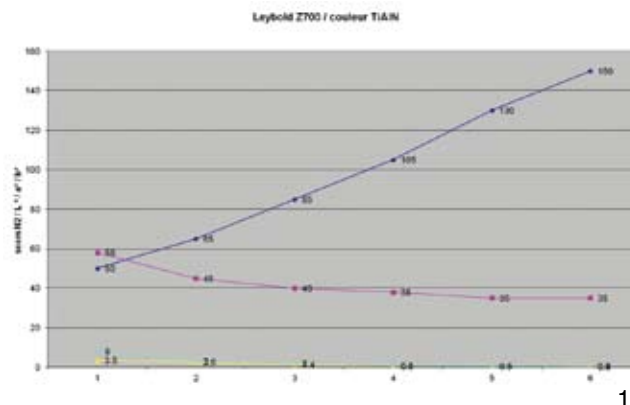
La résistance à l'abrasion : des tests de pré-homologation ont été fait à partir d'un équipement Turbula, puis validés par un labo accrédité (Laboratoire Dubois) avec un équipement Polyservice.

- La photo N°4 : 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 photo N°5 : montre ce même revêtement ayant subi un test aux chocs & 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 photo N°6 : montre au contraire un revêtement qui a mal résisté. Il s'agit dans ce cas d'un revêtement fait à partir de cibles Titane.

### Le parfait compromis

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 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.
- 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

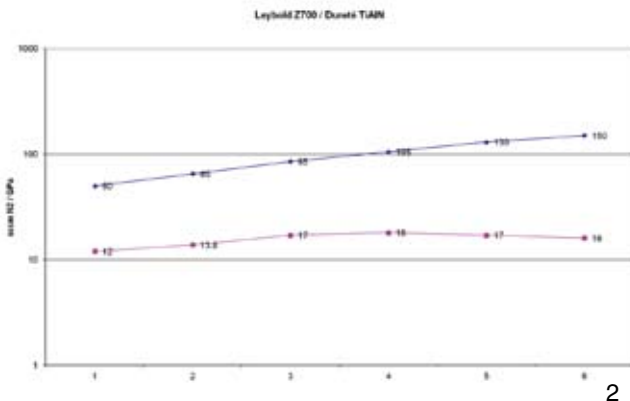
- il y a possibilité de diminuer dans des proportions intéressantes la sensibilité aux marques de doigts causée par la structure colonnaire de la couche.

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.

Surfaces Synergie propose aujourd'hui différentes teintes, Pure Glacier, Pure Bronze, Pure Anthracite et Pure Steel qui présentent les mêmes caractéristiques mécaniques que le Pure Black et de nouvelles couleurs dans la série des « Pure » sont actuellement en phase de mise au point (photo 7).

La bibliographie relative à cet article peut être fournie sur demande auprès de l'entreprise.

## Der Vorteil von Schwarz-PVD – 2



In unserer letzten Ausgabe haben wir die Grundlagen der dekorativen Schwarz-PVD-Schicht Pure Black der Gruppe Surface Synergies vorgestellt. Aber wie verläuft das Beschichtungsverfahren, und wie zuverlässig ist eine solche Beschichtung?

### Aufbringungsbedingungen bei Einsatz einer Industriemaschine.

Diese Beschichtung wurde mit einer LEYBOLD Z 700 entwickelt. Es wurden Ti – Al 50/50% at.-Zielträger eingesetzt. Die Einstellung wurde durch Einspritzung zunehmend grosser Stickstoffmengen (N<sub>2</sub>) ausgeführt, um Farbe und Härteigenschaften der Schicht fortlaufend zu analysieren. Der Stickstoff wurde darüber hinaus mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen (CH<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) gemäss einem der Ausrüstung eigenen Verhältnis kombiniert.

#### a) Entwicklung der Farbe:

Anhand der nachstehenden Grafik ist erkennbar, dass eine Steigerung der sccm Stickstoffmenge eine dunklere Farbe und eine Stabilisierung bei  $L^* = 35$  herbeiführt, während  $a^*$   $b^*$  in Richtung Null gehen (Bild 1)

#### b) Entwicklung der Härte:

Es ist ersichtlich, dass die Härte des Verbundstoffs TiAlN einen Spitzenwert erreicht, der nicht unbedingt der dunkelsten Farbe entspricht. Die Härte hängt deutlich vom Sauerstoff ab, der im Allgemeinen in der Schicht enthalten ist; die Härte wird dadurch verringert (Bild 2).

#### c) Einfluss des Druckes.

Der Gesamtdruck im Behälter beeinflusst weitgehend die Art und Weise, wie die Schicht kristallisiert. In diesem Fall handelt es sich um eine kolumnare oder amorphe Struktur, eine dichte kolumnare Struktur oder aber um eine kolumnare Struktur mit Zwischenräumen, wenn sich der

Druck zu schnell erhöht. Der Teildruck des Stickstoffes in der Kammer beeinflusst die Menge des mit aufgetragenen Al.

#### d) Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur ist weniger bedeutend als der des Druckes.

#### e) Die BIAS.

Wenn der Druck der BIAS steigt, nimmt der in der Schicht mit aufgetragene Al-Anteil ab.

#### f) Die Leistung.

Die mit grösserer Geschwindigkeit gebildeten Schichten weisen mehr Eigenspannung auf (und sind somit härter), sind aber dichter.

So wurde gemessen, dass eine Schicht, die mit 2.6 kW ausgeführt wurde, eine Härte von 1600 HV aufweist, während dieselbe Schicht, die mit 4.6 kW ausgeführt wurde, eine Härte von 1900 HV aufweist (+20%).

#### g) Auftrag mit Gleichstrom oder pulsierendem Gleichstrom?

Solange es darum geht, Arten aufzutragen, die auf dem Zielträger einen isolierenden Film bilden, ist ein pulsierender Gleichstrom unerlässlich.

Es wurde jedoch nachgewiesen, dass bei Anwendung von Gleichstrom die Zusammensetzung der erzielten Filme je nach Leistung variabel ist: Steigt die Leistung, sinkt der Druck durch den Gasverbrauch, und die Schicht wird mit Metall angereichert.

Bei pulsierendem Gleichstrom (der heutzutage sehr häufig eingesetzt wird, weil damit die von der Industrie erwünschte Zerstäubungsstabilität erreicht wird) verursacht die unterschiedliche Leistung aber keine (oder eine geringere) Änderung was die Zusammensetzung des Films betrifft.

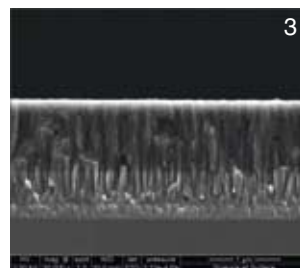
#### Fortschritte bezüglich Haltbarkeit der Schichten.

Das Foto MEB zeigt, dass die entwickelte Schicht eine einwandfrei kolumnare Struktur aufweist, was die Beugung der Röntgenstrahlen bestätigt. (Bild 3).

Im sehr spezifischen Bereich der Uhrenbeschichtungen werden folgende technische Leistungen (abgesehen von der attraktiven Farbe) vorausgesetzt:

- tadelloses Haftvermögen der aufgetragenen Schicht
- hervorragende Rostbeständigkeit bei wiederholten Hautberührungen (Schweiss)
- sehr hohe Reibfestigkeit (Turbula- oder Polyservice-Test)

Haftvermögen: Das Haftvermögen hängt selbstverständlich von der tadellosen Reinheit des Trägerwerkstoffes vor dem Auftragen ab; vor Allem kommt es aber darauf an, dass die



Schicht keiner oder nur einer geringfügigen Druckspannung ausgesetzt ist. Dieser letzte Punkt ist ein unbestreitbarer Vorteil der PVD-Technologie im Vergleich zu den DLC-Schichten.

Korrosionsbeständigkeit: Wiederholte Tests, bei denen diese neue Schicht

mit künstlichem Schweiss in Berührung kam, haben eine optimale Beständigkeit gezeigt, vorausgesetzt, dass es sich um eine dichte kolumnare Struktur handelt.

Abriebbeständigkeit: Vor der Zulassung wurden Tests mit einer Turbula-Ausrüstung durchgeführt, die dann von einem zugelassenen Labor (Laboratoire Dubois) mit einer Polyservice-Ausrüstung validiert wurden.

- Das Foto Nr. 4 zeigt den Vergleich zwischen einem soeben behandelten Gehäuse-Mittelteil und einem Gehäuse-Mittelteil nach dem Polyservice-Test. Man erkennt sofort, dass die Qualitätsminderung sehr geringfügig ist.
- Das Foto Nr. 5 zeigt dieselbe Schicht, die einer Schlagfestigkeitsprüfung unterzogen wurde. Das Trägermaterial wurde von den Schlägen weitgehend verformt, und die PVD-Schicht hat sich ohne grössere Schäden an die

Verformung angepasst. Dies zeigt die geringe innere Dehnrate und das gute Haftvermögen, das sich daraus ergibt.

- Das Foto Nr. 6 zeigt hingegen eine Schicht, die schlecht beständig war. Es handelt sich in diesem Fall um eine Schicht, die ab Titan-Zielträgern hergestellt wurde.

### Der perfekte Kompromiss

Die dekorativen Schwarz-PVD-Schichten, die auf den Einsatz des durch Sputtering erzielten TiAlN beruhen, stellen einen wahren technischen Fortschritt dar.



Warum? Weil diese Schichten keine aussergewöhnlichen Leistungen in einem bestimmten Bereich aufweisen, aber in den meisten Bereichen, die gewöhnlich in der Uhrenindustrie getestet werden, einen sehr interessanten Kompromiss darstellen; somit:

- kann mit dieser Keramik eine neutrale schwarze Farbe erzielt werden. Der Glanz bleibt metallisch und verfärbt sich nicht (keine Kohlenfarbe); oder ein  $L^*$  zwischen 35 und 40.
- die anderen Hochglanzkomponenten  $a^*$  (rot-grün) und  $b^*$  (blau-gelb) sind annähernd Null, also ist die Farbe neutral.
- ist die Farbe ohne beträchtliche Schwierigkeiten reproduzierbar.
- ist die Verbreitung der Schicht in 3D selbst bei komplexen Geometrien gut.
- ist die Verschleiss- und Abriebfestigkeit sehr hoch.
- ist die Härte der Schicht sehr hoch, somit ist sie nicht kratzempfindlich.
- sind die inneren Spannungen geringfügig, wodurch ein hohes Haftvermögen gewährleistet wird.
- ist die Korrosionsbeständigkeit in fast allen Standardmilieus hoch
- besteht die Möglichkeit, die Schicht chemisch zu entfernen, und sie nachher wieder neu aufzutragen
- besteht die Möglichkeit, die durch die kolumnare Struktur der Schicht bedingte Fingerabdruckempfindlichkeit erheblich zu verringern.

Obwohl die DLC-Schichten in den letzten Jahren einen bedeutenden Aufschwung erfahren haben, setzt die PVD-Technologie ihren Eroberungszug fort und bietet heute sehr interessante Leistungen.



Surfaces Synergie bietet heute verschiedene Farbtöne – Pure Glacier, Pure Bronze, Pure Anthracite und Pure Steel – die dieselben mechanischen Eigenschaften wie Pure Black aufweisen, darüber hinaus werden zur Zeit neue Farben für die „Pure“-Serie entwickelt (Bild 7).

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



## Advantages to black PVD coatings -2

*In our last edition we presented the bases of the decorative black PVD coating Pure Black offered by Surface Synergies Group. Let's see now how to proceed and what the reliability of this coating is.*

### Deposition conditions on industrial machine.

The development of this coating was carried out on LEYBOLD Z-700 equipment.

Targets Ti - Al 50/50% at. were used. The development was performed by injecting increasing amounts of nitrogen (N<sub>2</sub>) to analyse each time the colour of the coating and its hardness characteristics.

We also combined nitrogen at different hydrocarbons (CH<sub>4</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) in a report specific to the equipment.

#### a) Colour change:

Note that in the graph below, when the sccm amount of nitrogen increases, the colour darkens and stabilizes at  $L^* = 35$ , while  $a^*$   $b^*$  tend to zero (picture 1)

#### b) Hardness change:

We can see that the hardness of the TiAlN composite passes through a maximum, which does not necessarily correspond to the darkest colour. The hardness is significantly influenced by oxygen, which is usually incorporated in the layer; hardness is thus reduced (picture 2).

#### c) Pressure impact.

The total pressure in the vacuum chamber greatly affects the mode of crystallization of the layer. It will be columnar or amorphous, dense columnar or in contrary columnar with interstices if the pressure increases.

The nitrogen partial pressure in the chamber affects the deposited amount of Al.

#### d) Temperature impact

Its impact is less important than the pressure.

#### e) Bias.

When the bias voltage increases, the proportion of Al deposited in the layer decreases.

#### f) Power.

Coatings formed at higher speeds have more residual stress (and therefore are harder), but are heavier (density) It was thus measured that a coating produced at 2.6 kW had a hardness of 1600 HV, whereas the same coating produced at 4.6 kW shows a hardness of 1900 HV (20%)

#### g) filing in DC or pulsating DC?

Pulsating currents are essential as it is to deposit items forming an insulating film on the target.

However, it was shown that for the DC mode, the composition of the films obtained varies according to the power applied: when power increases, pressure decreases by gas consumption and the coating is enriched with metal.

In pulsating DC mode (very common today because it creates a stable sputtering sought in industry) power variation rather causing no (or little) change in the composition of the film obtained.

### Progress on conducting coatings.

The SEM photo shows that the developed coating has a fully columnar structure, which is confirmed by X-ray diffraction (picture 3)

In the highly specific coatings watch making, technical performance required (apart from the attractiveness of colour) are:

- perfect adhesion of the deposited layer.
- excellent corrosion resistance in repeated contact with skin (sweat).
- higher abrasion resistance (Turbula or Polyservice test).

Adhesion: it is of course given by the perfect cleanliness of the substrate before deposition; but mostly by the absence or low level of compressive stresses in the layer.

This last point is an indisputable advantage of PVD technology compared with DLC layers.

Corrosion resistance: repeated tests for contact of this new coating with synthetic sweat showed maximum strength, provided that the structure is tight columnar type.

Abrasion resistance: tests for pre-registration have been made from a Turbula equipment then validated by an accredited laboratory (Lab Dubois) with a Polyservice equipment.

- Photo No. 4: shows the comparative aspect between a middle just been processed, and another middle after Polyservice test. We see immediately that the degradation is very low.
- Photo No. 5: shows the same coating having been tested for shock & impact. The substrate is heavily deformed by shock and PVD coating followed the deformation without particular damage. This demonstrates the low internal stress rate and great consecutive adhesion.
- Photo No. 6: shows instead a coating that weathered badly. It is, in this case, a coating made from titanium targets.



### Conclusions.

The decorative black PVD coatings based on the use of TiAlN obtained by sputtering represent really technical advance.

Why? Because these layers have no exceptional performance in a specific area, but represent a compromise of notes quite interesting in most areas that are usually tested in the watch making industry; thus:

- This ceramic allows achieving a neutral black colour. Brightness is metallic and does not become «coal»; a  $L^*$  of between 35 and 40.
- The other specular components  $a^*$  (red-green) and  $b^*$  (blue-yellow) are close to zero, so the colour is neutral.
- The colour is reproducible without any particular difficulty.

- The diffusion of the coating in 3D even in complex geometries is great.
- Wear resistance, abrasion resistance is very high.
- Hardness of the layer is high, so insensitive to scratches.
- Internal stresses are low, which ensures high adhesion.
- Corrosion resistance is high in virtually all standard areas.
- It is possible to strip chemically the layer to remake it later.
- It is possible to decline in interesting proportions fingerprint sensitivity caused by the columnar structure of the layer.

Although DLC coatings have taken a major boom in recent years, PVD technology continues to grow and now offers very attractive performance.

Surfaces synergy offers today various hues, Pure Glacier, Pure Bronze, Pure Anthracite and Pure Steel with the same mechanical characteristics as Pure Black. New colours in "Pure" series are currently in development phase (photo 7).

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

Retrouvez les deux parties de cet article à l'adresse suivante :  
*Sie finden die beiden Teile dieses Artikels unter folgender Adresse:*

You can download the two parts of this article at the following address:

<http://eurotecmagazine.wordpress.com/articles/innovation/>

### Surfaces Synergie Holding

Alexandre Beauque - Chargé d'Affaires

Tél. +33 (0)6 89 99 35 95 - [a.beuque@surfaces-synergie.com](mailto:a.beuque@surfaces-synergie.com)

8, rue de la Batheuse - F. 25120 Maîche

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

[www.surfaces-synergie.com](http://www.surfaces-synergie.com)

## Machines-outils de haute précision et solutions globales



### Ciblées et partenariales

Nous proposons à ses clients un vaste assortiment de techniques de pointe pour pratiquement tous les procédés d'usinage par enlèvement de copeaux. Nous engageons tout notre savoir-faire et toute notre expérience de manière à assurer le bon déroulement des processus de production.

Nos prestations vous intéressent? Nous répondons volontiers à vos questions et à vos demandes d'offres.