

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 224**

51 Int. Cl.:

C23C 14/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2014 PCT/EP2014/003200**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15096882**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2014 E 14873980 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3074550**

54 Título: **Revestimiento con capa a base de MO-N con fase delta del nitruro de molibdeno**

30 Prioridad:

29.11.2013 DE 102013018007
26.11.2014 WO PCT/EP2014/003151

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.07.2018

73 Titular/es:

OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG,
PFÄFFIKON (100.0%)
Churerstrasse 120
8808 Pfäffikon, CH

72 Inventor/es:

RAMM, JÜRGEN y
KARNER, JOHANN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 677 224 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

Revestimiento con capa a base de MO-N con fase delta del nitruro de molibdeno

5 La presente invención se refiere a un sistema de capas que comprende al menos una capa de nitruro de molibdeno, en el que la capa presenta las propiedades de deslizamiento muy buenas características del nitruro de molibdeno hexagonal, sin embargo al mismo tiempo también una dureza "adecuada", que se encuentra entre 2600 HV y 3700 HV (dureza Vickers) o entre 26-27 GPa y 37-38 GPa (dureza de indentación HIT).

10 La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento para el tratamiento de superficie de piezas de construcción, en el que se reviste de acuerdo con la invención al menos una superficie de una pieza de construcción y preferentemente a continuación se trata posteriormente con ayuda de un procedimiento de cepillado, para que se consigan tanto propiedades de deslizamiento mejoradas como también desgaste del contracuerpo reducido en aplicaciones tribológicas.

15 Estado de la técnica

El uso de capas de nitruro de molibdeno o a base de nitruro de molibdeno como revestimiento de piezas de construcción se conoce bien por el estado de la técnica.

20 Ramm divulga por ejemplo en el documento DE102010053751 A1 que pueden usarse sistemas de capa con una capa de nitruro de molibdeno para el revestimiento de elementos de construcción, por ejemplo elementos de deslizamiento. Allí se enseña que mediante el revestimiento de superficies de piezas de construcción con una capa de nitruro de molibdeno pueden reducirse tanto coeficientes de rozamiento contra acero como también lubricaciones de acero sobre las superficies de piezas de construcción revestidas. El difractograma XRD en la figura 4 del documento DE102010053751A1 muestra que las capas de nitruro de molibdeno divulgadas presentan preferentemente una estructura cúbica, que indica la fase gamma o la fase teta del nitruro de molibdeno. Además se indica que estas capas presentan una dureza de capa de aprox. 3000 HV y se depositaron por medio de un procedimiento de deposición física en fase vapor por arco usando dianas de molibdeno en una atmósfera de nitrógeno reactiva, usándose una temperatura de revestimiento de 450 °C, una presión de nitrógeno de 3,5 Pa y una tensión de polarización de sustrato negativa de -20 V. Los coeficientes de rozamiento se determinaron tanto para superficies revestidas, que se pulieron posteriormente, como también para superficies revestidas que tras el revestimiento no se sometieron a ningún tratamiento posterior. Ramm propone en el documento DE102010053751 A1 también otra capa, que está constituida por monóxido de molibdeno o por oxinitruro de molibdeno y se usa como capa superior del revestimiento. Además se indica que el crecimiento de distintas fases del nitruro de molibdeno puede regularse bien mediante el ajuste de parámetros de pulso, cuando la capa de nitruro de molibdeno se deposita por ejemplo por medio de evaporación por chispa pulsada y/o usando una tensión de polarización pulsada.

40 Ürgen *et. al.* informan en Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 501-506 sobre capas de nitruro de molibdeno, que se depositaron por medio de deposición física en fase vapor-evaporación por arco de dianas de molibdeno en una atmósfera de nitrógeno reactiva. Las capas de nitruro de molibdeno con distintas fases se produjeron mediante variación de la presión de nitrógeno, manteniéndose la temperatura de revestimiento entre 450 °C y 500 °C y usándose una tensión de polarización de sustrato negativa de -50 V. Ürgen informa que se favoreció la formación de la fase gamma cúbica (γ -Mo₂N) del nitruro de molibdeno mediante el uso de una baja presión de nitrógeno de 0,4 Pa o 0,8 Pa y la formación de la fase delta hexagonal (δ -MoN) del nitruro de molibdeno mediante el uso de una presión de nitrógeno más alta de 1,2 Pa o 1,8 Pa. Las capas que comprenden γ -Mo₂N presentaban valores de dureza de 30000 N/mm² a 36000 N/mm², mientras que las capas que comprenden δ -MoN presentaban valores de dureza más altos de aprox. 38000 N/mm² y superiores. Los ensayos tribológicos con capas de nitruro de molibdeno pulidas posteriormente mostraban que las capas de nitruro de molibdeno con contenido en nitrógeno más alto presentan mejores propiedades de desgaste, coeficientes de rozamiento más bajos y tendencia reducida a la formación de grietas.

55 Maier propone en el documento DE102012207814A1 revestir elementos de construcción, en particular elementos de deslizamiento, con un revestimiento de protección que presenta una capa principal, cuyas partes constituyentes principales son molibdeno y nitrógeno, debiendo estar configurada preferentemente la capa principal como capa de nitruro de molibdeno, debiéndose aplicar el revestimiento protector por medio de un procedimiento de deposición física en fase vapor por arco sobre el elemento de construcción y debiéndose nivelar la capa principal tras la deposición de la capa mediante rectificación de alta precisión o/y lapeado o/y bruñido o/y pulido. Sin embargo, Maier no divulga ningún parámetro de revestimiento claro para la deposición de la capa de nitruro de molibdeno como capa principal. Se menciona solo que la capa principal puede tener un contenido en nitrógeno de preferentemente el 20-60 % en átomos. Sin embargo se prefiere un contenido en nitrógeno más bajo del 25-40 % en átomos. En particular se prefiere sumamente un contenido en nitrógeno del 30-35 % en átomos. Se menciona adicionalmente que la dureza de la capa principal debe encontrarse preferentemente entre 1500 HV y 2200 HV, para garantizar una estabilidad mecánica especialmente alta del elemento de construcción. Dado que Maier propone una combinación de baja dureza y bajo contenido en nitrógeno para la capa principal, puede concluirse a partir de esto que una capa

de nitruro de molibdeno que comprende al menos esencialmente una fase gamma (γ -Mo₂N) como capa principal es la más adecuada para el revestimiento de elementos de deslizamiento.

También Kazmanli *et. al.* informan en Surface and Coatings Technology 167 (2003) 77-82 sobre la deposición de capas de nitruro de molibdeno por medio de procedimiento de deposición física en fase vapor por arco, en el que se evaporan dianas de molibdeno en una atmósfera de nitrógeno reactiva. Kazmanli enseña igual que Ürgen que la formación de γ -Mo₂N puro se favorece básicamente mediante el uso de una presión de nitrógeno baja de por ejemplo 0,8 Pa o 0,4 Pa y la formación de δ -MoN puro se favorece mediante el uso de una presión de nitrógeno más alta de por ejemplo 1,9 Pa. Kazmanli informó sin embargo también sobre la formación de fases gamma y delta mixtas usando una presión de nitrógeno promedio de por ejemplo 1,2 Pa o 1,5 Pa. Además enseña Kazmanli que la tensión de polarización y la temperatura de sustrato puede desempeñar un importante papel en la deposición de capas de nitruro de molibdeno. Una alta tensión de polarización negativa de por ejemplo -250 V a -350 V conducirá a un aumento de la energía de los iones Mo, que podría favorecer la formación de la fase gamma. Una baja tensión de polarización negativa de por ejemplo -50 V a -150 V permitirá por el contrario la formación de la fase delta. Kazmanli informó adicionalmente que las capas de nitruro de molibdeno que se depositaron a una temperatura de sustrato de 300 °C a 380 °C mostraban la formación de la fase delta, mientras que las capas de nitruro de molibdeno que se depositaron a una temperatura de sustrato más alta de 410 °C a 510 °C mostraban la formación de una mezcla de fase gamma y delta, usándose para la deposición de las dos variantes una presión de nitrógeno de 1 Pa y una tensión de polarización negativa de -150 V. Los valores de dureza de las capas de nitruro de molibdeno sometidas a estudio se encontraban en aprox. 3372 HV para las capas de fase gamma, en aprox. 5085 HV para las capas de fase delta y en aprox. 4750 HV para las capas mixtas de fase gamma y delta.

También informa Hanbey Hazar en Materials and Design 31 (2010) 624-627 sobre capas de nitruro de molibdeno, que se depositaron sobre piezas de motor Diesel por medio de un procedimiento de deposición física en fase vapor por arco y usando una temperatura de revestimiento de 300 °C, una corriente del arco de 125 A, una presión de revestimiento de 0,4 Pa y una tensión de polarización negativa de -100 V. No se especificó si durante el proceso de revestimiento se dejó entrar solo gas nitrógeno o un gas que contiene nitrógeno en la cámara de revestimiento. A diferencia de Kazmanli informa Hanbey Hazar sobre capas de nitruro de molibdeno con fase delta, sin embargo con una dureza de capa de 2000 HV, que es mucho más baja que la que se informó por Kazmanli.

Descripción del problema técnico

De acuerdo con la enseñanza de los documentos citados anteriormente es ventajoso el revestimiento de elementos de deslizamiento con capas de nitruro de molibdeno, que se depositan por medio de deposición física en fase vapor por arco, y el pulido posterior de las superficies revestidas.

Sin embargo no existe ningún indicio claro de si para la mejora de propiedades de deslizamiento es lo más adecuado una capa de nitruro de molibdeno con exclusivamente o principalmente γ -Mo₂N, o una capa de nitruro de molibdeno con exclusivamente o principalmente δ -MoN, o una capa de nitruro de molibdeno con tanto γ -Mo₂N como también δ -MoN.

Al mismo tiempo tampoco está claro qué valores de dureza pueden conseguirse realmente y son los más adecuados para qué fase.

Tampoco está claro qué parámetros deben usarse para la deposición de una combinación predeterminada de una cierta fase o una cierta mezcla de fases del nitruro de molibdeno y una determinada dureza de capa.

En cuanto al pulido posterior de las superficies revestidas con capas de nitruro de molibdeno no está claro cómo puede usarse industrialmente un procedimiento de pulido para el tratamiento posterior de superficies de piezas de construcción. Esto sobre todo, ya que el uso de tales procedimientos en la producción industrial para el tratamiento posterior de piezas de construcción revestidas con formas complejas, tal como son por ejemplo bulones de émbolo y aros de émbolo, es muy caro y costoso.

Para el uso de un procedimiento sencillo y más favorable, tal como es por ejemplo el procedimiento de cepillado, que en el entorno de producción industrial podría aplicarse bien para el tratamiento posterior de piezas de construcción revestidas con nitruro de molibdeno, sería entonces deseable o bien necesario que las capas de nitruro de molibdeno pudieran cepillarse bien y tendencialmente presentaran más bien una dureza reducida, que preferentemente no fuera más alta de 3700 HV.

A su vez tampoco es deseable sin embargo para muchas aplicaciones tribológicas una dureza de capa demasiado baja. Por tanto debía ser la dureza de las capas de nitruro de molibdeno posiblemente igual a o preferentemente mayor de 2600 HV.

Objetivo de la presente invención

5 Un objetivo de la presente invención es facilitar una capa de nitruro de molibdeno y un procedimiento para su fabricación, en el que la capa presente propiedades de deslizamiento muy buenas y al mismo tiempo una dureza de capa "adecuada", que preferentemente no sea menor de 2600 HV y no sea mayor de 3700 HV.

Otro objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento económico para el tratamiento posterior de capas de nitruro de molibdeno.

10 Descripción de la presente invención

El objetivo de la presente invención se soluciona debido a ello, facilitándose un revestimiento como en la reivindicación 1 y un procedimiento de revestimiento como en la reivindicación 12.

15 La presente invención se refiere a un revestimiento, que comprende al menos una capa de material duro a base de Mo-N, que comprende al menos mayoritariamente la fase hexagonal del nitruro de molibdeno δ -MoN, en el que la relación de intensidad de los dos picos $(\delta\text{-MoN } 220)/(\delta\text{-MoN } 200)$ es ≥ 3 , preferentemente ≥ 10 , de manera especialmente preferente ≥ 30 .

20 La capa de material duro a base de Mo-N de acuerdo con la invención se deposita preferentemente como capa superior del revestimiento.

25 En ciertas aplicaciones se determinó que puede ser ventajoso cuando el revestimiento comprende únicamente una o varias capas de material duro a base de Mo-N. Sin embargo puede comprender el sistema de capas de material duro también capas de otros materiales, que pueden servir por ejemplo como capas adhesivas o capas protectoras o como otro tipo de capas.

30 De acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención está constituida la capa de material duro a base de Mo-N de manera preferente esencialmente por nitruro de molibdeno.

De acuerdo con aún una forma de realización preferente de la presente invención, la capa de material duro a base de Mo-N presenta una dureza Vickers entre 2600 HV y 3700 HV, o una dureza de indentación HIT entre 27 GPa y 38 GPa.

35 De acuerdo con otra forma de realización preferente de la presente invención, la capa de material duro a base de Mo-N presenta tensiones residuales o bien tensiones residuales por compresión, que se encuentran entre -1 Pa y -9 Pa.

40 Preferentemente se encuentran las tensiones residuales entre -2 Pa y -8 Pa.

45 De acuerdo con aún otra forma de realización preferente de la presente invención se trata posteriormente la superficie de la capa de material duro a base de Mo-N posteriormente por medio de un procedimiento de cepillado. Preferentemente, la superficie así tratada posteriormente de la capa de material duro a base de Mo-N presenta una rugosidad de superficie, que está caracterizada por $R_{pkx} < R_{vkx}$.

Un revestimiento de acuerdo con la presente invención se prepara preferentemente con ayuda de técnicas de deposición física en fase vapor.

50 Preferentemente se depositó al menos la capa a base de Mo-N de un revestimiento de acuerdo con la presente invención en una cámara de revestimiento a vacío por medio de evaporación por arco de al menos una diana que comprende al menos mayoritariamente molibdeno en una atmósfera que contiene gas nitrógeno al menos mayoritariamente sobre una superficie de sustrato, manteniéndose la temperatura de revestimiento al menos durante la mayor parte del tiempo de deposición de la capa de material duro a base de Mo-N por debajo de 300 °C.

55 La temperatura de revestimiento durante la deposición de la capa de material duro a base de Mo-N es preferentemente ≤ 280 °C, aún más preferentemente ≤ 250 °C, de manera aún más especialmente preferente ≤ 225 °C.

60 En el contexto de la presente invención debía entenderse por el término temperatura de revestimiento la temperatura de los sustratos que van a revestirse durante la deposición de la capa de material duro a base de Mo-N.

65 Preferentemente se deja entrar al menos durante la mayor parte del tiempo de deposición de la capa de material duro a base de Mo-N a ser posible solo gas nitrógeno en la cámara de revestimiento. Cantidades mínimas de otros gases (por ejemplo cantidades mínimas de argón o criptón u oxígeno o carbono o hidrógeno, etc.) en la atmósfera de revestimiento no debían representar básicamente ningún problema para la preparación de las capas de acuerdo con la invención.

Preferentemente se aplica al menos durante la mayor parte del tiempo de deposición de la capa de material duro a base de Mo-N una tensión de polarización negativa en el sustrato que va a revestirse.

5 Preferentemente se usan para la deposición de la capa de material duro a base de Mo-N solo dianas que están constituidas esencialmente por molibdeno.

10 Sorprendentemente, la ventana de parámetros de procedimiento en cuanto a la elección de parámetros de procedimiento tal como presión de nitrógeno y tensión de polarización para la deposición de las capas de material duro a base de Mo-N de acuerdo con la invención es considerablemente grande, cuando se usa un procedimiento de revestimiento de acuerdo con la presente invención.

La invención se explica en más detalle por medio de las siguientes figuras y ejemplos:

15 • La figura 1 muestra los parámetros de revestimiento usados para la deposición de capas a base de Mo-N de acuerdo con la invención y no de acuerdo con la invención, comprendiendo las capas de acuerdo con la invención al menos mayoritariamente la fase delta del nitruro de molibdeno.

20 • La figura 2 muestra la influencia de la temperatura de revestimiento y de la presión de nitrógeno sobre la formación de la fase delta hexagonal y de la fase gamma cúbica del nitruro de molibdeno con tensión de polarización constante (en el contexto de la presente invención, en particular en la figura 2, se quiere decir también la fase zeta o se quiere decir una mezcla de fase gamma y zeta, cuando se habla de la fase gamma).

25 • La figura 3 muestra la influencia de la temperatura de revestimiento y de la tensión de polarización sobre la formación de la fase delta y gamma del nitruro de molibdeno con presión de nitrógeno constante (en el contexto de la presente invención, en particular en la figura 3, se quiere decir también la fase zeta o se quiere decir una mezcla de fase gamma y zeta, cuando se habla de la fase gamma).

30 • La figura 4 muestra los difractogramas XRD (T2T con diafragma con 1 mm y GI) de la capa Mo-N, que se depositó de acuerdo con el ejemplo 1 inventivo.

• La figura 5 muestra los difractogramas XRD (T2T con diafragma con 1 mm y con 0,2 mm y GI) de la capa de Mo-N, que se depositó de acuerdo con el ejemplo 2 inventivo.

35 • La figura 6 muestra los difractogramas XRD (T2T con diafragma con 1 mm y GI) de la capa de Mo-N, que se depositó de acuerdo con el ejemplo 3 inventivo.

40 • La figura 7 muestra tanto los difractogramas XRD (T2T con diafragma con 1 mm y GI) de la capa de Mo-N depositada de acuerdo con el ejemplo 1 inventivo (abajo) como también los difractogramas XRD (T2T con diafragma con 1 mm y GI) de la capa de Mo-N depositada de acuerdo con el ejemplo 5 no inventivo (arriba).

• La figura 8 muestra los valores de rugosidad Rz, Rpkx, Rpk y Rvkx de capas de material duro a base de Mo-N fabricadas de acuerdo con la invención, cuya superficie se trató posteriormente de manera distinta con ayuda de un procedimiento de cepillado.

45 La figura 9 muestra el desgaste del contracuerpo, que se midió en ensayos con bulones de émbolo revestidos. Los ensayos se realizaron tanto con bulones de émbolo no tratados posteriormente tras el revestimiento (0x) como también con bulones de émbolo tratados posteriormente tras el revestimiento. La figura 9a muestra los resultados en ensayos, en los que se revistieron los bulones de émbolo con capas de Mo-N. La figura 9b muestra los resultados en los mismos ensayos, sin embargo en los que los bulones de émbolo se revistieron con capas de DLC del tipo a-C:H. Tanto para los estudios representados en la figura 8 como también en la figura 9 se trataron posteriormente en cada caso las superficies de piezas de construcción revestidas con Mo-N (figura 8 y figura 9a) y con DLC (figura 9b) tal como sigue:

- 55
- 0x: ningún tratamiento posterior,
 - 1x w: 1 vez tratamiento de cepillado débil,
 - 2x w: 2 veces tratamiento de cepillado débil,
 - 3x w: 3 veces tratamiento de cepillado débil,
 - 4x w: 4 veces tratamiento de cepillado débil,
 - 1x n: 1 vez tratamiento de cepillado fuerte,
 - 60 ◦ 4x n: 4 veces tratamiento de cepillado fuerte.

65 Cuando en el contexto de la presente invención se informa de la formación de la fase gamma del nitruro de molibdeno (γ -Mo₂N), debe entenderse más bien la formación de una fase cúbica del nitruro de molibdeno, es decir la formación de la fase gamma o de la fase zeta o incluso la formación de una mezcla de las dos fases cúbicas tanto gamma como también zeta.

La fase zeta (ζ -MoN) es también una fase cúbica del nitruro de molibdeno como la fase gamma, que sin embargo presenta en comparación con la fase gamma (γ -Mo₂N) más nitrógeno. El contenido en nitrógeno puede llegar en la fase zeta incluso al intervalo sobreestequiométrico (más N que Mo). En difractogramas XRD apenas puede diferenciarse la fase gamma de la fase zeta, ya que estas dos fases, tal como se ha mencionado ya anteriormente, son cúbicas. Por tanto puede determinarse la formación de una de las dos fases de manera más exacta solo cuando por ejemplo se realiza un análisis detallado de la composición química. Sin embargo, cuando están presentes varias fases en la capa, es muy difícil una determinación exacta de la fase gamma o zeta. Por este motivo se ha informado en la presente descripción de la invención varias veces sobre γ -Mo₂N, aunque puede tratarse igualmente de ζ -MoN. Dado que las referencias existentes actualmente de la bibliografía con respecto a difractogramas XRD de fases cúbicas del nitruro de molibdeno siempre usan la designación fase γ , se informa en la presente invención sobre la fase gamma y no sencillamente sobre una fase cúbica del nitruro de molibdeno, aunque puede tratarse también de la fase zeta.

La figura 1 muestra una tabla con algunos ejemplos seleccionados de procesos de deposición, depositándose en los ejemplos 1 a 3 capas de material duro de Mo-N de acuerdo con la invención y en los ejemplos 4 a 6 capas de material duro de Mo-N no de acuerdo con la invención.

Para los estudios XRD en el contexto de la presente invención se usaron los siguientes aparatos y programas de medición:

Aparato XRD:

- ° ánodo de cobre,
- ° tensión de generador: 40 kV
- ° corriente de generador: 30 mA
- ° diafragma de hendidura de 1 o 0,2 mm (0,2 mm se usó solo en el caso del ejemplo 2, ya que para la medición con un diafragma de hendidura de 1 mm ha llegado la señal a la saturación).

Programa de medición de Theta 2 Theta (T2T):

- ° intervalo T2T: 20-80 °
- ° anchura de paso: 0,02 °
- ° tiempo/paso: 1 segundo

Programa de medición de incidencia rasante (GI):

- ° ángulo de un haz único: 2 °
- ° intervalo T2T: 20-80 °
- ° anchura de paso: 0,02 °
- ° tiempo/paso: 1 segundo

Para los ejemplos y estudios se revistieron probetas de acero rápido 1.2842 90MnCrV8 y elementos de deslizamiento de distintas clases de aceros rápidos así como bulones de émbolo habituales en el comercio (para los ensayos con superficies de bulones de émbolo revestidas y cepilladas posteriormente) en una instalación de arco de la empresa Oerlikon Balzers Coating AG. En todos los ejemplos se evaporaron dianas de molibdeno por medio de deposición física en fase vapor por arco en una atmósfera de nitrógeno. La presión de procedimiento o bien la presión de nitrógeno se mantuvo constante mediante control del flujo de gas de nitrógeno en la cámara de revestimiento. Una tensión de polarización se aplicó a los sustratos que van a revestirse. Se usaron las mismas fuentes de revestimiento por arco y los mismos valores de corriente de arco para todos los procesos. Solo la temperatura de revestimiento, la presión de nitrógeno y la tensión de polarización se variaron de acuerdo con las indicaciones en la figura 1.

Las capas de material duro a base de Mo-N fabricadas en los ejemplos 1, 2 y 3, que se depositaron de acuerdo con la invención usando una temperatura de revestimiento de 200 °C +/- 15 °C, comprenden al menos mayoritariamente la fase delta del nitruro de molibdeno. Incluso en caso de que se usara una baja presión de N₂ de 1,5 Pa (tal como se indica en la figura 1, ejemplo 1) o una alta tensión de polarización negativa de - 20 V (tal como se indica en la figura 1, ejemplo 3), pudo detectarse la formación de la fase delta del nitruro de molibdeno, tal como puede deducirse de los correspondientes difractogramas XRD en las figuras 4, 5 y 6.

Por el contrario, los difractogramas XRD de las capas fabricadas de acuerdo con los ejemplos 4, 5 y 6, en las que se usó una temperatura de revestimiento de 300 °C o superior, muestran una estructura cúbica que indica la formación de la fase gamma y o zeta del nitruro de molibdeno (véase el difractograma XRD de una capa a base de Mo-N de acuerdo con el ejemplo 5 (5) en la figura 7).

En la figura 7 se observa claramente la diferencia entre los dos difractogramas XRD representados de en cada caso una capa de material duro a base de Mo-N inventiva (ejemplo 1 (1)) y una capa de material duro a base de Mo-N no inventiva (ejemplo 5 (5)).

5 Preferentemente, la temperatura de revestimiento para la deposición de una capa de material duro a base de Mo-N de acuerdo con la presente invención asciende al menos a 50 °C, aún más preferentemente al menos a 100 °C, de manera especialmente preferente al menos a 150 °C.

10 Además pudo determinar la parte inventora que mediante el uso de una temperatura de revestimiento no más alta de 200 °C +/- 50 °C incluso pueden fabricarse capas de Mo-N de acuerdo con la invención, cuando se usa una presión de nitrógeno inferior a 1,5 Pa o más de 6 Pa y/o una tensión de polarización negativa más baja (en valor absoluto) de -20 V o mayor (en valor absoluto) de -120 V.

15 Otros detalles de formas de realización o formas de realización preferentes de la presente invención:

De acuerdo con la invención se usa preferentemente una tensión de polarización de -10 V a -150 V.

De acuerdo con la invención se usa preferentemente una presión de nitrógeno de 1 Pa a 6 Pa.

20 Tal como se ha mencionado ya anteriormente, las capas de Mo-N fabricadas de acuerdo con la invención presentan la estructura hexagonal característica de la fase delta del nitruro de molibdeno. Al mismo tiempo presentan las capas fabricadas de acuerdo con la invención una dureza Vickers entre 2600 HV y 3700 HV o una dureza de indentación HIT entre 26-27 GPa y 37-38 GPa.

25 De acuerdo con una forma de realización preferente de un revestimiento con al menos una capa de Mo-N de acuerdo con la presente invención presentan las capas de Mo-N de acuerdo con la invención un módulo E entre 300 GPa y 500 GPa, preferentemente entre 330 y 470 GPa, aún más preferentemente entre 350 y 450 GPa.

30 De acuerdo con aún una forma de realización preferente de un revestimiento de acuerdo con la presente invención presentan las capas de Mo-N de acuerdo con la invención tensiones residuales por compresión de -1 GPa a -9 GPa, preferentemente de -2 GPa a -8 GPa.

35 De acuerdo con aún una forma de realización preferente de un revestimiento de acuerdo con la presente invención presentan las capas de Mo-N de acuerdo con la invención una dureza de indentación HIT mayor de 28 GPa y menor de 37 GPa.

40 En caso de estudios tribológicos ha determinado la parte inventora que las capas de Mo-N de acuerdo con la invención con una dureza Vickers de 3000 HV a 3600 HV o una dureza de indentación HIT entre 30 GPa y 36 GPa son especialmente muy adecuadas para ciertas aplicaciones.

Las propiedades de deslizamiento especialmente excelentes se detectaron por ejemplo en capas de Mo-N de acuerdo con la invención, que presentaban una dureza HIT de 34 GPa a 35 PGa, un límite de flujo de 31 GPa a 32 GPa y un módulo E de 350 GPa a 450 GPa.

45 Tal como se ha mencionado ya anteriormente, se tratan posteriormente las capas de Mo-N preferentemente por medio de un procedimiento de cepillado, para conseguir una calidad de superficie muy adecuada o bien rugosidad de superficie muy adecuada, que es importante en particular para aplicaciones tribológicas, en las que se requieren buenas propiedades de deslizamiento.

50 El aumento de la rugosidad en/sobre capas que se fabrican por medio de evaporación por chispa catódica (evaporación por arco o deposición física en fase vapor por arco), es muy relevante mediante la producción de macropartículas (gotas o salpicaduras) del cátodo (diana). Un tratamiento posterior por ejemplo mediante pulido o cepillado o microrradiación no muestra en todas las capas, que se fabricaron con evaporación por chispa catódica, una clara reducción en la rugosidad. Esto se debe a que la incorporación de las salpicaduras en la capa se realiza con distinta estabilidad y a que por este motivo pueden tratarse posteriormente las capas más o menos bien.

55 Sin embargo, para el caso de las capas de material duro a base de Mo-N de acuerdo con la invención funciona el tratamiento posterior mediante cepillado muy bien.

60 Esto está representado en la figura 8, en la que la rugosidad de capas de material duro a base de Mo-N de acuerdo con la invención (denominadas también en el contexto de la presente invención de manera sencilla capas de Mo-N o capas de Mo-N de acuerdo con la invención) aproximadamente con igual espesor se compara antes y tras distintos tratamientos posteriores mediante cepillado.

65 En la figura 9a está representado el desgaste del contracuerpo de un pin de CuSn8, cuando éste marcha contra un bulón de émbolo revestido de acuerdo con la invención. En comparación con esto está representada en la figura 9b

- 5 la curva de desgaste para un bulón de émbolo revestido con DLC. En los dos casos se aplican los distintos procedimientos de cepillado descritos anteriormente con cepillado débil (w) y fuerte (n), una vez o varias veces. Es absolutamente sorprendente ahora que, en caso de igual tratamiento posterior, las capas de Mo-N de acuerdo con la invención muestran menos desgaste del contracuerpo que capas de DLC tratadas posteriormente de manera correspondiente. Esto es también sorprendente, ya que la rugosidad de partida de las capas de Mo-N debido a las salpicaduras (gotas) es más alta que la de las capas de DLC. Esto muestra, cómo de eficaz pueden separarse estas salpicaduras con el procedimiento de cepillado industrial propuesto de acuerdo con la invención en el presente documento.
- 10 La parte inventora ha determinado que en particular para la obtención de valores de Rpkx bajos en el caso de Mo-N se requieren menos ajustes de cepillado fuerte, lo que hace que el proceso de tratamiento posterior pueda reproducirse de manera más sencilla y mejor. En resumen puede decirse que las capas de Mo-N de acuerdo con la invención pueden tratarse posteriormente sin problema y se produce una clara reducción de los valores Rpk, Rpkx característicos para las rugosidades máximas.
- 15 El alto valor Rvkx en comparación con el valor Rpkx favorece la formación de bolsas de lubricación con aceite, que garantizan buena lubricación en particular con bajas cantidades de aceite.
- 20 Para conseguir bajo desgaste del contracuerpo, se tiene como objetivo un Rpkx < 0,3 pm, preferentemente < 0,2 pm, aún más preferentemente < 0,15 pm.
- De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, las capas de Mo-N presentan un contenido en nitrógeno del 45 % en átomos al 55 % en átomos.
- 25 La relación medida en % en átomos entre el contenido de nitrógeno y molibdeno en capas de acuerdo con la invención, que en el funcionamiento de dianas de molibdeno como cátodos en un procedimiento de deposición física en fase vapor por arco, en el que se usaron una corriente de arco de 220 A; una temperatura de revestimiento (=temperatura de sustrato) de 200 °C, una tensión de polarización negativa de -20 V y una presión de nitrógeno de 3 Pa, era casi 50:50.
- 30 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención se deposita una capa adherente como interface entre el sustrato que va a revestirse y la capa de nitruro de molibdeno. Como capa adherente en este contexto son especialmente muy adecuadas capas de Cr o/y CrN, preferentemente con un espesor menor de 60 nm, dependiendo de la aplicación de manera especialmente preferente entre 10 nm y 50 nm.
- 35 De acuerdo con una forma de realización sumamente preferente de un procedimiento de acuerdo con la presente invención, se deposita la capa de material duro de Mo-N fabricada de acuerdo con la invención como capa exterior del revestimiento por medio de evaporación por arco de dianas de molibdeno en una atmósfera de nitrógeno y posteriormente se trata por medio de un procedimiento de cepillado hasta que se consiga una rugosidad de superficie con Rpkx < Rvkx.
- 40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Revestimiento que comprende al menos una capa de material duro a base de Mo-N, que comprende al menos mayoritariamente la fase hexagonal del nitruro de molibdeno δ -MoN, caracterizado porque la relación de intensidad de los dos picos $(\delta\text{-MoN } 220)/(\delta\text{-MoN } 200)$ en un difractograma XRD es ≥ 3 .
2. Revestimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa de material duro a base de Mo-N está constituida esencialmente por nitruro de molibdeno.
- 10 3. Revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de intensidad de los dos picos $(\delta\text{-MoN } 220)/(\delta\text{-MoN } 200)$ es ≥ 10 .
- 15 4. Revestimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación de intensidad de los dos picos $(\delta\text{-MoN } 220)/(\delta\text{-MoN } 200)$ es ≥ 30 .
5. Revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de material duro a base de Mo-N presenta una dureza Vickers entre 2600 HV y 3700 HV o una dureza HIT entre 27 y 38 GPa.
- 20 6. Revestimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la dureza HIT es mayor de 28 GPa y menor de 38 GPa o menor de 37 GPa.
7. Revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de material duro a base de Mo-N presenta tensiones residuales por compresión, que se encuentran en el intervalo entre -1 GPa y -9 GPa.
- 25 8. Revestimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque las tensiones residuales por compresión se encuentran en el intervalo entre -2 GPa y -8 GPa.
9. Revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de material duro a base de Mo-N presenta un módulo E entre 300 GPa y 500 GPa, preferentemente entre 330 GPa y 470 GPa, aún más preferentemente entre 350 GPa y 450 GPa.
- 30 10. Sustrato, preferentemente herramienta o pieza de construcción, aún más preferentemente elemento de deslizamiento, con un revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores.
- 35 11. Sustrato revestido según la reivindicación 10, caracterizado porque está presente al menos una capa intermedia entre la superficie de sustrato y la capa de material duro a base de Mo-N, que comprende preferentemente nitruro de cromo o está constituida por nitruro de cromo.
- 40 12. Procedimiento para la deposición de un revestimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, caracterizado porque al menos la capa de material duro a base de Mo-N se deposita por medio de un procedimiento de deposición física en fase vapor por arco sobre una superficie de sustrato que va a revestirse, en el que al menos una diana que comprende molibdeno al menos mayoritariamente, preferentemente una diana de molibdeno, se evapora por arco en una atmósfera que contiene nitrógeno al menos mayoritariamente y al menos durante la mayor parte del tiempo de deposición de la capa de material duro a base de Mo-N, preferentemente durante todo el tiempo de deposición de la capa de nitruro de molibdeno, se usa una temperatura de revestimiento por debajo de 300 °C, preferentemente por debajo de 280 °C, aún más preferentemente por debajo de 200 °C +/- 50 °C.
- 45 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque al menos durante la mayor parte del tiempo de deposición de la capa de nitruro de molibdeno, preferentemente durante todo el tiempo de deposición de la capa de nitruro de molibdeno, se aplica una tensión de polarización negativa en el sustrato que va a revestirse.
- 50

N.º de ejemplo	Temperatura de sustrato [°C]	Presión de N ₂ [Pa]	Tensión de polarización [V]	Fase existente mayoritariamente
1 (inventivo)	200 +/- 15	1.5	-20	δ-MoN
2 (inventivo)	200 +/- 15	3	-20	δ-MoN
3 (inventivo)	200 +/- 15	3	-120	δ-MoN
4 (comparativo)	300 +/- 15	3	-20	γ-Mo₂N
5 (comparativo)	400 +/- 15	1.5	-20	γ-Mo₂N
6 (comparativo)	400 +/- 15	3	-40	γ-Mo₂N

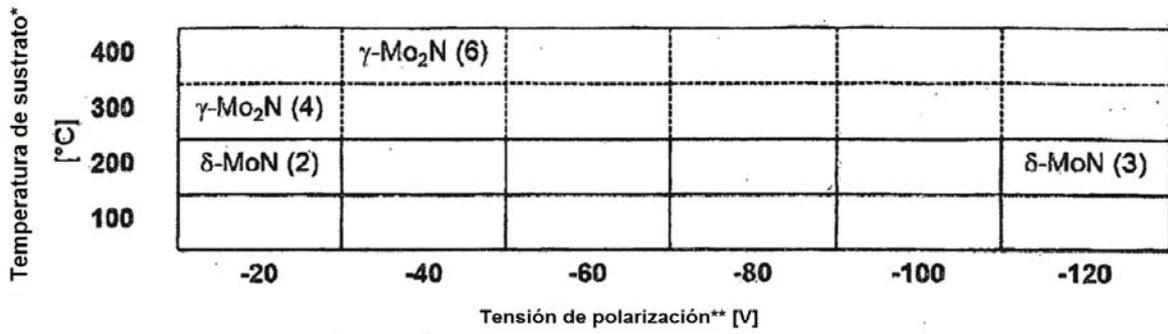
Para los ejemplos 1 a 6 de esta tabla se alimentó sólo gas nitrógeno como gas de trabajo/reactivo en la cámara de revestimiento a vacío

Figura 1

Temperatura de sustrato* [°C]	400	γ -Mo ₂ N (5)			γ -Mo ₂ N (6)
	300				γ -Mo ₂ N (4)
	200	δ -MoN (1)			δ -MoN (3)
	100				
		1,5	2	2,5	3
		Presión de nitrógeno* [Pa]			

* Tensión de polarización para todos los procesos en esta tabla era -20 V

Figura 2



*Presión de nitrógeno para todos los procesos en esta tabla era 3 Pa

Figura 3

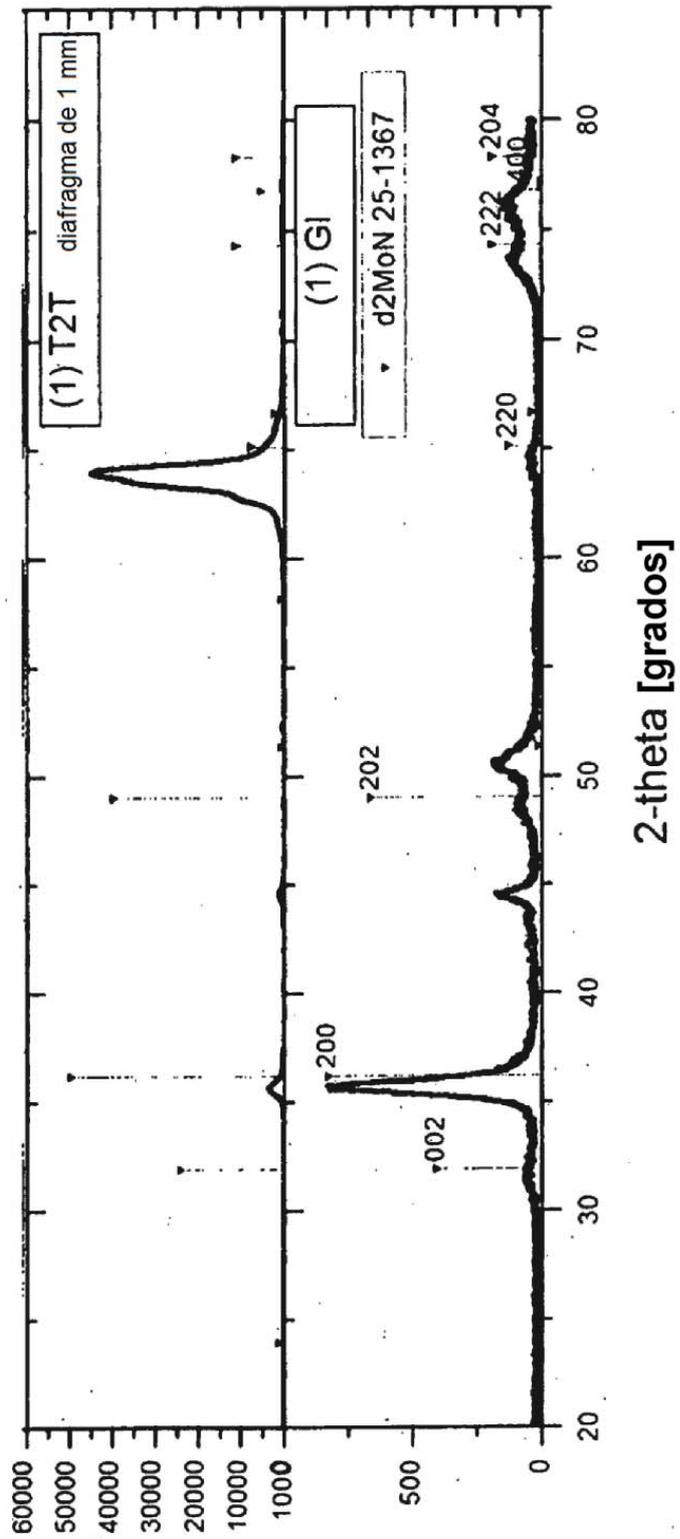


Figura 4

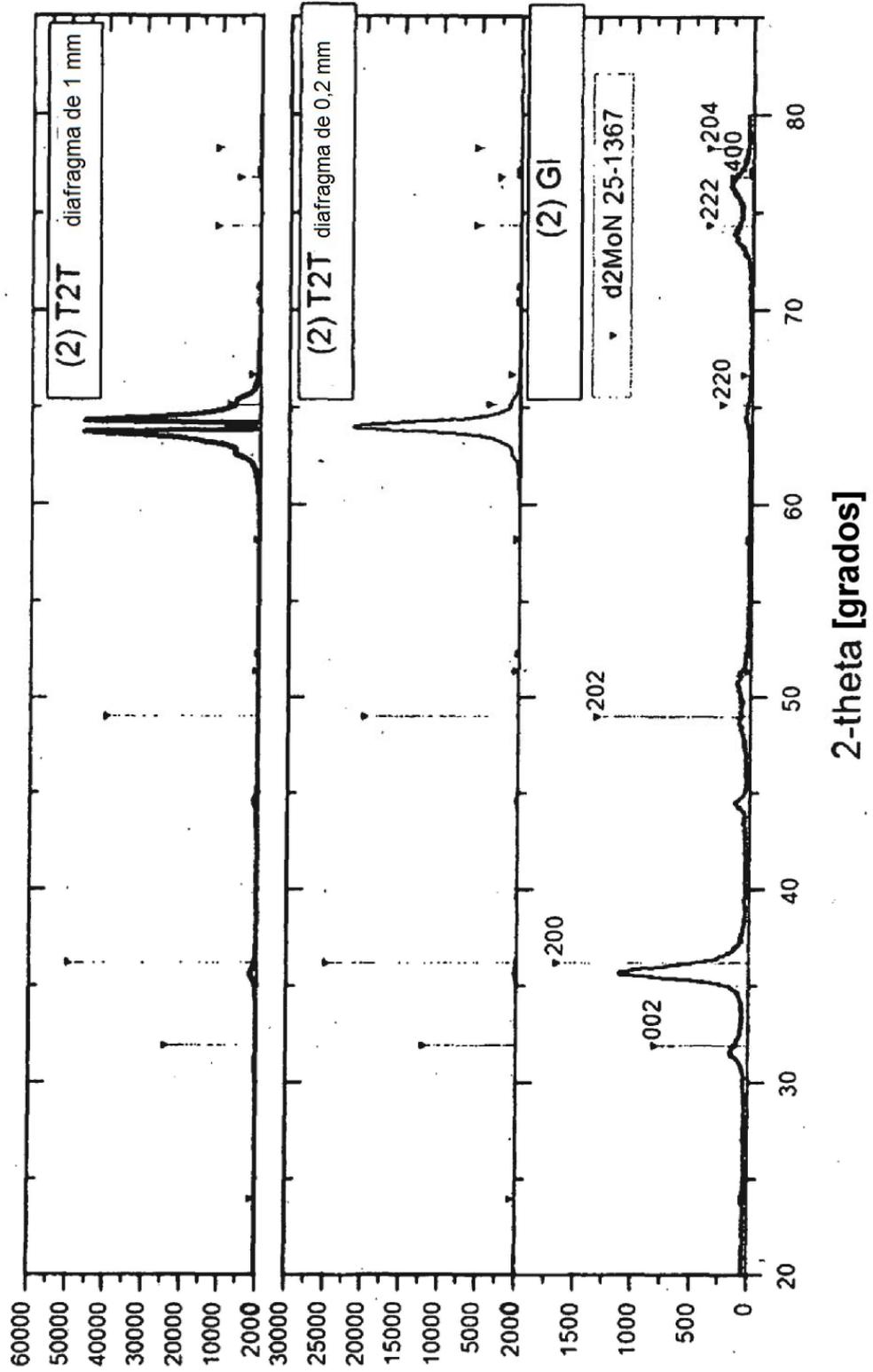


Figura 5

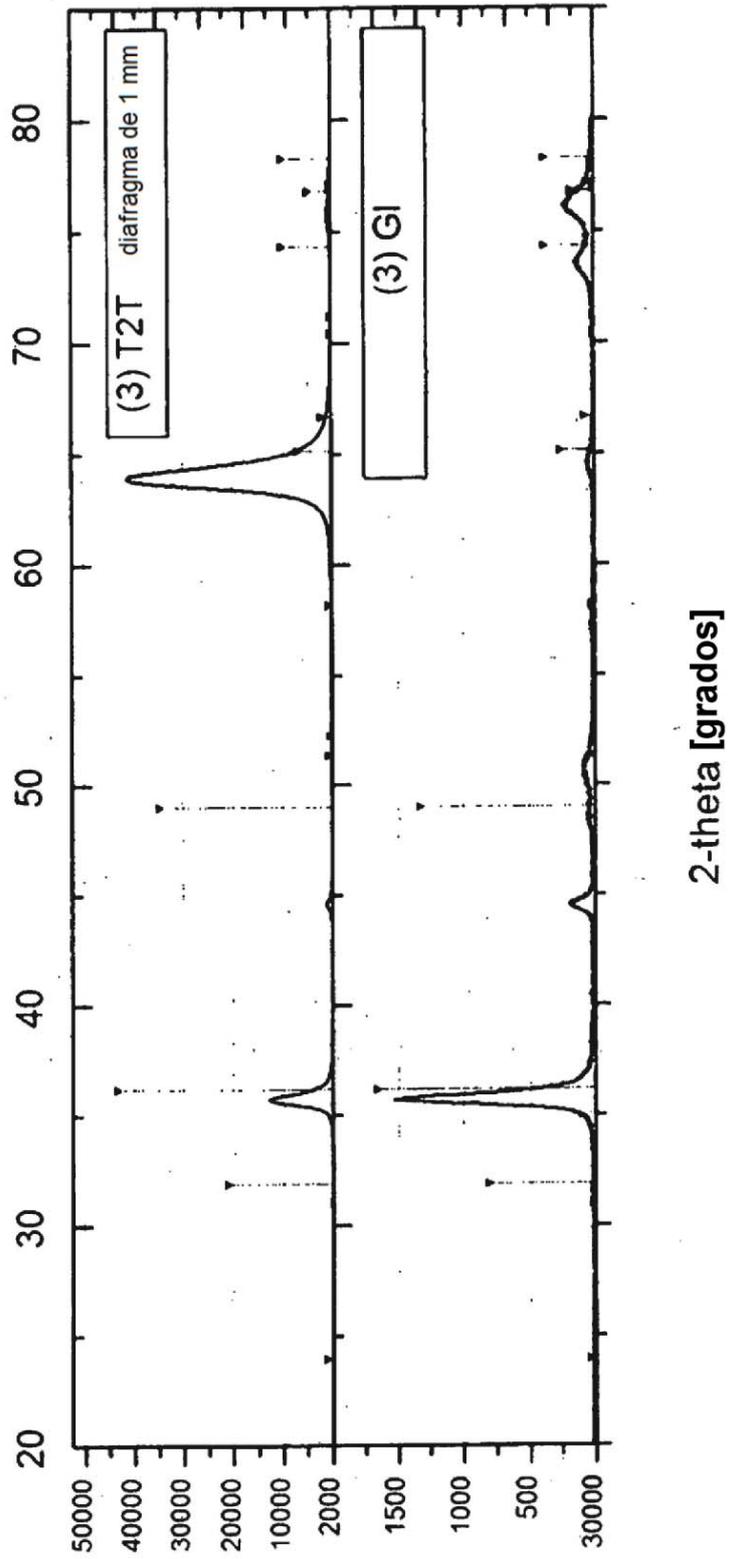


Figura 6

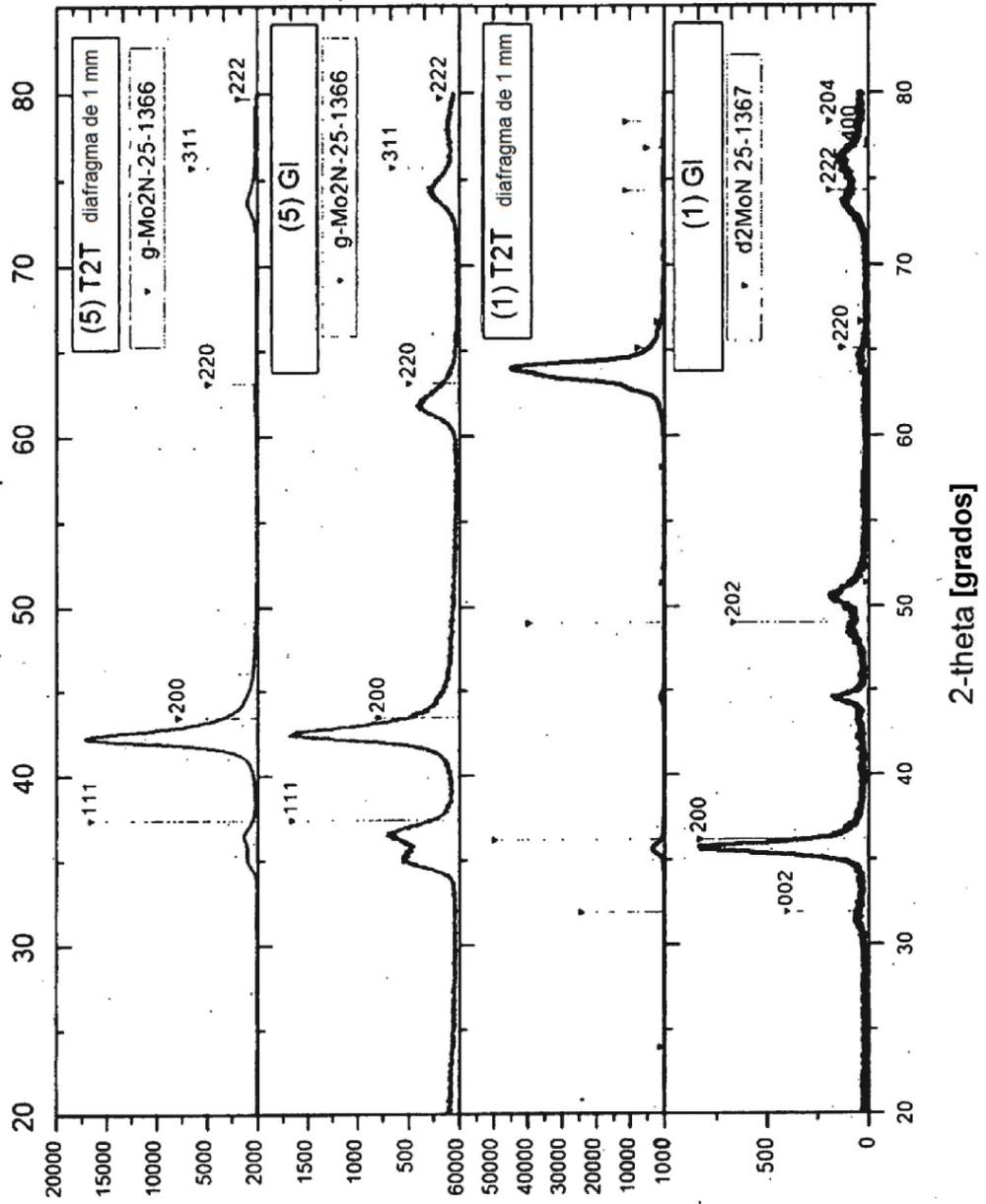


Figura 7

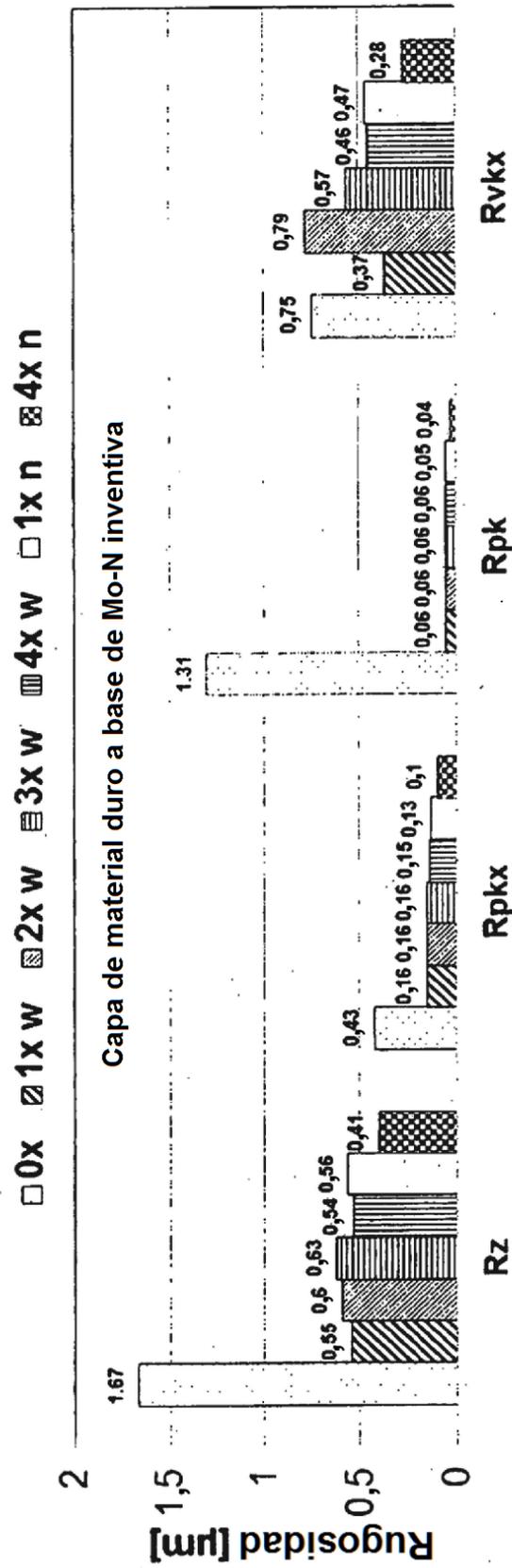


Figura 8

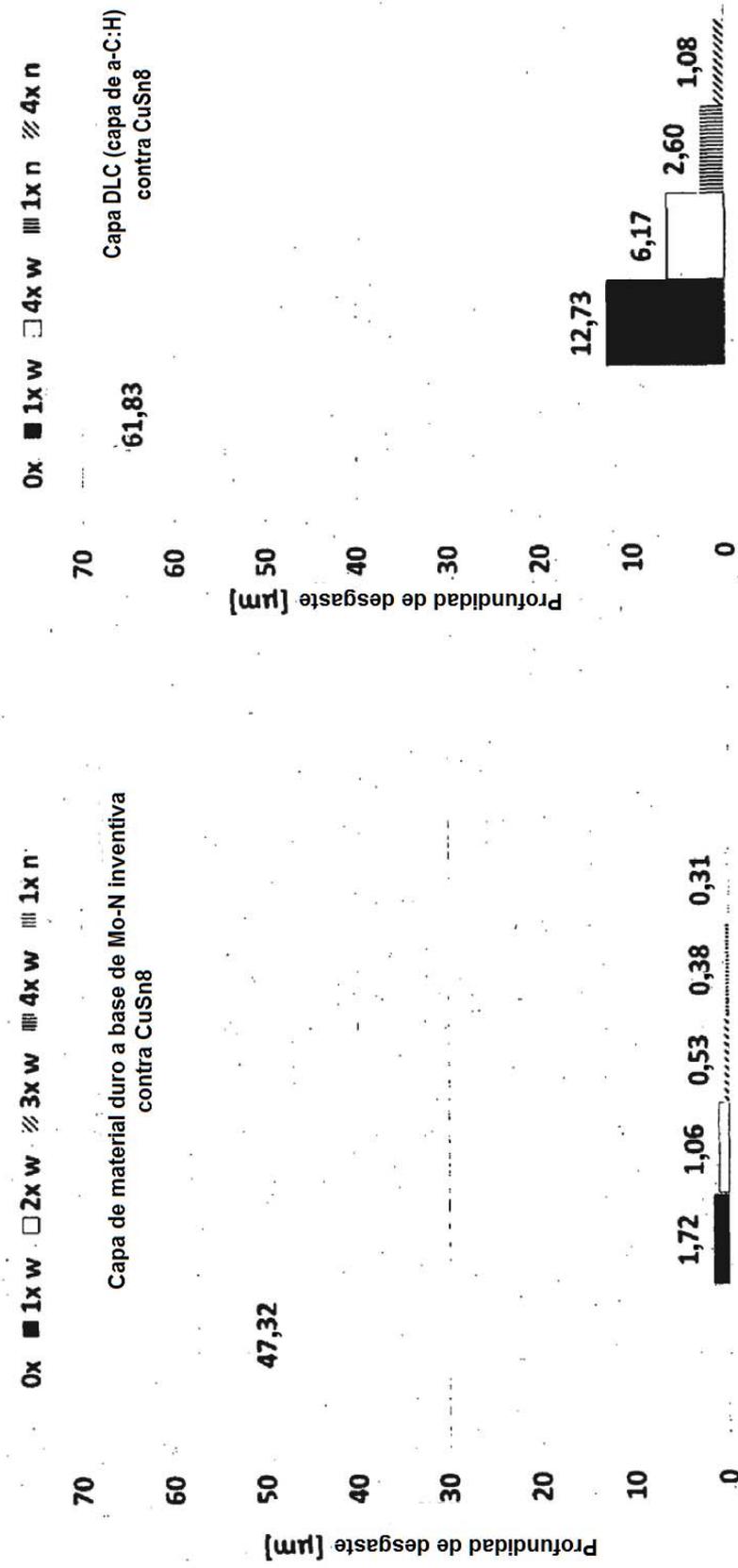


Figura 9