

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 234**

51 Int. Cl.:

C10M 103/06	(2006.01)
C01G 39/00	(2006.01)
C10N 10/02	(2006.01)
C10N 10/08	(2006.01)
C10N 10/10	(2006.01)
C10N 10/12	(2006.01)
C10N 30/06	(2006.01)
C10N 30/08	(2006.01)
C10N 40/20	(2006.01)
C10N 40/36	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2013 PCT/EP2013/003022**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14056605**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2013 E 13776962 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2906668**

54 Título: **Recubrimiento para aplicaciones con alta temperatura y carga tribológica**

30 Prioridad:

13.11.2012 DE 102012022114
14.12.2012 EP 12008340

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2017

73 Titular/es:

OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG,
PFÄFFIKON (100.0%)
Churerstrasse 122
8808 Pfäffikon, CH

72 Inventor/es:

SOEBISCH, MATHIAS LUKAS y
RAMM, JUERGEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 621 234 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 para aplicaciones con alta temperatura y carga tribológica

5 El presente invento se refiere a recubrimientos de protección contra desgaste para componentes, piezas y útiles expuestos a temperaturas altas durante su utilización. Los componentes, piezas y útiles se designan en lo que sigue de manera conjunta como sustratos.

Objeto del Invento

10 Las aplicaciones con temperaturas "altas" representan condiciones extremas para la funcionalidad de las superficies de piezas, componentes y útiles desde el punto de vista de la estabilidad mecánica, estructural y química. Para garantizar la funcionalidad a largo plazo y asegurar así la productividad industrial del proceso, crea el presente invento sistemas de capas de materiales duros para piezas, componentes móviles y útiles de conformado y de corte, que de manera satisfactoria mejoran el desgaste de los componentes y de los útiles en diferentes aplicaciones industriales con cargas térmicas manifiestamente altas (es decir, temperaturas superiores a 400° C, llamadas en lo que sigue *aplicación con temperatura alta*). Las propiedades fundamentales de estos sistemas de capas de materiales duros para temperaturas altas son las siguientes: i) suficiente protección contra desgaste abrasivo, ii) suficiente protección contra desgaste adhesivo, iii) suficiente adherencia de la capa y iv) suficiente estabilidad térmica (estabilidad de fases y resistencia a oxidación).

Descripción del Invento

20 De acuerdo con el invento se propone un sistema de recubrimiento según la reivindicación 1, que como base comprende un sistema de capas multiestratos sobre el que se prevé un sistema de capa lubricante final con al menos una capa. Este sistema de capa lubricante final cierra el sistema de recubrimiento hacia fuera. El sistema de capa lubricante final posee como componente principal molibdeno y según el contacto tribológico con alta temperatura predominante y según el esfuerzo mecánico y químico resultante de él de la superficie puede poseer una arquitectura/microestructura adaptada así como una composición adaptada.

25 En lo que sigue se exponen ejecuciones detalladas de la arquitectura/microestructura y composición preferidas. Para simplificar también se llamará capa lubricante final el sistema de capa lubricante final.

La figura 1 muestra un recubrimiento según el invento.

La figura 2 muestra un detalle de un recubrimiento según el invento (nanoestratos)

La figura 3 muestra un detalle de un recubrimiento según el invento (nanoestratos)

35 La arquitectura de esta capa lubricante final puede estar caracterizada por i) una estructura en monocapa, ii) una estructura en bicapa, iii) una estructura multicapa o iv) una estructura nanolaminada, siendo modificada por la estructura la microestructura o la química en los casos ii)-iv). Sin embargo, en todos los casos son posibles y convenientes las graduaciones de la microestructura y/o de la composición en todos los casos i)-iv) para garantizar para la correspondiente aplicación las propiedades de lubricación en concordancia con las condiciones mecánicas necesarias. Fundamentalmente, en todos los casos las capas poseen naturaleza de nanoescala.

40 La composición química de la capa lubricante final se caracteriza de una manera general como sigue: $Mo_a-X_b-Y_c$ indicando a, b y c la concentración atómica de los correspondientes componentes, siendo $a+b+c = 1$ y siendo el molibdeno el componente dominante, es decir $0 \leq b < a$ y $0 \leq c < a$ con X como componente metálico variable: B, Si, V, W, Zr, Cu y Ag o una combinación de ellos, con Y como componente no variable: C, O y N o una combinación de ellos.

45 Para aplicaciones con alta temperatura por encima de 500° C son especialmente preferidas las capas lubricantes finales con las siguientes composiciones:

o Mo y/o Mo-Cu

o Mo-N y/o Mo-Cu-N

o Mo-O-N y/o Mo-Cu-O-N

55 o Mo-Si-B y/o Mo-Si-B-N

o Mo-Si-B-O-N

60 La capa lubricante final contiene con preferencia al menos un 95 %at de molibdeno. Con especial preferencia, la capa lubricante final no contiene aluminio. El grueso de la capa lubricante final se halla con preferencia entre 0,25 y 1,5 μm , con especial preferencia entre 0,5 y 1,0 μm .

De manera preferida se evalúa para una determinada aplicación con alta temperatura (temperatura, contacto tribológico, atmósfera del entorno y duración) un apareamiento adecuado de capa lubricante final y sistema de capas situado debajo.

65

En lo que sigue se describirá a título de ejemplo la cooperación de una capa lubricante final de Mo-X-Y con un sistema de capas multiestrato situado debajo. El mecanismo de actuación de la capa lubricante final en combinación con el sistema de capa multiestrato situado debajo se podría describir como sigue desde el punto de vista de la estabilidad mecánica, estructural y química en diferentes aplicaciones con alta temperatura: mientras que la capa lubricante final sólo es utilizada en el estado inicial del contacto tribológico, en el que esta capa lubricante es creada con temperatura altas de manera continua con formación de una fase lubricante de cuerpos sólidos (sobre todo óxidos metálicos) optimizando así las propiedades tribológicas iniciales (es decir, que condiciona de manera óptima el contacto tribológico inicial para el desarrollo ulterior), el sistema de capa multiestratos situado debajo es (después del acondicionamiento de la superficie por la capa lubricante final) responsable del mantenimiento de larga duración y estable con temperaturas altas de la protección (abrasiva y adhesiva) contra desgaste. Cabe suponer, que con temperaturas a partir de 400° C se inicia la oxidación de la capa lubricante final (en función de la microestructura y la composición exactas). La oxidación de los metales como B, V, W, Zr, Cu, Ag y Mo puede dar lugar a la formación de las llamadas "fases Magneli". Se sabe, que estas fases Magneli poseen propiedades de lubricación excelentes (lubricación con cuerpos sólidos). Por el contrario, el sistema de capa multiestratos situado debajo no sólo brinda, debido a su arquitectura compaginada con el mecanismo de los estratos de las capas, la necesaria estabilidad mecánica, estructural y química con temperaturas altas, sino también la deseada formación, en el presente caso controlable, de fases lubricantes de cuerpos sólidos (sobre todo óxidos metálicos; puede tener lugar la formación de las llamadas "fases Magneli") en la utilización estable a largo plazo con temperaturas hasta de 1000° C.

El sistema de capa multiestratos comprende al menos una capa estabilizada para temperaturas altas (capa HT). Una capa de esta clase puede poseer por ejemplo una composición según (Me1, Me2, Mo)N.

En una forma de ejecución especialmente preferida del presente invento contiene el sistema de capa multiestratos al menos dos paquetes de capas en los que, a medida que aumenta la distancia al sustrato, una capa con actividad lubricante sigue a una capa HT. Una capa con actividad lubricante se puede corresponder con una capa HT, estando estructurada, sin embargo, con un mayor contenido en molibdeno. Correspondientemente, las capas pobres en molibdeno formarían la capa HT, mientras que las capas ricas en molibdeno pueden formar las capas con actividad lubricante. La concentración máxima de molibdeno se halla con preferencia en las capas ricas en molibdeno en al menos un 10 %at, con especial preferencia en al menos un 20 %at por encima de la concentración en molibdeno mínima de las capas pobres en molibdeno adyacentes. Las capas ricas en molibdeno del sistema de capas alternativas pueden ser generadas por ejemplo tanto con procedimientos PVD utilizando fuentes de material de un componente (dianas), como también por medio del procedimiento PVD utilizando fuentes de material con varios componentes.

Las capas ricas en molibdeno del sistema de capas alternativas pueden contener para mejorar adicionalmente la lubricación uno o varios componentes adicionales del grupo formado por C, O, B, Si, V, W, Zr, Cu y Ag.

Las capas pobres en molibdeno del sistema de capas alternativas pueden contener para elevar la estabilidad con temperaturas altas, por ejemplo mejorando las propiedades mecánicas y químicas, uno a varios elementos y sus mezclas del grupo formado por B, Si, W y Zr.

Sobre este sistema de capas multiestrato se dispone según el invento una capa lubricante final como se indica más arriba.

Los sustratos según el invento, es decir .los sustratos recubiertos con el sistema de recubrimiento según el invento pueden ser utilizados ventajosamente en todos los casos en los que en la aplicación se produzcan temperaturas altas y esfuerzos tribológicos. Este es por ejemplo el caso del temple directo en prensa. Como ejemplo se pueden mencionar aquí:

- o temple directo en prensa de chapas 22MnB5 USSH recubiertas con AISi
- o temple directo en prensa de chapas 22MnB5 USSH sin recubrimiento

Otros ejemplos de aplicación son:

- o forjado de chapas metálicas de alta resistencia
- o arranque de viruta y conformado, en especial de aleaciones de titanio y níquel de alta resistencia
- o piezas y componentes móviles en motores de combustión interna y en el campo de los turboalimentadores
- o fundición inyectada de aluminio y magnesio
- o inyección y extrusión de materiales de alta resistencia o de aluminio.

De acuerdo con un primer ejemplo del presente invento se aplica sobre un útil conformado para el templado por prensado una capa de (Ti_{0,5}Al_{0,5})N. A ella siguen cinco paquetes de capas, conteniendo cada paquete de capas una capa de (Ti_{0,3}Al_{0,3}Mo_{0,4})N con un espesor de 0,5 µm a la que sigue una capa de (Ti_{0,5}Al_{0,5})N con un espesor de 0,5 µm. El cierre de este sistema de capas multiestratos es una capa (Ti_{0,3}Al_{0,3}Mo_{0,4})N con un espesor de 0,5 µm. Por el

contrario, el sistema completo de capas es cerrado con una capa final de $\text{Mo}_{0,95}\text{Si}_{0,03}\text{B}_{0,02}$ con un espesor de 0,5 μm . Como capas finales adecuadas también poseen especial relevancia en este caso concreto MoN y $\text{Mo}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{N}$.

De acuerdo con un segundo ejemplo del presente invento se aplica sobre un útil conformado una capa de $(\text{Al}_{0,65}\text{Cr}_{0,25}\text{Si}_{0,05})\text{N}$ con un espesor de 2 μm , siendo posible prescindir opcionalmente del Si. A ella siguen cinco paquetes de capas, conteniendo cada paquete de capas una capa de $(\text{Al}_{0,42}\text{Cr}_{0,18}\text{Mo}_{0,35}\text{Cu}_{0,05})\text{N}$ con un espesor de 0,5 μm a la que sigue una capa de $(\text{Al}_{0,7}\text{Cr}_{0,3})\text{N}$ con un espesor de 0,5 μm . El cierre de este sistema de capas multiestratos es una capa de $(\text{Al}_{0,42}\text{Cr}_{0,18}\text{Mo}_{0,35}\text{Cu}_{0,05})\text{N}$. Por el contrario, el sistema completo de capas es cerrado con una capa de MoN con un espesor de 0,5 μm como capa lubricante final.

También es preferido un recubrimiento con un sistema de capas multiestratos, que comprende compuestos (C y/o N y/u O) de Al y B y de los elementos de los grupos IV y V secundarios, por un lado, y compuestos de Mo (C y/o B y/o N y/u O), por otro, y con una capa lubricante final, que contenga Mo como componente principal y cuyo espesor sea igual, con preferencia mayor, que el de las capas con contenido en Mo en el multiestratos.

Especialmente preferido es el recubrimiento con un sistema de capas multiestratos como más arriba, en el que la cantidad integral de Mo en el contenido total en metales sea menor que el 50 %at.

Otras pruebas condujeron a las siguientes características de formas de ejecución especialmente preferidas del presente invento:

- Las capas (TiAlMoN) con actividad lubricante deben poseer de manera ventajosa un contenido en Mo (promediado si se mide con EDX con 10 kV) del 20 al 60 %at, con preferencia del 25 a 35 %at, con especial preferencia del 30 %at.

- El contenido en Mo (promediado) también puede ser controlado a través de la arquitectura (estructura del nanoestrato) de las capas con actividad lubricante (véanse las figuras más abajo). Utilizando dos tipos de dianas (Mo y TiAl) se puede relanzar esto técnicamente por medio de i) una modificación de la velocidad de rotación y/o por medio de ii) una modificación de los parámetros de diana de todas las dianas simultáneamente en acción.

- El espesor de las capas ricas en MoN en el TiAlMoN (capas claras en el nanoestrato) puede variar entre 10 y 60 nm, con preferencia entre 20 y 50 nm, con especial preferencia entre 30 y 40 nm. El espesor óptimo de las capas ricas en Mo en el TiAlMoN parece hallarse en aproximadamente 40 nm.

- Un contenido en Mo de aproximadamente 30 %at en las capas (TiAlMoN) con actividad lubricante puede activar de manera muy favorable la oxidación de la superficie con temperaturas de aproximadamente 800-900° C (sin influir de manera perjudicial en la estructura conjunta de las capas), de manera, que siempre se suministra suficiente medio lubricante (óxido) para evitar en la utilización a largo plazo la aplicación de AISi. Esto fue puesto de manifiesto en las pruebas próximas a una aplicación (por ejemplo el test HT-SRV con cambio continuo de la chapa Usibor® en el que se testeó siempre la misma capa).

- También es muy ventajoso el hecho que al variar el contenido en Mo en el margen de 20 a 40 %at en las capas con actividad lubricante (TiAlMoN) no varían de manera significativa las propiedades mecánicas (dureza, módulo de elasticidad, adherencia), las propiedades estructurales (cantidad de fases) y también las propiedades de oxidación (crecimiento de una capa de óxido con 800° C durante 1 h en la atmósfera del entorno) de la capa total. Esto hace posible optimizar de manera definida la arquitectura así como la composición para diferentes aplicación HT desde el punto de vista de su resistencia a desgaste abrasivo y desgaste adhesivo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Recubrimiento con sistema de capas multiestratos y capa lubricante final, conteniendo el sistema de capas multiestratos al menos una capa HT y poseyendo la capa lubricante final una composición según $Mo_a-X_b-Y_c$, siendo a, b y c la concentración atómica del correspondiente componente y siendo $a+b+c = 1$ y $0 \leq b < a$ y $0 \leq c < a$, con X como componente metálico variable: B, Si, V, W, Zr, Cu y Ag o una combinación de ellos y con Y como componente no metálico variable: C, O y N o una combinación de ellos, comprendiendo el sistema de capas multiestrato al menos una capa con actividad lubricante, **caracterizado por que** la al menos una capa con actividad lubricante es una capa Ti-Al-Mo-N que contiene un contenido promediado en Mo, medido con preferencia con EDX y 10 kV, del 20 a 60 %at, con preferencia del 25 a 35 %at, con especial preferencia del 30 %at.
- 10
2. Recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la al menos una capa con actividad lubricantes está formada por nanoestratos ricos en MoN y nanoestratos pobres en MoN.
- 15 3. Recubrimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** los nanoestratos ricos en MoN se hallan entre 10 y 60 nm, con preferencia entre 10 y 50 nm, con especial preferencia entre 30 y 40 nm y con muy especial preferencia son de 40 nm.

Fig. 1

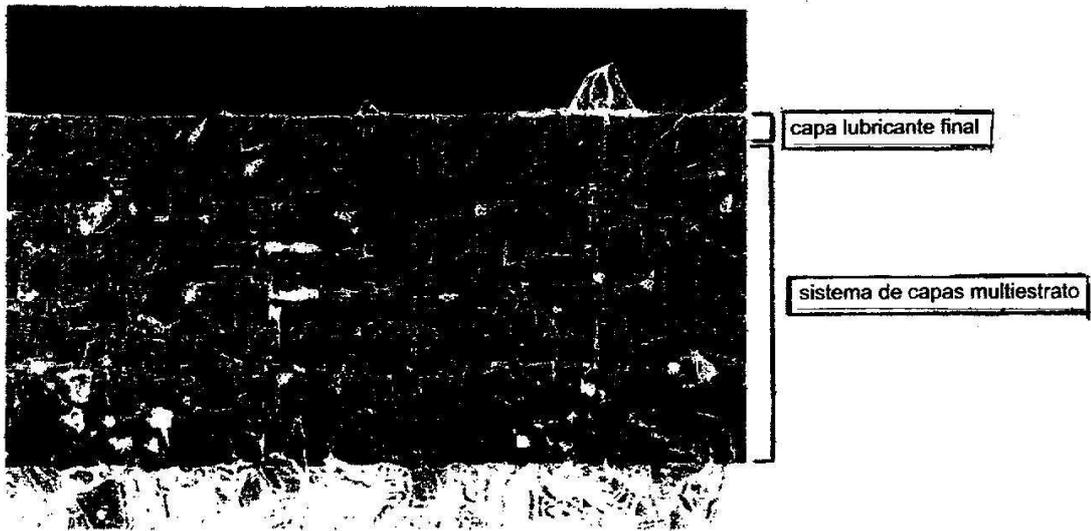


Fig. 2

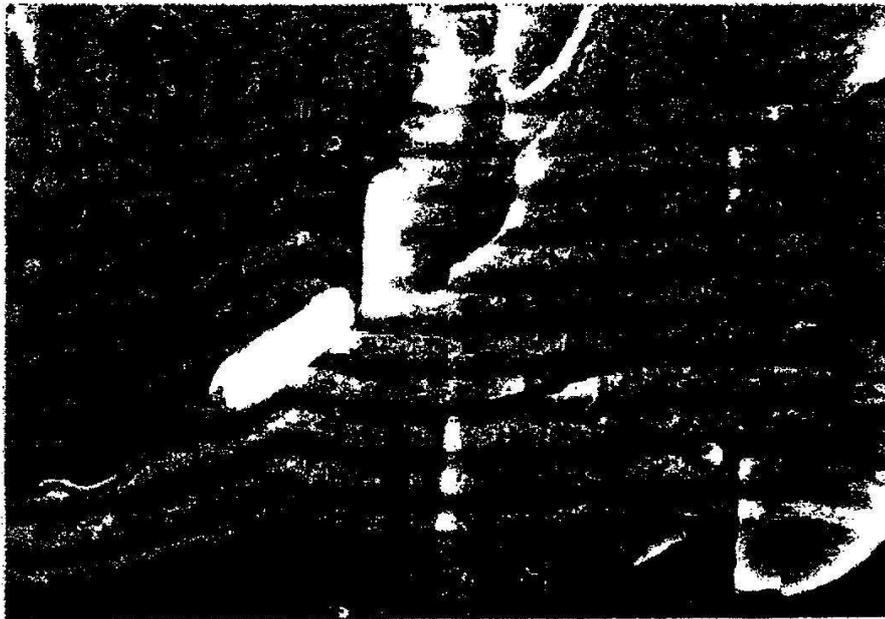


Fig. 3

