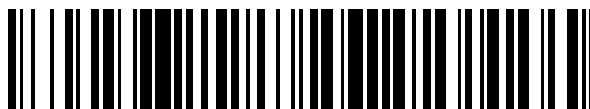


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 135**

51 Int. Cl.:

C04B 35/105 (2006.01)

C04B 35/117 (2006.01)

C04B 35/12 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C04B 35/581 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2011** **PCT/EP2011/001171**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011** **WO11113548**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2011** **E 11708197 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019** **EP 2547635**

54 Título: **Cristal mixto hexagonal basado en un sistema de sustancias Al-Cr-O-N**

30 Prioridad:

17.03.2010 DE 102010011694

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2020

73 Titular/es:

**KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE
(100.0%)
Kaiserstrasse 12
76131 Karlsruhe, DE**

72 Inventor/es:

**JAUCH, RAPHAEL;
LEISTE, HARALD;
STÜBER, MICHAEL;
ULRICH, SVEN;
DIECHLE, DOMINIC y
JAUCH, RAPHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 741 135 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

Cristal mixto hexagonal basado en un sistema de sustancias Al-Cr-O-N

La presente invención se refiere a un cristal mixto hexagonal de un sistema material de Al-Cr-O-N y su uso.

- 5 Varios artículos están dedicados al desarrollo de cerámicas de alto rendimiento basadas en alúmina (Al_2O_3). Estas capas de material duro se usan generalmente para herramientas de corte, elementos deslizantes, herramientas de moldeo, etc. Para usar como capa de material duro en herramientas de carburo, una capa debe tener una alta resistencia al desgaste y al calor, así como resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

- 10 El óxido de aluminio posee varias fases. Además de la fase de alta temperatura de α -alúmina termodinámicamente estable, hay varias fases metaestables. De las fases metaestables, la γ -alúmina pura o una mezcla de las fases γ y α tiene la mayor relevancia técnica. Sin embargo, como en el caso de una herramienta de corte, si las temperaturas del borde durante el corte están normalmente entre 800 °C y 1000 °C, la estructura de las fases de alúmina metaestable cambiará, causando problemas como el agrietamiento o la delaminación de la capa.

- 15 En los procesos industriales, la α -alúmina se deposita principalmente mediante la deposición química de vapor (CVD). Los procesos de CVD tienen la desventaja de que es necesaria una alta temperatura del sustrato (normalmente 600 °C - 1000 °C). Este tratamiento térmico indeseable causa problemas con la estabilidad dimensional del sustrato y reduce las propiedades mecánicas de los sustratos. Por ejemplo, el proceso CVD no es adecuado para el recubrimiento de acero rápido. Además, existe la deposición física de vapor (PVD) que permite la síntesis de la fase de α -alúmina a temperaturas significativamente reducidas (normalmente 500 °C), por lo que las condiciones de límite físico del plasma y/o la superficie del sustrato se ajustan específicamente.

- 20 A modo de ejemplo, la adición de Cr al sistema de material Al-O facilita la síntesis de la fase α porque Cr_2O_3 es isoestructural a α - Al_2O_3 , estabilizando la fase α , reduciendo el umbral de activación y ayudando a la nucleación.

- 25 Se conocen varios trabajos relacionados con el sistema de material Al-Cr-O-N. El objetivo del trabajo fue la producción de máscaras de fase para aplicaciones litográficas (Y. Choi, et al., Japanese Journal of Applied Science, Vol. 41, (2002), p. 5805-5808) y para su uso en celdas de combustible de óxido sólido (A Kayani, et al., Surface and Coatings Technology, Vol. 201, (2006), pp. 1685-1694).

Otra aplicación para los recubrimientos de Al-Cr-O-N describe el recubrimiento de los tornillos de plastificación usados en las máquinas de moldeo por inyección de plástico. El objetivo es reducir la adherencia del plástico fundido en el tornillo (B. Kirsten, et al.: PVD-Beschichtungen auf Plastifizierschnecken, Kunststoffe, Hanser Verlag, Vol. 8, Munich (2006), pp. 66-68).

- 30 El documento WO2007/121954 describe un cuerpo que comprende un sustrato y una capa de material duro aplicada al sustrato que cubre al menos parcialmente el cuerpo, en el que la capa de material duro que contiene Al, Cr y Si así como uno o más elementos de B, C, N y O. La composición puede ser (Al, Cr, Si) 203 de estructura cristalina hexagonal.

- 35 El documento JP2004/344990 describe una capa de material duro que tiene la fórmula $(\text{Al}_{1-a}\text{Cr}_a)\text{O}_{1-d}\text{N}_d$ donde $a = 0,05-0,35$ % At y $d = 0,02-0,10$ % At.

El documento WO2004/059030 describe una capa adhesiva de un cristal mixto que contiene la composición $(\text{Al}_y\text{Cr}_{1-y})\text{X}$, con $X = \text{NO}$ y con $0,2 \leq y < 0,7$.

La desventaja de estos enfoques conocidos es que la capa de Al-Cr-O-N no se deposita en la fase α , es decir, en la estructura de red hexagonal deseable, y por lo tanto las propiedades ventajosas de la fase α no pueden usarse.

- 40 A partir de esto, el objetivo de la invención es proponer un cristal mixto hexagonal, y su uso como capa de material duro, que evite las desventajas y limitaciones enumeradas. En particular, se pretende que esté en la fase α , es decir, que sea producido en estructura hexagonal, ubicado en el cristal mixto de Al-Cr-O-N y que la aplicación de este cristal mixto pueda hacerse posible sobre un sustrato.

- 45 Este problema se resuelve con respecto al cristal mixto mediante un cristal mixto hexagonal que tiene las características de acuerdo con la reivindicación 1, y con respecto al uso de acuerdo con la reivindicación 6.

Las reivindicaciones secundarias proporcionan realizaciones ventajosas de la invención. Para lograr el objetivo, el elemento nitrógeno se introduce en la fase α en el cristal mixto en un sistema de sustancias basado en un óxido de aluminio. Se ha encontrado que la introducción de nitrógeno en la fase α conduce a una tensión de red que produce un aumento de la resistencia y una mejora en las propiedades mecánicas de la capa.

- 50 La composición de la capa de material duro de la invención que tiene una estructura de red hexagonal se representa mediante la siguiente fórmula

$$\alpha-(\text{Al}_x, \text{Cr}_{1-x})_{2+\delta} (\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3 \quad (1)$$

Para lograr la estructura de red deseada, la composición química debe satisfacer la Ecuación 1, donde α denota la estructura de red hexagonal y los valores de las variables x , y y δ están dentro de los rangos indicados a continuación. La variable x tiene un valor de 0,1 a 0,9, y preferentemente de 0,2 a 0,7, y tiene un valor de 0,05 a 0,2, y preferentemente de 0,09 a 0,14, y δ a Valor de -0,6 a 0, y preferentemente de -0,48 a -0,07.

Una ventaja particular del cristal mixto de acuerdo con la invención es que puede depositarse como una capa usando tecnologías de revestimiento de fase α conocidas. Esto es posible mediante la deposición física de vapor o una combinación de deposición física y química de vapor.

Preferentemente, se usa la pulverización con magnetrón, se prefiere particularmente la pulverización con magnetrón de alta frecuencia reactiva. Para este propósito, el sustrato se coloca en una cámara de vacío y se evacua la cámara de vacío. La superficie del sustrato se limpia, preferentemente por bombardeo de iones. Después de la limpieza, se ajusta una temperatura del sustrato en el rango de 200 °C a 700 °C, preferentemente en el rango de 350 °C a 500 °C, y una polarización del sustrato entre 0 V y -400 V, preferentemente entre 0 V y -100 V. Se ajusta un flujo de gas de al menos los gases argón, oxígeno y nitrógeno y se genera y enciende un plasma. En los cátodos que comprenden Al y Cr, se aplica una potencia para que una capa de un cristal mixto hexagonal de un sistema de material Al-Cr-O-N se deposite sobre el sustrato. Al establecer un movimiento de muestra, se forma un revestimiento de superficie sobre el sustrato. Los sustratos recubiertos se enfrían y se pueden eliminar.

Debido a sus valores de dureza, las capas que tienen la composición y estructura de acuerdo con la invención son particularmente adecuadas para usar como una capa de material duro.

La invención se explicará con más detalle a modo de ejemplos.

Las tablas 1 y 2 contienen la dureza Vickers HV 0,05, la composición química en porcentaje atómico (%), así como las variables x , y y δ calculadas a partir de esta para una serie de muestras. Para las muestras mencionadas en las Tablas 1 y 2, se detectó una estructura hexagonal mediante estudios de difracción de rayos X.

Tabla 1: Composición química y estequiométrica de una serie de muestras 1 e información sobre la dureza de Vickers HV 0,05

	Muestra				
	1	2	3	4	5
Al en % at.	23,2	19,3	15,4	11,4	7,5
Cr en % at.	10,4	14,9	19,4	23,8	28,3
O en % at.	57,7	57,7	57,7	57,7	57,7
N en % at.	8,7	8,1	7,6	7,1	6,5
(Al+Cr)/(O+N)	0,507	0,519	0,532	0,545	0,558
$x=\text{Al}/(\text{Al}+\text{Cr})$	0,690	0,564	0,442	0,324	0,209
$y=\text{N}/(\text{N}+\text{O})$	0,131	0,124	0,116	0,109	0,102
$\delta=3*(\text{Al}+\text{Cr})/(\text{O}+\text{N})-2$	-0,479	-0,442	-0,404	-0,366	-0,327
HV0,05	1802±42	1783±27	1461±96	1203±68	1290±63

Tabla 2: Composición química y estequiométrica de una serie de muestras 2 e información sobre la dureza de Vickers HV 0,05

	Muestra				
	1	2	3	4	5
Al en % at.	24,7	20,3	16,0	11,6	7,2
Cr en % at.	14,3	17,6	20,9	24,2	27,5

O en % at.	55,2	56,0	56,8	57,6	58,4
N en % at.	5,8	6,0	6,3	6,6	6,9
(Al+Cr)/(O+N)	0,640	0,612	0,584	0,557	0,531
$x=Al/(Al+Cr)$	0,633	0,536	0,433	0,324	0,208
$y=N/(N+O)$	0,094	0,097	0,100	0,103	0,106
$\delta=3*(Al+Cr)/(O+N)-2$	-0,079	-0,165	-0,248	-0,329	-0,406
HV0,05	2165±35	1873±72	1632±73	1560±38	1658±60

La influencia del nitrógeno presente en el cristal mixto se ilustra en la Tabla 3, en la que se conoce del estado de la técnica un cristal mixto AlCrO en forma hexagonal en términos de su composición química y estequiométrica, y la dureza de Vickers se muestra como HV 0,05.

Tabla 3: Composición química y estequiométrica de una serie de referencia de AlCrO y dureza de Vickers HV 0,05

	Muestra				
	1	2	3	4	5
Al en % at.	27,4	25,0	17,8	13,5	9,8
Cr en % at.	11,3	14,2	22,4	26,9	30,1
O en % at.	61,1	60,6	59,6	59,4	59,8
N en % at.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
(Al+Cr)/(O+N)	0,633	0,646	0,674	0,679	0,667
$x=Al/(Al+Cr)$	0,708	0,637	0,442	0,333	0,246
$y=N/(N+O)$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$\delta=3*(Al+Cr)/(O+N)-2$	-0,102	-0,061	0,021	0,038	0,001
HV0,05	1579±41	1641±54	1206±58	1082±72	994±40

- 5 Se puede ver en las Tablas 1 a 3 que las muestras que contienen nitrógeno en una composición estequiométrica comparable tienen valores más altos para la dureza de Vickers HV 0,05.

- 10 Las muestras mostradas en las Tablas 1 y 2 se depositaron como capas sobre un sustrato de carburo cementado limpio. La limpieza de la superficie del sustrato por bombardeo de iones es particularmente ventajosa. La superficie del sustrato se recubrió mediante pulverización de alta frecuencia con una capa de imprimación de Al-Cr para evitar que la capa de óxido se desprenda del sustrato de carburo cementado por la generación de tensión residual. La capa promotora de adhesión comprende preferentemente una capa de Cr y una capa de Al-Cr, en la que el espesor de la capa de Cr está preferentemente en un intervalo de 0,2 µm a 1,5 µm, particularmente preferido es un espesor de la capa de Cr de 0,3 µm a 1,3 µm. La capa de Al-Cr es preferentemente de 0,3 µm a 1 µm de espesor.

- 15 Todas las muestras se depositaron en un revestidor estándar con un cátodo Al/Cr segmentado que tiene una potencia de alta frecuencia de 500 W a una temperatura del sustrato de 500 °C. Las dos series de muestras difieren con respecto a los flujos de gas establecidos durante la deposición y la presión total de gas resultante.

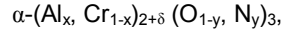
La serie 1 de muestras se realizó con un flujo de gas total de 37,5 sccm de argón, 9,4 sccm de oxígeno y 10 sccm de nitrógeno.

- 20 La serie 2 de muestras se realizó con un flujo total de gas de 37,5 sccm de argón, 7,0 sccm de oxígeno y 2,3 sccm de nitrógeno.

Las capas con las propiedades mencionadas anteriormente son particularmente adecuadas como capa de material duro debido a su mayor dureza y sus propiedades de desgaste resultantes.

REIVINDICACIONES

1. Cristal mixto hexagonal de un sistema material de Al-Cr-O-N con la composición



en la que α denota la estructura de red hexagonal, x tiene un valor de 0,1 a 0,9, y tiene un valor de 0,09 a 0,2 y δ tiene un valor de -0,6 a 0.

2. Cristal mixto hexagonal de acuerdo con la reivindicación 1, en el que x tiene un valor de 0,2 a 0,7, y tiene un valor de 0,09 a 0,14, y δ tiene un valor de -0,48 a -0,07.

3. Cristal mixto hexagonal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el cristal mixto es monofásico.

4. Cristal mixto hexagonal de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el cristal mixto se deposita sobre un sustrato y forma una capa sobre el sustrato.

5. Cristal mixto hexagonal de acuerdo con la reivindicación 4, en el que se aplica una capa promotora de adhesión entre el sustrato y el cristal mixto.

6. Uso del cristal mixto hexagonal de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 como capa de material duro.