

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 316**

51 Int. Cl.:

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/35 (2006.01)

C23C 14/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2014 PCT/EP2014/001792**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15000581**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2014 E 14737148 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 3017079**

54 Título: **Procedimiento para la producción de capas de $Tl_xSi_{1-x}N$**

30 Prioridad:

03.07.2013 DE 102013011073
03.07.2013 DE 102013011071

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.08.2017

73 Titular/es:

OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG,
PFÄFFIKON (100.0%)
Churerstrasse 120
8808 Pfäffikon SZ, CH

72 Inventor/es:

KURAPOV, DENIS y
KRASSNITZER, SIEGFRIED

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 630 316 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

Procedimiento para la producción de capas de $Ti_xSi_{1-x}N$

5 La presente invención se refiere a un recubrimiento que comprende por lo menos una capa con silicio.

10 El silicio es un elemento químico que se utiliza a veces junto con capas de material duro para aumentar las tensiones de capa. El aumento de tensión de capa conduce por lo general a una mayor dureza de la capa. Esto se usa, por ejemplo, en conjunción con nitruro de titanio. De esto resultan capas que se pueden describir químicamente mediante la fórmula estructural $Ti_xSi_{1-x}N$, donde x, expresada en % atómico, es la concentración de Ti, si se tienen en cuenta sólo los elementos metálicos. En esta notación las concentraciones atómicas dadas en porcentaje suman el 100%.

15 Capas de este tipo pueden ser producidas en una forma muy dura, por medio de la así llamada evaporación mediante arco catódico. Aquí, se enciende una chispa entre un objetivo que suministra los elementos metálicos que se utiliza como cátodo, y un ánodo, por la cual se extrae una corriente de electrones de alta densidad de la superficie del objetivo. Debido a la muy alta densidad de corriente muy localizada en la superficie del objetivo, la superficie del objetivo se calienta mucho localmente y el material se vaporiza en forma ionizada.

20 El material, así vaporizado e ionizado, se acelera luego sobre el sustrato con ayuda de un voltaje negativo aplicado a los sustratos. Si la cámara de recubrimiento admite adicionalmente un gas reactivo, los iones evaporados se combinan con el gas reactivo y forman una capa correspondiente sobre la superficie del sustrato.

25 Sin embargo, en este método se puede dar frecuentemente el así llamado problema de gota: debido al calentamiento local repentino sobre la superficie del objetivo hay una fundición de forma explosiva de ésta, por lo cual todas las gotas del material del objetivo se arrojan en el entorno. Estas gotas aterrizan parcialmente en la superficie del sustrato, lo que en general tiene efectos negativos en las propiedades de la capa y su calidad. Entre tanto, hay métodos para filtrar estas gotas. Sin embargo, tales filtros dejan tasas de recubrimiento muy pequeñas y apenas es posible operar un recubrimiento de modo económico.

30 Por otra parte, durante la evaporación de arco catódica, una fracción de silicio de más de 15% atómico conduce frecuentemente al daño del objetivo. En caso extremo, el objetivo debe ser reemplazado después de cada recubrimiento, lo que de nuevo es perjudicial para la rentabilidad del proceso.

35 En el caso de la deposición convencional de la fase de gas mediante la pulverización con apoyo de magnetrón (pulverización catódica con magnetrón), el técnico experto no se ve expuesto a estos problemas. Sin embargo, las partículas expulsadas de la superficie del objetivo mediante el bombardeo de iones no son, o casi no son ionizadas, y por lo tanto tampoco se dejan acelerar en los sustratos con una polarización de sustrato aplicada al sustrato. En consecuencia, tales capas pulverizadas de manera convencional presentan una densidad y dureza relativamente bajas.

Shtansky et al. muestran en Surface and Coatings Technology 182 (2004) 204-214 un método de pulverización para la producción de capas de Ti-Si-N.

45 Una posibilidad conocida para llevar las densidades y durezas de capas pulverizadas a intervalos similares a los de la vaporización de arco, es el llamado método HiPIMS. (HiPIMS = High Power Impulse Magnetron Sputtering o pulverización con magnetrón con impulso de alta potencia). En este método de pulverización, un cátodo de pulverización se somete a densidades de impulsos de alta potencia, lo que conduce a que el material pulverizado por el cátodo se ionice en un alto porcentaje. Ahora, si se aplica un voltaje negativo a las piezas de trabajo que van a recubrirse, estos iones serán acelerados en dirección de las piezas de trabajo, lo que conduce a capas muy densas.

50 Al cátodo de pulverización debe aplicársele potencia a pulsos para darle tiempo de disipar la entrada de calor asociado a la potencia. Por lo tanto, en el método HiPIMS, se necesita un generador de impulsos como fuente de potencia. Este generador de impulsos tiene que ser capaz de emitir sus impulsos de muy alta potencia, aunque sean muy cortos. Los generadores de impulsos que se obtienen hoy en día tienen poca flexibilidad cuando se trata de, por ejemplo, la magnitud del pulso y/o duración del pulso. Idealmente, debe emitir un pulso rectangular. Sin embargo, la mayoría de las veces, la potencia de salida dentro de un pulso depende mucho del tiempo, lo que afecta directamente las propiedades de la capa, como, por ejemplo, dureza, adhesión, tensión interna, etc. Además, la tasa de recubrimiento se ve afectada negativamente por la desviación del perfil rectangular.

55 En especial, estas dificultades plantean preguntas con respecto a la reproducibilidad. Por lo que saben los inventores, todavía no se ha intentado producir, correspondientemente, capas de $Ti_xSi_{1-x}N$ mediante el método HiPIMS.

60 Por lo tanto, existe una necesidad de un método con el cual puedan prepararse capas de $Ti_xSi_{1-x}N$, correspondientemente, mediante pulverización con magnetrón de alta potencia.

Según la invención, las capas se producen mediante un método de pulverización en el que se llega a una salida de potencia alta y constante de la fuente de potencia. Se utilizan varios cátodos de pulverización. A diferencia del método HiPIMS convencional no se utiliza ningún generador de impulsos, sino que inicialmente se aplica únicamente a un primer cátodo de pulverización toda la potencia de la fuente de energía y con ella una alta densidad de potencia. Posteriormente, se conecta un segundo cátodo de pulverización a las salidas de la fuente de potencia. Aquí, en un principio sucede poco, ya que la impedancia del segundo cátodo de pulverización en este momento es mucho mayor que la impedancia del primer cátodo de pulverización. Sólo cuando el primer cátodo de pulverización se separa de las salidas de la fuente de potencia se efectúa la salida de potencia esencialmente por el segundo cátodo de pulverización. El método de pulverización correspondiente de magnetrón de alta potencia se describe con más detalle en el documento nº WO 2013060415. Típicamente, la fuente de alimentación se pone en marcha con un orden de magnitud de 60 kW. Las potencias típicas a las que los cátodos de pulverización están expuestos en promedio temporal son de un orden de magnitud de 8 kW.

Los inventores han encontrado ahora, de manera completamente sorprendente, que cuando se opera un método de este tipo con un objetivo de $TiSi$, que contiene una fracción de silicio mayor o igual que 15% atómico, es posible generar capas nanocristalinas reproducibles con muy buenas propiedades mecánicas. Es especialmente interesante que desde una concentración de Si de 15% atómico en el objetivo, los nanocristales presentan en promedio un tamaño de partícula menor que 15 nm, como se representa en la Fig. 1. En la Fig. 2 se representa que las proporciones de concentración en el objetivo utilizado para el recubrimiento se reflejan casi directamente en la capa recubierta. Cabe señalar en este lugar, que tan pronto se elige un objetivo con una concentración determinada de Si, puede ajustarse con precisión el tamaño de partícula a través del consumo de nitrógeno, como se representa en la Figura 7.

Se puede ver en la Fig. 3 que éste es un fenómeno muy robusto. Aquí se midieron los tamaños de grano de capas que fueron recubiertas en diferentes posiciones en el carrusel giratorio. La serie de mediciones con los símbolos circulares rellenos de negro se refiere a un objetivo de $Ti_{95}Si_{15}$. La serie de mediciones con los símbolos circulares rellenos de blanco se refiere a un objetivo de $Ti_{90}Si_{10}$. La serie de mediciones con los símbolos cuadrados rellenos de negro se refiere a un objetivo de $Ti_{85}Si_{15}$. La serie de mediciones con símbolos triangulares rellenos de blanco se refiere a un objetivo de $Ti_{90}Si_{20}$. La serie de mediciones con los símbolos triangulares rellenos de negro se refiere a un objetivo de $Ti_{75}Si_{15}$. Evidentemente, el tamaño de partícula se mantiene, en cada caso, por toda la magnitud de recubrimiento de la cámara.

Las capas presentan entonces, ante el aumento de la fracción de silicio, una dureza creciente y un módulo de elasticidad decreciente, como se representa en la Fig. 4. Allí se indican, no las relaciones de concentración en las capas, sino las proporciones de concentración de Ti / Si en los objetivos usados para la producción de capas.

Según una realización adicional de la presente invención, la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ con una fracción de Si de por lo menos 15% atómico de componentes metálicos no se usa directamente sobre el sustrato que va a recubrirse, sino que se proporciona una capa de $TiAlN$ como capa intermedia entre el sustrato y la capa de la invención. Esta capa intermedia tiene, entre otras, la ventaja de que imparte la relación de presión y/o tensión entre el sustrato, que es menos quebradizo, y la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$, que es extremadamente dura y está cargada con tensiones internas muy altas. A causa de esto, resultan muchos menos desprendimientos y la adhesión de capa mejora correspondientemente.

La Fig. 5 muestra una serie tal de capas dobles, según la invención, en cuyo caso se utilizaron de nuevo los ya discutidos diferentes objetivos para el recubrimiento de capas Ti_xSi_{1-x} , según lo indicado en la figura. Las diferentes estructuras de las capas de Ti_xSi_{1-x} son claramente visibles en la serie, las cuales son cada vez más finas al aumentar la fracción de Si. En el presente ejemplo, se utilizó un objetivo para la formación de la capa intermedia que comprende 40% atómico y 60% atómico de titanio de aluminio. Se ha establecido que es particularmente ventajoso que las dos capas de $TiAlN$ y $TiSiN$ presenten una textura (200).

Se sometieron a prueba capas dobles con diferente fracción de Si sobre herramientas. Las pruebas de mecanizado se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: acero de la pieza de trabajo DIN 1.2344 con dureza de 45 HRC, fresadora de metal duro 10 mm diámetro de herramienta, velocidad de corte 220m/min, avance por diente 0,1 mm, avance axial 10 mm, avance radial 0,5 mm. Aquí se midió por cuantos metros puede operarse una herramienta correspondiente sin sufrir daños. Una herramienta recubierta con una capa habitual en el mercado, sobrevivió por poco más de 200 metros. La herramienta que está recubierta con la capa doble descrita anteriormente sobrevive aproximadamente la misma longitud; la capa exterior contiene únicamente 5% de silicio. Por el contrario, las pruebas mostraron que la herramienta sobrevive más de 500m cuando la capa exterior contiene por lo menos 15% de silicio. En la Tabla 1 están listados valores de desgaste medidos en las herramientas después de 140 m de trayectoria de corte. Se puede ver claramente que el desgaste en el recubrimiento con 30% de silicio es el más bajo.

De acuerdo con otra realización ventajosa, se proporciona una capa de transición entre la capa intermedia de $TiAlN$ y la capa Ti_xSi_{1-x} , que se produjo mediante copulverización catódica. Con el método de pulverización descrito anteriormente la copulverización se puede realizar de manera fiable de modo tal que, por ejemplo, las longitudes de

impulso de los diferentes objetivos se eligen de manera que los máximos de las curvas de consumo de gas reactivo se tiendan esencialmente una sobre otra dependiendo de la presión que prevalece en la cámara de recubrimiento. Esto es posible porque la duración del impulso influye directamente en la posición de los máximos correspondientes. Esto se ilustra para un ejemplo en la Figura 6, en la que se pulverizó con 3 duraciones de pulso diferentes (0,05 ms, 0,2 ms y 2 ms), de esta manera es posible operar ambos objetivos óptimamente ante la misma presión y las mismas proporciones de gas prevalecientes en la cámara.

Según otra realización de la presente invención, la capa de transición se realiza como una capa de gradiente, que tiene una fracción decreciente de TiAIN y una fracción creciente de $Ti_xSi_{1-x}N$ al aumentar la distancia desde la superficie del sustrato.

Según otra realización de la presente invención, la capa final de $Ti_xSi_{1-x}N$ no es una capa de $Ti_xS_{1-x}N$ pura, sino que contiene todavía fracciones de TiAIN.

Según otra realización de la presente invención, para el recubrimiento se utiliza un primer objetivo de $Ti_xSi_{1-x}N$ y un segundo objetivo de Ti_zSi_{1-z} ; en cuyo caso $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq z \leq 1$, pero $z \neq x$, es decir, los primero y segundo objetivos son diferentes en su composición y $(x+z) / 2 \leq 0,85$, de modo tal que se pueden producir capas adicionales con una concentración de Si de $\geq 15\%$ atómico. En el método, ambos objetivos pueden operarse con la metodología de copulverización descrita anteriormente. Esto permite variar la concentración de Si durante el recubrimiento, es decir, realizar un gradiente de concentración de Si.

Además, los inventores han establecido que se pueden conseguir rendimientos de capa sorprendentemente excelentes en las capas depositadas de la invención, mediante el uso de una capa de $Cr_yAl_{1-y}N$ como capa intermedia. Correspondientemente, se describe en lo sucesivo realizaciones preferidas de la invención que comprenden capas de $Cr_yAl_{1-y}N$ como capas intermedias.

Según otra realización de la invención, la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ con una fracción de Si de por lo menos 15 % atómico de componentes metálicos no se usa directamente sobre el sustrato que va a recubrirse, sino que se proporciona una capa de $Cr_yAl_{1-y}N$ como capa intermedia entre el sustrato y la capa de la invención. En este caso, resultan ventajosas una fracción de cromo de 40% atómico y una fracción de aluminio de 60% atómico. Esta capa intermedia tiene, entre otras, la ventaja de que transmite la relación de presión y/o tensión entre el sustrato, que es menos quebradizo, y la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ que es extremadamente dura y está cargada con tensiones internas muy altas. Por esta causa, resultan muchos menos desprendimientos y la adhesión de capa mejora correspondientemente.

En la sección anterior y en la descripción siguiente, x da la concentración de Ti expresada en % atómico e y indica concentración de Cr expresada en % atómico, si se toman en consideración solamente los elementos metálicos.

Se sometieron a prueba capas dobles de este tipo con diferente fracción de Si sobre herramientas. Aquí se midieron cuántos metros puede trabajar una herramienta correspondiente sin sufrir daños significativos. Las pruebas de mecanizado se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: acero de la pieza de trabajo DIN 1.2379, con dureza de 69 HRC, fresadora de cabeza cilíndrica de metal duro 2 mm diámetro de la herramienta, velocidad de corte 110 m/min, avance por diente 0,04 mm, avance axial 0,1 mm, avance radial 0,04 mm. Una herramienta que se recubre con una capa habitual en el mercado, sobrevive por algo más de 60 m. Por el contrario, una herramienta que está recubierta con la capa doble descrita anteriormente, donde la capa exterior contiene por lo menos 10% de silicio, sobrevivió más de 100 m. Aquí es interesante que la capa de CrAIN debe mantenerse relativamente delgada. Esto sugiere que la capa de CrAIN, esencialmente, asume la función de una capa adhesiva.

De acuerdo con otra realización ventajosa, se proporciona una capa de transición entre la capa intermedia de CrAIN y la capa de Ti_xSi_{1-x} , que se produjo mediante copulverización catódica. En el método de pulverización descrito anteriormente la copulverización puede realizarse de manera fiable, de modo tal que, por ejemplo, las longitudes de impulso de los diferentes objetivos se eligen de manera que los máximos de las curvas de consumo de gas reactivo se tiendan, esencialmente, uno sobre el otro dependiendo de la presión que prevalece en la cámara de recubrimiento. Esto es posible porque la duración del impulso influye directamente en la posición de los máximos correspondientes. Esto se ilustra para un ejemplo en la Figura 6, en la que se pulverizó con 3 duraciones de pulso diferentes (0,05 ms, 0,2 ms y 2 ms), de esta manera es posible operar ambos objetivos óptimamente ante la misma presión y las mismas proporciones de gas prevalecientes en la cámara.

Según otra forma de realización de la presente invención, la capa de transición se realiza como una capa de gradiente, que tiene una fracción decreciente de CrAIN y una fracción creciente de $Ti_xSi_{1-x}N$ al aumentar la distancia desde la superficie del sustrato.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la capa final $Ti_xSi_{1-x}N$ no es una capa $Ti_xS_{1-x}N$ pura, sino que contiene todavía fracciones de CrAIN.

La invención se refiere a continuación concretamente a una pieza de trabajo con recubrimiento cuyo recubrimiento comprende por lo menos una capa $Ti_xSi_{1-x}N$, caracterizado porque $x \leq 0,85$ y la capa $Ti_xSi_{1-x}N$ contiene nanocristales y

los nanocristales contenidos presentan un tamaño medio de grano de no más de 15 nm y preferiblemente una textura (200). Además, la invención se refiere a un método para el recubrimiento de una pieza de trabajo con un recubrimiento que comprende por lo menos la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ antes mencionada; el método empleado para la preparación de la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ es un método de pulverización catódica en el que se usa por lo menos un objetivo de Ti_xSi_{1-x} como objetivo de pulverización, en cuyo caso $x \leq 0,85$ en % atómico, y en cuyo caso este llega a densidades de corriente de por lo menos $0,2 \text{ A/cm}^2$, preferiblemente mayor que $0,2 \text{ A/cm}^2$ sobre la superficie del objetivo de pulverización catódica. Preferiblemente, se proporciona una capa intermedia entre la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ y el cuerpo de sustrato de la pieza de trabajo, que comprende $TiAlN$ o $CrAlN$ o $TiAlN$ y $CrAlN$.

5

10 Según una realización preferida de un método para el recubrimiento de una pieza de trabajo de acuerdo con la presente invención, en el cual una capa de transición debe depositarse, la capa de transición se forma por copulverización catódica.

15 Si esto trae ventajas para determinadas aplicaciones, la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ de la presente invención también puede tener fracciones de $TiAlN$ o $CrAlN$ o $TiAlN$ y $CrAlN$.

Dependiendo de la aplicación, en las realizaciones mencionadas en la presente invención, también es posible que se utilicen en el recubrimiento, para conseguir las propiedades de capa deseadas, otros nitruros metálicos o materiales a base de metal en lugar de $TiAlN$ o $CrAlN$.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para recubrir una pieza de trabajo con un recubrimiento que comprende por lo menos una capa de $Ti_xSi_{1-x}N$, en la cual x es $\leq 0,85$ y en cuyo caso las capas de $Ti_xSi_{1-x}N$ contienen nanocristales y los nanocristales contenidos tienen un tamaño medio de grano de no más de 15 nm, en donde x es la concentración Ti, que se expresa en % atómico, si sólo se toman los elementos metálicos en consideración, **caracterizado por que**, para la preparación de la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$, se utiliza un método de pulverización catódica en el que por lo menos un objetivo de $Ti_xSi_{1-x}N$ se utiliza como un objetivo de pulverización catódica; $x \leq 0,85$ en % atómico; en la superficie del objetivo de pulverización catódica, llega a densidades de corriente de por lo menos $0,2 A / cm^2$, preferiblemente superiores a $0,2 A / cm^2$.
- 10
- 15 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se utiliza un método para el recubrimiento de una pieza de trabajo en el que se proporciona una capa intermedia con TiAlN entre la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ y el cuerpo del sustrato de la pieza de trabajo.
- 20 3. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se utiliza el método para el recubrimiento de una pieza de trabajo, en el que se proporciona una capa de transición entre la capa intermedia y la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ que contiene tanto TiAlN como también $Ti_xSi_{1-x}N$.
- 25 4. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se utiliza el método para el recubrimiento de una pieza de trabajo, en el que la capa de transición es una capa de gradiente cuya fracción de silicio aumenta al aumentar la distancia con la superficie del sustrato.
- 30 5. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se utiliza el método para el recubrimiento de una pieza de trabajo, en el que se proporciona una capa intermedia que tiene $Cr_yAl_{1-y}N$ entre la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ y el cuerpo de sustrato de la pieza de trabajo, en cuyo caso y da la concentración de Cr expresada en % atómico, si se toman en consideración solamente los elementos metálicos.
- 35 6. Método según la reivindicación 5, **caracterizado por que** se utiliza el método para el recubrimiento de una pieza de trabajo, en el cual se proporciona una capa de transición entre la capa intermedia y la capa de $Ti_xSi_{1-x}N$ que contiene tanto $Cr_yAl_{1-y}N$ como también $Ti_xSi_{1-x}N$.
7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado por que** se utiliza el método para el recubrimiento de una pieza de trabajo, en el que la capa de transición es una capa de gradiente cuya fracción de silicio aumenta al aumentar la distancia desde la superficie del sustrato.
8. Método para el recubrimiento de una pieza de trabajo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 3, 4, 6 ó 7, **caracterizado por que** la capa de transición se forma por copulverización catódica.

Figura 1

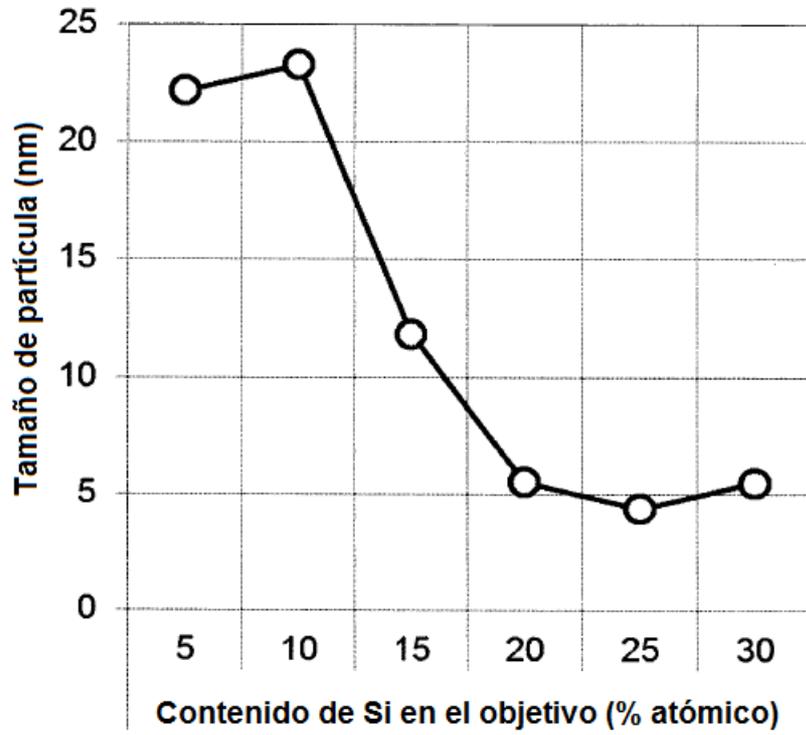


Figura 2

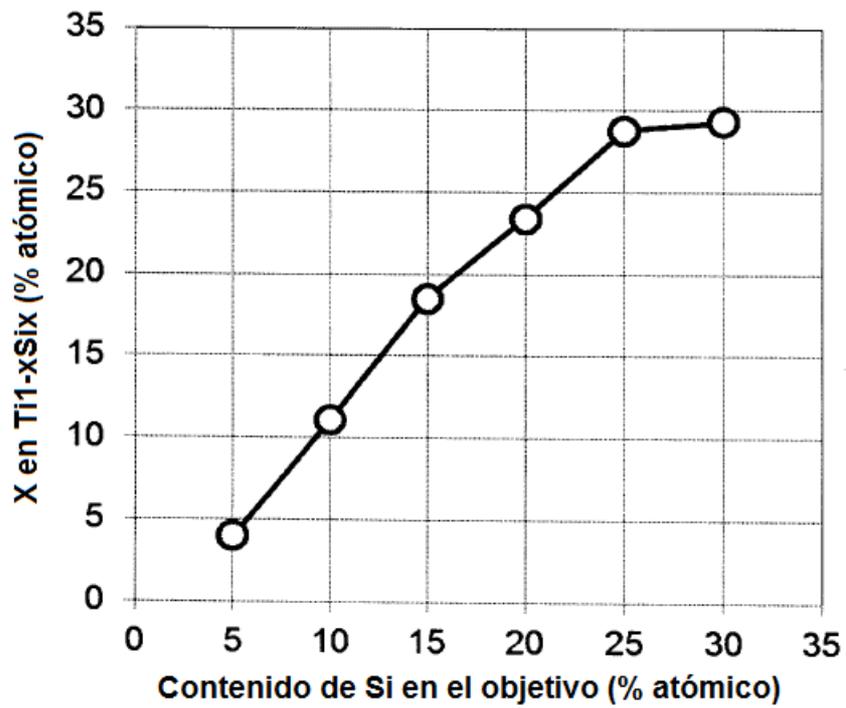


Figura 3

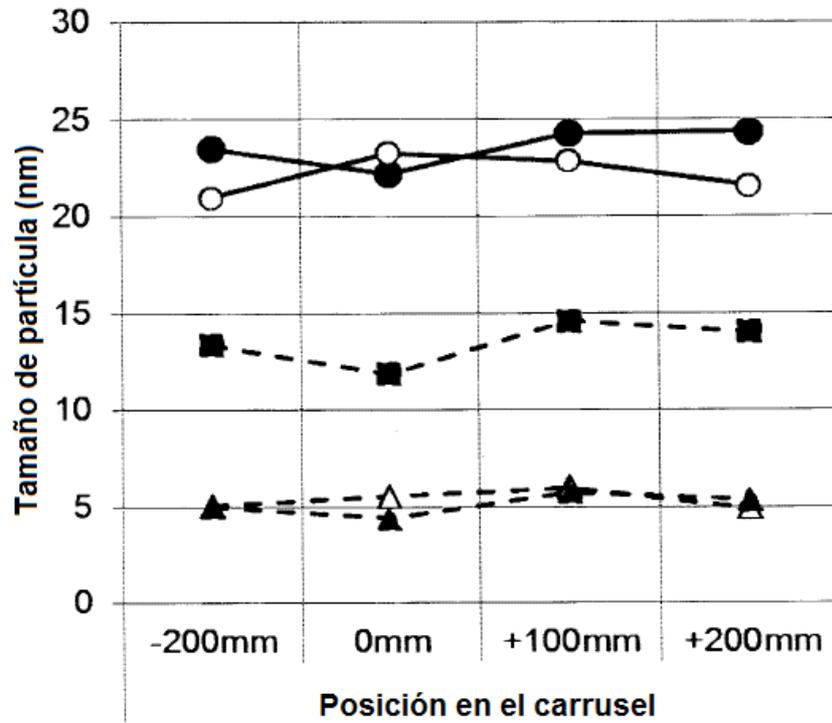


Figura 4

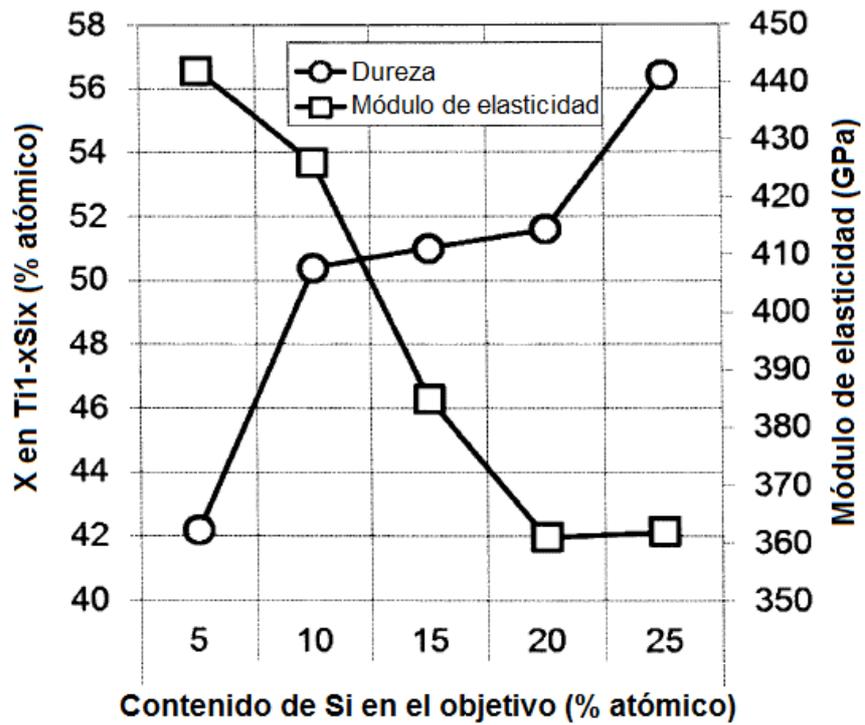


Figura 5

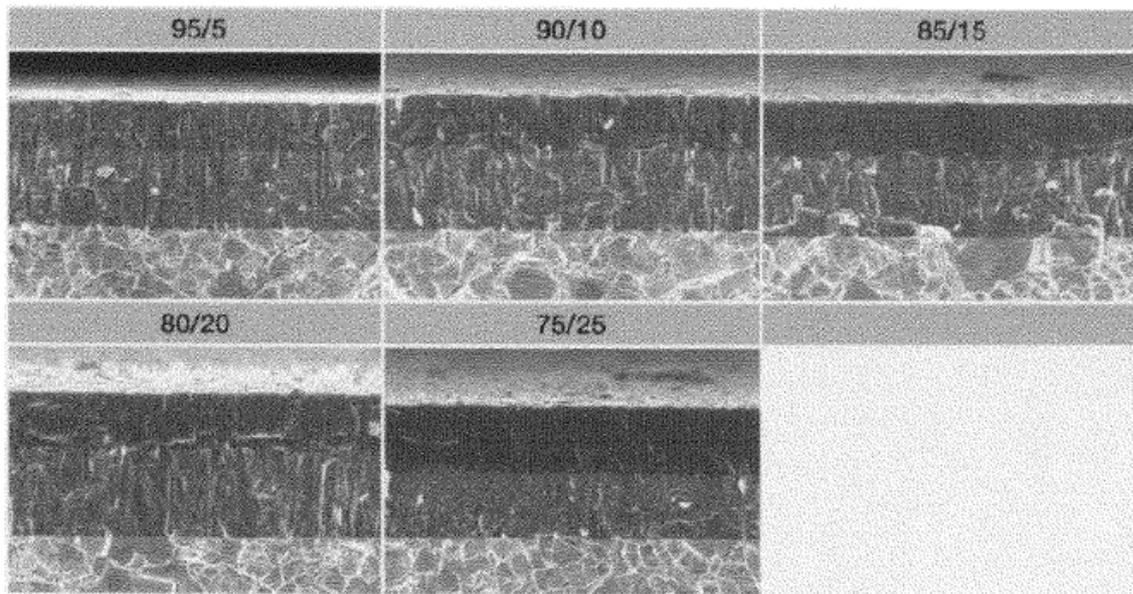


Tabela 1

Revestimento	Desgaste de flanco (μm)	Desgaste de esquina (μm)
Dosis de referencia	53,7	80,6
TiAlN+TiSiN Ti/Si=90/10	45,5	61,7
TiAlN+TiSiN Ti/Si=70/30	33,1	49,6

Figura 6

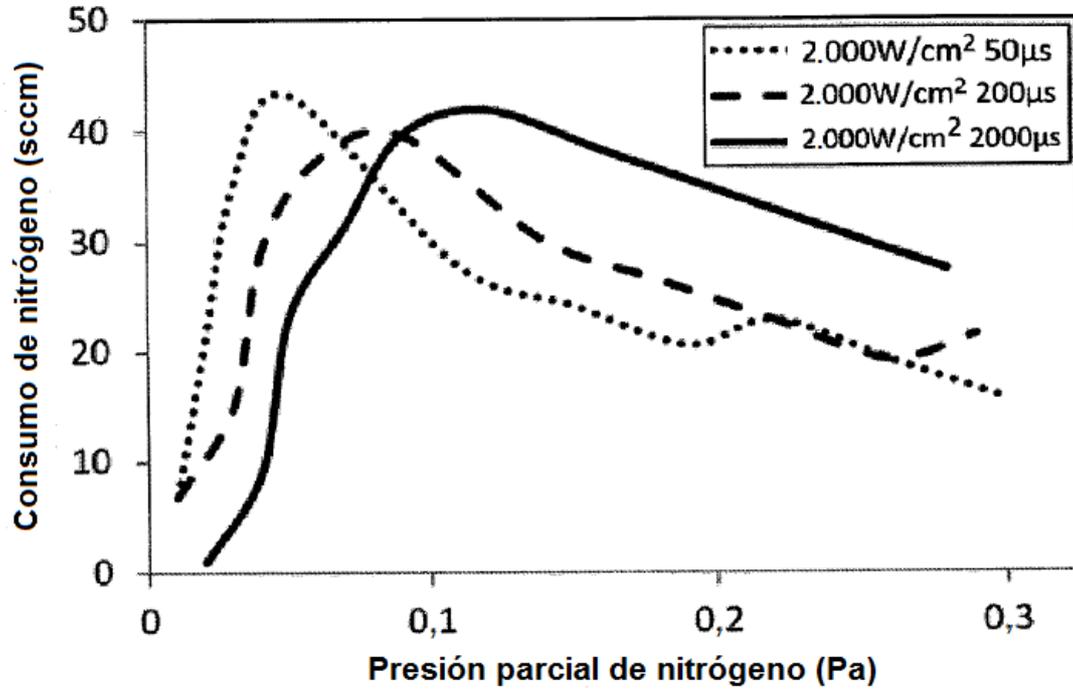


Figura 7

