

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 290**

51 Int. Cl.:

C23C 28/04 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2012** **PCT/FR2012/051109**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.11.2012** **WO12156647**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012** **E 12728712 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 2710168**

54 Título: **Pieza con revestimiento DLC y procedimiento de aplicación del revestimiento DLC**

30 Prioridad:

19.05.2011 FR 1154388

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

13.02.2018

73 Titular/es:

**H.E.F. (100.0%)
Rue Benoît Fourneyron
42160 Andrezieux-Bouthéon, FR**

72 Inventor/es:

**HEAU, CHRISTOPHE;
BOMBILLON, LAURENT y
MAURIN-PERRIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 654 290 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

Pieza con revestimiento DLC y procedimiento de aplicación del revestimiento DLC

5 La invención se relaciona con el sector técnico de los revestimientos DLC, especialmente, para piezas de fricción.

10 La invención encuentra una aplicación particularmente ventajosa para reducir el coeficiente de fricción, por ejemplo, de ejes de pistón, árboles de levas, empujadores, cilindros, segmentos..., y más generalmente, en todos los casos de fricción cargados. Para reducir esta fricción, un experto en la materia conoce perfectamente el sometimiento de la pieza o las piezas relacionadas con un revestimiento DLC.

La invención también puede encontrar aplicaciones en las que se busca un color negro de la superficie proporcionada por el revestimiento sin por ello buscar una reducción de la fricción.

15 También se resalta igualmente conocimientos generales del experto en la materia cuya baja adherencia de las películas DLC en las piezas, puede plantear problemas reales para algunas aplicaciones. Para mejorar la adherencia, una solución técnica consiste en utilizar una capa inferior metálica de enganche a base, por ejemplo de silicio o cromo. Se han propuesto diversas soluciones técnicas.

20 Por ejemplo, el documento WO2011/018252 describe una pieza de fricción con un revestimiento constituido de una capa inferior de enganche, un revestimiento metálico DLC y un revestimiento DLC sin metal. La capa de enganche es preferentemente un revestimiento de cromo con un espesor máximo de 1 μm mientras que el revestimiento metálico DLC es preferentemente de carburo de tungsteno WCC. Las relaciones de espesor de las diferentes capas y revestimientos se limitan a intervalos de valores de modo que fuera de estos intervalos, si el espesor de DLC es demasiado bajo, la vida útil de la pieza también se reducirá, mientras que si el espesor de DLC es demasiado alto, la
25 pieza tendrá un desgaste prematuro con riesgos de descascarillamiento.

30 El documento WO0179585 divulga un sistema de múltiples capas que tiene una capa de enganche, una capa de transición y una capa de carbono adamantino. La capa de enganche comprende un elemento del grupo 4, 5 o 6 y silicio, mientras que la capa de transición comprende carbono o al menos un elemento del grupo 4, 5, o 6 y silicio. La capa superior es principalmente carbono de adamantino. El sistema tiene una dureza de al menos 15 GPa y una adherencia de al menos HF3.

35 En general, se observa una deslaminación de la película DLC frente a esta capa inferior relacionada con los esfuerzos internos de la película de DLC que aumenta con el aumento del espesor de dicha película. También se observa que la formación de esta capa inferior de enganche se efectúa en una etapa separada, lo que aumenta los costes del procedimiento complicando dicho procedimiento.

40 El documento DE102007058356 divulga una pieza metálica y su método de fabricación, la pieza presenta una capa inferior de implantación iónica, una capa con gradiente de composición WC y una capa superficial de DLC. Según la enseñanza de este documento, el decapado se efectúa con iones W+ y C+. La solución definida en el documento DE102007058356 presenta desventajas especialmente debido a los iones que, para decapar, necesitan tensiones mucho más elevadas que con iones argón con el fin de que los iones no formen un depósito y de este modo se
45 decape adecuadamente la pieza.

La invención se fija con el objetivo de poner remedio a estos inconvenientes de una manera sencilla, segura, eficaz y racional.

50 El problema que se propone resolver la invención es realizar películas de DLC que tienen una adherencia mejorada sin utilizar por tanto una capa inferior de enganche metálica, silicio o cromo, por ejemplo, como se desprende de la enseñanza del estado de la técnica.

55 Para resolver tal problema, se ha diseñado y desarrollado, una pieza metálica que presenta una capa con gradiente de composición WC-C, con la excepción de una capa inferior metálica, y una capa superficial de DLC, caracterizada por un comportamiento cohesivo en un ensayo de rayado.

El problema planteado se resuelve ventajosamente por un procedimiento, según el cual:

- se realiza un decapado por microondas de la pieza;
- 60 - la pieza se somete a una capa con gradiente de composición WC-C;
- se aplica en la capa WC-C el revestimiento DLC por plasma de microondas.

El decapado por microondas permite con relación a un decapado que utiliza la tecnología de diodos, obtener un decapado más eficaz e independiente de la geometría de la pieza a tratar mediante el ajuste del flujo de iones.

También es posible llevar a cabo un decapado en las piezas a baja temperatura de templado, sin alterarlas. También se observa que el uso de un revestimiento DLC por microondas, permite reducir el tiempo del procedimiento de aplicación en aproximadamente un 50 %, con respecto a un DLC convencional.

- 5 Ventajosamente, se genera un plasma de argón para el decapado en un intervalo de presión comprendido entre 0,05 y 0,5 Pa.

10 Según otra característica, se realiza la capa con gradiente de composición WC-C por la técnica PVD con magnetrón. Se parte de una primera capa de WC puro, seguido por una rampa con un gas hidrocarburo como C_2H_2 y seguido al final por una capa de WC-C. El espesor de la capa con gradiente de composición WC-C se comprende entre 0,3 y 10 μm y ventajosamente 0,8 μm para la mayoría de aplicaciones, con la excepción de aquellas que necesitan mayores espesores como para los segmentos.

15 Según otra característica, el revestimiento DLC tiene un espesor comprendido entre 1 y 20 μm .

La invención también se refiere a una pieza de fricción revestida de DLC aplicado sobre una capa con gradiente de composición WC-C que presenta la pieza decapada por la tecnología de microondas.

La invención se expone a continuación con más detalle con dibujos adjuntos, en los que:

- 20 - La figura 1 es una vista del perfil de rotura del revestimiento según el método de ensayo de rayado.
 - La figura 2 es una vista en sección transversal según la línea A-A de la figura 1 en el caso de un descascarillamiento adhesivo.
 25 - La figura 3 es una vista en sección transversal según la línea A-A de la figura 1, en el caso de descascarillamiento cohesivo. La figura 4 es una vista en sección transversal según la línea A-A de la figura 1 en el caso de un descascarillamiento cohesivo-adhesivo.

30 Como se ha indicado, el estado de la técnica describe revestimientos de DLC que incluyen, en todos los casos, una capa inferior de adherencia fabricada por ejemplo de Cr puro, seguido por una capa a base de carburo de tungsteno en la que el contenido de carbono se aumenta gradualmente hasta obtener una capa de DLC y dopada de tungsteno, con el objetivo de asegurar la adherencia de un depósito de DLC no dopado por un metal.

35 En el contexto de la invención, se han efectuado ensayos con el fin de comparar los resultados obtenidos en el caso de realizaciones de revestimientos de DLC con una o más capas inferiores de adherencia y de revestimiento DLC sin utilizar una capa de adherencia según las características de la invención.

40 Los depósitos se realizaron en sustratos metálicos que se han sometido previamente a un decapado iónico para eliminar el óxido superficial con el fin de favorecer la adherencia del revestimiento. Diferentes tecnologías de decapado iónico son conocidas por el experto en la materia, a saber, esencialmente la tecnología de diodos, la tecnología de triodos de plasma amplificado, y la tecnología de triodos por sistema de microondas ECR.

45 La tecnología de diodos consiste en aplicar una tensión negativa a los sustratos de unos cientos de voltios (<-500V), en una atmósfera de argón de 1 a 10 Pa. En estas condiciones, una descarga luminiscente aparece alrededor de las piezas, a partir de la cual los iones argón positivos de plasma bombardean la superficie del sustrato que permite la pulverización de la superficie y la eliminación del óxido.

50 En la tecnología de triodos de plasma amplificado, un plasma de argón denso a una presión inferior (0,1 a 1 Pa), se genera por un dispositivo de amplificación de plasma. Los iones argón positivos de plasma son acelerados por una polarización negativa del sustrato y se decapan en la superficie. Para este tipo de procedimiento, la tensión negativa debe estar comprendida entre -250V y -500V para mostrar su máxima eficacia en términos de decapado.

55 La tecnología de triodos por sistema de microondas ECR permite generar un plasma de argón en un intervalo de presión comprendido entre 0,05 y 0,5 PA. Las piezas se polarizan a una tensión negativa comprendida de manera óptima entre -50 V y -250V.

60 Para estos ensayos, se ha utilizado cada una de las tecnologías de decapado. Tras el decapado, en una parte de las muestras, una capa inferior de adherencia de cromo puro se ha realizado por pulverización catódica con magnetrón, para obtener un espesor de cromo del orden de 0,1 a 0,2 μm . En el conjunto de las muestras, seguidamente se continuará con un depósito de carburo de tungsteno por pulverización catódica con magnetrón, introduciendo gradualmente un caudal creciente de hidrocarburo, lo que permite el enriquecimiento del depósito de carbono con un contenido superior a 50 % atómico para permitir la adherencia de la capa final de DLC. La capa que contiene tungsteno tiene un espesor del orden de 0,5 μm y la del DLC del orden de 2 μm con la excepción de los ejemplos 9 y 10, para los que el espesor de la capa que contiene tungsteno se aumenta a 1,5 μm .

65

La siguiente tabla resume las condiciones de ensayo.

Tecnología de decapado	Presencia de una capa de adherencia de Cr
Diodo	Sí
Diodo	No
Triodo amplificado	Sí
Triodo amplificado	No
Triodo ECR	Sí
Triodo ECR	No

El conjunto de revestimientos se ha caracterizado en términos de adherencia.

De este modo, se utilizó el método de ensayo de rayado. Se recuerda que este método consiste en rayar la superficie del depósito con un diamante tal como los utilizados en la indentación HRC. Una carga progresivamente creciente se aplica mientras que la muestra se mueve a una velocidad constante en el diamante. Esto permite obtener un rayado con carga creciente (figura 1) a partir de la cual es posible determinar una fuerza de descascarillamiento (carga crítica), así como el modo de descascarillamiento. El modo de descascarillamiento indica la ubicación de la rotura del revestimiento. Existen 2 grandes familias de descascarillamiento:

- descascarillamiento adhesivo (figura 2)
- descascarillamiento cohesivo (figura 3)

Existe un modo mixto que combina una rotura adhesiva con una rotura cohesiva denominada adhesivo-cohesiva (figura 4).

El descascarillamiento adhesivo corresponde a la propagación de grietas a lo largo de una interfase, paralela a la superficie de la pieza, mientras que el descascarillamiento cohesivo se propaga a través del revestimiento en un ángulo oblicuo con respecto a las interfases. El descascarillamiento adhesivo caracteriza un defecto de adherencia del revestimiento. El descascarillamiento cohesivo se produce cuando los esfuerzos superan el límite de rotura de los materiales que constituyen el revestimiento.

En el caso de facies adhesivo, la carga crítica caracteriza la fuerza de adherencia.

En el caso de rotura cohesiva, no se caracteriza la adherencia, sino la resistencia a la rotura del revestimiento. La carga crítica no es sólo una característica del depósito, sino también una característica de su espesor y dureza del sustrato.

Se utilizó un segundo método para evaluar la adherencia. Consiste en indentar el depósito utilizando un diamante Vickers bajo una carga de 2 kg.

En la tabla siguiente, se recuperó la matriz de experimentos incluyendo los resultados del ensayo de rayado, obtenidos sobre sustratos de acero para herramientas (dureza 64HRC), para espesores totales de depósito de 2,5 µm sin capa inferior de cromo y con un espesor de 2,7 µm con una capa inferior de cromo y un espesor total de 3,5 µm para los ejemplos 9 y 10. Los ejemplos 11 y 12 presentan apilados con un espesor grueso, que demuestra la robustez de la invención. El ejemplo 11 contiene una capa a base de tungsteno de 4 µm de espesor sobre la que se han depositado 8 µm de DLC. Para el ejemplo 12, el espesor de la capa de tungsteno se incrementó a 9,7 µm y la capa superficial de DLC a 19,2 µm.

Ejemplo	Tecnología de decapado	Presencia de una capa de adherencia de Cr	Presión de decapado en Pa	Carga crítica en N	Facies	Indentación Vicker en 2 Kg (20N)
1.	Diodo	Sí	2	32	C	SO
2.	Diodo	No	2	6	A	SO
3.	tríodo amplificado	Sí	0,6	33	C	SO
4.	Triodo amplificado	No	0,6	8	A	SO
5.	Triodo amplificado	No	0,4	18	CA	SO
6.	Triodo ECR	Sí	0,5	32	C	SO
7.	Triodo ECR	No	0,5	18	CA	SO
8.	Triodo ECR	No	0,3	31	C	SO

Ejemplo	Tecnología de decapado	Presencia de una capa de adherencia de Cr	Presión de decapado en Pa	Carga crítica en N	Facies	Indentación Vicker en 2 Kg (20N)
9.	Triodo ECR	No	0,3	36	C	SO
10.	Triodo ECR	No	0,3	35	C	SO
11.	Triodo ECR	No	0,3	44	C	SO
12.	Triodo ECR	No	0,3	55	C	SO

C = cohesivo

A = adhesivo

CA = Cohesivo-adhesivo

5 RAS = sin desprendimiento del depósito

Se desprende de esta tabla que en el caso de decapado de diodos, y como se enseña en el estado de la técnica, la capa inferior de cromo permite tener una fuerte adherencia (ejemplo 1) y que en su ausencia, la rotura se produce en la interfase entre el WC y el acero (ejemplo 2).

10 El uso de la tecnología de decapado de triodo amplificado, muestra una evolución del comportamiento del depósito con el rayado en ausencia de una capa inferior de cromo (ejemplos 4 y 5). La carga crítica ha aumentado con respecto al decapado de diodo (ejemplo 2) y el modo de descascarillamiento evolucionó (ejemplos 4 y 5).

15 La observación de astillas muestra un modo intermedio de descascarillamiento.

Según la invención, el uso de la tecnología de triodo por microondas ECR muestra que es posible obtener un comportamiento mecánico muy similar al estado de la técnica, en ausencia de una capa inferior de cromo (ejemplo 8). Se observa, como en la tecnología de triodo amplificado, que la reducción de la presión se traduce en una mejora del comportamiento en el ensayo de rayado (ejemplos 7 y 8).

20 Los ejemplos 9 y 10 enseñan que la resistencia al descascarillamiento cohesivo se aumenta mediante el espesor de la capa inferior que contiene tungsteno, como lo muestran los valores de carga crítica. En los dos ejemplos, el espesor de carburo de tungsteno y de la capa con gradiente es de 1,5 μm . Más particularmente, en el ejemplo 9, el espesor de carburo de tungsteno se incrementó a 1 μm , el que corresponde al gradiente con un contenido en carbono es de 0,5 μm . En el ejemplo 10, el espesor de carburo de tungsteno es 0,2 μm , mientras que la capa con gradiente con un contenido de carbono se incrementa a 1,3 μm .

30 Los ejemplos 11 y 12 ilustran la robustez de la solución. Se sabe que el aumento del espesor de las capas finas duras depositadas al vacío se traduce por el aumento de los esfuerzos internos de compresión. Sin embargo, el comportamiento del ensayo de rayado permanece cohesivo y el aumento de la carga crítica resulta del aumento del espesor de la capa a base de tungsteno.

35 Más allá de la tecnología de decapado, los resultados tienden a mostrar una mejora de la adherencia de las capas realizadas sin capa inferior de cromo cuando la presión de decapado disminuye. La disminución de la presión durante el decapado depende de la propia tecnología. Normalmente, la tecnología de diodo es incapaz de generar un plasma a presiones tan bajas como 0,5 Pa.

40 Así, según la invención, el uso de una tecnología de decapado adecuada, permite reducir la presión de argón, y realizar un apilado adherente de tipo DLC sin capa inferior de cromo, lo que se opone a los conocimientos generales del experto en la materia y las soluciones técnicas anteriores.

El procedimiento de la invención ofrece muchas ventajas:

45 Además, la simplificación del equipo y la reducción de su coste, la supresión de la capa inferior de adherencia conduce a la desaparición de una interfase y así aumenta la fiabilidad y la robustez del revestimiento.

También se observa, como se refleja en los ensayos efectuados, que la capa inferior de cromo tiende a enmascarar las deficiencias de ciertos decapados a diferencia de carburo de tungsteno que parece requerir un decapado más eficaz con el fin de tener la misma eficacia en el plano de la adherencia que un depósito realizado con una capa inferior de cromo.

55 Asimismo, el uso de una indentación Vickers de 2 kg no permitió poner de manifiesto las diferencias de adherencia de los diversos tipos de depósito. Aunque la carga aplicada es de 2 kg (20N), la deformación inducida por el diamante Vickers no es suficiente para inducir el desprendimiento de los depósitos, como en el ejemplo 2, cuya adherencia es no obstante establecida por defecto por el método del ensayo de rayado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pieza metálica que presenta una capa con gradiente de composición WC-C, con la excepción de una capa inferior metálica y con la excepción de una capa de implantación iónica y una capa superficial de DLC, caracterizada por un comportamiento cohesivo en el ensayo de rayado.
2. Pieza según la reivindicación 1 revestida de DLC aplicado sobre una capa con gradiente de composición WC-C que presenta la pieza decapada por una tecnología de microondas.
- 10 3. Procedimiento de aplicación de un revestimiento DLC sobre una pieza metálica que se caracteriza por las siguientes etapas:
- se realiza un decapado por microondas;
 - la pieza se somete a una capa con gradiente de composición WC-C;
 - 15 - se aplica en la capa WC-C el revestimiento DLC por plasma de microondas;
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que se genera un plasma de argón para el decapado en un intervalo de presión comprendido entre 0,05 y 0,5 Pa.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que se realiza la capa con gradiente de composición WC-C por PVD con magnetrón.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que se parte de una primera capa de WC puro, seguido por una rampa con un caudal de un hidrocarburo y seguido al final de una capa WC-C.
- 25 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado por que el espesor de la capa con gradiente de composición WC-C se comprende entre 0,3 y 10 μm y ventajosamente 0,8 μm .
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el revestimiento DLC tiene un espesor comprendido entre 1 y 20 μm .

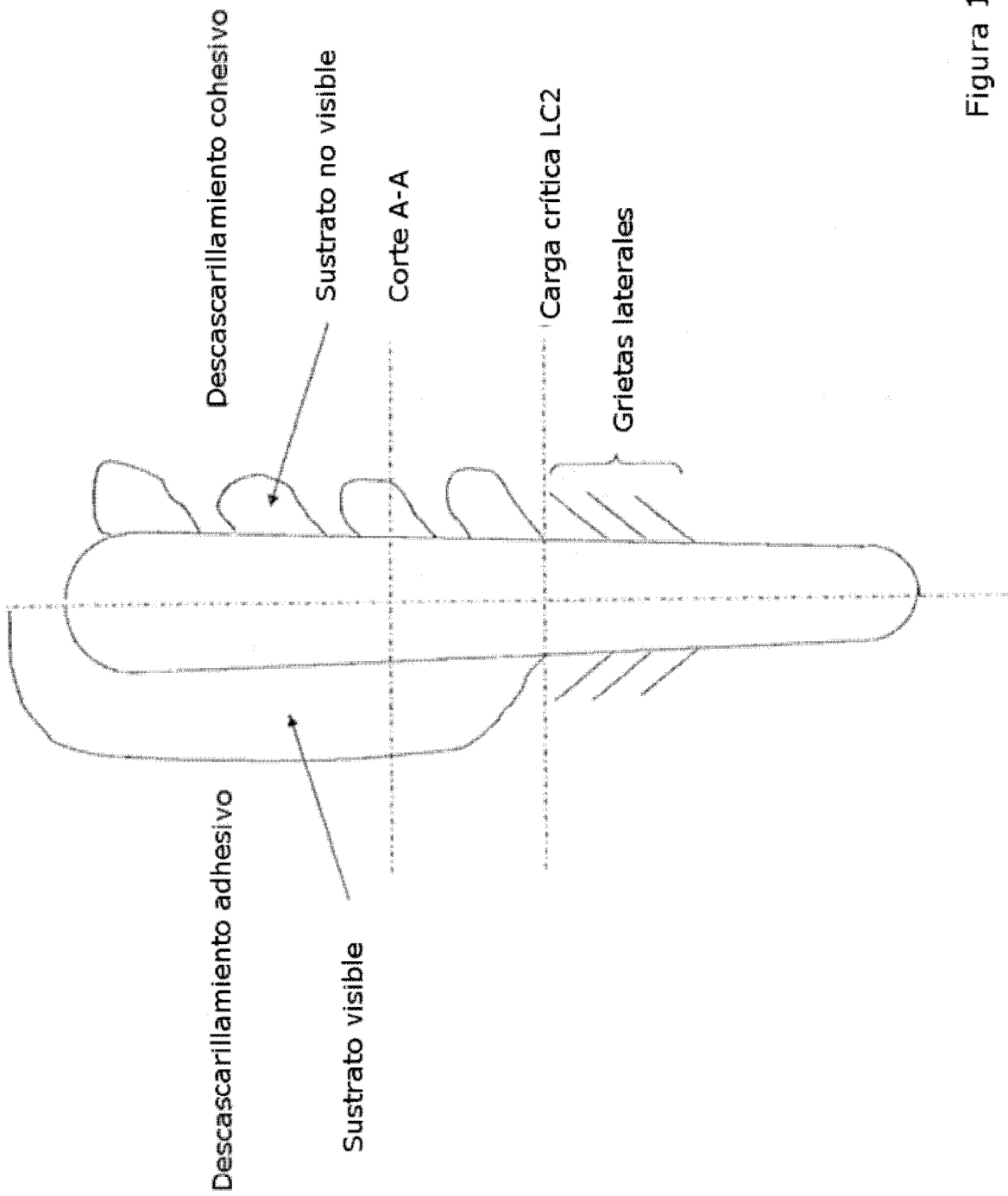


Figura 1

Corte A-A: descascarillamiento adhesivo

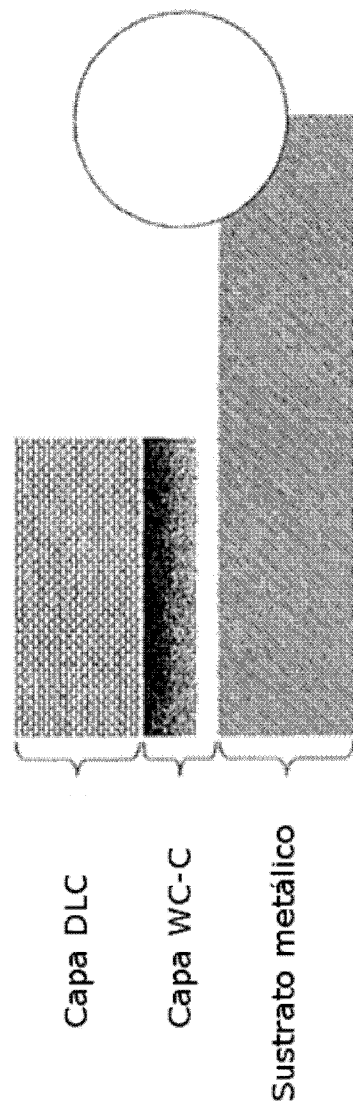


Figura 2

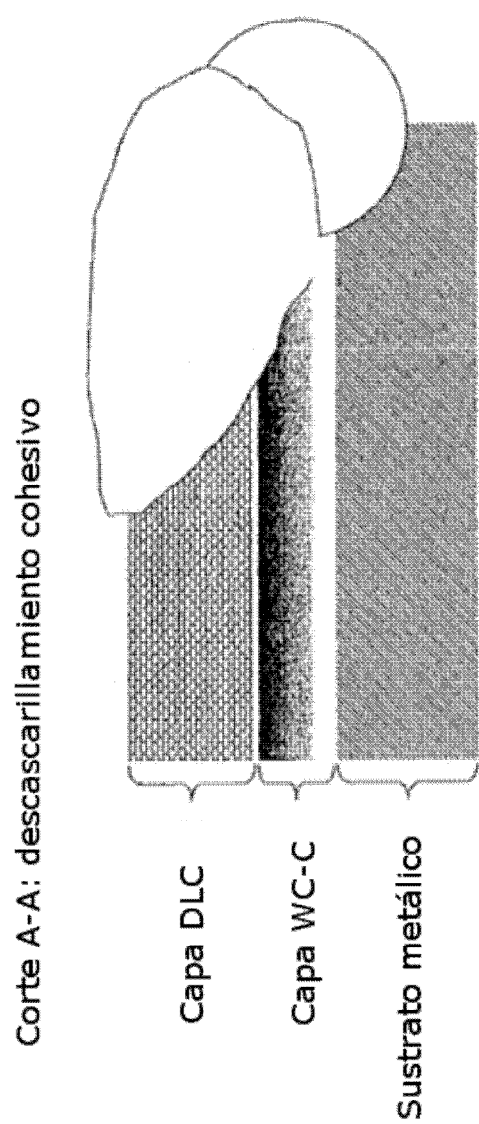


Figura 3

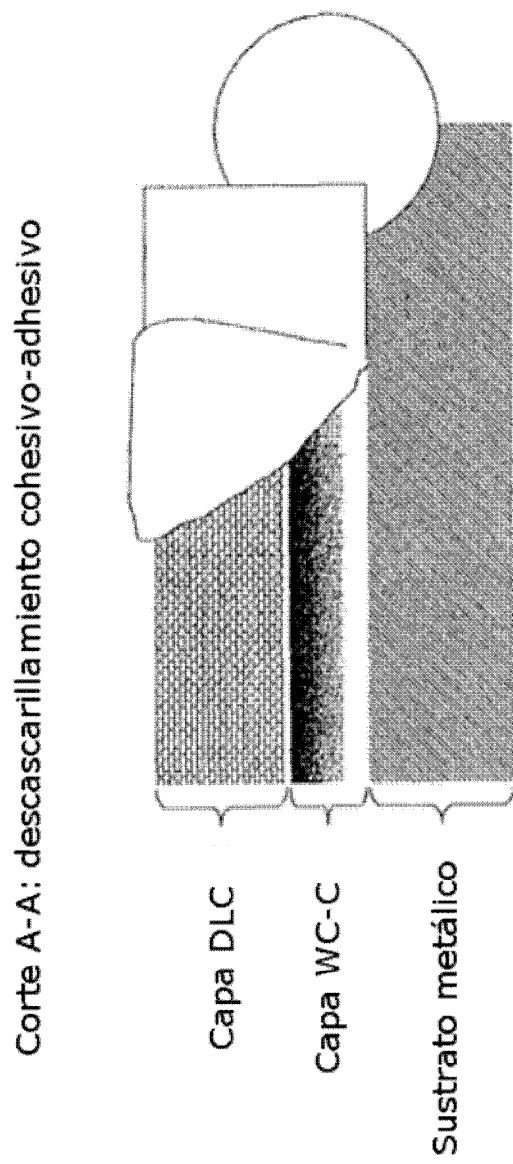


Figura 4