

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 592**

51 Int. Cl.:

C23C 14/32 (2006.01)

C23C 14/18 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2010 E 10173112 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2292810**

54 Título: **Recubrimiento de artículos cerámicos vitrificados por el procedimiento pvd**

30 Prioridad:

04.09.2009 TR 200906864

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2013

73 Titular/es:

**ECZACIBASI YAPI GERECLERI SANAYI VE
TICARET A.S. (100.0%)**

**Artema Armatür Tesisleri 4 Eylül Mahallesi Ismet
Inönü Caddesi Düzdag Yolu 1, No:4 Bozüyük
11300 Bilecik, TR**

72 Inventor/es:

**BANAT, RAID;
TECEN, BURHAN;
BAHAR, HAKAN y
ÖZEN, NIMET**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 408 592 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

Recubrimiento de artículos cerámicos vitrificados por el procedimiento pvd

Campo técnico

5 La presente invención se refiere al recubrimiento de artículos cerámicos vitrificados por el procedimiento PVD (Deposición Física en fase Vapor).

Técnica anterior

10 Los artículos vitrificados son productos usados extensamente en la vida diaria. Un aspecto hermoso, conformidad con los estándares higiénicos y resistencia a los arañazos y al impacto de estos artículos, son características importantes para el usuario. Los artículos cerámicos vitrificados usados más comúnmente, son producidos por recubrimiento vidriado sobre artículos cerámicos. Como se sabe, estos materiales vidriados proporcionan un color blanco brillante a la cerámica. Sin embargo, las necesidades cambiantes de los clientes necesitan artículos vitrificados con diferentes colores. El recubrimiento cerámico en diferentes colores lleva la necesidad de resistencia a los arañazos y a los impactos.

15 Por ejemplo, la pulverización de sales metálicas tratadas de manera térmica, forma un color metálico mate sobre la superficie cerámica. Sin embargo, la superficie obtenida por este procedimiento de recubrimiento es deficiente de mecánica y químicamente, es decir, no duradero frente impactos, arañazos y agentes de limpieza.

20 Aunque el procedimiento de pulverización catódica consume menos energía cuando se compara con la deposición de plasma de iones, no tiene coste efectivo con respecto a la producción en masa de artículos vitrificados. La superficie que se puede recubrir está limitada a 64.500 mm^2 (100 pulg.²) debido a su baja energía. Este procedimiento no se considera adecuado en particular para artículos cerámicos vitrificados.

Comparado con el procedimiento PVD, la técnica de recubrimiento CVD (Deposición Química en Fase Vapor) es desventajosa ya que requiere una temperatura muy alta de aplicación.

25 La solicitud de patente de EE.UU. publicada N° 4839245 de la técnica anterior, desvela recubrimiento de Nitruro de Circonio en ventiladores, compresores o palas de turbinas, por la técnica PVD, para aumentar la resistencia a la abrasión. La temperatura de operación es a altas temperaturas tales como 415-670°C grados. El espesor del recubrimiento oscila entre 10 y 15 micrómetros. RU 2039844 C1 describe un ejemplo en que se proporciona una vajilla de té de porcelana con un recubrimiento decorativo de óxido de titanio por medio de un procedimiento de pulverización catódica por magnetrón. La invención, los detalles de la cual se proporcionan a continuación, desvela recubrimiento a base de metal de las superficies externas de artículos cerámicos vitrificados, que están recubiertos con materiales vidriados, por el procedimiento PVD. Junto con las superficies resistentes a los productos químicos, corrosión y arañazos, se pueden obtener colores brillantes modernos para fines decorativos mediante la técnica PVD de arco catódico. Se usan materiales a base de circonio, cromo, cobre, titanio como materiales de recubrimiento. El procedimiento de recubrimiento se completa en 90 minutos a temperaturas bajas tales como 140-220 °C grados y el espesor del recubrimiento oscila entre 0,1 y 0,5 micrómetros.

35 En la técnica anterior, se usan materiales duros resistentes a la oxidación y alta temperatura de operación, que también caracterizan coeficientes de fricción bajos, antipegajosidad y alta resistencia a los arañazos y a los impactos, como de materiales de recubrimiento. Sin embargo, estos recubrimientos no se han aplicado en artículos cerámicos vitrificados. Además, el recubrimiento metálico de los artículos cerámicos vitrificados por la técnica PVD no es conocida en la técnica anterior.

Breve descripción de la invención

40 La presente invención se refiere al recubrimiento a base de metal de las superficies externas de artículos cerámicos vitrificados, que están recubiertos con materiales vidriados tales como FELDESPATO $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; FELDESPATO $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; Cuarzo SiO_2 ; Caolín $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; Calcita CaCO_3 ; ZnO; Dolomita Ca-MgCO_3 ; ZrSiO_4 y dichos grupos, por el procedimiento PVD. Los artículos cerámicos vitrificados se pueden recubrir con oro, plata, bronce y color cobre en este procedimiento de recubrimiento; materiales a base de circonio, cromo, cobre y titanio etc. se pueden utilizar como materiales de recubrimiento. Los colores brillantes modernos así como las superficies resistentes a los productos químicos, la corrosión y los arañazos se obtienen por la técnica PVD de arco catódico, que se adopta como el procedimiento. Se aseguran competencias térmicas, químicas y mecánicas por empleo de esta técnica PVD de arco catódico nueva. Comparado con el procedimiento de recubrimiento de la técnica anterior, este procedimiento puede proporcionar anti pegajosidad, recubrimientos duros y densos gracias a un alto nivel de ionización.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es asegurar que los artículos cerámicos vitrificados estén recubiertos con materiales metálicos a base de circonio, cromo, cobre, titanio usando el procedimiento PVD. Otro objeto de la

invención es asegurar que los recubrimientos aplicados en la cerámica posean resistencia al impacto, propiedades anti pegajosidad, bajos coeficientes de fricción así como resistencia a la oxidación y altas temperaturas de operación.

Descripción de la invención

5 Los artículos cerámicos vitrificados (por ej., lavabos) están recubiertos con materiales a base de circonio, cromo, cobre, titanio por el procedimiento de la presente invención con la técnica PVD. La fórmula de recubrimiento empleada en esta técnica es importante para la constancia mecánica y química del recubrimiento. Por ejemplo, las fases de limpieza, precalentamiento, densidad de la corriente del arco, caudal gaseoso y proporción de gas son parámetros significativos de esta fórmula. Los resultados deseados para tanto el color como la resistencia mecánica y química del recubrimiento se pueden lograr mediante estos parámetros.

10 Aparte de esto, las estructuras geométricas de los artículos en la cámara de vacío del sistema de recubrimiento y sus posiciones unas respecto de otras son críticas. Para un recubrimiento completo de las superficies de los artículos que se tienen que recubrir, se requiere que los artículos no se ensombrezcan entre sí. Por ejemplo, un sistema de agrietamiento por rotación dos veces en que se tienen que recubrir los artículos puede ser ventajoso para un recubrimiento homogéneo sobre la superficie completa. Además, es crucial limpiar los artículos que se tienen que recubrir con compuestos orgánicos volátiles usando tela de microfibras y precalentarlos antes del procedimiento de recubrimiento, también.

Después de la colocación de los artículos cerámicos que se tienen que recubrir en el ánodo en la cámara de vacío,

- i. El aire en la cámara de vacío es evacuado y se calienta la cámara en la primera fase.
- 20 ii. El aire de la cámara de vacío es evacuada aún sin calentamiento en la segunda fase.
- iii. En la tercera fase, la superficie del cátodo se limpia con el plasma generado en la cámara de vacío.
- iv. La superficie cerámica es sometida a un primer ataque por iones con el plasma en la cuarta fase.
- v. La superficie cerámica es sometida a un segundo ataque por iones con el plasma en la quinta fase.
- vi. La superficie cerámica es sometida a recubrimiento no reactivo con el plasma en la sexta fase.
- 25 vii. En la séptima y última fase, la superficie cerámica es sometida a recubrimiento reactivo con el plasma.

En la primera fase mencionada anteriormente, la presión de la cámara de vacío se descarga a entre 10^{-3} y 10^{-5} kPa (10^{-2} y 10^{-4} mbar) en 5-15 minutos. La temperatura de la cámara de vacío se mantiene entre 150 y 200°C grados.

La presión de la cámara de vacío se descarga a entre 3×10^{-6} y 3×10^{-5} kPa (3×10^{-5} y 3×10^{-4} mbar) en 10-20 minutos sin calentar en la segunda fase.

30 En la tercera fase, los contaminantes en la superficie catódica son limpiados por el plasma. Durante este procedimiento, una corriente de 50-150 A es transferida a al menos una placa catódica en la cámara de vacío durante 2-4 minutos. La cámara de vacío se carga con 200 a 500 cm³ normalizados por minuto (Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto) de gas argón. En esta realización donde el voltaje de polarización es 500-700 VCC, la cámara de vacío se mantiene entre 130 y 200°C grados y se aplica esta fase durante 2 - 4 minutos.

35 En el procedimiento de ataque por iones en la cuarta fase, una corriente de 100-225 A es transferida a al menos una placa catódica durante 30-50 segundos y se puede cortar la corriente y re-transferir en el intervalo de 10-30 segundos. La cámara de vacío se carga con 300-500 cm³ normalizados por minuto de gas argón. En esta realización donde el voltaje de polarización es 500-700 VCC, la cámara de vacío se mantiene entre 160 y 220°C grados y se aplica esta fase durante 1,5 – 3,5 minutos.

40 En el procedimiento de ataque por iones en la quinta fase, una corriente de 150-250 A es transferida a al menos una placa catódica durante 10-30 segundos y se puede cortar la corriente y re-transferir en el intervalo de 10-30 segundos. La cámara de vacío se carga con 300-700 cm³ normalizados por minuto de gas argón. En esta realización donde el voltaje de polarización es 700-1.000 VCC, la cámara de vacío se mantiene entre 160 y 220°C grados y se aplica esta fase durante 1,5 – 3,5 minutos.

45 En el procedimiento de recubrimiento no reactivo en la sexta fase, una corriente de 150-250 A es transferida a al menos una placa catódica durante 5-15 minutos. La cámara de vacío se carga con 500-1.000 sccm de gas argón. En esta realización donde el voltaje de polarización es 70-150 VCC, la cámara de vacío se mantiene entre 100-150 °C grados y entre 10^{-3} y 10^{-4} kPa (10^{-2} y 10^{-3} mbar) de presión. (En esta fase, se suministra una corriente de 3.000-5.000 Amps/h al sistema).

50 En el procedimiento de recubrimiento reactivo en la séptima fase, una corriente de 150-250 A es transferida a al menos una placa catódica durante 14-50 minutos. La cámara de vacío se carga con 200-500 cm³ normalizados por

ES 2 408 592 T3

minuto de gas argón y 5-125 cm³ normalizados por minuto de gas acetileno. En esta realización donde el voltaje de polarización es 50-150 VCC, la cámara de vacío se mantiene entre 100-150°C grados y entre 4x10⁻⁴ y 4x10⁻⁵ kPa (4x10⁻³ y 4x10⁻⁴ mbar) de presión. (En esta fase se suministra una corriente de 3.000-5.000 Amps/h al sistema).

- 5 Realizado con el procedimiento anterior, el procedimiento de recubrimiento metálico en los artículos cerámicos vitrificados permite obtener superficies de recubrimiento duraderas y decorativas gracias a los gases y caudales usados así como los valores de corriente, ataque por iones y temperaturas de recubrimiento aplicadas. Se utilizan materiales a base de circonio, cromo, cobre, titanio, etc. como placas catódicas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para recubrir artículos cerámicos vitrificados con materiales a base de metales por la técnica de deposición física en fase vapor (PVD), en el que después de situar en el ánodo los artículos cerámicos a recubrir, mientras que los materiales a base de metales son situados en el cátodo, en la cámara de vacío, el procedimiento respectivamente comprende las etapas de:
- 5 evacuar el aire en la cámara de vacío en las fases primera y segunda;
- limpiar la superficie catódica por el plasma depositado en la cámara de vacío en la tercera fase; someter la superficie cerámica a un procedimiento de ataque químico por iones en las fases cuarta y quinta; recubrir de manera no reactiva la superficie cerámica mediante el plasma en la sexta fase; recubrir de manera reactiva la superficie cerámica mediante el plasma en la séptima fase y el procedimiento se **caracteriza porque**
- 10 una corriente de 100-225 A y 500-700 VCC de voltaje de polarización es transferida a al menos una placa catódica en la cuarta fase;
- una corriente de 150-250 A y 700-1.000 VCC de voltaje de polarización es transferida a al menos una placa catódica en la quinta fase;
- 15 una corriente de 150-250 A es transferida a al menos una placa catódica, la cámara de vacío es cargada con 500-1.000 cm³ normalizados por minuto de gas argón, se suministran 70-150 VCC de voltaje de polarización en la sexta fase;
- una corriente de 150-250 A es transferida a al menos una placa catódica, la cámara de vacío es cargada con 200-500 cm³ normalizados por minuto de gas argón y 5-125 cm³ normalizados por minuto de gas acetileno, se fija la tensión de polarización a 50-150 VCC, la cámara de vacío es mantenida a 100-150° C grados y entre 4x10⁻⁴ y 4x10⁻⁵ kPa (4x10⁻³ y 4x10⁻⁴ mbar) de presión en la séptima fase.
- 20 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la presión de la cámara de vacío es descargada a entre 10⁻³ y 10⁻⁵ kPa (10⁻² y 10⁻⁴ mbar) en 5-15 minutos y la temperatura de la cámara de vacío es mantenida entre 150-200°C grados en la primera fase.
- 25 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la presión de la cámara de vacío es descargada a entre 3x10⁻⁶ y 3x10⁻⁵ kPa (3x10⁻⁵ y 3x10⁻⁴ mbar) en 10-20 minutos en la segunda fase.
4. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la tercera fase, una corriente de 50-150 A es transferida a al menos una placa catódica en la cámara de vacío durante 2-4 minutos; la cámara de vacío es cargada con 200 a 500 cm³ normalizados por minuto de gas argón; el voltaje de polarización es 500-700 VCC; la temperatura de la cámara de vacío es mantenida entre 130 y 200°C grados y se aplica esta fase durante 2 - 4 minutos.
- 30 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la cuarta fase, la corriente es transferida a al menos una placa catódica durante 30-50 segundos, la corriente se corta y re-transfiere en el intervalo de 10-30 segundos; la cámara de vacío es cargada con 300-500 cm³ normalizados por minuto de gas argón; la temperatura de la cámara de vacío es mantenida entre 160 y 220°C grados y se aplica esta fase durante 1,5 – 3,5 minutos.
- 35 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la quinta fase, la corriente es transferida a al menos una placa catódica durante 10-30 segundos y se puede cortar la corriente y re-transferir en el intervalo de 10-30 segundos; la cámara de vacío es cargada con 300-700 cm³ normalizados por minuto de gas argón; la temperatura de la cámara de vacío es mantenida entre 160 y 220°C grados y se aplica esta fase durante 1,5 – 3,5 minutos.
- 40 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la sexta fase, la corriente es transferida a al menos una placa catódica durante 5-15 minutos mientras la cámara de vacío es mantenida entre 100-150°C grados y entre 10⁻³ y 10⁻⁴ kPa (10⁻² y 10⁻³ mbar) de presión.
8. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la placa catódica es a base de circonio.
- 45 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la placa catódica es a base de cromo.
10. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la placa catódica es a base de cobre.
11. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la placa catódica es a base de titanio.