

VIGILANCIA TECNOLÓGICA

COMO HERRAMIENTA
EN LOS PROYECTOS DE
MEJORAMIENTO DE LA COMPETITIVIDAD
EN LA INDUSTRIA DE

RECUBRIMIENTOS DUROS

RESUMEN

El proyecto *Recubrimientos Nanométricos de TiN/TiAlNbN, TiN/ZrN y B₄C/BCN/c-BN* tiene como objetivo el mejoramiento, la productividad específicamente en la empresa Colombiana **AGRAF S.A.** El propósito de trabajar en conjunto con esta compañía es incrementar la competitividad y el perfeccionamiento de la productividad en la planta con la conversión de papel utilizando materiales compuestos de tecnología avanzada mediante los Recubrimientos Duros sobre cuchillas empleadas en la planta de conversión.

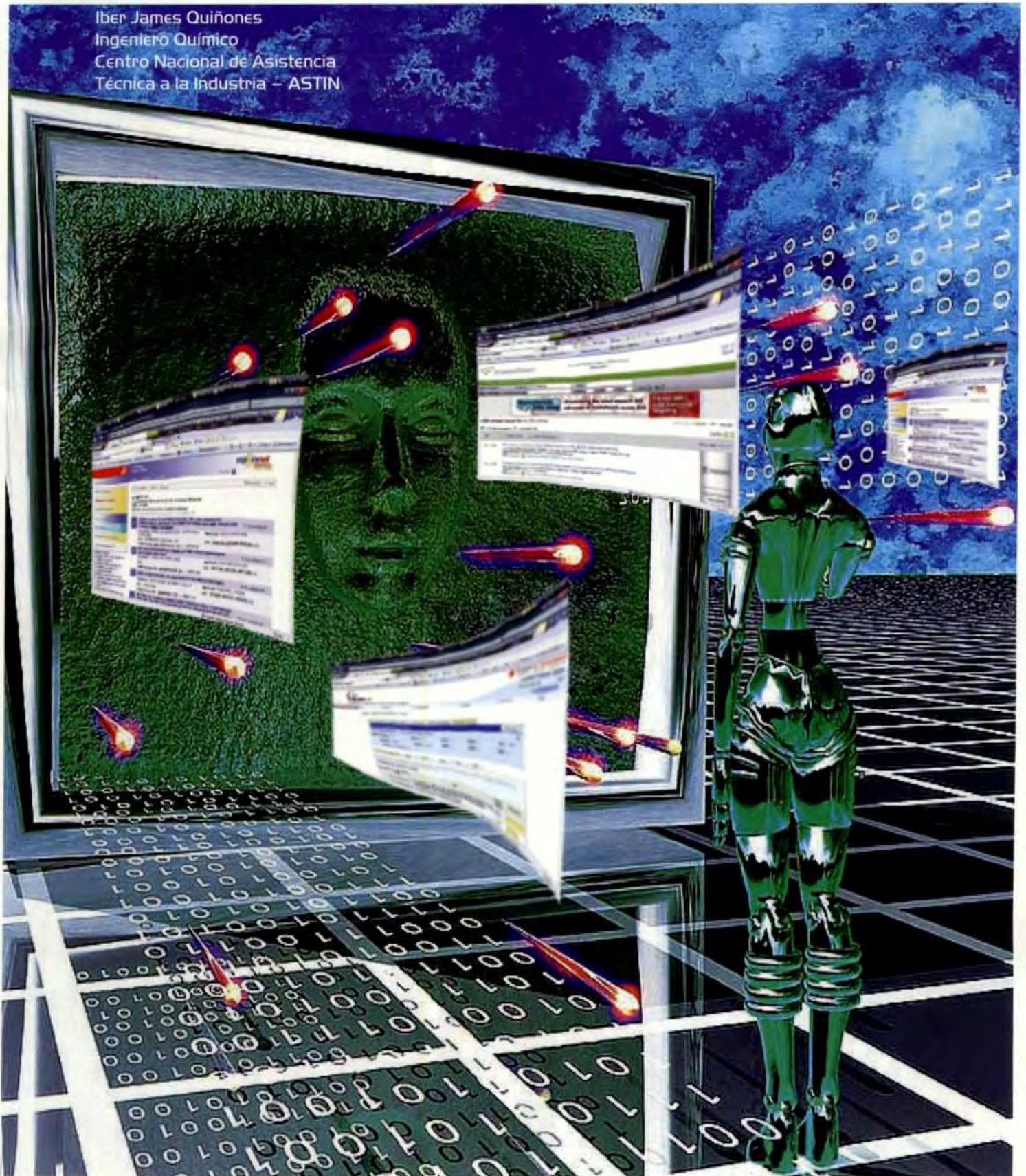
Este proyecto se desarrolló en el Centro ASTIN, en conjunto con la empresa AGRAF S.A. y el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM). El punto de partida, se efectuó con una Vigilancia Tecnológica el propósito consistía en analizar la tendencia de las investigaciones sobre el tema, que se han producido en los últimos quince (15) años, teniendo en cuenta el identificar las empresas, países e inventores líderes en las tecnologías de los Recubrimientos de Nitruro de Zirconio (ZrN). En este artículo se presentan los resultados de la Vigilancia, realizada de acuerdo con la metodología desarrollada en el Centro ASTIN.

PALABRAS CLAVE: Vigilancia Tecnológica, productividad, herramientas de corte, recubrimientos duros, recubrimientos de ZrN, nitruro de zirconio, ZrN, patentes, artículos científicos.

ABSTRACT

The aim of the project **TiN/TiAlNbN, TiN/ZrN y B₄C/BCN/c-BN nanometric coatings for productivity and competitiveness improvement of AGRAF S.A.** is to increase the competitiveness of the company and the productivity of the paper conversion plant by using advanced materials, specifically hard coatings deposited on the blades used. This project was carried out by ASTIN, the beneficiary company (AGRAF) and the New Materials Excellence

Iber James Quiñones
Ingeniero Químico
Centro Nacional de Asistencia
Técnica a la Industria - ASTIN



Center (CENM).

The starting point of the project was the Technological Surveillance, having as its main purpose was to analyze the behavior of research that have been performed over the last 15 years about this topic.

The main companies, inventors and countries were also identified in the study. This article presents the results of the surveillance, which was undertaken according to the methodology devised and executed at ASTIN.

KEY WORDS: Technological Surveillance, productivity, cutting tools, hard coatings, ZrN coatings, zirconium nitride, ZrN, patents, scientific articles.

RECUBRIMIENTOS DE ZrN

Mediante la aplicación de Recubrimientos Duros tipo Multicapas Nanométricas de ZrN sobre herramientas de corte (cuchillas y contra-cuchillas), es posible incrementar la vida útil de las elementos anteriormente mencionados y disminuir tanto los costos como los tiempos muertos en las labores de mantenimiento requeridas.

La Vigilancia Tecnológica se realizó entorno a los recubrimientos de ZrN que consistió, fundamentalmente, en la exploración de las bases de datos, patentes y artículos científicos publicados a partir de 1995. Como palabras clave se

emplearon ZrN, Zirconium, Nitride, Multilayers y Coating.

PRODUCCIÓN DE ARTÍCULOS

La búsqueda de artículos científicos sobre el tema de Recubrimientos de ZrN se efectuó a partir de las bases de datos Ebsco Host, Science Direct, la Oficina de Propiedad Intelectual de Singapur (IPOS) y la tesis de grado "Producción y caracterización de superredes de Nitruro de Titanio-Nitruro de Circonio como Recubrimientos Duros sobre acero para sustitución de un producto importado en el corte de papel", de Caicedo^[4].

Se encontró que para el período analizado (1995-2008), la mayoría de los artículos sobre Recubrimientos de ZrN quince (15) pertenecen a estudios de las propiedades mecánicas y a los ensayos elaborados para estos Recubrimientos, debido a sus innumerables aplicaciones en las áreas de Tecnología Mecánica e Ingeniería, destacándose los artículos de Chen^[1], Jianxin^[2],

Chou^[3] y Caicedo^[4].

La Figura 1 comprueba que se encontraron trece (13) artículos relacionados con la estructura cristalina, las formas de cristalización, la orientación, las fases y la morfología de los recubrimientos de ZrN.

Los artículos con propiedades electroquímicas (que agrupan las propiedades químicas) fueron ocho, y abordan el tema de la resistencia a la corrosión con fines de aplicación en el área de protección de piezas y Recubrimientos decorativos.

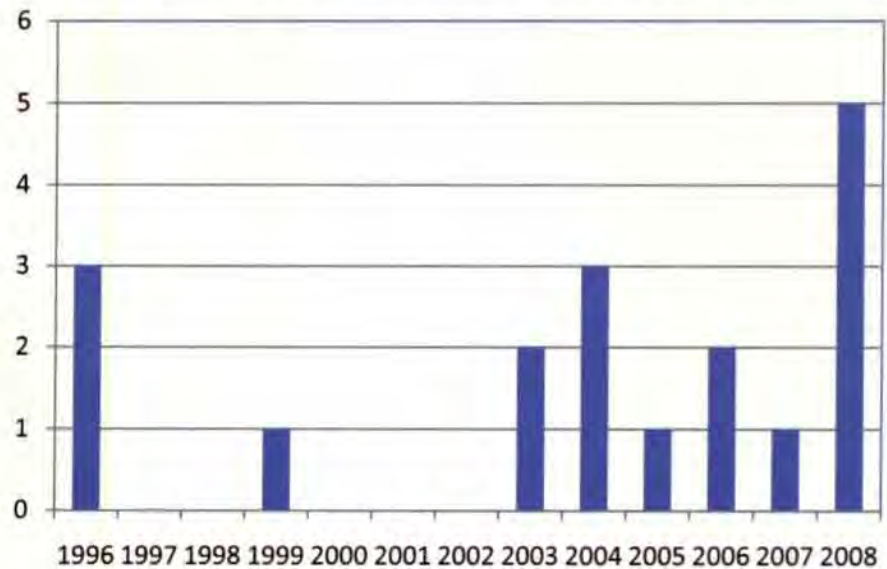
Así mismo, se hallaron siete (7) artículos que estudian los parámetros de deposición y sus efectos sobre las propiedades de los Recubrimientos; por último, los que tratan el tema de los parámetros de red [seis (6) artículos], las propiedades térmicas [cinco (5) artículos] y tan sólo uno que representa el diagrama de fase Zr vs N.

Es importante destacar que el comportamiento de las publicaciones en Recubrimientos de ZrN aumentaron entre el 2003 y 2008,

FIGURA 1 DISTRIBUCIÓN DE LOS ARTÍCULOS CIENTÍFICOS POR TEMAS



FIGURA 2. PRODUCCIÓN DE PATENTES POR AÑO



como se expone en la Figura 2; sin dejar atrás el 2008 con el mayor incremento de escritos, debido a la búsqueda de nuevas aleaciones que cumplieran con las exigencias actuales en lo relacionado con aplicaciones mecánicas y químicas de los materiales compuestos utilizados en ingeniería.

En cuanto a la documentación consultada, los artículos con información más relevante sobre los recubrimientos de ZrN resultaron ser los autores Chen^[1], Jianxin^[2], Chou^[3] y Caicedo^[4] mencionados anteriormente.

A continuación se presenta un resumen de la relación de cada uno de los artículos con palabras claves utilizadas en la Vigilancia: propiedades mecánicas, propiedades electroquímicas, parámetros de red, estructura cristalina y parámetros de Deposición de los Recubrimientos.

PROPIEDADES MECÁNICAS

En el transcurso de este año y hasta la fecha se han publicado cinco artículos sobre el tema; siendo este el período de mayor número de escritos al respecto desde 1995 Jianxin^[2] examinó las propiedades microestructurales y fundamentales de los Recubrimientos ZrN (ZC-1) y ZrN/Zr (ZC-2), depositados por Deposición Física en Fase Vapor (PVD) en carburos cementados YT15 (WC+15%TiC+6%Co), con pruebas de mecanizado en seco sobre acero endurecido.

En el desarrollo de la Vigilancia Tecnológica, se hallaron tres publicaciones relacionadas con las propiedades electroquímicas.

En 1996, Cawley^[5] presentó una investigación sobre la cristalografía y las periodicidades Multicapas utilizando diferentes técnicas espectrométricas, y Miloiev^[7] publicó una investigación sobre la composición, el espesor y la estructura de las capas formadas por la oxidación electroquímica de Recubrimientos de ZrN en reguladores de ftalato (pH 0.5).

En 2004, Chen^[1] realizó un trabajo sobre los diagramas de fase y los parámetros de deposición, que requirió baja energía de formación.

La pureza del blanco de Zr fue de 99.5%, su tamaño de 5cm de diámetro y el tiempo de deposición de 8 min.

La distancia entre el blanco y el sustrato fue de 60 mm; la presión

inicial de deposición aplicada fue 3×10^{-6} Torr; la pureza de los gases (Argón de trabajo y N₂ reactivo) estuvo en el 99.95%, la presión de trabajo aplicada 8×10^{-3} Torr con una relación N₂/Ar de 1.88 %, un flujo de 50 sccm, la temperatura inicial del sustrato fue la temperatura ambiente $T_s=25^\circ\text{C}$, incrementándose luego a 92, 97 y 117°C para una polarización del sustrato de $V_b=0, -45$ y 50 V, respectivamente.

La potencia dc permaneció en 150 W, equivalente a un voltaje desplazado dc del blanco de 350 V y una corriente del sustrato de 0.43 A.

La velocidad de deposición a $V_b=50$ V fue de 93nm/min y para $V_b=-45$ V fue de 75 nm/min, lo cual produjo un espesor de película de ZrN de 600 nm. En el 2008, Jianxin^[2] depositó el Recubrimiento de ZrN con los siguientes parámetros: la temperatura del recubrimiento de 250°C , una presión total del gas

TABLA 1. INFORMACIÓN CONSOLIDADA DE LAS BASES DE DATOS

BASE DE DATOS	TEMA					PARÁMETROS RED	ESTRUCTURA	DIAGRAMA FASE	CRECIMIENTO
	PROP. FÍSICAS	PROP. QUÍMICAS	PROP. MECÁNICAS	PROP. TÉCNICAS	PROP. ELECTROQUÍMICA				
ESPACENET	4	7	4	0	1	0	0	0	3
USPTO	9	3	8	1	7	0	0	0	0
TOTAL	4	7	4	0	1	0	0	0	3

de 0.5 Pa, la presión del N₂ de 0.09 Pa, el voltaje bias de -250 V, la corriente en el cátodo de 90 A, el tiempo de deposición del Recubrimiento de 60 min, distancia de la fuente al sustrato de 120 mm y la potencia de 2.5 KW.

En este año, el mismo grupo de trabajo investigó las condiciones de deposición del Recubrimiento de ZrN: temperatura del Recubrimiento de 250°C, presión total del gas de 0.5Pa, presión de N₂ de 0.09Pa, voltaje bias de -250 V, corriente en el cátodo de 90A, tiempo de Recubrimiento de 60 min, distancia de la fuente al sustrato de 120 mm y potencia de 2.5 KW.

PRODUCCIÓN DE PATENTES

La búsqueda de patentes se ejecutó con las bases de datos Esp@cenet^[7], USPTO (United States Trademark and Patent Office^[8]) y SURFIP^[9], mediante el uso de palabras clave ZrN, Zirconium y Nitride.

La primera base de datos consultada arrojó once (11) resultados sobre el tema, y la relación con esta investigación muestra que las invenciones registradas en esta oficina de patentes conducen principalmente a hallazgos en las propiedades químicas, físicas y

mecánicas de los Recubrimientos de Nitruro de Zirconio (ZrN).

En los documentos de patentes consultados no se registró información sobre parámetros de red, estructura cristalina y diagramas de fase.

En la base de datos Estadounidense USPTO se identificaron doce patentes relevantes, enfocadas a las propiedades físicas, mecánicas y electroquímicas de los trabajos con alto nivel de innovación.

Al igual que con Esp@cenet, en documentos de patentes consultados no se halló información sobre parámetros de red, estructura cristalina y diagramas de fase.

En el consolidado de las dos bases

de datos Tabla 1, la tendencia se mantiene en las propiedades físicas, mecánicas y químicas, con poca o ninguna producción de nuevo conocimiento en los demás temas.

La Figura 3 ilustra la publicación de patentes por año. En ella se observa que los años de mayor producción fueron 1997 y 2007, aunque es necesario tener en cuenta las siguientes diferencias: en 1997 predominaron las patentes estadounidenses, mientras que en el 2007 prevaleció las europeas.

Es decir que los inventores líderes (los estadounidenses) disminuyeron el nivel de publicación de procesos y productos para esta tecnología, contrario al caso de los europeos.

FIGURA 3. PRODUCCIÓN DE PATENTES POR AÑO

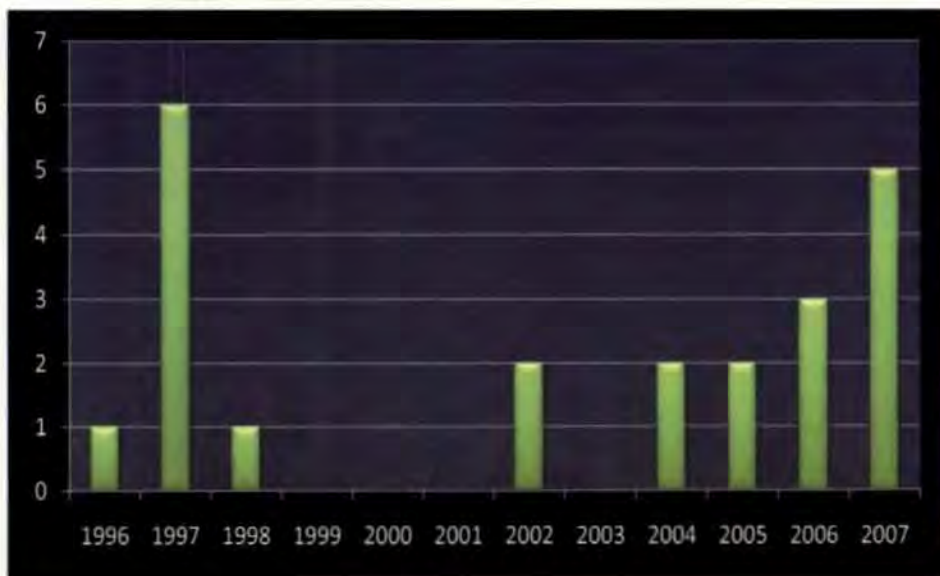
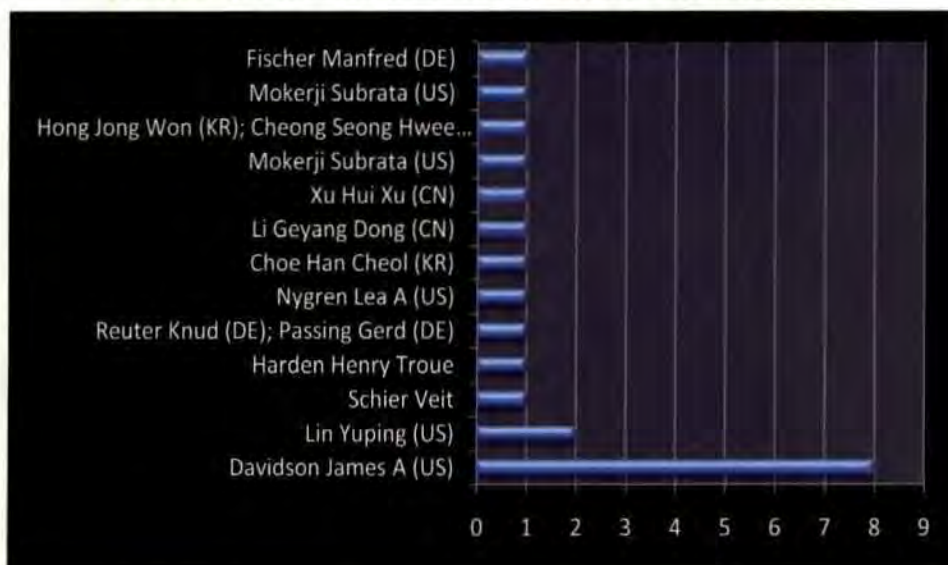


FIGURA 4. PRODUCCIÓN DE PATENTES POR INVENTOR



Las Figuras 4 y 5 presentan la producción de patentes por inventor y compañía, respectivamente. En ellas se observa que el principal inventor de Recubrimientos de ZrN **Davidson James** y la firma Norteamericana líder es **Smith & Nephew**. Además, se analiza una relación entre las nacionalidades del inventor y de la organización.

Dada la escasa información sobre las propiedades de los Recubrimientos y los parámetros de deposición, la Tabla 2 resume las propiedades y los parámetros encontrados.

Igualmente, en la Tabla 3 expone la información de las patentes que contienen la mayor cantidad de información. Sin embargo, se desarrollo un análisis de las patentes anteriores, donde se considera que el numeral ocho (8) de la Tabla 3, no corresponde al inventor ni a la empresa líder.

CONCLUSIÓN

Herramientas como la Vigilancia Tecnológica y la Inteligencia Competitiva son de vital importancia en las empresas de hoy porque permiten identificar las tendencias generadas en investigación de las líneas tecnológicas de las empresas de hoy.

Mediante el monitoreo permanente de la información contenida en las bases de datos de patentes y artículos científicos es posible la identificación de los paradigmas tecnológicos que debe asumir la empresa para ser competitiva en un mercado cada vez más exigente.

Tal es el caso de la industria de los recubrimientos duros, sector que está tomando cada vez mayor importancia gracias a los adelantos en ciencias como la nanotecnología y la ingeniería de materiales.

El identificar las empresas líderes, los inventores líderes y los principales temas de investigación proporciona un bosquejo de lo que está sucediendo alrededor de los recubrimientos de TiN/ZrN que permite la toma de decisiones hacia la construcción de proyectos de investigación al interior de la empresa cliente, en este caso AGRAF S.A.

FIGURA 5. PRODUCCIÓN DE PATENTES POR EMPRESA

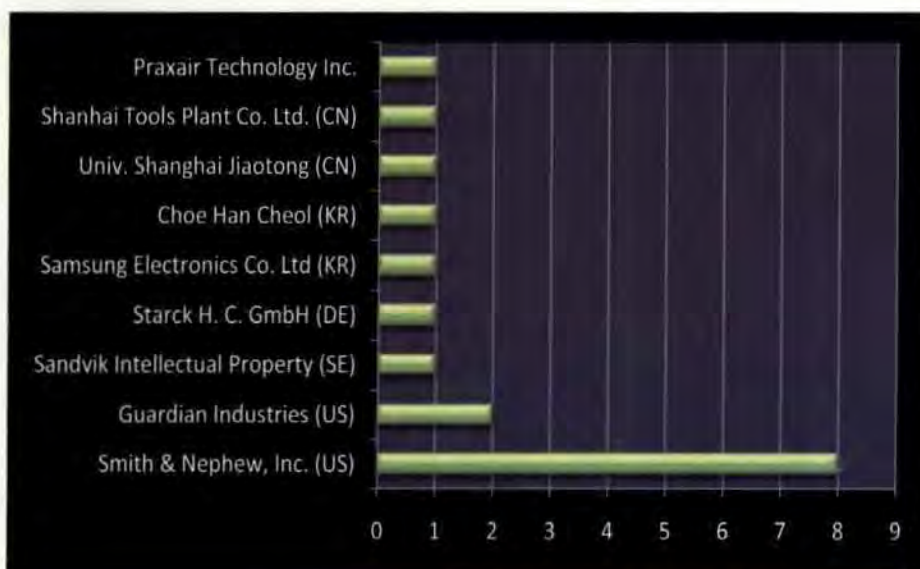


TABLA 2. PROPIEDADES FÍSICAS Y PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN ENCONTRADOS EN PATENTES

No	PATENTE	PROPIEDADES FÍSICAS/QUÍMICAS	PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN
1	US2007179374	Contenido de N: 41-48%, 42-45%, 43-44% en peso atómico	100-300 watts; presión: 1-50 mtorr.; N ₂ /gas inerte: 10:90 y 25:75
2	US5242753	Tamaño del cristal: 12-24 nm; 13-20 nm, medido en la dirección perpendicular al plano de difracción (111). Contenido de N, ver patente. Tamaño del cristal DIII, ver patente. El efecto del contenido de N en el tamaño del cristal. Esfuerzos de compresión residuales de los recubrimientos de ZrN. Efecto del contenido de N en el esfuerzo de compresión. Profundidad del área de sputtering: 5 µm.	Procedimiento de producción del recubrimiento (a) y (b). Mezcla posible de gases: Ar/N ₂ , Kr/N ₂ , He/N ₂ , Xe/N ₂ , Ne/N ₂ . Espesor de la capa exterior: 0,1-6,0 µm; 0,2-4,0 µm. Espesor del recubrimiento: 1-10 µm al desgaste, 8-40 µm a erosión. Proceso de deposición utilizado: Evaporación por arco. Presión de la cámara: Primero <7x10 ⁻⁴ Pa, y luego llenado con Ar a 0,7 Pa. Bias negativo de 1 KvDC. Tiempo: 30-60 min. Corriente del arco: 200-350 A. Presión del ambiente Ar/N ₂ : 4 Pa. Flujo de N ₂ : 70-90 sccm Flujo total de Ar: 240 sccm. Temperatura de deposición: 410-520°C. Medición de microdureza: De 2,037 Kg/mm ² a 2,588 Kg/mm ² . Efecto del contenido de N en la microdureza. Resistencia a la erosión y efecto del contenido de N en este valor.
3	CN1807089	Espesor del ZrN: 2-10 nm. Espesor del Al ₂ (O _{1-x} N _x) ₃ : 0,3-1,1 nm. Espesor total: 2-5 µm. Pasos en la formación del ZrN/Al ₂ (O _{1-x} N _x) ₃ . Dureza del ZrN/Al ₂ (O _{1-x} N _x) ₃ : 30 GPa. Temperatura de resistencia a la oxidación: >1000°C.	
4	CN1793415	Rigidez del recubrimiento: >30 GPa. Temperatura de resistencia a la oxidación: 1000°C. Método de preparación del recubrimiento multicapa.	
5	SE529052	Espesor total de la capa: 3-30mm. Espesor de la capa de ZrN: <1µm (0,1-0,6)	
6	SG47604	Recubrimiento resistente al desgaste y a la erosión para sustratos, con un porcentaje de N atómico de 41-48%. Este recubrimiento tiene buen tamaño de cristal, medido en la dirección perpendicular al plano de difracción (111), de entre 12 y 24nm, preferiblemente entre 13 y 20nm. También se describe el proceso para la obtención del recubrimiento.	
7	WO2004046058	Artículo recubierto con al menos una capa de Zr y/o ZrN en medio de un par de capas dieléctricas. Buena resistencia a la corrosión, buenas prop. Mecánicas, resistencia al rayado, buena estabilidad al color. - Resistencia a la corrosión - Estabilidad al color - Resistencia al rasgado bajo tratamientos térmicos.	
8	KR20070011135		Deposición por CVD.
9	KR20060125268		
10	CN1807089	Presenta los espesores de las capas y la descripción de las etapas para la formación del recubrimiento completo.	La deposición de las capas se hace con la tecnología sputtering reactiva de doble objetivo en una atmósfera de argón y nitrógeno.
11	US6168242	- Composición de la aleación Zr/Ti.A5 - Color - Espesor de la aleación. - Espesor superior.	- Deposición en PVD. - Ejemplo de aplicación.
12	KR20070111709		
13	US2004096671	- Resistencia a la corrosión - Resistencia al rasgado - Estabilidad del color.	
14	US5649951		
15	US2005218603	- Composición del recubrimiento. - Espesor del recubrimiento. - Porcentaje de los elementos del recubrimiento en % atómico. - Contenido total de metales en el recubrimiento en % atómico.	

TABLA 3. RESUMEN DE LAS PATENTES MÁS RELEVANTES

No.	No. de publicación	Año	Título de la patente	Inventor	Empresa
1	US2004096671	2004	Heat treatable coated articles with zirconium or zirconium nitride layer and methods of making same	Lin Yuping (US)	
2	US5649951	1997	Zirconium oxide and zirconium nitride coated stents	Davidson James A (US)	Smith & Nephew Inc. (US)
3	US5628790	1997	Zirconium oxide zirconium nitride coated valvular annuloplasty rings	Davidson James A (US)	Smith & Nephew Inc. (US)
4	US5611347	1997	Zirconium oxide and zirconium nitride coated percutaneous devices	Davidson James A (US)	Smith & Nephew Inc. (US)
5	US5588443	1996	Zirconium oxide and zirconium nitride coated guide wires	Davidson James A (US)	Smith & Nephew Inc. (US)
6	US5496359	1996	Zirconium oxide and zirconium nitride coated biocompatible leads	Davidson James A (US)	Smith & Nephew Inc. (US)
7	US5647858	1997	Zirconium oxide and zirconium nitride coated catheters	Davidson James A (US)	Smith & Nephew Inc. (US)
8	SG47604	1998	Substoichiometric zirconium nitride coating	Harden Henry Troue	Praxair Technology Inc.
9	US5628790	1997	Zirconium oxide zirconium nitride coated valvular annuloplasty rings	Davidson James A (US)	Smith & Nephew, Inc. (US)
10	WO2004046058	2004	Heat treatable coated articles with zirconium or zirconium nitride layer and methods of making same	Lin Yuping	Guardian Industries (US)
11	US2007179374	2007	Implantable electrodes having zirconium nitride coatings	Nygren Lea A (US)	

REFERENCIAS

- CHEN, Cheng-Shi et al. Study of mechanical properties of PVD ZrN films, deposited under positive and negative substrate bias conditions. *Scripta Materialia* [online]. 2004, no. 5. p. 715-719. Available from Science Direct.
- JIANXIN, Deng et al. Wear mechanisms of PVD ZrN coated tools in machining. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. [online]. 2008, no. 26. p. 164-172. Available from Science Direct.
- CHOU, Wen-Jun et al. Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si(1 0 0) using design of experiment method. *Materials Chemistry and Physics*. [online]. 2003, no. 82. p. 228-236. Available from Science Direct.
- CAICEDO, Julio. Producción y caracterización de superredes de nitruro de titanio-nitruro circonio como recubrimientos duros sobre acero para sustitución de un producto importado en el corte de papel. Tesis de grado.
- CAWLEY, J.; TITCHMARSH, J.M. and DONOHUE, L.A. Investigation of elemental distributions in TiAlN-ZrN multi-layers using analytical transmission electron microscopy. *Surface & Coatings Technology*. [online]. 1996, no. 86-87. p. 357-363. Available from Science Direct.
- MILOIEV, I. Electrochemical oxidation of ZrN hard (PVD) coatings studied by XPS. *Surface and Interface Analysis*. [online]. 1996, no. 24. p. 448-458. Available from Science Direct.
- Espacenet. Available from Internet:
<URL <http://ep.espacenet.com>>
- USPTO. Available from Internet:
<URL: <http://uspto.gov.co>>.
- SURFIP. Available from Internet:
<URL: <http://surfip.gov.sg>>