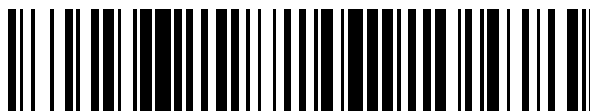


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 198**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/08** (2006.01)

**H01J 37/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2008 PCT/EP2008/056528**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2008 WO08148673**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2008 E 08760124 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2167700**

54 Título: **Método para producir recubrimientos de DFV**

30 Prioridad:

**08.06.2007 SE 0701435**  
**20.06.2007 SE 0701525**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.03.2019**

73 Titular/es:

**SANDVIK INTELLECTUAL PROPERTY AB**  
**(100.0%)**  
**811 81 Sandviken, SE**

72 Inventor/es:

**WALLIN, ERIK y**  
**HELMERSSON, ULF**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 705 198 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

Método para producir recubrimientos de DFV

La presente invención se refiere a un método de pulverización magnetrónica con impulsos de alta potencia (HIPIMS) con una alta tasa de deposición.

5 Los recubrimientos de DFV duros se usan frecuentemente para la protección del material subyacente de la oxidación y el desgaste. Tales recubrimientos duros pueden depositarse mediante métodos de DFV tales como pulverización magnetrónica reactiva. Usar gas de pulverización reactiva da lugar a problemas, porque el material deseado forma capas con diferentes propiedades en comparación con la superficie metálica, tales como capas eléctricamente aislantes, sobre la superficie diana. Particularmente, cuando el rendimiento de pulverización o emisividad electrónica de la superficie diana reaccionada son diferentes de los de la superficie metálica, aparecen efectos de histéresis que hacen inestable el proceso.

10 La tecnología de DFV establecida enseña cómo depositar reactivamente recubrimientos duros mediante magnetrones duales, pulverización magnetrónica dual (PMD) y corriente continua pulsante para evitar formar capas reaccionadas gruesas sobre las dianas. Sigue existiendo el problema del bajo rendimiento de pulverización de las superficies diana reaccionadas; para obtener el compuesto deseado se requiere una cierta presión parcial de gas reactivo, pero al mismo tiempo la superficie diana está cubierta por reactantes también. El resultado es el bien conocido problema de la histéresis, que habitualmente se supera mediante un sistema de realimentación más o menos complicado (de presión, óptico o eléctrico) para controlar el flujo de gas reactivo.

15 La pulverización magnetrónica con impulsos de alta potencia (HIPIMS) se ha usado para la deposición de recubrimientos metálicos o nitruros metálicos conductores, p. ej. CrN, por HIPIMS reactiva. Se ha hecho crecer TiO<sub>2</sub> a partir de dianas de TiO<sub>1,8</sub> de cerámica usando HIPIMS y se consiguieron altas tasas. Se ha usado HIPIMS para pulverización reactiva de alúmina, pero con el fenómeno de histéresis convencional y control de realimentación del flujo de oxígeno y con una tasa de deposición de solo un 25-30 % en comparación con pulverización por corriente continua pulsante. Otra cuestión es que, cuando se depositan recubrimientos de óxidos, nitruros, carburos metálicos mixtos o mezclas de los mismos, los diferentes metales diana reaccionan y muestran efectos de histéresis a diferentes presiones parciales de gas reactivo, haciendo difícil si no imposible codepositar recubrimientos duros metálicos mixtos.

20 También es conocido cómo accionar un magnetrón con una diana de aluminio y una fuente de alimentación de HIPIMS en una mezcla de Ar/oxígeno reactiva para depositar una capa de alúmina amorfa por XRD. Si bien la capa contiene granos de gamma-alúmina de tamaño nanométrico, la microestructura es porosa, haciendo a la capa depositada menos adecuada en muchas aplicaciones de recubrimiento.

25 La deposición usando técnicas de HIPIMS se describe en Glocker et al., "High Power Pulsed Reactive Sputtering of Zirconium Oxide and Tantalum Oxide", 2004 Society of Vacuum Coaters 505/856-7188, ISSN 0737-5921, 47th Annular Technical Conference Proceedings (24-29 de abril de 2004), Dallas, TX, EE. UU., pág. 183-186, Konstantinidis et al., "Titanium oxide thin films deposited by high impulse magnetron sputtering", Thin Solid Films, vol. 515, 23 de nov. de 2006, Nº 3, pág. 1182-1186, Sproul et al., "The Reactive Sputter Deposition of Aluminium Oxide Coatings Using High Power Pulsed Magnetron Sputtering (HPPMS)", 2004 Society of Vacuum Coaters 505/856-7188, ISSN 0737-5921, 47th Annular Technical Conference Proceedings (24-29 de abril de 2004), Dallas, TX, EE. UU., pág. 96-100 y Muenz et al., documento DE 10 2005 033 769-A1. Sin embargo, siguen teniendo que resolverse los problemas anteriormente mencionados.

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método en el que la tasa de deposición sea mayor y en que se elimine la necesidad de sistemas de realimentación de la presión parcial de gas reactivo. Además, se posibilita la deposición de recubrimientos homogéneos sobre una superficie grande, y con el método de la invención se hace posible la codeposición de óxidos, nitruros, carburos metálicos mixtos o mezclas de los mismos en dianas de diferentes metales o aleaciones.

35 La Fig. 1 muestra una vista esquemática de un sistema de deposición a vacío.

La Fig. 2 muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido de un inserto recubierto según una realización.

La Fig. 3 muestra un difractograma de rayos X de un inserto recubierto según una realización.

40 Según la presente invención, se proporciona un método de pulverización magnetrónica para producir recubrimientos de óxidos, nitruros, carburos metálicos mixtos o mezclas de los mismos, especialmente recubrimientos que comprenden óxido de aluminio sobre, p. ej., herramientas para corte y conformación, láminas metálicas y componentes con el fin de, p. ej., ingeniería de superficie, decoración y protección de superficie según la reivindicación 1. El método aplicado a la deposición de un recubrimiento sobre un inserto de herramienta de corte se efectúa según lo siguiente, haciendo referencia a la Fig. 1:

45 Se proporciona un sustrato de material duro, tal como carburo cementado, cerametal, nitruro de boro cúbico, diamante, cerámica o acero de alta velocidad, preferiblemente carburo cementado, sobre el que se deposita un recubrimiento

bien adherente, duro y resistente al desgaste usando pulverización magnetrónica para hacer crecer recubrimientos cristalinos adecuadamente estequiométricos de óxidos, nitruros, carburos metálicos o mezclas de los mismos, con el que la deposición está basada en tener simultáneamente condiciones reactivas en el sustrato mientras se mantiene la superficie diana en un estado esencialmente metálico. Esto significa que la superficie diana no ha reaccionado con el gas reactivo en la medida en que le haya conferido un comportamiento de proceso histerético en el punto de trabajo seleccionado. Esto se consigue accionando una descarga de HIPIMS sobre una o más dianas (3) en una mezcla gaseosa que comprende argón y un gas reactivo, a una potencia de pulso de pico de al menos  $320 \text{ Wcm}^{-2}$ , y preferiblemente a una presión total de 2 Pa o menor, más preferiblemente 1,33 Pa o menor, lo más preferiblemente 0,8 Pa o menor. Tras la determinación de la estequiometría de la capa obtenida y la cobertura con gas reactivo de la diana de pulverización, se encuentra sorprendentemente que se consigue la estequiometría completa de la capa en condiciones en que la diana se cubre mínimamente por gas reactivo.

Se encuentra sorprendentemente además que los efectos de histéresis se reducen o eliminan, no reduciendo por lo tanto las tasas de deposición, como en el caso de pulverización por corriente continua pulsante. En consecuencia, se elimina la necesidad de sistemas de realimentación de presión parcial de gas reactivo. En ausencia de histéresis en el punto de trabajo, el proceso puede accionarse en modo estable con parámetros característicos bien definidos para cada valor seleccionado de flujo de oxígeno.

En HIPIMS, la alta potencia de pulso de pico vuelve muy alta la densidad iónica de los átomos pulverizados, por lo tanto se efectúa la pulverización por iones metálicos diana, lo que conduce a una menor tasa de deposición en HIPIMS. Sorprendentemente, la tasa conseguida aplicando el método de la invención es al menos 3 veces mayor en comparación con la técnica anterior.

Pueden recubrirse herramientas de corte de tipos adecuados, proporcionadas como sustratos, en una cámara de vacío con un recubrimiento de óxido metálico según el siguiente método:

Después de someter los sustratos (10) a procedimientos de limpieza estándares, se montan sobre un soporte de sustrato (4) accionable para giro durante la deposición, en los que el área de deposición, concretamente la suma de las superficies expuestas del soporte de sustrato (4) y los sustratos (10) montados sobre el mismo, es preferiblemente al menos 10 veces la suma de las áreas de la una o más dianas, preferiblemente 10-25 veces la suma de las áreas de la una o más dianas, preferiblemente con una distancia mínima de 6 cm, más preferiblemente entre 8 y 20 cm desde al menos un fuente de pulverización magnetrónica a una diana (3). El soporte de sustrato (4) está desconectado, puesto a tierra o conectado eléctricamente con una fuente de alimentación de polarización opcional (8), con un modo de operación de corriente continua o corriente alterna o corriente continua pulsante, según la práctica común para un especialista en la materia. El material de la diana (3) se selecciona según la composición metálica del recubrimiento deseado. El tipo de fuente magnetrónica sobre la que se monta la diana (3) puede ser cualquier diseño comercial o especial estándar, con sistemas magnéticos equilibrados o desequilibrados o ajustables, y su forma puede ser, por ejemplo, circular o rectangular.

Se lleva a cabo la deposición en la cámara de vacío (1), en que primero se hace el vacío por una bomba de alto vacío (2) a menos de  $6,7 \times 10^{-5}$  Pa, preferiblemente menos de  $6,7 \times 10^{-7}$  Pa. Antes de la deposición, el sustrato (10) se calienta preferiblemente a una temperatura de entre 300-900 °C, preferiblemente 450-700 °C, lo más preferiblemente 570-630 °C. Se usa Ar como gas de pulverización, que se mete en la cámara (1) a través de una primera válvula o controlador de flujo másico (5). Se usa un flujo de Ar constante, dando una presión de cámara de 2 Pa o menos, preferiblemente 0,13-1,3 Pa, lo más preferiblemente 0,4-1,07 Pa. Se inicia la deposición preferiblemente en gas de pulverización de Ar puro, pero puede empezar también junto con, o incluso después de, la introducción de oxígeno en el sistema a través de una segunda válvula o controlador de flujo másico (6). Se introduce gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ) a un flujo constante, que se mantiene durante la deposición. En el caso de iniciación con gas de pulverización de Ar puro, se introduce preferiblemente el gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ) después de un retardo de menos de 10 minutos, más preferiblemente 1-3 minutos. El flujo de gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ) se elige para obtener óxidos estequiométricos, cuyo flujo depende de las características del sistema de deposición tales como, p. ej., el tamaño de diana y la velocidad de bombeo. Se determina empíricamente el valor de flujo de oxígeno apropiado por el especialista en la materia ajustando el valor de flujo según medidas de la estequiometría de oxígeno del recubrimiento. Sin embargo, para sistemas de producción de tamaño normal, puede usarse un flujo de gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ) de 200-1000 sccm.

La deposición se empieza aplicando pulsos de voltaje negativo generados por una fuente de alimentación (7) en el intervalo de 200 V, preferiblemente 500 V, lo más preferiblemente 650 V, a 2000 V, preferiblemente 1000 V, lo más preferiblemente 750 V, a la diana respecto al ánodo (las paredes de la cámara de vacío). La longitud de pulso está en el intervalo de 2  $\mu\text{s}$ , preferiblemente 10  $\mu\text{s}$ , lo más preferiblemente 20  $\mu\text{s}$ , a 200  $\mu\text{s}$ , preferiblemente 100  $\mu\text{s}$ , más preferiblemente menos de 100  $\mu\text{s}$ , más preferiblemente menos de 75  $\mu\text{s}$ , lo más preferiblemente 40  $\mu\text{s}$ , y la frecuencia de repetición está en el intervalo de 100 Hz, preferiblemente 300 Hz, lo más preferiblemente 500 Hz a 10 kHz, preferiblemente 3 kHz, lo más preferiblemente 1,5 kHz. La fuente de alimentación (7) comprende una unidad pulsante alimentada con una fuente de voltaje preferiblemente de corriente continua constante o lo más preferiblemente una fuente de alimentación de corriente continua pulsante integrada, adecuada para el fin. Los pulsos, que tienen preferiblemente un voltaje constante, encienden una descarga luminiscente de pulverización magnetrónica (9) con una corriente que se eleva a un pico máximo durante cada pulso, en el que se alcanza la potencia de pulso de pico. Después de alcanzar el máximo, la corriente es constante o cae a un mínimo del 50 % del valor de pico.

- Preferiblemente, sin embargo, se alcanza el máximo de corriente al final del pulso de voltaje. Entre dos pulsos consecutivos, no hay entrada de energía eléctrica en el sistema de deposición, por lo tanto el plasma se descompone por recombinación de ion/electrón. Se selecciona el tiempo entre pulsos por el operario especialista en la materia de modo que la descarga luminiscente preferiblemente nunca se apague. Además, se seleccionan el máximo, la longitud y la frecuencia de repetición del pulso de corriente de pico suficientemente altos, concretamente según los límites dados anteriormente, de modo que se reduzcan o eliminen los efectos de histéresis con respecto al flujo de oxígeno en parámetros característicos, p. ej. tasa de deposición, voltaje de diana, emisión óptica y recubrimiento, así como cobertura de óxido de diana.
- Se continúa la deposición durante un periodo de tiempo adecuado, después del cual se dejan enfriar los insertos a menos de 200 °C y se retiran del sistema de vacío.
- En una realización del método, el área de la diana (3) es de 1000-2000 cm<sup>2</sup>, y el área del soporte de sustrato (4) es de 10000-20000 cm<sup>2</sup>. Para una realización alternativa, la corriente de pulverización máxima es de 980-2800 A, preferiblemente de 1120-1680 A, y la potencia instantánea máxima de 200 kW, preferiblemente de 320 kW a 2000 kW, preferiblemente de 4000 kW.
- En otra realización del método, se proporciona más de una fuente de pulverización magnetronica con dianas, y estas dianas pueden tener composiciones metálicas que son iguales o diferentes entre sí.
- En una realización, la una o más dianas son de la misma composición metálica que es una aleación de AlMe, donde Me es uno o más de los metales del grupo de Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Cd, Cu, Cr y Sn y la mezcla gaseosa en la cámara de vacío es una mezcla de Ar y gas oxígeno (O<sub>2</sub>), con lo que el recubrimiento depositado comprende un óxido bifásico o un óxido mixto de tipo (Al<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o espinela (Me)<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3+x</sub> (0 < x ≤ 1). Preferiblemente, la una o más dianas de la misma composición metálica son de Al, con lo que el recubrimiento depositado comprende una fase cristalina de alúmina, más específicamente gamma- o alfa-alúmina, depositada a un grosor de preferiblemente 0,1-30 μm, más preferiblemente 1-10 μm, lo más preferiblemente 2-5 μm. Lo más preferiblemente, el recubrimiento depositado comprende alfa-alúmina monofásica.
- En una realización adicional del método, se usan dos o más dianas que tienen composiciones metálicas diferentes entre sí, y una mezcla gaseosa de Ar y gas oxígeno (O<sub>2</sub>), con lo que se deposita una multicapa u óxido mixto de tipo (Al<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o espinela (Me)<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3+x</sub> (0 < x ≤ 1), o un óxido bifásico.
- En una realización alternativa, pueden recubrirse herramientas de corte de tipos adecuados, proporcionadas como sustratos, en una cámara de vacío (1), con un óxido, nitruro, carburo metálico o mezclas de los mismos procediendo como se describe en la primera realización del método pero, en lugar de usar solo oxígeno, usando una mezcla gaseosa reactiva que comprende oxígeno, nitrógeno y/o gases que contienen carbono tal como oxígeno, nitrógeno o una mezcla gaseosa de nitrógeno e hidrocarburo. En esta realización alternativa, la una o más dianas son de la misma composición metálica que es una aleación de AlMe, donde Me es uno o más de los metales del grupo Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W. En esta realización alternativa, la deposición se inicia en gas de pulverización de Ar puro, pero puede empezar también junto con, o incluso después de, la introducción del gas reactivo a través de la segunda válvula o controlador de flujo másico (6). En el caso de iniciación en gas de pulverización de Ar puro, se introduce preferiblemente el gas reactivo después de un retardo de menos de 10 minutos, más preferiblemente 1-3 minutos. La composición del gas reactivo se selecciona según lo que un especialista en la materia elegiría para obtener recubrimientos con un equilibrio de oxígeno/nitrógeno/carbono deseado. Los flujos de gas reactivo se seleccionan por el especialista en la materia para obtener recubrimientos estequiométricos de óxidos, nitruros, carburos o mezclas de los mismos, cuyo flujo depende de las características del sistema de deposición tales como, p. ej., el tamaño de diana y la velocidad de bombeo. Sin embargo, para sistemas de producción de tamaño normal, puede usarse un flujo de gas reactivo total de 200-1000 sccm.
- En una realización alternativa adicional, dos o más dianas tienen una composición metálica diferente entre sí, con lo que se obtienen recubrimientos mixtos o multicapa de AlMe de óxido, nitruro, carburo o mezclas de los mismos, donde Me es uno o más de los metales del grupo de Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W.
- Entre medias y por encima del recubrimiento de óxido, nitruro, carburo metálico o mezclas de los mismos, pueden depositarse otras capas de óxidos, carburos o nitruros resistentes al desgaste o mezclas de los mismos mediante el método de la invención, o mediante métodos conocidos en la materia. Es un ejemplo una capa superior de TiN usada para la detección del desgaste de una herramienta de corte.
- Según la presente divulgación, se proporcionan también recubrimientos de óxido, nitruro, carburo o mezclas de los mismos que comprenden óxido de aluminio adecuados para, p. ej., herramientas para corte y conformación, láminas metálicas y componentes con el fin de, p. ej., ingeniería de superficie, decoración y protección de superficie, en los que se efectúa la deposición de un recubrimiento sobre un inserto de herramienta de corte según lo siguiente, haciendo referencia a la Fig. 1:
- Se proporciona un sustrato de material duro, tal como carburo cementado, cerametal, nitruro de boro cúbico, diamante, cerámica o acero de alta velocidad, preferiblemente carburo cementado, sobre el que se deposita un recubrimiento bien adherente, duro y resistente al desgaste usando pulverización magnetronica, para hacer crecer recubrimientos

5 cristalinos estequiométricos de óxidos, nitruros, carburos o mezclas de los mismos, con lo que la deposición está basada en tener simultáneamente condiciones reactivas en el sustrato mientras se mantiene la superficie diana en estado esencialmente metálico. Esto se consigue accionando una descarga de HIPIMS sobre una o más dianas (3) en una mezcla gaseosa que comprende argón y un gas reactivo, a una potencia de pulso de pico mayor de  $200 \text{ Wcm}^{-2}$ , preferiblemente al menos  $320 \text{ Wcm}^{-2}$ , y una presión total de 2 Pa o menor, preferiblemente 1,33 Pa o menor, lo más preferiblemente 0,8 Pa o menor, y a una frecuencia de repetición suficientemente alta. Tras la determinación de la estequiometría de la capa obtenida y la cobertura de gas reactivo de la diana de pulverización, se encuentra sorprendentemente que se consigue la estequiometría completa de la capa en condiciones en que la diana se cubre mínimamente por el gas reactivo.

10 En una realización, la una o más dianas son de la misma composición metálica, que es una aleación de AlMe, donde Me es uno o más de los metales del grupo de Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Cd, Cu, Cr y Sn, y la mezcla gaseosa en la cámara de vacío es una mezcla de Ar y gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ), con lo que el recubrimiento depositado comprende un óxido mixto de tipo  $(\text{Al}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_3$  o espinela  $(\text{Me})_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$  ( $0 < x \leq 1$ ), o un óxido bifásico. Preferiblemente, la una o más dianas de la misma composición metálica son de Al, con lo que el recubrimiento depositado comprende una fase cristalina de alúmina, más específicamente gamma- o alfa-alúmina, depositada a un grosor de preferiblemente 0,1-30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 1-10  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente 2-5  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente, el recubrimiento depositado comprende alfa-alúmina monofásica.

15 En una realización adicional del método, se usan dos o más dianas que tienen composiciones metálicas diferentes entre sí, y una mezcla gaseosa de Ar y gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ), con lo que se deposita una multicapa u óxido mixto de tipo  $(\text{Al}_{1-x}\text{Me})_2\text{O}_3$  o espinela  $(\text{Me})_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$  ( $0 < x \leq 1$ ), o un óxido bifásico.

20 En una realización alternativa, la una o más dianas son de la misma composición metálica que es una aleación de AlMe, donde Me es uno o más de los metales del grupo de Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W, y la mezcla gaseosa en la cámara de vacío es una mezcla de Ar y gas reactivo que comprende oxígeno, nitrógeno y/o gases que contienen carbono tal como oxígeno o nitrógeno o una mezcla gaseosa de nitrógeno e hidrocarburo, con lo que el recubrimiento depositado comprende un recubrimiento de AlMe(C,N,O) cúbico. Preferiblemente, la una o más dianas de la misma composición metálica son de AlTi, con lo que el recubrimiento depositado comprende una fase cristalina de AlTi(C,N) que tiene la estructura de NaCl, y depositado a un grosor de preferiblemente 0,1-30  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente 1-10  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente 2-5  $\mu\text{m}$ . Lo más preferiblemente, la una o más dianas de la misma composición metálica son de Ti, con lo que el recubrimiento depositado comprende Ti(C,N).

25 En una realización alternativa adicional, dos o más dianas tienen una composición metálica diferente entre sí, con lo que se obtienen recubrimientos mixtos o multicapa de AlMe de óxido, nitruro, carburo o mezclas de los mismos, donde Me es uno o más de los metales del grupo de Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W.

30 Entre medias y sobre el recubrimiento de óxido, nitruro, carburo metálico o mezclas de los mismos, pueden depositarse otras capas de óxidos, carburos o nitruros o mezclas de los mismos resistentes al desgaste mediante el método de la invención o métodos conocidos en la materia. Es un ejemplo de un recubrimiento adicional una capa superior de TiN usada para la detección del desgaste de una herramienta de corte.

#### Ejemplo 1

35 Se recubrió un inserto de herramienta de corte de calidad comercial H10F de composición WC10 %Co y estilo de inserto SNUN1204 (tamaño de 12x12x4 mm) en un sistema de deposición de ultraalto vacío, véase la Fig. 1, según lo siguiente. Se limpió el inserto (10) usando procedimientos estándares y se montó sobre un soporte de sustrato (4), accionable para giro durante la deposición, que tiene un área de  $200 \text{ cm}^2$ , en una posición aproximadamente 10 cm por encima de una diana de pulverización magnetrónica (3). El soporte de sustrato (4) estaba eléctricamente desconectado. La diana (3) era un disco de Al con un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. Se llevó a cabo la deposición en una cámara de vacío (1) en que se hizo primer el vacío a  $6,7 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ . Antes de empezar la deposición, se calentó el inserto (10) a una temperatura de superficie aproximada de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se usó Ar como gas de pulverización, que se metió en la cámara (1) a través de un primer controlador de flujo másico (5). Se usó un flujo constante de 100 sccm de argón que dio como resultado una presión total en la cámara (1) de 0,8 Pa.

40 Se empezó la deposición aplicando pulsos de voltaje negativo de 700 V a la diana (3) respecto al ánodo (las paredes de la cámara). La longitud de pulso era de 35  $\mu\text{s}$  y la frecuencia de repetición de 1 kHz. Con este fin, se usó una fuente de alimentación (7) que comprende una unidad pulsante (SPIK, Melec GmbH) alimentada con una fuente de voltaje de corriente continua constante (Pinnacle, Advanced Energy). Los pulsos resultantes con un voltaje constante encendieron una descarga luminiscente de pulverización magnetrónica (9) con una corriente que se eleva hasta un máximo durante el pulso. Se inició la deposición en gas de pulverización de Ar puro, introducido a través de un primer controlador de flujo másico (5). Después de aproximadamente 2 minutos después del comienzo de la deposición, se introdujo gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ) a través de un segundo controlador de flujo másico (6) a un caudal constante de 3,4 sccm. Puesto que la deposición se llevó a cabo en un sistema sin histéresis, el proceso pudo accionarse en un modo estable con una corriente de pulverización máxima bien definida en los pulsos para el valor seleccionado de flujo de oxígeno. El voltaje y el flujo de oxígeno seleccionados para esta ronda de deposición particular conferirían una potencia promediada en el tiempo de 110 W. Para estas condiciones, se determinó que la corriente de pulverización máxima

era de 9,1 A, concretamente una potencia instantánea máxima de 6,4 kW. La deposición se continuó durante 3 h, después de lo cual se dejó enfriar el inserto por debajo de 200 °C, antes de retirarse del sistema de vacío.

- 5 El análisis del inserto mostrado en la Fig. 2 reveló que el recubrimiento (a) sobre el sustrato (b) consistía en una capa de óxido de aluminio bien adherente, transparente en el intervalo óptico visible y con un grosor de 2,0 μm, correspondiente a una tasa de deposición de 0,67 μm/h, véase la Tabla 1. Se encontró que el recubrimiento comprende una fase cristalina estequiométrica, alfa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, identificada por al menos 5 picos como se muestra en el difractograma de rayos X de la Fig. 3. Todos los demás picos distintos del designado como alfa se originan en el sustrato.

Tabla 1

Método	Tasa de deposición (μm/h)
Invencción	0,67
HIPIMS de la técnica anterior	0,17-0,21
PMD	0,33

- 10 A partir de la Tabla 1, puede verse que la tasa de deposición cuando se usa el método según la presente invención es al menos 3 veces mayor en comparación con la técnica anterior. La tasa de deposición para PMD se incluye para comparación.

**REIVINDICACIONES**

1. Método para depositar un recubrimiento de óxido, nitruro o carburo metálico cristalino o mezclas de los mismos, caracterizado porque se acciona una descarga de pulverización magnetrónica con impulsos de alta potencia, HIPIMS, sobre una o más dianas mantenidas en estado metálico, en una mezcla de argón y un gas reactivo, a una potencia de pulso de pico de al menos  $320 \text{ Wcm}^{-2}$ , una longitud de pulso de hasta  $100 \mu\text{s}$  y una frecuencia de repetición de  $100 \text{ Hz}$ ,
- 5 en el que
- la una o más dianas de la misma composición metálica son de Al, con lo que el recubrimiento depositado comprende una fase cristalina de alúmina, más específicamente gamma- o alfa-alúmina, depositada a un grosor de preferiblemente  $0,1\text{-}30 \mu\text{m}$ ,

10 o,

  - la una o más dianas son de la misma composición metálica que es una aleación de AlMe, donde Me es uno o más de los metales del grupo de Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Cd, Cu, Cr y Sn y la mezcla gaseosa en la cámara de vacío es una mezcla de Ar y gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ), con lo que el recubrimiento depositado comprende un óxido bifásico o un óxido mixto de tipo  $(\text{Al}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_3$  o espinela  $(\text{Me})_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$  ( $0 < x \leq 1$ ),

15 o,

  - se usan dos o más dianas que tienen composiciones metálicas diferentes entre sí y una mezcla gaseosa de Ar y gas oxígeno ( $\text{O}_2$ ), con lo que se deposita una multicapa de óxido mixto de tipo  $(\text{Al}_{1-x}\text{Me}_x)_2\text{O}_3$ , o espinela  $(\text{Me})_x\text{Al}_2\text{O}_{3+x}$  ( $0 < x \leq 1$ ), o un óxido bifásico, donde Me es uno o más del grupo de Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Cd, Cu, Cr y Sn

20 o,

  - se recubren herramientas de corte de tipos adecuadas, proporcionadas como sustratos, en una cámara de vacío (1) con un óxido, nitruro, carburo metálico o mezclas de los mismos usando una mezcla gaseosa reactiva que comprende oxígeno nitrógeno y/o gases que contienen carbono, siendo la una o más dianas de la misma composición metálica que es una aleación de AlMe, donde Me es uno o más de los metales del grupo de Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W, y la deposición se inicia en gas pulverizador de Ar puro o empieza junto con, o después de, la introducción del gas reactivo a través de la segunda válvula o controlador de flujo másico (6),

25 o,

  - dos o más dianas tienen una composición metálica diferente entre sí, con lo que se obtienen recubrimientos de AlMe mixtos o multicapa de óxido, nitruro, carburo o mezclas de los mismos, donde Me es uno o más de los metales del grupo de Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta y W.

30

2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la deposición empieza aplicando pulsos de voltaje negativo, generados por una fuente de alimentación en el intervalo de  $200 \text{ V}$ , preferiblemente  $500 \text{ V}$ , lo más preferiblemente  $650 \text{ V}$ , a  $2000 \text{ V}$ , preferiblemente  $1000 \text{ V}$ , lo más preferiblemente  $750 \text{ V}$ , a la diana respecto al ánodo.

35

3. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado por una longitud de pulso de  $2 \mu\text{s}$ , preferiblemente  $10 \mu\text{s}$ , lo más preferiblemente  $20 \mu\text{s}$  a  $40 \mu\text{s}$ .

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado por una frecuencia de repetición de  $300 \text{ Hz}$ , lo más preferiblemente  $500 \text{ Hz}$ , a  $10 \text{ kHz}$ , preferiblemente  $3 \text{ kHz}$ , lo más preferiblemente  $1,5 \text{ kHz}$ .

40

5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por usar una fuente de alimentación (7) que comprende una unidad pulsante alimentada en la que los pulsos encienden una descarga luminiscente de pulverización magnetrónica (9) con una corriente que se eleva a un pico máximo durante cada pulso, en que se alcanza la potencia de pulso de pico, donde después la corriente es constante o cae a un mínimo del  $50 \%$  del valor de pico.

45

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por una presión total de  $2 \text{ Pa}$  o menor, preferiblemente  $1,33 \text{ Pa}$  o menor, lo más preferiblemente  $0,8 \text{ Pa}$  o menor.

7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque dicho recubrimiento se deposita sobre una herramienta de corte.

8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque dicho recubrimiento comprende una capa de óxido cristalino, medida por difracción de rayos X.

50

9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho recubrimiento comprende un óxido bifásico, o

un óxido mixto de tipo  $(Al_{1-x}Me_x)_2O_3$  o espinela  $(Me)_xAl_2O_{3+x}$ , donde  $0 < x \leq 1$  y donde Me es uno o más de los metales del grupo de Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Cd, Cu, Cr y Sn.

10. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque dicho recubrimiento de óxido comprende una capa cristalina de  $\alpha-Al_2O_3$  medida por difracción de rayos X.



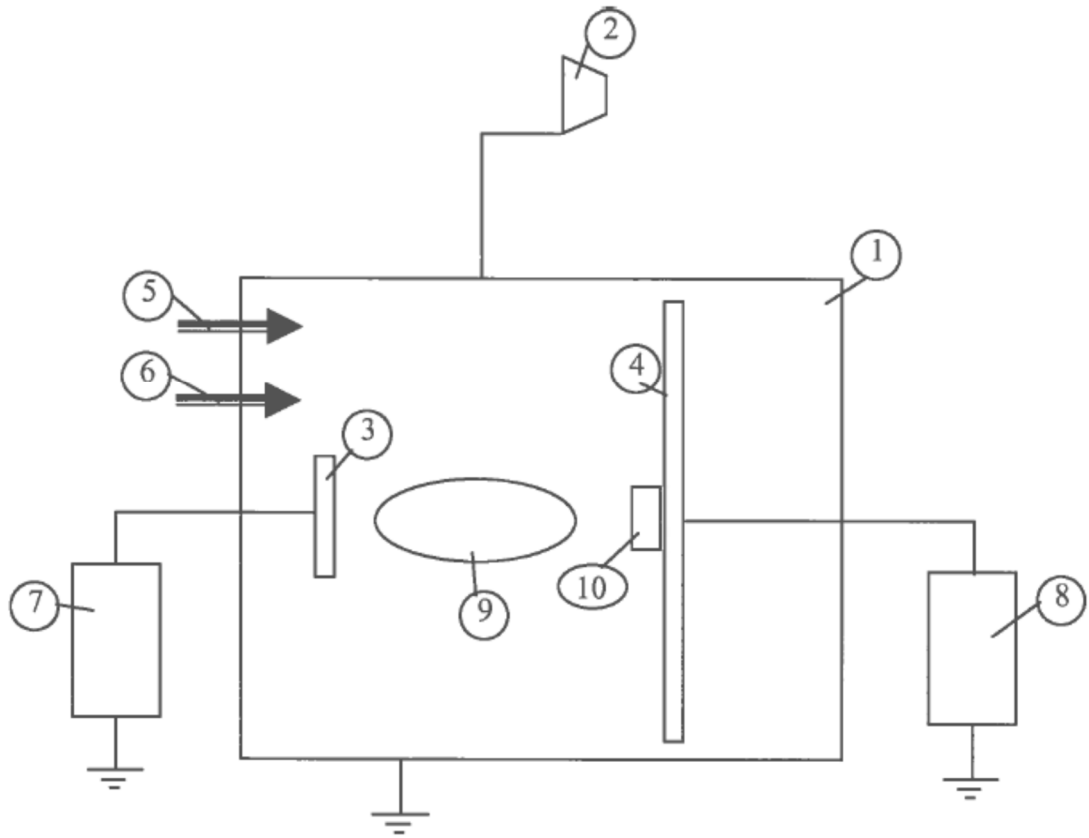


Fig. 1

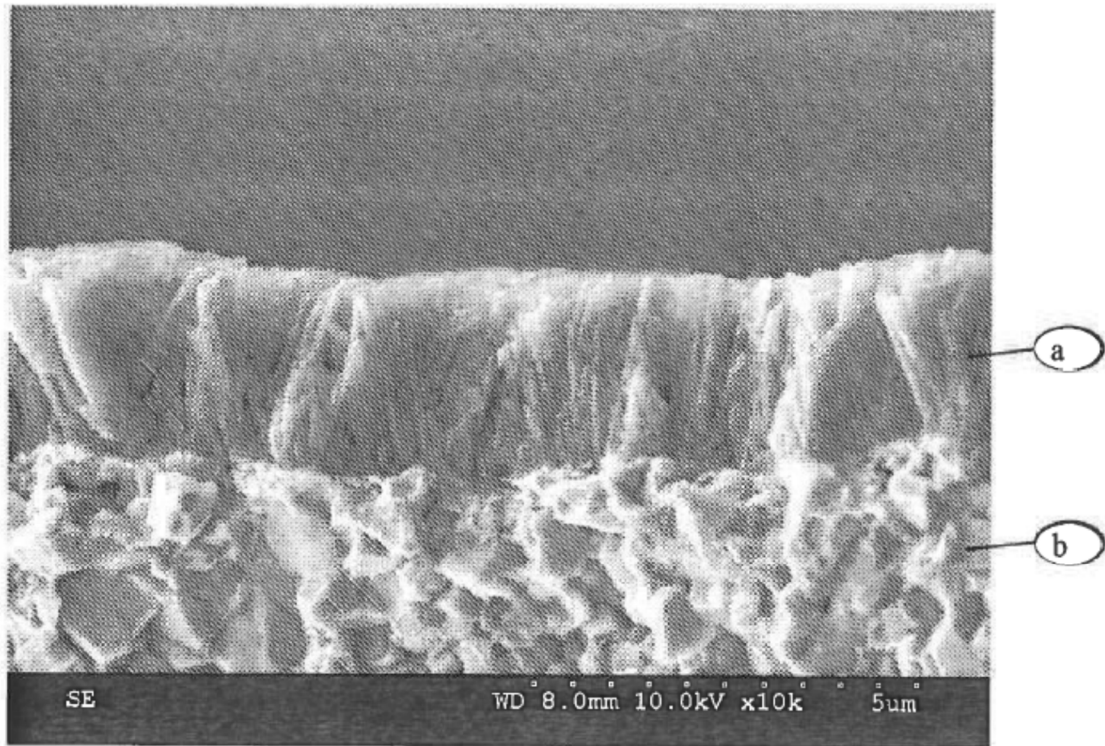


Fig. 2

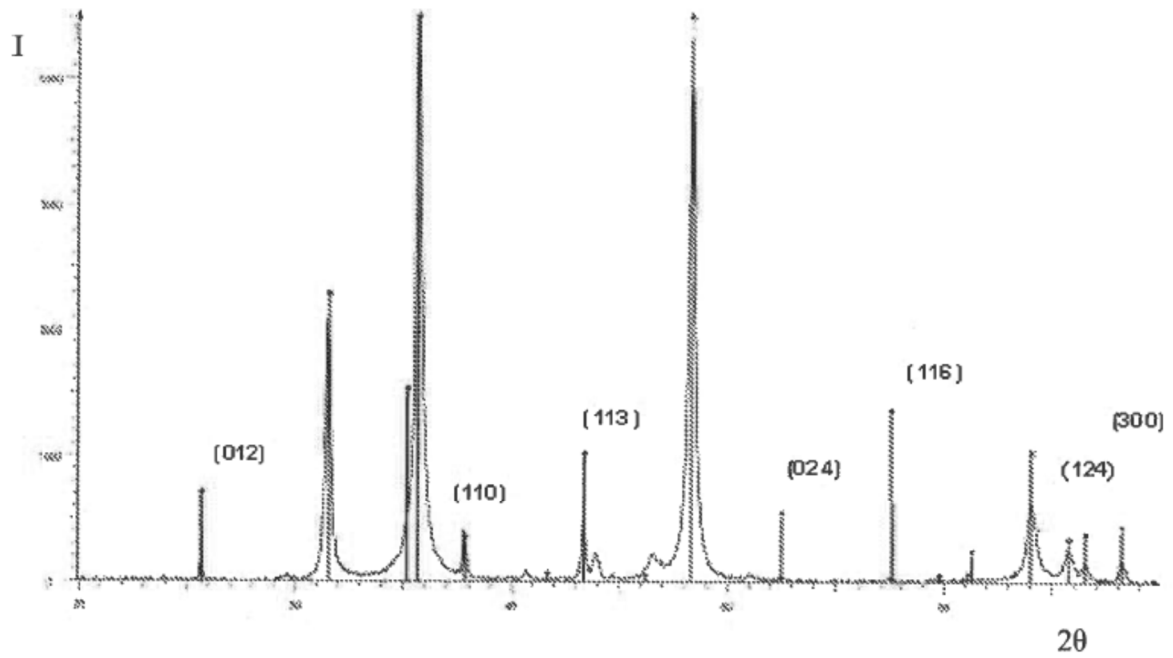


Fig. 3