

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 075**

51 Int. Cl.:

C23C 16/56 (2006.01)

C30B 33/12 (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2010 E 10737975 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2454395**

54 Título: **Procedimiento para la texturación de revestimientos tipo DLC, y revestimientos tipo DLC texturados de esta forma.**

30 Prioridad:

17.07.2009 FR 0954965

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.12.2013

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D" 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CHOUQUET, CAROLINE;
DUCROS, CÉDRIC;
GAVILLET, JÉRÔME y
SANCHETTE, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 436 075 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

Procedimiento para la texturación de revestimientos tipo DLC, y revestimientos tipo DLC texturados de esta forma.

5 SECTOR DE LA INVENCION

La presente invención se refiere en primer lugar a un procedimiento específico que permite modificar y en especial texturar un revestimiento superficial tipo, DLC, según el acrónimo inglés "Diamond Like Carbon" (Carbono Similar a Diamante).

10 Estos revestimientos o películas son bien conocidos en la actualidad y de manera típica están constituidos por una película de carbono amorfo hidrogenado, cuyas características de elevada dureza, reducido coeficiente de rozamiento, adherencia, aislamiento eléctrico e inercia química se utilizan en especial para aplicaciones tribológicas

15 Con la expresión "tipo DLC", se comprende en especial un material llamado carbono amorfo hidrogenado que se designa a-C:H; sabiendo que el DLC está bien definido en la literatura (J. Robertson, Materials Science y Engineering R (27), 2002, 129-281.)

20 En la técnica anterior es conocido modificar por texturación la superficie de revestimientos de tipo DLC para influir sobre las características tribológicas (F.R. Marciano y otros, Surface & Coatings Technology 204, 2009, 64-68; N Yakamura y otros, Applied Surface Science 254, 2008, 2364-2368; U. Pettersson y otros, Tribology Letters 17 (3), 2004, 553-559).

25 A pesar de las cualidades de reducido coeficiente de rozamiento de los revestimientos DLC conocidos actualmente, se intenta optimizar estas características para aplicaciones específicas.

Este es el objetivo de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

30 La invención se refiere a un procedimiento de texturación de revestimientos tipo DLC que consiste en:

- depositar una monocapa de bolas o esferas sobre la superficie libre o superficie superior del revestimiento DLC,
- realizar un grabado en seco de revestimiento DLC por plasma de oxígeno,
- finalmente limpiar la superficie de dicho revestimiento por eliminación de las bolas o esferas.

35 En otros términos, la invención consiste en realizar una texturación de un revestimiento DLC por un procedimiento simple, limitándose a la puesta en práctica de tres etapas y prescindiendo de las técnicas clásicas de grabado de tipo litografía.

40 Procediendo de este modo, el procedimiento de la invención permite limitar las averías eventuales susceptibles de afectar al revestimiento DLC que son susceptibles de generar los procedimientos de grabado por ablación láser, por ejemplo, y asimismo una degradación de las propiedades de dicho revestimiento.

45 La invención esta especialmente bien adaptada para el tratamiento superficial de revestimientos DLC de piezas mecánicas de motores que presenta relieves, es decir que no son planas, en particular, las que tienen geometría 3D.

Según la invención, se comprende por DLC un material de carbono amorfo hidrogenado designado a-C:H.

50 Según la invención, el depósito monocapa de bolas o esferas se puede realizar por la técnica llamada de "Langmuir-Blodgett". Esta técnica que en la actualidad es bien conocida, permite la transferencia de una monocapa de nano o micro partículas de un baño líquido hacia la superficie de un sustrato.

55 Procediendo de este modo, es posible, con esta técnica, depositar bolas o esferas de naturaleza diferentes, especialmente realizadas en silicio o en polímeros, en especial de tipo látex o poliestireno, siendo susceptibles dichas bolas o esferas de presentar un diámetro comprendido entre 100 nanómetros y más de 10 micras.

Esta técnica es conocida para permitir la obtención de monocapas de bolas o esferas uniformes, con una proporción de ordenación elevada.

60 De manera alternativa, el depósito de la monocapa de bolas o esferas puede ser realizado por la tecnología llamada "dip coating" (recubrimiento por inmersión) igualmente conocida con el nombre "trempage/retrait" (humedecimiento/retirada). Esta tecnología será preferente cuando se desee texturar superficies importantes o de geometrías tridimensionales

65 Además, el baño líquido puede contener, aparte del disolvente de dispersión de las bolas o esferas un tensoactivo, por ejemplo, el tritón X-100®.

Según la invención, el grabado en seco del revestimiento DLC es realizado por química selectiva, en especial bajo plasma de oxígeno que permite un ataque preferente de revestimiento DLC en lugar y en sustitución del material constitutivo de las bolas o esferas, típicamente sílice. De manera alternativa, las bolas pueden estar compuestas de polímero de tipo Látex o poliestireno.

Según la invención, la limpieza de la superficie del revestimiento DLC después de grabado, se puede realizar en un baño de etanol que permite eliminar dichas bolas o esferas. Por eliminación se comprende la retirada de las bolas de la superficie.

En razón del tratamiento realizado, la texturación realizada en la superficie del revestimiento DLC se caracteriza por la presencia de aberturas o de cavidades de dimensiones variables, estando condicionada la dimensión de dichas cavidades por la dimensión de las bolas utilizadas. Eventualmente, las cavidades pueden estar comunicadas entre sí.

Según la invención, esta proporción de aberturas, es decir, el número de aberturas por unidad de superficie, se puede aumentar realizando una capa intermedia de grabado bajo plasma SF_6+CHF_3 , previamente al grabado bajo plasma de oxígeno.

La invención se refiere igualmente a las piezas mecánicas de desgaste o de rozamiento que presenta un revestimiento de superficie de tipo DLC, texturado según el procedimiento de la invención.

De este modo, el revestimiento de estas piezas mecánicas puede presentar una relación aberturas, es decir, el número de aberturas o de cavidades por unidad de superficie de dicho revestimiento, superior al 10%.

Además, al menos una parte de las aberturas o cavidades presentes en la superficie de revestimiento tipo DLC se encuentran en comunicación, de manera que favorezcan la circulación de un lubricante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La forma en la que la invención puede ser realizada y las ventajas que se deducen resultaran mejor con el ejemplo de realización siguiente que se facilita a título indicativo y no limitativo, con el soporte de las figuras adjuntas entre las cuales:

La figura 1 es una representación esquemática en vista lateral de un sustrato dotado de un revestimiento DLC y de la monocapa de bolas o esferas, de acuerdo con el procedimiento de la invención.

La figura 2 es una vista análoga a la figura 1 obtenida consecutivamente de la etapa de grabado.

La figura 3 es una vista de la superficie de revestimiento después de limpieza, es decir, después de retirar la capa de bolas o esferas de las que la figura 4 es una vista superior.

Las figuras 5 y 6 son gráficos que muestran la variación del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida por una bola de acero en el seno de un dispositivo tribométrico del tipo "ball-on-disk" ("bola sobre disco"), respectivamente para un revestimiento DLC no texturado y para un revestimiento texturado de acuerdo con la invención

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Según la invención, la primera etapa del procedimiento consiste en depositar una monocapa (4) de bolas o esferas en la superficie de un revestimiento DLC (1). Esta es depositada de manera clásica sobre un sustrato (3), previamente revestido de una capa de fijación (2) que puede ser, por ejemplo, un carburo de silicio hidrogenado.

A estos efectos, se puede utilizar un equipo de la sociedad NANOMETRIX adaptado a la técnica "Langmuir-Blodgett".

Se ha utilizado a estos efectos bolas realizadas en sílice que presentan un diámetro de una micra con un dispersión aproximada de 10%, siendo puestas dichas bolas en solución en un disolvente ventajosamente constituido por butanol.

De manera alternativa, se puede utilizar una mezcla de agua y de etanol. La condición requerida es la de disponer de una humectabilidad suficiente del DLC por el disolvente que contiene las bolas.

La solución utilizada presenta una concentración en bolas del orden de 37,5 g/l. Esta concentración debe estar comprendida, en general, entre 30 y 50 g/l.

Una vez efectuado el depósito de bolas, la evaporación del disolvente mediante aire permite fijar la estructura auto-ordenada de las bolas en la superficie del revestimiento.

5 Se procede, a continuación, a una segunda etapa del procedimiento de la invención, que se refiere al grabado de plasma de la capa de revestimiento DLC. Este grabado se realiza según la técnica "Reactive Ion Etching" ("Ataque por Iones Reactivos") con los parámetros siguientes:

10 Naturaleza del gas : oxígeno
 Caudal : 80 sccm
 10 Potencia : 10 W
 Presión : 3 Pa
 Tensión : 320 V.

15 La puesta en práctica de este grabado bajo estas condiciones permite disponer de una velocidad de grabado de la capa de DLC del orden de 0,53 nm/s.

20 La utilización de este plasma bajo oxígeno permite conseguir una selectividad muy importante, típicamente en una relación 22 a 1 entre el revestimiento DLC y del sílice que constituye las bolas. Procediendo de este modo, dicho revestimiento DLC es atacado muy preferentemente por el plasma en lugar y en sustitución de las bolas, haciendo estas últimas de alguna manera función de máscara. De esta manera, se crean cavidades (5) que se extienden desde la superficie superior (6) del revestimiento DLC.

25 Se procede entonces a la limpieza de la superficie del revestimiento DLC después del grabado. Esta limpieza consiste en retirar la monocapa de bolas. Esta retirada se obtiene de manera típica por humectación del conjunto después del grabado en un baño de etanol durante quince minutos y someter a ultrasonidos. De forma alternativa a los ultrasonidos, se puede utilizar cualquier técnica mecánica suave (frotamiento, barrido, etc.) destinada a despegar las bolas del revestimiento.

30 De esta manera, se obtiene un revestimiento del tipo mostrado en las figuras 3 y 4. Se observa especialmente la realización de motivos de grabado (5) que presentan dimensiones variables, estando condicionada la dimensión de dichos motivos o cavidades por la dimensión de las bolas utilizadas.

35 Se recordará que, si se considera un apilamiento compacto, es decir, al máximo de la auto-ordenación posible de las bolas o esferas en la superficie del revestimiento, el volumen V de una cavidad viene dado por la relación siguiente:

$$V = \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right) r^2 d$$

expresión en la que:

- 40 - r designa el radio de una bola
 - y d es la profundidad de la cavidad.

45 Se observa que cualquiera que sea la dimensión de las bolas utilizadas, un apilamiento compacto conduce a una proporción de aberturas próximo al 10%, condicionando entonces la dimensión de las bolas únicamente la dimensión de las cavidades o aberturas.

No obstante, esta proporción puede ser aumentada realizando una etapa de grabado intermedia bajo plasma SF₆+CHF₃, lo que permite entonces disminuir la dimensión de las bolas.

50 Dicha etapa intermedia permite grabar esta vez de forma selectiva, las bolas de sílice con respecto al revestimiento tipo DLC. El diámetro medio de las bolas se encuentra entonces reducido, pero la auto-ordenación perdura, no pudiendo el plasma SF₆+CHF₃ modificar la organización de las bolas entre sí, por lo que estas últimas quedan dispuestas en el mismo lugar que a la salida de la etapa de depósito de la monocapa.

55 De este modo, reduciendo el diámetro de las bolas de 500 nm a 400 nm, la proporción de abertura del motivo aumenta de 10 a 42%.

Procediendo de este modo, previamente al grabado en seco del revestimiento DLC, se puede realizar un grabado controlado de las bolas o esferas, por química selectiva, en especial bajo plasma SF₆+CHF₃.

60 Entonces, resulta posible ajustar las dimensiones de los motivos o de las cavidades a la superficie del revestimiento DLC en función de la geometría y de las dimensiones del contacto estudiado y, de esta manera, modular las propiedades tribológicas del revestimiento.

5 En particular, esta etapa de grabado suplementario permite la creación de cavidades totalmente en comunicación, regulares y no direccionales, que permiten hacer circular el fluido de interés, por ejemplo, un lubricante, en la utilización de una pieza de tipo mecánico dotada de este revestimiento. Dicho lubricante no queda entonces confinado a las cavidades individuales, lo que asegura un mejor reparto del lubricante sobre el conjunto de la pieza y, en particular, en el lugar en el que se ejercen las sollicitaciones mecánicas de tipo rozamiento.

10 Los ensayos realizados muestran que la texturación del revestimiento DLC no presenta dirección privilegiada, de manera que los motivos obtenidos no condicionan la dirección del rozamiento, al contrario que en los procedimientos de texturación obtenidos por las técnicas anteriores, que generan motivos regulares y direccionales.

15 Se han realizado ensayos de tribología sobre los revestimientos obtenidos, de acuerdo con la invención, por medio de un tribómetro de tipo "ball-on-disk" facilitado por la sociedad CSM utilizando una bola de acero 100Cr6.

20 Se han obtenido los resultados indicados en las figuras 5 y 6 con los parámetros de utilización siguientes:

- 15 - presión de Hertz : 1,1 GPa
- velocidad de rotación : 5,5 cm/s
- distancia recorrida : 5780 m
- 20 - lubricante de motor : 8 mL (aceite estándar)

25 Se observa de este modo, en los gráficos de las figuras 5 y 6, la evolución del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida por la bola, respectivamente para un revestimiento DLC no texturado (figura 5), y para un revestimiento DLC texturado según la invención (figura 6) a partir de un recubrimiento realizado con bolas de sílice de diámetro 1 μm y una profundidad de grabado del revestimiento DLC del orden de 300 nm.

30 Se observa de este modo que el coeficiente de rozamiento es del orden de 0,07 para un revestimiento DLC no texturado, mientras que se sitúa a los alrededores de 0,035 para el DLC texturado, subrayando la optimización de las propiedades tribológicas.

La invención se refiere igualmente a la utilización del procedimiento definido anteriormente para la realización de piezas mecánicas sometidas a desgaste o rozamiento por fricción. En particular, este procedimiento fácil de poner en práctica es inmediatamente accesible para piezas de geometría compleja.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de texturación de un revestimiento DLC que consiste en:
- depositar una monocapa de bolas o esferas sobre la superficie libre del revestimiento DLC,
 - realizar un grabado en seco de revestimiento DLC por plasma de oxígeno,
 - finalmente limpiar la superficie de dicho revestimiento por eliminación de las bolas o esferas.
2. Procedimiento de texturación de un revestimiento DLC, según la reivindicación 1, caracterizado porque el depósito de la monocapa de bolas o esferas es realizado por la técnica de "Langmuir-Blodgett".
3. Procedimiento de texturación de un revestimiento DLC, según la reivindicación 1, caracterizado porque el depósito de la monocapa de bolas o esferas es realizado por la tecnología de "dip coating" (recubrimiento por inmersión) o "termpage/retrait" (humedecimiento/retirada).
4. Procedimiento de texturación de un revestimiento DLC, según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque previamente al grabado en seco del revestimiento DLC se realiza un grabado controlado de las bolas o esferas, por química selectiva, especialmente bajo plasma SF₆+CHF₃.
5. Procedimiento de texturación de un revestimiento DLC, según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la limpieza de la superficie del revestimiento DLC, después de grabado, es realizada por humedecimiento en un baño de etanol, que permite eliminar dichas bolas o esferas.
6. Procedimiento de texturación de un revestimiento DLC, según la reivindicación 5, caracterizado porque el baño de etanol es sometido, además, a ultrasonidos.
7. Procedimiento de texturación de un revestimiento DLC, según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las bolas o esferas son realizadas en sílice o en polímeros especialmente de tipo Látex o poliestireno.
8. Procedimiento de texturación de un revestimiento DLC, según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el diámetro de las bolas o esferas está comprendido entre 100 nanómetros y 10 micras.
9. Utilización del procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la realización de piezas mecánicas sometidas a desgaste o rozamiento por fricción.
10. Pieza mecánica de desgaste o de rozamiento que presenta un revestimiento superficial de tipo DLC texturado, según el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que presenta cavidades a causa de la texturación, cuyo volumen V viene determinado por la relación siguiente:

$$V = \left(\sqrt{3} - \frac{\pi}{2} \right) r^2 d$$

- expresión en la que:
- r indica el radio de una bola o esfera,
 - y d es la profundidad de la cavidad.

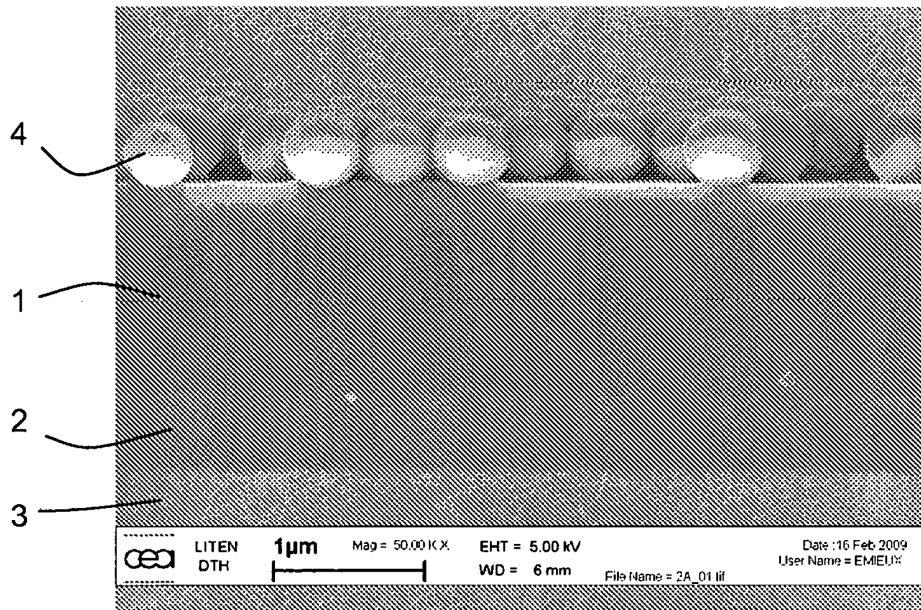


Figura 1

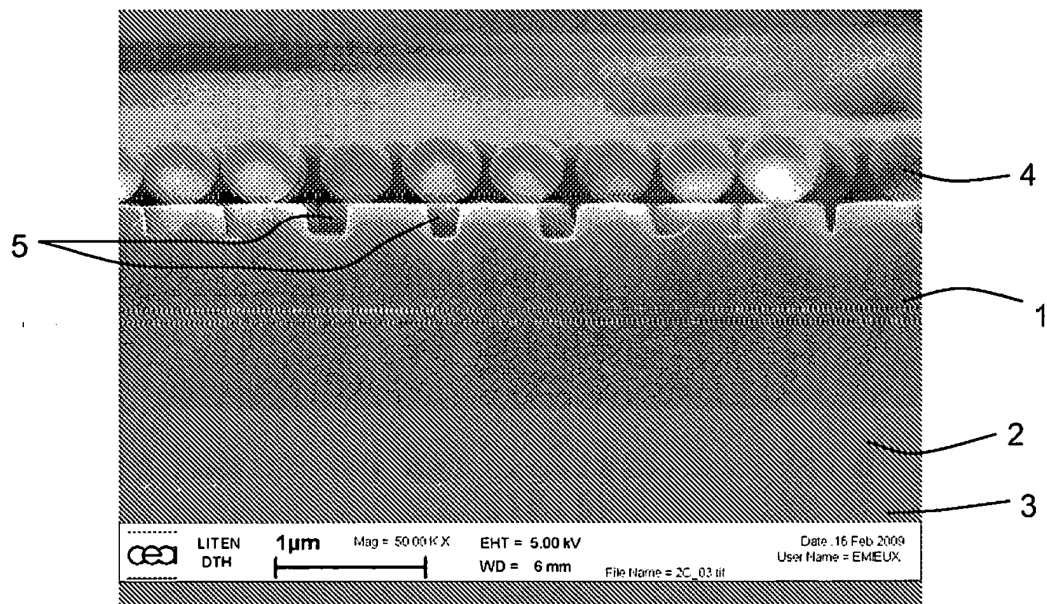


Figura 2

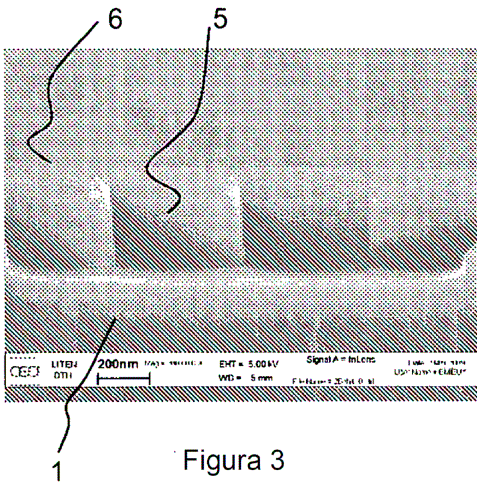


Figura 3

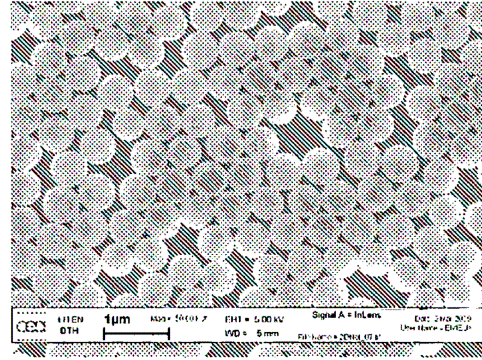


Figura 4

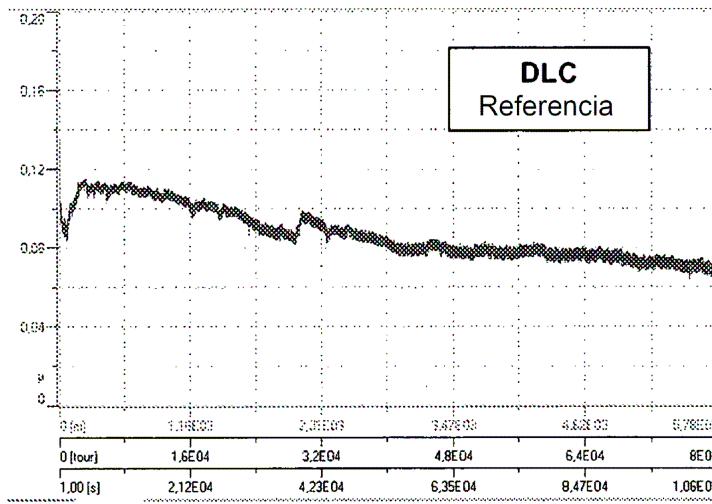


Figura 5

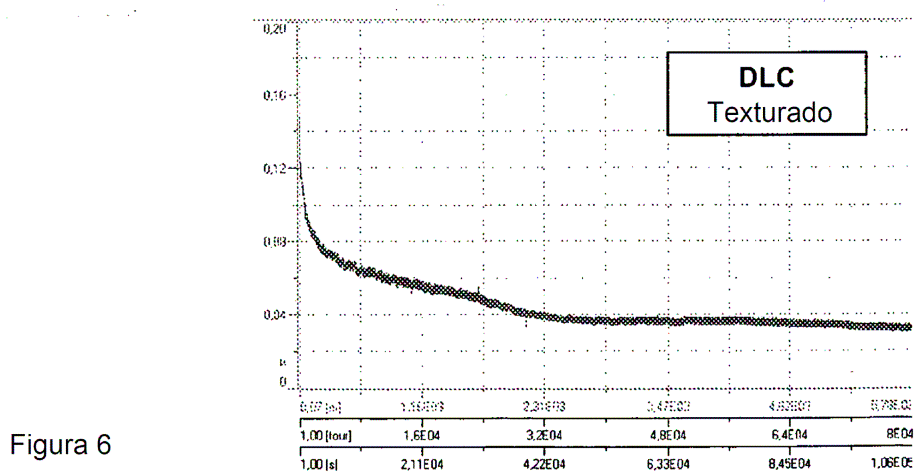


Figura 6