

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 084**

51 Int. Cl.:

C23C 30/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2012 E 12153629 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2484807**

54 Título: **Herramienta de corte con revestimiento superficial que tiene capa de revestimiento duro con excelente resistencia al desportillado y resistencia a la fractura**

30 Prioridad:

03.02.2011 JP 2011021625

18.11.2011 JP 2011252224

19.01.2012 JP 2012008560

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

05.01.2015

73 Titular/es:

mitsubishi materials corporation

(100.0%)

3-2, Otemachi 1-chome

Chiyoda-ku Tokyo 100-8117, JP

72 Inventor/es:

TATSUOKA, SHO;

TOMITA, KOHEI;

OSADA, AKIRA y

NAKAMURA, EIJI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PALMERO, Fe

ES 2 526 084 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

Herramienta de corte con revestimiento superficial que tiene capa de revestimiento duro con excelente resistencia al desportillado y resistencia a la fractura

Campo técnico

La presente invención se refiere a una herramienta de corte con revestimiento superficial (a continuación en el presente documento denominada herramienta de corte revestida) que conserva una excelente capacidad de corte durante un largo periodo de uso en un funcionamiento de corte intermitente de alta velocidad, en el que se genera un alto calor y se somete un filo de corte a una carga de impacto intermitente, contra una amplia variedad de acero e hierro de fundición, dotando a su capa de revestimiento duro de una excelente resistencia al desportillado y resistencia a la fractura. Se reivindica prioridad sobre la solicitud de patente japonesa n.º 2011-021625, presentada el 3 de febrero de 2011, la solicitud de patente japonesa n.º 2011-252224, presentada el 18 de noviembre de 2011 y la solicitud de patente japonesa n.º 2012-8560, del 19 de enero de 2012.

Técnica anterior

Se conoce convencionalmente una herramienta de corte, que incluye un cuerpo de herramienta de corte y una capa de revestimiento duro constituida por (a) una capa inferior y (b) una capa superior. La capa inferior de la herramienta de corte es una capa de compuesto de Ti depositado químicamente compuesta por una o más de una capa de carburo de titanio (a continuación en el presente documento denominado TiC), una capa de nitruro de titanio (a continuación en el presente documento denominada TiN), una capa de carbonitruro de titanio (a continuación en el presente documento denominada TiCN), una capa de carbóxido de titanio (a continuación en el presente documento denominada TiCO) y una capa de oxicarbonitruro de titanio (a continuación en el presente documento denominada TiCNO). La capa superior de la herramienta de corte es una capa de óxido de aluminio depositado químicamente (a continuación en el presente documento denominada Al_2O_3). También se conoce, convencionalmente, que la herramienta de corte descrita anteriormente puede utilizarse para una operación de corte de una amplia variedad de acero y hierro de fundición.

Sin embargo, el desportillado y la fractura son propensos a producirse en condiciones de corte en las que su filo de corte se somete a una gran carga en la herramienta de corte revestida mencionada anteriormente. Como resultado, la vida de la herramienta de corte se acorta. Para sortear este problema se han realizado convencionalmente varias propuestas.

Por ejemplo, en una herramienta de corte revestida dada a conocer en la publicación de patente japonesa (concedida) n.º 4251990, se proporciona una capa intermedia constituida por óxido boronitrílico de titanio entre las capas inferior y superior. Aumentando el contenido en oxígeno en la capa intermedia desde el lado de capa inferior al lado de capa superior, se mejora la fuerza de unión entre las capas inferior y superior de la capa de revestimiento duro. Por tanto, se mejora la resistencia al desportillado de la herramienta de corte revestida.

En una herramienta de corte revestida dada a conocer en la primera publicación de la solicitud de patente japonesa pendiente de examen n.º 2006-205300, se propone una capa de revestimiento duro, que tiene una capa inferior a base de titanio y una capa superior constituida por una capa de α -alúmina. En la herramienta de corte revestida, las partes de óxido de titanio están distribuidas de manera dispersa a una razón de 1 a 50 partes en un intervalo que se extiende 10 μm de longitud desde la superficie de contacto entre las capas inferior y superior. Con estas configuraciones se mejora la durabilidad frente a impactos, evitando que la herramienta de corte se desportille y fracture. Como resultado, se proporciona una herramienta de corte, no sólo con excelente resistencia al desportillado y resistencia a la fractura, sino también con resistencia al desgaste. En una herramienta de corte revestida dada a conocer en la primera publicación de la solicitud de patente japonesa pendiente de examen n.º 2003-19603, una herramienta revestida con una capa de revestimiento duro incluye una capa superior. Se propone que la capa superior sea una capa de Al_2O_3 con del 5 al 30% de porosidad. Además, se proporciona una capa de TiN sobre la capa superior como capa de superficie. Debido a las configuraciones mencionadas anteriormente, los impactos térmicos y mecánicos se absorben y se debilitan. Como resultado, se mejora la resistencia al desportillado de la herramienta de corte.

Descripción de la invención

[Problemas que va a resolver la invención]

En los últimos años, ha habido una fuerte demanda para reducir la potencia y la energía en el trabajo de corte. Como resultado, se han usado herramientas revestidas en condiciones cada vez más duras. Por ejemplo, incluso las herramientas revestidas dadas a conocer en la publicación de patente japonesa (concedida) n.º 4251990, la primera publicación de la solicitud de patente japonesa pendiente de examen n.º 2006-205300, y la primera publicación de la solicitud de patente japonesa pendiente de examen n.º 2003-19603 pueden desportillarse o fracturarse en sus filos de corte por una alta carga en un trabajo de corte, cuando se usan en un trabajo de corte intermitente de alta

velocidad en el que se genera una alta temperatura y se someten sus filos de corte a cargas de impacto/intermitentes, ya que las resistencias al impacto mecánico y térmico de la capa superior no son suficientes. Como resultado, la vida útil de las herramientas revestidas finaliza en un periodo de tiempo relativamente corto.

5 En tales circunstancias, los presentes inventores han estudiado intensamente una herramienta revestida, cuya capa de revestimiento duro tiene una excelente capacidad de absorción de impactos, incluso cuando se usa la herramienta revestida en un trabajo de corte intermitente de alta velocidad en el que se somete su filo de corte a cargas de impacto/intermitentes. Tal herramienta revestida muestra excelentes resistencias al desportillado y a la
10 que se describe a continuación.

Una de las herramientas revestidas convencionales tiene una capa de revestimiento duro con una capa de Al_2O_3 porosa. En la capa de Al_2O_3 se forman microporos, que tienen un diámetro casi constante, por toda la capa de Al_2O_3 . Como resultado, se mejora su resistencia al choque mecánico y térmico cuando se aumenta la porosidad. Sin embargo, cuando se aumenta la porosidad, se deterioran la resistencia y la dureza a una alta temperatura de la capa de Al_2O_3 porosa. Como resultado, la herramienta revestida convencional con la capa de Al_2O_3 porosa no puede mostrar una resistencia al desgaste suficiente durante un largo periodo de tiempo. Además, la vida útil de la herramienta revestida finaliza en un periodo de tiempo relativamente corto, no resultando satisfactoria.

20 La mejora de las resistencias a choque mecánico y térmico de la herramienta revestida puede conseguirse sin comprometer la resistencia y dureza de la capa de Al_2O_3 a una alta temperatura. Para conseguir esto, se proporciona una herramienta revestida que tiene una capa de revestimiento duro sobre un cuerpo de herramienta de corte. La capa de revestimiento duro tiene una capa inferior, que es una capa de compuesto de titanio, y una capa superior, que es una capa de Al_2O_3 . Una capa rica en microporos, que incluye microporos que tienen un diámetro de 2 a 70 nm y tiene un grosor de capa predeterminado, se proporciona en la capa inferior en las proximidades de la
25 superficie de contacto entre las capas inferior y superior.

30 Cuando se estudió la relación entre una distribución de diámetro de microporos (con un diámetro de 2 a 70 nm) de la capa rica en microporos y las resistencias al desportillado/a la fractura de la capa de revestimiento duro, se obtuvo el siguiente conocimiento. Las resistencias al desportillado y a la fractura pueden mejorarse formando los microporos con una distribución de diámetro en la distribución bimodal (una distribución con dos picos) sin un patrón distribuido de manera uniforme en el intervalo de diámetros entre 2 nm a 70 nm.

35 Es más efectivo ajustar la distribución bimodal como sigue. El primer pico en el patrón de distribución bimodal de los microporos existe entre un intervalo de diámetros de 2 a 10 nm. La densidad de los microporos en el primer pico es de 200 a 500 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una. El segundo pico en el patrón de distribución bimodal de los microporos existe entre un intervalo de diámetros de 20 a 50 nm. La densidad de los microporos en el segundo pico es de 10 a 50 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una.

40 Un motivo del excelente efecto que se consigue disponiendo la distribución bimodal del diámetro de microporo puede explicarse como sigue. Los microporos con un gran diámetro contribuyen a absorber/debilitar el impacto térmico y mecánico, mejorando las resistencias al desportillado y a la fractura. Los microporos con un pequeño diámetro contribuyen a mejorar una fuerza de adhesión entre las capas inferior y superior aumentando el número de de nucleación del Al_2O_3 . Como resultado, se mejoran la resistencia a la fractura y la resistencia al desportillado.

Por ejemplo, la capa de Al_2O_3 con microporos que tiene la distribución de diámetro mencionada anteriormente puede formarse mediante un método de deposición química en fase de vapor descrito a continuación.

50 (a) La capa inferior se deposita en fase de vapor sobre la superficie del cuerpo de herramienta de corte hasta el grosor deseado que es un grosor de la capa de compuesto de Ti convencional sin la parte correspondiente a la capa rica en microporos.

55 (b) Se realiza un ataque químico con SF_6 introduciendo un gas a base de SF_6 en la condición A (explicada más adelante), formándose principalmente microporos con el diámetro de 2 a 10 nm, inmediatamente después de la reacción de formación de película (a).

(c) Después, se realiza de nuevo una deposición en fase de vapor de una capa de compuesto de Ti.

60 (d) Se realiza un ataque químico con SF_6 introduciendo un gas a base de SF_6 en la condición B (explicada más adelante), formándose principalmente microporos con el diámetro de 20 a 50 nm, inmediatamente después de la reacción de formación de película (c).

65 (e) Después, se realiza de nuevo una deposición en fase de vapor de una capa de compuesto de Ti.

(f) La capa rica en microporos se forma repitiendo el ciclo desde (b) hasta (e) en un periodo predeterminado y un

número de ciclos predeterminado.

(g) Después, la capa de Al_2O_3 se forma como la capa superior mediante un método de deposición en fase de vapor usando $\text{AlCl}_3\text{-CO}_2\text{-HCl-H}_2\text{S-H}_2$ como gas de reacción.

5

Realizando las etapas mencionadas anteriormente (a) a (g), la capa de revestimiento duro que tiene capas inferior y superior con los grosores de capa deseados se forma sobre la superficie del cuerpo de herramienta de corte. Cuando se realiza una observación de la sección transversal en la capa de revestimiento duro con un microscopio electrónico de barrido o un microscopio electrónico de transmisión, se observa la formación de microporos que tienen el diámetro de 2 a 70 nm en la capa rica en microporos en la capa de compuesto de Ti en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior. Además, el patrón de distribución de los diámetros de los microporos tiene el patrón de distribución bimodal, en el que el primer pico en el patrón de distribución bimodal de los microporos existe entre un intervalo de diámetros de 2 a 10 nm, una densidad de los microporos en el primer pico es de 200 a 500 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una, el segundo pico en el patrón de distribución bimodal de los microporos existe entre un intervalo de diámetros de 20 a 50 nm, y una densidad de los microporos en el segundo pico es de 10 a 50 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una.

10

15

20

25

La herramienta revestida, que es un aspecto de la presente invención, (a continuación en el presente documento, denominada "herramienta revestida de la presente invención") tiene la capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas superior e inferior. El patrón de distribución del diámetro de los microporos en la capa rica en microporos está en el patrón de distribución bimodal. Esta herramienta revestida de la presente invención tiene excelentes resistencias al desportillado y a la fractura incluso cuando se usa la herramienta revestida en el trabajo de corte intermitente de alta velocidad de acero e hierro de fundición, en el que se somete el filo de corte de la herramienta revestida a cargas de impacto e intermitentes.

[Medios para resolver el problema]

30

A continuación se muestran los aspectos de la presente invención.

35

40

(1) Herramienta de corte con revestimiento superficial que comprende: un cuerpo de herramienta de corte que consiste en un carburo cementado a base de carburo de tungsteno o un cermet a base de carbonitruro de titanio; y una capa de revestimiento duro proporcionada sobre una superficie del cuerpo de herramienta de corte, en la que, la capa de revestimiento duro consiste en una capa inferior y una capa superior; (a) la capa inferior es una capa de compuesto de titanio que está compuesta por una o más de una capa de carburo de titanio, una capa de nitruro de titanio, una capa de carbonitruro de titanio, una capa de carbóxido de titanio y una capa de oxycarbonitruro de titanio, y tiene un grosor de capa medio total de 3 a 20 μm ; (b) la capa superior, que se proporciona sobre la capa inferior, es una capa de óxido de aluminio que tiene un grosor de capa medio de 1 a 25 μm ; y una capa rica en microporos, que incluye microporos que tienen un diámetro de 2 a 70 nm y tiene un grosor de capa de 0,1 a 1 μm , se proporciona en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior.

45

(2) Herramienta de corte con revestimiento superficial según el apartado (1) mencionado anteriormente, en la que la distribución del diámetro de los microporos muestra un patrón de distribución bimodal.

50

(3) Herramienta de corte con revestimiento superficial según el apartado (2) mencionado anteriormente, en la que, un primer pico en el patrón de distribución bimodal de los microporos existe entre un intervalo de diámetros de 2 a 10 nm; una densidad de los microporos en el primer pico es de 200 a 500 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una; un segundo pico en el patrón de distribución bimodal de los microporos existe entre un intervalo de diámetros de 20 a 50 nm; y una densidad de los microporos en el segundo pico es de 10 a 50 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una.

55

60

La herramienta revestida de la presente invención tiene una capa de revestimiento duro que incluye una capa inferior, que es una capa de compuesto de Ti, y una capa superior, que es una capa de Al_2O_3 . Hay una capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas superior e inferior. El patrón de distribución del diámetro de los microporos en la capa rica en microporos está en el patrón de distribución bimodal. Esta herramienta revestida de la presente invención tiene excelentes resistencias al desportillado y a la fractura incluso cuando se usa la herramienta revestida en el trabajo de corte intermitente de alta velocidad de acero e hierro de fundición, en el que se somete el filo de corte de la herramienta revestida a cargas de impacto e intermitentes. Como resultado, la herramienta revestida de la presente invención muestra una excelente resistencia al desgaste durante un largo periodo de tiempo de uso y tiene una larga vida útil.

Breve descripción de los dibujos

65

La figura 1 es un diagrama esquemático de los microporos en la capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas superior e inferior en la herramienta revestida de la presente invención.

5 La figura 2 es un diagrama esquemático que muestra una imagen ampliada de los microporos en la capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas superior e inferior en la herramienta revestida de la presente invención.

10 La figura 3 es una distribución de diámetro de los microporos en la capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas superior e inferior en la herramienta revestida de la presente invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

15 A continuación se explican en detalle realizaciones de la presente invención.

[Capa de compuesto de Ti en la capa inferior]

20 La capa inferior, que es una capa de compuesto de titanio que está compuesta por una o más de una capa de carburo de titanio, una capa de nitruro de titanio, una capa de carbonitruro de titanio, una capa de carbóxido de titanio y una capa de oxicarbonitruro de titanio, puede formarse mediante deposición química en fase de vapor en condiciones convencionales. La capa de compuesto de Ti tiene una resistencia a una alta temperatura, que contribuye a una resistencia a una alta temperatura de la capa de revestimiento duro. Además, la capa de compuesto de Ti se adhiere fuertemente tanto al cuerpo de herramienta de corte como a la capa superior, que está constituida por una capa de Al_2O_3 . Por tanto, la capa de compuesto de Ti contribuye a una adhesión mejorada de la capa de revestimiento duro al cuerpo de herramienta de corte. Cuando el grosor promedio total de la capa de compuesto de Ti es inferior a $3\ \mu m$, no pueden obtenerse los efectos mencionados anteriormente. Por otro lado, cuando el grosor de la capa de compuesto de Ti es superior a $20\ \mu m$, se produce el desportillado de manera más frecuente. Por tanto, el grosor promedio total de la capa de compuesto de Ti se establece en de 3 a $20\ \mu m$.

[Capa de Al_2O_3 en la capa superior]

35 Se conoce bien que la capa de Al_2O_3 en la capa superior tiene muy buena dureza a alta temperatura y resistencia al calor. Cuando el grosor promedio de la capa de Al_2O_3 es inferior a $1\ \mu m$, la resistencia al desgaste no puede conservarse durante un largo periodo de tiempo de uso. Por otro lado, cuando el grosor promedio de la capa de Al_2O_3 es superior a $25\ \mu m$, resulta fácil que se agranden los granos de cristal de Al_2O_3 . Como resultado, se deterioran la resistencia al desportillado y a la fractura en el trabajo de corte intermitente de alta velocidad, además de la reducción de la resistencia y la dureza a una alta temperatura. Por tanto, el grosor promedio de la capa de Al_2O_3 se establece en de 1 a $25\ \mu m$.

[Capa rica en microporos proporcionada en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior]

45 Hay microporos que tienen diámetros de 2 a 70 nm en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior en la herramienta revestida de la presente invención. La capa inferior tiene una excelente resistencia y dureza a una alta temperatura en un trabajo de corte intermitente de alta velocidad en el que se expone el filo de corte de la herramienta revestida a una alta temperatura y se somete a choque mecánico y térmico. Al mismo tiempo, la capa inferior muestra excelentes resistencias al desportillado y a la fractura. Además, pueden obtenerse resistencias al desportillado y a la fractura incluso más altas disponiendo la capa rica en microporos con la distribución bimodal (difásica) de patrón de diámetro, en lugar de disponer los microporos con diámetros de 2 nm a 70 nm distribuidos de manera uniforme.

[Formación de la capa rica en microporos]

55 La capa rica en microporos proporcionada a la herramienta revestida de la presente invención puede formarse mediante ataque químico en dos condiciones que se explican a continuación sobre la superficie de la capa inferior formada en condiciones de deposición química en fase de vapor convencionales.

60 La capa rica en microporos que tiene un patrón de distribución de diámetro predeterminado puede formarse en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior introduciendo un gas de reacción para formar la capa inferior y realizando un ataque químico en dos condiciones diferentes alternativas.

[Condición A]

65 El ataque químico con SF_6 en la condición A se realiza durante de 5 a 30 minutos en las condiciones descritas a

continuación.

Composición del gas de reacción (% en volumen):

5 SF₆: del 5 al 10 %

H₂: Resto

Temperatura de la atmósfera de reacción: de 800 a 950°C

10 Presión de la atmósfera de reacción: de 4 a 9 kPa.

[Condición B]

15 El ataque químico con SF₆ en la condición B se realiza durante de 4 a 30 minutos en las condiciones descritas a continuación.

Composición del gas de reacción (% en volumen):

20 SF₆: del 5 al 10 %

H₂: Resto

Temperatura de la atmósfera de reacción: de 1000 a 1050°C

25 Presión de la atmósfera de reacción: de 13 a 27 kPa.

[Patrón de distribución de diámetros de microporos en la capa rica en microporos]

30 Se forma una capa rica en microporos en las condiciones de ataque químico mencionadas anteriormente en la capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior. El patrón de distribución de diámetro de los microporos en la capa rica en microporos se muestra en la figura 3.

35 Tal como se muestra en la figura 3, hay microporos con diámetros de 2 a 70 nm en la capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior. La distribución de frecuencia del diámetro de microporo muestra un patrón de distribución bimodal. En la gráfica de distribución, el primer pico (el pico con menor valor de diámetro en el patrón bimodal) está ubicado entre 2 y 10 nm. La densidad de los microporos en el primer pico es de 200 a 500 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una. El segundo pico (el pico con mayor valor de diámetro en el patrón bimodal) está ubicado entre 20 y 50 nm. La densidad de los microporos en el segundo pico es de 10 a 50 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una.

45 A continuación se explica el motivo de establecer la densidad del microporo en el primer pico a de 200 a 500 poros/ μm^2 . Cuando la densidad de microporos con diámetros de 2 a 10 nm es inferior a 200 poros/ μm^2 , no puede aumentarse suficientemente el número de nucleación de Al₂O₃. Por otro lado, cuando la densidad del primer pico es superior a 500 poros/ μm^2 , la porosidad pasa a ser demasiado alta, fragilizando la región en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior y reduciendo una resistencia al desgaste.

50 A continuación se explica el motivo de establecer la densidad de microporos en el segundo pico a de 10 a 50 poros/ μm^2 . Cuando la densidad de microporos con diámetros de 20 a 50 nm es inferior a 10 poros/ μm^2 o superior a 50 poros/ μm^2 , la capa inferior no puede absorber/debilitar los impactos térmicos/mecánicos suficientemente. Como resultado, no pueden mejorarse suficientemente las resistencias al desportillado y a la fractura de la herramienta revestida.

60 A continuación se explica el motivo de establecer los diámetros de los microporos a de 2 a 70 nm. Cuando el diámetro de los microporos, que se forman en la capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior, es inferior a 2 nm, no puede obtenerse el efecto de absorción/debilitación de impactos. Por otro lado, cuando el diámetro de los microporos es superior a 70 nm, la tenacidad de la capa inferior se reduce significativamente. Por tanto, para conservar la resistencia y la dureza a una alta temperatura y el efecto de absorción/debilitación de impactos ante las cargas de impacto e intermitentes en la capa inferior, es necesario que los diámetros de los microporos formados en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior sean de 2 a 70 nm. A continuación se explica el motivo de establecer el grosor de capa de la capa rica en microporos en de 0,1 a 1 μm . Cuando el grosor de capa de la capa

65

rica en microporos es inferior a $0,1 \mu\text{m}$, no puede conseguirse suficientemente el efecto de absorción/debilidad de impactos por los microporos. Por otro lado, cuando es superior a $1 \mu\text{m}$, se reduce la tenacidad en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior. Como resultado, no pueden conseguirse suficientemente resistencias al desportillado y a la fractura.

5

La herramienta revestida de la presente invención se explica en detalle específicamente a continuación haciendo referencia a ejemplos.

10

Se prepararon polvos de WC, polvos de TiC, polvos de ZrC, polvos de VC, polvos de TaC, polvos de NbC, polvos de Cr_3C_2 , polvos de TiN y polvos de Co como polvos de material de partida. Cada partícula de todos los polvos tiene un diámetro promedio de 1 a $3 \mu\text{m}$. Los polvos mencionados anteriormente se combinaron hasta conseguir la composición de combinación mostrada en la tabla 1. Entonces se les añadió cera. Después se sometieron al mezclado mediante molino de bolas en acetona durante 24 horas. Después, se conformaron a presión las mezclas a 98 MPa hasta obtener productos compactados en verde, tras secar a presión reducida. Los productos compactados en verde se sinterizaron durante 1 hora a una temperatura predeterminada que osciló desde los 1370 hasta los 1470°C en vacío de 5 Pa. Tras la sinterización, los cuerpos sinterizados se sometieron a trabajo de rectificado (R: 0,07 mm) en sus filos de corte hasta obtener los cuerpos de herramienta de corte A a E constituidos por carburo cementado a base de WC con una forma de inserción definida por ISO-CNMG120408.

15

20

También se prepararon polvos de TiCN (TiC/TiN = 50/50 en razón de masa), polvos de Mo_2C , polvos de ZrC, polvos de NbC, polvos de TaC, polvos de WC, polvos de Co y polvos de Ni como polvos de material de partida. Cada partícula de todos los polvos tiene un diámetro promedio de $0,5$ a $2 \mu\text{m}$. Los polvos mencionados anteriormente se combinaron hasta obtener la composición de combinación mostrada en la tabla 2. Se mezclaron en húmedo con un molino de bolas durante 24 horas. Después, las mezclas se conformaron a presión a 98 MPa hasta obtener productos compactados en verde, tras secar a presión reducida. Los productos compactados en verde se sinterizaron durante 1 hora a 1540°C en una atmósfera de nitrógeno de 1,3 kPa. Tras la sinterización, los cuerpos sinterizados se sometieron a trabajo de rectificado (R: 0,07 mm) en sus filos de corte hasta obtener los cuerpos de herramienta de corte a a e constituidos de cermet a base de TiCN con la forma de inserción definida por ISO-CNMG120408.

25

30

A continuación, se realizaron los siguientes procedimientos sobre la superficie de los cuerpos de herramienta de corte A a E, y a a e con un aparato de deposición química en fase de vapor convencional.

35

(a) Como capa inferior de la capa de revestimiento duro, se depositaron en fase de vapor capas de compuesto de Ti en las condiciones mostradas en la tabla 3.

40

(b) A continuación, se detuvo la formación de película en el procedimiento (a) y se realizó ataque químico con SF_6 durante un periodo de tiempo predeterminado en la condición A mostrada en la tabla 4. Entonces, se realizó de nuevo el procedimiento de formación de película (a). Después, se realizó ataque químico con SF_6 durante un periodo de tiempo predeterminado en la condición B mostrada en la tabla 4. Después, se realizó de nuevo el procedimiento de formación de película (a).

45

(c) La capa rica en microporos se formó repitiendo el ciclo de ataque químico, que se describió en el procedimiento (b), en un número predeterminado, depositando en fase de vapor las capas de compuesto de Ti hasta los grosores deseados tal como se muestra en la tabla 5.

50

(d) A continuación, se depositaron en fase de vapor las capas de Al_2O_3 hasta los grosores de capa deseados mostrados en la tabla 3, como capa superior de la capa de revestimiento duro.

55

Realizando los procedimientos (a) a (d) descritos anteriormente, se fabricaron las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 15. Se depositaron en fase de vapor capas de revestimiento duro en las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 15. Las capas de revestimiento duro incluyen la capa inferior mostrada en la tabla 5, la capa rica en microporos con la distribución bimodal de la distribución de diámetro en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior mostrada en la tabla 6, y la capa superior (capa de Al_2O_3) con los grosores deseados mostrados en la tabla 5. Además, realizando los procedimientos (a) a (d) descritos anteriormente, se fabricaron las herramientas revestidas de la presente invención 16 a 17. En este caso, el procedimiento (b) se realizó en una única condición mostrada en la tabla 4. Depositando en fase de vapor la capa de revestimiento duro constituida por la capa inferior mostrada en la tabla 5, la capa rica en microporos que incluye microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior mostrada en la tabla 6, y la capa superior (capa de Al_2O_3) con los grosores de capa deseados mostrados en la tabla 5, se fabricaron las herramientas revestidas de la presente invención 16 a 17.

60

65

Se observaron capas de compuesto de Ti en las capas inferiores de las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 17 a través de múltiples de las zonas de visión con un microscopio electrónico de barrido (aumento: 50000 veces). La existencia de la estructura de película, que se muestra en la figura 1 e incluye la capa rica en microporos en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior, se

confirmó en todas las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 17. Entonces, se observaron capas ricas en microporos de la herramienta revestida de la presente invención 1 a 15, que estaban ubicadas en las capas inferiores en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior, con un microscopio electrónico de barrido (aumento: 50000 veces) y un microscopio electrónico de transmisión (aumento: 200000 veces) a lo largo de la superficie de contacto en una longitud de 10 μm en múltiples vistas. Cuando se observaron microporos en cada una de las múltiples vistas, la distribución de diámetro de los microporos mostró el patrón de distribución mostrado en la figura 3.

Además, con fines comparativos, se depositaron en fase de vapor capas de compuesto de Ti sobre las superficies de los cuerpos de herramienta de corte A a E y a a e, en las condiciones mostradas en la tabla 3, y hasta los grosores de capa deseados mostrados en la tabla 5, como capas inferiores de la misma manera que las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 17.

Entonces, se depositaron en fase de vapor capas superiores constituidas por Al_2O_3 sobre la capa inferior en las condiciones mostradas en la tabla 3, y hasta los grosores de capa deseados mostrados en la tabla 5, como capa superior de la capa de revestimiento duro, para obtener las herramientas revestidas comparativas 1 a 17.

Se midió el grosor de cada una de las capas que constituyen las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 17 y las herramientas revestidas comparativas 1 a 17, con un microscopio electrónico de barrido. Cada una de las capas constituyentes tuvo un grosor promedio de capa que fue sustancialmente el mismo que los grosores de capa deseados mostrados en la tabla 5.

[TABLA 1]

Tipo		Composición de combinación (% en masa)								
		Co	TiC	ZrC	VC	TaC	NbC	Cr ₃ C ₂	TiN	WC
Cuerpo de herramienta de corte	A	6,5	1,5	-	-	-	3,0	0,1	1,5	Resto
	B	7,5	2,0	-	-	4,0	0,5	-	1,1	Resto
	C	8,3	-	0,5	-	0,5	2,5	0,2	2	Resto
	D	6,5	-	-	-	1,7	0,2	-	-	Resto
	E	10	-	-	0,2	-	-	0,31	-	Resto

[TABLA 2]

Tipo		Composición de combinación (% en masa)							
		Co	Ni	ZrC	TaC	NbC	Mo ₂ C	WC	TiCN
Cuerpo de herramienta de corte	a	18,5	8,5	-	10	-	10,5	16	Resto
	b	10,5	-	-	-	1	6	10,5	Resto
	c	12	6,5	-	11	2	-	-	Resto
	d	12	7	1	8	-	10,5	10,5	Resto
	e	15	8,5	-	10	-	9,5	14,5	Resto

[TABLA 3]

Capa constituyente de la capa de revestimiento duro		Condiciones de revestimiento (presión y temperatura de la atmósfera de reacción expresadas en kPa y °C, respectivamente)			
Tipo	Símbolo	Composición del gas de reacción (% en volumen)	Atmósfera de reacción		
			Presión	Temperatura	
Capa de compuesto de Ti	TiC	TiC	TiCl ₄ : 4,2%, CH ₄ : 8,5%, H ₂ : resto	7	1020
	TiN (primera capa)	TiN	TiCl ₄ : 4,2%, N ₂ : 30%, H ₂ : resto	30	900
	TiN (distinta de la primera capa)	TiN	TiCl ₄ : 4,2%, N ₂ : 35%, H ₂ : resto	50	1040
	I-TiCN	I-TiC N	TiCl ₄ : 2%, CH ₃ CN: 0,7%, N ₂ : 10%, H ₂ : resto	7	900
	TiCN	TiCN	TiCl ₄ : 2%, CH ₄ : 1%, N ₂ : 15%, H ₂ : resto	13	1000
	TiCO	TiCO	TiCl ₄ : 4,2%, CO: 4%, H ₂ : resto	7	1020

ES 2 526 084 T3

	TiCNO	TiCN O	TiCl ₄ : 2%, CO: 1%, CH ₄ : 1%, N ₂ : 5%, H ₂ : resto	13	1000
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	AlCl ₃ : 2,2%, CO ₂ : 5,5%, HCl: 2,2%, H ₂ S: 0,2%, H ₂ : resto	7	1000

[TABLA 4]

Tipo de ataque químico con SF ₆	Símbolo de condición de ataque químico con SF ₆	Composición del gas (% en volumen)	Presión de atmósfera (kPa)	Temperatura de atmósfera (°C)	Tiempo de ataque químico (min)	Número de veces de ciclo de ataque químico con SF ₆
a	A	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto	5	870	7	13
	B	SF ₆ : 6%, H ₂ : resto	16	1030	17	
b	A	SF ₆ : 10%, H ₂ : resto	7	880	14	19
	B	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto	21	1000	20	
c	A	SF ₆ : 5%, H ₂ : resto	8	930	15	15
	B	SF ₆ : 10%, H ₂ : resto	17	1020	8	
d	A	SF ₆ : 6%, H ₂ : resto	7	800	12	13
	B	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto	16	1040	5	
e	A	SF ₆ : 6%, H ₂ : resto	9	840	17	18
	B	SF ₆ : 8%, H ₂ : resto	27	1020	26	
f	A	SF ₆ : 10%, H ₂ : resto	7	890	8	15
	B	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto	27	1050	10	
g	A	SF ₆ : 8%, H ₂ : resto	8	930	30	23
	B	SF ₆ : 5%, H ₂ : resto	23	1010	30	
h	A	SF ₆ : 5%, H ₂ : resto	4	800	24	16
	B	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto	24	1040	4	
i	A	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto	5	930	5	12
	B	SF ₆ : 5%, H ₂ : resto	25	1050	10	
j	A	SF ₆ : 6%, H ₂ : resto	7	870	10	13
	B	SF ₆ : 8%, H ₂ : resto	21	1020	8	
k	A	SF ₆ : 8%, H ₂ : resto	7	930	7	13
	B	SF ₆ : 9%, H ₂ : resto	16	1020	6	
l	A	SF ₆ : 5%, H ₂ : resto	5	810	5	12
	B	SF ₆ : 6%, H ₂ : resto	15	1040	22	

m	A	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto	8	920	20	19
	B	SF ₆ : 10%, H ₂ : resto	20	1020	7	
n	A	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto	5	890	6	12
	B	SF ₆ : 6%, H ₂ : resto	20	1030	5	
o	A	SF ₆ : 9%, H ₂ : resto	9	950	22	22
	B	SF ₆ : 5%, H ₂ : resto	13	1000	4	
p*	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto		5	920	7	16
q*	SF ₆ : 7%, H ₂ : resto		22	1030	6	20

* En los tipos de ataque químico con SF₆ p y q, se realizó un único ataque químico con SF₆ en el número de veces del ciclo de ataque químico con SF₆

[TABLA 5]

Tipo	Número	Símbolo de cuerpo de herramienta de corte	Capa inferior de la capa de revestimiento duro (los números entre paréntesis indican el grosor de capa deseado (µm) de la capa)				Grosor de capa total deseado promedio (µm)	Capa superior de la capa de revestimiento duro (Al ₂ O ₃)
			Primera capa	Segunda capa	Tercera capa	Cuarta capa		Grosor de capa deseado promedio (µm)
Herramientas revestidas de la presente invención/herramientas revestidas comparativas	1	a	TiN (1)	I-TiCN (17,5)	TiN (1)	TiCNO (0,5)	20	7
	2	A	TiCN (1)	I-TiCN (8,5)	TiCO (0,5)	-	10	4
	3	b	TiN (1)	I-TiCN (4)	TiC (4)	TiCNO (1)	10	15
	4	B	TiC (1)	I-TiCN (9)	-	-	10	1
	5	c	TiN (1)	I-TiCN (4,5)	TiCNO (0,5)	-	6	25
	6	C	TiN (0,5)	I-TiCN (1,5)	TiC (0,5)	TiCNO (0,5)	3	12
	7	d	TiN (0,5)	I-TiCN (10)	TiC (2)	TiCNO (0,3)	12,8	5
	8	D	TiN (1)	TiCN (19)	-	-	20	6
	9	e	TiC (0,5)	I-TiCN (9)	TiCO (0,5)	-	10	13
	10	E	TiN (1)	TiC (1)	TiCN (7)	TiCO (1)	10	4
	11	A	TiN (0,3)	I-TiCN (5)	TiCNO (0,7)	TiCO (0,1)	6,1	22
	12	a	TiN (1)	I-TiCN (10)	TiCO (0,5)	-	11,5	2
	13	B	TiN (0,5)	I-TiCN (12)	TiN (0,5)	TiCNO (0,2)	13,2	9
	14	b	TiN (0,6)	I-TiCN (7)	TiCNO (0,3)	-	7,9	16
	15	C	TiN (0,4)	I-TiCN (3)	TiCN (0,5)	TiCO (0,1)	4	7
	16	c	TiN (0,4)	I-TiCN (6)	TiCO (0,4)	-	6,8	6
	17	D	TiN (0,3)	I-TiCN (8)	TiCNO (0,5)	TiCO (0,2)	9	3

[TABLA 6]

Tipo	Símbolo de cuerpo de herramienta de corte	Tipo de ataque químico con SF ₆	Capa rica en microporos					
			Grosor de capa de la capa rica en microporos (μm)	Primer pico (diámetro: de 2 a 10 nm) de microporos en la gráfica de distribución de diámetro		Segundo pico (diámetro: de 20 a 50 nm) de microporos en la gráfica de distribución de diámetro		
				Densidad de poros (poros/μm ²)	Ubicación del pico (nm)	Densidad de poros (poros/μm ²)	Ubicación del pico (nm)	
Herramientas revestidas de la presente invención	1	a	a	0,3	222	6	29	26
	2	A	b	0,5	345	6	39	36
	3	b	c	0,8	270	8	25	28
	4	B	d	1	249	4	16	26
	5	c	e	0,4	300	8	50	48
	6	C	f	0,5	268	6	28	50
	7	d	g	0,2	500	8	41	40
	8	D	h	0,9	303	2	18	44
	9	e	i	0,1	210	6	23	48
	10	E	j	0,6	240	6	24	36
	11	A	k	0,1	241	8	19	24
	12	a	l	0,4	200	4	35	22
	13	B	m	0,2	353	8	24	34
	14	b	n	0,3	215	6	16	34
	15	C	o	0,1	435	10	10	20
	16	c	p	0,4	218*	6*	-*	-*
	17	D	q	0,2	-*	-*	18*	42*

* En los tipos 16 y 17, las distribuciones de diámetro de poro no mostraron el patrón de distribución bimodal. En el tipo 16, el pico de la distribución de diámetro de poro se ubicó en 6 nm, que estaba dentro del intervalo de 2 a 10 nm. En el tipo 17, el pico de la distribución de diámetro de se ubicó en 42 nm, que estaba dentro del intervalo de 20 a 50 nm.

5 A continuación, se realizó un ensayo de herramienta de corte en las condiciones mostradas en la tabla 7, usando las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 17 y las herramientas de corte revestidas comparativas 1 a 17. En el ensayo de herramienta de corte se midió la cantidad de desgaste de flanco de la herramienta revestida.

Los resultados de las mediciones en el ensayo se indicaron en la tabla 8.

10

[TABLA 7]

Condiciones para el corte intermitente de alta velocidad	Ensayo de corte 1 (corte intermitente de alta velocidad de acero aleado)	Ensayo de corte 2 (corte intermitente de alta velocidad de acero al carbono)	Ensayo de corte 3 (corte intermitente de alta velocidad de hierro de fundición)
Pieza de trabajo	SCM445	S15C	FC300
Velocidad de corte	385 m/min	390 m/min	400 m/min
Avance	0,26 mm/rev	0,5 mm/rev	0,3 mm/rev
Profundidad del corte	3 mm	2mm	2 mm
Fluido de corte	No usado	No usado	Usado
Tiempo de corte	5 min	5 min	5 min
Observaciones	Velocidad de corte convencional: 200 m/min	Velocidad de corte convencional: 250 m/min	Velocidad de corte convencional: 250 m/min

Nota: La pieza de trabajo usada en los ensayos es una barra redonda con cuatro ranuras que se extienden en la dirección longitudinal de la barra. Las cuatro ranuras están equidistantes sobre la superficie periférica externa de la barra.

[TABLA 8]

Tipo	Cantidad de desgaste de flanco (mm)			Tipo	Resultado de ensayo de corte (min)				
	Condición de corte 1	Condición de corte 2	Condición de corte 3		Condición de corte 1	Condición de corte 2	Condición de corte 3		
Herramientas revestidas de la presente invención	1	0,22	0,20	0,24	Herramientas revestidas comparativas	1	1,6	3,3	2,7
	2	0,23	0,20	0,22		2	1,8	3,5	3,3
	3	0,19	0,16	0,18		3	1,0	1,6	1,4
	4	0,27	0,28	0,29		4	2,5	4,3	4,8
	5	0,15	0,14	0,16		5	0,7	1,0	1,3
	6	0,22	0,20	0,22		6	1,4	3,0	2,2
	7	0,21	0,19	0,22		7	2,1	3,7	3,5
	8	0,19	0,18	0,22		8	1,5	2,5	3,6
	9	0,18	0,16	0,18		9	1,4	2,3	2,4
	10	0,23	0,28	0,24		10	2,0	4,0	3,2
	11	0,18	0,16	0,19		11	0,9	1,6	1,9
	12	0,26	0,29	0,25		12	3,2	4,5	4,5
	13	0,25	0,20	0,22		13	1,8	2,7	3,4
	14	0,20	0,20	0,19		14	1,0	1,3	1,8
	15	0,22	0,23	0,22		15	1,6	3,1	3,1
	16	0,27	0,29	0,27		16	0,7	1,3	1,4
	17	0,28	0,28	0,29		17	0,9	2,3	2,4

Nota: El resultado de ensayo de corte para las herramientas revestidas comparativas 1 a 17 es el tiempo de corte (min) en el que finalizó la vida útil de las herramientas revestidas comparativas debido a desportillado, fractura, o similar.

5 Los resultados mostrados en las tablas 5 a 8 demuestran lo siguiente. Las herramientas revestidas de la presente invención tienen una capa rica en microporos con una distribución de diámetro predeterminada en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior. Las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 17 mostraron excelentes resistencias al desportillado y a la fractura incluso cuando se usaron en un trabajo de corte intermitente de alta velocidad sobre acero, hierro de fundición, etc., en el que se genera un alto calor y sus filos de corte se someten a altas cargas de impacto intermitentes, debido a la configuración mencionada anteriormente. Como resultado, la herramienta revestida de la presente invención 1 a 17 muestra una excelente resistencia al desgaste durante un largo periodo de tiempo de uso. Además, se demostró claramente que las herramientas revestidas de la presente invención 1 a 17 mostraron una resistencia al desgaste incluso mejor, cuando la capa rica en microporos tenía una distribución de diámetro de microporo predeterminada.

15 Los resultados mostrados en las tablas 5 a 8 también demuestran lo siguiente. Las herramientas revestidas comparativas 1 a 17 no tienen la capa rica en microporos con una distribución de diámetro predeterminada. Cuando se usaron estas herramientas revestidas comparativas 1 a 15 en el trabajo de corte intermitente de alta velocidad, en el que se genera alto calor y se someten sus filos de corte a altas cargas de impacto intermitentes, su vida útil finalizó en un corto periodo de tiempo debido a la producción de desportillado, fractura o similar.

20 **Aplicabilidad industrial**

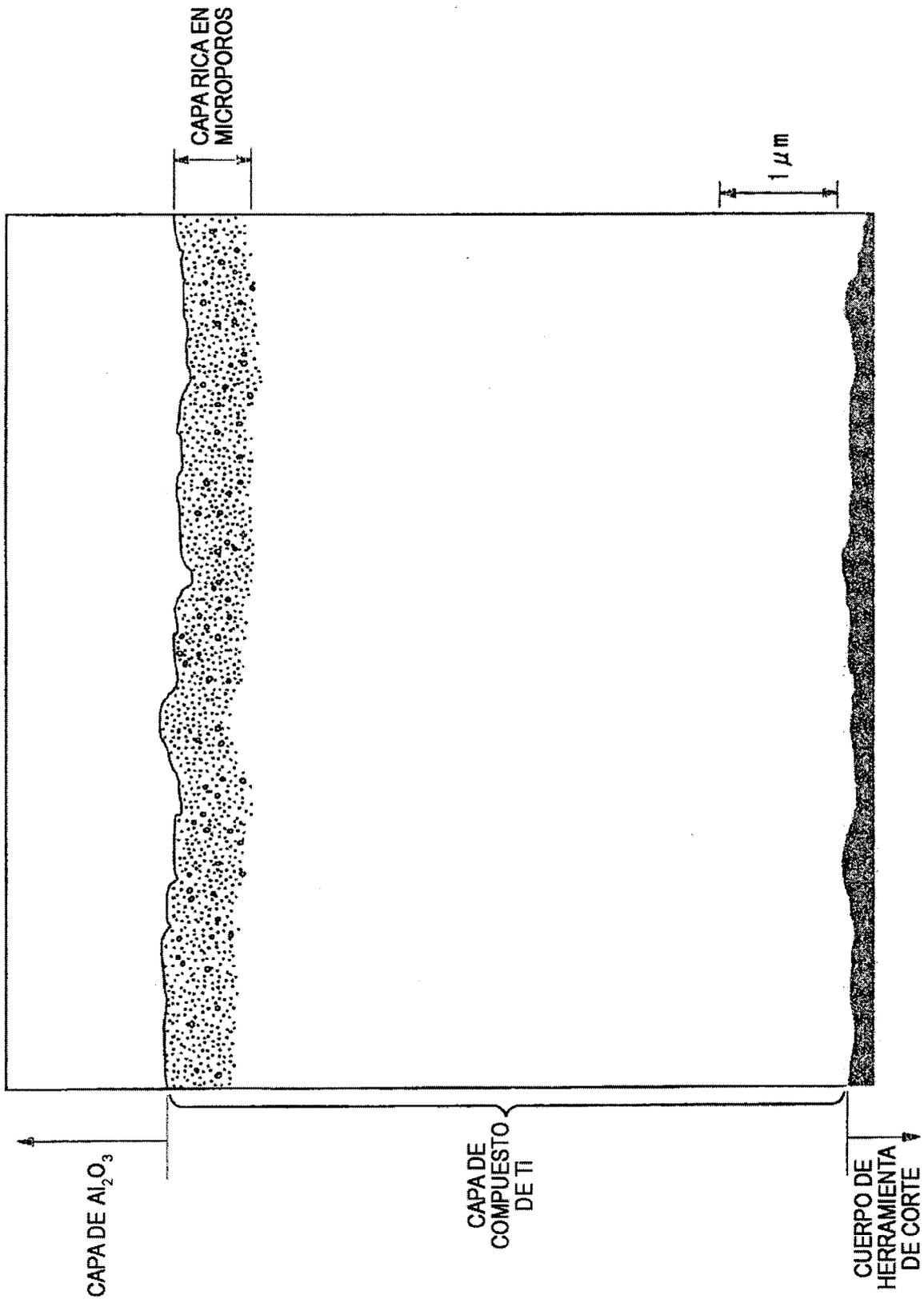
25 La herramienta revestida, que es un aspecto de la presente invención, muestra excelentes resistencias al desportillado y a la fractura en un trabajo de corte intermitente de alta velocidad sobre acero, hierro de fundición, etc., en el que se genera un alto calor y su filo de corte se somete a altas cargas de impacto intermitentes. Como resultado, se prolonga la vida útil de la herramienta revestida. Además, los efectos técnicos descritos anteriormente pueden obtenerse no sólo en el trabajo de corte intermitente de alta velocidad, sino en condiciones de corte de alta velocidad, condiciones de trabajo de corte duras de alta velocidad tal como un corte de alta profundidad y un corte con un avance elevado, o similares.

30

REIVINDICACIONES

1. Herramienta de corte con revestimiento superficial que comprende:
- 5 un cuerpo de herramienta de corte que consiste en un carburo cementado a base de carburo de tungsteno o un cermet a base de carbonitruro de titanio; y
- una capa de revestimiento duro proporcionada sobre una superficie del cuerpo de herramienta de corte,
- 10 en la que la capa de revestimiento duro consiste en una capa inferior y una capa superior;
- (a) la capa inferior es una capa de compuesto de titanio que está compuesta por una o más de una capa de carburo de titanio, una capa de nitruro de titanio, una capa de carbonitruro de titanio, una capa de carbóxido de titanio y una capa de oxicarbonitruro de titanio, y tiene un grosor de capa medio total de 3 a 20 μm ;
- 15 (b) la capa superior, que se proporciona sobre la capa inferior, es una capa de óxido de aluminio que tiene un grosor de capa medio de 1 a 25 μm ; y
- 20 una capa rica en microporos, que incluye microporos que tienen un diámetro de 2 a 70 nm y tiene un grosor de capa de 0,1 a 1 μm , se proporciona en la capa inferior en las proximidades de la superficie de contacto entre las capas inferior y superior.
2. Herramienta de corte con revestimiento superficial según la reivindicación 1, en la que la distribución del diámetro de los microporos muestra un patrón de distribución bimodal.
- 25
3. Herramienta de corte con revestimiento superficial según la reivindicación 2,
- en la que un primer pico en el patrón de distribución bimodal del diámetro de los microporos existe entre un intervalo de diámetros de 2 a 10 nm;
- 30 una densidad de los microporos en el primer pico es de 200 a 500 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una;
- 35 un segundo pico en el patrón de distribución bimodal del diámetro de los microporos existe entre un intervalo de diámetros de 20 a 50 nm; y
- una densidad de los microporos en el segundo pico es de 10 a 50 poros/ μm^2 , cuando se establece una ventana de secciones en la distribución de frecuencia en 2 nm de diámetro cada una.
- 40

FIG. 1



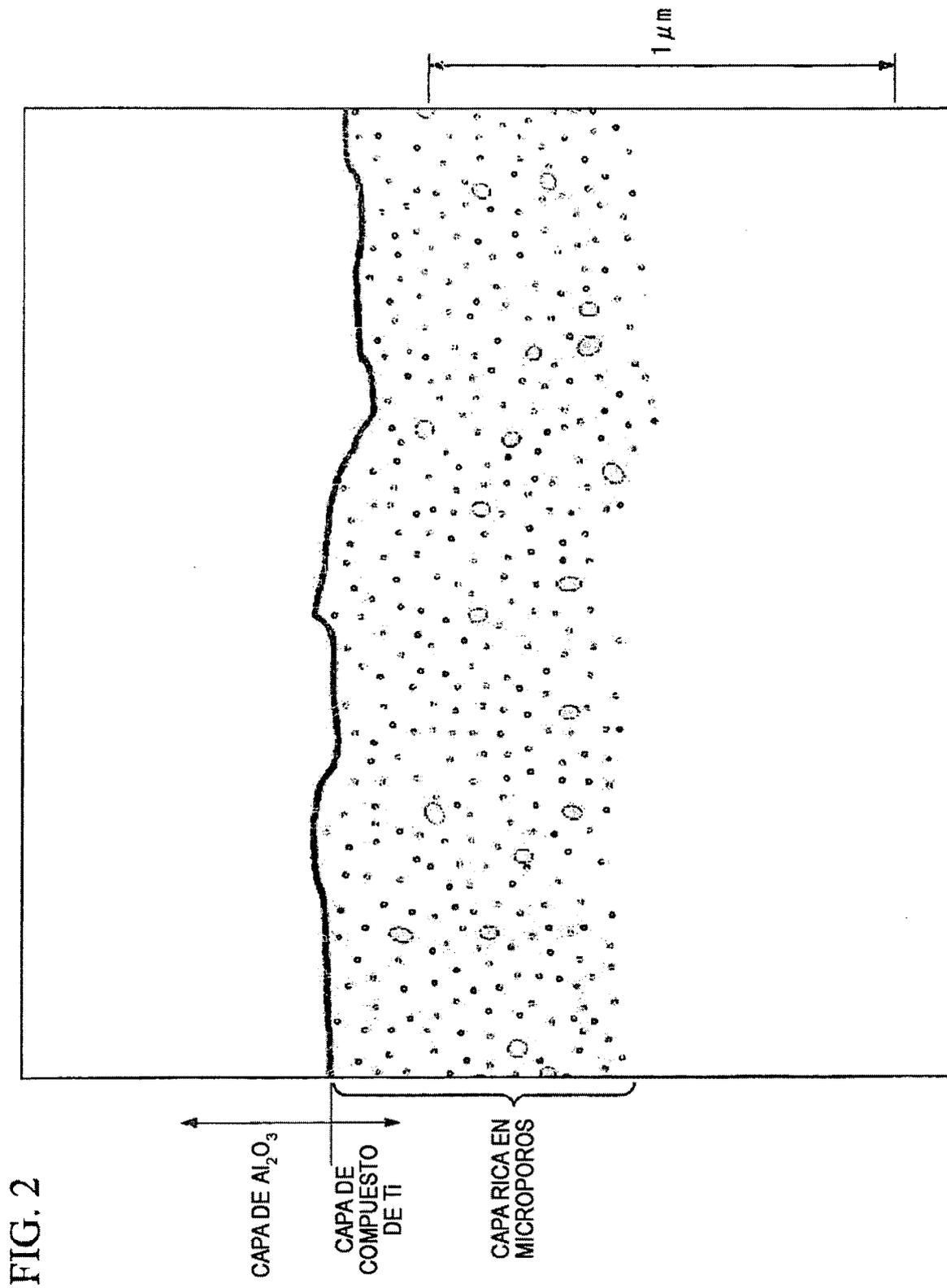
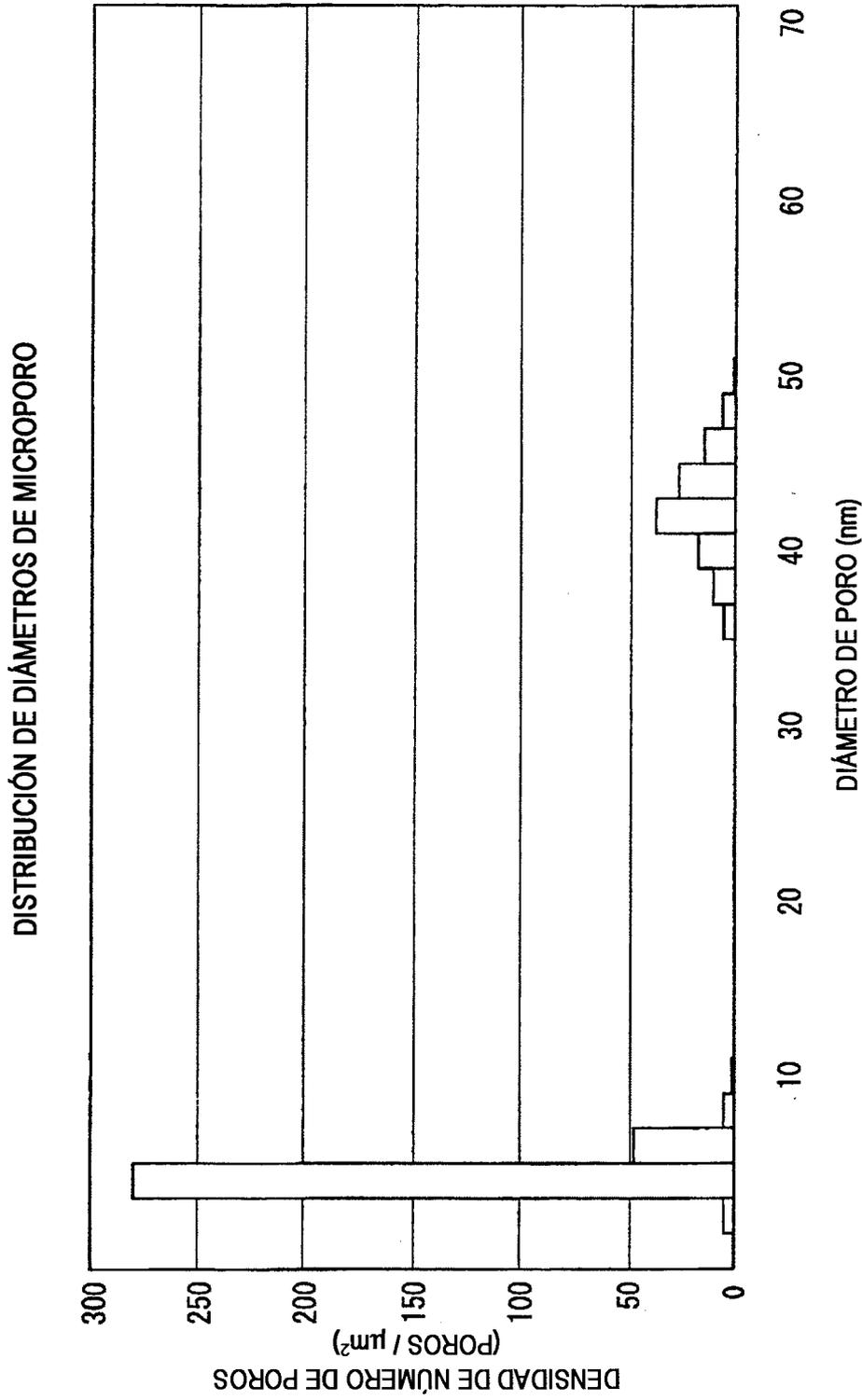


FIG. 3



* La gráfica de distribución mostrada arriba indica un patrón de distribución de microporos con diámetros de 0 a 70 nm. Los microporos se contaron cada diámetro de 2 nm y se calcularon las densidades de número de poros para trazar la gráfica de distribución.