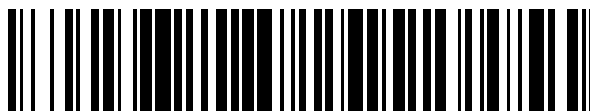


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 010**

51 Int. Cl.:

C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/16 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B26B 21/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08290874 .0**

96 Fecha de presentación: **17.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2045352**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.04.2009**

54 Título: **Procedimiento de obtención de una superficie dura a escala nanométrica**

30 Prioridad:
28.09.2007 FR 0706816

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.10.2012

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
BÂTIMENT D "LE PONANT" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
**Ducros, Cédric;
Sanchette, Frédéric y
Sanzone, Vincent**

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

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).

ES 2 388 010 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de una superficie dura a escala nanométrica

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de formación de un revestimiento de un grosor inferior o igual a 200 nm y de una dureza superior o igual a 20 GPa.

La invención también se refiere a los dispositivos que comprenden un revestimiento obtenido mediante este procedimiento.

10

Las capas finas ultra-duras se utilizan ampliamente en muchos campos para proteger a algunos conjuntos o piezas contra el desgaste por abrasión. Estas piezas puede ser micro-objetos (MEM), pero también objetos de los que se desea conservar aspectos geométricos como, por ejemplo, el radio de un filo cortante de una cuchilla de afeitar.

- 15 Los revestimientos de tipo Metal-BN se utilizan ampliamente en el ámbito mecánico para mejorar la dureza de superficie de los componentes mecánicos.

Los revestimientos de tipo Metal-BN utilizados más habitualmente son TiBN, ZrBN y TiAlBN.

- 20 En particular, los revestimientos de estructura nanocompuesta se han estudiado mucho con el fin de obtener niveles de dureza muy elevados.

El procedimiento de pulverización catódica con magnetrón en modo de co-pulverización reactiva es bien conocido en el ámbito de la fabricación de capas finas duras.

25

Este procedimiento permite obtener capas de composición extremadamente precisa con una rugosidad de superficie reducida. Estas capas tienen grosores superiores a 2 micrómetros, para alcanzar durezas de la capa de 30 GPa, pero no permite obtener capas duras que tengan un nivel de adherencia suficiente sobre el soporte, en particular para aplicaciones en las que las piezas revestidas están fuertemente solicitadas termo-mecánicamente.

30

También se conoce el procedimiento de evaporación por arco catódico para la elaboración de capas duras, pero, hasta ahora, no ha permitido obtener capas duras inferiores a 2 micrómetros.

- De este modo, para la formación de capas duras para aplicaciones en las que la pieza revestida está fuertemente solicitada termo-mecánicamente, actualmente se utiliza el procedimiento de evaporación por arco catódico, ya que permite obtener niveles de adherencia de la capa dura sobre la pieza revestida muy elevados debido a la tasa de ionización muy elevada del vapor generado mediante la técnica de evaporación por arco catódico que es de aproximadamente el 90 % , mientras que esta tasa solamente es de un pequeño porcentaje, el 10 % en el mejor de los casos, para la pulverización catódica con magnetrón. Además, en el procedimiento de evaporación por arco catódico, el bombardeo de la capa en curso de crecimiento es favorecido por esta elevada tasa de ionización aplicando un voltaje de polarización negativa a las piezas a revestir.

- 35 Sin embargo, el procedimiento de evaporación por arco catódico genera una rugosidad de superficie importante que no permite obtener capas duras que no modifiquen la geometría de las piezas revestidas para grosores inferiores a 2 micrómetros.

En particular, el aspecto rugosidad de superficie es importante, ya que para grosores totales de revestimiento del orden de 200 nm, una rugosidad de superficie del mismo orden resulta inaceptable para una aplicación mecánica.

- 50 El documento JP 2005-212 025 A describe una herramienta que tiene una superficie revestida con una capa intermedia compuesta, por ejemplo, por TiZrBN con un grosor entre 0,05 y 20 μ m. La capa se deposita, por ejemplo, mediante pulverización catódica.

- La invención pretende paliar los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior, proponiendo un procedimiento de obtención de capas duras de un material de estructura nanocompuesta, mediante el método de pulverización catódica con magnetrón, que permite obtener capas duras que tienen un grosor inferior o igual a 200 nm y una dureza superior o igual a 20 GPa, con una rugosidad de superficie reducida y un nivel de adherencia importante.

A tal efecto, la invención propone un procedimiento de formación sobre un soporte, de un revestimiento de un grosor inferior o igual a 200 nm y de una dureza superior o igual a 20 GPa, de un material de estructura nanocompuesta a base de titanio, de zirconio, de boro y de nitrógeno, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) depósito por pulverización catódica con magnetrón de una capa de titanio, sobre al menos una superficie de dicho soporte a una presión parcial de argón de 1 Pa,
- b) depósito por pulverización catódica con magnetrón de una capa de nitruro de titanio, sobre la capa obtenida en la etapa a), mediante introducción de nitrógeno en el recinto de pulverización catódica mientras se mantiene
10 una presión parcial de 1 Pa,
- c) depósito de una capa de un material compuesto nanoestructurado a base de titanio, de Zr, de boro y de nitrógeno, sobre la capa obtenida en la etapa b), mediante pulverización catódica con magnetrón en modo de co-pulverización activa mediante aplicación de una potencia X sobre una diana fuente de titanio, y de una potencia Y sobre una diana fuente de ZrB₂, estando la relación X/Y comprendida entre 3/5 y 5/3 ambos inclusive, e
15 inyección simultánea de una mezcla gaseosa compuesta por argón y nitrógeno, representando el nitrógeno al menos el 10 % en volumen del volumen total de la mezcla gaseosa, mientras se mantiene una presión parcial de 1 Pa y aplicando un voltaje de polarización de - 300 V, en el recinto de pulverización catódica.
- 20 Preferentemente, en el procedimiento de la invención, en la etapa c), el porcentaje de nitrógeno introducido en el recinto de pulverización catódica con magnetrón es del 10 % en volumen con respecto al volumen total de la mezcla gaseosa introducida.

De nuevo preferentemente, en el procedimiento de la invención, la relación de las potencias X/Y aplicadas sobre las
25 dianas, en la etapa c), es de 1.

La invención también abarca los dispositivos que comprende un revestimiento obtenido mediante el procedimiento de la invención y, más particularmente, las cuchillas de afeitar. Debe observarse que, para las cuchillas de afeitar, solamente pueden revestirse los filos y no toda la cuchilla de afeitar.

30 La invención se entenderá mejor y otras características y ventajas de ésta quedarán más claras con la lectura de la siguiente descripción explicativa y que se ha realizado en referencia a las figuras, en las que:

- 35 - la figura 1 representa esquemáticamente un dispositivo de pulverización catódica con magnetrón en modo de co-pulverización activa,
- la figura 2 representa esquemáticamente un corte de una pieza de la que una superficie está revestida con el revestimiento de la invención,
- 40 - la figura 3 representa la influencia de la relación de potencia X/Y sobre la composición en porcentaje atómico y la dureza de la última capa del revestimiento de la invención,
- la figura 4 representa la evolución de la dureza de la última capa de revestimiento de la invención en función de la relación caudal de nitrógeno / caudal total de la mezcla gaseosa introducido en el recinto de
45 pulverización catódica con magnetrón, y
- la figura 5 es una fotografía obtenida con microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de la estructura nanocompuesta de la última capa del revestimiento obtenida mediante el procedimiento de la invención. En esta fotografía, 1 cm representa 5 nanómetros de la capa mostrada.

50 La invención consiste en depositar sobre un soporte metálico, plástico o cerámico, que tiene al menos una superficie con un pulido espejo, un revestimiento nanoestructurado de tipo nanocompuesto a base de Ti, Zr, B y N que tiene durezas superiores a 20 GPa para grosores de revestimiento inferiores o iguales a 200 nm.

55 El grosor convencionalmente depositado en la técnica anterior es del orden de 2 a 3 micrómetros para dichos revestimientos, o sea 10 veces más que en la invención, para obtener niveles de dureza del orden de 30 GPa.

La obtención de durezas extremadamente importantes para grosores de depósito tan reducidos, con rugosidades de superficie reducidas, se hace posible en la invención mediante la elaboración de un revestimiento de composición a base de Ti, Zr, B y N, con una estructura nanocompuesta y una arquitectura particular.

5 El procedimiento de la invención es un procedimiento de pulverización catódica con magnetrón en modo de co-pulverización reactiva en el que, además de la arquitectura particular del revestimiento, la relación de potencia aplicada sobre las fuentes, por un lado de Ti y por otro lado de ZrB_2 , está controlada, siendo introducido el nitrógeno en forma de gas mezclado con argón también a una relación particular.

10 El dispositivo de pulverización catódica con magnetrón en modo de co-pulverización reactiva se representa esquemáticamente en la figura 1.

Este dispositivo está constituido por un recinto, indicado como (1) en la figura 1, que comprende una entrada de gas, indicada como (4) en la figura 1. En el centro del recinto se encuentra un portamuestras, indicado como (5) en la
15 figura 1, sobre el que se coloca la muestra, indicada como (6) en la figura 1, de la que al menos se va a revestir una superficie.

Dos dianas, una de ZrB_2 , indicada como (2) en la figura 1, y la otra de titanio, indicada como (3) en la figura 1, se sitúan simétricamente con respecto al eje de simetría del portamuestras (5) y frente a él formando, cada una, un
20 ángulo de 60° con respecto al eje de simetría del portamuestras (5).

La distancia entre el centro de la muestra (6) y la superficie de las dianas (2, 3) es de 70 mm.

La muestra (6) está centrada sobre el portamuestras (5) para tener la misma distancia entre la muestra (6) y las dos
25 dianas (2, 3).

A continuación, se aplica una potencia sobre una y/o la otra de las dianas (2, 3), lo que provoca una ionización del material de la diana que acaba de depositarse sobre las superficies desnudas de la muestra (6).

30 De este modo, mediante este procedimiento, se obtienen revestimientos muy finos y de rugosidad de superficie reducida. El material obtenido es un material de tipo nanocompuesto de composición a base de Ti, Zr, B y N bien conocido por tener propiedades de dureza elevada.

Para optimizar la adherencia de este depósito sobre la muestra, debido a la reducida tasa de ionización obtenida con
35 el procedimiento de pulverización catódica con magnetrón, debe respetarse una arquitectura particular del revestimiento. Esta arquitectura se muestra en la figura 2.

Como se ve en la figura 2, en el procedimiento de la invención, una primera capa, indicada como (7) en la figura 2, de Ti se deposita sobre la superficie a revestir de la muestra (6), capa (7) sobre la cual se deposita otra capa,
40 indicada como (8) en la figura 2, de TiN, antes de proceder al depósito de la capa, indicada como (9) en la figura 2, del propio material nanoestructurado.

La composición de la capa (9) a base de Ti, Zr, B y N se obtiene en la invención, aplicando una relación de potencia X/Y, en la que X representa la potencia aplicada sobre la diana (2) de ZrB_2 , e Y representa la potencia aplicada
45 sobre la diana (3) de titanio, comprendida en el intervalo entre 3/5 y 5/3 ambos inclusive, preferentemente con una relación de 1, como se ve en la figura 3.

En efecto, la figura 3 representa la composición atómica de Ti y de Zr, así como la dureza medida mediante nanoindentación de capas elaboradas a diferentes relaciones de potencia X/Y aplicadas sobre las dianas (2, 3) de
50 pulverización.

En la figura 3, el eje de abscisas representa las relaciones de potencias expresadas en vatios. Dicho de otro modo, cuando una relación de 100/500 se indica en abscisas, esto significa que se ha aplicado una potencia de 100 W sobre la diana (2) de ZrB_2 y que se ha aplicado una potencia de 500 W al mismo tiempo sobre la diana (3) de titanio.
55 En la figura 3, el eje de ordenadas izquierdo representa la composición, en porcentaje atómico, del revestimiento obtenido: la curva indicada como (10) en la figura 3 representa la evolución del porcentaje atómico de zirconio de la capa (9) obtenida y la curva, indicada como (11) en la figura 3, representa la evolución del porcentaje atómico de titanio de la capa (9) obtenida, según la relación X/Y de las potencias aplicadas sobre las dianas (2, 3) de ZrB_2 y de Ti.

El eje de ordenadas derecho de la figura 3 representa la escala de nanodureza en GPa de las capas obtenidas según la relación de las potencias aplicadas. Estas durezas se representan en forma de barras en la figura 3.

- 5 De este modo, se ve en la figura 3 que se obtienen capas de una dureza superior a 20 GPa cuando se aplican relaciones de potencias X/Y comprendidas entre 3/5 y 5/3 ambos inclusive.

La dureza se mide mediante nanoindentación mediante el método descrito en el documento *Nanoindentation of coatings*, J. Phys. D: Appl. Phys. 38 (2005) R393-R413.

10

Sin embargo, el parámetro de relación de potencia X/Y no es el único parámetro del procedimiento.

En efecto, para obtener la capa (9) de composición y de dureza deseada, es preciso introducir nitrógeno en el recinto de pulverización.

15

Esto se realiza introduciendo en el recinto una mezcla gaseosa constituida por argón y por nitrógeno, que contiene al menos el 10 % en volumen de nitrógeno, con respecto al volumen total de la mezcla de argón + nitrógeno. Este porcentaje permite obtener un régimen de pulverización plenamente reactivo, es decir que las dianas están completamente envenenadas.

20

El porcentaje óptimo de nitrógeno en la mezcla es del 10 %, como se ve en la figura 4.

La figura 4 representa la nanodureza, en GPa, de capas elaboradas a partir de diferentes porcentajes de nitrógeno en la mezcla de argón + nitrógeno. De este modo, se ve que un porcentaje de nitrógeno del 10 % es óptimo pero que más allá también se obtienen nanodurezas de 20 GPa.

25

Las capas de acuerdo con la invención se depositan a temperatura ambiente.

Para hacer entender mejor la invención, se describirá a continuación una realización que se da a título puramente ilustrativo y no limitante de la invención.

30

Ejemplo 1

Este ejemplo se describirá en referencia a las figuras 1 y 2.

35

a) decapado de la pieza a revestir

La muestra (6) del que se va a revestir una superficie es un disco de acero rápido de tipo M2 pulido espejo.

40

La muestra (6) se coloca sobre el portamuestras (5) representado en la figura 1, centrada para tener la misma distancia entre la muestra (6) y las dianas (2) y (3), respectivamente de ZrB₂ y de Ti.

En primer lugar, el recinto (1) se somete a un vacío secundario de aproximadamente 10⁻⁶ mbar.

45

La muestra (6) se dispone de tal manera que no esté frente a las dianas (1) y (2) de pulverización.

El voltaje de pulverización de la muestra es de - 500 V y la presión en el recinto es una presión parcial de argón puro de 1 Pa. El argón se introduce por la entrada de gas a un caudal de 50 sccm. La dureza de decapado de la pieza es de 4 minutos.

50

Al no estar la pieza dispuesta frente a las dianas, no se realiza ningún revestimiento.

b) depósito de la capa (7) de titanio

55

A continuación, se detiene la aplicación de potencia sobre la diana (2) de ZrB₂ y se fija la potencia aplicada sobre la diana (3) de titanio a 350 W, lo que corresponde, para las dimensiones de la diana (3) de titanio utilizada en este caso, a una potencia aplicada de 1,2 W/cm², siempre a una presión parcial de argón de 1 Pa.

La muestra (6) se dispone frente a las dianas, es decir centrada sobre el portamuestras de forma que haya la misma distancia entre la muestra (6) y las dos dianas (2) y (3).

Se aplica un voltaje de polarización sobre la muestra progresiva de – 500 a – 300 V.

- 5 Esta etapa corresponde a la etapa de depósito de la capa de Ti indicada como (7) en la figura 2, sobre la superficie de la muestra (6). La duración de esta etapa de depósito de titanio es de un minuto. El grosor de la capa de Ti obtenida es de 5 nm.

c) depósito de la capa (8) de TiN

10

Se procede entonces al depósito de la capa, indicada como (8) en la figura 2, de nitruro de titanio.

Para ello, se introduce como gas reactivo una mezcla de argón y de nitrógeno, mientras se conserva una presión de 1 Pa en el recinto (1). El caudal de argón es de 20 sccm y el caudal de nitrógeno es de 30 sccm. La duración de depósito es de 30 segundos. La capa (8) obtenida es una capa de nitruro de titanio estequiométrica. El grosor de la

15

d) depósito de la capa (9) de material nanoestructurado

- 20 A continuación, se procede al depósito de la capa (9) a base de Ti, Zr, B y N. Para ello, se aumenta la potencia aplicada sobre la diana (2) de ZrB_2 de 0 a 350 W, lo que corresponde a una potencia aplicada sobre la diana (2) de $1,2 \text{ W/cm}^2$, mientras se mantiene la potencia aplicada sobre la diana (3) de Ti a 350 W. La duración del depósito es de 6 minutos. El caudal de nitrógeno es de 5 sccm y el caudal de argón es de 45 sccm, es decir un porcentaje de nitrógeno del 10 % en volumen con respecto al volumen gaseoso total.

25

La capa (9) obtenida mediante este procedimiento es un material de estructura nanocompuesta a base de titanio, de zirconio, de boro y de nitrógeno. Los cristallitos de esta fase nanocompuesta están constituidos por titanio, por zirconio y por nitrógeno, y la fase amorfa es de tipo nitruro de boro, es decir a base de titanio, de zirconio, de boro y de nitrógeno.

30

Se trata, ciertamente, de una estructura nanocompuesta como muestra la figura 5 que representa una fotografía obtenida con microscopio electrónico de transmisión alta resolución de la capa (9) obtenida en este ejemplo. El tamaño de los nanocristallitos es de aproximadamente 4 nm y la rugosidad de esta capa es de 4 nm. La rugosidad, R_a , se mide mediante perfilometría con ayuda de un palpador mecánico, según la norma ISO 4287.

35

El grosor de esta capa (9) es de 100 nm y su dureza es del orden de 30 GPa, como se ve en la figuras 3 y 4.

Las aplicaciones industriales de este tipo de revestimiento son múltiples, al igual que los ámbitos en los que capas duras de dureza superior a 20 GPa deben seguir siendo extremadamente finas, es decir de un grosor inferior o igual

40

De este modo, la primera aplicación del procedimiento de la invención es el revestimiento de cuchillas de afeitar para mejorar la resistencia al desgaste de los filos cortantes de estas cuchillas. Actualmente, la dureza de superficie de una cuchilla es de 7 GPa. Las capas duras en este ámbito no deben superar 100 nm para preservar cierta agudeza del filo.

45

El segundo tipo de aplicación es la protección anti-desgaste de los micro-objetos o MEM. En efecto, este ámbito también se enfrenta a problemas de desgaste por abrasión severo en las piezas en contacto tales como micro-engranajes. La aplicación de una capa dura sobre este tipo de objeto es indispensable y no debe afectar a la geometría a escala micrométrica de este objeto. También en este caso, la posibilidad de combinar una capa muy dura y muy fina representa un interés fundamental.

50

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de formación de un revestimiento de un grosor inferior o igual a 200 nm y de una dureza superior o igual a 20 GPa, de un material de estructura nanocompuesta a base de titanio, de zirconio, de boro y de nitrógeno, sobre un soporte (6) **caracterizado porque** comprende las siguientes etapas:
 - a) depósito por pulverización catódica con magnetrón de una capa (7) de titanio, sobre al menos una superficie de un soporte (6) a una presión parcial de argón de 1 Pa,
 - 10 b) depósito por pulverización catódica con magnetrón de una capa (8) de nitruro de titanio, sobre la capa (7) obtenida en la etapa a) mediante introducción de nitrógeno en el recinto de pulverización catódica (1) mientras se mantiene una presión parcial de 1 Pa,
 - 15 c) depósito de una capa (9) de un material compuesto nanoestructurado a base de titanio, de zirconio, de boro y de nitrógeno sobre la capa (8) obtenida en la etapa b) mediante pulverización catódica con magnetrón en modo de co-pulverización activa mediante aplicación de una potencia X sobre una diana 3 que es fuente de titanio y de una potencia Y sobre una diana 2 que es fuente de ZrB_2 , estando la relación X/Y comprendida entre 3/5 y 5/3 ambos inclusive, e inyección simultánea de una mezcla gaseosa compuesta por argón y por nitrógeno, representando el nitrógeno al menos el 10 % en volumen, del volumen total de la mezcla gaseosa, mientras se mantiene una presión parcial de 1 Pa y aplicando un voltaje de polarización de -300 V , en el recinto de pulverización catódica (1).
 - 20
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa c), el nitrógeno representa el 10 % en volumen del volumen total de la mezcla gaseosa.- 25
- 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en la etapa c), la relación $X/Y = 1$.
- 4. Dispositivo que comprende un revestimiento obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.- 30
- 5. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** es una cuchilla de afeitar.

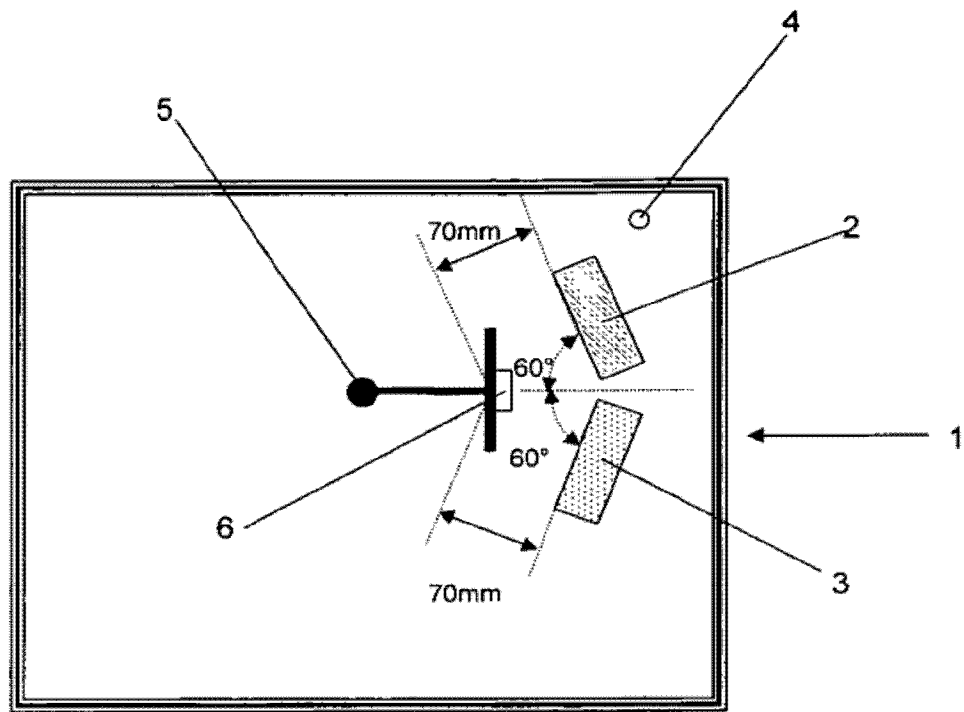


FIGURA 1

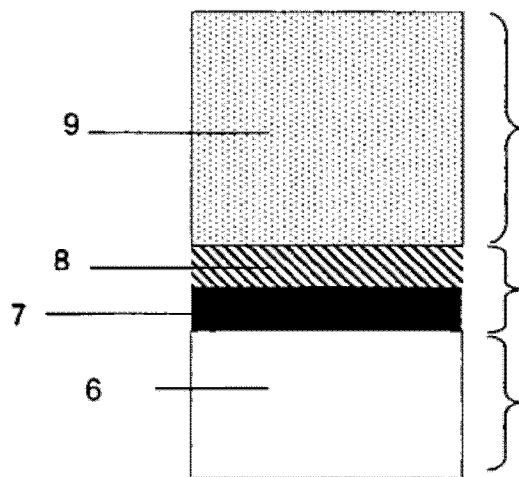


FIGURA 2

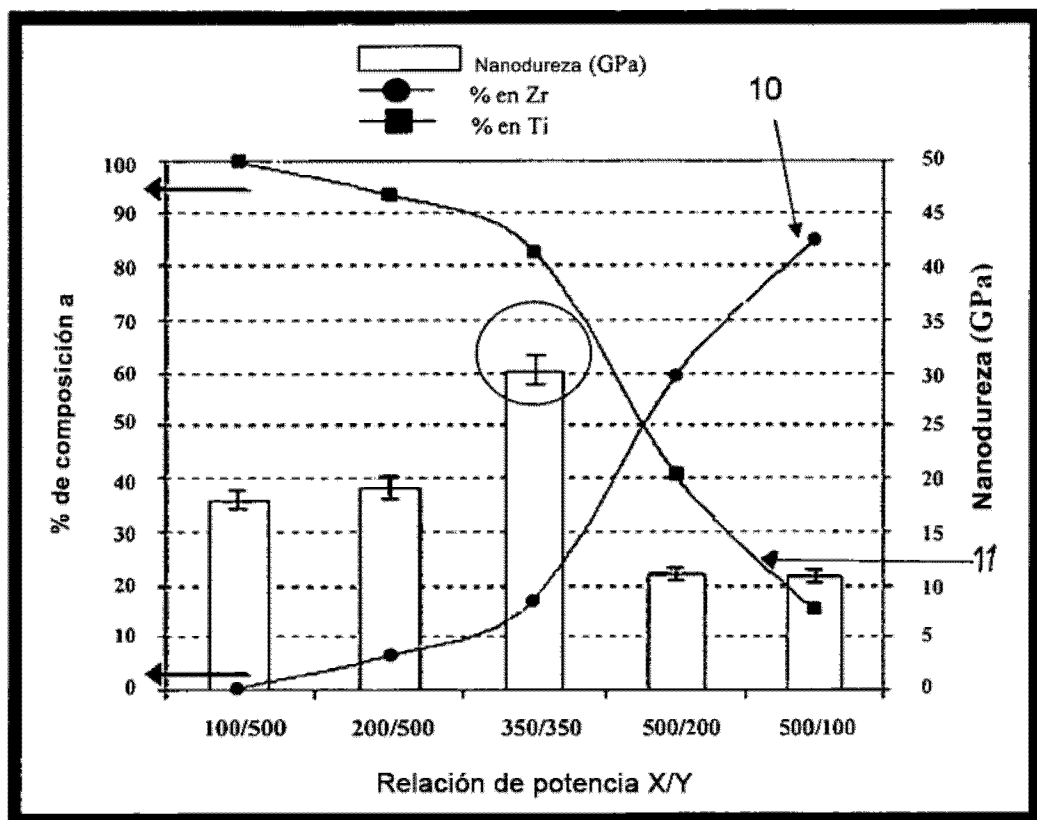


FIGURA 3

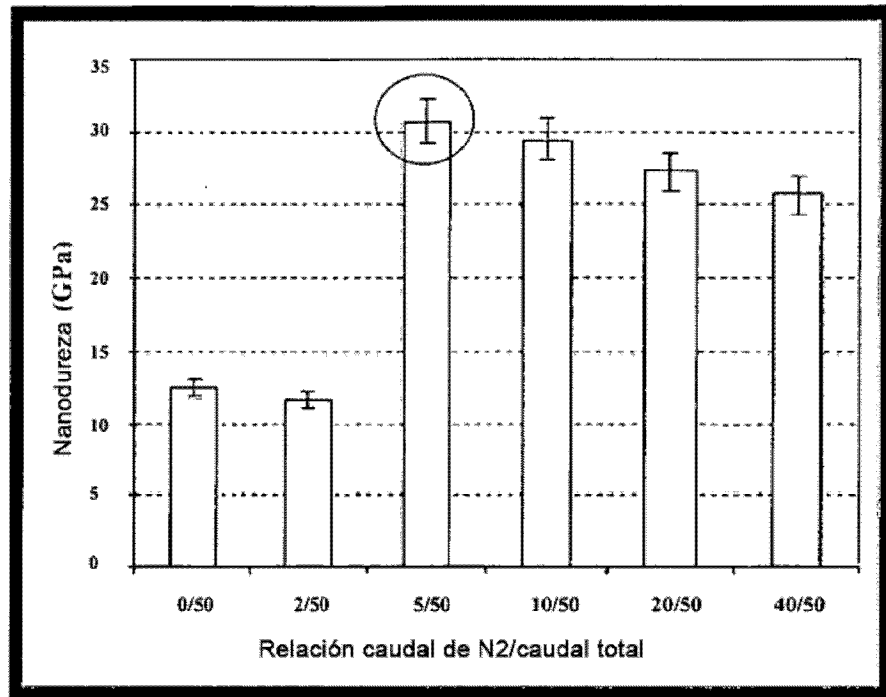


FIGURA 4

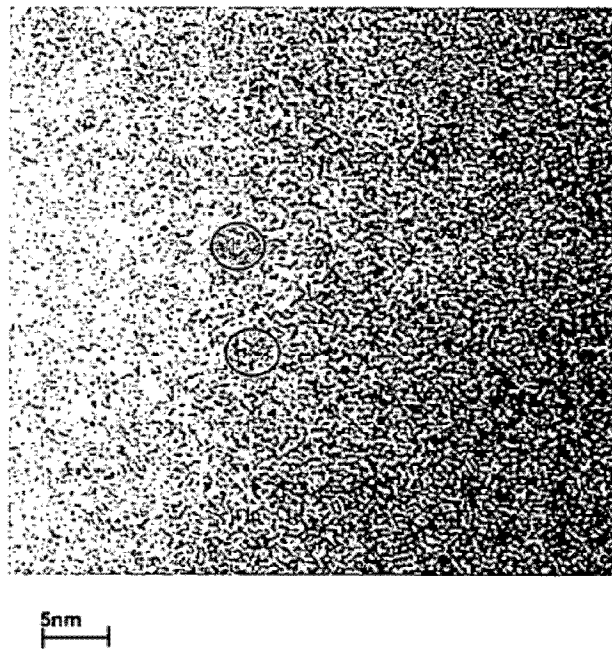


FIGURA 5