



REPÚBLICA ARGENTINA
PODER EJECUTIVO NACIONAL
MINISTERIO DE INDUSTRIA
SECRETARIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INSTITUTO NACIONAL de la PROPIEDAD INDUSTRIAL



TÍTULO DE
PATENTE DE INVENCION

AR049669B1

ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES, CONFORME LO
ESTABLECIDO EN EL EXPEDIENTE RESPECTIVO Y EN VIRTUD DE LO
ESTABLECIDO POR LA LEY 24.481 (T.O.1996), Y SU DECRETO
REGULATORIO (DECRETO 260/96, ANEXO II), EXTIENDE EN
NOMBRE DE LA NACION ARGENTINA EL PRESENTE TITULO A CEVA,
INGENIERO PEDRO COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA

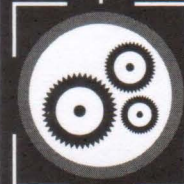
CONCEDITA LA CONCESION DE PATENTE DE INVENCION
POR EL MÉTODO PARA RECUBRIR SUSTRATOS METÁLICOS CON UNA
CAPA DE CARBONO AMORFO DURO.
LA DOCUMENTACION ANEXA ES COPIA FIEL DE LA DEPOSITADA
EN EL INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
CONFORME A LO ESTABLECIDO EN EL ART. 35 DE LA LEY 24.481
(DECRETO 260/96 - ANEXO I), EL TERMINO POR EL QUE SE
CONCEDIDA LA PATENTE ES POR VEINTE AÑOS IMPROPRORROGABLES
CONTADOS A PARTIR DE LA PRESENTACION DE LA SOLICITUD, POR
LO CUAL EXPIRARA EL DIA:
13 DE JULIO DE 2025

BUENOS AIRES, 27 DE DICIEMBRE DE 2012


DR. EDUARDO ARIAS
COMISARIO
ADMINISTRACION NACIONAL DE PATENTES



INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
ARGENTINA



Patentes de Invención
Modelos de Utilidad



Marcas



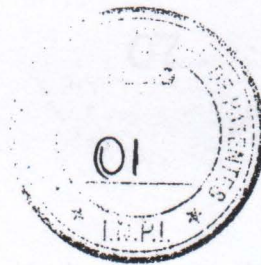
Modelos y Diseños
Industriales



Transferencia de
Tecnología



Información
Tecnológica



Memoria Descriptiva de la Patente de Invención

denominada

“MÉTODO PARA RECUBRIR SUSTRATOS METÁLICOS CON UNA PELÍCULA DE CARBONO AMORFO DURO”

Solicitada por

Comisión Nacional de Energía Atómica, residente en

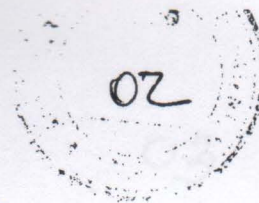
Av. del Libertador 8250, Ciudad Atma. de Buenos Aires, República Argentina

y Alejandro Pedro CEVA, residente en

Ugarteche 3050 - PB.1, Ciudad Atma. de Buenos Aires

**Inventores: Hugo Alberto HUCK
María Elba REINOSO**

Por el plazo de 20 años



La presente invención se refiere a un método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro.

La novedad de la invención consiste en que es un método para recubrir metales con películas delgadas de carbono amorfo duro de más de $2\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, mediante un haz de iones de energía variable, generando previamente una interfaz de silicio.

En la actualidad existe una gran variedad de métodos para depositar películas de carbono amorfo duro sobre sustratos metálicos; en algunos de ellos el recubrimiento se realiza mediante un plasma y en otros por medio de un haz de iones rico en carbono, como en el método divulgado por la patente argentina 250,221. Cada uno de ellos presenta variantes en su realización.

En el caso de los métodos que utilizan plasma, existen diferentes tipos y composiciones de gases precursores. Además, el plasma puede estar asistido por alta tensión o radiofrecuencia; también varía la temperatura del sustrato a la que se hace el depósito, etc.

En los métodos con un haz de iones, estos pueden producirse ionizando un hidrocarburo o evaporando átomos de carbono de un material mediante el bombardeo de éste con iones energéticos (sputtering), generalmente se utiliza grafito. La energía de los iones es otro parámetro que cambia en los diferentes métodos, ésta puede variar desde 100 eV a 30000 eV.

Dependiendo del método utilizado las características mecánicas, estructurales y tribológicas del producto resultante son diferentes. En general las propiedades determinantes que caracterizan un recubrimiento de este tipo son la dureza, la adherencia a la superficie del objeto a recubrir y la resistencia al desgaste por rozamiento o abrasión. En algunos casos, cuando está en un medio químicamente agresivo, son importantes sus propiedades químicas.

03



de 2 Los métodos utilizados actualmente presentan inconvenientes para obtener, a la velocidad apropiada para requerimientos industriales, un material duro y con buena adherencia a sustratos diversos.

El acero es, en general, el material más utilizado como sustrato; obtener sobre él una buena adherencia de películas amorfas duras de espesores mayores al micrómetro presenta un problema debido a que las tensiones internas de la película son mayores que las fuerzas entre el recubrimiento y el sustrato, por lo que aquel tiende a despegarse. En los diferentes procesos es necesario preparar la superficie a recubrir porque cuanto más duro es el material de la película, menor es la adherencia. Los procedimientos utilizados son varios, siendo los más exitosos los que generan interfaces multicapa de dureza progresiva. Estos inconvenientes de adherencia se presentan también sobre las aleaciones de titanio utilizadas en prótesis.

Otro problema es lograr una velocidad de crecimiento de la película acorde a un proceso industrial. Cuando ésta es alta, en muchos casos, la superficie alcanza temperaturas superiores a 400 °C por lo cual en lugar de depositarse carbono amorfo duro se obtiene grafito microcristalino, con la consecuente pérdida de las propiedades requeridas. Velocidades del orden de 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$ son frecuentes pero para algunos fines no son suficientes.

La patente US 20050045468 divulga un método que con el propósito de mejorar la adherencia sobre sustratos magnéticos generan una interfaz de silicio amorfo, para ello realizan sputtering con argón o xenon sobre silicio cristalino. A diferencia de ellos, en el método de la invención se utiliza un haz de iones de silicio obtenido con gas silano como precursor y además la energía del haz de iones es variable. De esta manera se evita la contaminación de la interfaz que, como es sabido, reduce la adherencia de la película. En este procedimiento es posible regular la energía del haz de acuerdo al tipo de material del sustrato y a su terminación superficial.

El método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, de la invención, produce películas delgadas de más



de 2 μm de espesor con una velocidad de crecimiento de aproximadamente 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ en un área de 20 cm^2 con excelente adherencia sobre acero u otro sustrato metálico (por ejemplo, aleaciones de titanio) por medio de un haz de iones en un proceso en tres etapas in situ.

El método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, de la invención, consta de las siguientes etapas:

- (a) - Limpieza de la superficie del objeto a recubrir.
- (b) - Colocación del objeto a recubrir en una cámara de alto vacío.
- (c) - Limpieza superficial mediante un haz de iones de un gas noble, como ser argón.
- (d) - Depósito de una capa de silicio sobre la superficie a recubrir (metal), mediante un haz de iones provenientes de la ionización de silano (SiH_4). Dicha capa será la interfaz entre el metal y la de carbono que se hará posteriormente.
- (e) - Producción de la película de carbono amorfo duro, mediante un haz de iones de energía variable, provenientes de la ionización de un gas rico en carbono, como ser metano (CH_4).

Este procedimiento produce una película de dureza cercana a los 3000 Vickers, con excelente adherencia al sustrato y con una velocidad de crecimiento alta como se mencionó más arriba.

La película de carbono se produce mediante un haz de iones de energía variable: se comienza a formar con una energía alta de manera de que haya un progresivo enriquecimiento de carbono en la interfaz de silicio desde la superficie del sustrato, hasta que finalmente se comienza a obtener una película de carbono puro. En ese momento se va reduciendo la energía para finalizar en la más apta para tener una película con alta dureza.

El objetivo principal del método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, de la invención, es el tratamiento

integral de la superficie a recubrir mediante un haz de iones de energía variable, mediante la generación de una interfaz de silicio para lograr una buena adherencia de la película de carbono amorfo duro al sustrato metálico, y el crecimiento de la película de carbono.

Un segundo objetivo del método para recubrir sustratos metálicos, de la invención, es lograr el depósito de carbono amorfo duro sobre sustratos metálicos, produciendo películas delgadas de más de 2 μm de espesor con una velocidad de crecimiento adecuada para procesos industriales, aproximadamente más de 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Una aplicación de la presente invención es la protección de superficies expuestas al desgaste, a la abrasión o a ataques químicos, en general.

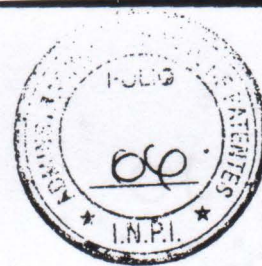
Otra aplicación de la presente invención es el endurecimiento superficial de elementos de corte, como hojas de afeitar, bisturís, cuchillas de máquinas de cortar el pelo, etc.

Otra aplicación de la presente invención es como recubrimiento biocompatible de prótesis de aleaciones de titanio con capacidad de oseointegración, como por ejemplo, prótesis de cadera, implantes dentales, etc.

Otra aplicación de la presente invención es la protección de elementos de la industria textil del desgaste producido por el hilo al circular, por ejemplo en las pinzas-tapas.

A fin de alcanzar una mejor comprensión de la presente invención y mayor entendimiento de las ventajas comentadas, se realiza a continuación la descripción detallada del método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, de la presente invención. El mismo consta de las siguientes etapas:

- (a) - Limpieza con algún solvente (por ejemplo acetona) del objeto a recubrir. El objeto es colocado en un alojamiento que lo sostiene y



- (b) - que permite una buena conducción térmica para evitar su excesivo calentamiento durante el proceso. La terminación superficial del objeto debe tener una rugosidad menor a $0,25 \mu\text{m}$.
- (c) - Colocación en una cámara de alto vacío enfrente a la fuente de iones donde se producen los distintos haces. Antes de iniciar el depósito, la presión debe ser menor que 10^{-5} mbar para evitar contaminaciones.
- (d) - Limpieza iónica con argón. Para esto se introduce el gas argón en la fuente de iones, se lo ioniza y se hace incidir el haz de iones resultante sobre la superficie a recubrir con una energía aproximada de 500 eV, la corriente incidente sobre el sustrato es de aproximadamente de 5 a 10 mA/cm^2 durante aproximadamente 15 a 30 segundos. En esta etapa se elimina la posible existencia de óxidos superficiales mal adheridos.
- (e) - Generación de interfaz de silicio. Se introduce gas silano en la fuente de iones, se lo ioniza y el haz de iones resultante impacta sobre la superficie a recubrir con una energía de 1000-3000 eV durante un tiempo del orden de 60 segundos dependiente del sustrato; la corriente del haz es de aproximadamente de 10 mA/cm^2 . De esta forma se produce una interfaz de silicio amorfo y microcristalino de 0,01- $0,1 \mu\text{m}$ de espesor.
- (f) - Generación de película de carbono. Se introduce gas metano en la fuente de iones se lo ioniza y el haz de iones resultante es acelerado hacia el sustrato. Inicialmente la energía del haz es de 1000-3000 eV y progresivamente va disminuyendo hasta 500-200 eV en un lapso de aproximadamente de 60 segundos. Luego permanece en este valor hasta finalizar el recubrimiento.

La duración total del proceso para obtener un recubrimiento es de aproximadamente 6 minutos.



Con el procedimiento propuesto, se realiza un recubrimiento de carbono amorfo duro sobre un sustrato metálico generando una interfaz de silicio previa para mejorar su adherencia, por medio de un haz de iones de energía bien definida que va variando progresivamente entre 3000 y 200 eV. Todo el procedimiento (limpieza iónica con argón, generación de la interfaz de silicio y depósito del recubrimiento de carbono amorfo) se realiza en el mismo equipo en una secuencia programada con una duración total del proceso de aproximadamente 6 minutos para hacer un recubrimiento de 2 μm de espesor en una superficie de 20 cm^2 .

Este recubrimiento es apto para proteger superficies expuestas al desgaste, a la abrasión o a ataques químicos. Se pueden dar diferentes ejemplos como referencia de sus posibles usos: es apto para proteger elementos de corte, como hojas de afeitar, bisturís, cuchillas de máquinas de cortar el pelo etc.; ha demostrado ser útil para proteger elementos de la industria textil del desgaste producido por el hilo al circular, por ejemplo en las pinzas-tapas; es utilizado como recubrimiento biocompatible de prótesis con capacidad de oseointegración como por ejemplo, prótesis de cadera, implantes dentales, etc.

Para mayor aclaración de la presente invención, y la manera en que la misma ha de ser llevada a la práctica, se explica a continuación un ejemplo de realización del método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, de la invención, en una aplicación específica, como es el recubrimiento de cuchillas de máquina de cortar el pelo.

Un haz de iones de alta densidad de corriente es generado por medio de una fuente de iones que ioniza moléculas del gas introducido en ella. La ionización es producida mediante un arco eléctrico entre un filamento caliente a un potencial negativo y un ánodo a potencial de tierra colocado frente al filamento. Los electrones atraviesan el ánodo por un agujero de 10 mm de diámetro e ionizan el gas en una segunda cámara. El plasma dentro de la fuente de iones es confinado por un campo magnético inducido



por un arreglo de imanes permanentes. Esta configuración es muy eficiente y permite producir haces de iones de más de 100 mA de corriente.

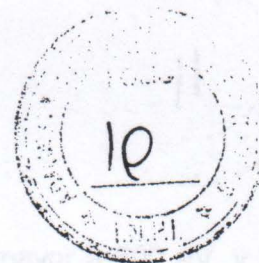
El recubrimiento de la cuchilla de la máquina de cortar el pelo se realiza de la siguiente manera:

- (a) - Se coloca la cuchilla en un alojamiento de aluminio que tiene la forma de ésta para que haya un buen contacto térmico y disipar así el calor producido en el proceso. El conjunto se limpia con acetona en un equipo de ultrasonido.
- (b) - Se coloca el conjunto cuchilla-alojamiento en una cámara de alto vacío frente a la fuente de iones y se conecta a una fuente de alta tensión a potencial negativo. La geometría de la óptica iónica y la disposición de los imanes permanentes tiene que ser compatible con la forma de la pieza a recubrir, en el caso de las cuchillas se procura que la sección transversal del haz tenga una forma rectangular para ser más eficiente. La presión en la cámara debe ser menor a 10^{-5} mbar antes que comience el proceso.
- (c) - Se introduce gas argón en la fuente de iones antes descrita, se lo ioniza y se hace incidir el haz de iones resultante sobre la superficie a recubrir a una energía de 500 eV, esta energía es proporcionada por la fuente de alta tensión mencionada; la corriente incidente es de aproximadamente de 5 mA/cm^2 durante 30 segundos. En esta etapa se elimina la posible existencia de óxidos superficiales mal adheridos.
- (d) - Se introduce gas silano en la fuente de iones, se lo ioniza y se hace incidir el haz de iones resultante sobre la superficie a recubrir con una energía de 3000 eV durante un tiempo de 60 segundos; la corriente es de aproximadamente de 5 mA/cm^2 . De esta forma se produce una interfaz de silicio amorfo y microcristalino de $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor.

- (e) - Se introduce gas metano en la fuente de iones, se lo ioniza y el haz de iones resultante es acelerado hacia el sustrato. Inicialmente la energía de este es de 3000 eV y progresivamente va disminuyendo hasta 500 eV en un lapso de 60 segundos. Permanece luego en este valor hasta finalizar el recubrimiento. La corriente es de aproximadamente de 10 mA/cm². Para un espesor de 2 µm en un área de 20 cm² se necesitan 3 minutos

El método utilizado, protege a la cuchilla del desgaste, aumentando su vida útil, y no afecta el filo; esto fue verificado comparando el desempeño para el corte de una cuchilla recubierta y otra sin el recubrimiento.

Siguen 13 reivindicaciones en página 10.



REIVINDICACIONES

Habiendo descrito y determinado la naturaleza y alcance de la presente invención, y la manera que la misma ha de ser llevada a la práctica, se declara lo que se reivindica como invención y de propiedad exclusiva:

1. Método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro caracterizado por comprender las siguientes etapas:
 - (a) - Limpieza de la superficie del objeto a recubrir,
 - (b) - Colocación del objeto a recubrir en una cámara de alto vacío, a una presión menor a 10^{-5} mbar,
 - (c) - Limpieza superficial mediante un haz de iones de un gas noble como ser argón,
 - (d) - Depósito de una capa de silicio sobre la superficie metálica a recubrir, mediante un haz de iones provenientes de la ionización de silano (SiH_4) la cual se realiza introduciendo gas silano en la fuente de iones, ionizándolo y el haz de iones resultante impacta sobre la superficie a recubrir con una energía de 1000 a 3000eV, produciendo una interfaz de 0,01- 0,1 μm de espesor, y
 - (e) - Depósito de la película de carbono amorfo duro, mediante un haz de iones de energía variable provenientes de la ionización de gas metano que se lo ioniza y el haz de iones resultante es acelerado hacia el sustrato donde inicialmente la energía del haz es de 1000 a 3000 eV y progresivamente va disminuyendo hasta una energía comprendida entre 500 a 200 eV y luego permanece en este valor hasta finalizar el recubrimiento produciendo una película delgada de carbono amorfo duro de más de 2 μm de espesor con una velocidad de crecimiento de aproximadamente 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$ en un área de 20 cm^2 .
2. Método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa (c) de Limpieza superficial mediante un haz de iones de un gas noble se realiza introduciendo el gas argón en la fuente de iones, ionizándolo y haciendo incidir el haz de iones



resultante sobre la superficie a recubrir, con una energía mayor a 500 eV, y la corriente incidente sobre el sustrato es de 5 a 10 mA/cm².

3. Método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, según la reivindicación 2, caracterizado porque dicha etapa (a) de Limpieza de la superficie del objeto a recubrir se realiza colocando al objeto a recubrir en un alojamiento que lo sostiene y efectuando la limpieza con un solvente.
4. Método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho alojamiento es metálico y se coloca el objeto a recubrir con un medio de contacto térmico, para disipar el calor producido en el proceso.
5. Método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato metálico a recubrir es acero.
6. Método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato metálico a recubrir es una aleación de titanio.
7. Método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato metálico es un elemento de corte de acero.
8. Método para recubrir sustratos metálicos con una película de carbono amorfo duro, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque es aplicado a una prótesis.

Ing. Jorge Aníbal Fernández
Responsable de Patentes
Comisión Nacional de Energía Atómica

LA PRESENTE DOCUMENTACIÓN

CONSTA DE 11 FOJAS Y ES 60P/

FIEL DE LA QUE OBRA EN L/

ADMINISTRACIÓN NACIONAL DE

PATENTES.

BUENOS AIRES, 27/12/2012

Ing. Jorge A. Rodríguez
Especialista en Patentes
Comisión Nacional de Energía Atómica



REPÚBLICA ARGENTINA

- (10) PATENTE DE INVENCION
- (11) RESOLUCION NUMERO : AR049669B1
- (24) FECHA DE RESOLUCION : 27/12/2012
- (--) FECHA DE VENCIMIENTO : 13/07/2025
- (21) ACTA NUMERO : P20050102896
- (22) FECHA DE PRESENTACION : 13/07/2005
- (51) INT.CL.7 :C23C 14/48, 14/00, 14/06, 28/04
- (30) PRIORIDAD CONVENIO DE PARIS
- (54) TITULO : MÉTODO PARA RECUBRIR SUSTRATOS METÁLICOS CON UNA PELÍCULA DE CARBONO AMORFO DURO.
- (71) TITULAR :

CEVA, ALEJANDRO PEDRO
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (CNEA)

---- CON RESIDENCIA EN :

UGARTECHE 3050, PISO PB DTO. "1", CDAD. AUT. DE BUENOS AIRES, País
AR
AV. DEL LIBERTADOR 8250, CAPITAL FEDERAL 1429, País AR



INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
ARGENTINA