



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 916**

51 Int. Cl.:
C23C 16/26 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/32 (2006.01)
C23C 16/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04767349 .6**
96 Fecha de presentación : **15.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1636399**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **Recubrimiento para una pieza mecánica que comprende al menos una capa externa de carbono amorfo hidrogenado y una capa de carburo de silicio hidrogenado en contacto con la pieza, y procedimiento de deposición de dicho recubrimiento.**

30 Prioridad: **16.06.2003 FR 03 07221**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.06.2011

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et Aux Énergies Alternatives
Bâtiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Plissonnier, Marc;
Gaillard, Frédéric y
Thollon, Stéphanie**

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

ES 2 361 916 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 Recubrimiento para una pieza mecánica que comprende al menos una capa externa de carbono amorfo hidrogenado y una capa de carburo de silicio hidrogenado en contacto con la pieza, y procedimiento de deposición de dicho recubrimiento.

Campo técnico de la invención

10 La invención se refiere a un recubrimiento para una pieza mecánica que comprende al menos una capa externa de carbono amorfo hidrogenado.

Estado de la técnica

15 Para mejorar la resistencia al desgaste y a las fricciones de las piezas mecánicas, se pueden recubrir con una película de carbono amorfo hidrogenado, llamado también DLC (carbono de tipo diamante). En efecto, el carbono amorfo hidrogenado presenta una gran dureza, un módulo de Young elevado y los coeficientes de fricción y de desgaste son extremadamente bajos. Además, la película de carbono amorfo hidrogenado es muy poco rugosa y muy poco porosa y tiene una energía superficial baja.

20 Sin embargo, la película de carbono amorfo hidrogenado presenta tensiones intrínsecas muy elevadas, del orden de varios GPa. Estas tensiones elevadas que pueden deteriorar la adherencia de la película sobre una pieza mecánica, en concreto de acero, no permiten realizar deposiciones de más de 5 micrómetros de espesor. Además, el carbono amorfo hidrogenado tiene una estabilidad térmica relativamente pequeña, lo que impide usar un recubrimiento de DLC para temperaturas superiores a 250°C. El coeficiente de fricción del DLC aumenta también en función de la tasa de humedad de la atmósfera. A modo de ejemplo, el coeficiente de fricción de una película de carbono amorfo hidrogenado depositada sobre acero aumenta gradualmente de 0,05 en una atmósfera seca hasta 0,3 en una atmósfera con humedad al 100%.

30 Algunos han intentado mejorar las propiedades del DLC mediante dopaje con elementos metálicos o no metálicos. Así pues, la adición de 10 a 20% en átomos de silicio en el carbono amorfo hidrogenado permite disminuir las tensiones internas hasta un valor cercano a 1 GPa, sin aumentar a la vez significativamente el coeficiente de fricción. Además, la adición de silicio aumenta la estabilidad térmica de la película de DLC disminuyendo la dependencia del coeficiente de fricción con respecto a la tasa de humedad.

35 La solicitud de patente WO-A-00/47290 propone añadir átomos de silicio en una capa de DLC de forma que se modifique el color del recubrimiento, diluyendo la concentración de carbono. Así, un recubrimiento decorativo compuesto por sustrato metálico, de un espesor total comprendido entre 1 y 25 μm , consta de al menos una primera capa de un espesor de 0,1 a 15 μm de carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio en una proporción de 2 a 40% en átomos. El recubrimiento también puede constar de una capa adicional que comprende capas de carbono amorfo hidrogenado dopadas con silicio y de carbono amorfo hidrogenado, de un espesor superior o igual a 0,5 μm . La capa de carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio tiene, no obstante, una estructura se cercana a la del carbono amorfo hidrogenado, provocando la presencia de átomos de silicio en el DLC la formación de enlaces Si-H destinados a limitar la formación de enlaces C-C de tipo sp^2 en relación a los enlaces C-C de tipo sp^3 .

45 Además, la adición de un dopante metálico como el tántalo, tungsteno, titanio, niobio o circonio, permite disminuir las tensiones intrínsecas y la dependencia del coeficiente de fricción con respecto a la tasa de humedad. La adición de silicio, boro, flúor, oxígeno o nitrógeno, permite también influir en la energía superficial.

50 También se pueden paliar los defectos del carbono amorfo hidrogenado no dopado, realizando una deposición de un material compuesto constituido por carbono amorfo hidrogenado y óxido de silicio amorfo. El material compuesto tiene tensiones intrínsecas reducidas con respecto al carbono amorfo hidrogenado solo, lo que permite obtener una mejor adherencia de la película sobre numerosos materiales que constituyen la pieza a proteger. Además, mejora la estabilidad térmica y se reduce el coeficiente de fricción. Sin embargo, la dureza del material compuesto es inferior a la del carbono amorfo hidrogenado solo.

55 Sin embargo, este tipo de recubrimiento no es fácil de poner en práctica, en concreto para piezas mecánicas que tienen una forma compleja. Al ser las tensiones intrínsecas del carbono amorfo hidrogenado elevadas, no son realizables los recubrimientos de un espesor superior a 5 μm , lo que puede limitar los rendimientos de los recubrimientos. Además, la realización de un depósito de carbono amorfo hidrogenado, dopado o no dopado, o de un depósito constituido por un material compuesto que consta de carbono amorfo hidrogenado, no se puede realizar a temperatura baja. La aplicación de dicho depósito puede ser además larga y costosa, y para obtener propiedades de antidesgaste, antifricción y de estabilidad térmica, puede ser poco satisfactoria en algunos tipos de aplicaciones.

Objeto de la invención

65 La invención tiene por objetivo realizar un recubrimiento apto para adherirse perfectamente sobre una pieza mecánica que puede tener cualquier tipo de forma, capaz de ser térmicamente estable a temperaturas elevadas, preferiblemente superiores a 250°C, y que tiene, en particular, propiedades antidesgaste y antifricción elevadas.

ES 2 361 916 T3

De acuerdo con la invención, este objetivo se alcanza por el hecho de que el recubrimiento está constituido por una primera capa de carburo de silicio amorfo hidrogenado destinado a estar en contacto con la pieza mecánica, un apilamiento constituido por capas alternas respectivamente de carbono amorfo hidrogenado y carburo de silicio amorfo hidrogenado que están dispuestas entre la primera capa y la capa externa.

5 Según un desarrollo de la invención, el espesor total del recubrimiento está comprendido entre 10 y 20 μm .

Según un modo de realización preferido, el espesor de la primera capa está comprendido entre 150 y 300 nm.

10 Según otra característica de la invención, el espesor de la capa externa está comprendido entre 0,5 y 2 μm .

La invención tiene también como objetivo un procedimiento de deposición de un recubrimiento para una pieza mecánica, fácil de aplicar, poco costoso y que se puede realizar a temperatura baja.

15 Según la invención, este objetivo se logra por el hecho de que el procedimiento consiste en depositar, sucesivamente, en un mismo recinto de deposición química en fase de vapor activada por plasma:

- una primera capa de carburo de silicio amorfo hidrogenado,

20 - una alternancia de capas respectivamente de carbono amorfo hidrogenado y de carburo de silicio amorfo hidrogenado,

- y una capa externa de carbono amorfo hidrogenado.

25 **Breve descripción de los dibujos**

Otras ventajas y características aparecerán más claramente en la siguiente descripción de los modos particulares de realización de la invención dados a modo de ejemplos no limitantes y que se representan en la única figura adjunta.

30 La figura única es una representación esquemática, en corte, de un recubrimiento para una pieza mecánica de acuerdo con la invención.

35 **Descripción de modos particulares de realización**

Como se representa en la figura única, se deposita un recubrimiento 1, que tiene preferiblemente un espesor total comprendido entre 10 y 20 μm , sobre una pieza mecánica 2 de forma que se proteja la superficie de la pieza 2 frente al desgaste y frente a la fricción. El recubrimiento 1 consta de una primera capa 3 de carburo de silicio amorfo hidrogenado, un apilamiento de capas 4 y una capa externa 5 de carbono amorfo hidrogenado (DLC). La primera capa 3 está dispuesta sobre la superficie de la pieza mecánica 2, y preferiblemente, tiene un espesor comprendido entre 150 y 300 nm, mientras que la capa externa 5 de carbono amorfo hidrogenado tiene un espesor comprendido entre 0,5 y 2 μm . Por carburo de silicio amorfo hidrogenado, que se indica también $\text{SiC}:\text{H}$ o $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$, siendo x preferiblemente del orden de 0,5, se entiende un compuesto amorfo de carburo de silicio en el que se ha incorporado una proporción de hidrógeno más pequeña que las proporciones de silicio y de carbono. Dicho compuesto no consta de enlaces de tipo C-C sino únicamente de enlaces de tipo Si-C, Si-H y C-H.

El apilamiento 4 está constituido por una alternancia de dos capas 4a y 4b, respectivamente de carbono amorfo hidrogenado (DLC) y de carburo de silicio amorfo hidrogenado ($\text{SiC}:\text{H}$ o $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x$). En el apilamiento 4, cada capa 4a de carbono amorfo hidrogenado tiene preferiblemente un espesor comprendido entre 10 y 150 nm, mientras que cada capa 4b de carburo de silicio amorfo hidrogenado tiene preferiblemente un espesor comprendido entre 5 y 50 nm. El apilamiento consta, por lo tanto, de un gran número de capas que está comprendido preferiblemente entre 400 y 1000.

55 Dicho recubrimiento, gracias a su espesor y su estructura, permite obtener rendimientos mecánicos muy elevados y en particular resistencias al desgaste y a la fricción muy importantes con respecto a un recubrimiento que consta de una sola capa de carbono amorfo hidrogenado. Además, el carbono de silicio amorfo hidrogenado es conocido como aislante térmico. Así, las capas 4b y 2 de carburo de silicio amorfo hidrogenado, permiten proteger térmicamente las capas adyacentes 4a y 5 de carbono amorfo hidrogenado, que son térmicamente poco estables para temperaturas superiores a 250°C.

60 Por lo tanto, dicho recubrimiento se puede depositar sobre una pieza mecánica destinada a estar sometida a temperaturas superiores a 250°C, como los pistones de motor por ejemplo, y en particular los utilizados en Fórmula 1. El carburo de silicio amorfo también permite mejorar la adherencia del recubrimiento sobre la pieza mecánica y las capas que constituyen el recubrimiento son particularmente densas, homogéneas y adherentes entre ellas.

Dicho recubrimiento también presenta la ventaja de que se aplica fácil y rápidamente. Así, para realizar la deposición de dicho recubrimiento sobre una pieza mecánica, las capas se depositan, preferiblemente, sucesivamente por un

ES 2 361 916 T3

mismo procedimiento de deposición química en fase de vapor activada por plasma (“Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition” o “PECVD”), en un mismo recinto y preferiblemente a baja frecuencia. Esto permite, en particular, realizar deposiciones sobre las piezas mecánicas que tienen dimensiones importantes y/o geometría compleja.

5 Así, en un modo particular de realización, la pieza mecánica cuya superficie se va a proteger, previamente se limpia y se dispone en un recinto de deposición química en fase de vapor activada por plasma. La superficie de la pieza mecánica se somete a continuación a un decapado iónico, que consiste en ionizar un gas inerte, tal como argón, para formar iones positivos destinados a bombardear la superficie de la pieza para decaparla. La primera capa de carburo de silicio amorfo hidrogenado se deposita a vacío mediante una deposición PECVD, así como las capas que
10 forman el apilamiento y la capa externa de carbono amorfo hidrogenado. Así, el vacío límite que se alcanza antes de la deposición de la primera capa es del orden de 10^{-3} mbar y la presión en el recinto durante la deposición de las capas está comprendida entre 0,05 mbar y 0,5 mbar. La deposición PECVD sucesiva de las diferentes capas preferiblemente está dirigida y controlada por cualquier tipo de medio informático conocido, de modo que el espesor de cada capa pueda ser controlado.

15 Las capas de carburo de silicio amorfo hidrogenado se realizan preferiblemente por deposición PECVD, usando como precursor tetrametilsilano ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) diluido en hidrógeno o una mezcla gaseosa que comprende silano y metano (SiH_4 y CH_3). El uso de dichos precursores permite, en efecto, obtener un compuesto estequiométrico de carburo de silicio amorfo hidrogenado ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ von $x = 0,5$). Como se indica en el artículo de J.Huran (“Properties of amorphous silicon carbide films prepared by PECVD”, *Vacuum*, Vol 47, nº10, páginas 1223 a 1225/1996), dicho compuesto solo tiene enlaces Si-C, C-H y Si-H, que ya estaban presentes en el precursor, y por lo tanto ningún enlace C-C. Por lo tanto el carburo de silicio amorfo hidrogenado no debe confundirse estructural mente con un carbono amorfo hidrogenado dopado con silicio, que consta, en particular, de enlaces C-C de tipo sp^2 y sp^3 .

25 El hecho de realizar sucesivamente la deposición de las diferentes capas del recubrimiento en un mismo recinto de PECVD, permite realizar el recubrimiento por un mismo procedimiento de deposición a baja temperatura. Esto permite controlar la calidad de las interfases entre dos capas adyacentes y realizar las deposiciones de las capas con un espesor muy pequeño. Además, esto permite realizar una alternancia perfecta de las capas de carbono amorfo hidrogenado y de carburo de silicio amorfo hidrogenado.

30 A modo de ejemplo, el primer y segundo recubrimientos A y B se han realizado por dicho procedimiento de deposición.

35 Así, un primer recubrimiento A consta de una primera capa 3 de $\text{SiC}:\text{H}$ de un espesor de 225 nm, un apilamiento 4 que consta de una alternancia de 240 capas de DLC y 240 capas de $\text{SiC}:\text{H}$ y una capa externa 5 de DLC de un espesor de $1\ \mu\text{m}$. En el apilamiento 4 cada una de las capas de DLC del apilamiento tiene un espesor de 150 nm, mientras que cada una de las capas de $\text{SiC}:\text{H}$ tiene un espesor de 50 nm.

40 Un segundo recubrimiento B consta de una primera capa 3 de $\text{SiC}:\text{H}$ de un espesor de 195 nm, el apilamiento 4 consta de una alternancia de 490 capas de DLC y de 490 capas de $\text{SiC}:\text{H}$ y la capa externa 5 de DLC tiene un espesor de $1\ \mu\text{m}$. En el apilamiento 4, cada una de las capas de DLC del apilamiento tiene un espesor de 15 nm, mientras que cada una de las capas de $\text{SiC}:\text{H}$ tiene un espesor de 5 nm.

45 Los resultados de los ensayos mecánicos realizados en el primer y segundo recubrimientos A y B, así como en un recubrimiento C_{ref} que consta de una sola capa de carbono amorfo hidrogenado de $2\ \mu\text{m}$ de espesor, se resumen en la siguiente tabla:

Recubrimiento	Ensayos tribológicos $V_d = \text{volumen de desgaste en mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ $\mu = \text{coeficiente de fricción}$		Ensayos de nanoindentación	
	Atmósfera seca	Atmósfera húmeda	Microdureza H (MPa)	E (GPa)
A	$\mu = 0,053$ $V_d = 2 \cdot 10^{-6}$	$\mu = 0,094$ $V_d = 7 \cdot 10^{-7}$	20000	180
B	$\mu = 0,038$ $V_d = 8 \cdot 10^{-6}$	$\mu = 0,088$ $V_d = 5 \cdot 10^{-7}$	18000	140
C_{ref}	$\mu = 0,063$ $V_d = 4 \cdot 10^{-8}$	$\mu = 0,122$ $V_d = 2 \cdot 10^{-5}$	21000	190

60 El volumen de desgaste V_d se mide por perfilometría.

65 Se observa que la microdureza de los recubrimientos A y B es ligeramente menor que la del recubrimiento C_{ref} de DLC, pero los recubrimientos A y B presentan un buen compromiso entre una buena microdureza y un coeficiente de fricción pequeño en atmósfera seca y atmósfera húmeda, al contrario que el recubrimiento C_{ref} que presenta un coeficiente de fricción que varía mucho en función de la tasa de humedad.

ES 2 361 916 T3

Hasta ahora, la aplicación industrial del carbono amorfo hidrogenado como recubrimiento estaba limitada por el compromiso demasiado grande entre el coeficiente de fricción y la microdureza. Por lo tanto, el recubrimiento de acuerdo con la invención permite paliar este inconveniente garantizando a la vez un coeficiente de fricción pequeño y una buena microdureza. Además, el comportamiento de los recubrimientos A y B en atmósfera húmeda es mejor que el del recubrimiento C_{ref}.

Dicho recubrimiento constituido por un apilamiento sucesivo de capas respectivamente de carburo de silicio amorfo hidrogenado y carbono amorfo hidrogenado es comparable a una superposición de hojas de espesor muy pequeño de carburo de silicio amorfo hidrogenado y carbono amorfo hidrogenado, y permite obtener una adherencia muy buena sobre una pieza mecánica, características antidesgaste y antifricción mejoradas y una buena estabilidad térmica a temperaturas elevadas.

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el autor de la solicitud es sólo para la conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tenido mucho cuidado al recopilar las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza cualquier responsabilidad en este aspecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- WO 0047290 A

Bibliografía de no patentes citada en la descripción

• J.Huran. Properties of amorphous silicon carbide films prepared by PECVD. *Vacuum*, 1996, vol. 47 (10), 1223-1225.

ES 2 361 916 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Recubrimiento para una pieza mecánica que consta de al menos una capa externa (5) de carbono amorfo hidrogenado, **caracterizado** porque el recubrimiento (1) está constituido por una primera capa (3) de carburo de silicio amorfo hidrogenado destinada a estar en contacto con la pieza mecánica (2), un apilamiento (4) constituido por una alternancia de capas (4a, 4b) respectivamente de carbono amorfo hidrogenado y carburo de silicio amorfo hidrogenado que están dispuestas entre la primera capa (3) y la capa externa (5).
- 10 2. Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el espesor total del recubrimiento (1) está comprendido entre 10 y 20 μm .
3. Recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado** porque el espesor de la primera capa (3) está comprendido entre 150 y 300 nm.
- 15 4. Recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el espesor de la capa externa (5) está comprendido entre 0,5 y 2 μm .
- 20 5. Recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el espesor de cada una de las capas (4b) de carburo de silicio amorfo hidrogenado del apilamiento (4) está comprendido entre 5 y 50 nm.
6. Recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el espesor de cada una de las capas (4a) de carbono amorfo hidrogenado del apilamiento (4) está comprendido entre 10 y 150 nm.
- 25 7. Recubrimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el número de capas (4a, 4b) en el apilamiento (4) está comprendido entre 400 y 1000.
- 30 8. Procedimiento de deposición de un recubrimiento para una pieza mecánica (2) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque consiste en depositar, sucesivamente, en un mismo recinto de deposición química en fase de vapor activada por plasma:
- una primera capa (3) de carburo de silicio amorfo hidrogenado,
 - 35 - una alternancia de capas (4a, 4b) respectivamente de carbono amorfo hidrogenado y de carburo de silicio amorfo hidrogenado,
 - y una capa externa (5) de carbono amorfo hidrogenado.
- 40 9. Procedimiento de deposición de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque la presión dentro del recinto, durante la deposición de las capas, está comprendida entre 0,05 mbar y 0,5 mbar.
- 45 10. Procedimiento de deposición de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 y 9, **caracterizado** porque la pieza mecánica (2) previamente se limpia y se somete a un decapado iónico.

45

50

55

60

65

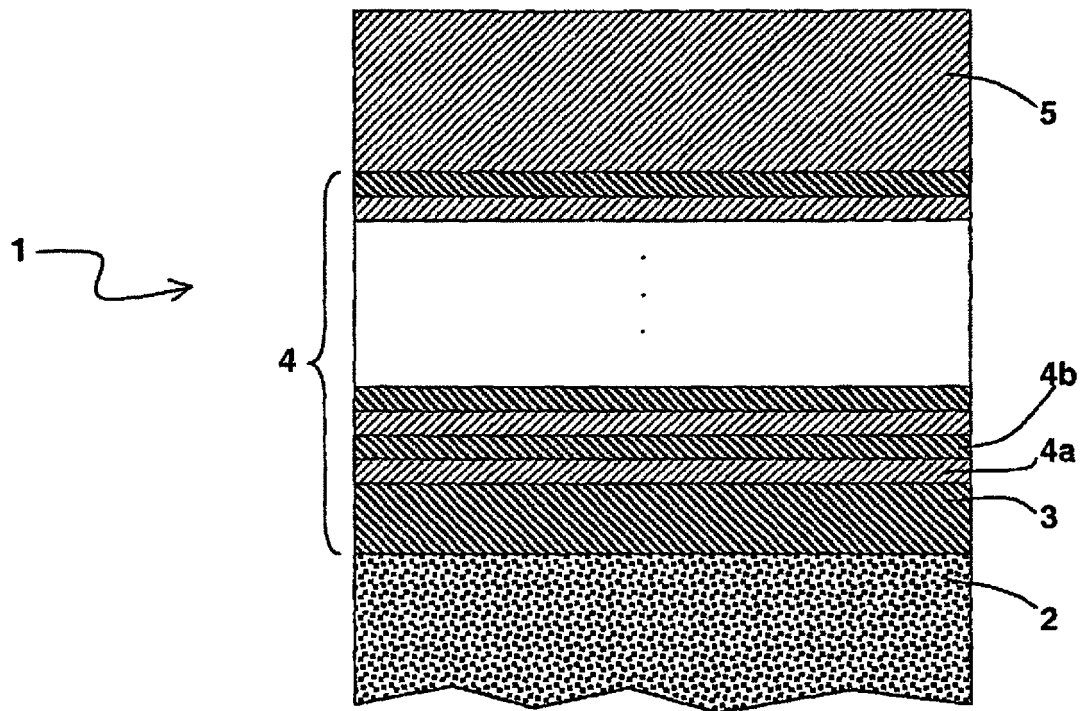


Figura única