



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 628**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07710509 .6**

96 Fecha de presentación : **12.03.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1994204**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54 Título: **Material compuesto con microestructura modificada periódica.**

30 Prioridad: **14.03.2006 AT GM194/2006**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2011

73 Titular/es:
**CERATIZIT AUSTRIA GESELLSCHAFT mbH
Breitenwang
6600 Reutte, AT**

72 Inventor/es: **Daniel, Claus;
Kathrein, Martin y
Mücklich, Frank**

74 Agente: **Roeb Díaz-Álvarez, María**

ES 2 360 628 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

Material compuesto con microestructura modificada periódicamente

5 La invención se refiere a un material compuesto que comprende un cuerpo base formado por un material resistente al desgaste y una capa de materia dura.

El grupo de los materiales resistentes al desgaste incluye metales duros, materiales cermet, materias duras y aceros para herramientas, por mencionar los representantes más importantes.

10 Por metal duro se entiende un material compuesto formado por una fase de materia dura de carburo y un aglutinante metálico, preferentemente cobalto. El grupo de los materiales cermet comprende todos los materiales que se componen de una o varias fases cerámicas y una o varias fases metálicas. Bajo materias duras se resumen todas las materias con una dureza > 1.000 HV. Éstas son, en particular, compuestos de los elementos de los grupos IVA a

15 VIA del sistema periódico con los elementos carbono, nitrógeno, boro y silicio. Este grupo de materiales incluye también diamante, nitruro bórico cúbico, carburo de silicio, sialones, óxido de aluminio, nitruro de aluminio y nitruro de silicio, por mencionar los más importantes. Los aceros para herramientas son, según la norma DIN, aceros que vienen definidos por su aplicación en herramientas. Para aumentar la resistencia al desgaste se aplican, especialmente sobre metales duros, cermets y aceros para herramientas, capas de materia dura altamente

20 resistentes al desgaste basadas en carburos, nitruros, boruros, siliciuros y óxidos. Estas capas presentan valores de dureza comprendidos habitualmente en el intervalo de 1.500 HV a más de 4.000 HV.

Los recubrimientos se pueden aplicar, por ejemplo, mediante procedimientos de deposición física de vapor (PVD) o deposición química de vapor (CVD). Existen muchas variantes de procedimiento para la deposición de las capas, tanto del procedimiento PVD como del CVD. Por ejemplo, los procedimientos de deposición química de vapor también se realizan de forma asistida por plasma (plasma assisted) con los denominados procedimientos PA-CVD.

Las monocapas de materia dura muchas veces ya no cumplen los requisitos cada vez mayores. Por esta razón, se usan con frecuencia recubrimientos multicapa que incluyen desde arquitecturas de recubrimiento de unas pocas

30 capas hasta sistemas de múltiples capas. Además, el desarrollo de capas de un solo componente o de dos componentes está dando paso a los recubrimientos de múltiples componentes. Así, se usan sistemas de capas ternarios, como, por ejemplo, (Ti,Al)N; Al,Cr)N, o sistemas de capas cuaternarios, como, por ejemplo, (Ti,Al,V)N, (Ti,Al,Cr)N o (Ti,Al,Si)N. Esta adición de componentes adicionales por aleación permite aumentar la dureza de los sistemas de capas. Sin embargo, generalmente acarrea una reducción de la tenacidad a la rotura.

Otros puntos centrales son el desarrollo de estructuras de nanocompuestos, capas que reducen la fricción, por ejemplo basadas en MoS₂, CrN, VN, y capas con actividad tribológica, por ejemplo basadas en carbono amorfo similar al diamante.

40 Durante el desarrollo de la presente invención se ha intentado modificar la estructura de la capa o de los sistemas de capas mediante un tratamiento térmico posterior. Este tratamiento térmico posterior se realizó por calcinación en un horno. Sin embargo, para alterar la textura y microestructura de la capa cerámica, se requieren temperaturas superiores a 600°C. Este tratamiento térmico posterior condujo en algunos materiales de sustrato a un empeoramiento inadmisiblemente de las propiedades y a menoscabos en la adhesión de las capas. Además, los ensayos han demostrado

45 que el tratamiento térmico de todo el volumen de capas generalmente no mejora la dureza y la ductilidad, lo que es una condición previa para optimizar el comportamiento de desgaste de la capa / del sistema de capas.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un tratamiento térmico posterior de una capa de materia dura que mejore la resistencia de la capa al desgaste sin influir negativamente en las propiedades mecánicas del material de sustrato ni la adhesión de la capa al material de sustrato.

El objetivo se alcanza mediante las reivindicaciones independientes 1 y 10. En las reivindicaciones dependientes se indican formas de realización preferidas.

55 La capa de materia dura se modifica por acción de un rayo láser de tal manera que se generen periódicamente zonas con una microestructura modificada. Estas zonas con una microestructura modificada se pueden generar por:

- conversión de las fases metaestables en fases o componentes de fases estables / más estables,
- transposiciones atómicas,
- deposición de fases nuevas,
- 60 - modificación del tamaño de grano o de la forma de grano o
- modificación de la estructura o textura.

El uso de rayos láser en combinación con capas se ha descrito ampliamente con anterioridad. Así, por ejemplo, el documento US 6,146,714 describe un procedimiento para la deposición por láser pulsado de, por ejemplo, capas

65 cerámicas. Simultáneamente con el proceso de deposición se realiza un tratamiento térmico con un rayo láser para

lograr un calentamiento y enfriamiento rápidos de las capas individuales. De este modo se pueden ajustar estructuras amorfas, columnares o policristalinas.

5 El documento EP 0819782 describe un proceso para la preparación de una capa por ablación láser, en el que la capa depositada se funde o recristaliza por acción de un rayo láser.

10 El documento WO 2004/097064 da a conocer la irradiación de una capa durante breves interrupciones del proceso de recubrimiento o durante el proceso de formación de la capa con un rayo láser pulsado en forma de pulso de recido o con varios rayos láser pulsados de diferentes longitudes de onda y duraciones de pulso, con una fluencia de energía y frecuencia de repetición de pulso predeterminados, respectivamente. Se trata preferentemente de aquellas capas que se forman por deposición al vacío de al menos un chorro de partículas, preferentemente pulsado, sobre un sustrato. Cuando se recubren sustratos de mayor tamaño, la irradiación se lleva a cabo en zonas laterales de la capa para alcanzar la fluencia de energía necesaria.

15 Estos documentos describen la modificación de las capas por capas durante el proceso de recubrimiento. El documento EP-A-1473102 da a conocer herramientas de corte con una capa de materia dura, que después de un tratamiento con láser presentan una microtopografía. No se ha descrito la modificación de la capa por alteración periódica de la microestructura en al menos una dirección paralela a la superficie de la capa.

20 Esta alternancia periódica entre zonas con una microestructura modificada y zonas con una microestructura no tratada provoca un cambio en las propiedades mecánicas locales. De este modo se genera una superficie compuesta microestructurada que presenta un comportamiento de desgaste significativamente mejorado. Lo esencial es que alternen zonas en las que se ha formado una microestructura modificada por acción de un rayo láser con zonas no tratadas.

25 Por periodicidad se entiende, en principio, la alternancia entre zonas con una microestructura modificada y zonas no modificadas. Con preferencia, las distancias entre las distintas zonas son constantes u obedecen a una cierta regularidad. A continuación se proporcionan unos ejemplos, en los que A, B, C,... designan las distancias entre las zonas con microestructura modificada:

- 30
- A, ...
 - A, B, A, B, A, B, A, B, A, B, A, B, A, ...
 - A, B, C, A, B, C, A, B, C, A, B, C, ...
 - A, B, C, A, B, A, B, C, A, B, A, B, C, A, B, ...
 - etc.

35 Las distancias individuales pueden variar ligeramente debido, por ejemplo, a la rugosidad de la superficie.

40 Las zonas con microestructura modificada que aparecen periódicamente están configuradas preferentemente en forma de puntos, líneas o reticular. Todas las combinaciones de las posibilidades antes indicadas, también en combinación con otras, producen la mejora de acuerdo con la invención del comportamiento de desgaste. Las zonas dispuestas periódicamente en forma de puntos presentan ventajosamente un diámetro de 1 a 10 μm y una profundidad de, al menos, 50 nm hasta 0,8 x el grosor de la capa. Cuando se usan zonas en forma de líneas, que de nuevo aparecen periódicamente, resulta ventajosa una longitud de 5 μm a 10 mm, una anchura de 1 μm a 10 μm y una profundidad de 50 nm a, como máximo, 0,8 x el grosor de la capa. Si las zonas con microestructura modificada están dispuestas de forma reticular, ha demostrado ser ventajoso una anchura de malla de 3 a 10 μm y una profundidad de 50 nm a 0,8 x el grosor de la capa.

50 Para el cuerpo base se usan los materiales resistentes al desgaste habituales, en particular aquellos con una dureza > 500 HV. En especial son adecuados metal duro y materiales cermet.

55 Como capas de materia dura son adecuadas, en principio, todas las capas cerámicas en las que se produzcan, por acción de calor, alteraciones microestructurales durante el proceso de calentamiento o de enfriamiento. En particular son de mencionar capas de carburo, nitruro y carbonitruro y, a su vez, especialmente los carburos, nitruros y carbonitruros de los metales titanio, circonio, hafnio, cromo, molibdeno, wolframio, vanadio, niobio, tántalo y aluminio, así como mezclas de ellos.

60 Para generar las zonas de microestructura modificada que se repiten periódicamente, la superficie se trata preferentemente con el procedimiento de interferencia de luz láser. La radiación electromagnética proporcionada en la superficie mediante un láser inicialmente es absorbida no térmicamente por las zonas cercanas a la superficie, siempre que la radiación láser disponible presente una pulsación superior a la frecuencia de plasma específica del material. Esta energía absorbida no térmicamente se termaliza con un láser de pulsos cortos (pulso ns) mediante la interacción electrón-red en el denominado mecanismo fototérmico. Por lo tanto, este procedimiento equivale en principio a un calentamiento extremadamente rápido del material a más de 1.500°K en el intervalo de 20 nanosegundos y a un enfriamiento brusco siguiente a temperatura ambiente en un plazo de 100 nanosegundos.

65

Si se superponen dos o más rayos parciales coherentes sobre la muestra, se forma una onda luminosa estacionaria, y el tratamiento térmico ya no se produce en un solo punto enfocado sino periódicamente en paralelo por toda la superficie irradiada. Se pueden generar dibujos de líneas, redes y puntos. Variando los ángulos entre los rayos se pueden variar las distancias y las anchuras de las líneas y los puntos. Mediante este tratamiento térmico realizado a distancias periódicas se puede influir en la microestructura, en las tensiones internas y también en la topografía de la capa de materia dura. En el caso de la influencia microestructural son de mencionar, en particular, formaciones de fases locales, modificaciones del tamaño de grano y de la textura y precipitaciones. Se pueden producir periódicamente breves fusiones microscópicas de las zonas de la capa cercanas a la superficie, lo que en principio permite, además, el acceso a todos los procesos metalúrgicos conocidos. Este proceso de fusión también puede producir una alteración topográfica de la superficie de la capa de materia dura. También esta alteración de la topografía es periódica. Las capas depositadas mediante procedimientos de PVD y CVD presentan habitualmente una estructura columnar. Por la acción periódica del rayo láser y las velocidades de enfriamiento resultantes muy elevadas se forma una textura globular de granos ultrafinos con tamaños de grano comprendidos en el intervalo de 2 a 50 nm.

La textura puede cambiar en cuanto a que a las direcciones preferidas muy orientadas en las zonas columnares se suman orientaciones adicionales. Puede cambiar tanto el tipo como la cantidad de las fases. La alteración de la microestructura también puede provocar un cambio en el estado de tensión interna de la capa. Así, se ha constatado que los materiales compuestos con una microestructura modificada periódicamente presentan tensiones internas de compresión, lo que repercute favorablemente en las propiedades de iniciación de grietas de la capa de materia dura. La alteración periódica de la microestructura en las zonas de la capa de materia dura cercanas a la superficie permite ajustar un material compuesto periódico con ordenación precisa a gran distancia. Se influye significativamente en las propiedades mecánicas microscópicas, lo que produce una mejora significativa del comportamiento de desgaste macroscópico.

La acción de acuerdo con la invención del rayo láser en general no causa ningún desgaste del material, o ninguno que sea digno de mención. El tratamiento con láser se puede restringir localmente a las zonas superficiales sometidas a desgaste o llevar a cabo sobre amplias zonas de la superficie. No es necesario que la superficie sea plana. Así, también es posible tratar de acuerdo con la invención zonas curvadas de la superficie, como las que se presentan, por ejemplo, en escalones guía de virutas de placas de corte reversibles, filos de corte o pernos y bolas. La profundidad de penetración de la radiación y/o de la zona de interacción puede variar en función de la energía de radiación, del guiado de la radiación y del sistema de materiales y puede alcanzar el intervalo de micrómetros.

Los sistemas de capas de múltiples componentes conocidos para casos de aplicación tribológicos específicos se pueden mejorar adicionalmente en cuanto a su comportamiento de desgaste generando zonas de microestructura modificada dispuestas periódicamente. Esto es igualmente válido para las herramientas de múltiples funciones, que están expuestas a diferentes exigencias tribológicas durante el uso.

A continuación, la invención se describe con más detalle mediante ejemplos.

Ejemplos

La figura 1a muestra una imagen de MEB (microscopía electrónica de barrido) de la topografía de una capa de materia dura en estado no tratado (estado de la técnica).

La figura 1b muestra una imagen de MEB de la forma de la fractura de una capa de materia dura en estado no tratado (estado de la técnica).

La figura 2 muestra una imagen de MEB de la topografía de una capa de materia dura con una microestructura modificada por zonas en forma de puntos / huesos largos.

Las figuras 3a, b, c muestran imágenes de MEB de la topografía de una microestructura modificada por zonas en forma de líneas, con diferentes anchuras de las líneas y distancias entre las líneas.

Las figuras 4a, b muestran imágenes de MEB de la topografía de una microestructura modificada por zonas en forma de red.

Las figuras 5a, b muestran imágenes de MET (microscopía electrónica de transmisión) detalladas, en las que a) representa una textura globular de granos ultrafinos en una zona de microestructura modificada (bajo un máximo de interferencia de luz láser) y b) una estructura columnar en un punto no modificado.

Se aplicó por deposición física de vapor un recubrimiento multicapa de Ti-Al-V-N/Ti-Al-N sobre un sustrato de metal duro de WC/TiC-Co con un contenido en cobalto del 11% en peso y un contenido en carburo de titanio del 4% en peso. La capa mostraba por difracción de rayos X un nitruro de titanio y aluminio cúbico de caras centradas (fcc-TiAlN) como componente principal. La capa presentaba asimismo una superestructura columnar que se extendía en perpendicular a la superficie del sustrato. El grosor de capa ascendió como media a 4 µm. Para la generación de las

zonas con una microestructura local modificada periódicamente se aprovechó la tercera armónica de un láser de alta potencia de Nd:YAG con la longitud de onda de 355 nm. Para el ensayo se proporcionaron en la superficie de la muestra 10 pulsos con la fluencia del láser correspondiente de 620 a 650 mJ/cm². La radiación emitida se separó mediante un sistema óptico en dos o tres rayos parciales coherentes que se hicieron interferir sobre la muestra. De esta forma se prepararon para los experimentos de desgaste siguientes 9 muestras con una superficie estructurada de aproximadamente 50 mm², respectivamente, como se expone en la tabla 1 siguiente.

El análisis de la microestructura se llevó a cabo en el microscopio electrónico de transmisión. Para ello se preparó y adelgazó en un microscopio de haz de iones focalizado una lámina de EMT en perpendicular a las líneas estructurales para analizar los efectos microscópicos periódicos. Se demostró que la estructura de grano había sido modificada significativamente en la zona de los máximos de interferencia de luz láser. Las zonas tratadas con láser que originalmente habían presentado una estructura columnar se habían fundido y cristalizado a unas velocidades de enfriamiento muy elevadas para dar una estructura globular de granos ultrafinos con un tamaño de grano de aproximadamente 15 nm.

Denominación de la muestra	Tipo de dibujo	Distancia periódica medida en dirección	Distancia periódica de las zonas con una microestructura modificada [μm]	Profundidad de desgaste [μm]	Figura
a	líneas	perpendicular a la línea	8,3	3,2	Figura 3a
b	líneas	perpendicular a la línea	3,6	2,8	Figura 3b
c	líneas	perpendicular a la línea	2,4	3,7	Figura 3c
d	puntos / hueso largo	perpendicular a la fila	5,7	3,5	Figura 2
e	puntos / hueso largo	perpendicular a la fila	5,7	3,7	
f	punto	perpendicular a la fila	3,5	2,2	Figura 4a
g	punto	perpendicular a la fila	3,5	1,8	Figura 4b
h (estado de la técnica)	sin tratar			4,3	Figura 1a, b
i (estado de la técnica)	sin tratar			4,3	

Tabla 1

Los análisis tribológicos se realizaron mediante un ensayo pin sobre disco con un radio de 3 mm, una fuerza normal de 5 N y un recorrido total de 200 a 300 m. Después del ensayo se analizó la topografía de la marca de desgaste. La tabla 1 refleja las profundidades de las marcas de desgaste e indica que las muestras de acuerdo con la invención presentan una profundidad de desgaste claramente menor que las muestras del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Material compuesto que comprende un cuerpo base formado por metal duro, material cermet, materia dura o acero para herramientas y una capa de materia dura, caracterizado porque la capa de materia dura presenta, por la acción periódica de un rayo láser en al menos una dirección paralela a la superficie de la capa, zonas con granos globulares y zonas circundantes con granos columnares.
- 10 2. Material compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque las zonas con granos globulares presentan un tamaño de grano de 2 a 50 nm.
3. Material compuesto según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque están dispuestos periódicamente al menos 10, preferentemente al menos 100, zonas con una microestructura que difiere de la de las zonas circundantes.
- 15 4. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las zonas con una microestructura que difiere de la de las zonas circundantes están configuradas en forma de puntos, líneas y/o red.
- 20 5. Material compuesto según la reivindicación 4, caracterizado porque las zonas en forma de puntos presentan un diámetro de 1 a 10 μm y una profundidad de 50 nm a 0,8 x el grosor de la capa.
6. Material compuesto según la reivindicación 4, caracterizado porque las zonas en forma de líneas presentan una longitud de 5 μm a 10 mm, una anchura de 1 μm a 10 μm y una profundidad de 50 nm a 0,8 x el grosor de la capa.
- 25 7. Material compuesto según la reivindicación 4, caracterizado porque las zonas en forma de red presentan una anchura de malla de 3 μm a 10 μm y una profundidad de 50 nm a 0,8 x el grosor de la capa.
- 30 8. Material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la capa de materia dura se compone de un carburo, nitruro, carbonitruro, óxido, boruro o siliciuro.
9. Material compuesto según la reivindicación 8, caracterizado porque la capa de materia dura se compone de un carburo, nitruro o carbonitruro de los metales Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Al.
- 35 10. Procedimiento para la preparación de un material compuesto según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el rayo láser que actúa de forma periódica se genera mediante dos o más rayos láser coherentes que se hacen interferir bajo la formación de una onda luminosa estacionaria.
- 40 11. Procedimiento para la preparación de un material compuesto según la reivindicación 10, caracterizado porque el rayo láser presenta una pulsación superior a la frecuencia de plasma específica del material.
12. Procedimiento para la preparación de un material compuesto según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque la acción del rayo láser genera localmente una velocidad de calentamiento $> 1 \times 10^9 \text{C/s}$.
- 45 13. Procedimiento para la preparación de un material compuesto según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque después de la acción del rayo láser se obtiene localmente una velocidad de enfriamiento $> 1 \times 10^8 \text{C/s}$.
- 50 14. Procedimiento para la preparación de un material compuesto según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque las zonas con una microestructura que difiere de la de las zonas circundantes se generan por acción de la tercera armónica de un láser Nd:YAG con una longitud de onda de 355 nm.

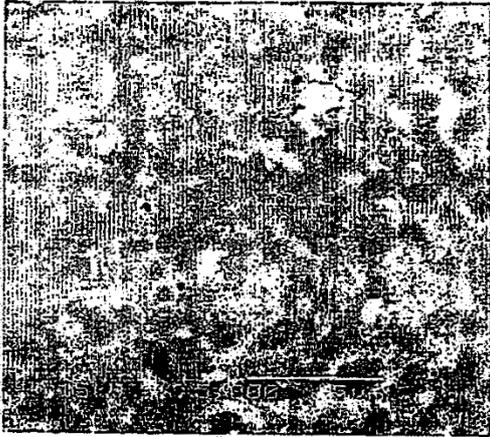


Figura 1a

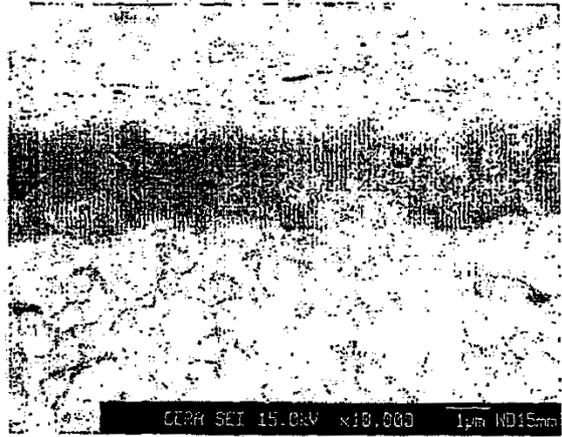


Figura 1b

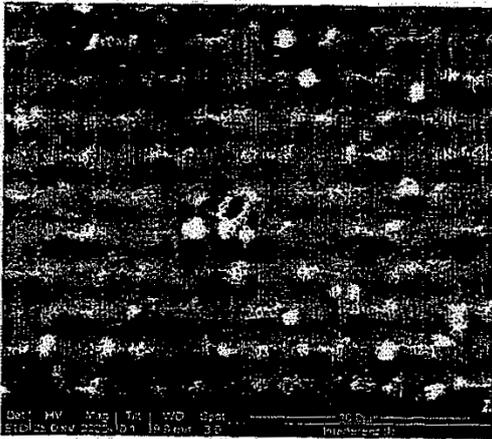


Figura 2

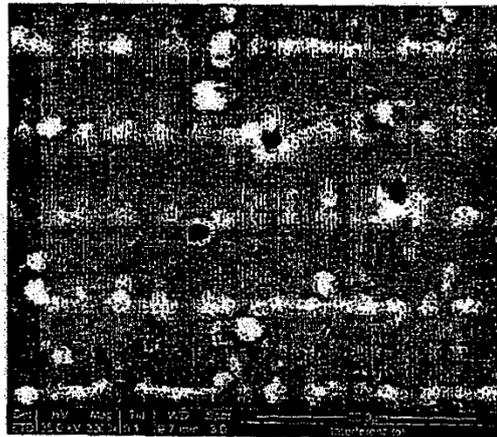


Figura 3a

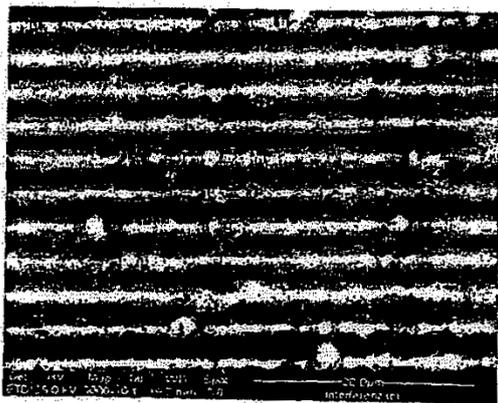


Figura 3b

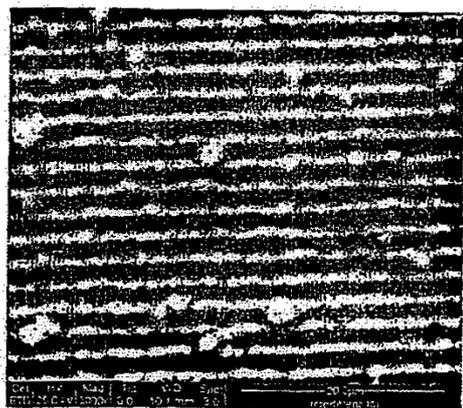


Figura 3c



Figura 4a

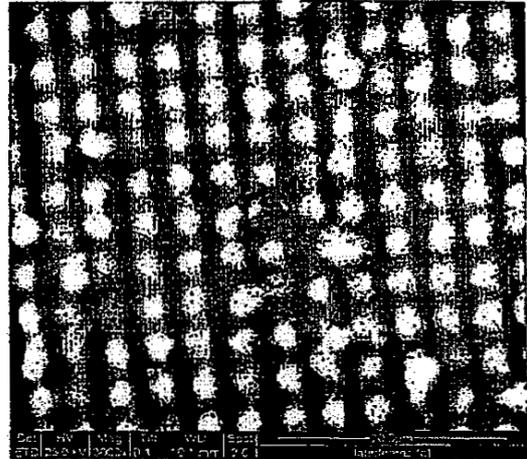


Figura 4b



Figura 5a



Figura 5b