

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 170**

51 Int. Cl.:

C23C 14/14 (2006.01)

C23C 24/02 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

F16C 33/12 (2006.01)

F16C 33/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2004 E 04819646 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013 EP 1704264**

54 Título: **Una estructura estratificada**

30 Prioridad:

02.12.2003 WO PCT/EP03/50923

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

21.10.2013

73 Titular/es:

**SULZER METAPLAS GMBH (100.0%)
Am Böttcherberg 30-38
51427 Bergisch-Gladbach, DE**

72 Inventor/es:

**VENKATRAM, CHANDRA;
MAJERONI, KEITH y
KESTER, DANIEL**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 426 170 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

Una estructura estratificada

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una estructura estratificada que comprende una primera capa intermedia que comprende al menos un elemento del grupo IVB, VB ó IVB, una segunda capa intermedia que comprende una composición nanocompuesta de tipo diamante y una capa de carbono de tipo diamante. La invención además se refiere a un sustrato cubierto al menos parcialmente por dicha estructura estratificada y a un método para cubrir un sustrato con dicha estructura estratificada.

Antecedentes de la invención

Se conoce generalmente el revestimiento de sustratos con un revestimiento de carbono de tipo diamante (DLC). Los revestimientos DLC son películas de carbono hidrogenadas amorfas (a-C:H) caracterizadas por una elevada dureza, un bajo coeficiente de fricción y excelente resistencia al desgaste. Se conocen dichos revestimientos de DLC, por ejemplo, a partir del documento EP 0 861 922 A1 o el documento EP 0 856 597 A1, respectivamente. No obstante, debido a las tensiones residuales compresivas elevadas del revestimiento, con frecuencia la adhesión de los revestimientos DLC al sustrato es bastante pobre. Esto es un inconveniente importante de los revestimientos DLC, que limita el uso de los revestimientos DLC para determinadas aplicaciones.

Se han llevado a cabo muchos intentos para mejorar la adhesión de un revestimiento DLC al sustrato por ejemplo mediante el uso de una capa intermedia entre el sustrato y el revestimiento DLC.

Un ejemplo de dicho intento comprende el uso de una capa nanocompuesta de tipo diamante (DLN) como capa intermedia entre el sustrato y la capa DLC como se describe en el documento WO 98/33948.

Los revestimientos nanocompuestos de tipo diamante comprenden C, H, O y Si. Generalmente, los revestimientos DLN comprenden dos redes interpenetrantes y a-C:H y a-S:O. El revestimiento DLN es conocido comercialmente como revestimiento Dylun®.

También se conoce en la técnica el uso de una capa intermedia de titanio o de base de titanio entre el sustrato y una capa de DLC, con el fin de mejorar la adhesión de un revestimiento de DLC a un sustrato.

Para este tipo de estructuras estratificadas se requiere un cambio gradual desde una capa de titanio o basada en titanio hasta una capa de DLC.

Por tanto, se deposita una primera capa de titanio o basada en titanio sobre un sustrato por medio de un proceso PVD, posteriormente se deposita DLC sobre la capa de titanio o basada en titanio. De este modo, la composición de la capa de titanio o basada en titanio cambia gradualmente desde una capa de titanio o basada en titanio hasta una capa de DLC.

No obstante, un problema serio del uso de capas intermedias de titanio o basadas en titanio es el envenenamiento diana de la diana de titanio. Debido a este envenenamiento diana, la transición entre la capa de titanio o basada en titanio y la capa de DLC no es reproducible.

Otra desventaja de la aplicación de una estructura estratificada de una capa de titanio o basada en titanio y un revestimiento DLC es la pobre protección frente a la corrosión que se obtiene.

Esto es la consecuencia de la mala cubrición superficial (ubicaciones de línea visual) sobre, por ejemplo, las superficies traseras de un sustrato objeto de revestimiento. Estas superficies no están expuestas al haz de átomos de titanio.

50 Sumario de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar una estructura estratificada que comprende un revestimiento DLC que tiene una adhesión mejorada a un sustrato. Es otro objeto de la invención proporcionar una estructura estratificada que pueda soportar una carga elevada y de este modo sea apropiada para aplicaciones de alto impacto y alta cizalladura.

Otro objeto de la invención es proporcionar un sustrato cubierto con una estructura que tiene una cubrición superficial mejorada.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una estructura estratificada.

La estructura estratificada de acuerdo con la presente invención comprende

- una primera capa intermedia, estando seleccionada dicha primera capa intermedia entre el grupo que consiste en una capa de titanio, una capa de cromo, una capa de TiC, una capa de TiN, una capa de TiCN, una capa de CrN y una capa de Cr₃C₂;
- una segunda capa intermedia depositada sobre la primera capa intermedia, comprendiendo la segunda capa

- intermedia una composición nanocompuesta de tipo diamante;
- una capa de carbono de tipo diamante, depositada sobre dicha segunda capa intermedia.

La primera capa intermedia

- 5 La primera capa intermedia está seleccionada entre el grupo que consiste en una capa de titanio, una capa de cromo, una capa de TiC, una capa de TiN, una capa de TiCN, una capa de CrN y una capa de Cr₃C₂. Preferentemente, la primera capa intermedia consiste en titanio y/o cromo como, por ejemplo, una capa de titanio, una capa de cromo, una capa basada en titanio o una capa basada en cromo.
- 10 La capa basada en titanio puede comprender, por ejemplo, una capa de TiC, una capa de TiN o una capa de TiCN. La capa basada en cromo puede comprender, por ejemplo, una capa de CrN o una capa de Cr₃C₂. Para muchas aplicaciones, se prefiere una capa basada en titanio a una capa basada en cromo, ya que es más sencillo reprocesar o reconstruir estructuras estratificadas que comprenden una capa basada en titanio. Por ejemplo, un ataque químico iónico reactivo usado para la eliminación del revestimiento no funcionará con una
- 15 capa intermedia basada en cromo.
- Preferentemente, el espesor de la primera capa intermedia está entre 0,001 y 1 μm. Más preferentemente, el espesor de la primera capa intermedia está entre 0,1 y 0,5 μm.
- 20 Se puede depositar la primera capa intermedia por medio de cualquier técnica conocida en la materia. Técnicas preferidas comprenden técnicas de deposición física de vapor como metalizado por bombardeo o evaporación.

La segunda capa intermedia

- 25 La segunda capa intermedia comprende una composición nanocompuesta de tipo diamante. La composición nanocompuesta de tipo diamante comprende una estructura amorfa de C, H, Si y O. Preferentemente, la composición nanocompuesta comprende en proporción a la suma de C, Si y O: de un 40 a un 90% de C, de un 5 a un 40 % de Si y de un 5 a un 25 % de O (expresado en % de átomos).
- 30 Preferentemente, la composición nanocompuesta de tipo diamante comprende dos redes interpenetrantes de a-C:H y Si:O.
- El revestimiento nanocompuesto de tipo diamante puede además estar impurificado con un metal, tal como un metal de transición del Grupo IV a VII. El revestimiento puede estar impurificado para influenciar la conductividad del
- 35 revestimiento. W, Zr y Ti, por ejemplo, se adaptan bien como elemento de impurificación.
- La segunda capa intermedia tiene un espesor que está preferentemente entre 0,01 y 5 μm. Más preferentemente, el espesor está entre 0,1 y 1 μm, por ejemplo, entre 0,2 y 0,5 μm.
- 40 La segunda capa intermedia se puede depositar por medio de cualquier técnica conocida en la materia. Una técnica preferida comprende deposición química de vapor (CVD), tal como deposición química de vapor asistida por plasma (PACVD).

Revestimiento de tipo diamante

- 45 El revestimiento de carbono de tipo diamante comprende carbono hidrogenado amorfo (a-C:H). Preferentemente, un revestimiento de carbono de tipo diamante comprende una mezcla de carbono unido sp² y sp³ con una concentración de hidrógeno entre 0 y un 60 %.
- 50 El revestimiento DLC puede ser un metal impurificado, por ejemplo, para influenciar la conductividad eléctrica del revestimiento. Elementos de impurificación preferidos son metales de transición de los Grupos IV a VII, tales como W, Zr y Ti.
- Preferentemente, el espesor del revestimiento de DLC está entre 0,1 y 10 μm.
- 55 Se puede depositar el revestimiento DLC por medio de cualquier técnica conocida en la materia. Una técnica preferida comprende la deposición química de vapor (CVD), tal como deposición química de vapor asistida por plasma (PACVD).
- 60 Aunque el solicitante no pretende quedar avalado por teoría alguna, se piensa que es importante la gradación de la dureza de las capas con el fin de obtener los buenos resultados de estructura estratificada de acuerdo con la presente invención. En el caso de usar una estructura de titanio como capa intermedia para el revestimiento DLC, existe un sustrato blando con una capa de Ti blando. DLC depositado sobre dicha pila es susceptible de perforación.
- 65 En la estructura estratificada de acuerdo con la presente invención que comprende una primera capa intermedia y

una segunda capa intermedia que comprende DLN, la segunda capa intermedia proporciona soporte extra. Además, la segunda capa intermedia, que tiene una dureza entre la dureza de la primera capa intermedia y la dureza del revestimiento DLC, proporciona un efecto amortiguador.

5 Posiblemente, la estructura estratificada de acuerdo con la presente invención comprende además una o más capas adicionales como por ejemplo una capa que comprende una composición nanocompuesta de tipo diamante sobre la parte superior de la capa de carbono de tipo diamante.

10 En otra realización, la estructura estratificada además comprende una capa nanocompuesta de tipo diamante sobre la parte superior de la capa de carbono de tipo diamante y la capa de carbono de tipo diamante sobre la parte superior de la capa nanocompuesta de tipo diamante.

Resulta evidente para la persona experta en la materia que se puede variar el número de capas adicionales de acuerdo con las propiedades deseadas de la estructura estratificada.

15 Se puede escoger la capa superior de la estructura estratificada dependiendo de las propiedades deseadas de la estructura estratificada y dependiendo de la aplicación.

20 Cuando se deposita una capa DLC sobre la parte superior de la estructura estratificada, prevalecen las características de dureza y bajo desgaste, típicas de un revestimiento de tipo DLC. Esto implica que por medio de la deposición de una capa de DLC sobre la parte superior de la estructura estratificada, se obtiene un revestimiento con elevada resistencia frente al desgaste y resistencia frente a la abrasión. De este modo, se pueden depositar espesores mayores que estos de revestimientos DLC convencionales.

En el caso de que se deposite un revestimiento DLN como capa superior, la estructura estratificada se caracteriza por una baja energía superficial y por un bajo coeficiente de fricción. En particular, dicha estructura estratificada es apropiada como revestimiento no adherente.

25 De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un sustrato cubierto al menos parcialmente con una estructura estratificada como se ha descrito anteriormente.

Una gran ventaja de la estructura estratificada de acuerdo con la presente invención es la elevada protección frente a la corrosión que se puede obtener debido al buen cubrimiento superficial.

30 Las superficies del sustrato que no están revestidas o no están bien revestidas con el primer revestimiento intermedio debido a que no están expuestas al haz de átomo(s) del grupo IVB, grupo VB o grupo VIB están protegidas por la segunda capa intermedia y la capa de carbono de tipo diamante.

35 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona el uso de un sustrato cubierto al menos parcialmente con una estructura estratificada como se ha descrito anteriormente para aplicaciones de alto impacto y/o de alta cizalladura.

Se puede usar el sustrato de acuerdo con la presente invención para aplicaciones de alto impacto y/o alta cizalladura debido a la adhesión intensa del revestimiento DLC al sustrato, por medio de la primera y segunda capas intermedias.

40 La estructura estratificada de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, es apropiada como revestimiento para componentes de aplicaciones de conformación de metales tales como herramientas de ablandado, perforadoras, mandriles, troqueles de estrangulamiento usados por ejemplo para la fabricación de latas de aluminio.

45 La estructura estratificada de acuerdo con la invención también es apropiada como revestimiento para partes usadas para la fabricación de microplacas de semiconductores, metrología, litografía y equipos de ensayo tales como boquillas electrostáticas, asideros de obleas, pernos de elevadores, componentes de alineamiento de precisión, perforadores y herramientas usadas para el envasado electrónico y componentes usados para el ensayo de obleas. Además, se puede usar la estructura estratificada como revestimiento para componentes de moldeo por soplado y componentes para maquinaria textil tales como divisores de hilos, bases, pernos y núcleos; para componentes de motores (como por ejemplo componentes de carreras) tales como alzávalvulas, balancines, varillas conectoras y pasadores de pistón; para anillos con cuello usados en preformas de plástico.

50 Adicionalmente, la estructura estratificada de acuerdo con la presente invención es apropiada para la protección de cobre y aleaciones basadas en níquel.

55 De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un método para cubrir un sustrato con una estructura estratificada.

El método comprende las etapas de

- proporcionar un sustrato;
- aplicar una primera capa intermedia, estando seleccionada dicha primera capa intermedia entre el grupo que
- 60 consiste en una capa de titanio, una capa de cromo, una capa de TiC, una capa de TiN, una capa de TiCN, una capa de CrN y una capa de Cr₃C₂;
- aplicar una segunda capa intermedia, comprendiendo dicha segunda capa intermedia una composición nanocompuesta de tipo diamante;
- aplicar una capa de carbono de tipo diamante.

65

Si se desea, se puede detener por completo la deposición de la primera capa intermedia antes de la aplicación de la segunda capa intermedia. De este modo, se puede obtener una transición reproducible entre las capas.

Descripción de las realizaciones referidas de la invención

5 Se comparan las características de tres tipos diferentes de revestimientos. Se depositan los tipos de revestimiento sobre un sustrato de acero endurecido.

Se someten los tres tipos de revestimiento a un ensayo de adhesión de Rockwell y a un ensayo de adhesión de frente al rayado.

10 a) el primer tipo de revestimiento comprende una estructura estratificada de una capa DLN y una capa DLN depositada sobre la parte superior de esta capa de DLC;

15 El segundo tipo de revestimiento comprende una estructura estratificada de una capa de titanio y una capa de DLC depositada sobre la parte superior de esta capa de titanio. Se modifica gradualmente la composición de la capa de titanio desde la capa de titanio hasta una capa de DLC.

20 c) el tercer tipo de revestimiento comprende una estructura estratificada de acuerdo con la presente invención. Esta estructura estratificada comprende una capa de titanio, una capa de DLN depositada sobre la parte superior de la capa de titanio y una capa de DLC depositada sobre la parte superior de la capa de DLN. No existe gradiente entre el titanio y la capa de DLN, mientras que la capa de DLN se modifica gradualmente hasta una capa de DLC.

25 La adhesión del segundo y tercer tipo de revestimiento medida por medio de un ensayo de indentación C de Rockwell es mejor que la adhesión del primer tipo de revestimiento. El valor de HF para el primer tipo de revestimiento es de HF 3-5. Para el segundo tipo de revestimiento se mide un valor de HF de 1-3, mientras que para el tercer tipo de revestimiento se mide un valor de HF de 1-3.

30 La carga crítica para obtener el deslaminado en el ensayo de adhesión frente al rayado es, para el tercer tipo de revestimiento, de entre 22 y 35 N. Para el primer tipo de revestimiento, se obtiene una carga crítica entre 15 y 30 N; para el segundo tipo de revestimiento se obtiene una carga crítica entre 15 y 27 N.

La comparación de la adhesión frente al rayado de los diferentes revestimientos indica que el tercer revestimiento proporcionar los mejores valores de Lcz.

35 Un revestimiento del primer tipo no da lugar a un buen rendimiento en aplicaciones de carga de alta cizalladura y alto impacto.

Un revestimiento del segundo tipo de revestimiento da lugar a un rendimiento ligeramente mejor bajo carga de alto impacto. No obstante, bajo carga de alta cizalladura existe la posibilidad de desgaste y eliminación del revestimiento.

40 Un revestimiento del tercer tipo da lugar a un buen rendimiento tanto en aplicaciones de alto impacto como en aplicaciones de alta cizalladura.

45 Se comparan un revestimiento del segundo tipo y un revestimiento del tercer tipo en una aplicación de conformación metálica de lámina de aluminio de alto impacto. El revestimiento del tercer tipo proporciona una vida más larga. En comparación con la vida de un revestimiento del segundo tipo, la vida del revestimiento del tercer tipo es de 3 a 4 veces más larga.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura estratificada que comprende
 - 5 - una primera capa intermedia, estando seleccionada dicha primera capa intermedia entre el grupo que consiste en una capa de titanio, una capa de cromo, una capa de TiC, una capa de TiN, una capa de TiCN, una capa de CrN y una capa de Cr₃C₂.
 - una segunda capa intermedia depositada sobre la parte superior de dicha primera capa intermedia, comprendiendo dicha segunda capa intermedia una composición nanocompuesta de tipo diamante;
 - 10 - una capa de carbono de tipo diamante depositada sobre la parte superior de dicha segunda capa intermedia.
2. Una estructura estratificada de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde dicha estructura además comprende al menos una capa que comprende una composición nanocompuesta de tipo diamante sobre dicha capa de carbono de tipo diamante.
- 15 3. Una estructura estratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha primera capa intermedia tiene un espesor entre 0,001 y 1 µm.
4. Una estructura estratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha segunda capa intermedia tiene un espesor de 0,01 a 5 µm.
- 20 5. Una estructura estratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha capa de carbono de tipo diamante tiene un espesor entre 0,1 y 10 µm.
- 25 6. Una estructura estratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha composición nanocompuesta comprende en proporción a la suma de C, Si y O en % de átomos de un 40 a un 90 % de C, de un 5 a un 40 % de Si y de un 5 a un 25 % de O.
- 30 7. Una estructura estratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha segunda capa intermedia comprende una composición nanocompuesta de tipo diamante impurificada con metal.
8. Una estructura estratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la capa de carbono de tipo diamante está impurificada con un metal.
- 35 9. Un sustrato cubierto al menos parcialmente con una estructura estratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
10. El uso de un sustrato de acuerdo con la reivindicación 10 para aplicaciones de alta cizalladura y/o alto impacto.
- 40 11. Un método para cubrir un sustrato con una estructura estratificada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde dicho método comprende las etapas de
 - proporcionar un sustrato;
 - aplicar una primera capa intermedia, estando seleccionada dicha primera capa intermedia entre el grupo que consiste en una capa de titanio, una capa de cromo, una capa de TiC, una capa de TiN, una capa de TiCN, una capa de CrN y una capa de Cr₃C₂.
 - aplicar una segunda capa intermedia, comprendiendo dicha segunda capa intermedia una composición nanocompuesta de tipo diamante;
 - aplicar una capa de carbono de tipo diamante.
- 45