

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 589**

51 Int. Cl.:

C23C 28/04 (2006.01)

C23C 16/34 (2006.01)

C23C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2006 E 06777574 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016 EP 1902155**

54 Título: **Cuerpos recubiertos con materiales duros y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

04.07.2005 DE 102005032860

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

25.04.2016

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

ENDLER, INGOLF

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 567 589 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

Cuerpos recubiertos con materiales duros y procedimiento para su fabricación

Campo técnico

5 La invención se refiere a cuerpos recubiertos con materiales duros con un sistema estratificado monocapa o multicapa que contiene al menos una capa de material duro $Ti_{1-x}Al_xN$, y a un procedimiento para su fabricación. El recubrimiento de acuerdo con la invención puede emplearse, en particular, en herramientas de acero, metales duros, cermetes y materiales cerámicos tales como taladros, fresas y placas de corte ajustables. Los cuerpos recubiertos de acuerdo con la invención presentan una resistencia al desgaste y una estabilidad a la oxidación mejoradas.

Estado de la técnica

10 La fabricación de capas protectoras contra el desgaste en determinados sectores del sistema material Ti-Al-N es ya conocida de manera correspondiente al documento WO 03/085152 A2. En este caso, es posible fabricar capas de TiAlN monofásicas con la estructura NaCl con contenidos en AlN de hasta 67%. Estas capas, que son generadas mediante PVD, presentan constantes de red a_{fcc} entre 0,412 nm y 0,424 nm (R. Cremer, M. Witthaut, A. von Richthofen, D. Neuschütz, Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 642-645). Capas de TiAlN cúbicas de este tipo
15 poseen una dureza y una resistencia al desgaste relativamente elevadas. En el caso de contenidos en AlN > 67% resulta, no obstante, una mezcla a base de TiAlN cúbico y hexagonal, y en el caso de una porción de AlN > 75% ya sólo la estructura de wurtzita hexagonal más blanda y no resistente al desgaste.

También es conocido que la estabilidad a la oxidación de capas de TiAlN cúbicas aumenta con un contenido creciente en AlN (M. Kawate, A. Kimura, T. Suzuki, Surface and Coatings Technology 165 (2003) 163-167). A partir
20 de la bibliografía científica para la producción de TiAlN mediante PVD resulta, sin embargo, la opinión de que por encima de 750°C ya no pueden prácticamente formarse capas de TiAlN cúbicas monofásicas con una elevada proporción de AlN, o bien que en el caso de fases de $Ti_{1-x}Al_xN$ con $x > 0,75$ se presente siempre la estructura de wurtzita hexagonal (K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, C. Michotte, P. Polcik, C. Mitterer, Proc. 16° Int. Plansee Seminar, 30 de mayo - 03 de junio de 2005, Reutte, Austria, Vol. 2, págs. 774 - 788).

25 Se ha encontrado ya también que mediante CVD asistida por plasma se pueden producir capas de material duro $Ti_{1-x}Al_xN$ monofásicas con x hasta 0,9 (R. Prange, Diss. RTHW Aachen, 1999, Fortschritt-Berichte, VDI, 2000, Fila 5, N° 576, así como O. Kyrilov et al., Surface and Coating Techn. 151-152 (2002) 359-364). En este caso, es desventajoso, sin embargo, la homogeneidad insuficiente de la composición de las capas y el contenido en cloro relativamente elevado en la capa. Además, la realización del procedimiento es complicada y compleja.

30 Conforme al documento JP 2001 341008 A se conoce una herramienta recubierta con nitrato de titanio-aluminio consistente en un cuerpo de herramienta y en una capa de recubrimiento sencilla o multicapa a base de nitrato de titanio-aluminio que contiene al menos titanio, aluminio y nitrógeno, siendo la estructura cristalina de la capa de nitrato de titanio-aluminio una estructura cúbica, la capa de nitrato de titanio-aluminio presenta una tensión inherente de tracción y el contenido en cloruro de la capa de nitrato de titanio-aluminio asciende a 0,01 hasta 2% en masa. La
35 incorporación de aluminio en la red cristalina de TiAlN cúbica está, sin embargo, limitada. La constante de red determinada a partir del reflejo (111) para esta capa de TiAlN se indica con 0,41358 nm.

Para la producción de las capas de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ conocidas se emplean según el estado de la técnica procedimientos de PVD o CVD sustentada con plasma que son hechos funcionar a temperaturas por debajo de
40 700°C (A. Hörling, L. Hultman, M. Oden, J. Sjölen, L. Karlsson, J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002)5, 1815 - 1823, así como D. Heim, R. Hochreiter, Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1553 - 1556). Lo desventajoso de estos procedimientos es que el recubrimiento de geometrías de piezas componentes complicadas supone dificultades. PVD es un proceso muy dirigido y la CVD sustentada por plasma requiere una elevada homogeneidad del plasma, dado que la densidad de potencia del plasma tiene una influencia directa sobre la relación atómica de Ti/Al de la capa. Con el procedimiento PVD, empleado industrialmente casi de forma exclusiva, no es posible producir capas de
45 $Ti_{1-x}Al_xN$ cúbicas monofásicas con $x > 0,75$.

Dado que en el caso de capas de TiAlN cúbicas se trata de una estructura metaestable, en principio no es posible una producción con procedimientos de CVD convencionales a temperaturas elevadas $\geq 1000^\circ C$, dado que a temperaturas por encima de 1000°C se forma una mezcla a base de TiN y AlN hexagonal.

50 De manera correspondiente al documento US 6.238.739 B1 es también conocido que mediante un proceso de CVD térmico sin sustentación con plasma se pueden obtener capas de $Ti_{1-x}Al_xN$ con x entre 0,1 y 0,6 en el intervalo de temperaturas entre 550°C y 650°C, cuando se utilice una mezcla gaseosa de cloruros de aluminio y titanio, así como NH_3 y H_2 . La desventaja de este procedimiento CVD térmico especial consiste asimismo en la limitación a una estequiometría de la capa $x \leq 0,6$ y a la limitación a temperaturas por debajo de 650°C. La baja temperatura de

recubrimiento conduce a elevados contenidos en cloro en la capa de hasta 12% At. que son nocivos para la aplicación (S. Anderbouhr, V. Ghetta, E. Blanquet, C. Chabrol, F. Schuster, C. Bernard, R. Madar, Surface and Coatings Technology 115 (1999) 103 – 110).

Divulgación de la invención

- 5 La invención tiene por misión alcanzar, en el caso de cuerpos recubiertos con materiales duros con un sistema estratificado monocapa o multicapa, que contiene al menos una capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$, una resistencia al desgaste y una estabilidad a la oxidación esencialmente mejoradas.

Este problema se resuelve con las características de las reivindicaciones

- 10 Los cuerpos recubiertos con materiales duros de acuerdo con la invención se caracterizan porque están recubiertos con al menos una capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ creada mediante CVD sin excitación con plasma que se presenta como capa monofásica en la estructura de NaCl cúbica con un coeficiente de estequiometría $x > 0,75$ a $x = 0,93$ y una constante de red a_{fcc} entre 0,412 nm y 0,405 nm, o que es una capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ multifásica, cuya fase principal se compone de $Ti_{1-x}Al_xN$ con una estructura de NaCl cúbica con un coeficiente de estequiometría $x > 0,75$ a $x = 0,93$ y una constante de red a_{fcc} entre 0,412 nm y 0,405 nm, estando contenida como fase adicional AlN en la estructura de wurtzita. Otras características de esta capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ consiste en que su contenido en cloro se encuentra en el intervalo entre sólo 0,05 y 0,9% At., y el valor de dureza de la o las capas de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ se encuentra en el intervalo de 2500 HV a 3800 HV.

Ventajosamente, el contenido en cloro de la o las capas de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ se encuentra en el intervalo de sólo 0,1 a 0,5 % At., y el contenido en oxígeno en el intervalo de 0,1 a 5% At.

- 20 Conforme a la invención, en la o las capas de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ puede estar contenido hasta 30% en masa de componentes amorfos de la capa.

- 25 La capa presente conforme a la invención en los cuerpos presenta, con su elevada dureza entre 2500 HV y 3800 HV y con una estabilidad a la oxidación claramente mejorada con respecto al estado de la técnica, que se alcanza mediante la elevada proporción de AlN en la fase de $Ti_{1-x}Al_xN$ cúbica, una combinación hasta ahora no alcanzada de dureza y estabilidad a la oxidación que, en particular en el caso de temperaturas elevadas, proporciona una muy buena resistencia al desgaste.

- 30 Para la producción de los cuerpos, la invención contiene un procedimiento que se caracteriza porque los cuerpos son recubiertos en un reactor a temperaturas en el intervalo de 700°C a 900°C mediante CVD sin excitación con plasma, encontrando aplicación como precursores haluros de titanio, haluros de aluminio y compuestos nitrogenados reactivos que se mezclan a temperatura elevada.

Como compuestos nitrogenados reactivos pueden emplearse de acuerdo con la invención NH_3 y/o N_2H_4 .

Los precursores se mezclan de manera ventajosa en el reactor inmediatamente delante de la zona de separación.

La mezcla de los precursores se lleva a cabo de acuerdo con la invención a temperaturas en el intervalo de 150°C a 900°C.

- 35 El recubrimiento se lleva a cabo ventajosamente a presiones en el intervalo de 10^2 Pa hasta 10^5 Pa.

- 40 Con el procedimiento de acuerdo con la invención es posible producir, mediante un proceso de CVD térmico relativamente sencillo a temperaturas entre 700°C y 900°C y presiones entre 10^2 Pa y 10^5 Pa, capas de $Ti_{1-x}Al_xN$ con la estructura de NaCl. Con el procedimiento se pueden obtener tanto las composiciones estratificadas de $Ti_{1-x}Al_xN$ hasta ahora conocidas con $x < 0,75$ como las nuevas composiciones con $x > 0,75$ que no se pueden producir con ningún otro procedimiento. El procedimiento permite el revestimiento homogéneo también de geometrías complicadas de las piezas componentes.

Formas de realización de la invención

En lo que sigue se explica con mayor detalle la invención en ejemplos de realización.

Ejemplo 1

- 45 En placas de corte ajustables de metal duro de WC/Co se separa una capa de $Ti_{1-x}Al_xN$ mediante el procedimiento CVD térmico de acuerdo con la invención. Para ello, en un reactor de CVD de pared caliente con un diámetro interno de 75 mm se introduce una mezcla gaseosa a base de 20 ml/min de $AlCl_3$, 3,5 ml/min de $TiCl_4$, 1400 ml/min de H_2 , 400 ml/min de argón a una temperatura de 800°C y una presión de 1 kPa.

A través de una segunda conducción de gas se conduce al reactor una mezcla a base de 100 ml/min de NH_3 y 200 ml/min de N_2 . La mezcladura de las dos corrientes gaseosas tiene lugar a una distancia de 10 cm delante del soporte del sustrato. Después de un tiempo de recubrimiento de 30 minutos, se obtiene una capa de color gris oscura con un grosor de 6 μm .

- 5 Mediante el análisis en capa fina por rayos X llevado a cabo en incidencia rasante se encuentra sólo la fase de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ cúbica (véase el difractograma de rayos X, Fig. 1).

La constante de red determinada asciende a $a_{\text{fcc}} = 0,4085$ nm. La relación atómica de Ti:Al, determinada mediante WDX, asciende a 0,107. Los contenidos asimismo determinados de cloro y oxígeno ascienden a 0,1% At. para Cl y 2,0% At. para O.

- 10 El cálculo del coeficiente de estequiometría proporciona $x = 0,90$. Mediante un cuerpo de indentación Vickers se mide una dureza de la capa de 3070 HV[0,05]. La capa de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ es estable a la oxidación al aire hasta 1000°C.

Ejemplo 2

- 15 Sobre placas de corte ajustables a base de material cerámico de corte de Si_3N_4 se aplica primeramente una capa de nitrato de titanio de 1 μm de espesor mediante un proceso de CVD estándar conocido a 950°C. Después, con el procedimiento CVD de acuerdo con la invención y utilizando la mezcla gaseosa descrita en el Ejemplo 1, una presión de 1 kPa y una temperatura de 850°C, se separa una capa negra grisácea.

- 20 El análisis en capa fina de rayos X proporciona que en este caso está presente una mezcla heterogénea de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ con la estructura de NaCl y AlN con estructura de wurtzita. En el difractograma de rayos X determinado de la Fig. 2, los reflejos de la $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ cúbica están caracterizados con c y los del AlN hexagonal (estructura de wurtzita) lo están con h. La proporción del $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ cúbico predomina en la capa.

La constante de red determinada de la fase cúbica asciende a $a_{\text{fcc}} = 0,4075$ nm. La segunda fase de AlN hexagonal tiene constantes de red de $a = 0,3107$ nm y $c = 0,4956$ nm. La dureza de la capa determinada mediante el cuerpo de indentación de Vickers asciende a 3150 HV[0,01]. La capa de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ bifásica es estable a la oxidación al aire hasta 1050°C.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpos recubiertos con materiales duros con un sistema estratificado monocapa o multicapa que contiene al menos una capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ generada mediante CVD sin excitación con plasma, presentándose la capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ como capa monofásica en la estructura de NaCl cúbica con un coeficiente de estequiometría $x > 0,75$ a $x = 0,93$ y una constante de red a_{fcc} entre 0,412 nm y 0,405 nm,
- 10 o en donde la capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ es una capa multifásica, cuya fase principal se compone de $Ti_{1-x}Al_xN$ con una estructura de NaCl cúbica con un coeficiente de estequiometría $x > 0,75$ a $x = 0,93$ y una constante de red a_{fcc} entre 0,412 nm y 0,405 nm, y estando contenida como fase adicional AlN en la estructura de wurtzita, y en donde el contenido en cloro la capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ se encuentra en el intervalo de 0,05 a 0,9% At., y en donde el valor de dureza de la o las capas de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ se encuentra en el intervalo de 2500 HV a 3800 HV.
- 15 2. Cuerpos recubiertos con materiales duros según la reivindicación 1, caracterizados por que el contenido en cloro de la o las capas de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ se encuentra en el intervalo de 0,1 a 0,5% At.
3. Cuerpos recubiertos con materiales duros según la reivindicación 1, caracterizados por que el contenido en oxígeno de la o las capas de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ se encuentra en el intervalo de 0,1 a 5% At.
- 20 4. Procedimiento para la fabricación de cuerpos recubiertos con materiales duros con un sistema estratificado monocapa o multicapa que contiene al menos una capa de material duro de $Ti_{1-x}Al_xN$ según al menos una de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por que los cuerpos son recubiertos en un reactor a temperaturas en el intervalo de 700°C a 900°C mediante CVD sin excitación con plasma, encontrando aplicación como precursores haluros de titanio, haluros de aluminio y compuestos nitrogenados reactivos que se mezclan a temperatura elevada en el reactor inmediatamente delante de la zona de separación.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que como compuestos nitrogenados reactivos se emplea de acuerdo NH_3 y/o N_2H_4 .
6. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que la mezcla de los precursores se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 150°C a 900°C.
7. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que el recubrimiento se lleva a cabo a presiones en el intervalo de 10^2 Pa hasta 10^5 Pa.

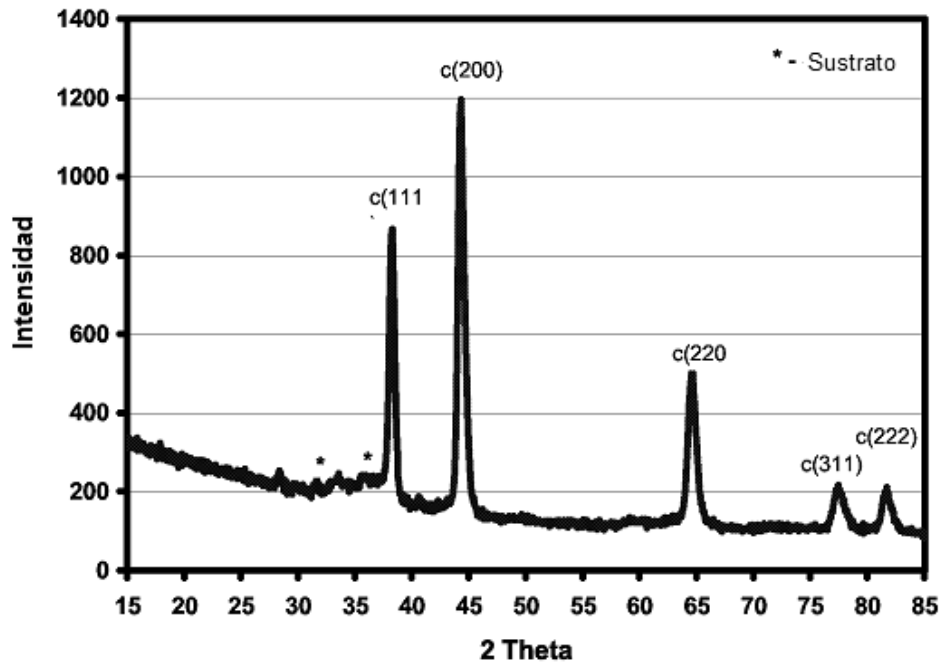


Fig. 1

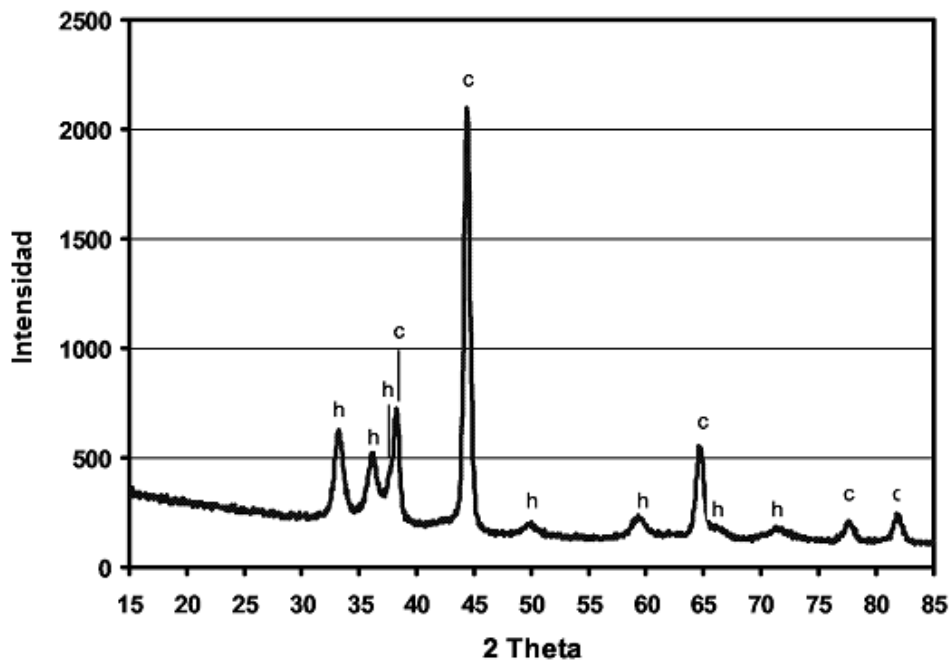


Fig. 2