



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 050**

51 Int. Cl.:
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **03026508 .6**
86 Fecha de presentación : **17.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1422311**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

54 Título: **Película dura y herramienta revestida con película dura.**

30 Prioridad: **19.11.2002 JP 2002-334434**
25.11.2002 JP 2002-340796
21.10.2003 JP 2003-360269

73 Titular/es: **HITACHI TOOL ENGINEERING Ltd.**
1-13, Toyo-4-chome
Koto-ku, Tokyo, JP

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

72 Inventor/es: **Ishikawa, Takeshi**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 279 050 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

Película dura y herramienta revestida con película dura.

5 **Campo del invento**

El presente invento se refiere a una película dura que presenta una excelente resistencia al desgaste, resistencia a la oxidación a temperatura elevada y a la adhesión, que está conformada sobre carburo cementado, acero para herramienta de corte, acero para troquel, etc, en particular a una película dura para ser conformada sobre miembros resistentes al desgaste que precisan una elevada dureza tal como herramientas de corte, troqueles conformadores, cojinetes, troqueles y rodillos y miembros resistentes al calor tales como partes de motores de combustión interna. El presente invento también se refiere a una herramienta revestida con dicha película dura.

15 **Antecedentes del invento**

Se han propuesto varias películas de AlCr como películas duras con elevada resistencia a la oxidación a temperatura elevada. La Patente Japonesa 3027502 describe una película dura amorfa y resistente al desgaste con una dureza elevada que tiene una composición representada mediante la fórmula general de $(Al_aM_b)_{100-c}X_c$, en la que M es al menos un elemento que se escoge en el grupo formado por Ti, Ta, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, W, Fe, Co, Ni, Cu y Mn, X es al menos un elemento que se escoge en el grupo formado por N, O y C, y a, b y c son porcentajes atómicos que varían de $60\% \leq a \leq 98,5\%$, $1,5\% \leq b \leq 40\%$, $0\% < c \leq 65\%$, y $a + b = 100\%$. No obstante, esta película amorfa tiene una dureza de Knoop de alrededor de 21 GPa como máximo, insuficiente para la resistencia al desgaste y la adhesión.

La Patente Japonesa 3039381, publicada como JP-10-255669, describe un método que comprende generar una mezcla de vapor de Al y Cr a partir de un objetivo formado por 25-50% atómico de Al y 75-50% atómico de Cr, que se dispone en una cámara de vacío mediante descarga en arco, e introducir de manera simultánea un gas de nitrógeno en la cámara de vacío para provocar la reacción entre la mezcla de vapor y el gas de nitrógeno, dando lugar de esta manera a la formación de una película dura compuesta de Al-Cr-N que presenta una excelente resistencia a la oxidación a temperatura elevada que evita la oxidación, incluso a 800-900°C sobre el sustrato. La Patente Japonesa JP 2002-160129 también describe un método para el tratamiento superficial de una herramienta, que comprende formar una capa intermedia de Ti, Cr, Si ó Al sobre la superficie de un sustrato, y revestir la capa intermedia con una película dura de AlCrN. Estas películas duras están formadas por nitruro de AlCr que tiene una resistencia a la oxidación a temperatura elevada de alrededor de 1000°C. No obstante, no presentan resistencia a la oxidación por encima de 1000°C. Además, estas películas duras presentaban una dureza Hv insuficiente de alrededor de 21 GPa, pobre desde el punto de vista de la resistencia al desgaste.

La Patente Japonesa JP 09-041127 describe un película dura que tiene una composición representada por $(Al_{1-y}X_y)Z$, en la que X y Z se escogen entre Cr, V y Mg y un elemento entre N, C, B, CN, BN y CBN, respectivamente.

El documento DE 102 23 222 A describe una película dura para una herramienta de corte. Este documento ha sido publicado tras la fecha de presentación de la presente solicitud.

En "Investigations of mechanical and tribological properties of CrAlN+C thin coatings deposited on cutting tools", publicado en Surface & Coatings Technology, vol. 174 a 175 (2003), páginas 681 a 686, Lugscheider *et al.* describen revestimientos duros preparados mediante deposición física en fase vapor.

En "Properties of arc-evaporated CrN and (Cr, Al)N coatings", publicado en Surface & Coatings Technology, vol. 45 (1991), páginas 53 a 58, Knotek *et al.* describen películas complejas depositadas sobre sustratos mediante deposición física en fase vapor.

En "Oxidation behavior of Cr-Al-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition", publicado en Thin Solid Films, vol. 407 (2002), páginas 122 a 125, Hirai *et al.* describen una película de Cr-Al-N-O preparada mediante deposición pulsante por láser.

55 **Objetivos del invento**

Por consiguiente, el objetivo del presente invento es proporcionar una película dura que presente excelente adhesión, dureza, resistencia a la oxidación a temperatura elevada y resistencia al desgaste.

De acuerdo con el presente invento, la película dura se emplea para proporcionar una herramienta revestida con ella.

Sumario del invento

65 El objetivo se logra mediante la película dura definida en la reivindicación adjunta 1. En las reivindicaciones 13 y 14 se describe una herramienta revestida con una película dura. Las otras sub-reivindicaciones se refieren a otras realizaciones preferidas del invento.

ES 2 279 050 T3

Una primera película dura de acuerdo con un ejemplo útil para comprender el presente invento está conformada mediante un método de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco, y tiene una composición que comprende componentes metálicos representados por Al_xCr_{1-x} , en la que x es una relación atómica que varía de $0,45 \leq x \leq 0,75$, y componentes no metálicos representados mediante $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$, en la que α , β y γ son respectivamente relaciones atómicas que varían de $0 \leq \alpha \leq 0,15$, $0 \leq \beta \leq 0,35$ y $0,01 \leq \gamma \leq 0,25$, con una intensidad máxima de difracción de rayos-X en una cara (200) o en una cara (111), y con una energía de enlace de Al y/o Cr con oxígeno dentro del intervalo de 525-535 eV en espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.

En la primera película dura, x es preferiblemente 0,5-0,7. α es preferiblemente 0-0,12, más preferiblemente 0-0,08. β es preferiblemente 0-0,2, más preferiblemente 0-0,1. γ es preferiblemente 0,01-0,2.

Una segunda película dura de acuerdo con otro ejemplo útil para comprender el presente invento está conformada mediante un método de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco, y tiene una composición que comprende componentes metálicos representados por $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$, en la que x e y son respectivamente relaciones atómicas que varían entre $0,45 \leq x \leq 0,75$, y $0 < y \leq 0,35$, y componentes no metálicos representados mediante $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$, en la que α , β y γ son respectivamente relaciones atómicas que varían de $0 \leq \alpha \leq 0,15$, $0 \leq \beta \leq 0,35$ y $\gamma \leq 0,25$, con una energía de enlace de Al, Cr y/o Si con oxígeno dentro del intervalo de 525-535 eV en espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.

En la segunda película dura, x es preferiblemente 0,5-0,7. Preferiblemente, el límite superior de y es 0,2, y el límite inferior de y es preferiblemente 0,005, más preferiblemente 0,01. α es preferiblemente 0-0,12, más preferiblemente 0-0,08. β es preferiblemente 0-0,2, más preferiblemente 0-0,1. γ es preferiblemente 0,01-0,25, más preferiblemente 0,01-0,2.

En la segunda película dura, existe preferiblemente Si en forma de nitruro, óxido y metal, en cuando se determinan las intensidades relativas de metal de Si y su nitruro y su óxido mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X están representadas mediante $I(Si)$, $I(Si-N)$ y $I(Si-O)$, respectivamente, con $I(Si) + I(Si-N) + I(Si-O) = 100\%$, $I(Si-N)$ es preferiblemente 52% o más. Preferiblemente, esta película dura tiene una estructura cristalina que tiene una intensidad máxima de difracción de rayos-X en una cara (200) o en una cara (111).

Una tercera película dura de acuerdo con una realización del presente invento está conformada mediante un método de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco, y tiene una composición que comprende componentes metálicos representados por $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$, en la que x e y son respectivamente relaciones atómicas que varían entre $0,45 \leq x \leq 0,75$, y $0 \leq y \leq 0,35$, y $0,5 \leq x + y < 1$, y componentes no metálicos representados mediante $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$, en la que α , β y γ son respectivamente relaciones atómicas que varían de $0 \leq \alpha \leq 0,15$, $0 \leq \beta \leq 0,35$ y $0,003 \leq \gamma \leq 0,25$, y una estructura cristalina de tipo NaCl, con una anchura a mitad de altura de 2θ en un pico de difracción de rayos-X que corresponde a una cara (111) o una cara (200) de 0,5-2,0°C, presentando la película anterior un contenido de oxígeno mayor en los contornos de los granos que en los granos de cristal.

En la tercera película dura, x es preferiblemente 0,5-0,7, y es preferiblemente 0-0,2, más preferiblemente 0-0,1. α es preferiblemente 0-0,12, más preferiblemente 0-0,08. β es preferiblemente 0-0,2, más preferiblemente 0-0,1. γ es preferiblemente 0,01-0,25, más preferiblemente 0,01-0,2.

Preferiblemente, la tercera película dura tiene la energía de enlace de Al, Cr y/o Si con oxígeno dentro del intervalo de 525-535 eV en espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. Preferiblemente, la tercera película dura tiene una concentración máxima de oxígeno en una zona de profundidad dentro de 500 nm desde la superficie más externa. Preferiblemente, alcanza $0,3 < I(200)/I(111) < 12$, en la que $I(111)$ e $I(200)$ son intensidades de difracción de rayos X de una cara (111) y una cara (200), respectivamente.

En las películas duras primera a tercera, la relación de la cantidad total de elementos no metálicos (N+B+C+O) con respecto a la cantidad de elementos metálicos (Al+Cr ó Al+Cr+Si) es estequiométricamente mayor que 1, preferiblemente 1,1 o más. Preferiblemente, el límite superior de esta relación es 1,7. Si esta relación superase 1,7, entonces la película dura presentaría baja resistencia a la descamación.

Desde el punto de vista del equilibrio entre la resistencia al desgaste y la adhesión, la relación de recuperación elástica E de la película dura del presente invento es preferiblemente 28-42%, más preferiblemente 30-40%. En particular, las relaciones de recuperación elástica E de la primera y de la segunda películas son preferiblemente 30-40%, y la relación de recuperación elástica E de la tercera película es preferiblemente 28-40%. La relación de recuperación elástica E puede determinarse mediante la ecuación de $100 - [(profundidad\ de\ contacto)/(desplazamiento\ máximo\ al\ valor\ de\ carga\ máxima)]$. La profundidad de contacto y el desplazamiento máximo al valor de carga máxima pueden determinarse mediante un método de nano-penetración (W.C. Oliverand, G.M. Pharr: J. Mater. Res., Vol. 7, NO. 6, Junio 1992, pp. 1564-1583).

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfica que muestra la energía de enlace de Cr-O y Al-O en el Ejemplo 1;

La Fig. 2 es un gráfica que muestra la energía de enlace de Cr-N y Cr-O en el Ejemplo 1;

ES 2 279 050 T3

La Fig. 3 es un gráfica que muestra la energía de enlace de Al-N y Al-O en el Ejemplo 1;

La Fig. 4 es una gráfica que muestra la difracción de rayos-X del Ejemplo 1;

5 La Fig. 5 es una gráfica que muestra la relación entre la cantidad de Al y la dureza en la película de AlCrNO y en la película de AlCrN;

La Fig. 6 es una gráfica que muestra la relación entre el desplazamiento y la carga en el Ejemplo 5 y en el Ejemplo Comparativo 5;

10 La Fig. 7 es una gráfica que muestra un perfil de espectro amplio de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X del Ejemplo 10;

La Fig. 8 es una gráfica que muestra la difracción de rayos-X del Ejemplo 10;

15 La Fig. 9 es una gráfica que muestra un perfil de espectro estrecho de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X del Ejemplo 12;

20 La Fig. 10 es una gráfica que muestra un perfil de espectro estrecho de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X del Ejemplo 16;

La Fig. 11 es una gráfica que muestra la relación entre desplazamiento y carga del Ejemplo 17 y del Ejemplo Comparativo 5;

25 La Fig. 12 es una gráfica que muestra la relación entre la cantidad de Al y la dureza en la película AlCrSiNO en la película de AlCrN;

La Fig. 13 es una micrográfica de electrones de transmisión y emisión de campo de electrones que muestra un corte transversal de la película dura del Ejemplo 25;

30 La Fig. 14 es una gráfica que muestra los resultados del análisis mediante espectroscopia de pérdida de energía por haz de electrones en una zona del grano del cristal 2 de la Fig. 13;

35 La Fig. 15 es una gráfica que muestra los resultados del análisis mediante espectroscopia de pérdida de energía por haz de electrones en la zona mostrada por la flecha en los contornos de la Fig. 13;

La Fig. 16 es una gráfica que muestra el espectro fotoelectrónico de rayos-X de la película dura del Ejemplo 25;

40 La Fig. 17 es una gráfica que muestra los resultados del análisis elemental de la película dura del Ejemplo 25 mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X en una dirección del espesor de la película; y

La Fig. 18 es una gráfica que muestra el espectro O_{1s} de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X medido cada 24 minutos del Ejemplo 25.

45 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

[1] Película dura

(A) Composición

50 (1) Primera película dura

La primera película dura se refiere a un ejemplo útil para comprender el presente invento. La película tiene una composición que comprende componentes metálicos representados por Al_xCr_{1-x} , en la que x es una relación atómica que alcanza $0,45 \leq x \leq 0,75$, y componentes no metálicos representados mediante $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$, en la que α , β y γ son respectivamente relaciones atómicas que varían de $0 \leq \alpha \leq 0,15$, $0 \leq \beta \leq 0,35$ y $0,01 \leq \gamma \leq 0,25$.

60 Cuando la cantidad de x de Al es inferior a 0,45, no hay suficientes efectos para mejorar la dureza y la resistencia a la oxidación a alta temperatura de la película dura. Por otra parte, cuando x supera 0,75, la película dura presenta un exceso de tensión de compresión residual, dando lugar a la autodestrucción inmediatamente después del revestimiento y provocando un descenso brusco de la resistencia. El intervalo preferido de x es 0,5-0,7.

La adición de boro resulta preferible ya que proporciona a la película dura una mayor resistencia a la deposición sobre un miembro de acoplamiento, y un menor coeficiente de fricción a temperaturas elevadas. No obstante, cuando la cantidad de α de boro supera 0,15, la película se vuelve frágil. Preferiblemente, el límite superior de β es 0,2, más preferiblemente 0,1.

ES 2 279 050 T3

El oxígeno tiene el efecto de mejorar la dureza, la resistencia a la oxidación a alta temperatura y la resistencia al desgaste de la película dura, así como también la adhesión de la película dura al sustrato. Para conseguir tales efectos, la cantidad de γ del oxígeno debería ser de 0,01-0,25. Cuando γ es inferior a 0,01, la adición de oxígeno no proporciona los efectos suficientes. Por otra parte, cuando γ supera 0,25, la película presenta una dureza extremadamente pequeña, dando lugar a una pobre resistencia al desgaste. Preferiblemente, γ es de 0,01-0,2, en particular 0,02-0,2.

La relación de la cantidad total de elementos no metálicos (N+B+C+O) con respecto a la cantidad total de elementos metálicos (Al+Cr) es estequiométricamente mayor que 1, preferiblemente 1,1 o más. Preferiblemente, el límite superior de esta relación es de 1,7.

(2) Segunda película dura

La segunda película dura se refiere a otro ejemplo útil para comprender el presente invento. La película tiene una composición que comprende componentes metálicos representados por $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$, y componentes no metálicos representados mediante $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$. La composición de la segunda película dura es la misma que la de la primera película dura, exceptuando que la primera contiene Si. Por consiguiente, sólo debe darse una explicación sobre el Si. Los otros elementos pueden ser los mismos que los de la primera película dura. Con respecto a la estructura y características, las de la segunda película dura también pueden ser las mismas que las de la primera película dura, a menos que se indique lo contrario.

La adición de Si endurece la película dura, mejorando drásticamente la resistencia al desgaste. Generalmente, la cantidad de y de Si es 0,35 o menor, preferiblemente 0,2 o menor. Cuando y es mayor que 0,35, la película dura presenta un exceso de tensión de compresión residual, lo que puede provocar la auto-destrucción y la formación de cristales hexagonales inmediatamente después del revestimiento, dando lugar a una disminución drástica de la resistencia. Preferiblemente, el límite inferior de y es 0,005, más preferiblemente 0,01.

La relación de la cantidad total de elementos no metálicos (N+B+C+O) con respecto a la cantidad total de elementos metálicos (Al+Cr+Si) es estequiométricamente mayor que 1, preferiblemente 1,1 o más. Preferiblemente, el límite superior de esta relación es de 1,7.

(3) Tercera película dura

La tercera película dura es una realización del presente invento. La película tiene una composición que comprende componentes metálicos representados por $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$, en la que x e y son respectivamente relaciones atómicas que varían de $0,45 \leq x \leq 0,75$, $0 \leq y \leq 0,35$ y $0,5 \leq x+y < 1$, y componentes no metálicos representados mediante $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$, en la que α , β y γ son respectivamente relaciones atómicas que varían de $0 \leq \alpha \leq 0,15$, $0 \leq \beta \leq 0,35$ y $0,003 \leq \gamma \leq 0,25$. La composición de la tercera película dura es la misma que la de la primera película dura, exceptuando la inclusión de Si y el contenido de O. Por consiguiente, se explicarán las cantidades de Si y O. Con respecto a las cantidades de otros elementos, la tercera película dura puede ser igual que la primera película dura, y con respecto a la estructura y características, pueden ser iguales a menos que se indique lo contrario.

La adición de Si proporciona una mayor dureza a la película dura, aumentando drásticamente su resistencia al desgaste. Generalmente, la cantidad y de Si es de 0-0,35, preferiblemente de 0-0,2, más preferiblemente de 0-0,1. Cuando y es mayor que 0,35, la tensión de compresión residual en la película dura se hace excesiva, lo que puede provocar la auto-destrucción y la formación de cristales hexagonales inmediatamente después del revestimiento, dando lugar a una disminución drástica de la resistencia. Debido a que el límite inferior de y es 0, es posible que la tercera película dura no contenga Si. La cantidad γ de oxígeno es 0,003-0,25. Cuando γ es menor que 0,003, la adición de oxígeno no tiene efecto alguno. Por otra parte, si γ es mayor que 0,25, la película presenta una dureza extremadamente baja, y de con ello una pobre resistencia al desgaste. El límite inferior preferido de γ es 0,01, mientras que su límite superior preferido es 0,2. La relación de la cantidad total de elementos no metálicos (N+B+C+O) con respecto a la cantidad total de elementos metálicos (Al+Cr+Si) es estequiométricamente mayor que 1, preferiblemente 1,1 o más. Preferiblemente, el límite superior de esta relación es de 1,7.

(B) Estructura cristalina y características

(1) Estructura cristalina

Cualquiera de las películas duras del presente invento tiene la intensidad máxima de difracción de rayos-X en una cara (200) o en una cara (111). La anchura a mitad de altura 2θ del pico de difracción de rayos-X que corresponde a la cara (111) o a la cara (200) es preferiblemente 0,5-2,0°. Preferiblemente, la relación $[I(200)/I(111)]$ de las intensidades de difracción de rayos X de la cara (111) y de la cara (200) es de 0,3-12. Cuando $I(200)/I(111)$ es menor que 0,3, la película dura tiene una cristalinidad tan baja que es probable que aparezca un desgaste irregular notorio en las películas duras amorfas convencionales. Por otra parte, cuando $I(200)/I(111)$ supera 12, la dureza de la película disminuye, dando lugar al deterioro de la resistencia al desgaste. De esta forma, está claro que cualquiera de las películas duras del presente presenta una estructura cristalina de tipo NaCl. Debido a dicha estructura cristalina, las películas duras presentan excelente tenacidad y adhesión al sustrato.

ES 2 279 050 T3

En el caso de la película dura que contiene Si, I(Si-N) es preferiblemente 52% o más, cuando las intensidades relativas del metal de Si y su nitruro y su óxido determinadas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X están representadas por I(Si), I(Si-N) e I(Si-O), respectivamente, con $I(\text{Si}) + I(\text{Si-N}) + I(\text{Si-O}) = 100\%$. La película dura que alcance esta condición tiene una dureza elevada y con ello una excelente resistencia al desgaste.

(2) Enlace con oxígeno

Cuando aumenta la tensión de compresión residual en la película dura, generalmente aumenta la dureza de la película, y su adhesión al sustrato tiende a deteriorarse. Dado que la dureza y la adhesión están relacionadas, en cierta medida, desde el punto de vista convencional, se ha preferido una dureza elevada al tiempo que se sacrificaba la adhesión al sustrato. De acuerdo con el presente invento, se añade oxígeno a la película de Al-Cr ó AlCrSi, y se controla que exista más en los contornos de los granos que en los granos de cristal, para evitar la difusión de oxígeno procedente del exterior hacia el interior de la película dura, mejorando drásticamente de esta forma la resistencia a la oxidación. Como resultado de esto, es posible proporcionar una película dura que tenga dureza elevada, tensión de compresión residual extremadamente reducida y adhesión al sustrato extremadamente mejorada.

La película dura del presente invento que contienen una cantidad pre-determinada de oxígeno presenta una energía de enlace de Al y/o Cr (ó Al, Cr y/o Si) con oxígeno de 525-535 eV en espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. La existencia de Al-O y/o Cr-O (ó Al-O, Cr-O y/o Si-O) hace que los contornos de grano oscuros funcionan como mecanismos de difusión de oxígeno, dificultando de esta manera la difusión del oxígeno hacia el interior de la película dura. Asimismo, debido a que Cr y Al (y Si) existen en forma de nitruros, óxido y oxinitruros, la película dura es densa, evitando de esta forma la oxidación de la película dura y presentando una dureza elevada.

Cuando hay una concentración máxima de oxígeno en la película dura, en una zona de profundidad dentro de 500 nm desde la superficie más externa en la dirección de espesor de la película, la película dura presenta difusión de oxígeno suprimida, una resistencia extremadamente mejorada a la oxidación a elevada temperatura y fricción reducida. Por otra parte, cuando hay una concentración máxima de oxígeno en la zona de profundidad superior a 500 nm, la película dura presenta baja resistencia al desgaste.

(3) Relación de recuperación elástica

En cualquiera de las películas del presente invento, la relación de recuperación elástica E determinada mediante un método de nano-penetración es preferiblemente de 28-42%. La relación de recuperación elástica E en este intervalo puede lograrse controlando las condiciones de formación de película tales como voltaje de polarización, presión parcial de cada gas de reacción, temperatura del sustrato, etc. Cuando E es mayor que 42%, la tensión de compresión residual se hace demasiado elevada en la película dura, dando lugar a una pobre tenacidad y a una adhesión al sustrato reducida. Por otra parte, cuando E es menor que 28%, la resistencia y la resistencia al desgaste de la película dura resultan insuficientes, provocando un desgaste irregular, etc. Preferiblemente, la relación de recuperación elástica E es de 30-40%, particularmente 32-38%.

(C) Combinación con otra película dura

En otra película dura conformada sobre la película dura del presente invento, es posible aumentar más la resistencia al desgaste. Es posible utilizar como otra película dura (a) una película dura que comprende al menos un elemento metálico que se escoge en el grupo formado por Ti, Cr, Al y Si, y N, ó N y al menos un elemento no metálico escogido en el grupo formado por C, O y B, (b) una película dura de carbono, o (c) una película dura de nitruro de boro. Estas películas duras pueden laminarse según una combinación arbitraria. Al, Ti y/o Cr en otras películas duras forman óxidos (TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3), haciendo difícil la separación en capas. Por consiguiente, la película dura muestra una resistencia al desgaste excelente, incluso en un medio de desgaste cinético a temperaturas elevadas.

[2] Producción de película dura

Para formar la película dura que contiene oxígeno del presente invento, que presenta concretamente Al-O y/o Cr-O (ó Al-O, Cr-O y/o Si-O), es preferible emplear un método de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco, empleando (a) un objetivo metálico que contiene oxígeno como fuente de evaporación, y/o (b) un gas de reacción que contiene oxígeno. Cuando se emplea el objetivo metálico que contiene oxígeno, el contenido de oxígeno del objetivo metálico es preferiblemente de 2000 ppm o más, más preferiblemente de 2500 ppm o más. Preferiblemente, el límite superior del contenido de oxígeno en el objetivo metálico es 9800 ppm. Cuando el límite superior del contenido de oxígeno supera 9800 ppm, la descarga eléctrica de arco se hace inestable, dando lugar a la tendencia de aumentar las partículas grandes y haciendo de esta forma que la superficie de la película dura sea más rugosa. Por ejemplo, si el contenido de oxígeno en el objetivo metálico es 1800 ppm o menos, no hay diferencia considerable en la concentración de oxígeno entre los granos de cristal y los contornos. La concentración de oxígeno se determina a partir de la intensidad del pico de oxígeno medida por espectroscopia de pérdida de energía por haz de electrones, para determinar una relación P de la concentración de oxígeno de los contornos de los granos con respecto a la de los granos de cristal. P debería ser mayor que 1 y es preferiblemente 4 o menos.

ES 2 279 050 T3

Un aparato de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco comprende una cámara de vacío, una fuente de evaporación por descarga eléctrica de arco aislada de la cámara de vacío, y un portador de sustrato. Con la corriente eléctrica suministrada a la fuente de evaporación por descarga eléctrica de arco, se provoca una descarga eléctrica de arco sobre el objetivo para ionizar los componentes metálicos. El sustrato se calienta a 500°C, por ejemplo, mediante un dispositivo de calentamiento colocado en la cámara de vacío. La atmósfera formadora de película de la cámara de vacío contiene gases activos tales como N₂, O₂, C₂H₂, etc. Aplicando un voltaje de polarización negativo al portador del sustrato, se favorece el crecimiento, sobre el sustrato, de una película dura que comprende metales y N ó N y O y/o C.

Cuando se aplica un voltaje de polarización sobre el sustrato, la película dura resultante puede tener una adhesión al sustrato más elevada. Para obtener una película dura y densa que presente excelente adhesión, resistencia a la oxidación a temperatura elevada y resistencia al desgaste, las condiciones de formación de película son preferiblemente una presión de gas de 1,5-15 Pa, en particular 2-5 Pa, una temperatura del sustrato de 450°C a 700°C, y un voltaje de polarización bajo de -15 V a -300 V.

[3] Miembros revestidos con la película dura

Preferiblemente, la película dura del presente invento que presenta adhesión excelente se forma sobre sustratos tales como diferentes herramientas tales como brocas, perforadoras, escariadoras, fresadoras, herramientas para el tallado de engranajes, mandriles e insertos intercambiables, boquillas para moldeo, etc. Materiales preferidos para el sustrato incluyen acero para herramienta de corte, acero para troqueles, acero termoresistente, acero para cojinetes, acero inoxidable austenítico, carburo cementado, cermets, etc. La película dura del presente invento crece epitáxicamente sobre un sustrato que comprende, por ejemplo, Fe, Ni y/o Co. Por consiguiente, es posible proporcionar miembros revestidos con película dura que tienen excelente resistencia a la oxidación a temperatura elevada y resistencia al desgaste sin experimentar descamación a partir del sustrato, etc.

Cuando se conforma la película dura del presente invento sobre una herramienta, por ejemplo, una fresadora de desbaste, en particular fabricada de carburo cementado o de acero para herramienta de corte, es posible proporcionar una herramienta revestida con película dura que presente excelente adhesión, resistencia al descamación, dureza y resistencia al desgaste. El alisado de la superficie de la herramienta revestida con película dura por medios mecánicos tales como amoladura, etc, mejora eficazmente la retirada de virutas y evita la formación de virutas sobre los bordes cortantes durante la operación de corte, dando lugar a una mejora de la vida de corte.

El presente invento se describirá de manera específica a continuación con referencia a los Ejemplos, sin intención de restringir el alcance del presente invento. Se analizó la composición de la película dura de cada Ejemplo y de cada Ejemplo Comparativo por medio de un microanalizador de sonda de electrones, con una corriente para medir los componentes metálicos fijada en 0,5 μ A, y una corriente para medir los componentes no metálicos fijada en 0,1 μ A. Por consiguiente, no se determinó la relación de los componentes metálicos con respecto a los componentes no metálicos. Aunque los componentes metálicos y los componentes no metálicos se muestran de manera conveniente por medio de la fórmula de la composición de la película dura en cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo, no significa que la relación de los componentes metálicos con respecto a los componentes no metálicos sea de 1:1.

Ejemplo 1

Se colocó en una cámara de vacío un sustrato de carburo cementado que contenía 13,5% en peso de Co, y un objetivo de aleación de AlCrB que contenía 3100 ppm de oxígeno, y se introdujo en la cámara de vacío un gas de reacción formado por N₂ y C₂H₂, fijando la presión total de la cámara en 3,0 Pa. Con un voltaje de polarización de -100 V y una temperatura de sustrato de 450°C, se conformó sobre el sustrato una película dura de (Al_{0,6}Cr_{0,4})(N_{0,80}C_{0,08}O_{0,10}B_{0,02}) que tenía un espesor de alrededor de 5 μ m. Se midió la composición de la película dura mediante microanálisis de rayos-X con sonda de electrones y espectroscopia electrónica Auger.

Se llevó a cabo el análisis espectroscópico fotoelectrónico de rayos-X empleando un espectroscopio fotoelectrónico de rayos-X de tipo 1600S disponible en PHI. Las Figs. 1-3 muestran los resultados. La Fig. 1 muestra que había una energía de enlace metal-oxígeno de alrededor de 530 eV, la Fig. 2 muestra la existencia de enlaces de Cr-N y Cr-O, y la Fig. 3 muestra la existencia de enlaces de Al-N y Al-O. El patrón de difracción de rayos-X de la Fig. 4 indica que la película dura se encuentra orientada en su mayoría en la cara (200).

Ejemplos 2-4, Ejemplos Comparativos 1-6

De igual manera que en el Ejemplo 1, se conformaron películas duras que presentaban composiciones representadas por (Al_xCr_{1-x})(N_{0,95}O_{0,05}). x era 0,2 en el Ejemplo Comparativo 1, 0,3 en el Ejemplo Comparativo 2, 0,5 en el Ejemplo 2, 0,6 en el Ejemplo 3, 0,7 en el Ejemplo 4 y 0,8 en el Ejemplo Comparativo 3. De igual manera, se conformaron películas duras que presentaban composiciones representadas por (Al_xCr_{1-x})N. x era 0,2 en el Ejemplo Comparativo 4, 0,5 en el Ejemplo Comparativo 5 y 0,7 en el Ejemplo Comparativo 6.

ES 2 279 050 T3

Se midió la dureza a la penetración de cada película dura bajo condiciones de carga máxima de 49 mN y una etapa de carga de 4,9 mN/s, manteniendo la carga máxima durante 1 segundo, empleando un equipo de ensayo de dureza por micro-penetración equipado con un penetrador de diamante triangular-piramidal con un ángulo de punta de anchura de 115°. La Fig. 5 muestra los resultados. La dureza a la penetración mostrada en la Fig. 5 es un valor medio de 10 valores. La Fig.5 muestra que las películas duras de los Ejemplos 2-4 que tienen un contenido de Al dentro del intervalo de 45-75% atómico presentaron una dureza elevada mayor que 40 GPa. La dureza preferida de la película dura del presente invento es de 45-52 GPa. La adhesión al sustrato y la resistencia al desgaste de las películas duras de los Ejemplos 2-4 resultaron excelentes.

10 Ejemplos 5-9, Ejemplos Comparativos 7-9

Se conformaron películas duras con las composiciones que muestra la Tabla 1 sobre sustratos de carburo cementado, acero para herramientas de corte y acero para troqueles de igual manera que en el Ejemplo 1. La Tabla 1 también muestra el espesor de las capas de óxido, la dureza a la penetración, la tensión de compresión residual y la relación de recuperación elástica de cada película dura. El espesor de la capa de óxido se midió tras mantener cada película dura a 1100°C durante 1 hora y 9 horas, respectivamente, en aire. La dureza a la penetración se midió de la misma forma que en el Ejemplo 2. La tensión de compresión residual se calculó a partir de la deformación de una placa fina. La relación de recuperación elástica se determinó por un método de nano-penetración.

TABLA 1

Nº.	Composición de la película (proporción atómica)	Espesor (µm) de la capa de óxido tras ser mantenida a 1100°C durante		Dureza a la penetración (GPa)
		1 h.	9 h	
Ejemplo 5	(Al _{0,6} Cr _{0,4})(N _{0,95} O _{0,05})	0,1	0,6	48,8
Ejemplo 6	(Al _{0,6} Cr _{0,4})(N _{0,92} O _{0,08})	0,1	0,4	49,4
Ejemplo 7	(Al _{0,5} Cr _{0,4})(N _{0,90} O _{0,05} C _{0,05})	0,2	1,1	48,3
Ejemplo 8	(Al _{0,6} Cr _{0,4})(N _{0,93} O _{0,05} B _{0,02})	0,1	0,3	49,8
Ejemplo 9	(Al _{0,6} Cr _{0,4})(N _{0,87} O _{0,10} B _{0,03})	0,2	1,4	50,3
Ejemplo Comparativo 7	(Al _{0,2} Cr _{0,8})(N _{0,95} O _{0,05})	2,4	3,4	34,6
Ejemplo Comparativo 8	(Al _{0,8} Cr _{0,2})(N _{0,95} O _{0,05})	0,1	0,7	39,2
Ejemplo Comparativo 9	(Al _{0,6} Cr _{0,4})(N _{0,45} O _{0,55})	1,8	3,9	38,8
Ejemplo Comparativo 5	(Al _{0,5} Cr _{0,5})N	2,9	>5,0	36,9

ES 2 279 050 T3

TABLA 1 (continuación)

Nº.	Tensión de compresión residual (GPa)	Relación de recuperación elástica (%)	Descamación de la película dura		
			Carburo cementado (1)	Acero para herramientas de corte ⁽²⁾	Acero para troqueles ⁽³⁾
Ejemplo 5	-2,2	34,5	No	No	No
Ejemplo 6	-2,2	34,1	No	No	No
Ejemplo 7	-2,3	34,8	No	No	No
Ejemplo 8	-1,9	35,2	No	No	No
Ejemplo 9	-2,3	35,7	No	No	No
Ejemplo Comparativo 7	-2,9	27,6	No	No	No
Ejemplo Comparativo 8	-3,7	30,0	Si	Si	Si
Ejemplo Comparativo 9	-2,7	30,9	No	Si	Si
Ejemplo Comparativo 5	-2,6	31,8	Si	Si	Si

Nota: (1) Contiene 13,5% en peso de Co

(2) Conformado a partir de polvo de acero para herramientas de corte que contiene 8% en peso de Co

(3) SKD61

A partir de los datos de espesor de la capa de óxido, se confirmó que las películas duras de los Ejemplos 5-9 se encontraban considerablemente sin oxidar y presentaban una excelente resistencia a la oxidación a temperatura elevada. Por el contrario, la película dura del Ejemplo Comparativo 5 se encontraba extremadamente oxidada, y la difusión de oxígeno alcanzó el sustrato. Las películas duras de los Ejemplos 5-9 presentaron una mayor dureza a la penetración y una menor tensión residual que las de los Ejemplos Comparativos 5, 7-9.

A partir de la curva de desplazamiento mostrada en la Fig. 6, está claro que la película dura del Ejemplo 5 fue grande en cuanto al desplazamiento máximo y pequeña en cuanto a la deformación plástica al valor de carga máxima, lo que significa que hay una gran recuperación elástica cuando se aplica la misma tensión a la película dura. Se determinó una relación de recuperación elástica E a partir de esta curva de carga-desplazamiento. A partir de la Tabla 1, está claro que las películas duras de los Ejemplos 5-9 resultan excelentes en cuanto a las características de recuperación elástica. Las películas duras de los Ejemplos 5-9 que tienen características excelentes de recuperación elástica presentaron descamación y agrietamiento reducidos y con ello una excelente adhesión al sustrato.

Empleando un medidor de dureza Rockwell, cada película se sometió a una penetración a un valor de carga de 150 N, para observar la descamación de la película mediante un microscopio óptico. La Tabla 1 muestra los resultados. Las películas duras de los Ejemplos 5-9 no presentaron descamación, proporcionando una excelente adhesión. Esto se debe al hecho de que las películas duras de los Ejemplos presentaban relaciones apropiadas de recuperación elástica E. Por otra parte, cada una de las películas duras de los Ejemplos Comparativos 5 y 7-9, que tenían relación de recuperación elástica E reducida, falló a la hora de seguir la deformación del sustrato, dando lugar a descamación en una parte próxima a la penetración.

Ejemplo 10, Ejemplo Comparativo 10

Mediante el empleo de un objetivo de aleación de AlCrSi con un contenido de oxígeno de 3300 ppm, producido mediante un método de metalurgia en polvo para dar lugar a una composición de referencia, y mediante la introducción de un gas activo que comprende nitrógeno gas, oxígeno gas y, si es necesario, acetileno gas en una cámara de vacío con una presión total de gas de 3,0 Pa, se conformó la película dura del Ejemplo 10 de $(Al_{0,60}Cr_{0,36}Si_{0,04})(N_{0,8}C_{0,1}O_{0,1})$

ES 2 279 050 T3

con un espesor de alrededor de 5 μm sobre un sustrato de espejo pulido formado por partículas finas de carburo cementado que contenían 13,5% en peso de Co, a un voltaje de polarización de -100 V y a una temperatura de formación de película de 450°C, por medio de un método de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco. Asimismo, empleando el mismo objetivo del Ejemplo 10, exceptuando que su contenido de oxígeno fue de 1800 ppm, se conformó la película dura del Ejemplo Comparativo 10 bajo las mismas condiciones de formación de película que en el Ejemplo 10.

Tras decapar la superficie de cada película dura con una fuente iónica de Ar durante 5 minutos con el fin de retirar contaminantes de la superficie de cada película, se llevó a cabo el análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X con el fin de obtener un espectro ancho para cada película dura. Y después del decapado durante 30 segundos, se llevó a cabo el análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X con el fin de obtener un espectro estrecho para cada película dura. El análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X se llevó a cabo en una región circular que tenía un diámetro de 0,4 mm en cada película dura a 400 W, mediante un espectroscopio fotoelectrónico de rayos-X de tipo 1600S, disponible en PHI, empleando $\text{MgK}\alpha$ como fuente de rayos-X. La velocidad de decapado de la fuente iónica de Ar fue de 1,9 nm/minuto, a medida que se convirtió en SiO_2 . Se determinó la composición de la película dura resultante mediante microanálisis de rayos-X con sonda de electrones y mediante un espectroscopio de electrones Auger.

La Fig. 7 muestra el espectro ancho de la película dura del Ejemplo 10. La Fig. 7 indica la existencia de Si y O y la energía de enlace de Si-O en la película dura del Ejemplo 10. A partir del patrón de difracción de rayos-X que se muestra en la Fig. 8, también está claro que la película dura del Ejemplo 10 presenta una estructura de cristal orientada en su mayoría en una cara (200). Por otra parte, no hay pico alguno que indique el enlace de oxígeno a alrededor de 530 V en la película dura del Ejemplo Comparativo 10.

Ejemplos 11-16, Ejemplos Comparativos 11 y 12

Mediante el empleo de objetivos (contenido de oxígeno: 3300 ppm) con composiciones de metal para la composición de película de referencia y sustratos de espejo pulido conformados a partir de partículas finas de carburo cementado que contenían 13,5% en peso de Co, se conformaron las películas duras con las composiciones que se muestran en la Tabla 2, por medio de un método de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco, bajo las condiciones de formación de película que se muestran en la Tabla 2. Se determinó la intensidad de Si-N, Si-O y Si en cada película dura por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X. La Tabla 2 muestra los resultados.

TABLA 2

Nº.	Composición de la película (proporción atómica)	Condiciones de formación de película		
		Voltaje de polarización (V)	Presión de gas (Pa)	Temperatura del sustrato (°C)
Ejemplo 11	$(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,35}\text{Si}_{0,05})(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,09}\text{C}_{0,06})$	-100	2,0	500
Ejemplo 12	$(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,35}\text{Si}_{0,05})(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,09}\text{C}_{0,06})$	-100	5,0	500
Ejemplo 13	$(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,36}\text{Si}_{0,04})(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,09}\text{C}_{0,06})$	-200	5,0	500
Ejemplo 14	$(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,36}\text{Si}_{0,04})(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,09}\text{C}_{0,06})$	-300	5,0	500
Ejemplo 15	$(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,35}\text{Si}_{0,05})(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,09}\text{C}_{0,06})$	-200	5,0	350
Ejemplo 16	$(\text{Al}_{0,5}\text{Cr}_{0,35}\text{Si}_{0,15})(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,11}\text{C}_{0,04})$	-100	5,0	500
Ejemplo Comparativo 11	$(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,36}\text{Si}_{0,04})(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,09}\text{C}_{0,06})$	-200	5,0	800
Ejemplo Comparativo 12	$(\text{Al}_{0,6}\text{Cr}_{0,35}\text{Si}_{0,05})(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,09}\text{C}_{0,06})$	-100	0,5	500

ES 2 279 050 T3

TABLA 2 (continuación)

N°.	Intensidad (%)		
	I(Si-N)	I(Si-O)	I(Si)
Ejemplo 11	52,3	12,7	35,0
Ejemplo 12	58,3	9,1	32,6
Ejemplo 13	61,2	13,5	25,3
Ejemplo 14	68,5	10,6	20,9
Ejemplo 15	63,5	11,1	25,4
Ejemplo 16	70,9	10,3	18,8
Ejemplo Comparativo 11	44,2	17,6	38,2
Ejemplo Comparativo 12	48,3	15,2	36,5

Se calculó cada intensidad relativa mediante la separación de pico en el espectro Si_{2p} de cada película dura mostrada en la Tabla 2, y la separación de pico se obtuvo mediante un método de identificación de picos, fijando la posición del pico de Si-N en $101,2 \pm 0,2$ eV, la posición del pico Si-O en $103,3 \pm 0,2$ eV, y la posición del pico de Si (metal) en $99,3 \pm 0,2$ eV. La Fig. 9 muestra un espectro estrecho de Si_{2p} del Ejemplo 12, y la Fig. 10 muestra un espectro estrecho de Si_{2p} del Ejemplo 16.

A partir de la Tabla 2, está claro que las condiciones preferidas para la formación de película para preparar I $(Si-N)/[I(Si-N) + I(Si-O) + I(Si)]$ de 52% o más son una presión de gas de alrededor de 2,0-5,0 Pa, un voltaje de polarización de -100 V a -300 V, y una temperatura de formación de película de 350°C a 500°C. I(Si-N) cambia no sólo mediante las condiciones de formación de película sino también mediante la composición de la película.

Ejemplos 17-21, Ejemplos Comparativos 13-15

Se conformaron las películas duras con las composiciones que muestra la Tabla 3, sobre un sustrato de espejo pulido de SNMN432 formado por carburo cementado que contenía 13,5% en peso de Co, bajo las mismas condiciones de formación de película del Ejemplo 10. Cada película dura se mantuvo a 1100°C durante 1 hora y 9 horas, respectivamente, en aire, para medir el espesor de la capa de óxido sobre cada película dura. La Tabla 3 muestra los resultados, junto con los del Ejemplo Comparativo 5. A partir de la Tabla 3, está claro que las películas duras de los Ejemplos 17-21 no se oxidaron drásticamente, mostrando que resultaron excelentes en cuanto a la resistencia a la oxidación a temperatura elevada. Por otra parte, la película dura del Ejemplo Comparativo 13 que contenía 20% atómico de Al se oxidó mucho más que las de los Ejemplos 17-21, mostrando que la primera presentó una resistencia menor a la oxidación a temperatura elevada.

Se pulió como un espejo el corte transversal de cada de las películas duras, moliendo partículas de diamante de $0,1 \mu m$ con una inclinación de 5°. Se midió la dureza a la penetración de la película dura a una profundidad de $3,5 \mu m$ a partir de la superficie de la película, bajo las condiciones siguientes. Concretamente, empleando un dispositivo de ensayo de dureza por micro-penetración, equipado con un penetrador de diamante triangular-piramidal de tipo Berkovich con un ángulo de punta de anchura de 115°, midiéndose la dureza a la penetración de cada película dura bajo las condiciones de carga máxima de 49 mN y una etapa de carga de 4,9 mN/s, manteniendo la carga máxima durante 1 segundo. Debido a que la relación (T/L) de espesor T de la película dura al valor de profundidad máxima de penetración L con respecto la carga es de 10 o más, es posible medir la dureza de la película dura por sí misma sin influencia alguna del sustrato. La Tabla 3 muestra un valor medio de 10 valores medidos. La Tabla 3 también muestra la tensión de compresión residual de la película dura calculada a partir de la deformación de una placa fina.

A partir de la Tabla 3, está claro que las películas duras de los Ejemplos 17-21 presentaron una menor tensión residual y una mayor dureza que la película $Al_{0,5}Cr_{0,5}N$ del Ejemplo Comparativo 5. Por otra parte, la película dura del Ejemplo Comparativo 13 que contenía 20% atómico de Al presentó una dureza menor y una resistencia menor a la oxidación a temperatura elevada que las de los Ejemplos 17-21. Aunque la película dura del Ejemplo Comparativo 14 que contenía 30% atómico de Si presentó una mayor resistencia a la oxidación a temperatura elevada, su dureza y su resistencia al desgaste fueron menores que las de los Ejemplos 17-21. La película dura del Ejemplo Comparativo 15 que contenía 85% atómico de Al presentó una dureza baja y una resistencia al desgaste insuficiente.

Se conformaron las películas duras con las composiciones que se muestran en la Tabla 3, sobre sustratos molidos de SNMN432 formados por carburo cementado que contenía 13,5% en peso de Co, acero para herramientas de corte que contenía 8% en peso de Co y acero para troqueles SKD, respectivamente, bajo las mismas condiciones de formación de película del Ejemplo 10. Se presionó cada película dura con un penetrador de un medidor de dureza Rockwell, con una carga de 1470N, con el fin de observar, con un microscopio óptico, la existencia o no de descamación cerca del punto de penetración. La Tabla 3 muestra la presencia o ausencia de descamación. A partir de la Tabla 3, está claro que las películas duras de los Ejemplos 17-21 no sufrieron descamación a partir de ningún sustrato, mostrando una adhesión excelente. Por otra parte, la película dura del Ejemplo Comparativo 5 no pudo seguir la deformación del sustrato, dando lugar a descamación en una zona próxima al punto de penetración.

Durante la operación de corte, las herramientas de corte revestidas, etc, sufren deformación plástica, a nivel microscópico, en los bordes cortantes y en sus proximidades en la dirección del esfuerzo cortante. Cuando los bordes cortantes se deforman de manera plástica, tiene lugar la descamación y el agrietamiento de la película dura, lo que es susceptible de causar desgaste irregular y daño a los bordes cortantes. De esta forma, la resistencia de la película dura a la deformación plástica es importante en un entorno cinético acompañado con deformación plástica. Por tanto, con respecto a las películas duras de los Ejemplos 17-21 y de los Ejemplos Comparativos 13-15 producidas bajo las mismas condiciones de formación de película del Ejemplo 10, se obtuvieron las curvas de carga-desplazamiento mediante el mismo método de nano-penetración anterior. A partir de cada curva carga-desplazamiento se calculó la relación de recuperación elástica E de cada película dura. La Tabla 3 muestra los resultados, junto con los del Ejemplo Comparativo 5. A partir de la Tabla 3, está claro que las películas duras de los Ejemplos 17-21 presentaron mejores características de recuperación elástica que las películas duras de los Ejemplos Comparativos 5 y 13-15. Con una relación elevada de recuperación elástica, se suprimen la descamación y el agrietamiento de la película dura en un entorno cinético que causa desgaste, etc, mostrando que la película dura tiene buena adhesión al sustrato. Los Ejemplos 17-21 revelan que la relación de recuperación elástica E es más preferiblemente de 30-40%, en particular de 32-40%.

La Fig. 11 muestra las curvas de carga-desplazamiento del Ejemplo 17 y del Ejemplo Comparativo 5. A partir de la Fig. 11, está claro que la película dura del Ejemplo 17 presenta un gran valor de desplazamiento máximo al valor de carga máxima, un pequeño valor de deformación plástica que representa un esfuerzo de deformación permanente, y gran valor de relación de recuperación elástica cuando se aplica la misma tensión.

Para examinar la estabilidad a temperatura elevada, se conformaron las películas duras con las composiciones que muestra la Tabla 3, sobre el sustrato de carburo cementado, de la misma forma que en el Ejemplo 10. Se mantuvo cada película dura a temperatura ambiente, 1100°C y 1200°C, respectivamente, durante 4 horas a vacío, con el fin de medir la dureza por micro-penetración de la misma manera que anteriormente. La Tabla 3 muestra los resultados. Las películas duras de los Ejemplos 17-21 no sufrieron un descenso acusado de la dureza al ser expuestas a entornos de temperatura elevada. Por otra parte, tras ser mantenida a 1100° C durante 4 horas, la película dura del Ejemplo Comparativo 5 presentó una dureza frente a la penetración de 35,5 GPa, lo que indica que la dureza disminuyó hasta considerablemente el mismo nivel que el de la película de TiN. En el Ejemplo Comparativo 5, C y Co difundieron desde el sustrato hacia el interior de la película dura, tras mantener ésta a 1200°C durante 4 horas.

TABLA 3

Nº	Composición de la película (proporción atómica)	Espesor (µm) de la capa de óxido tras ser mantenida a 1100°C durante		Dureza frente a la penetración (GPa)	Tensión de compresión residual (GPa)
		1 h	9 h		
Ejemplo 17	(Al _{0,6} Cr _{0,35} Si _{0,05})(N _{0,95} O _{0,05})	0,1	0,6	50,7	-2,3
Ejemplo 18	(Al _{0,5} Cr _{0,35} Si _{0,15})(N _{0,92} O _{0,08})	0,1	0,4	52,2	-2,4
Ejemplo 19	(Al _{0,55} Cr _{0,44} Si _{0,01})(N _{0,95} O _{0,05})	0,1	0,8	49,2	-2,4
Ejemplo 20	(Al _{0,6} Cr _{0,35} Si _{0,05})(N _{0,93} O _{0,05} B _{0,02})	0,1	0,3	50,0	-2,6
Ejemplo 21	(Al _{0,6} Cr _{0,35} Si _{0,05})(N _{0,80} O _{0,05} C _{0,15})	0,1	1,4	51,6	-2,4
Ejemplo Comparativo 13	(Al _{0,20} Cr _{0,75} Si _{0,05})(N _{0,95} O _{0,05})	0,5	3,9	37,2	-2,9
Ejemplo Comparativo 14	(Al _{0,20} Cr _{0,50} Si _{0,30})(N _{0,95} O _{0,05})	0,1	1,2	43,2	-3,8
Ejemplo Comparativo 15	(Al _{0,85} Cr _{0,10} Si _{0,05})(N _{0,95} O _{0,05})	0,2	0,7	37,1	-2,6
Ejemplo Comparativo 5	(Al _{0,5} Cr _{0,5})N	2,9	> 5,0	36,9	-2,6

ES 2 279 050 T3

TABLA 3 (continuación)

Nº.	Descamación			Relación de recuperación elástica (%)	Dureza frente a la penetración (GPa) ⁽⁴⁾	
	Carburo cementado ⁽¹⁾	Acero para herramientas de corte ⁽²⁾	Acero para troqueles ⁽³⁾		1100°C	1200°C
Ejemplo 17	No	No	No	34,2	50,2	47,2
Ejemplo 18	No	No	No	35,1	51,3	51,6
Ejemplo 19	No	No	No	34,6	48,3	47,0
Ejemplo 20	No	No	No	35,1	49,3	48,2
Ejemplo 21	No	No	No	35,3	50,7	50,1
Ejemplo Comparativo 13	No	No	Si	28,6	36,1	34,5
Ejemplo Comparativo 14	Si	Si	Si	30,1	35,2	35,1
Ejemplo Comparativo 15	Si	Si	Si	30,4	36,2	35,1
Ejemplo Comparativo 5	Si	Si	Si	31,8	35,5	34,5

Nota: (1) Contiene 13,5% en peso de Co

(2) Producido a partir de polvo de acero para herramientas de corte que contiene 8% en peso de Co

(3) SKD61

(4) Tras ser tratado con calor a 1100°C y 1200°C, respectivamente, durante 4 horas a vacío

Ejemplos 22-24, Ejemplos Comparativos 16-21

Se conformaron las películas duras con composición representada mediante $(Al_xCr_{0,95-x}Si_{0,05})(NO)$ y $(Al_xCr_{1-x})N$, respectivamente, bajo las mismas condiciones de formación de película que en el Ejemplo 10. En la película dura de $(Al_xCr_{0,95-x}Si_{0,05})(NO)$, x era 0,2 en el Ejemplo Comparativo 16, 0,3 en el Ejemplo Comparativo 17, 0,5 en el Ejemplo 22, 0,6 en el Ejemplo 23, 0,7 en el Ejemplo 24 y 0,8 en el Ejemplo Comparativo 18. En la película dura de $(Al_xCr_{1-x})N$, x era 0,2 en el Ejemplo Comparativo 19, 0,5 en el Ejemplo Comparativo 20 y 0,7 en el Ejemplo Comparativo 21. Se midió la dureza frente a la penetración de cada película dura, de la misma manera que en los Ejemplos 17-21. La Fig. 12 muestra los resultados.

Las películas duras de los Ejemplos 22-24 con un contenido de Al dentro del intervalo de 45-75% atómico presentaron una dureza elevada por encima de 40 GPa debido a la inclusión de Si y oxígeno. La dureza más preferida es 45-55 GPa. Con tales valores de dureza tan elevados, las películas duras presentan excelente resistencia al desgaste y adhesión al sustrato.

Ejemplos 25-36, Ejemplos Comparativos 22-26

Se colocó un sustrato desengrasado y lavado en una cámara de vacío de un aparato de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco, se mantuvo a 500°C durante 30 minutos y a continuación se irradió con iones de Ar para someterlo a limpieza.

Con cada objetivo de aleación de $Al_{0,7}Cr_{0,3}$ (Ejemplos 25, 26, 29-36, Ejemplos Comparativos 22-24) y cada objetivo de aleación $Al_{0,68}Cr_{0,27}Si_{0,5}$ (Ejemplos 27, 28), ambos con un contenido de oxígeno de 3200 ppm y colocados en la cámara de vacío, se introdujeron en dicha cámara un gas de N_2 y gases de reacción escogidos entre CH_4 gas, C_2H_2 gas, Ar gas, O_2 gas, CO gas y $B_3N_3H_6$ gas, dependiendo del objetivo, con una presión total fijada en 7,5 Pa. Con un

voltaje de polarización por pulsos (voltaje de polarización negativo: -120 V, voltaje de polarización positivo: + 10 V, frecuencia: 20 Hz, y anchura del pulso: pulso negativo a pulso positivo = 80%:20%), se aplicó una descarga eléctrica de arco a cada objetivo para conformar una película dura con un espesor de alrededor de 3,5 μm sobre un sustrato de espejo pulido de SNMN432 formado por partículas ultrafinas de carburo cementado que contenía 7% en peso de Co, a una temperatura de formación de película de 450°C. Las condiciones de formación de película de los Ejemplos Comparativos fueron las mismas que en las de los Ejemplos, a menos que se indique lo contrario, exceptuando que se aplicó al sustrato un voltaje de polarización negativo constante.

Se analizó, con un microanalizador de sonda de electrones, la composición en la región de 50 μm de diámetro de cada una de las películas duras resultantes. La Tabla 4 muestra los resultados del análisis.

Con objeto de confirmar la presencia de oxígeno en la película dura, se observó la estructura del corte transversal de la película dura mediante un microscopio de emisión de campo eléctrico y transmisión de electrones (TEM) de tipo JEM-2010F, disponible en JEOL. Ltd., a un voltaje de aceleración de 200 kV. La Fig. 13 es una fotografía TEM que muestra la estructura del corte transversal de la película dura del Ejemplo 25. En la fotografía TEM de la Fig. 13, se observan claramente granos de cristal 1, 2 y contornos.

Se analizó el contenido de oxígeno de los granos de cristal y de los contornos de los granos mediante un espectroscopio de pérdida de energía por haz de electrones Modelo 766 disponible en Gatan. En espectroscopia de pérdida de energía por haz de electrones, la región de análisis fue de 1 nm de diámetro. La Fig. 14 muestra los resultados del análisis por espectroscopia de pérdida de energía por haz de electrones del grano de cristal 2 en la Fig. 13 en una zona de 1 nm de diámetro. La Fig. 15 muestra los resultados del análisis por espectroscopia de pérdida de energía por haz de electrones del contorno (mostrado por la flecha) en la Fig. 13 en una zona de 1 nm de diámetro.

A partir de la Fig. 15 se confirmó que había oxígeno en los contornos de los granos. Las Figs. 14 y 15 indican que hay más oxígeno en los contornos de los granos que en los granos de cristal de la película dura. Con objeto de controlar que exista más oxígeno en los contornos de los granos que en los granos de cristal, es preciso escoger las condiciones apropiadas de formación de película. Además, la utilización de un objetivo metálico que contenga oxígeno resulta eficaz.

Para detectar el estado de enlace del oxígeno en la película dura del Ejemplo 25, se llevó a cabo un análisis por espectroscopia fotoelectrónica a 400 W en una región circular de 0,4 mm de diámetro en la película, empleando un espectroscopio fotoelectrónico de rayos-X de tipo 1600S, disponible en PHI, que comprende $\text{MgK}\alpha$ como fuente de rayos-X. Cada pieza de ensayo que fue sometida a análisis fue desengrasada y lavada convenientemente. Con una fuente iónica de Ar colocada con una inclinación de 50° con respecto a la superficie de una pieza de ensayo, se colocó un generador de rayos-X en una posición tal que el rayo-X incidiera sobre la superficie de la pieza de ensayo con un ángulo de 90°, y se colocó un detector de fotoelectrones con una inclinación de 35° con respecto a la superficie de la pieza de ensayo. Se sometió a decapado con iones de Ar una zona de 10 mm^2 de cada pieza de ensayo, durante 120 minutos, y se midió el espectro cada 24 minutos. La velocidad de decapado con iones de Ar fue de 1,5 nm/min sobre la base de SiO_2 .

La Fig. 16 muestra el espectro tras el decapado con iones de Ar durante 120 minutos. A partir de la Fig. 16, está claro que la película dura del Ejemplo 25 contenía oxígeno. La Fig. 17 muestra los resultados del análisis elemental llevado a cabo mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X en una dirección de espesor de la película. A partir de la Fig. 17, se confirmó que había alrededor de 6% atómico de oxígeno por la cantidad total de elementos no metálicos (100% atómico) de la película dura del Ejemplo 25. La Fig. 18 muestra el espectro correspondiente a O_{1s} , medido cada 24 minutos. En la Fig. 18, se observa la superficie más externa de la pieza de ensayo en la parte trasera y la parte más profunda de la pieza de ensayo en la parte delantera. A partir de la Fig. 18, está claro que la película dura del Ejemplo 25 presenta una energía de enlace de los metales (Al y Cr) y oxígeno dentro del intervalo de 525-535 eV. Principalmente, en la superficie de la pieza de ensayo, el enlace era entre carbono y oxígeno, mientras que el enlace de los metales y oxígeno aumentaba con el desplazamiento hacia el interior de la película. La Tabla 4 muestra la energía de enlace y el estado de enlace del oxígeno con los metales dentro del intervalo de 525-535 eV en cada película dura.

Además, se evaluaron las siguientes características de cada película dura.

(1) *Cristalinidad de la película dura*

Para evaluar la cristalinidad de cada película dura, se llevó a cabo la medida de difracción de rayos-X con un ángulo de incidencia del rayo-X sobre la superficie de la pieza de ensayo de 5°. A partir del perfil de rayos-X resultante, se encontró que el índice de cara de la película dura al valor de intensidad máxima fue de una cara (111) o una cara (200) de una estructura cristalina de tipo NaCl. Expresando la intensidad de difracción de rayos-X de la cara (111) como I(111), y la intensidad de difracción de rayos-X de la cara (200) como I(200), la Tabla 4 muestra la anchura a la mitad de altura 2θ del índice de cara de cada película dura al valor de intensidad máxima y al valor de I(200)/I(111).

ES 2 279 050 T3

(2) Dureza frente a la penetración y relación de recuperación elástica

Se midió la dureza frente a la penetración de cada película dura, con una película dura de espejo pulido inclinada 5°, a una profundidad de 2-3 μm a partir de la superficie en 10 puntos, por medio del mismo método de nano-penetración de los Ejemplos 17-21. Se calculó la relación de recuperación elástica a partir de la curva carga-desplazamiento obtenida por medio de la medida de dureza frente a la penetración. La Tabla 4 muestra el valor medio de dureza de cada película y la relación de recuperación elástica E.

10 (3) Espesor de la capa de óxido

Para evaluar la resistencia a la oxidación a temperatura elevada de cada película dura, se mantuvo una pieza de ensayo que contenía cada película dura a 1100°C durante 9 horas en aire, y se midió el espesor de la capa de óxido resultante. La Tabla 4 muestra los resultados.

15 (4) Adhesión de la película dura

Para evaluar la adhesión de cada película dura, se midió la dureza de una pieza de ensayo que tenía cada película dura a 1470 N con un medidor de dureza Rockwell, y se observó la presencia o no de descamación en una parte próxima al punto de penetración. La Tabla 4 muestra los resultados.

25 (5) Resistencia al desgaste

Se conformó cada película dura sobre una fresadora de desbaste de cuatro filos con un diámetro externo de 12 mm, para medir la longitud de corte hasta que la anchura media de desgaste de un flanco alcanzó 0,25 mm, o cuando la herramienta se rompió, evaluando de esta forma la resistencia al desgaste de la película dura. La Tabla 4 muestra los resultados. Las condiciones de corte fueron las siguientes:

30

Método de corte	Trabajo de desbaste sobre la superficie lateral
35 Trabajo:	SCM440 (HRC31)
Profundidad de corte:	6 mm en la dirección radial y 12 mm en la dirección axial
40 Velocidad de corte:	70 m/min
Alimentación:	0,07 mm/borde, y
45 Aceite de corte:	Ninguno (tipo seco empleando corriente de aire)

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

TABLA 4

Nº.	Composición de la película (proporción atómica)	Índice de cara al valor de intensidad máxima	Anchura a la mitad de altura 2θ en el Índice de cara al valor de intensidad máxima ($^{\circ}$)	Concentración de oxígeno
Ejemplo 25	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,96}O_{0,03}C_{0,01})$	(111)	0,7	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 26	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,96}O_{0,03}C_{0,01})$	(111)	0,9	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 27	$(Al_{0,65}Cr_{0,31}Si_{0,04})(N_{0,95}O_{0,05})$	(200)	0,8	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 28	$(Al_{0,65}Cr_{0,31}Si_{0,04})(N_{0,95}O_{0,05})$	(200)	1,2	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 29	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,97}O_{0,03})$	(111)	1,1	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 30	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,99}O_{0,01})$	(111)	1,2	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 31	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,92}O_{0,03}B_{0,05})$	(200)	0,9	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 32	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,99}O_{0,01})$	(111)	0,7	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 33	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,99}O_{0,01})$	(111)	0,8	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 34	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,99}O_{0,01})$	(111)	0,8	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 35	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,99}O_{0,01})$	(111)	0,7	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo 36	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,99}O_{0,01})$	(111)	1,3	Contornos > Granos de cristal
Ejemplo Comparativo 22	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,97}O_{0,02}C_{0,01})$	(111)	0,9	Contornos = Granos de cristal
Ejemplo Comparativo 23	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,98}O_{0,01}C_{0,01})$	(111)	0,3	Contornos \leq Granos de cristal
Ejemplo Comparativo 24	$(Al_{0,65}Cr_{0,35})(N_{0,98}O_{0,01}C_{0,01})$	(111)	2,1	Contornos \leq Granos de cristal
Ejemplo Comparativo 25	$(Al_{0,50}Ti_{0,50})N$	(200)	0,4	Contornos = Granos de cristal
Ejemplo Comparativo 26	$(Al_{0,50}Ti_{0,50})N$	(111)	0,7	Contornos = Granos de cristal

TABLA 4 (continuación)

Nº.	Enlace de oxígeno ⁽¹⁾	Pico de concentración de oxígeno ⁽²⁾	I(200)/I(111)
Ejemplo 25	Al-O, Cr-O	Si	0,8
Ejemplo 26	Al-O, Cr-O	Si	0,8
Ejemplo 27	Al-O, Cr-O, Si-O	Si	1,8
Ejemplo 28	Al-O, Cr-O, Si-O	Si	2,2
Ejemplo 29	Al-O, Cr-O	Si	0,8
Ejemplo 30	Al-O, Cr-O	Si	0,9
Ejemplo 31	Al-O, Cr-O	Si	1,4
Ejemplo 32	--	No	0,7
Ejemplo 33	Al-O, Cr-O	Si	15
Ejemplo 34	Al-O, Cr-O	Si	0,9
Ejemplo 35	Al-O, Cr-O	Si	0,8
Ejemplo 36	Al-O, Cr-O	Si	0,4
Ejemplo Comparativo 22	Al-O, Cr-O	Si	0,6
Ejemplo Comparativo 23	Al-O, Cr-O	Si	0,4
Ejemplo Comparativo 24	Al-O, Cr-O	Si	0,9
Ejemplo Comparativo 25	--	No	12
Ejemplo Comparativo 26	--	No	0,9

Nota: (1) Enlace de oxígeno dentro del intervalo de 525-535 eV

(2) El pico de la concentración de oxígeno en la región de 500 nm de profundidad desde la superficie

ES 2 279 050 T3

TABLA 4 (continuación)

Nº.	E (%)	Dureza (GPa)	Espesor de la capa de óxido (μm)	Descamación	Longitud de corte (m)
Ejemplo 25	31	48	0,6	No	63
Ejemplo 26	32	49	0,6	No	62
Ejemplo 27	33	52	0,3	No	74
Ejemplo 28	34	53	0,3	No	78
Ejemplo 29	31	49	0,5	No	61
Ejemplo 30	32	47	0,6	No	61
Ejemplo 31	33	51	0,2	No	72
Ejemplo 32	30	44	0,7	No	36
Ejemplo 33	30	43	0,9	No	43
Ejemplo 34	27	42	0,9	No	45
Ejemplo 35 ⁽¹⁾	31	48	0,2	No	79
Ejemplo 36 ⁽²⁾	28	42	0,7	No	45
Ejemplo Comparativo 22 ⁽³⁾	29	36	1,5	Si	23
Ejemplo Comparativo 23	28	35	1,2	Si	25
Ejemplo Comparativo 24	28	35	1,2	Si	14
Ejemplo Comparativo 25	27	38	5 o más	Si	20
Ejemplo Comparativo 26	27	36	5 o más	Si	21

Nota: (1) La concentración de oxígeno fue la máxima sobre la superficie más externa.

(2) Fase Hcp detectada

(3) A una presión de gas de reacción de 0,3 Pa

A partir de la Tabla 4, se confirmó que la concentración de oxígeno era mayor en los contornos de los granos que en los granos de cristal en cualquiera de los Ejemplos 25-36. Los Ejemplos 25-36 proporcionaron una dureza más elevada y una mejor adhesión que los Ejemplos Comparativos 22-26. La anchura a la mitad de altura de 2θ en el índice de cara a la intensidad máxima en la difracción de rayos-X estaba dentro del intervalo de $0,5-2^\circ$ en los Ejemplos 25-36, mientras que era de $0,3^\circ$ en el Ejemplo Comparativo 23 y de $2,1^\circ$ en el Ejemplo Comparativo 24. Por consiguiente, las películas duras de los Ejemplos Comparativos 23 y 24 presentaron baja dureza y con ello una pobre adhesión. Con respecto a la resistencia a la oxidación a temperatura elevada, la oxidación se produjo lentamente en los Ejemplos 25-36.

A partir de la Tabla 4, está claro que las películas duras de los Ejemplos 25-36 presentaban una vida cortante más larga y una resistencia al desgaste mayor que la de los Ejemplos Comparativos 22-26. En particular, las películas duras de AlCrSiNO de los Ejemplos 27 y 28 presentaron un vida cortante larga y con ello una excelente resistencia al desgaste.

La película dura de AlCrNOB del Ejemplo 31 presentó una excelente resistencia al desgaste debido a la inclusión de B.

ES 2 279 050 T3

En vez del Ejemplo 32, en el que el enlace de oxígeno no se observó claramente dentro del intervalo de 525-535 eV, otros Ejemplos, en los que el enlace de oxígeno se observó de forma clara, presentaron una dureza más elevada, una longitud cortante mayor y una mejor resistencia al desgaste.

5 En vez del Ejemplo 33, en el que la relación de $I(200)/I(111)$ era de 15, otros Ejemplos que satisfacen condiciones de $0,3 < I(200)/I(111) < 12$ presentaron una dureza más elevada, una vida cortante más larga y una mejor resistencia al desgaste.

10 En vez del Ejemplo 34, en el que la relación de recuperación elástica E determinada por medio de un método de nano-penetración era de 27, otros Ejemplos que satisfacen condiciones de $28 \leq E \leq 42$, presentaron dureza más elevada, mejor adhesión, longitud cortante mayor y mejor resistencia al desgaste.

15 El Ejemplo 35 con un pico de concentración de oxígeno a una profundidad de 500 nm desde la superficie presentaba una excelente resistencia a la oxidación a temperatura elevada y el valor más largo de vida cortante.

En vez de la película dura del Ejemplo 36 con un cristal hexagonal (que se considera que es AlN) además de una estructura de cristal de tipo NaCl en la difracción de rayos-X, las películas duras de otros Ejemplos con una estructura únicamente de NaCl presentaron dureza más elevada, vida cortante más larga y mejor resistencia al desgaste.

20 En el Ejemplo Comparativo 22, en el que se conformó una película dura a una presión de gas de reacción de 0,3 Pa, no hubo diferencia en la concentración de oxígeno observada entre los granos de cristal y los contornos de los granos, dando lugar a una dureza y a una adhesión insuficientes. Por consiguiente, no se mejoró la resistencia al desgaste, y la vida resultó más corta.

25 En los Ejemplos Comparativos 23 y 24, en los que la anchura a la mita de altura de 2θ fue $0,3^\circ$ y $2,1^\circ$, respectivamente, la dureza y la adhesión no mejoraron lo suficiente, lo que impidió mejorar la resistencia al desgaste, dando lugar a una vida corta.

30 Ejemplos 37-53, Ejemplos Comparativos 27 y 28

35 Se revistieron las mismas herramientas que en los Ejemplos 25-36 con las películas duras que se muestran en la Tabla 5 y a continuación con las películas adicionales que se muestran en la Tabla 5 en un espesor de alrededor de $1 \mu\text{m}$, para llevar a cabo un ensayo cortante bajo las mismas condiciones que en los Ejemplos 25-36. La Tabla 5 muestra la composición de película de cada herramienta y la vida máxima.

40 (Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

TABLA 5

Nº.	Composición (proporción atómica)		Longitud de corte (m)
	Película dura	Película adicional	
Ejemplo 37	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03})	(Al _{0,75} Si _{0,25})(N _{0,97} O _{0,03})	72
Ejemplo 38	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03})	(Cr _{0,97} Si _{0,03})(N _{0,97} B _{0,03})	75
Ejemplo 39	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03})	(Ti _{0,78} Si _{0,22})N	89
Ejemplo 40	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03})	Carbono duro	82
Ejemplo 41	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03})	Nitruro de boro	91
Ejemplo 42	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03})	Ti(N _{0,97} B _{0,03})	93
Ejemplo 43	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03} B _{0,05})	Ti(N _{0,88} B _{0,12})	95
Ejemplo 44	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	(Al _{0,75} Si _{0,25})(N _{0,97} O _{0,03})	82
Ejemplo 45	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	(Cr _{0,97} Si _{0,03})(N _{0,97} B _{0,03})	86
Ejemplo 46	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	(Ti _{0,78} Si _{0,22})N	98
Ejemplo 47	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	Carbono duro	102
Ejemplo 48	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	Nitruro de boro	111
Ejemplo 49	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	Ti(N _{0,97} B _{0,03})	104
Ejemplo 50	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	Ti(N _{0,88} B _{0,12})	107
Ejemplo 51 ⁽¹⁾	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	(Cr _{0,97} Si _{0,03})(N _{0,97} B _{0,03})	92
Ejemplo 52 ⁽¹⁾	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	(Ti _{0,78} Si _{0,22})N	118
Ejemplo 53 ⁽¹⁾	(Al _{0,65} Cr _{0,31} Si _{0,04})(N _{0,95} O _{0,05})	Ti(N _{0,88} B _{0,12})	121
Ejemplo Comparativo 27	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03})	(Ti _{0,78} Zr _{0,22})N	75
Ejemplo Comparativo 28	(Al _{0,65} Cr _{0,35})(N _{0,97} O _{0,03})	(V _{0,75} Zr _{0,25})N	67

Nota: (1) Superficie suavizada

Los Ejemplos 37-42, presentando cada uno la película adicional que se recoge en la Tabla 5 inmediatamente sobre la película dura del Ejemplo 29, presentaron una longitud de corte mayor y una mejor resistencia al desgaste que la película dura del Ejemplo 29. El Ejemplo 43, con la película adicional que se recoge en la Tabla 5 inmediatamente sobre la película dura del Ejemplo 31, presentó una vida cortante más larga y una mejor resistencia al desgaste que la del Ejemplo 31. Los Ejemplos 44-50, presentando cada uno la película adicional que se recoge en la Tabla 5 inmediatamente sobre la película dura del Ejemplo 27, presentó una longitud de corte mayor y una mejor resistencia al desgaste que el Ejemplo 27. Las herramientas de los Ejemplos 51-53 obtenidas mediante suavizado de las superficies de las películas de los Ejemplos 45, 46 y 50 por medios mecánicos, presentaron una vida larga de 1,2 veces como máximo. Las películas de TiZrN y VZrN de los Ejemplos Comparativos 27 y 28 presentaron adhesión pobre a la película dura del presente invento, lo que impidió una mejora de la resistencia al desgaste. De esta forma, está claro que, con objeto de aumentar la vida de la herramienta, es preferible la formación de al menos una de las películas duras que comprenden al menos un metal que se escoge en el grupo formado por Ti, Cr, Al y Si, y N y al menos un elemento no metálico de C, O y/o B, una película dura de carbono, y una película de nitruro de boro inmediatamente sobre la película dura del presente invento.

Aunque se ha explicado el presente invento en detalle con respecto a los Ejemplos anteriores, éste no se encuentra restringido por ellos, y pueden llevarse a cabo varias modificaciones dentro del alcance del concepto del presente invento. Por ejemplo, parte de los componentes metálicos de la película dura (menos de 4% atómico) pueden ser sustituidos por uno o más metales de los grupos 4a, 5a y 6a.

ES 2 279 050 T3

Como se ha descrito en detalle anteriormente, por medio de la adición de oxígeno o de oxígeno y Si a la película dura de AlCrN, es posible proporcionar mayor dureza, adhesión, resistencia al desgaste y resistencia a la oxidación a temperatura elevada a la película dura. Cuando se conforman tales películas duras sobre herramientas de corte y sobre herramientas resistentes al desgaste tales como fresadoras, brocas, etc, puede mejorarse en gran medida la vida cortante. Con estas mejoras, el coste de producción de los miembros que requieren las características anteriores se reduce drásticamente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película dura formada por medio de un método de sedimentación iónica por descarga eléctrica de arco, con una composición que comprende
- componentes metálicos representados por $Al_xCr_{1-x-y}Si_y$, en la que x e y son respectivamente proporciones atómicas que alcanzan valores de $0,45 \leq x \leq 0,75$, $0 \leq y \leq 0,35$ y $0,5 \leq x + y < 1$, y
- 10 componentes no metálicos representados por $N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma$, en la que α , β y γ son respectivamente proporciones atómicas que alcanzan valores de $0 \leq \alpha \leq 0,15$, $0 \leq \beta \leq 0,35$ y $0,003 \leq \gamma \leq 0,25$,
- en la que dicha película dura tiene una estructura cristalina de tipo NaCl con la intensidad máxima de difracción de rayos-X en una cara (200) o una cara (111).
- 15 2. La película dura de la reivindicación 1, que tiene una energía de enlace de Al y/o Cr con oxígeno dentro del intervalo de 525-535 eV en espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.
3. La película dura de la reivindicación 1, que tiene una energía de enlace de Al y/o Cr con oxígeno y Si con oxígeno dentro del intervalo de 525-535 eV en espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X.
- 20 4. La película dura de la reivindicación 3 en la que, cuando las intensidades relativas de Si metal y su nitruro y de Si y oxígeno en dicha película dura están representadas mediante $I(Si)$, $I(Si-N)$ y $I(Si-O)$, respectivamente, con $I(Si) + I(Si-N) + I(Si-O) = 100\%$, $I(Si-N)$ es 52% o más.
- 25 5. La película dura de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una anchura a la mitad de altura de 2θ en un pico de difracción que se corresponde con la cara (111) o con la cara (200) siendo $0,5-2,0^\circ$.
6. La película dura de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que contiene más oxígeno en los contornos de los granos que en los granos de cristal.
- 30 7. La película dura de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una concentración máxima de oxígeno en una zona de profundidad dentro de los 500 nm desde la superficie más externa.
8. La película dura de la reivindicación 1, que satisface $0,3 \leq I(200)/I(111) \leq 12$, en la que $I(111)$ y $I(200)$ son las intensidades de difracción de rayos-X de la cara (111) y de la cara (200), respectivamente.
- 35 9. La película dura de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de recuperación elástica E determinada por un método de nano-penetración es de 28-42%.
- 40 10. La película dura de la reivindicación 9, en la que la relación de recuperación elástica E es de 30-40%.
11. La película dura de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una superficie suavizada por medios mecánicos.
- 45 12. La película dura de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación de dichos componentes no metálicos con respecto a dichos componentes metálicos es de 1,1 o más.
13. Una herramienta revestida con al menos una capa de la película dura referida en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 50 14. La herramienta revestida con película dura de la reivindicación 13, en la que sobre dicha película dura se conforma directamente otra película dura.

55

60

65

Fig. 1

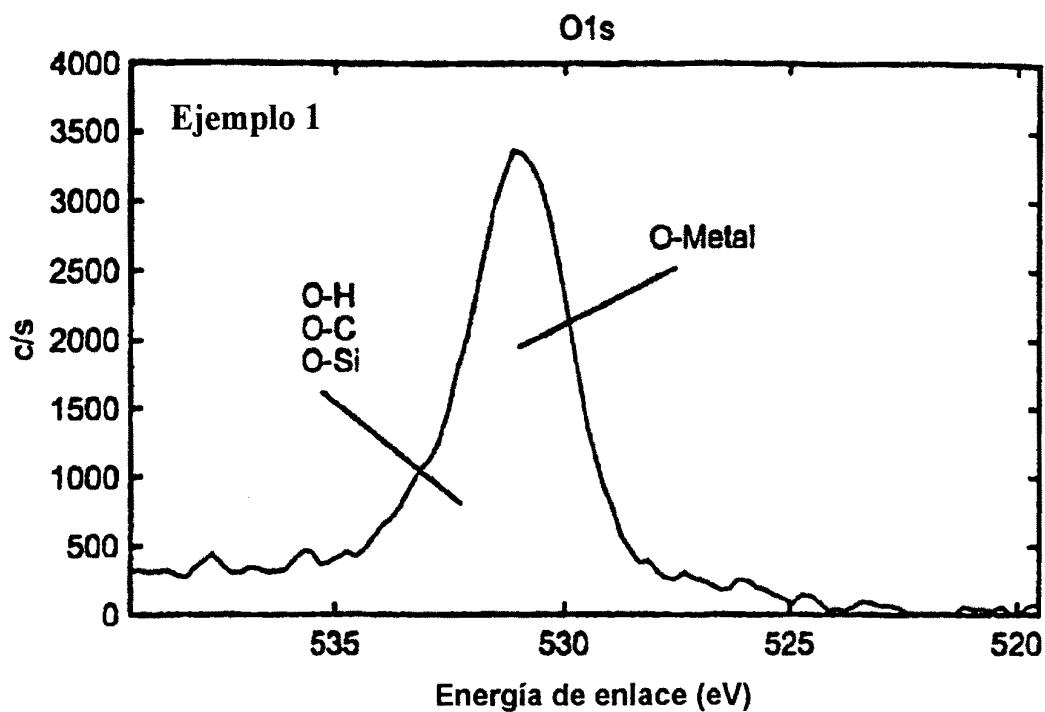


Fig. 2

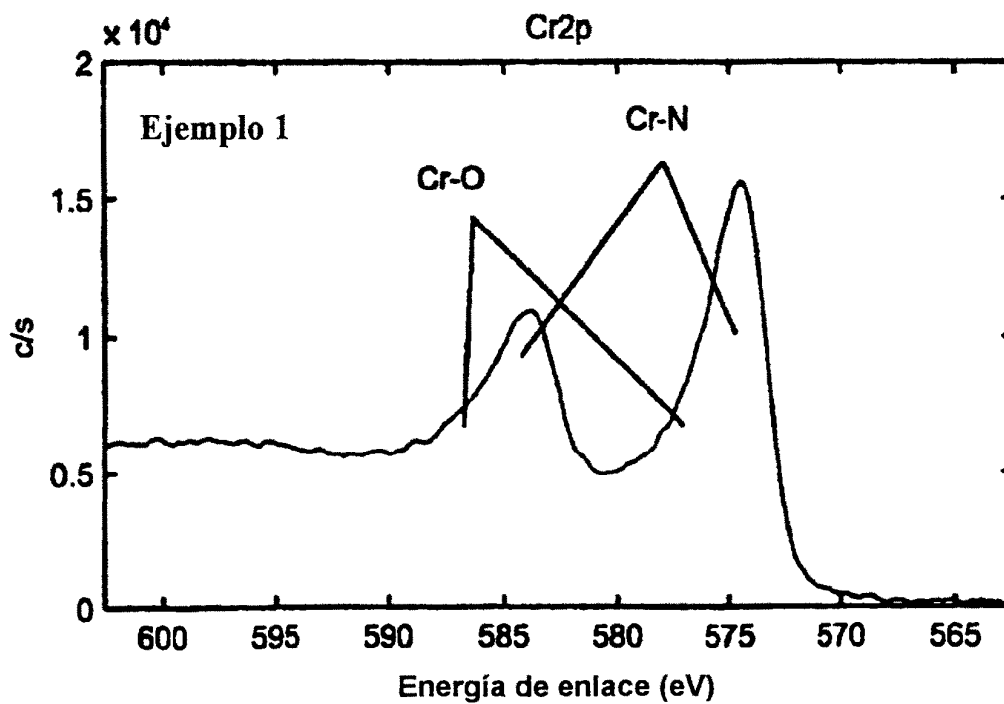


Fig. 3

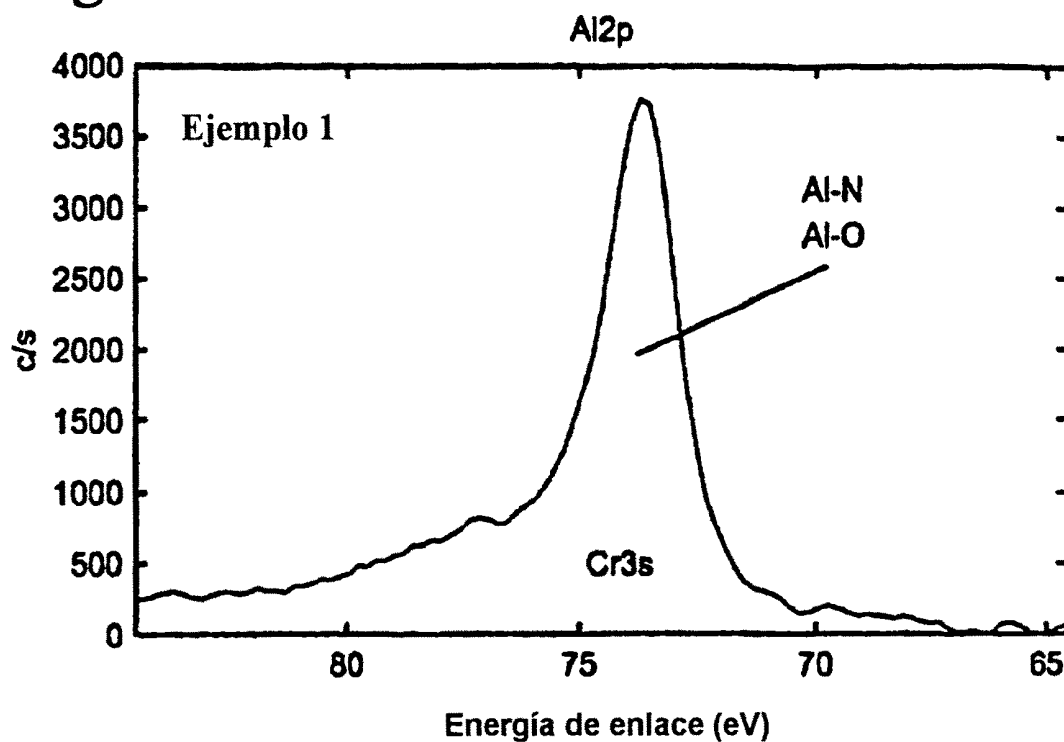


Fig. 4

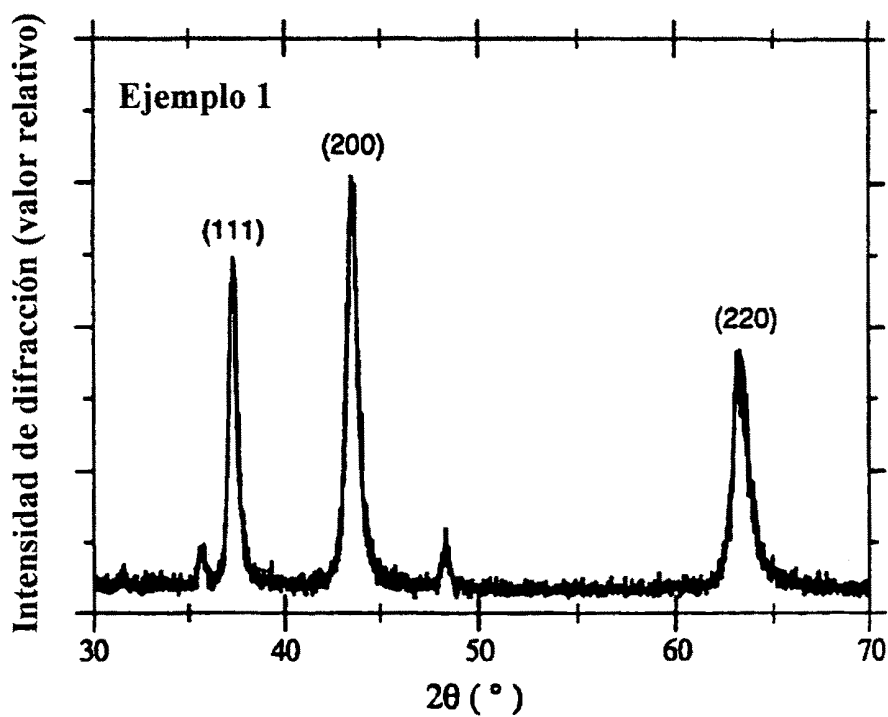


Fig. 5

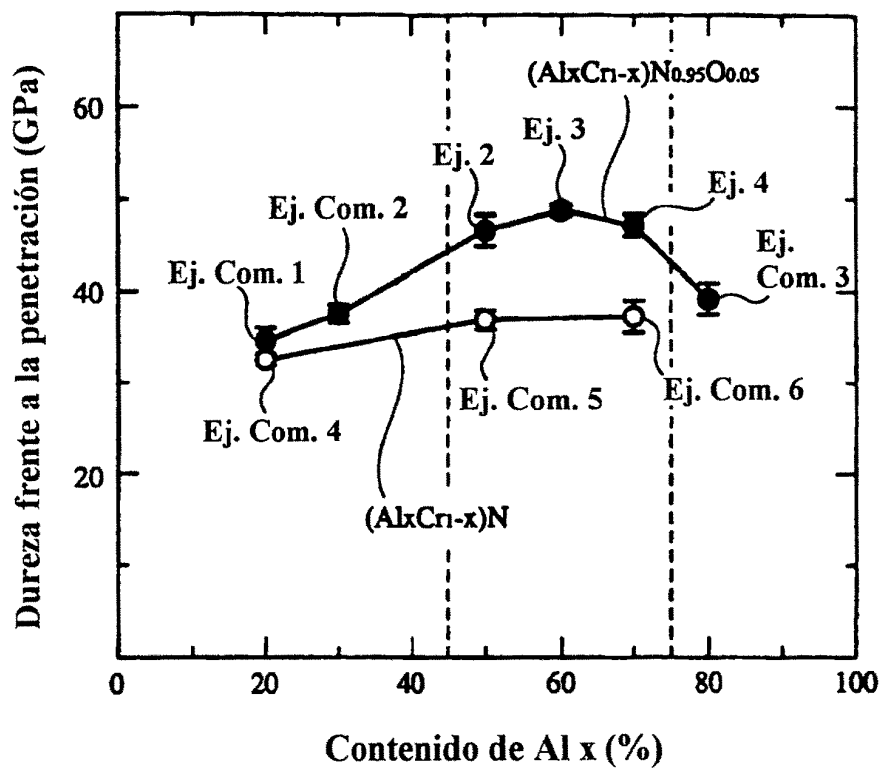


Fig. 6

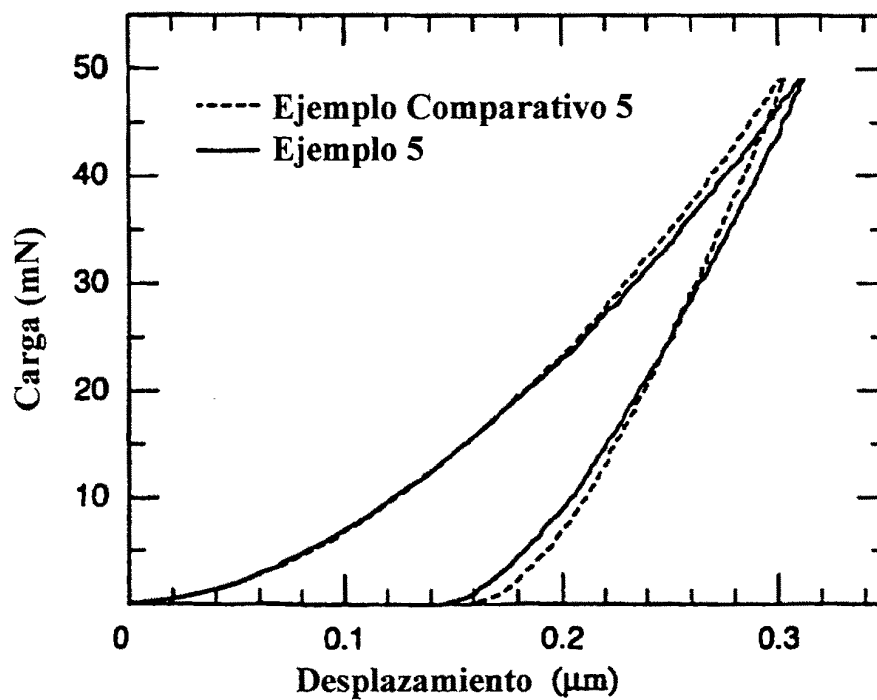


Fig. 8

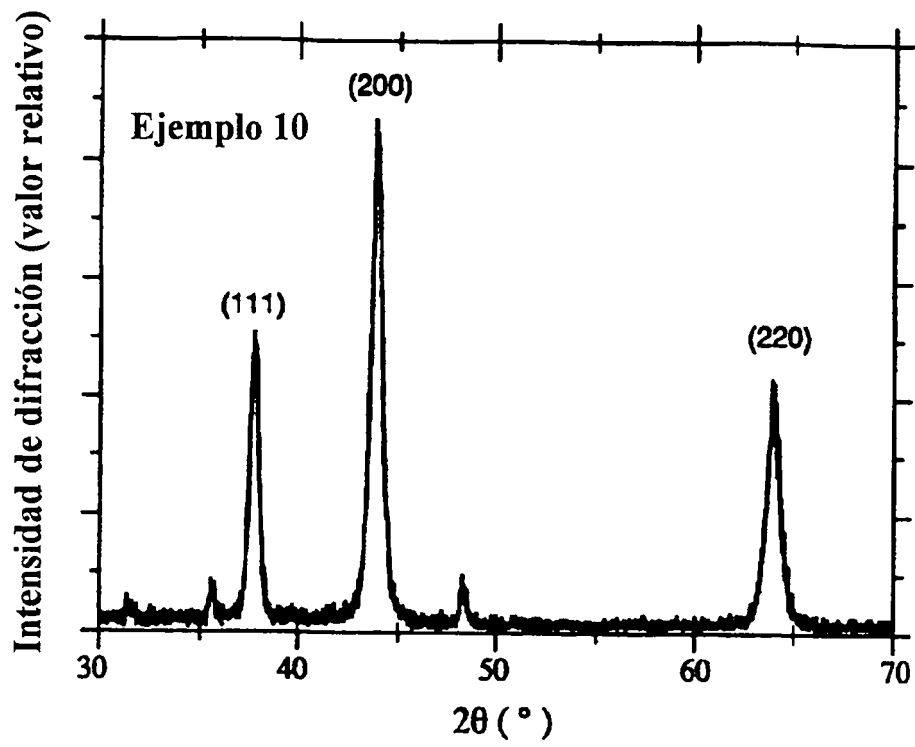


Fig. 9

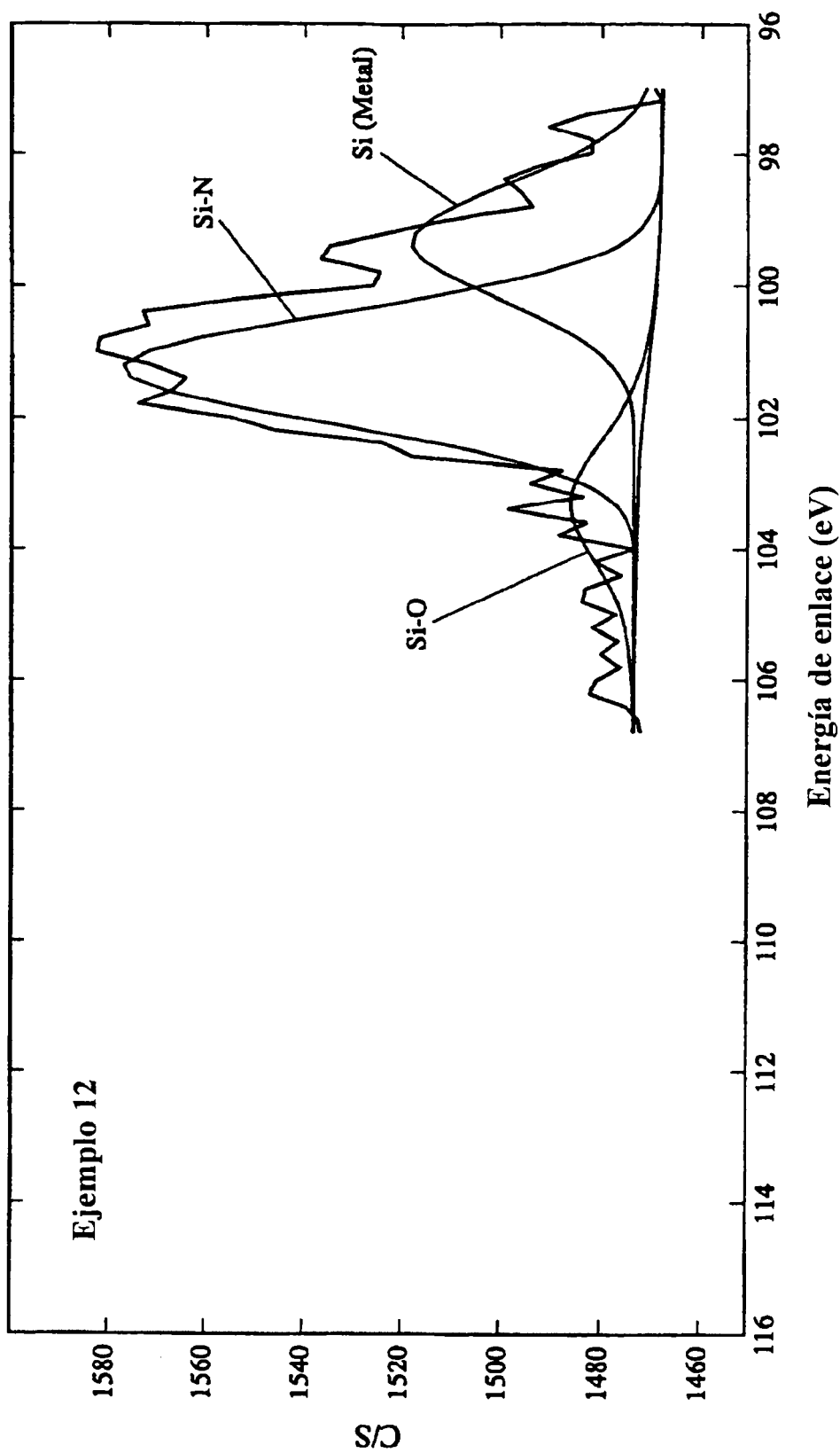


Fig. 10

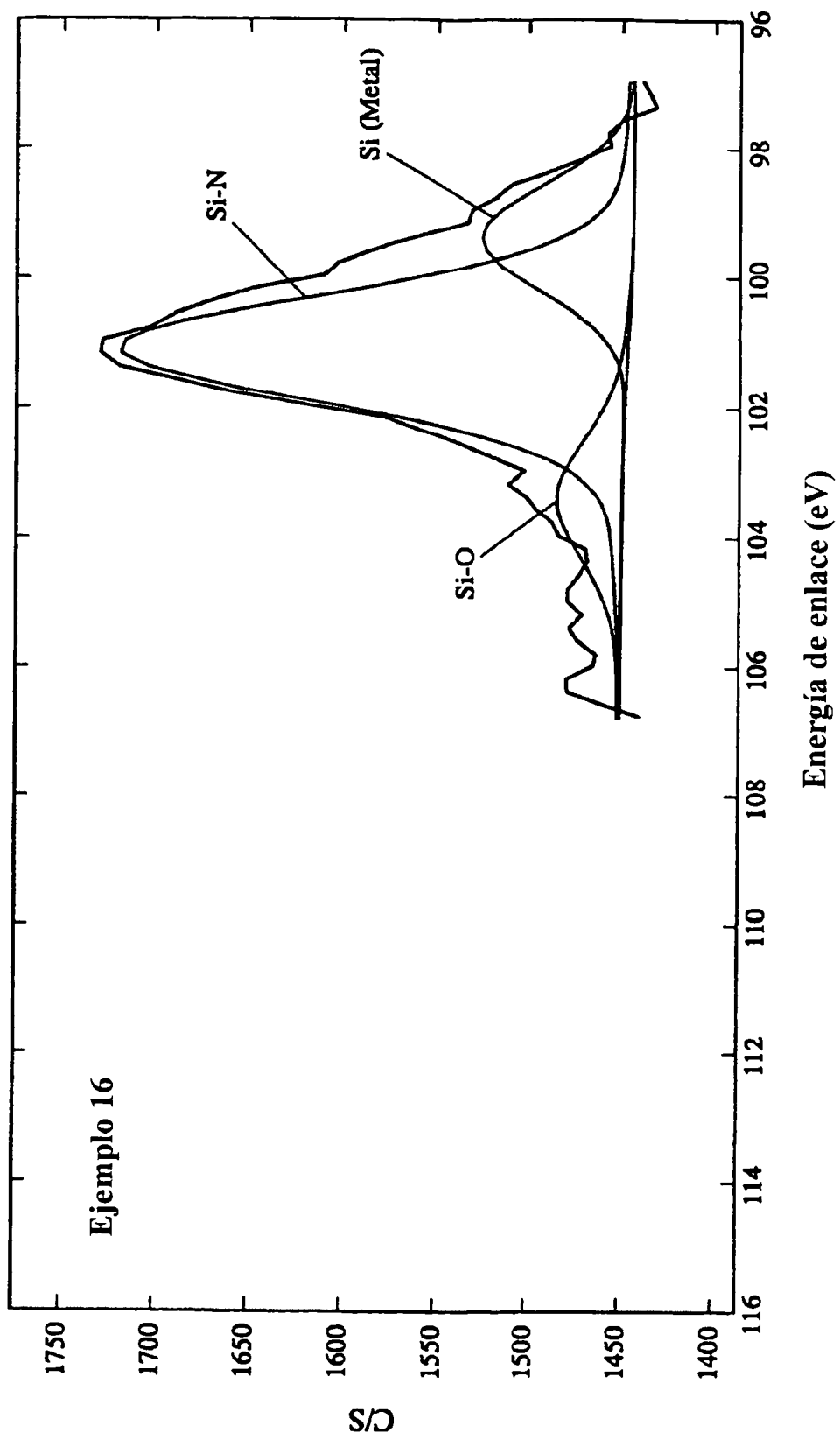


Fig. 11

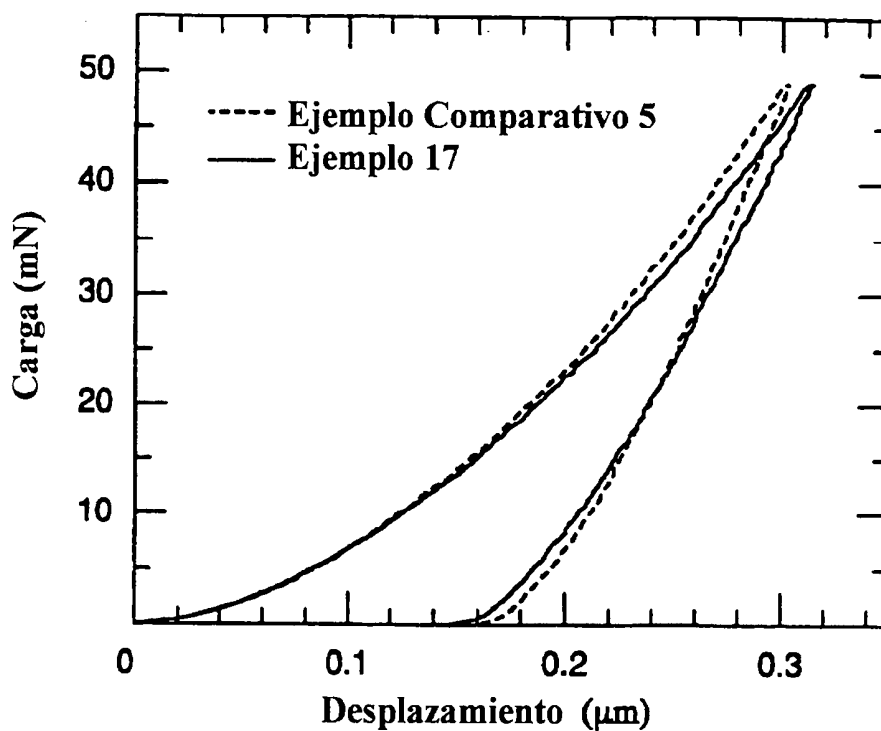


Fig. 12

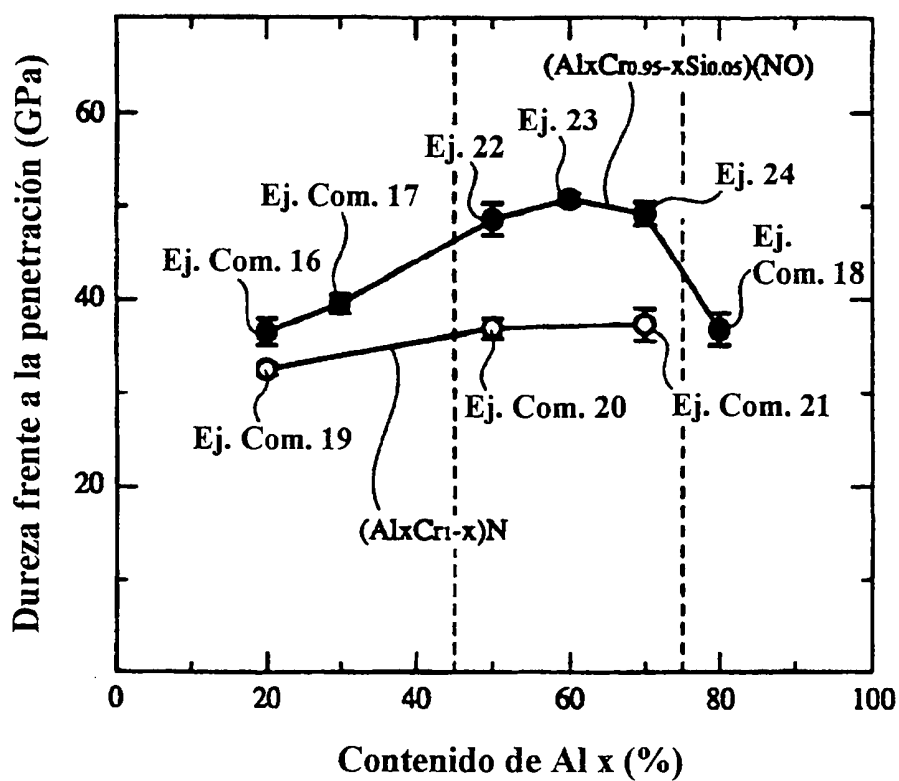


Fig. 13

Ejemplo 25

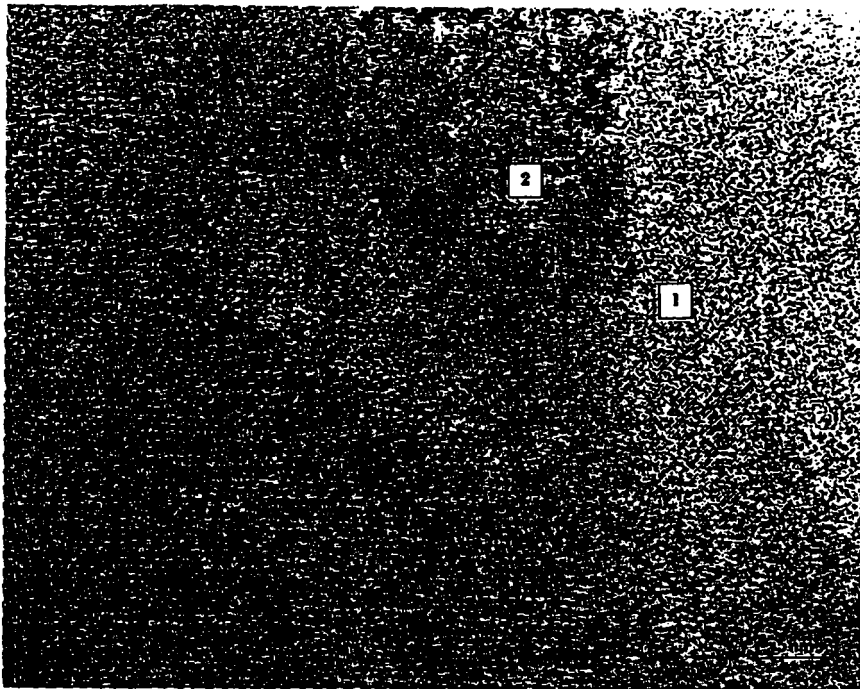


Fig. 14

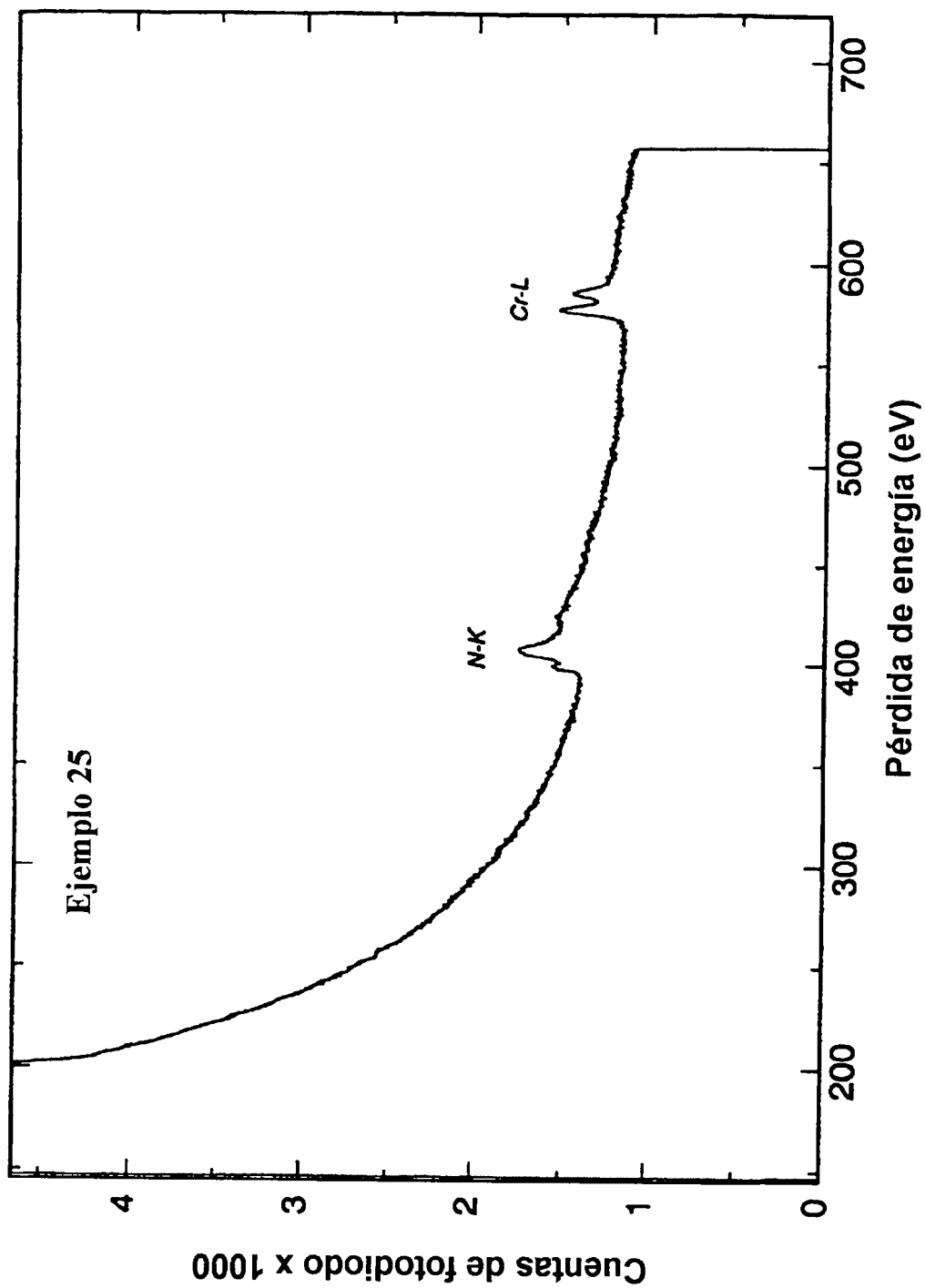


Fig. 15

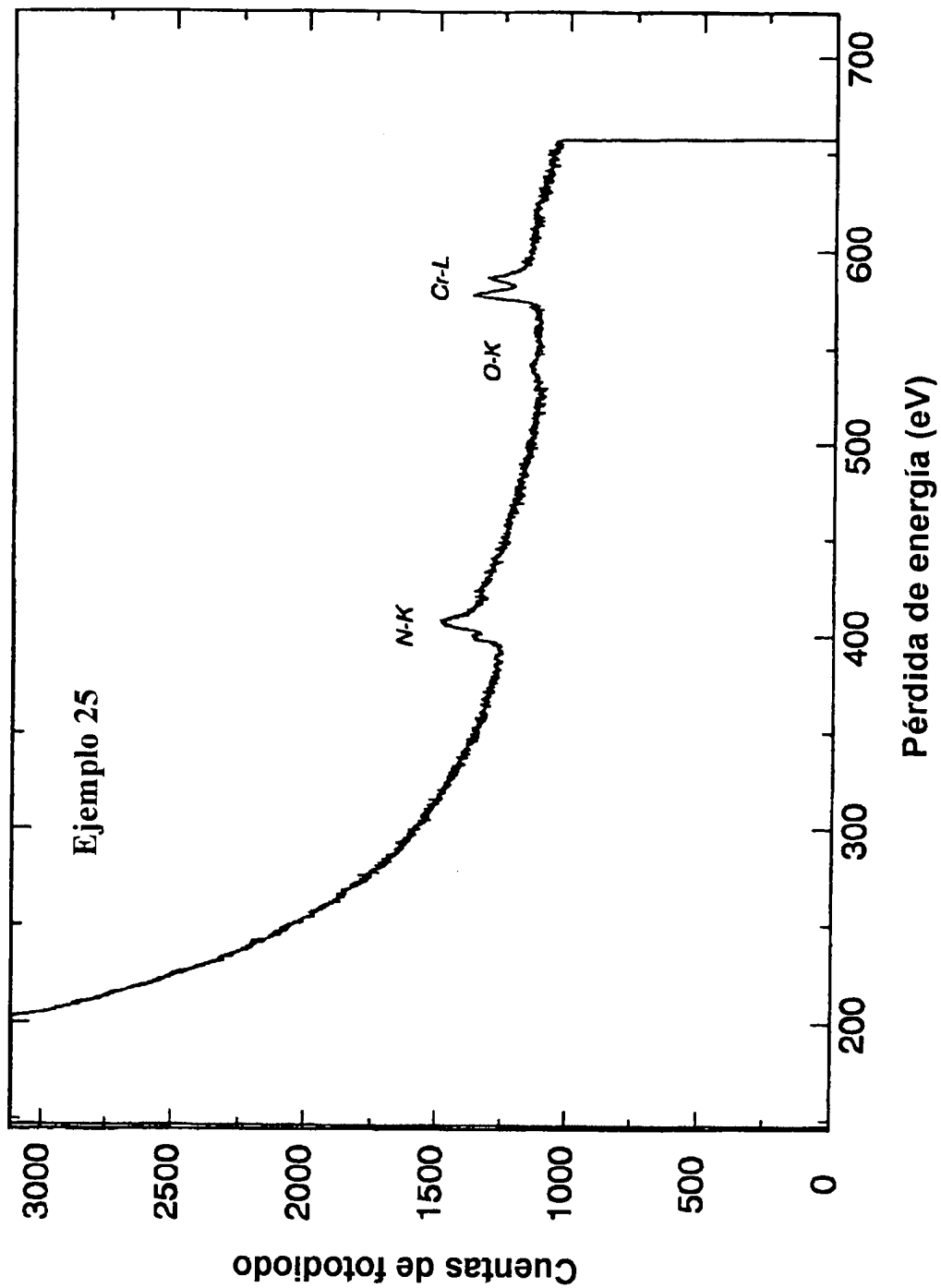


Fig. 16

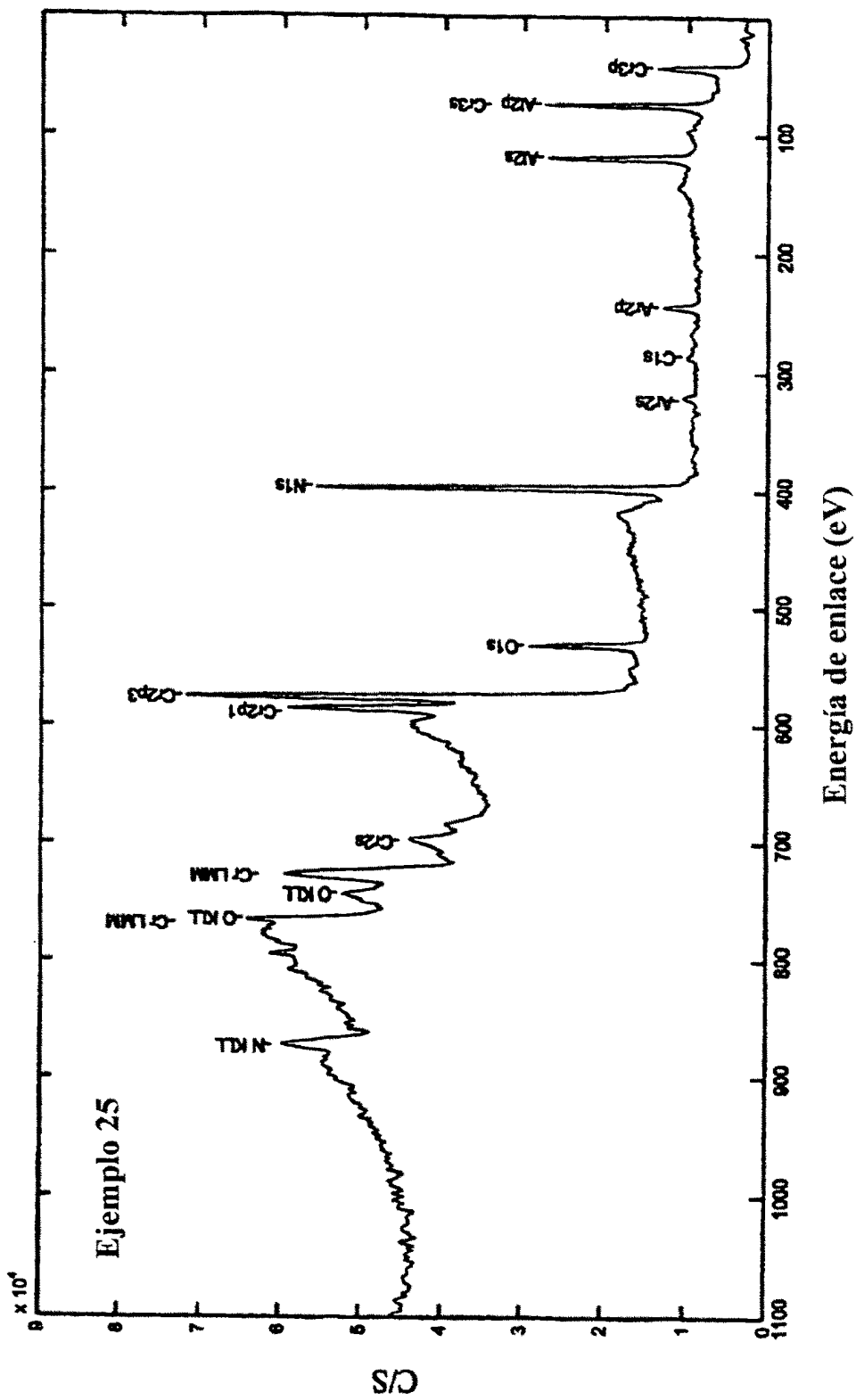


Fig. 17

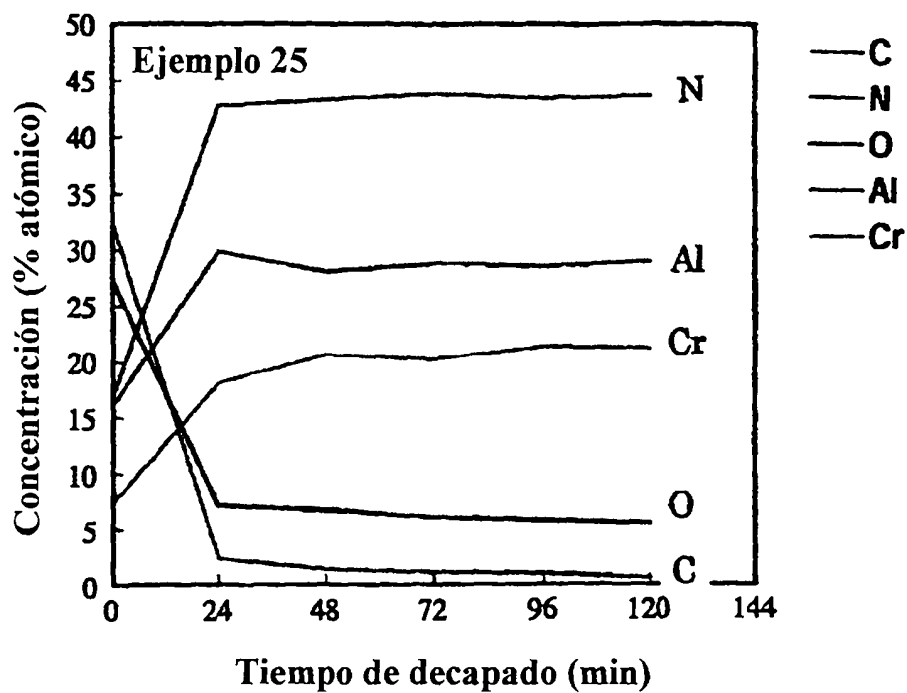


Fig. 18

