

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 055**

51 Int. Cl.:

C23C 14/06	(2006.01)
C23C 14/22	(2006.01)
C23C 28/00	(2006.01)
C23C 14/00	(2006.01)
C23C 14/35	(2006.01)
C23C 28/04	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2014 PCT/US2014/014421**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15084419**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14866904 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019 EP 2920337**

54 Título: **Artículos recubiertos de nitruro de cromo en bicapa y métodos relacionados**

30 Prioridad:

04.12.2013 US 201314096141

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

27.06.2019

73 Titular/es:

**VERGASON TECHNOLOGY INC. (100.0%)
166 State Route 224
Van Etten, New York 14889, US**

72 Inventor/es:

**SMITH, RICKY L.;
FITCH, MARK A. y
VERGASON, GARY E.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 718 055 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

Artículos recubiertos de nitruro de cromo en bicapa y métodos relacionados

5 **Referencia cruzada a solicitud relacionada**

Esta solicitud está relacionada con, y deriva prioridad de, la solicitud de patente en los Estados Unidos con número de serie 14/096.141 presentada el 4 de diciembre, 2013, titulada Método de Recubrimiento que Contiene Cromo y Artículos Relacionados.

10

Declaración de interés del Gobierno

No aplicable

15 **Antecedentes**

Campo de la invención

Las formas de realización se refieren a recubrimientos que contienen nitruro de cromo. Más en particular, las formas de realización se refieren a recubrimientos que contienen nitruro de cromo de alto rendimiento.

20

Descripción de la técnica relacionada

Los recubrimientos que contienen cromo son recubrimientos comunes que tienen varias aplicaciones decorativas y funcionales en el contexto de una pluralidad de productos industriales y de consumo. Dada esta amplia aplicabilidad de los recubrimientos que contienen cromo en tal pluralidad de productos industriales y de consumo, son deseables recubrimientos adicionales que contienen cromo y artículos recubiertos adicionales que contienen cromo que posean características de rendimiento aumentadas. El documento US 5672386 A se refiere a un recubrimiento que contiene cromo y nitrógeno que se forma en una superficie de un sustrato. La concentración de cromo del recubrimiento se aumenta de forma continua y gradual desde la superficie del sustrato en una dirección perpendicular hacia la superficie del recubrimiento.

25

30

Compendio

Las formas de realización incluyen: (1) un método para formar un recubrimiento que contiene nitruro de cromo encima de un sustrato, para proporcionar un artículo recubierto que contiene nitruro de cromo; y (2) el artículo recubierto que contiene nitruro de cromo que resulta del método para formar el recubrimiento que contiene nitruro de cromo encima del sustrato. En las formas de realización, el artículo recubierto que contiene nitruro de cromo incluye el recubrimiento que contiene nitruro de cromo que está localizado y formado encima del sustrato como una capa de material que contiene nitruro de cromo en bicapa que incluye: (1) una primera capa de material de nitruro de cromo localizada y formada encima del sustrato y que tiene un primer espesor, una primera concentración de cromo uniforme y una primera concentración de nitrógeno uniforme; y (2) una segunda capa de material de nitruro de cromo localizada y formada sobre la primera capa de material de nitruro de cromo y que tiene un segundo espesor, una segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente y una segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente como función de la distancia desde la primera capa de material de nitruro de cromo.

35

40

45

Se pretende que un artículo recubierto que contiene nitruro de cromo según las formas de realización proporcione reflectividad similar y susceptibilidad al agrietamiento inhibida en comparación con un artículo relacionado que utiliza solo un recubrimiento que contiene cromo y no necesariamente un recubrimiento que contiene nitruro de cromo.

50

En el contexto de las formas de realización como se divulgan y la invención como se reivindica, el uso de la terminología "encima de" para una capa de material de recubrimiento con respecto a un sustrato u otra capa de material de recubrimiento se pretende que indique un alineamiento vertical de la capa de material de recubrimiento con respecto al sustrato o la otra capa de material de recubrimiento, pero no necesariamente contacto de la capa de material de recubrimiento con respecto al sustrato o la otra capa de material de recubrimiento.

55

En el contexto de las formas de realización como se divulgan y la invención como se reivindica, el uso de la terminología "sobre" para una capa de material de recubrimiento con respecto a un sustrato u otra capa de material de recubrimiento se pretende que indique un alineamiento vertical de la capa de material de recubrimiento con respecto al sustrato o la otra capa de material de recubrimiento, pero también contacto de la capa de material de recubrimiento con respecto al sustrato o la otra capa de material de recubrimiento.

60

Un artículo particular según las formas de realización comprende un sustrato. El artículo particular también comprende una primera capa de material de nitruro de cromo localizada encima del sustrato y que tiene un primer espesor, una primera concentración de cromo uniforme y una primera concentración de nitrógeno uniforme. El artículo particular también comprende una segunda capa de material de nitruro de cromo localizada sobre la primera capa de material

65

de nitruro de cromo y que tiene un segundo espesor, una segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y una segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada.

El artículo particular también consiste en una primera capa de material de nitruro de cromo localizado sobre el sustrato y que tiene un primer espesor, una primera concentración de cromo uniforme y una primera concentración de nitrógeno uniforme. El artículo particular también consiste en una segunda capa de material de nitruro de cromo localizada sobre la primera capa de material de nitruro de cromo y que tiene un segundo espesor, una segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y una segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada.

El artículo particular también consiste en una capa de material de nivelación localizada sobre el sustrato. El artículo particular también consiste en una primera capa de material de nitruro de cromo localizado sobre la capa de material de nivelación y que tiene un primer espesor, una primera concentración de cromo uniforme y una primera concentración de nitrógeno uniforme. El artículo particular también consiste en una segunda capa de material de nitruro de cromo localizada sobre la primera capa de material de nitruro de cromo y que tiene un segundo espesor, una segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y una segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada.

Un método particular según las formas de realización incluye formar encima de un sustrato una primera capa de material de nitruro de cromo que tiene un primer espesor, una primera concentración de cromo uniforme y una primera concentración de nitrógeno uniforme. El método también incluye formar encima del sustrato y sobre la primera capa de material de nitruro de cromo una segunda capa de material de nitruro de cromo que tiene un segundo espesor, una segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y una segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada.

Breve descripción de los dibujos

Los objetos, características y ventajas de las formas de realización se entienden en el contexto de la descripción detallada de las formas de realización no limitantes, como se expone a continuación. La descripción detallada de las formas de realización no limitantes se entiende en el contexto de la única figura dibujada acompañante, que forma una parte material de esta divulgación, en donde:

la figura 1 muestra un diagrama transversal esquemático de un sustrato que tiene localizada y formada sobre el mismo una capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización.

Descripción detallada de las formas de realización no limitantes

I. Características generales de artículo recubierto de capa de material de nitruro de cromo en bicapa y método

Los recubrimientos de capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización representan una mejora sustancial sobre los recubrimientos actuales que se diseñan y pretenden para sustituir recubrimientos de cromo galvanizado. Según las formas de realización, un aspecto innovativo de tales recubrimientos de capa de material de nitruro de cromo en bicapa es depositar sobre o encima de un sustrato una primera capa de material de nitruro de cromo que es principalmente nitruro de cromo estequiométrico (CrN) (aunque las formas de realización no están limitadas a nitruro de cromo estequiométrico) en lugar de cromo puro. Utilizando pulverización catódica por magnetron reactiva (o evaporación de arco reactiva), una primera capa de material de nitruro de cromo estequiométrico se puede depositar directamente sobre un sustrato de polímero orgánico o un sustrato metálico a un espesor de al menos aproximadamente 200 nm. Primeros recubrimientos de capa de material de nitruro de cromo más espesos de 200 nm mostrarán mejor resistencia a la abrasión, pero también serán más costosos de producir. Por tanto, un intervalo de espesor preferido de una primera capa de material de nitruro de cromo estequiométrico según las formas de realización es desde aproximadamente 200 nm hasta aproximadamente 1000 nm, y más preferiblemente desde aproximadamente 300 nm hasta aproximadamente 700 nm. Una vez se ha alcanzado el espesor deseado de una primera capa de material de nitruro de cromo, una segunda capa de material de nitruro de cromo se localiza y forma sobre la primera capa de material de nitruro de cromo para proporcionar una capa de material de nitruro de cromo en bicapa. Una composición de la segunda capa de material de nitruro de cromo se altera como función de un espesor de la segunda capa de material de nitruro de cromo. Para ese fin, un contenido en cromo en la segunda capa de material de nitruro de cromo se aumenta continuamente y un contenido en nitrógeno en la segunda capa de material de nitruro de cromo se disminuye continuamente hasta que se alcanza la superficie de la segunda capa del material de nitruro de cromo (es decir, opuesta a una interfase de la primera capa de material de nitruro de cromo y la segunda capa de material de nitruro de cromo). La misma superficie de la segunda capa de material de nitruro de cromo puede ser metal cromo (Cr) al 100%, y puede no contener necesariamente ninguna aleación de nitruro de cromo. Este gradiente (de CrN a Cr) que proporciona la segunda capa de material de nitruro de cromo se debe extender al menos 100 nm de espesor, y en general en un intervalo desde aproximadamente 100 nm hasta aproximadamente 150 nm. Un cambio abrupto de nitruro de cromo estequiométrico (CrN) a cromo puro (Cr) puede producir una capa de material de nitruro de cromo en bicapa que es propensa al agrietamiento térmicamente inducido.

Se cree que las formas de realización proporcionan una capa de material de nitruro de cromo en bicapa superior en tanto que se sabe que el nitruro de cromo estequiométrico (CrN) tiene un mayor coeficiente de expansión térmica (CTE) en comparación con el cromo (Cr), disminuyendo de esta manera la cantidad de esfuerzo de tracción en una capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización durante las variaciones térmicas. El nitruro de cromo estequiométrico (CrN) también es bien conocido como un recubrimiento de PVD resistente a grietas cuando se utiliza en aplicaciones tribológicas, tal como herramientas de corte. El nitruro de cromo estequiométrico (CrN) tiene un aspecto gris plateado, pero es sustancialmente menor en reflectividad que el cromo galvanizado (~55% frente ~74%). Por tanto, un recubrimiento reflectante compuesto de nitruro de cromo estequiométrico (CrN) solo en general parecerá demasiado oscuro para la mayoría de las aplicaciones (a menos que se intente crear un efecto "cromo oscuro" o "cromo ahumado", para el que este recubrimiento de capa de material de nitruro de cromo en bicapa particular es muy adecuado). Según las formas de realización, una innovación es hacer una transición gradualmente a una segunda capa de material de nitruro de cromo en una capa de material de nitruro de cromo en bicapa desde un nitruro de cromo estequiométrico (CrN) a cromo puro (Cr) en la superficie de la segunda capa de material de nitruro de cromo (o alternativamente a un nitruro de cromo comparativamente rico en cromo en la superficie de la segunda capa de material de nitruro de cromo). Esto crea una capa de material de nitruro de cromo en bicapa que es tanto resistente a grietas, así como brillantemente reflectante (similar al cromo galvanizado).

En la pulverización catódica con magnetrón se requiere un gas inerte (habitualmente argón) para bombardear una diana de metal fuente (Cr) produciendo átomos metálicos expulsados (escupidos) y especies relacionadas. Si se mezcla una presión parcial de nitrógeno con el gas argón, el metal reacciona con el nitrógeno para formar un nitruro de metal en la superficie de un sustrato (es decir, a través de pulverización catódica reactiva). En el contexto de las formas de realización como se describen en el presente documento, el metal es cromo y el nitruro de metal es nitruro de cromo. Para crear la capa en gradiente anteriormente mencionada cerca de la superficie de la segunda capa de material de nitruro de cromo, una proporción de nitrógeno respecto a argón se reduce gradualmente desde el 90% de nitrógeno/10% de argón hasta el 100% de argón mientras se mantiene la misma velocidad de flujo (aproximadamente 200 sccm) en un aparato de deposición.

Por tanto, las formas de realización se refieren a una capa de material de nitruro de cromo en bicapa económica y respetuosa con el medio ambiente que cuando se localiza y forma sobre o encima de un sustrato metálico o un sustrato de polímero orgánico que da sustancialmente el mismo aspecto y rendimiento que una capa de cromo galvanizado brillante, que implica materiales dañinos en la producción.

Asimismo, las formas de realización también se refieren a un método económico y respetuoso con el medio ambiente para formar una capa de material de nitruro de cromo en bicapa sobre o encima de un sustrato metálico o un sustrato de polímero orgánico que da sustancialmente el mismo aspecto y rendimiento que una capa de cromo galvanizado brillante, que implica materiales dañinos en la producción.

En un aspecto, las formas de realización usan una capa de material de nitruro de cromo en bicapa que comprende una primera capa de material de nitruro de cromo uniforme y una segunda capa de material de nitruro de cromo escalonada localizada y formada encima de un sustrato para proporcionar un artículo que se forma del sustrato recubierto con capa de material de nitruro de cromo en bicapa resultante con reflectividad aumentada y agrietamiento inhibido. En las formas de realización, la segunda capa de material de nitruro de cromo escalonada tiene una concentración de cromo creciente (es decir, en general que aumenta uniformemente) y una concentración de nitrógeno decreciente (es decir, en general que disminuye uniformemente) para en una forma de realización particular dar una superficie de cromo muy reflectante y partes menores de nitruro de cromo de coeficiente variable de expansión térmica.

Como entiende un experto en la materia, las formas de realización no requieren el uso de una capa de "recubrimiento base" de pintura (es decir, tal como, pero no limitada una capa de material de nivelación) bajo la primera capa de material de nitruro de cromo, como con otros métodos de recubrimiento de capa de material de cromo de PVD. Además, las formas de realización tampoco requieren un "recubrimiento transparente" de pintura protectora encima de la capa de material de nitruro de cromo, ya que tiene alta resistencia a la abrasión y química por sí misma.

Un recubrimiento de capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización se puede depositar usando sistemas de recubrimiento al vacío comercialmente disponibles sin que se requiera ninguna modificación. Un artículo recubierto de capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización se puede producir a un coste menor que un artículo recubierto de capa de cromo galvanizado, y no usa sustancias químicas o gases dañinos para el medio ambiente.

La figura 1 muestra un diagrama transversal esquemático de un artículo que incluye una capa de material de nitruro de cromo en bicapa localizada y formada encima de y sobre un sustrato según las formas de realización.

Como se ilustra en la figura 1, el artículo en un primer caso comprende un sustrato 10. El sustrato 10 puede, en general, comprender cualquiera de varios materiales que se usan en cualquiera de varias aplicaciones industriales y de consumo. A este respecto, el sustrato 10 puede comprender materiales seleccionados del grupo que incluye, pero no limitado a, materiales cerámicos, materiales metálicos, materiales de polímeros orgánicos y compuestos de materiales cerámicos, materiales metálicos y materiales de polímeros orgánicos. Asimismo, el sustrato 10 se puede

usar en aplicaciones de productos de consumo e industriales tal como, pero no limitadas a, aplicaciones de productos reflectantes y aplicaciones de productos de automoción. El sustrato 10 puede además comprender cualquiera de varios factores de forma y, aunque se ilustra como un sustrato plano en la figura 1, el sustrato 10 no necesita necesariamente ser un sustrato plano, sino que el sustrato 10 puede más bien comprender un sustrato topográfico tal como, pero no limitado a un sustrato de superficie curvada.

Como también se ilustra en la figura 1, el sustrato 10 tiene localizada y formada sobre el mismo y encima del mismo una capa de material de nivelación 12 (es decir, una capa de material de planarización), que típica y preferiblemente se forma a un espesor desde aproximadamente 1.000 nm hasta aproximadamente 25.000 nm. La capa de material de nivelación 12 puede comprender un material de nivelación seleccionado del grupo que incluye, pero no está limitado a, materiales de nivelación de polímeros orgánicos y materiales de nivelación de óxidos metálicos inorgánicos tal como, pero no limitados a materiales de nivelación de óxidos metálicos derivados de sol-gel.

Como también se ilustra en la figura 1, la capa de material de nivelación 12 tiene localizada y formada sobre la misma y encima de la misma una primera capa de material de nitruro de cromo 14. En el contexto de las formas de realización la primera capa de material de nitruro de cromo 14 tiene un primer espesor, una primera concentración de cromo uniforme y una primera concentración de nitrógeno uniforme. En las formas de realización, el primer espesor es preferiblemente desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 1000 nanómetros. Asimismo, la primera concentración de cromo uniforme y la primera concentración de nitrógeno uniforme son iguales en concentración atómica y se pretende que proporcionen una capa de material de nitruro de cromo estequiométrico (es decir, CrN), aunque las formas de realización también se pretenden como operativas cuando se usan materiales de nitruro de cromo no estequiométrico como punto de partida.

Por último, la figura 1 muestra una segunda capa de material de nitruro de cromo 16 localizada y formada sobre y encima de la primera capa de material de nitruro de cromo 14. En las formas de realización, la segunda capa de material de nitruro de cromo 16 tiene un segundo espesor, una segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente y una segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente. En el contexto de las formas de realización, el segundo espesor es desde aproximadamente 100 a aproximadamente 150 nm. Asimismo, la segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente se pretende en un caso particular que de cromo puro durante los últimos 10 nm a 20 nm de la segunda capa de material de nitruro de cromo. En una alternativa, la segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente se pretende en otro caso particular que de un material de nitruro de cromo rico en cromo en la última parte de la segunda capa de material de nitruro de cromo 16. Tal material de nitruro de cromo comparativamente rico en cromo puede tener una proporción atómica cromo:nitrógeno desde aproximadamente 1:0,7 hasta aproximadamente 1:0,2.

Como se ha descrito anteriormente, una capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización (es decir, que incluye la primera capa de material de nitruro de cromo 14 y la segunda capa de material de nitruro de cromo 16) proporciona un artículo recubierto de capa de material de nitruro de cromo en bicapa con propiedades de reflectividad superiores y propiedades de resistencia a agrietamiento.

II. Condiciones de proceso para formar un artículo recubierto de capa de material de nitruro de cromo en bicapa

En un primer caso, la siguiente lista enumera las directrices preferidas de fabricación para preparar un artículo recubierto de capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización.

A. Aplicar un recubrimiento base de capa de material de nivelación de polímero orgánico para rellenar huecos y nivelar la superficie de un sustrato, creando de esta manera un acabado de superficie de sustrato liso para el sustrato deseado que se va a recubrir cuando se fabrica el artículo. El recubrimiento base de capa de material de nivelación de polímero orgánico debe ser compatible con procesamiento al vacío.

B. Antes del procesamiento de la capa de material de nitruro de cromo en bicapa alcanzar un nivel de vacío que minimice o elimine la contaminación de gases oxígeno, hidrógeno y nitrógeno, es decir, $\leq 0,0107$ Pa (es decir, $\leq 8,0 \times 10^{\text{exp}-5}$ torr).

C. No superar los límites de estabilidad térmica de cualquiera del sustrato deseado que se va a recubrir o el recubrimiento base de la capa de material de nivelación orgánico, durante el procesamiento.

D. Depositar sobre el recubrimiento base de la capa de material de nivelación orgánico una primera capa de material de nitruro de cromo que ofrece la durabilidad y resistencia a la abrasión para la aplicación del producto, y una base para la segunda capa de material de nitruro de cromo (es decir, ≥ 200 nm).

E. Depositar sobre la primera capa de material de nitruro de cromo la segunda capa de material de nitruro de cromo que incluye una capa de transición en gradiente que varía, o etapas cortas desde un material de nitruro de cromo puro a un material de cromo puro (se prefiere argón como un gas de transición inerte, aunque se podrían usar otros gases inertes). Esta segunda capa de material de nitruro de cromo tiene aproximadamente 100 nm de espesor con solo los últimos 10 nm a 20 nm depositados como cromo puro.

F. Los parámetros de pulverización catódica para la configuración del sistema usados durante las deposiciones de la capa de material de nitruro de cromo incluían (es decir, en el contexto de una variabilidad del 20%):

- 5 1. ~ 0,133 Pa (1,0 mtorr) de nitrógeno; y
2. ~ 100 vatios por pulgada cuadrada de densidad de potencia en el cátodo pulverizador (Sierra Applied Science 5" x 36" magnetron planar), 20 kW, 675 V, 30 A (puede variar para controlar la carga térmica en el sustrato); donde
3. se controló una velocidad de deposición por potencia y tiempo, así como los sustratos que se rotaban dentro y fuera de un plasma pulverizador; y
- 10 4. una capa en gradiente puede ser o bien de transición lineal desde nitrógeno al 100% a argón al 100% o transición con etapas cortas secuenciales que cambian la proporción de gas nitrógeno respecto a argón en incrementos del 10%, ya que ambos métodos crean una capa de material de nitruro de cromo aleado con cromo metálico.

15 Aunque incluido en las formas de realización anteriores, el recubrimiento base de capa de material de nivelación orgánico puede no requerirse si el estado de la superficie del sustrato es suficiente para dar una calidad de superficie deseada de un artículo recubierto de capa de material de nitruro de cromo en bicapa del producto acabado. Por tanto, las formas de realización no se pretenden limitadas a superficies de sustrato recubiertas con base de capa de material de nivelación, y por tanto las formas de realización cubren la aplicación del recubrimiento de capa de material de nitruro de cromo en bicapa representado directamente sobre un sustrato. También se debe indicar que un recubrimiento de base de material de nivelación de polímero orgánico aplicado en un sustrato de polímero orgánico puede realmente aumentar la dureza de una superficie del sustrato de polímero orgánico. La dureza de la superficie del sustrato de polímero orgánico se sabe que tiene un efecto en la resistencia a la abrasión del sistema sustrato-capa de material de nitruro de cromo en bicapa entero. Mayor dureza de superficie se traduce en resistencia a la abrasión mejorada en el artículo de capa de material de nitruro de cromo en bicapa acabado. Por tanto, aunque no requerido por las formas de realización, la inclusión del recubrimiento de base de capa de material de nivelación de polímero orgánico con frecuencia es deseable.

25 Además, también es posible practicar el método representado cuando un sustrato de polímero orgánico primero se planariza con una capa de material de nivelación inorgánico, tal como, pero no limitado a una capa de material de nivelación de SiO₂ u óxido metálico inorgánico relacionado. Por tanto, una capa de material de nivelación, si está presente, no necesita ser una capa de material de nivelación orgánica en composición, sino que más bien puede incluir cualquier tipo de tecnología de composición de material de nivelación tal como, pero no limitado a, metálica, de vidrio, cristalina y otras, y no se limitará a esas en ninguna forma de realización particular.

30 Se sabe además que la deposición de cromo en una cámara de deposición de vapor física actúa como un "captador" para gases contaminantes. Por tanto, aunque alcanzar un vacío inicial de < 0,0107 Pa (< 8 x 10⁻⁵ torr) es preferido; las formas de realización se pueden llevar a cabo a presiones iniciales sustancialmente mayores que esta.

35 En las formas de realización anteriores, un fin es fabricar un artículo que comprende una película reflectante brillante consistente con un aspecto de una capa de cromo galvanizado. Sin embargo, si un objetivo evoluciona para crear una capa más oscura tal como una capa con el aspecto de "níquel chapado" o "cromo oscuro" el color y brillo de una capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización se puede alterar terminando el gradiente con una segunda capa de material de nitruro de cromo en cualquier proporción de nitrógeno respecto a argón. Este produce un intervalo de color y brillo desde el cromo oscuro (~54% reflectante) hasta brillo de cromo completo (~76% reflectante).

40 Además, se contempla en las formas de realización que la capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización se pueda aplicar a un sustrato de polímero orgánico ya que esta aplicación particular puede tener valor comercial. Sin embargo, las formas de realización no se limitarán a sustratos de polímeros orgánicos. También se contemplan sustratos inorgánicos tal como, pero no limitados a, vidrios, cerámicas, cristales y metales, como sustratos viables en el contexto de las formas de realización.

III. Rendimiento funcional para artículos recubiertos de capa de material de nitruro de cromo en bicapa

55 Para evaluar la viabilidad de la capa de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización, se realizaron varios ensayos funcionales en muestras preparadas de forma apropiada. Se proporcionan a continuación muestras de prueba, métodos de prueba y resultados de prueba particulares.

A. Prueba de agrietamiento por tensión

60 Se ensayaron varias muestras de prueba de policarbonato para determinar la resistencia al agrietamiento inducido por tensión tras la fabricación. Para ese fin, capas metálicas pulverizadas, incluyendo capas de material de nitruro de cromo en bicapa según las formas de realización, o bien se aplicaron directamente sobre los sustratos de policarbonato o encima de los sustratos de policarbonato sobre los que primero se depositó una capa de material de nivelación. Las capas de recubrimiento metálico ensayadas incluían: (1) una única capa de cromo (Cr); (2) una segunda capa de

5 cromo (Cr) sobre una primera capa de nitruro de cromo (CrN) con una interfase distinta; y (3) una segunda capa de nitruro de cromo/cromo (CrN-Cr) escalonado encima de una primera capa de nitruro de cromo monolítico (CrN).

5 Como se ilustra en la tabla I, los únicos recubrimientos de capa metálica que permanecieron libres de grietas fueron los que consistían en un recubrimiento de capa de material de nitruro de cromo escalonado en bicapa de CrN-Cr sobre CrN. Estos recubrimientos de capa de material de nitruro de cromo en bicapa permanecieron libres de grietas cuando se depositaron directamente en policarbonato o en sustratos de policarbonato preparados con capa de material de nivelación de pintura base.

10

Tabla 1

Material del sustrato	Pintura base	1ª capa de PVD	2ª capa de PVD	Interfase de capas	Pintura superior	Resultado
Policarbonato	Sí	cromo	Ninguna	N/A	no	agrietamiento
Policarbonato	Sí	CrN	Cromo	distinta	no	agrietamiento
Policarbonato	Sí	CrN	CrN-Cr	escalonada	no	sin agrietamiento
Policarbonato	No	cromo	Ninguna	ninguna	no	agrietamiento
Policarbonato	No	CrN	Cromo	distinta	no	agrietamiento
Policarbonato	No	CrN	CrN-Cr	escalonada	no	sin agrietamiento

Las muestras sin agrietamiento se sometieron a las siguientes pruebas funcionales, y todas las muestras sin grietas permanecieron sin grietas a lo largo de las siguientes pruebas funcionales.

15

1. Pruebas

a. Adhesión

20

Usar ASTM D3359

b. Corrosión

1. Usar ASTM B117

25

2. El tiempo de prueba fue 50 horas

c. Ciclo térmico

Someter las muestras individuales a 5 ciclos de lo siguiente:

30

1. Ir a 80 +/- 2°C a una velocidad de transición de 1,5 +/- 0,5°C/minuto
2. Empapar a 80 +/- 2°C durante 2 horas
3. Ir a 23,9 +/- 2°C a una velocidad de transición de 1,5 +/- 0,5°C/minuto
4. Empapar a 23,9 +/- 2°C durante 1 hora
- 35 5. Ir a -20 +/- 2°C a una velocidad de transición de 1,5 +/- 0,5°C/minuto
6. Empapar a -20 +/- 2°C durante 2 horas
7. Ir a 23,9 +/- 2°C a una velocidad de transición de 1,5 +/- 0,5°C/minuto
8. Empapar a 23,9 +/- 2°C durante 1 hora

40

2. Requisitos de rendimiento

a. Adhesión

45

1. La pérdida de adhesión se evaluó usando ASTM D 3359, Fig. 1
2. A menos que se indique de otra manera la muestra era clase 4B o 5B.

b. Corrosión

50

1. No hubo formación de abultamientos, deslaminación o pérdida de adhesión al sustrato.
2. Se usó ASTM D 3359, Fig. 1, para la evaluación. La muestra era clase 4B o 5B.

c. Ciclo térmico

55

1. No hubo formación de abultamientos, deslaminación o pérdida de adhesión al sustrato.
2. Se usó ASTM D 3359, Fig. 1, para la evaluación. La muestra era clase 4B o 5B.

B. Prueba de vapor ácido concentrado

Se aplicaron varios recubrimientos de capa de material en bicapa con aspecto metálico diferentes según las formas de realización a un sustrato plástico de sulfuro de polifenileno relleno de vidrio al 40%. Estas muestras de prueba se ensayaron suspendiéndolas sobre un vaso de precipitado lleno con una solución acuosa al 23% de ácido clorhídrico durante 24 horas. Como se ilustra en la tabla 2, las muestras que incluían las capas de material de nitruro de cromo en bicapa sobrevivieron.

5

Tabla 2

Material sustrato	Pintura base	1ª capa de PVD	2ª capa de PVD	Interfase de capas	Pintura superior	Resultado
PPS (40% GF)	Sí	Acero inoxidable	Ninguna	N/A	sí	recubrimiento eliminado
PPS (40% GF)	Sí	Cromo 80/20	Ninguna	N/A	sí	recubrimiento eliminado
PPS (40% GF)	Sí	nicromo	Ninguna	N/A	no	recubrimiento eliminado
PPS (40% GF)	Sí	CrN	CrN-Cr (50% Cr)	escalonada	no	recubrimiento intacto
PPS (40% GF)	Sí	CrN	Ninguna	N/A	no	recubrimiento intacto
PPS (40% GF)	Sí	CrN	CrN-Cr (50% Cr)	escalonada	no	recubrimiento intacto

10 C. Prueba CASS

Una serie de muestras de prueba similares a las usadas en la tabla 1 se sometieron a prueba de rociado con sal acelerada de cloruro de cobre y ácido acético (prueba CASS) según ASTM B 368-09. Como se ilustra en la tabla 3, los resultados de la prueba indican que los sustratos con pintura base antes del recubrimiento de capa de material de nitruro de cromo en bicapa rindieron mejor en el contexto de resistencia a la corrosión. Esto puede indicar que recubrir con pintura base un sustrato añade protección adicional a un ataque de solución de sal en spray de un sustrato.

15

Tabla 3

Material sustrato	Pintura base	1ª capa de PVD	2ª capa de PVD	Interfase de capas	Espesor (nm)	Resultado
Policarbonato	Sí	CrN	CrN-Cr (100% Cr)	escalonada	360	sin cambios
Policarbonato	Sí	CrN	CrN-Cr (100% Cr)	escalonada	360	sin cambios
Policarbonato	Sí	CrN	CrN-Cr (100% Cr)	escalonada	490	sin cambios
Policarbonato	No	CrN	CrN-Cr (100% Cr)	escalonada	490	ligero agrietado
Policarbonato	Sí	CrN	CrN-Cr (100% Cr)	escalonada	360	sin cambios
Policarbonato	No	CrN	CrN-Cr (100% Cr)	escalonada	360	ligero agrietado

20

El uso de los términos “un” y “una” y “el” y “la” y referentes similares en el contexto de describir la invención (especialmente en el contexto de las siguientes reivindicaciones) se debe interpretar para que cubra tanto el singular como el plural, a menos que se indique de otra manera en el presente documento o claramente se contradiga por el contexto. Los términos “comprender”, “tener”, “incluir”, y “contener” se deben interpretar como términos abiertos (es decir, que significan “incluir, pero no limitado a”) a menos que se indique de otra manera. El término “conectado” se debe interpretar como contenido parcial o completamente en, unido a, o unido con, incluso si hay algo interpuesto.

25

La enumeración de intervalos de valores en el presente documento se pretende solamente que sirva como un método abreviado de referirse individualmente a cada valor separado que está en el intervalo, a menos que de indique de otra manera en el presente documento, y cada valor separado se incorpora en la especificación como si se enumerara individualmente en el presente documento.

30

Todos los métodos descritos en el presente documento se pueden realizar en cualquier orden adecuado a menos que se indique de otra manera en el presente documento o de otra manera claramente se contradiga por el contexto. El uso de cualquiera de los ejemplos, o lenguaje ejemplar (por ejemplo, “tal como”) proporcionado en el presente documento, se pretende solamente para iluminar mejor las formas de realización de la invención y no impone una limitación en el ámbito de la invención a menos que se reivindique de otra manera.

35

Ningún vocabulario en la invención se debe interpretar como que indica algún elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

40

Será aparente para los expertos en la materia que se pueden hacer varias modificaciones y variaciones a la presente invención sin separarse del ámbito de la invención. No hay intención de limitar la invención a la forma o formas

específica(s) divulgadas, sino por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, construcciones alternativas, y equivalentes que están dentro del ámbito de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas. Por tanto, se pretende que la presente invención cubra las modificaciones y variaciones de esta invención siempre que estén dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende:
 - 5 un sustrato;
una primera capa de material de nitruro de cromo localizada sobre el sustrato y que tiene un primer espesor, una primera concentración de cromo uniforme y una primera concentración de nitrógeno uniforme;
una segunda capa de material de nitruro de cromo localizada sobre la primera capa de material de nitruro de cromo y que tiene un segundo espesor, una segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente
10 escalonada y una segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada;
en donde el primer espesor es desde 200 a 1000 nanómetros; y
en donde el segundo espesor es desde 100 a 150 nanómetros.
 2. El artículo de la reivindicación 1, en donde el sustrato comprende un material seleccionado del grupo que
15 consiste en materiales metálicos, materiales de óxidos de metales y materiales de polímeros orgánicos.
 3. El artículo de la reivindicación 1, en donde:
 - 20 la primera concentración de cromo uniforme y la primera concentración de nitrógeno uniforme proporcionan una proporción atómica de 1:1; y
la segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y la segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada terminan en un material de cromo puro en la superficie expuesta de la segunda capa de material de nitruro de cromo.
 - 25 4. El artículo de la reivindicación 3, en donde el material de cromo puro tiene un espesor de 10 a 20 nanómetros.
 5. El artículo de la reivindicación 1, en donde:
 - 30 la primera concentración de cromo uniforme y la primera concentración de nitrógeno uniforme proporcionan una proporción atómica de 1:1; y
la segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y la segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada terminan en un material de nitruro de cromo comparativamente rico en cromo en la superficie expuesta de la segunda capa de material de nitruro de cromo.
 - 35 6. El artículo de la reivindicación 5, en donde el material de nitruro de cromo comparativamente rico en cromo tiene una proporción atómica cromo: nitrógeno de 1:0,7 a 1:0,2.
 7. El artículo de la reivindicación 1 que además comprende una capa de material de nivelación localizada
40 interpuesta entre el sustrato y la primera capa de material de nitruro de cromo, y
en donde preferiblemente la capa de material de nivelación comprende un material seleccionado del grupo que consiste en materiales de polímeros orgánicos y materiales de óxidos inorgánicos.
 8. El artículo de la reivindicación 1, en donde el artículo comprende un componente de automoción, o en donde el
45 artículo comprende un componente decorativo.
 9. Un método para fabricar un artículo que comprende:
 - 50 formar encima de un sustrato una primera capa de material de nitruro de cromo que tiene un primer espesor, una primera concentración de cromo uniforme y una primera concentración de nitrógeno uniforme;
formar encima del sustrato y sobre la primera capa de material de nitruro de cromo una segunda capa de material de nitruro de cromo que tiene un segundo espesor, una segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y una segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente
55 escalonada;
en donde el primer espesor es desde 200 a 1000 nanómetros; y
en donde el segundo espesor es desde 100 a 150 nanómetros.
 - 60 10. El método de la reivindicación 9, en donde:
 - la primera concentración de cromo uniforme y la primera concentración de nitrógeno uniforme proporcionan una proporción atómica de 1:1; y
la segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y la segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada terminan en un material de cromo puro en la superficie
65 expuesta de la segunda capa de material de nitruro de cromo.
 11. El método de la reivindicación 9, en donde:

la primera concentración de cromo uniforme y la primera concentración de nitrógeno uniforme proporcionan una proporción atómica de 1:1; y

5 la segunda concentración de cromo que aumenta progresivamente escalonada y la segunda concentración de nitrógeno que disminuye progresivamente escalonada terminan en un material de nitruro de cromo comparativamente rico en cromo en la superficie expuesta de la segunda capa de material de nitruro de cromo.

12. El método de la reivindicación 9, en donde la primera capa de material de nitruro de cromo y la segunda capa de material de nitruro de cromo se forman usando un método de deposición de pulverización catódica, o en
10 donde la primera capa de material de nitruro de cromo y la segunda capa de material de nitruro de cromo se forman usando un método de PVD.

13. El método de la reivindicación 9 que además comprende formar una capa de material de nivelación interpuesta entre el sustrato y la primera capa de material de nitruro de cromo, y preferiblemente en donde la formación de la capa de material de nivelación comprende formar una capa de material de nivelación de polímero orgánico,
15 o en donde la formación de la capa de material de nivelación comprende formar una capa de material de nivelación inorgánico.

<u>16</u>	segunda capa de material de nitruro de cromo (escalonada) - 100 a 150 nanómetros
<u>14</u>	primera capa de material de nitruro de cromo (uniforme) - 200 a 1000 nanómetros
<u>12</u>	capa de material de nivelación (opcional) - 1000 a 25000 nanómetros
<u>10</u>	sustrato

FIG. 1