

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 964**

51 Int. Cl.:

C23C 26/00 (2006.01)

C10M 103/00 (2006.01)

C10M 177/00 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

F16J 10/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2010 PCT/SE2010/050850**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO2012008890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2010 E 10854798 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2593581**

54 Título: **Método para proporcionar una superficie de baja fricción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.06.2017

73 Titular/es:
**APPLIED NANO SURFACES SWEDEN AB
(100.0%)
Knivstagatan 12
753 23 Uppsala, SE**

72 Inventor/es:
ZHMUD, BORIS

74 Agente/Representante:
DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 620 964 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

Método para proporcionar una superficie de baja fricción

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere en general a proporcionar superficies de baja fricción y en particular a proporcionar superficies de baja fricción depositadas triboquímicamente.

10 **Antecedentes**

La fricción entre superficies es una de las principales causas de pérdidas de energía en aparatos mecánicos tales como motores de combustión interna y diversas máquinas y mecanismos. La fricción también conduce a desgaste que limita vida útil de dichos aparatos. Por tanto, en muchas aplicaciones, existe una solicitud general de proporcionar superficies que tengan una baja fricción y que experimenten un desgaste lo más pequeño posible en contacto con otras superficies. La manera más tradicional de reducir la fricción es usando lubricantes. Los lubricantes mantienen las superficies separadas y tienen fácil capacidad de cizalla entre sí, lo que reduce la fuerza requerida para lograr un movimiento relativo. Los lubricantes líquidos, tales como aceites, son todavía el tipo más usado de lubricantes.

La utilidad de determinados lubricantes de película sólida se conoce desde hace bastante tiempo. A continuación en el presente documento se presentan solo algunos ejemplos. La patente estadounidense 1.654.509 describe el uso de grafito integrado en un aglutinante metálico para elaborar un recubrimiento antidesgaste para cojinetes. La solicitud de patente publicada GB776502A describe películas protectoras formadas mediante tratamiento con sustancias reactivas vaporizadas que contienen átomos de fósforo, azufre, selenio o halógeno. Estas películas protectoras ejercen al menos dos funciones ventajosas para una lubricación eficaz: (i) proporcionan una película que porta carga de lubricante sólido; y (ii) minimizan la carbonización y el barnizado inhibiendo la actividad catalítica del metal. El documento GB782263 muestra que la sulfuración de partes de metal ferroso mediante el calentamiento de las partes hasta una temperatura por encima de 500°C en un baño de sal fundida que contiene cianuro de metal alcalino, cianato de metal alcalino y azufre activo, mejora su resistencia al desgaste y gripado. La solicitud de patente internacional publicada WO03091479A describe el tratamiento químico para anillos de pistón y pistones mediante el calentamiento en aceite que contiene aditivos apropiados. La patente estadounidense n.º 5.363.821 da a conocer el uso de lubricantes sólidos de BN, MoS₂, grafito, incorporados en un aglutinante/portador polimérico para elaborar recubrimientos antifricción en las paredes del calibre del cilindro mediante aplicación por pulverización con fijación térmica posterior.

Se da a conocer todavía un método para la producción de un recubrimiento de baja fricción en la solicitud de patente japonesa publicada 2004-76914. Un elemento deslizante se mueve respecto a una superficie deslizante y se suministra un aceite lubricante que contiene molibdeno y azufre a la superficie deslizante. Se añade polvo de acero a una resina de poliamidaimida y presionando la resina de poliamidaimida contra la superficie en presencia de dicho aceite lubricante, se fuerza que el molibdeno y el azufre reaccionen sobre la superficie de hierro, produciendo disulfuro de molibdeno retenido en una matriz de la resina. La resina actúa de este modo como aglutinante del disulfuro de molibdeno creado.

Puede mencionarse también un grupo de técnicas de la técnica anterior que describen películas de baja fricción producidas mediante PVD, CVD y/o pulverización catódica de plasma. Por tanto, la solicitud de patente estadounidense publicada 2005/0214540 describe recubrimientos por PVD/CVD para pistones, y la patente estadounidense n.º 4.629.547 describe películas que contienen boro de baja fricción obtenidas mediante pulverización catódica de plasma.

Para la mayoría de sistemas de lubricante sólido es común que el lubricante se deposite sobre la superficie o bien como sustancia lubricante pura o bien como lubricante en una sustancia portadora. La deposición puede ir seguida por diferentes tipos de tratamientos posteriores, normalmente tratamientos térmicos o tratamientos mecánicos. Los lubricantes se proporcionarán por tanto como una capa encima de la superficie que va a lubricarse. Es difícil obtener una buena adherencia a la superficie a la vez que debe mostrarse una baja fricción con respecto a una superficie adyacente.

Las ventajas de las tribopelículas en la reducción de fricción y desgaste se conocen bien en el campo de la tribología. La deposición triboquímica de lubricantes sólidos se ha usado ventajosamente en la solicitud de patente internacional publicada WO2009/071674, que da a conocer cómo producir una película depositada triboquímicamente frotando mecánicamente una herramienta, que comprende normalmente Mo o W, contra una superficie que va a cubrirse en presencia de azufre. Tales películas depositadas triboquímicamente presentan propiedades muy atractivas con respecto a lisura, resistencia al desgaste y baja fricción. Una nota importante es que el procedimiento triboquímico implica también al material de sustrato, produciendo una transformación gradual entre el material de sustrato y el lubricante sólido. Las tribopelículas de WS₂ y MoS₂ permiten aumentar la resistencia de la película de lubricante, y como resultado, se aumenta la resistencia al desgaste. Además, se mejora la integridad

superficial y se reduce el desgaste por fatiga durante y tras el funcionamiento. Las películas tienen también una baja fricción en la capa límite. Las tribopelículas también una baja fricción en la capa límite.

Un inconveniente menor con el método presentado en el documento WO2009/071674 es que la superficie de herramienta, elaborada normalmente a partir de una aleación que comprende Mo y/o W, se consume en el procedimiento y debe sustituirse de vez en cuando. Además, la tasa deposición de la tribopelícula está limitada por la reacción heterogénea relativamente lenta entre el metal sólido y el azufre activo.

Sumario

Un objeto de la presente invención es proporcionar métodos más eficaces en cuando a la producción para producir recubrimientos de lubricante sólido depositados triboquímicamente.

El objeto anterior se alcanza según la reivindicación independiente adjunta. Realizaciones preferidas se presentan en las reivindicaciones dependientes. En general, un método de tribocondicionamiento comprende proporcionar un elemento mecánico. Se frota mecánicamente una herramienta contra una superficie del elemento mecánico. Se proporciona un líquido de procedimiento a una zona de contacto entre el elemento mecánico y la herramienta. El líquido de procedimiento comprende un primer elemento que es un elemento de metal refractario y un segundo elemento que es un elemento de azufre. El primer elemento y el segundo elemento se proporcionan en una sustancia líquida. El frotamiento mecánico se realiza con una presión de contacto que está entre el 1% y el 100% de una resistencia a la rotura del elemento mecánico. El frotamiento mecánico produce de este modo un bruñido de la superficie del elemento mecánico y una deposición de una tribopelícula sobre la superficie del elemento mecánico combinados. La tribopelícula comprende el primer elemento y el segundo elemento.

Una ventaja con la presente invención es que puede fabricarse una tribopelícula de un lubricante sólido con menor desgaste de herramienta y con mejor control sobre los parámetros de procedimiento que con métodos de la técnica anterior. Se comentan otras ventajas en relación con las descripciones adicionales detalladas a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La invención, junto con ventajas y objetos adicionales de la misma, puede entenderse mejor haciendo referencia a la siguiente descripción tomada junto con los dibujos adjuntos, en los que:

las figuras 1A-B son ilustraciones esquemáticas de deposiciones de lubricante sólido;

la figura 1C es una ilustración esquemática de una tribopelícula de lubricante sólido;

la figura 2 es un diagrama que ilustra un ejemplo de una relación entre el tiempo de recubrimiento y la presión de contacto entre la herramienta y la pieza de trabajo;

la figura 3 es un diagrama de flujo de las etapas de una realización de un método según la presente invención; y

la figura 4 es un gráfico que ilustra el efecto de una tribopelícula de lubricante sólido producida según la presente invención en fricción.

Descripción detallada

A lo largo de toda la presente divulgación, características iguales o directamente correspondientes en diferentes figuras y realizaciones se designarán con los mismos números de referencia.

Tal como se indicó en los antecedentes, las tribopelículas de lubricantes sólidos presentan propiedades extraordinarias, principalmente en lo que se refiere a la presión de contacto permitida, las propiedades de antidesgaste, así como la morfología. Con el fin de entender la importancia de la estructura de una tribopelícula, se proporciona por tanto en primer lugar una breve introducción sobre las propiedades de la tribopelícula.

Cuando se deposita un lubricante sólido sobre una superficie según métodos no triboquímicos, el producto final podría parecerse al ilustrado esquemáticamente en la figura 1A. Un sustrato 2, que tiene una determinada rugosidad 4 de su superficie 3, se cubre con una capa 6 de lubricante 1 sólido. Si la deposición se realizó mediante el lubricante 1 sólido solo o si se retiró cualquier elemento adicional en un procedimiento de deposición posterior, tal como un tratamiento térmico o un tratamiento mecánico, toda la capa 6 consiste normalmente en el lubricante 1 sólido. Hay una superficie 5 de contacto entre la fase de sustrato 2 y la fase de lubricante 1 sólido que es más o menos definida. Las propiedades de presión y desgaste de la superficie cubierta dependerán en gran parte de las propiedades de esta superficie 5 de contacto. Con el fin de evitar el descascarillado, las uniones sobre la superficie 5 de contacto deben ser fuertes. Al mismo tiempo, el propio lubricante 1 sólido debe tener normalmente fácil capacidad de cizalla. La superficie 7 de la capa 6 de lubricante 1 sólido dependerá del método de deposición usado. Sin embargo, normalmente, la rugosidad 9 de la superficie 7 es mayor que la rugosidad 4 de la superficie 3 del

sustrato 2. Si se requiere una superficie más lisa, puede ser necesario un tratamiento posterior, tal como lapeado o pulido.

5 La figura 1B ilustra una situación en la que una capa 6, que tiene dominios de lubricante 1 sólido integrados en un material 9 de matriz portadora, se deposita sobre la superficie del sustrato. En tal caso, el material 9 de matriz portadora puede adaptarse con el fin de proporcionar uniones fuertes al sustrato 2. Sin embargo, la cantidad global de lubricante sólido disponible en la superficie 7 de capa es menor, y las propiedades de fricción probablemente no son de este modo tan buenas como en la figura 1A.

10 La figura 1C ilustra una deposición de una tribopelícula 10. Durante la deposición triboquímica en condiciones favorables, que se comentará adicionalmente a continuación, se combinará una deposición de una tribopelícula 10 con un bruñido de la superficie 3 original, indicado en este caso mediante una línea discontinua. El bruñido se lleva a cabo mediante el contacto mecánico entre la herramienta y la pieza de trabajo, mediante lo cual se nivelan o se pulen las asperezas. Al mismo tiempo, tal material sometido a abrasión está entrando en contacto y reacciona con las sustancias que están destinadas a la formación de la película depositada triboquímicamente. La película depositada triboquímicamente, o tribopelícula, se forma de este modo mediante reacciones químicas entre la superficie que va a cubrirse, el material sometido a abrasión y las sustancias del líquido de procedimiento y posiblemente también la herramienta de trabajo, proporcionando la presión y calor locales que permiten las reacciones. En conjunto, todas estas sustancias forman una tribopelícula 10 de lubricante 1 sólido. Sin embargo, la tribopelícula 10 no será una película homogénea. La tribopelícula 10 tendrá en cambio una composición que cambia desde una sustancia de sustrato pura hasta casi una sustancia lubricante sólida pura. El grosor y la distribución de la sustancia lubricante sólida también variará lateralmente a lo largo de la superficie, dependiendo por ejemplo de la topología de la superficie original.

25 En la presente divulgación, se define una tribopelícula como una capa protectora que se genera durante el deslizamiento o rodamiento en un contacto con fricción entre dos superficies en presencia de aditivos especiales que experimentan reacciones triboquímicas que dan como resultado la formación de un nuevo compuesto químico en las superficies de frotamiento. La tribopelícula así formada evita el contacto directo metal con metal y fenómenos de soldadura en frío asociados. Las tribopelículas producidas según la presente invención presentan una unión directa de los compuestos de lubricantes sólidos producidos triboquímicamente a la superficie cubierta.

30 Esta unión directa proporciona una resistencia a arañazos, resistencia a impactos y resistencia térmica excelentes. Al contrario que por ejemplo la solicitud de patente japonesa 2004-76914, se usa polvo no metálico en el procedimiento de producción, y no se necesita un aglutinante orgánico para la retención del lubricante sólido en la superficie, en la presente invención.

35 Una de las ideas básicas de la presente invención es proporcionar un líquido de procedimiento que contiene todas las sustancias activas para la reacción triboquímica. Se han realizado deposiciones triboquímicas previas con un componente en la herramienta de trabajo y el otro en el líquido de procedimiento. Sin embargo, la herramienta de trabajo se desgasta de este modo de manera sucesiva, lo que conduce a cambios incontrolables en la geometría de contacto de la herramienta/pieza de trabajo y requiere que la herramienta de trabajo se cambie regularmente por una nueva o reacondicionada. En una serie de pruebas con una herramienta de trabajo que comprende wolframio metálico, se proporcionaron un líquido de procedimiento que comprende azufre así como un compuesto de wolframio soluble durante la operación. Se encontró que el desgaste de la herramienta de trabajo se reducía en comparación con un procedimiento que usaba un líquido de procedimiento que comprendía solo azufre. Puede concluirse por tanto que al menos una parte del wolframio que se incorporó en el lubricante sólido se extrajo directamente del líquido de procedimiento. Con un exceso de compuestos de wolframio en el líquido de procedimiento, podría reducirse considerablemente el desgaste de la herramienta. Por tanto, usar un líquido de procedimiento que comprende tanto wolframio como azufre se considera como solución preferida.

50 Como consecuencia de esto, también es posible realizar la deposición triboquímica con una herramienta de trabajo inerte sin contenido en wolframio alguno, siempre que la cantidad de wolframio en el líquido de procedimiento sea lo suficientemente grande como para garantizar una tasa de formación de película/tiempo de procesamiento aceptable.

55 Otro parámetro muy importante es la presión. Con el fin de lograr una verdadera tribopelícula, el trabajo de la superficie que va a cubrirse debe implicar también componentes de bruñido significativos. El bruñido requiere que la presión de contacto aspereza-aspereza localizada esté por encima de la tensión de fluencia del material de pieza de trabajo. El bruñido es esencial no solo para mejorar la lisura de superficie sino también para presentar la superficie metálica nueva a los reactivos para permitir la unión química. El bruñido de la superficie que va a cubrirse y la tribogeneración y deposición del lubricante sólido combinados darán como resultado una verdadera tribopelícula. Se encontró que la presión necesaria para lograr una tribopelícula de este tipo depende de las propiedades mecánicas de la superficie que va a cubrirse. Normalmente, se necesita una presión de contacto correspondiente a al menos el 1% de una resistencia a la rotura del elemento cubierto para producir una tribopelícula. Naturalmente, la presión de contacto no puede superar el 100% de la resistencia a la rotura, ya que entonces se dañaría el elemento que va a cubrirse. Para elementos que van a cubrirse compuestos por materiales dúctiles, la tensión de fluencia es también un parámetro de importancia. La tensión de fluencia es normalmente solo algo menor que la resistencia a la rotura y

entonces la presión de contacto no debe superar el 100% de la tensión de fluencia. Para materiales que tienen tanto resistencia a la rotura como tensión de fluencia, ambos valores son en la mayoría de los casos del mismo orden de magnitud.

5 Para un elemento que va a cubrirse compuesto por un hierro fundido típico, la presión de contacto sería por tanto al menos de 50-100 MPa. Para un elemento que va a cubrirse compuesto por un acero rápido típico, la presión de contacto sería en cambio de al menos 100-200 MPa. Estas cifras sirven solo como ejemplos típicos y las presiones de contacto apropiadas deben determinarse para cada elemento individual por separado.

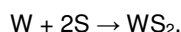
10 Otra característica que se ha descubierto es que la velocidad de deposición de la tribopelícula era altamente dependiente de la presión de contacto. La tendencia general era que una presión de contacto mayor daba como resultado una tasa de deposición mayor. A una presión de contacto del 5% de una resistencia a la rotura del elemento cubierto, la tasa de deposición aumentaba significativamente, y a una presión de contacto del 10% de una resistencia a la rotura del elemento cubierto, la tasa de deposición aumentaba incluso más. Esto se explica por la expansión del área de superficie que soporta carga en la que se producen las triborreacciones. Tal como se comentó anteriormente, para un material dúctil, tal como hierro fundido gris, puede usarse tensión de fluencia en lugar de resistencia a la rotura, proporcionando aproximadamente la misma imagen general de comportamiento.

20 La figura 2 ilustra consideraciones básicas basadas en lo que se determina en la ventana 105 de ejecutabilidad, ABCD, para una combinación pieza de trabajo/herramienta específica. Si la presión de contacto es demasiado baja, normalmente por debajo del 1% de la tensión de fluencia del material de pieza de trabajo (o relativo a la resistencia a la rotura de un material no dúctil), la tasa de formación de la tribopelícula se vuelve demasiado baja y la eficacia del procedimiento se vuelve insatisfactoria. Esto define el límite de ejecutabilidad izquierdo AD. Por otro lado, si la presión de contacto es demasiado alta, acercándose a la tensión de fluencia del material de pieza de trabajo, el riesgo de daño de la pieza de trabajo aumenta rápidamente. Esto define el límite de ejecutabilidad derecho BC. Además, si el tiempo de procesamiento es demasiado corto, es imposible generar suficientes productos de reacción y lograr un grado adecuado de bruñido de superficie. Esto define el límite de ejecutabilidad inferior DC. Finalmente, si el tiempo de procesamiento es demasiado largo, es imposible lograr una salida de procedimiento adecuada y la eficacia de procedimiento global disminuirá. Para elementos que van a cubrirse típicos, las presiones de contacto preferidas están por encima de 10 MPa, más preferiblemente por encima de 50 MPa, incluso más preferiblemente por encima de 100 MPa y lo más preferiblemente por encima de 200 MPa, siempre que la resistencia a la rotura no se supere. Como comparación, las presiones de contacto que se usan por ejemplo para rodaje o esmerilado están normalmente en el intervalo de 1 a 10 MPa.

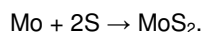
35 Puesto que el procedimiento dado a conocer en el presente documento incluye elementos tanto de recubrimiento como de rodaje, se denominará alternativamente "tribocondicionamiento".

40 La figura 3 ilustra un diagrama de flujo de etapas de una realización de un método de tribocondicionamiento según la presente invención. El método de tribocondicionamiento empieza en la etapa 200. Se proporciona un elemento mecánico que va a cubrirse en la etapa 210. En la etapa 212, una herramienta se frota mecánicamente contra una superficie del elemento mecánico con una presión suficientemente alta. El frotamiento mecánico se realiza con una presión de contacto de entre el 1% y el 100% de una resistencia a la rotura del elemento mecánico. Se proporciona un líquido de procedimiento en la etapa 214 a una zona de contacto entre el elemento mecánico y la herramienta. El líquido de procedimiento comprende un primer elemento, que es un elemento metálico refractario y un segundo elemento, que es un elemento de azufre. El primer elemento y el segundo elemento se proporcionan en una sustancia líquida. Los elementos activos pueden proporcionarse en un componente activo común o en componentes activos separados en la sustancia líquida. El frotamiento mecánico produce de este modo un bruñido de la superficie del elemento mecánico y una deposición de una tribopelícula combinados. La tribopelícula así producida comprende el primer elemento y el segundo elemento sobre la superficie del elemento mecánico. El procedimiento finaliza en la etapa 299.

55 Dos de los lubricantes sólidos más usados en la técnica anterior son WS₂ y MoS₂. El disulfuro de wolframio (peso molar 248 g/mol, densidad 7,5 g/cm³ y temperatura de descomposición de 1250°C) se produce mediante reacción de un compuesto de azufre con una fuente de wolframio según:



60 De manera similar, el disulfuro de molibdeno (peso molar 160 g/mol, densidad 5,0 g/cm³, punto de fusión 2375°C y punto de sublimación 450°C) se forma mediante reacción de un compuesto de azufre con una fuente de molibdeno según:



65 Dichos disulfuros pueden producirse también mediante triboconversión de determinados complejos metálicos que contienen azufre, incluyendo pero sin limitarse a tiocarbamatos, tiofosfatos, tioxantatos y compuestos químicos similares.

Aparte de estos dos lubricantes sólidos bien conocidos, existen también otras posibilidades y se han realizado varias pruebas con diferentes composiciones de fluidos de procedimiento.

5 Dependiendo de la reactividad del sustrato con el líquido de procedimiento que contiene azufre, se producirán determinadas cantidades de sulfuros metálicos distintos de WS_2 y MoS_2 mediante el procedimiento de tribodeposición. Por tanto la composición real de la película dependerá del tipo de sustrato y de la composición del líquido de procedimiento. Para el acero, se cree que la tribopelícula consiste en gran parte en sulfuros de wolframio o sulfuros de molibdeno, respectivamente, y sulfuros de hierro. En determinadas condiciones, pueden formarse también óxidos mixtos, tales como bronce de wolframio. Cabe destacar, sin embargo, que, como normal general, las tribopelículas no tienen una fórmula estequiométrica bien definida.

15 El componente metálico del lubricante sólido se selecciona preferiblemente como un metal refractario en general. Tal como se indicó anteriormente, los candidatos más destacados son Mo y W. Estos metales refractarios se proporcionan como compuestos metálicos disueltos en el líquido de procedimiento. Los compuestos metálicos disueltos en el líquido de procedimiento son preferiblemente sales o complejos orgánicos. Ejemplos no exclusivos de compuestos de wolframio que pueden usarse para estos fines son:

- 20 • wolframatos simples,
- tiowolframatos,
- ditiocarbamatos de wolframio,
- 25 • ditiofosfatos de wolframio,
- carboxilatos y ditiocarboxilatos de wolframio,
- 30 • xantatos y tioxantatos de wolframio, complejos de wolframio polinucleares que contienen carbonilo, ciclopentadienilo y azufre como ligandos,
- complejos de wolframio que contienen halógeno con piridina, biperidina, nitrilos y fosfinas como ligandos,
- aductos de ácido wolfrámico con glicéridos grasos, amidas y aminas.

35 Ejemplos no exclusivos de compuestos de molibdeno que pueden usarse para estos fines son:

- 40 • molibdatos simples,
- tiomolibdatos,
- ditiocarbamatos de molibdeno,
- 45 • ditiofosfatos de molibdeno,
- carboxilatos y ditiocarboxilatos de molibdeno,
- xantatos y tioxantatos de molibdeno,
- 50 • complejos de molibdeno polinucleares que contienen carbonilo, ciclopentadienilo y azufre como ligandos,
- complejos de molibdeno que contienen halógeno con piridina, biperidina, nitrilos y fosfinas,
- aductos de ácido molíbdico con glicéridos grasos, amidas y aminas.

55 También el componente no metálico del lubricante sólido puede seleccionarse de diferentes maneras. Pueden encontrarse candidatos para incluirse en lubricantes sólidos entre calcógenos generales, de los cuales actualmente se cree que el azufre es la opción principal. El azufre puede entrar en la reacción triboquímica en forma de azufre elemental o derivados de azufre disueltos en el líquido de procedimiento. Los derivados de azufre más útiles son los a menudo denominados azufre activo y comprenden por ejemplo los grupos de sulfuros orgánicos y polisulfuros orgánicos. Ejemplos no exclusivos de tal azufre activo son dibencildisulfuro, isobuteno sulfurizado, ácidos grasos sulfurizados y dialquildisulfuros. Alternativamente, el azufre puede entrar en la reacción triboquímica junto con el componente de metal refractario tal como tiocarbamato, tiosulfato o tioxantato, en cuyo caso no se necesita una fuente secundaria de azufre.

65 El disolvente usado en el líquido de procedimiento también presenta una variedad de posibilidades. Candidatos

adecuados son disolventes con alto punto de inflamación y bajo contenido en volátiles tales como aceites minerales, polialfaolefinas, ésteres, polietilenglicol y líquidos iónicos. El disolvente usado en el líquido de procedimiento no está destinado generalmente a formar parte del producto final.

5 En una realización, el líquido de procedimiento comprende de este modo al menos tres componentes; una sustancia líquida que actúa normalmente como disolvente y un primer y un segundo componentes activos. El primer componente activo comprende un primer elemento, que es un elemento de metal refractario. El segundo componente activo comprende un segundo elemento, que es un elemento calcógeno. El primer componente activo y el segundo componente activo se proporcionan en la sustancia líquida.

10 En otra realización, el líquido de procedimiento comprende de este modo al menos dos componentes; una sustancia líquida que actúa normalmente como disolvente y un componente activo. El componente activo comprende tanto un primer elemento, que es un elemento de metal refractario, como un segundo elemento, que es un elemento calcógeno. El componente activo se proporciona en la sustancia líquida.

15 Tal como ya se mencionó, la herramienta de trabajo no tiene por qué comprender cualquier componente para la tribopelícula. Una función importante de una herramienta pasiva de este tipo es desencadenar triborreacciones sobre la superficie de la pieza de trabajo en presencia del líquido de procedimiento. La herramienta pasiva no se consume aparte del desgaste normal. Ejemplos de herramientas rápidas son herramientas recubiertas con acero rápido (HSS), carburo de wolframio (WC), nitruro de boro (BN), carbono de tipo diamante (DLC), diversos materiales cerámicos y materiales metalocerámicos, etc.

20 Cuando se inicia una deposición de una tribopelícula, existe normalmente una fricción extremadamente alta entre la herramienta y la superficie de la pieza de trabajo. Existe un riesgo de que la herramienta se atasque produciendo rayado, gripado u otro daño a la superficie de la pieza de trabajo. Con el fin de abordar esta cuestión, en una realización de la invención, el líquido de procedimiento comprende además uno o más agentes de ejecutabilidad disueltos en el mismo. Estos agentes de ejecutabilidad pueden ser normalmente aditivos de presión extrema, aditivos de antidesgaste o modificadores de fricción, antioxidantes, inhibidores de corrosión y antiespumantes. A diferencia de los componentes de metal refractario y calcógenos, cuya función primaria es generar el triborrecubrimiento, la función primaria de los agentes de ejecutabilidad es garantizar una ejecución del procedimiento homogénea para una combinación sustrato/herramienta específica mediante:

- estabilizar el líquido de procedimiento frente a oxidación;
- 35 • mantener la limpieza de la superficie;
- evitar la corrosión de la pieza de trabajo y la herramienta;
- controlar la formación de espuma.

40 Ejemplos no exclusivos de tales agentes de ejecutabilidad son dialquiditiofosfato de zinc (ZnDDP), fosfato de tricresilo (TCP), ésteres de fosfato, ésteres de borato, aceites vegetales ionizados, amidas grasas y ésteres grasos.

45 Con el fin de ilustrar adicionalmente la presente invención, se presentarán a continuación dos ejemplos particulares.

Ejemplo 1

50 Se usó una herramienta que comprende wolframio metálico para producir un triborrecubrimiento de disulfuro de wolframio sobre la superficie de un árbol de levas para un motor de combustión interna de automóvil. El árbol de levas en estudio estaba compuesto por hierro fundido templado, dureza 470 HV. La presión de contacto entre la herramienta y el árbol de levas estaba en el intervalo de 100 a 200 MPa. El líquido de procedimiento contenía el 3% en peso de wolframio y el 1% en peso de azufre activo disueltos en un disolvente hidrocarbonado con una viscosidad cinemática de 2 cSt a 100°C. El tribocondicionamiento del árbol de levas se realizó durante 10 min a 100 rpm. Las propiedades tribológicas del árbol de levas recubierto se compararon con las del original. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: se realizaron 10 mediciones para cada recubrimiento: tres mediciones repetitivas del coeficiente de fricción para tres velocidades de rotación diferentes (correspondientes a velocidades de deslizamiento de desde 0,1 hasta 0,7 m/s), concluyendo con una prueba de desgaste. Como sonda de fricción, se usó un rodillo de un acero para cojinetes. El radio del rodillo era de 5,5 mm y el radio del nodo del árbol era de 18 mm. Cada prueba de fricción se realizó durante 10 min a 5 N de carga usando aceite de motor Castrol SLX 5W-30 como lubricante. La prueba de desgaste se realizó durante 1 hora a la misma carga. La marca de desgaste se analizó usando microscopía óptica.

65 Estos experimentos demostraron un rendimiento tribológico mejorado de los árboles de levas recubiertos: el coeficiente de fricción se redujo en del 20 al 60%, véase la tabla 1. Simultáneamente, se redujo el desgaste de 4 a 10 veces. A partir de la tabla puede observarse fácilmente que los árboles de levas recubiertos presentaban un coeficiente de fricción significativamente más bajo en comparación con un árbol de levas sin tratar en las

condiciones correspondientes. (Obsérvese que el coeficiente de fricción es una propiedad dependiente de la velocidad.)

Árbol de levas sometido a prueba	Coeficiente de fricción, para velocidad de deslizamiento de leva/seguidor		
	0,1 m/s	0,25 m/s	0,7 m/s
Original	0,11 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Recubierto	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,03 ± 0,01

5 Tabla 1. Efecto de triborrecubrimiento de WS₂ sobre la fricción entre la leva y el seguidor.

Ejemplo 2

10 Se usó una herramienta que comprende wolframio metálico para producir un triborrecubrimiento de disulfuro de wolframio sobre la superficie de un camisa interior de cilindro para un motor de combustión interna de automóvil. La camisa interior en estudio estaba compuesta por hierro fundido gris, dureza 450 HV. La presión de contacto entre la herramienta y la camisa interior estaba en el intervalo de 50 a 100 MPa. El líquido de procedimiento contenía el 3% en peso de wolframio y el 1% en peso de azufre activo disuelto en un disolvente de hidrocarburo con una viscosidad cinemática de 2 cSt a 100°C.

15 Las propiedades tribológicas de la camisa interior recubierta se compararon con las del original. Las condiciones experimentales fueron las siguientes: se usó un equipo de fricción alternativo para medir la fricción entre un segmento de la camisa interior de cilindro y un anillo de pistón. La frecuencia de oscilación era de 5 Hz, la tensión normal era de 3 MPa, la longitud de la carrera era de 5 mm, y se usó aceite de motor Castrol SLX 5W-30 como lubricante.

20 Estos experimentos demostraron una reducción significativa en la fricción para camisas internas recubiertas, véase la figura 4. Tanto para la superficie de camisa interior 101 recubierta como 100 original, el coeficiente de fricción disminuyó con el tiempo, correspondiendo al procedimiento de rodaje. Sin embargo, la superficie de la camisa interior tribocondicionada siempre presentaba un coeficiente de fricción más bajo. Además, el coeficiente de fricción para la superficie de la camisa interior tribocondicionada se nivelaba a un nivel significativamente menor que la superficie de la camisa interior original, lo que indica que incluso tras contactos mecánicos extensos, sigue habiendo un recubrimiento de lubricante sólido.

30 La presente invención por tanto da a conocer un método para mejorar las propiedades tribológicas de superficies metálicas. Se hace un énfasis específico en la reducción en fricción y desgaste para partes metálicas compuestas por materiales ferrosos y aleaciones tales como hierro fundido, acero cementado, acero carbonitrurado, acero rápido, etc. que se logra mediante tribocondicionamiento de estas partes frotando una herramienta contra la pieza de trabajo en presencia de un líquido de procedimiento que contiene componentes para formar una sustancia lubricante sólida. El método es muy adecuado para el tratamiento de partes tales como componentes de tren de válvulas en motores de combustión interna, camisas interiores de cilindro, árboles, engranajes, bujes, cojinetes, rieles de desplazamiento y otros componentes mecánicos expuestos a tensión tribológica intensa. El método dado a conocer en el presente documento combina el bruñido de superficie con la deposición de una tribopelícula delgada de baja fricción, cuya composición química difiere del material subyacente y presenta elementos de los componentes mecánicos mencionados anteriormente. En la presente invención, el bruñido se lleva a cabo de manera habitual -mediante contacto mecánico entre la herramienta y la pieza de trabajo, por lo que las asperezas de la superficie se nivelan o pulen - y la deposición de película concomitante se lleva a cabo mediante reacciones triboquímicas en la superficie de la pieza de trabajo. Las reacciones triboquímicas se inician mediante una combinación de temperatura y presión en la zona de contacto entre la herramienta y la superficie de la pieza de trabajo.

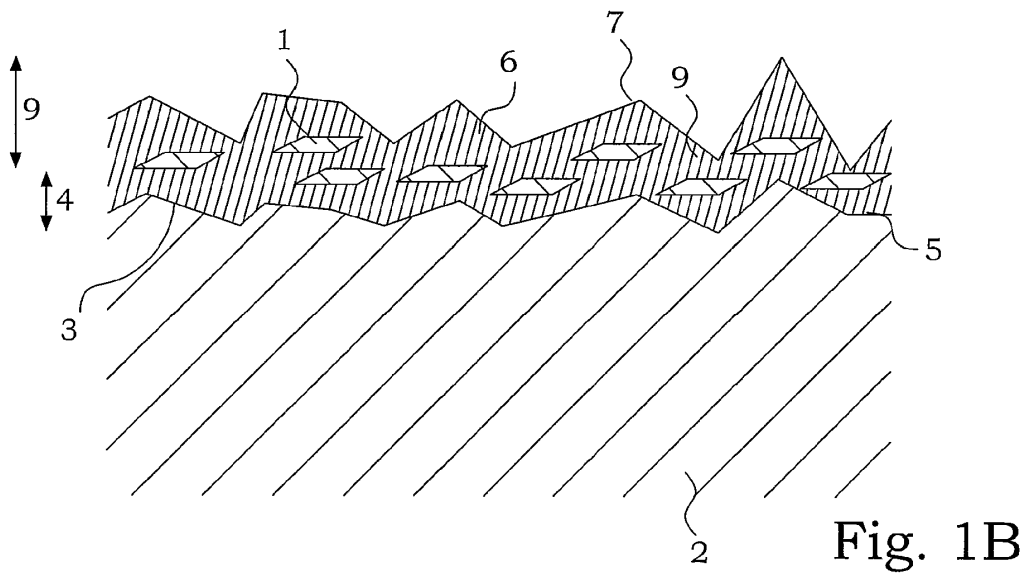
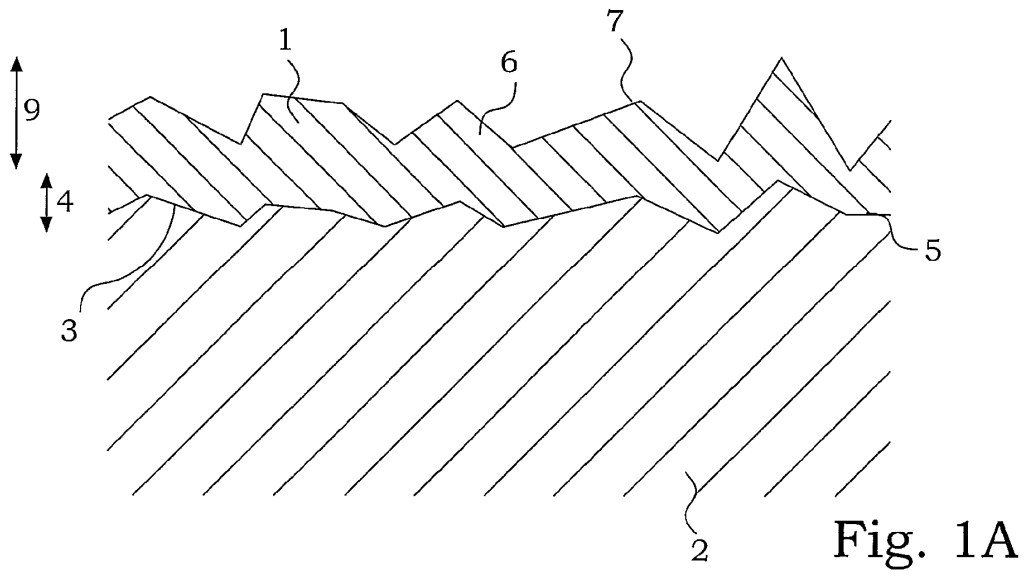
45

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de superficies con propiedades tribológicas potenciadas, que comprende las etapas de:
- 5 proporcionar (210) un elemento mecánico; y proporcionar (214) un líquido de procedimiento a una zona de contacto entre dicho elemento mecánico y una herramienta; comprendiendo dicho líquido de procedimiento azufre; proporcionándose dicho azufre en forma de azufre elemental o derivados de azufre disueltos en dicho líquido de procedimiento; comprendiendo además dicho líquido de procedimiento un metal refractario; proporcionándose dicho metal refractario como un compuesto metálico disuelto en dicho líquido de procedimiento;
- 10 frotar (212) mecánicamente dicha herramienta contra una superficie de dicho elemento mecánico; realizándose dicho frotamiento mecánico con una presión de contacto de entre el 1% y el 100% de una resistencia a la rotura de dicho elemento mecánico; produciendo de este modo dicho frotamiento mecánico una reacción triboquímica entre dicha superficie, material sometido a abrasión mediante dicho bruñido y sustancias de dicho líquido de procedimiento para dar una tribopelícula y una deposición de dicha tribopelícula, que comprende dicho azufre, dicho metal refractario y material de dicho elemento mecánico, sobre dicha superficie de dicho elemento mecánico;
- 15 **caracterizado porque** dicha herramienta es una herramienta pasiva, que desencadena dicha reacción triboquímica sobre dicha superficie de dicho elemento mecánico, no consumiéndose dicha herramienta pasiva aparte del desgaste normal; y dicho frotamiento mecánico produce un bruñido de dicha superficie de dicho elemento mecánico, combinado con dicha reacción triboquímica y dicha deposición.
- 20 2. Método de fabricación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** una sustancia líquida comprende un primer componente activo que comprende dicho azufre y un segundo componente activo que comprende dicho metal refractario.
3. Método de fabricación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** una sustancia líquida comprende un componente activo que comprende dicho azufre y dicho metal refractario.
- 35 4. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** dicho metal refractario se selecciona como al menos uno de W y Mo.
- 40 5. Método de fabricación según la reivindicación 4, **caracterizado porque** dicho segundo elemento es W.
6. Método de fabricación según la reivindicación 4, **caracterizado porque** dicho segundo elemento es Mo.
- 45 7. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** dicho primer componente activo se selecciona de:
- azufre elemental; y
azufre activo.
- 50 8. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** dicha presión de contacto supera el 10% de dicha resistencia a la rotura de dicho elemento mecánico.
9. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** dicho líquido de procedimiento comprende además uno o más agentes de ejecutabilidad, seleccionados de:
- 55 aditivos de presión extrema,
aditivos de antidesgaste o modificadores de fricción,
antioxidantes,
inhibidores de corrosión, y
antiespumantes.
- 60 10. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** dicha sustancia líquida comprende un disolvente del grupo de aceites minerales, polialfaolefinas, ésteres, polietilenglicoles y líquidos iónicos.

65

11. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** dicho frotamiento mecánico se realiza con una presión de contacto que supera 50 MPa, preferiblemente que supera 100 MPa y lo más preferiblemente que supera 200 MPa.
- 5 12. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** dicha herramienta pasiva se selecciona de la lista de:
- 10 acero rápido,
 carburo de wolframio,
 nitruro de boro,
 carbono de tipo diamante,
 materiales cerámicos, y
 materiales metalocerámicos.
- 15 13. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** dicha herramienta pasiva comprende carburo de wolframio.
14. Método de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** dicha herramienta pasiva comprende nitruro de boro.



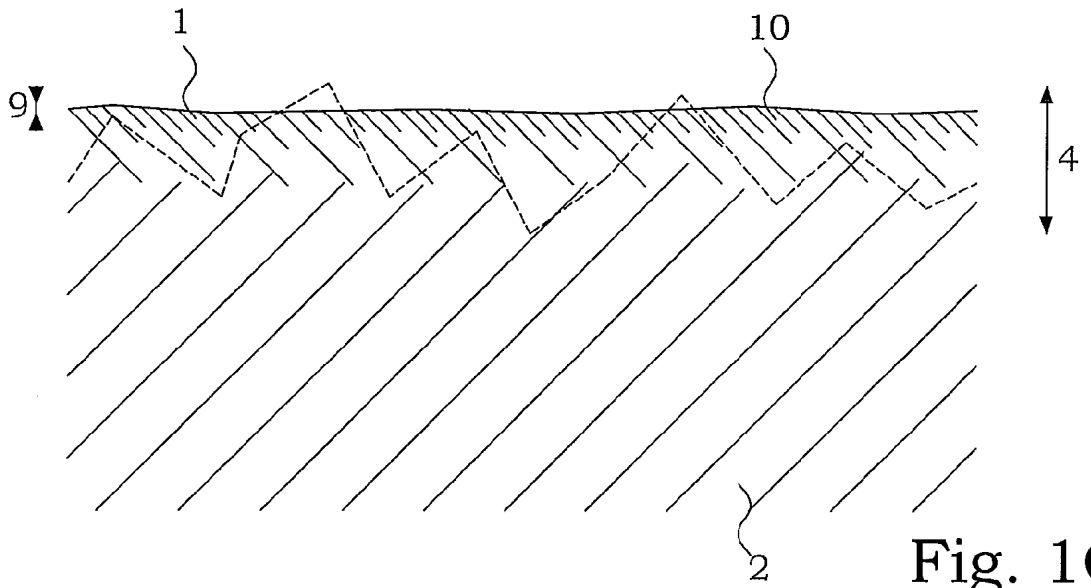
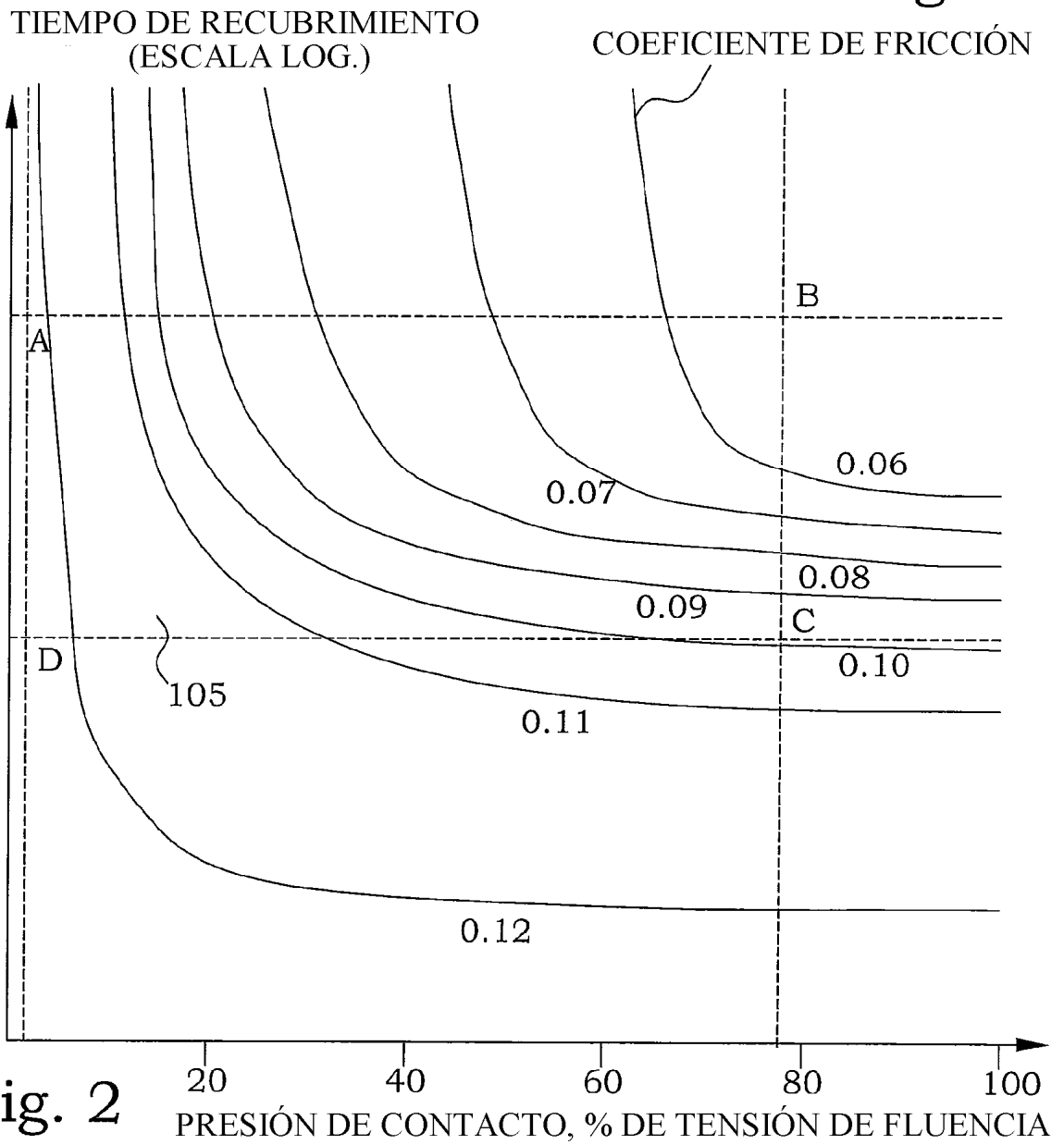


Fig. 1C



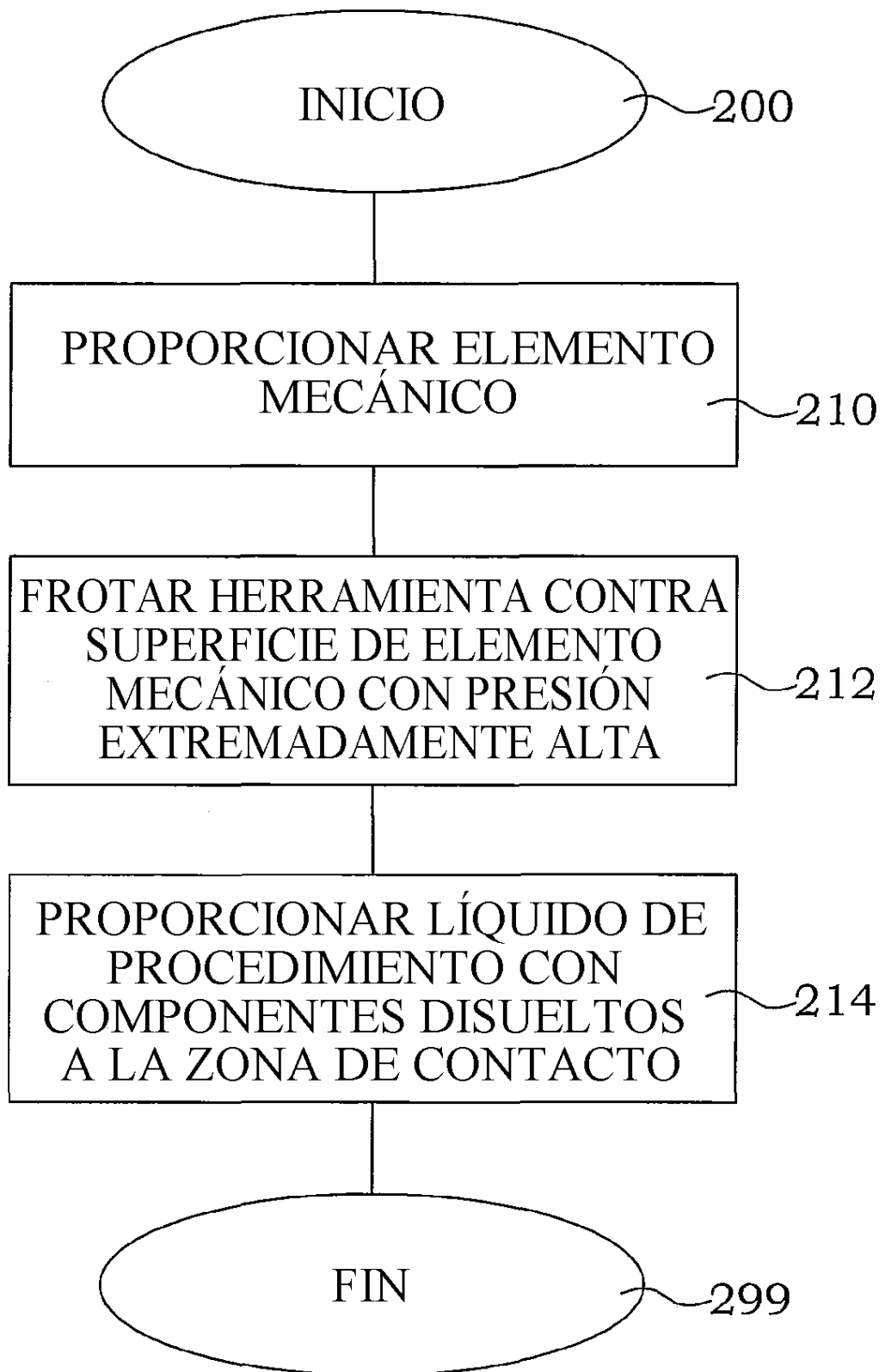


Fig. 3

COEFICIENTE DE FRICCIÓN PROMEDIO EN PESO

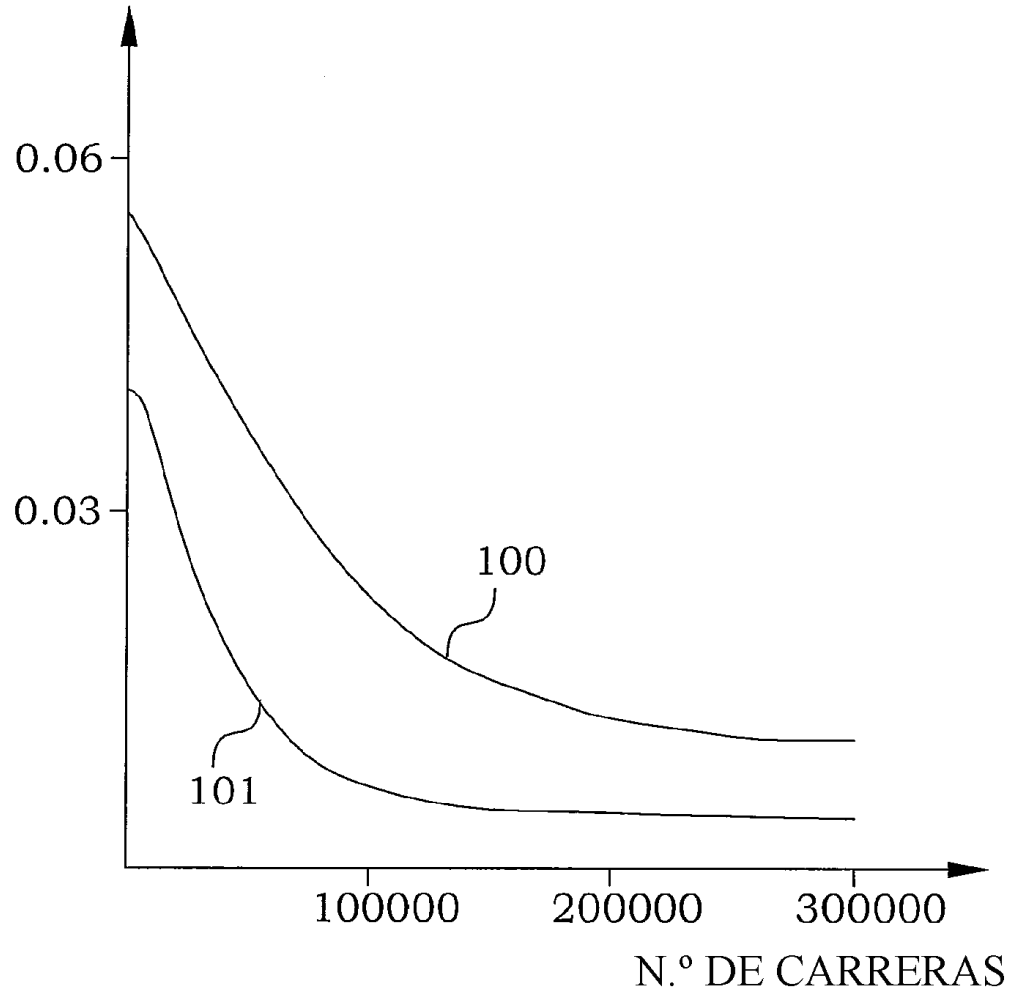


Fig. 4