

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 451**

51 Int. Cl.:

C23C 16/34 (2006.01)

C23C 16/36 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2010** **E 10784281 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 2499275**

54 Título: **Cuerpos revestidos a base de un metal, un metal duro, un cermet o un material cerámico así como un procedimiento para el revestimiento de tales cuerpos**

30 Prioridad:

12.11.2009 DE 102009046667

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

02.01.2014

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**ENDLER, INGOLF y
HÖHN, MANDY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 436 451 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

Cuerpos revestidos a base de un metal, un metal duro, un cermet o un material cerámico así como un procedimiento para el revestimiento de tales cuerpos

SECTOR TÉCNICO

- 5 El invento se refiere a unos cuerpos revestidos a base de un metal, un metal duro, un cermet o un material cerámico, revestidos con un sistema estratificado de una o múltiples capas, que contiene por lo menos una capa de un cuerpo compuesto con un material duro, así como a unos procedimientos para el revestimiento de tales cuerpos. La capa de material duro conforme al invento, producida sobre los cuerpos, se distingue por una estructura de un cuerpo compuesto con una superficie homogénea y lisa, una alta estabilidad frente a la oxidación y una gran dureza
10 y se puede emplear en particular como capa protectora contra el desgaste sobre placas cortantes reversibles de Si_3N_4 y WC/Co y piezas constructivas de acero.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- 15 Las herramientas para la mecanización por corte de virutas deben de cumplir unos altos requisitos en lo que se refiere a la resistencia en estado estable y a la estabilidad frente a la abrasión. Unos revestimientos constituidos sobre la base de nitruros, carburos y carbonitruros del titanio se emplean desde hace mucho tiempo como capas protectoras contra el desgaste. En los últimos años, la tendencia se dirigía a proveer a estos revestimientos de una estabilidad frente a la oxidación más alta mediante la incorporación de aluminio.

- Se conocen unas capas de TiAlN con la estructura cúbica de NaCl así como diferentes procedimientos para su producción. En este caso se producen unas capas de TiAlN fcc (acrónimo de "face centered cubic = cúbico centrado en las caras) monofásico o de mezclas de TiAlN fcc y AlN hexagonal mediando utilización de procedimientos de PVD (acrónimo de Physical Vapor Deposition = deposición física desde la fase de vapor), CVD (acrónimo de Chemical Vapor Deposition = deposición química desde la fase de vapor) en plasma y CVD térmica (véanse el documento de solicitud de patente internacional WO 03/085152A2; la cita de K. Kawata, H. Sugimura, O. Takai, Thin Solid Films (Delgadas películas sólidas), 390 (2001) páginas 64-69; y el documento de patente alemana DE 10 2005 032 860 B4).

Mediante la incorporación de carbono y de otros metales, estas capas son mejoradas más aún de una manera continua, empleándose unos procedimientos tanto de PVD como también de CVD.

- Unos sistemas estratificados con unas capas de fcc-TiAlN puro se ilustran por ejemplo en el documento de patente china CN 101319302A. En este caso se describe un método para la deposición por PVD de una capa graduada lineal de TiAlCN, siendo producido el gradiente de C/N mediante una adición dosificada deliberada de N_2 y de C_2H_2 .

El documento de solicitud de patente WO 98/10120 A1 se ocupa de una pieza de trabajo revestida por PVD que tiene por lo menos dos capas que se suceden una a otra, la cual se compone de TiN, TiCN, TiAlN y TiAlCN.

- Una pieza de trabajo con un revestimiento reductor del desgaste, que se compone de nitruros, carbonitruros y carburos combinados de Ti y Al se describe en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2002/0136933 A1.

En el documento de solicitud de patente japonesa JP 05337705 A se ha patentado un cuerpo cortante revestido con una capa que se compone de Ti, Al y N y/o C. Este revestimiento es producido mediante una CVD en plasma.

- Se conocen también unas capas con una mezcla de fcc-TiAlN y de h-AlN (h es acrónimo de hexagonal) (documento DE 10 2007 000 512 B3) así como unas capas de una mezcla de fcc-($\text{Ti}_y\text{Al}_x\text{Me}_{1-x-y}$)N con un h-AlN, comprendiendo
40 Me los metales Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W o Si (documento US 2004/0115484 A1).

- Se conocen también unas capas de nanocuerpos compuestos que se componen de fcc-TiAlCN y carbono amorfo (véanse el documento US 2003/143402 A1; y la cita de J. Shieh y M. H. Hon, Plasma-enhanced chemical-vapor deposition of titanium aluminium carbonitride/amorphous carbon nanocomposite thin films [Deposición química desde la fase de vapor intensificada por plasma de delgadas películas de nanocuerpos compuestos de carbonitrato de titanio y aluminio/carbono amorfo], J. Vac. Sci. Technol., Enero/Febrero de 2002, A20,(1), páginas 87-92). Estas capas se producen mediante CVD en plasma. Los granos de TiAlCN con un tamaño a la escala de los nanómetros están empotrados en una matriz a base de carbono amorfo.

Además se conoce la adición de otros metales a capas de fcc-TiAlN.

El documento de solicitud de patente europea EP 1 574 594 A1 describe unas capas depositadas por PVD de un material duro, que contiene carbono, con una estructura nanocristalina que tiene la composición $(Al_xMe_1yMe_2z)CuE_1vE_2w$ con: **Me1** y **Me2** = unos metales, $x > 0,4$, $x + y + z = 1$ e $y, z \geq 0$ así como $1 > u > 0$ y $u + v + w = 1$ y $v, w \geq 0$. En este caso el contenido de carbono en los límites de los granos es más alto que en los nanocristales.

Un cuerpo revestido con un material duro con una capa depositada por CVD a base de $(Ti,Me)_{1-x}Al_x(C_yN_z)$ con **Me** = Zr y/o Hf se describe en el documento WO 2009/112117 A1. Estas capas se distinguen por una alta estabilidad frente a la oxidación y una alta resistencia a la abrasión.

EXPOSICIÓN DEL INVENTO

- 10 El invento se basa en la misión de desarrollar, para unos cuerpos de un metal, un metal duro, un cermet o un material cerámico, un sistema estratificado, que sea de una o múltiples capas y que tenga por lo menos una capa de un cuerpo compuesto con un material duro, que contenga como fases principales las de TiAlCN cúbico y de AlN hexagonal y que se distinga por una estructura de un cuerpo compuesto con una superficie homogénea y lisa, una alta estabilidad frente a la oxidación y una gran dureza. Está incluido en esta misión el desarrollo de un
- 15 procedimiento para la producción barata de tales revestimientos.

El problema planteado por esta misión se resuelve con las características de las reivindicaciones de esta patente, incluyendo el invento también unas combinaciones de las reivindicaciones dependientes individuales en el sentido de una combinación conjuntiva Y (del alemán UND-Verknüpfung).

- 20 Los cuerpos revestidos conforme al invento están caracterizados por el hecho de que ellos están revestidos como un sistema estratificado de una o múltiples capas, que tiene por lo menos una capa de un cuerpo compuesto con un material duro, que como fases principales contiene TiAlCN cúbico y AlN hexagonal, siendo el TiAlCN cúbico un fcc- $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ microcristalino con $x > 0,75$, $y =$ de 0 a 0,25 y $z =$ de 0,75 a 1 con un tamaño de los cristallitos de $\geq 0,1$ nm, y conteniendo esta capa de un cuerpo compuesto, en la región de los límites entre los granos, adicionalmente carbono amorfo con una proporción en masa de 0,01 % a 20 %.

- 25 El revestimiento de TiAlCN conforme al invento se distingue por una estructura microcristalina de un cuerpo compuesto, garantizando las dos fases principales fcc- $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ con $x > 0,75$ y AlN hexagonal una alta dureza y una alta estabilidad frente a la oxidación y contribuyendo el carbono amorfo a la reducción del rozamiento. La alta dureza de la capa de un cuerpo compuesto se conserva a lo largo de un amplio intervalo de composiciones hasta de 50 % en masa de h-AlN.

- 30 En comparación con esto, las capas de TiAlCN y de un nanocuerpo compuesto de acuerdo con el estado de la técnica, por causa del menor contenido de aluminio y del empotramiento de los cristales de TiAlCN en el carbono amorfo, poseen solamente una limitada estabilidad frente a la oxidación. La matriz de carbono amorfo se quema a partir de 400°C. Por consiguiente, ya no se presenta la cohesión en la capa de nanocuerpo compuesto a unas altas temperaturas.

- 35 La capa de TiAlCN conforme al invento muestra por el contrario, sin embargo, una estabilidad sorprendentemente alta frente a la oxidación a unas temperaturas hasta de 800°C. El alto contenido de aluminio de los componentes principales fcc-TiAlCN y AlN hexagonal, así como la estructura microcristalina, son evidentemente la base para la absorción de una determinada cantidad de carbono amorfo reductor del rozamiento, sin que se influya desventajosamente sobre la estabilidad frente a la oxidación.

- 40 El revestimiento conforme al invento puede estar estructurado de un modo conveniente y ventajoso de la siguiente manera:

Junto al fcc- $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ microcristalino pueden estar contenidos en la capa de un cuerpo compuesto con un material duro otros compuestos de Ti, que se componen de $Ti_{1-x}Al_xN$ en la estructura de wurtzita y/o TiN.

- 45 El carbono amorfo se presenta de manera preferida como carbono sp^2 grafitico. Conforme al invento, el sistema estratificado de múltiples capas puede componerse a base de varias capas de un cuerpo compuesto con un material duro TiAlCN que tienen unos contenidos diversos de carbono amorfo y/o de AlN hexagonal.

La capa de un cuerpo compuesto con un material duro puede tener un gradiente entre 0,1 % y 50 % en lo que se refiere a la proporción en masa de AlN hexagonal y/o entre 0,1 % y 20 % en lo que se refiere a la proporción en masa de carbono amorfo.

- 50 Convenientemente, la capa de un cuerpo compuesto con un material duro conforme al invento tiene un espesor de capa comprendido entre 0,1 μm y 30 μm .

El fcc-TiAlCN microcristalino posee de manera preferida un tamaño de cristalitas comprendido entre 0,1 μm y 1 μm .

Para la producción de unos cuerpos revestidos de esta manera, el invento comprende un procedimiento en el que los cuerpos son provistos de por lo menos una capa de un cuerpo compuesto con un material duro, que como fases principales contiene fcc-Ti_{1-x}Al_xC_yN_z con $x > 0,75$, $y =$ de 0 a 0,25 y $z =$ de 0,75 a 1 y AlN hexagonal, y que adicionalmente contiene C amorfo con una proporción en masa de 0,01 % a 20 %, siendo depositada la capa de un cuerpo compuesto sobre el cuerpo, mediando utilización de una mezcla gaseosa con compuestos precursores de Ti, Al, C y N en un proceso LPCVD (deposición química desde la fase de vapor a baja presión) a unas temperaturas comprendidas entre 700°C y 900°C y a unas presiones comprendidas entre 10^2 Pa y 10^5 Pa sin una adicional excitación mediante un plasma.

El procedimiento conforme al invento puede ser estructurado de un modo conveniente y ventajoso de la siguiente manera:

Como compuestos precursores para la deposición de la capa de un cuerpo compuesto con un material duro se pueden utilizar en la mezcla gaseosa ventajosamente halogenuros de titanio, halogenuros de aluminio, compuestos nitrogenados reactivos, hidrocarburos y/o compuestos con carbono y nitrógeno.

Se pueden utilizar ventajosamente como compuesto nitrogenado reactivo NH_3 y como hidrocarburos C_2H_4 o C_2H_2 .

Convenientemente, a la mezcla gaseosa destinada a la deposición de la capa de un cuerpo compuesto con un material duro se le pueden añadir H_2 y/o N_2 y/o un gas noble.

EJEMPLOS PARA LA EJECUCIÓN DEL INVENTO

Seguidamente, el invento se explica con mayor detalle con ayuda de unos Ejemplos de realización y de las correspondientes Figuras. Las Figuras muestran:

La Fig. 1: el difractograma de XRD (difracción de rayos X) de la capa de un cuerpo compuesto con un material duro según el Ejemplo de realización 1, que se compone de fcc-TiAlCN, h-AlN y carbono amorfo,

La Fig. 2: el espectro de Raman de la capa de un cuerpo compuesto con un material duro de acuerdo con el Ejemplo de realización 1, que se compone de fcc-TiAlCN, h-AlN y carbono amorfo,

La Fig. 3: el difractograma de XRD de la capa de un cuerpo compuesto con un material duro de acuerdo con el Ejemplo de realización 2, que se compone de fcc-TiAlCN, h-AlN y carbono amorfo.

Ejemplo 1

Sobre unas placas cortantes reversibles de un metal duro y WC/Co mediante un proceso de CVD se aplican en primer lugar una capa de sujeción de TiN con un espesor de 1 μm y a continuación la capa conforme al invento.

El proceso de revestimiento se efectúa en un reactor para CVD con paredes calientes, que tiene un diámetro interno de 75 mm. Para el revestimiento por CVD se emplea una mezcla gaseosa que contiene 51,8 % en volumen de H_2 , 1,3 % en volumen de AlCl_3 , 0,3 % en volumen de TiCl_4 , 25,9 % en volumen de Ar y 4,9 % en volumen de NH_3 , 1,3 % en volumen de C_2H_4 así como 14,5 % en volumen de N_2 . La temperatura de deposición es de 850°C y la presión del proceso es de 0,8 kPa. Después de un período de tiempo de revestimiento de 30 min, se obtiene una capa de TiAlCN con un grosor de 5 μm .

Mediante una investigación por WDX (espectrometría de rayos X dispersiva de longitudes de onda) se determinaron un contenido de C de 0,5 % en átomos, un contenido de aluminio de 36,2 % en átomos, un contenido de titanio de 8,1 % en átomos, un contenido de cloro de 0,3 % en átomos y un contenido de nitrógeno de 54,9 % en átomos dentro de la capa.

Esta capa se investigó mediante un análisis de capa fina por radiografía de rayos X en incidencia rasante (véase el difractograma de rayos X de la Fig. 1). El difractograma muestra una mezcla de fases que se compone de fcc-TiAlCN y de h-AlN. Un análisis de Rietveld arrojó para los componentes cristalinos de la capa unos contenidos de 3,5 % en masa de h-AlN y de 96,5 % en masa de fcc-TiAlCN. No se pueden averiguar los componentes amorfos de la capa con los métodos de investigación por rayos X.

Para la detección del carbono amorfo se llevaron a cabo unas investigaciones por TEM (acrónimo de Transmission Elektronen Mikroskop = microscopio electrónico de transmisión) y por Raman. La investigación por TEM mostró un enriquecimiento con carbono en la región de los límites entre granos. El espectro de Raman (véase la Fig. 2)

contiene dos anchas bandas, la primera entre 1.200 y 1.400 cm^{-1} y la segunda entre 1.500 y 1.700 cm^{-1} , que corresponden a las bandas D y G de carbono sp^2 amorfo.

El tamaño de cristalitos determinado en la investigación por TEM para el fcc-TiAlCN es de $0,4\text{ }\mu\text{m}$.

Las mediciones de la microdureza, con un indentador de Vickers establecen una dureza de $31,5 \pm 0,6\text{ GPa}$.

- 5 La capa de material duro conforme al invento se distingue por una estructura de un cuerpo compuesto con una superficie homogénea y lisa, una alta estabilidad frente a la oxidación y una alta dureza.

Ejemplo 2

Sobre unas placas cortantes reversibles del material cerámico Si_3N_4 mediante un proceso de CVD se aplican en primer lugar una capa de sujeción de TiN con un grosor de $1\text{ }\mu\text{m}$ y a continuación la capa conforme al invento.

- 10 El proceso de revestimiento se efectúa en un reactor para CVD de paredes calientes con un diámetro interno de 75 mm . Para el revestimiento por CVD se emplea una mezcla gaseosa, que contiene $51,7\%$ en volumen de H_2 , $1,2\%$ en volumen de AlCl_3 , $0,5\%$ en volumen de TiCl_4 , $25,9\%$ en volumen de Ar y $4,9\%$ en volumen de NH_3 , $1,3\%$ en volumen de C_2H_4 así como $14,5\%$ en volumen de N_2 . La temperatura de deposición es de 850°C y la presión del proceso es de $0,8\text{ kPa}$. Después de un período de tiempo de revestimiento de 25 min se obtiene una capa de TiAlCN con un grosor de $5\text{ }\mu\text{m}$.

Mediante una investigación por WDX se averiguaron un contenido de C de $0,6\%$ en átomos, un contenido de aluminio de $36,6\%$ en átomos, un contenido de titanio de $8,7\%$ en átomos, un contenido de cloro de $0,3\%$ en átomos y un contenido de nitrógeno de $53,8\%$ en átomos dentro de la capa.

- 20 Esta capa se investigó mediante un análisis de capa fina por radiografía de rayos X en incidencia rasante (véase el difractograma de rayos X de la Fig. 3). El difractograma muestra una mezcla de fases que se componen de fcc-TiAlCN y de h-AlN con un porcentaje mayor que en el ejemplo 1. Un análisis de Rietveld arrojó para los componentes cristalinos de la capa unos contenidos de $29,0\%$ en masa de h-AlN y de $71,0\%$ en masa de fcc-TiAlCN.
- 25 El análisis de Raman proporciona un espectro idéntico al de la Fig. 2 con unas bandas D y G para carbono sp^2 amorfo.

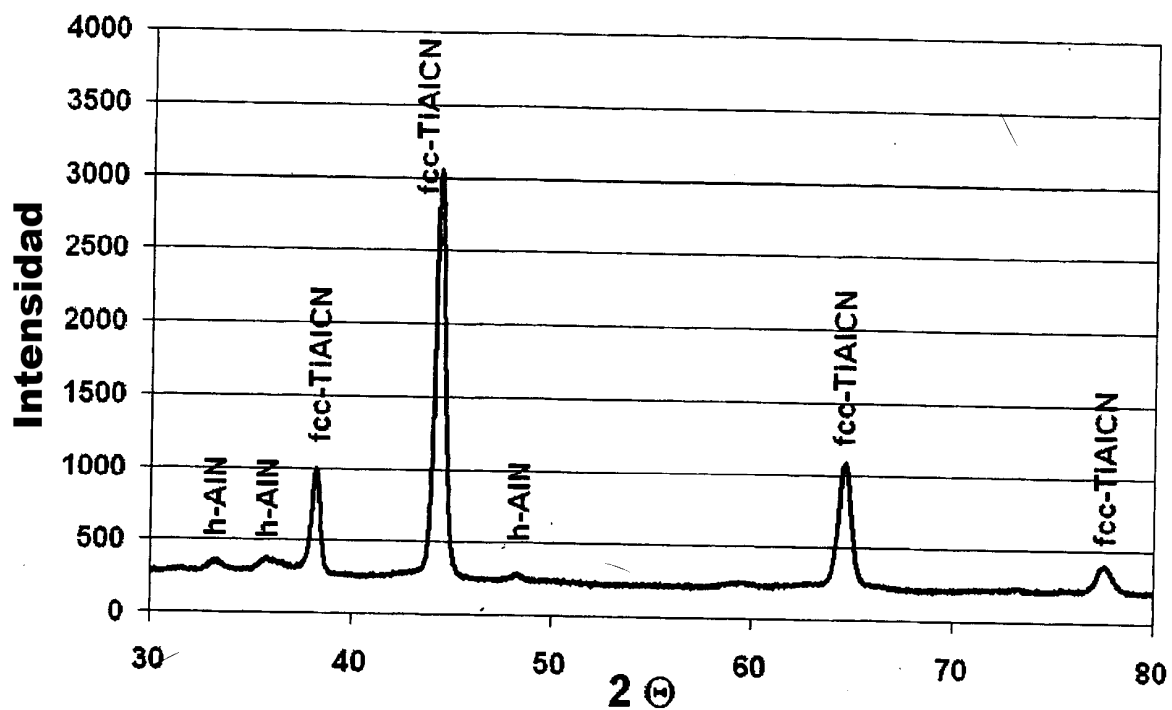
El análisis de la estructura cristalina mediante un microscopio electrónico de barrido muestra una estructura de grano algo más fino con un tamaño de los cristalitos del fcc-TiAlCN de $0,1\text{ }\mu\text{m}$.

La dureza medida con un indentador de Vickers es de $30,3 \pm 0,5\text{ GPa}$.

- 30 La capa de material duro conforme al invento se distingue por una estructura de un cuerpo compuesto con un grano muy fino que tiene una superficie homogénea y lisa, una excelente estabilidad frente a la oxidación y una alta dureza.

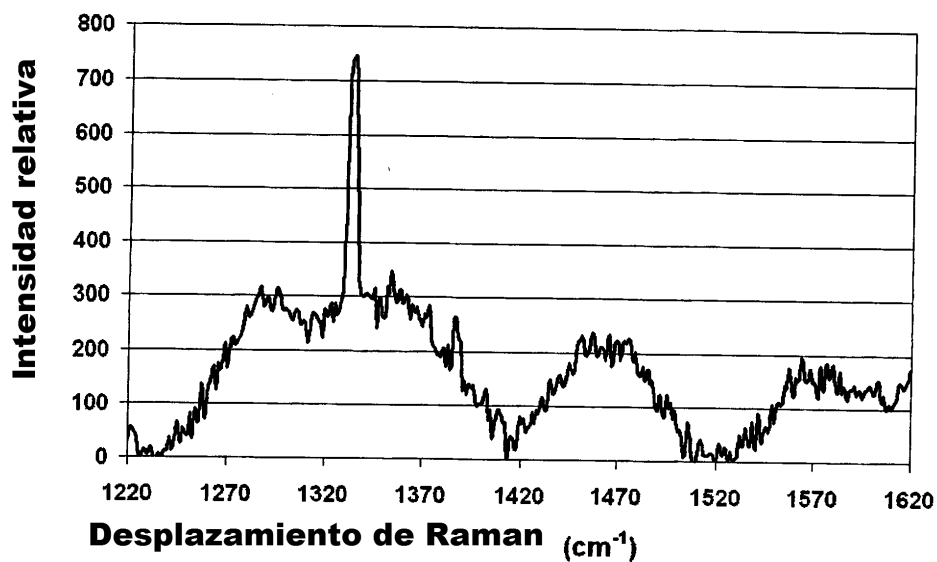
REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpos revestidos a base de un metal, un metal duro, un cermet o un material cerámico, revestidos con un sistema estratificado de una o múltiples capas, que tiene por lo menos una capa de un cuerpo compuesto con un material duro, que como fases principales contiene TiAlCN cúbico y AlN hexagonal, **caracterizados por que** el TiAlCN cúbico es un fcc-Ti_{1-x}Al_xC_yN_z microcristalino con $x > 0,75$, $y =$ de 0 a 0,25 y $z =$ de 0,75 a 1 con un tamaño de los cristallitos de $\geq 0,1 \mu\text{m}$, y por que esta capa de un cuerpo compuesto contiene adicionalmente, en la región de los límites entre granos, carbono amorfo con una proporción en masa de 0,01 % a 20 %.
- 10 2. Cuerpos revestidos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** junto al fcc-Ti_{1-x}Al_xC_yN_z microcristalino están contenidos otros compuestos de Ti que se componen de Ti_{1-x}Al_xN en una estructura de wurtzita y/o TiN.
3. Cuerpos revestidos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el carbono amorfo se presenta como carbono sp² grafitico.
- 15 4. Cuerpos revestidos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el sistema estratificado de capas múltiples se compone de múltiples capas de un cuerpo compuesto con un material duro TiAlCN que tienen diferentes contenidos de carbono amorfo y/o de AlN hexagonal.
5. Cuerpos revestidos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** la capa de un cuerpo compuesto con un material duro tienen un gradiente en lo que se refiere a la proporción en masa de AlN hexagonal comprendido entre 0,1 % y 50 % y/o en lo que se refiere a la proporción en masa de carbono amorfo entre 0,1 % y 20 %.
- 20 6. Cuerpos revestidos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** la capa de un cuerpo compuesto con un material duro tiene un espesor de capa comprendido entre 0,1 μm y 30 μm .
7. Cuerpos revestidos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el tamaño de los cristallitos del fcc-TiAlCN microcristalino está situado en el intervalo de 0,1 μm hasta 1,0 μm .
- 25 8. Procedimiento para el revestimiento de unos cuerpos a base de un metal, un metal duro, un cermet o un material cerámico con un sistema estratificado de una o múltiples capas que tiene por lo menos una capa de un cuerpo compuesto con un material duro, que como fases cristalinas contiene un fcc-Ti_{1-x}Al_xC_yN_z microcristalino con $x > 0,75$, $y =$ de 0 a 0,25 y $z =$ de 0,75 a 1 y AlN hexagonal y que adicionalmente contiene carbono amorfo con una proporción en masa de 0,01 % a 20 %, siendo depositada la capa de un cuerpo compuesto mediando utilización de una mezcla gaseosa con compuestos precursores de Ti, Al, C y N en un proceso LPCVD a unas temperaturas comprendidas entre 700°C y 900°C y a unas presiones comprendidas entre 10² Pa y 10⁵ Pa sin excitación adicional por plasma sobre el cuerpo.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** como compuestos precursores para la deposición de la capa de un cuerpo compuesto con un material duro, se utilizan en la mezcla gaseosa halogenuros de titanio, halogenuros de aluminio, compuestos nitrogenados reactivos, hidrocarburos y/o compuestos con carbono y nitrógeno.
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** como se utilizan como compuesto nitrogenado reactivo NH₃ y como hidrocarburos CH₂H₄ o C₂H₂.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** a la mezcla gaseosa para la deposición de la capa de un cuerpo compuesto con un material duro se le añaden H₂ y/o N₂.
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** a la mezcla gaseosa para la deposición de la capa de un cuerpo compuesto con un material duro se le añade un gas noble inerte.



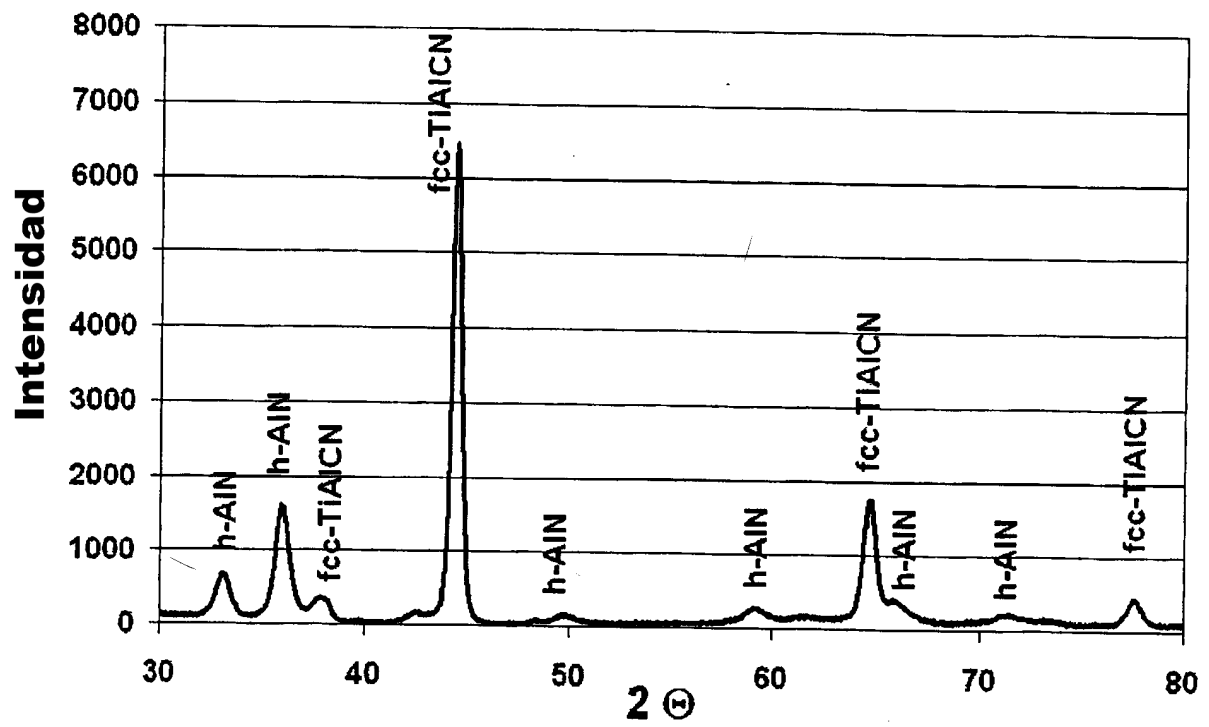
Difractograma por XRD de la capa de un cuerpo compuesto que se compone de fcc-TiAlCN, h-AlN y carbono amorfo de acuerdo con el Ejemplo de realización 1.

Fig. 1



Espectro de Raman de la capa de un cuerpo compuesto que se compone de fcc-TiAlCN, h-AlN y carbono amorfo de acuerdo con el Ejemplo de realización 1.

Fig. 2.



Difractograma por XRD de la capa de un cuerpo compuesto que se compone de fcc-TiAlCN, h-AlN y carbono amorfo de acuerdo con el Ejemplo de realización 2.

Fig. 3