



Les revêtements de carbone : état de l'art et principaux domaines d'application

Journée organisée le 7 avril 2016 avec le concours de l'Ecole des Mines de Saint Etienne et le soutien de l'ARDI Rhône Alpes et du Pôle de Compétitivité VIAMECA

C'est au cours du dernier congrès de l'A3TS au Zénith de Saint Etienne que fut décidée l'organisation de cette journée sur les revêtements de carbone, avec l'association du Cercle d'Etudes des Métaux, de l'A3TS et du Labex Manutech. Cette journée a reçu le soutien de l'ARDI Rhône Alpes et du Pôle de compétitivité VIAMECA. Le fort développement des revêtements de carbone dans de nombreux domaines de l'industrie est lié à leurs très bonnes propriétés tribologiques, électrochimiques, optiques et optoélectroniques.

Les propriétés tribologiques et électrochimiques de ces revêtements sont les plus connues, tout au moins de la communauté des métallurgistes et des mécaniciens et il y a eu des communications sur ce thème en octobre 2013 avec la section sud-est de l'A3TS et en juin 2015 lors du dernier congrès Intersurfaces au Zénith de Saint Etienne.

Les propriétés optoélectroniques de ces revêtements sont par contre un peu moins connues et c'est pour cette raison que le thème de cette journée sur les revêtements de carbone a été étendu à tous les domaines d'application avec une première séance de travail consacrée à une présentation la plus exhaustive possible des différents types de couches et de leurs propriétés, et une deuxième séance de travail consacrée aux principaux domaines d'application. Cette journée a rassemblé 55 participants avec un équilibre entre les représentants du monde industriel et ceux des centres techniques et universitaires.



Quatre conférences ont été consacrées à la première séance de travail, les deux premières ont consisté à présenter les revêtements de Diamond-Like-Carbon et de carbone diamant, les deux suivantes ont été consacrées aux couches minces de diamant pour de nouveaux composants électroniques et capteurs.

Christophe DONNET, du LHC Manutech de Saint Etienne, a présenté les différents types de couches de DLC et de ta-C qui font actuellement l'objet de plus du tiers des publications dans le domaine des couches pour applications métallurgiques, à partir du diagramme classique de Robertson. Les différents procédés d'élaboration de ces couches avec et sans hydrogène ont été décrits, avec les possibilités de dopage au bore, au nickel et au tantale. Les différents moyens d'analyse physique, chimique et mécanique ont été présentés pour aboutir à la conclusion que les revêtements de DLC constituent un matériau modèle, arrivé à maturité industrielle, mais qui nécessitent pour une application donnée une étape préliminaire de recherche et de faisabilité.

Fabien BENEDIC, du LSPM de Villetaneuse, a présenté les revêtements de carbone diamant élaborés sous une forme métastable à une température élevée (environ 1000°C) par techniques CVD, CVD assisté plasma micro-onde et plasmas froids. Ces revêtements existent sous plusieurs formes, le diamant monocristallin réalisé sur des supports de 1cm² en diamant HPHT, avec des épaisseurs pouvant aller jusqu'à 2mm, le diamant polycristallin sur différents substrats comme Si ou Si₃N₄, avec des croissances colonnaires sur des surfaces de 5 à 7cm² et des épaisseurs de l'ordre du mm et le diamant nanocristallin avec croissance par regermination suite à modification de la composition gazeuse sur des surfaces pouvant aller jusqu'à 10cm² et sur des épaisseurs de quelques centaines de µm. Les premières générations de réacteurs micro-ondes ont été conçues sous la forme de cavités résonnantes avec antenne et fenêtre diélectrique. Les techniques de simulation numérique ont permis de bien situer les zones actives du plasma et de concevoir de nouvelles générations de réacteurs micro-ondes susceptibles de réaliser des dépôts sur des surfaces de 7mm de diamètre à des températures nettement abaissées, par exemple 250°C pour réaliser du diamant nanocristallin sans graphitisation.

Etienne GHEERAERT de l'Institut Néel de Grenoble, a présenté les couches minces de diamant pour composants électroniques, et notamment pour l'électronique de puissance avec les circuits courts de distribution du courant et les systèmes de conversion continu alternatif. Grâce à un gain substantiel par rapport au SiC en tension de claquage et résistivité électrique, les couches de diamant permettent de réduire fortement les pertes dans l'électronique de puissance. Des sous couches à base de zirconium assurent une amélioration de la résistance au cyclage thermique. Le dopage du diamant avec du bore permet d'envisager en plus des propriétés de supraconductivité à basse température. Un premier convertisseur à base de couches de diamant de puissance 10KW a été réalisé dans le cadre d'un projet européen. Il existe une coopération franco-japonaise sur le sujet avec des échanges annuels, tantôt en France, tantôt au Japon.

Samuel SAADA du Laboratoire Capteurs Diamant du CEA LIST, à Saclay, a présenté les propriétés et domaines d'application des revêtements et capteurs diamant. Les propriétés remarquables du diamant réalisé par CVD entre 500 et 900°C ont été évoquées dans un premier temps, dureté de 10.000Hv, conductivité 5 fois supérieure à celle du cuivre, vitesse acoustique très élevée suivant la direction 111, transparence optique de 220nm à l'infra-rouge, matériau bio-inerte. Ce matériau peut donc répondre à de nombreux enjeux industriels, dans le domaine mécanique (outils de coupe, filières d'extrusion), dans le domaine des capteurs

innovants (capteurs de pression, biocapteurs par greffage de protéines pour une approche biomimétique, mesure de signaux sur des réseaux neuronaux, interfaçage neuronal par greffage sur des nanotubes de carbone, implants rétiniens actuellement à l'étude...). Une forte évolution du marché des revêtements de diamant dans le domaine des capteurs est prévue dans la prochaine décennie.



Cinq conférences ont été consacrées à la deuxième séance de travail, dont deux sur les propriétés tribologiques des couches de DLC, une sur les applications médicales des DLC et deux sur les applications mécaniques des couches diamant.

Julien FONTAINE du LTDS de l'Ecole Centrale de Lyon, a présenté les mécanismes de lubrification solide des couches de DLC. Les bonnes propriétés tribologiques de ces couches par frottement sur un antagoniste acier sont liées à la formation d'un tribo-film composé de carbone sur couche d'oxyde. Ces propriétés dépendent à la fois du taux d'humidité et de la teneur en hydrogène de la couche, en liaison avec le mode d'interaction adhésive entre les surfaces antagonistes, de la liaison hydrogène sous frottement faible (DLC hydrogéné sous vide) à des liaisons covalentes fortes pour un niveau de frottement plus élevé (DLC non hydrogéné sous vide). La force des interactions adhésives dépend non seulement de la nature des surfaces et de leur modification tribochimique, mais aussi de la taille des jonctions adhésives et donc de la rugosité du DLC. La rupture de ces jonctions dépend aussi des interactions avec l'environnement, avec compétition entre cisaillement de liaisons et hybridation de la surface.

Christophe HEAU d'IREIS, groupe HEF, a présenté la tribologie des DLC en milieu lubrifié, au moyen d'essais bague plan de simulation du système came poussoir dans l'industrie automobile, avec une comparaison des ensembles DLC/DLC et DLC/acier. Il apparaît au vu de ces essais que le système DLC/DLC apporte un gain substantiel par rapport au système DLC/acier, quelles que soient la vitesse et la température. Les deux systèmes n'opèrent pas dans le même régime de lubrification, régime limite pour le contact acier/DLC et régime mixte pour le contact DLC/DLC. Dans le deuxième cas, il y a séparation des surfaces par des films d'huile particulièrement minces, avec des effets inattendus pour la viscosité du lubrifiant qui ne semble pas avoir d'influence sur le niveau du coefficient de frottement. Dans la mesure où les essais dans les bases pures montrent un effet sur l'interaction des rugosités des surfaces

antagonistes en adéquation avec les variations de viscosité, il faut en conclure que les additifs du lubrifiant réel jouent un rôle essentiel dans la nature du film qui se trouve dans le contact entre les deux surfaces.

Roland HAUERT, du Laboratoire Fédéral Suisse de la Science des Matériaux à Dübendorf, a présenté les applications des revêtements DLC dans le domaine médical et notamment celui des prothèses orthopédiques. Si le taux d'usure est extrêmement faible pour des prothèses en TA6V revêtues de DLC, il peut y avoir au cours du temps une délamination du dépôt par corrosion de l'interface substrat revêtement à base de Si ou SiC, avec formation d'hydroxydes de silicium. La prévision du comportement à long terme de l'interface revêtement substrat par essai *in vivo* avec suivi de la propagation de fissures interfaciales par corrosion sous contrainte ou corrosion par crevasse a permis d'optimiser les conditions d'une bonne adhérence et d'une bonne stabilité de l'interface.



Autour des posters pendant les pauses

David RATS, de Neocoat S.A., à la Chaux-de-Fonds en Suisse, a montré les exemples d'application des couches minces de diamant obtenues par CVD dans trois domaines, les outils de coupe, les joints rotatifs et les pièces micromécaniques. Les couches de diamant microcristallin ou nanocristallin sont réalisées par technique CVD filament chaud ou CVD assisté par plasma micro-onde aux environs de 800°C sur différents types de substrats : carbures WC-Co, après attaque du cobalt et amorçage du dépôt en une première séquence, silicium ou Si₃N₄ utilisés comme sous couche pour promouvoir l'adhérence. Le rodage des aspérités entraîne des niveaux de coefficients de frottement extrêmement bas, dans le domaine des joints rotatifs ou des outils de coupe.

Sergueï MIKHAILOV, de Swissnanocoat S.A. à Yverdon-les Bains en Suisse, fabricant de machines de dépôt de DLC et ta-C à basse température, a montré des exemples d'application de ces revêtements, notamment dans la micromécanique. Il est possible de réaliser des dépôts de structure micro ou nanocristalline, des structures composites dont les épaisseurs sont comprises entre 2 et 5µm, sur un substrat métallique Me, avec un interface MeN, par combinaison de plusieurs techniques avec modules interchangeable de déposition métallique, de déposition de ta-C, le tout à une vitesse de 0,5µm/h. Ces revêtements entraînent une amélioration substantielle de la tenue d'outils de coupe en perçage et fraisage de métaux tels que l'aluminium, le cuivre, l'or, une réduction des frottements dans les moteurs et dans les mécanismes d'horlogerie, une amélioration du pouvoir réflecteur des matériaux métalliques dans l'optique, ainsi qu'une amélioration de la tenue d'aiguilles et de guides dans le textile.