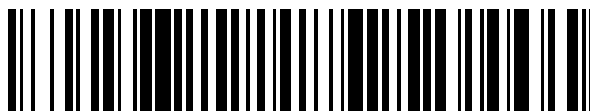


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 104**

51 Int. Cl.:

C23C 14/22 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/32 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01)
C23C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2011** **PCT/EP2011/057064**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011** **WO11138331**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2011** **E 11716600 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019** **EP 2566997**

54 Título: **Procedimiento híbrido PVD para la precipitación de capas de cristal mixto**

30 Prioridad:

04.05.2010 DE 102010028558

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
08.07.2019

73 Titular/es:

WALTER AG (100.0%)
Derendinger Strasse 53
72072 Tübingen, DE

72 Inventor/es:

ENGELHART, WOLFGANG y
SCHIER, VEIT

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 104 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 híbrido PVD para la precipitación de capas de cristal mixto

La presente invención se refiere a un procedimiento para la precipitación de capas de cristal mixto con al menos dos metales (M1, M2) sobre un sustrato por medio de procedimientos PVD.

5 Estado de la técnica

Las herramientas de corte que se emplean, por ejemplo, para la elaboración de metal con arranque de viruta, están constituidas generalmente por un cuerpo básico (sustrato) de metal duro, cermet, acero o acero de corte rápido con un revestimiento de una o varias capas resistentes al desgaste constituido por capas de material duro metálico, capas de óxido y similares. Para la aplicación de tales revestimientos se aplican procedimientos CVD (precipitación química en fase gaseosa) y/o procedimientos PVD (precipitación física en fase gaseosa). En el caso de los procedimientos PVD se diferencia entre diversas variantes, a modo de ejemplo atomización catódica (precipitación por pulverización), evaporación en arco voltaico (Arc-PVD), galvanizado iónico, evaporación por haz de electrones y ablación láser, atomización catódica, como pulverización de magnetrón, pulverización de magnetrón reactiva o pulverización de magnetrón por impulsos de potencia elevada (HIPIMS) y la evaporación en arco voltaico cuentan entre los procedimientos PVD aplicados con mayor frecuencia para el revestimiento de herramientas de corte.

En el caso de pulverización (atomización catódica), mediante bombardeo con iones de energía elevada, a partir del objetivo se desprenden átomos o moléculas y se trasladan a la fase gaseosa, donde precipitan sobre el sustrato directamente, o bien tras transformación con un gas de reacción. En el caso de evaporación en arco voltaico, entre la cámara y el objetivo se enciende un arco voltaico, que funde y evapora el material del objetivo. En este caso, una gran parte de material evaporado se ioniza y se acelera al sustrato cargado con un potencial negativo, y precipita sobre la superficie del sustrato.

Tanto mediante pulverización de magnetrón como también mediante evaporación en arco voltaico se pueden precipitar capas de óxido metálico sobre un sustrato. Mediante evaporación en arco voltaico se obtienen habitualmente velocidades de precipitación más elevadas. Las variantes de pulverización de magnetrón simple y doble tienen el inconveniente de que muchos óxidos no se pueden obtener, o se pueden obtener como mucho en parte en la fase alfa, especialmente estable y por lo tanto deseada, como por ejemplo en el caso de óxido de aluminio o en el caso de óxido mixto de aluminio-cromo. En el caso de evaporación en arco voltaico se puede obtener una proporción muy elevada de fase alfa de óxidos metálicos. Sin embargo, un inconveniente de la evaporación en arco voltaico es que, debido al procedimiento, precipitan concomitantemente muchas macropartículas (gotitas), cuya evitación es extremadamente costosa. Debido a la precipitación como fases inestables o fases mixtas y/o a la precipitación con muchas macropartículas, las capas precipitadas según los procedimientos citados anteriormente no tienen con frecuencia una dureza suficientemente elevada ni una conductividad térmica suficientemente reducida para determinadas aplicaciones en las que son necesarias estas propiedades.

El documento DE 44 05 477 y el documento DE 43 31 890 describen la producción de capas de nitruro, en el que la precipitación de un material básico se inicia por medio de pulverización de magnetrón desequilibrada (pulverización de magnetrón simple). En el desarrollo posterior de la precipitación de capa se conecta entonces la descarga de arco catódica para incorporar materiales adicionales (material de incorporación) en la capa de material básico precipitado. Resulta un revestimiento multicapa, partiéndose de que, debido a las bajas energías de plasma en la pulverización de magnetrón desequilibrada, se producen capas multifásicas.

El documento US 2005/0284747 describe la producción de revestimientos multicapa que contienen silicio por medio de pulverización de magnetrón y evaporación en arco voltaico, presentando los revestimientos una estructura multifásica con nitruro de silicio alfa y nitruro de silicio beta. No se obtiene una estructura de cristal mixto. El aluminio y aleaciones del mismo precipitan en el arco voltaico, lo que conduce a la formación de micropartículas (gotitas).

El documento EP 0 306 612 describe la producción de revestimientos sobre sustratos por medio de atomización catódica y evaporación en arco, para obtener capas más compactas, más gruesas frente a la atomización catódica pura. Por regla general, las capas precipitadas presentan desventajosamente fases mixtas y muchas micropartículas.

Ramm et al en Surface & Coatings Technology, 204(20), 2010, 3258-3264, dan a conocer un procedimiento para la precipitación de capas de Al-Cr-O por medio de evaporación de arco voltaico pulsada.

Yoon et al., J. Korean Phys. Soc. (2009), 53, 1237-1241, describen la producción de revestimientos de Cr-Al-Mo-N cuaternarios sobre sustratos de acero o Si con un procedimiento híbrido, que aplica evaporación en arco voltaico con un objetivo de Cr y pulverización de magnetrón DC con objetivos de Al y Mo, bajo una atmósfera de N₂/Ar. Sin embargo, con este procedimiento no se obtienen cristales mixtos monofásicos.

El documento EP 2 037 000 describe un procedimiento y un dispositivo para la precipitación de revestimientos por medio de evaporación en arco voltaico y pulverización de magnetrón dual, sucesiva o simultáneamente. Sin embargo, no se describe el empleo de tal procedimiento para la precipitación de cristales mixtos, en especial de cristales mixtos monofásicos.

5 Tarea

Por lo tanto, la tarea de la presente invención consistía en poner a disposición un procedimiento para la precipitación de capas de cristal mixto con al menos dos metales diferentes sobre un sustrato por medio de procedimientos PVD, con el que se obtengan capas de cristal mixto, que estén lo más exentas posible de macropartículas (gotitas) y presenten una proporción lo más elevada posible de una fase cristalina deseada, en especial capas de cristal mixto monofásicas, y que sean altamente cristalinas.

Descripción de la invención

Según la invención, esta tarea se soluciona mediante un procedimiento según la reivindicación 1 del tipo citado inicialmente, en el que la precipitación de la capa de cristal mixto se lleva a cabo bajo aplicación simultánea i) del procedimiento de atomización catódica pulverización de magnetrón dual o pulverización de magnetrón por impulsos de potencia elevada (HIPIMS), y ii) evaporación en arco voltaico (Arc-PVD).

Mediante la aplicación simultánea según la invención de pulverización de magnetrón dual o HIPIMS y evaporación en arco voltaico se pueden producir ventajosamente capas de cristal mixto monofásicas altamente cristalinas, que están sensiblemente exentas de macropartículas (gotitas), pero presentan un número claramente menor de macropartículas que las capas producidas según procedimientos conocidos. Se supone que la estructura de cristal mixto, esencialmente monofásica, se forma debido a las energías de plasma, claramente más elevadas en el caso de pulverización de magnetrón dual o HIPIMS frente a pulverización de magnetrón simple. Esto era sorprendente. Al mismo tiempo, debido a sus propiedades estructurales especiales, las capas producidas según la invención se distinguen por dureza y conductividad térmica ventajosas.

Son capas de cristal mixto especialmente preferentes según la invención capas de cristales mixtos monofásicos de óxido de aluminio-cromo ($\text{AlCr})_2\text{O}_3$. Las capas de esta composición se pueden precipitar tanto mediante evaporación en arco voltaico como también mediante pulverización de magnetrón simple o dual, a modo de ejemplo de un objetivo de AlCr (70/30) at %. En el caso de únicamente precipitación PVD se obtiene ciertamente una proporción elevada de fase alfa de cristal mixto, termodinámicamente estable, pero simultáneamente también una proporción muy elevada de macropartículas (gotitas) precipitadas concomitantemente, que reducen considerablemente la calidad de la capa de cristal mixto. En la precipitación mediante pulverización de magnetrón se reduce ciertamente el número de macropartículas (gotitas) precipitadas concomitantemente frente a la evaporación en arco voltaico, pero apenas se obtiene fase alfa de cristal mixto, termodinámicamente estable. Sorprendentemente se pudo mostrar que, mediante el procedimiento según la invención, que utiliza la aplicación simultánea de pulverización de magnetrón dual o HIPIMS y evaporación en arco voltaico, se puede precipitar capas de cristal mixto en las que se obtiene simultáneamente capas de cristal mixto altamente cristalinas, que están casi exentas de macropartículas (gotitas) y son monofásicas, o poseen al menos una proporción muy elevada de una fase deseada, por ejemplo fase alfa estable en el caso de óxido de aluminio-cromo, y en todo caso proporciones reducidas de fases ulteriores, por ejemplo fase gamma en el caso de óxido de aluminio-cromo. La aplicación de pulverización de magnetrón simple y evaporación en arco voltaico, como se describe también en el estado de la técnica, no conduce al resultado deseado.

En el procedimiento según la invención se emplean al menos dos objetivos diferentes, es decir, un objetivo con al menos cromo como cátodo en el procedimiento de arco voltaico y un objetivo ulterior con al menos aluminio para la atomización catódica en el procedimiento de magnetrón dual o HIPIMS.

Como objetivos se pueden emplear los metales puros, por ejemplo objetivos de aluminio puros u objetivos de cromo, u objetivos metálicos mixtos, como por ejemplo objetivos de aluminio/cromo (70/30) at %. Convenientemente se emplea el material objetivo de punto de fusión más elevado en el procedimiento de arco voltaico, y el material de objetivo de punto de fusión más reducido en el procedimiento de magnetrón dual o HIPIMS. Un ejemplo ventajoso según la invención es el uso de un objetivo de cromo metálico en el procedimiento de arco voltaico y un objetivo de aluminio metálico en el procedimiento de magnetrón dual o HIPIMS. Si se emplea a la inversa los objetivos citados anteriormente, se obtiene una precipitación más elevada de macropartículas (gotitas) y un menor grado de cristalinidad de las capas de cristal mixto.

Para el procedimiento según la invención son apropiadas la pulverización de magnetrón dual y la pulverización de magnetrón por impulsos de potencia elevada (HIPIMS). Es muy especialmente preferente la pulverización de magnetrón dual, por ejemplo bajo empleo de objetivos puramente metálicos y oxígeno como gas reactivo.

En otra forma de realización de la divulgación, para la aplicación del procedimiento de magnetrón dual o HIPIMS se utiliza al menos un objetivo que contiene al menos el primer metal (M1). No obstante, para la aplicación del procedimiento de magnetrón dual o HIPIMS también se pueden utilizar alternativamente objetivos metálicos mixtos, que contienen tanto el primer metal (M1) como también el segundo metal (M2), y en caso dado otros

metales. Un ejemplo de un objetivo metálico mixto en el sistema de óxido de aluminio-cromo ya citado sería un objetivo de aluminio/cromo (70/30) at %.

Para la aplicación de la evaporación en arco voltaico (Arc-PVD) se utiliza al menos un objetivo que contiene al menos el segundo metal (M2).

- 5 Si en relación con esta solicitud se indica que un objetivo contiene un metal o varios metales, esto incluye tanto objetivos puramente metálicos como también objetivos cerámicos en los que el metal o los metales se presenta, o bien se presentan como óxido.

10 Según la invención, el primer metal y el segundo metal son aluminio y cromo. Se ha mostrado especialmente ventajosa una capa de óxido mixto de aluminio-cromo dentro de un revestimiento de herramienta. Estos revestimientos presentan una dureza y una resistencia al desgaste muy elevadas.

15 En una forma preferente de realización de la invención, para la producción de capas de óxido mixto de aluminio-cromo para la aplicación del procedimiento de magnetron dual o HIPIMS se utilizan dos objetivos de aluminio o un objetivo de aluminio y un objetivo de aluminio-cromo mixto. Para la evaporación en arco voltaico (Arc-PVD) se emplean uno o dos objetivos de cromo. Dentro del dispositivo PVD, los objetivos previstos para el mismo procedimiento PVD están dispuestos en lados opuestos del soporte del sustrato.

20 En otra forma de realización de la presente invención, las capas de cristal mixto se precipitan en grosores de capa de 0,2 nm a 10 μ m, preferentemente de 5 nm a 1 μ m, de modo especialmente preferente 10 nm a 100 nm. Grosos de capa demasiado gruesos tienen el inconveniente de que las capas se pueden desprender debido a estados de tensión desfavorables. Además, la velocidad de precipitación desciende con grosor de capa creciente, de modo que la precipitación puede resultar poco rentable debido a la baja velocidad de precipitación.

25 Las capas oxídicas de cristal mixto de la presente invención pueden presentar una estructura estratificada en sí, que se puede producir debido a la rotación de los sustratos en la precipitación en la instalación PVD, en función de la velocidad de rotación. En este caso, las capas superpuestas pueden presentar diferente composición química y/o diferentes orientaciones de cristales según la composición del objetivo, siendo el sistema cristalino de capas superpuestas el mismo dentro de una capa oxídica de cristal mixto. El grosor de capas individuales dentro de una capa oxídica de metal mixto puede ascender de 0,1 nm a 1 μ m, preferentemente 2 nm a 500 nm, de modo especialmente preferente 3 nm a 50 nm, de modo muy especialmente preferente 5 nm a 15 nm.

30 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el sustrato para la precipitación de capas de cristal mixto se produce a partir de metal duro, cermet, acero, o acero de corte rápido (de sus siglas en inglés, HSS). El sustrato se produce preferentemente a partir de metal duro o cermet.

35 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, para la evaporación en arco voltaico (Arc-PVD) se emplea material del objetivo con un punto de fusión por encima de 700°C, preferentemente por encima de 1000°C, de modo especialmente preferente por encima de 1500°C. El uso de un material del objetivo con un punto de fusión elevado en el procedimiento de arco voltaico tiene la ventaja de que se precipitan considerablemente menos macropartículas (gotitas) de modo concomitante frente a un material del objetivo de bajo punto de fusión.

La capa de cristal mixto, al menos una, del revestimiento multicapa es preferentemente una capa de cristal mixto de óxido de aluminio-cromo, que se presenta en la fase alfa completamente o al menos en 90 % de la misma.

40 La capa de cristal mixto según la invención tiene la ventaja de presentar una medida especialmente elevada de cristalinidad y una baja proporción de macropartículas precipitadas (gotitas). En el sistema de los óxidos mixtos de aluminio-cromo y en sistemas comparables con estructura cristalina similar, bajo aplicación del procedimiento según la invención se obtiene una proporción especialmente elevada de fase alfa de cristal mixto, termodinámicamente estable. Las ventajas son dureza elevada, resistencia al desgaste elevada, resistencia a temperatura elevada, resistencia a cambios de temperatura elevada.

Ejemplos

45 En una instalación PVD se revistieron sustratos de metal duro según la presente invención (Ejemplos 1 y 2), así como convencionalmente (Ejemplos comparativos 1 y 2) solo por medio de pulverización de magnetron dual (Ejemplos comparativos), o en combinación con evaporación en arco voltaico (Ejemplos según la invención) con capas de óxido mixto de aluminio-cromo, o bien óxido de aluminio. A continuación se determinaron la dureza de Vickers (HV) y el módulo E reducido ($EIT/(1-\nu^2)$). Los parámetros de ensayo y resultados se reflejan en las siguientes tablas.

50 Mediante investigaciones por rayos X se confirmó que las capas de los Ejemplos 1 y 2 eran capas de cristal mixto monofásico de óxido de aluminio-cromo alfa, mientras que el Ejemplo comparativo 1 proporcionaba solo una mezcla de óxido de aluminio gamma y óxido de aluminio amorfo, y el Ejemplo comparativo 2 proporcionaba una mezcla de fases alfa y gamma. Todas las capas estaban sensiblemente exentas de macropartículas (gotitas).

ES 2 719 104 T3

Parámetro de proceso	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Magnetron dual	Objetivos rectangulares de Al (81 cm x 16 cm)	Objetivos rectangulares de Al y AlCr (70/30) at % (81 cm x 16 cm)	Objetivos rectangulares de Al (81 cm x 16 cm)	Objetivos rectangulares de AlCr (70/30) at % (81 cm x 16 cm)
Evaporación en arco voltaico	4 fuentes circulares de Cr (Ø 63 mm) con 75 A respectivamente	4 fuentes circulares de Cr (Ø 63 mm) con 75 A respectivamente		
Tensión previa de sustrato	120 V (frecuencia pulsada unipolarmente 100 Hz)	60 V (frecuencia pulsada unipolarmente 100 Hz)	150 V	150 V
Rendimiento (magnetron dual)	20 kW	20 kW	20 kW	20 kW
Flujo de argón	180 sccm	180 sccm	500 sccm	500 sccm
Flujo de oxígeno	500 sccm	500 sccm	100 sccm	100 sccm

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Dureza de Vickers (HV)	2438	2270	2101	2602
EIT/(1-v ²)	328 GPa	280 GPa	315 GPa	339 GPa

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la precipitación de capas de cristal mixto monofásicas a partir de óxido de aluminio-cromo sobre un sustrato por medio de procedimientos PVD, caracterizado por que la precipitación de la capa de cristal mixto se lleva a cabo bajo aplicación simultánea i) del procedimiento de atomización catódica pulverización de magnetrón dual o pulverización de magnetrón por impulsos de potencia elevada (HIPIMS), y ii) evaporación en arco voltaico (Arc-PVD), utilizándose para la aplicación del procedimiento de atomización catódica pulverización de magnetrón dual o pulverización de magnetrón por impulsos de potencia elevada (HIPIMS) al menos un objetivo que contiene al menos aluminio, y en caso dado adicionalmente cromo, y utilizándose para la aplicación de la evaporación en arco voltaico (Arc-PVD) al menos un objetivo que contiene al menos cromo.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, para la aplicación del procedimiento de atomización catódica se utiliza pulverización de magnetrón dual o pulverización de magnetrón por impulsos de potencia elevada (HIPIMS) con dos objetivos de aluminio o un objetivo de aluminio y un objetivo de aluminio-cromo mixto, y para la evaporación en arco voltaico (Arc-PVD) se utiliza al menos un objetivo de cromo.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que las capas de cristal mixto se precipitan en grosores de capa de 0,2 nm a 10 µm, preferentemente de 5 nm a 1 µm, de modo especialmente preferente 10 nm a 100 nm.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el sustrato se produce a partir de metal duro, cermet, acero o acero de corte rápido (HSS).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que para la evaporación en arco voltaico (Arc-PVD) se utiliza el material del objetivo con un punto de fusión por encima de 700°C, preferentemente por encima de 1000°C, de modo especialmente preferente por encima de 1500°C.