

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 123**

51 Int. Cl.:

**C23C 16/34** (2006.01)

**C23C 16/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.03.2015 PCT/EP2015/054450**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15135802**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.03.2015 E 15709872 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3117021**

54 Título: **Capas de TiAlCN con estructura laminar**

30 Prioridad:

**11.03.2014 DE 102014103220**

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

**22.08.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STIENS, DIRK;  
MANNS, THORSTEN y  
RUPPI, SAKARI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 679 123 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

Capas de TiAlCN con estructura laminar

Objeto de la invención

5 La invención se refiere a una herramienta con un cuerpo básico de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido, y a un revestimiento antidesgaste de una o varias capas aplicado sobre el mismo en el procedimiento CVD, con un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ , presentando el revestimiento antidesgaste al menos una capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  con coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  y  $0,75 \leq z < 1,15$ , y con un grosor en el intervalo de 1,5  $\mu\text{m}$  a 17  $\mu\text{m}$ . La invención se refiere además a un procedimiento para la producción de tal herramienta.

Antecedentes de la invención

10 Las placas de corte para la elaboración de materiales, en especial para la mecanización de metal con desprendimiento de viruta, están constituidas por un cuerpo sustrato de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido, que está provisto casi siempre de un revestimiento de material duro de una o varias capas para la mejora de las propiedades de corte y/o desgaste. El revestimiento de material duro está constituido por capas superpuestas de fases de material duro monometálicas o metálicas mixtas. Son ejemplos de fases de material duro monometálicas  
15 TiCN, TiC, TiCN y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Son ejemplos de fases metálicas mixtas, en las que un metal está sustituido parcialmente por otro en un cristal, TiAlN y TiAlCN. Los revestimientos del tipo citado anteriormente se aplican mediante procedimientos CVD (precipitación química de vapor de agua), procedimientos PCVD (procedimientos CVD apoyados por plasma) o mediante procedimientos PVD (precipitación física de vapor de agua).

20 Se ha demostrado que determinadas orientaciones preferentes de crecimiento cristalino pueden tener ventajas especiales en la precipitación en el procedimiento PVD o CVD, pudiendo ser especialmente ventajosas también diversas orientaciones preferentes de determinadas capas de un revestimiento para diferentes aplicaciones. La orientación preferente del crecimiento se indica generalmente respecto a los planos del retículo cristalino definidos a través de los índices de Miller, y se denomina textura cristalográfica (por ejemplo textura fibrosa).

25 El documento WO 2013/134796 da a conocer una placa de corte que presenta, al menos por zonas, un revestimiento que está constituido por una o varias capas de revestimiento, comprendiendo al menos una capa de revestimiento aluminio, titanio y nitrógeno, y presentando al menos parcialmente láminas con un grosor laminar de menos de 100 nm, comprendiendo las láminas alternadamente primeras y segundas secciones con fases diferentes, estando constituidas las primeras secciones predominante o exclusivamente por una fase cúbica dura, y las segundas secciones predominante o exclusivamente por una fase hexagonal blanda. En este caso, la interacción  
30 entre la secuencia de una fase cúbica dura y una fase hexagonal blanda favorecerá la resistencia debido a la formación especial de la estructura en el intervalo de nanómetros, predominando la proporción hexagonal más blanda. No obstante, se demuestra que las capas con proporciones de fase hexagonal, especialmente en la elaboración por fresado y torneado de acero y materiales de fundición, presentan una resistencia al desgaste insuficiente a velocidades de corte elevadas.

35 El documento WO 2012/126030 da a conocer una placa de corte con un revestimiento de varias capas, que presenta al menos una capa de revestimiento con  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$  con  $x \geq 0,7$ , ascendiendo la proporción de fase de  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$  cúbica preferentemente a 70 hasta 80 % en moles, y estando constituidas las demás proporciones por AlN hexagonal y TiN cúbico. La proporción de AlN hexagonal asciende preferentemente a más de 12,5 % en moles. También la estabilidad al desgaste de tales revestimientos es insuficiente debido a la proporción de AlN hexagonal.  
40 Se supone que la presencia de las tres fases citadas se basa en una descomposición parcial de la fase de  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$  cúbica en las fases AlN hexagonales y TiN cúbicas, estables termodinámicamente, y la proporción remanente de fase de  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$  cúbica es inestable no solo termodinámicamente, sino también cinéticamente, lo que conduce a una descomposición ulterior, con lo cual se produce un debilitamiento mecánico de la capa.

45 J. Keckes et al., "Self-organized periodic soft-hard nanolamellae in polycrystalline TiAlN thin films", Thin Solid Films 545 (2013), páginas 29-32, describen capas de  $\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{N}$  precipitadas por medio de CVD con nanoláminas de TiN cúbicas y de AlN hexagonales alternantes periódicamente, dentro de cristalitas individuales. Como un posible mecanismo de la formación de láminas se proponen reacciones oscilantes controladas en la superficie de precipitación. Las capas de  $\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{N}$  se precipitaron en el procedimiento MT-CVD a 800°C, entre otros sobre sustratos metálicos duros. La caracterización de las capas se efectuó por medio de difracción de rayos X (XRD) y  
50 microscopía electrónica de transmisión convencional, así como de alta resolución (TEM y HR-TEM). Los datos de XRD de las capas de  $\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{N}$  precipitadas mostraban la presencia de fases de Ti-Al-N, tanto cúbicas como también hexagonales. Los análisis por difracción de rayos X de muestras en polvo del material  $\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{N}$  y un análisis de Rietveld cuantitativo dieron por resultado proporciones volumétricas de AlN hexagonal (w-AlN), AlN cúbico (c-AlN) y TiN cúbico (c-TiN) de aproximadamente 53, 26 y 21 %. La dureza de la capa ascendía  
55 aproximadamente a 28 GPa. Los análisis por TEM en secciones transversales de capas de  $\text{Ti}_{0,05}\text{Al}_{0,95}\text{N}$  sobre metal duro mostraban la presencia de estructuras periódicas laminares. Por medio de HR-TEM y transformada de Fourier (FFT) se pudo mostrar que las láminas presentan c-TiN y w-AlN alternantes periódicamente, presentando las láminas que contienen w-AlN aproximadamente 10 nm, y las capas láminas que contienen c-TiN aproximadamente

3 nm de grosor. En estas capas, debido al contenido elevado en fase de w-AIN hexagonal se debe contar igualmente con una insuficiente estabilidad al desgaste.

5 El documento DE 10 2005 032 860 da a conocer un revestimiento de material duro con una capa de  $Ti_{1-x}Al_xN$  centrada en superficie cúbicamente con un contenido en Al de  $0,75 < x < 0,93$  y un procedimiento para su producción.

El documento DE 10 2007 000 512 da a conocer un revestimiento de material duro con una capa de TiAIN, que se precipita sobre una primera capa de TiN, TiCN o TiC precipitada directamente sobre el sustrato, y una capa de unión con un gradiente de fases prevista entre ambas capas. La capa de TiAIN presenta una orientación preferente del crecimiento cristalino respecto al plano (200) del retículo cristalino.

10 Las solicitudes de patente sin examinar WO 2009/112115, WO 2009/112116 y WO 2009/112117A1 dan a conocer capas de TiAIN y TiAlCN precipitadas por medio de procedimientos CVD con proporción de Al elevada y retículo centrado en superficie cúbicamente, pero no se describen orientaciones cristalográficas preferentes del crecimiento cristalino.

15 Los revestimientos de TiAIN producidos por medio de procedimientos PVD con diferentes orientaciones cristalográficas preferentes del crecimiento cristalino son conocidos, pero los revestimientos de PVD con retículo centrado en superficie cúbicamente de los revestimientos de TiAIN, en contrapartida a revestimientos de CVD, están limitados a contenidos en Al de menos de 67 %. Los revestimientos de TiAIN con una orientación cristalográfica preferente del plano {200} respecto al sentido de crecimiento de cristalitas, se describen como ventajosos para la elaboración de metales (por ejemplo US 2009/0274899, US 2009/0074521 y WO 2009/127344).

20 Tarea

La tarea de la presente invención consistía en la puesta a disposición de placas de corte para la elaboración de metales con desprendimiento de viruta, en especial el torneado y fresado de materiales de acero y fundición, que presentan una estabilidad al desgaste mejorada y una estabilidad frente a formación de grietas térmica mejorada frente al estado de la técnica.

25 Descripción de la invención

Este problema se soluciona mediante una herramienta con un cuerpo básico de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido, y un revestimiento antidesgaste de una o varias capas aplicado sobre el mismo en el procedimiento CVD, con un grosor de 3  $\mu m$  a 25  $\mu m$ , presentando el revestimiento antidesgaste al menos una capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  con coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  y  $0,75 \leq z < 1,15$ , y con un grosor en el intervalo de 1,5  $\mu m$  a 17  $\mu m$ , caracterizado por que

- 30 - La capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  posee una estructura laminar con láminas con un grosor de no más de 150 nm, preferentemente no más de 100 nm, de modo especialmente preferente no más de 50 nm, estando constituidas
- Las láminas por zonas alternantes periódicamente de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  con proporciones estequiométricas de Ti y Al diferentes alternantemente, que presentan la misma estructura cristalina (fase cristalográfica), y presentando
- 35 - La capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  al menos 90 % de estructura centrada en superficie cúbicamente (fcc).

Las láminas constituidas por zonas alternantes periódicamente de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención con proporciones de Ti y Al diferentes alternantemente, presentan la misma estructura cristalina centrada en superficie cúbicamente (fcc). Sorprendentemente se verificó que tal estructura laminar proporciona duraciones de la herramienta en operaciones de corte considerablemente más elevadas que las estructuras de TiAIN o TiAlCN laminares con estructuras cristalinas alternantes, por ejemplo las estructuras laminares conocidas por el estado de la técnica, con estructuras cristalinas de las láminas alternantemente centradas en superficie cúbicamente y hexagonales.

La capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención presenta al menos 90 % en moles de estructura cristalina centrada en superficie cúbicamente (fcc). Si la proporción de fase  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  con retículo centrado en superficie cúbicamente (fcc) es demasiado reducida, se observa una menor estabilidad al desgaste.

Respecto a la estabilidad al desgaste se ha mostrado ventajosa una proporción más elevada de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  con estructura cristalina centrada en superficie cúbicamente (fcc). En una forma preferente de realización de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta al menos 95 % en volumen, preferentemente al menos 98 % en volumen, de modo especialmente preferente aproximadamente 100 % en volumen de estructura cristalina centrada en superficie cúbicamente (fcc).

La morfología de cristal de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  policristalina puede ser columnar (en forma de columna) o equiaxial, siendo preferente la morfología columnar, ya que ésta, frente a la morfología equiaxial, tiene generalmente la ventaja de presentar una mayor estabilidad frente a desgaste de superficies descubiertas en el proceso de

mecanización. En el caso de microestructura columnar se dispone de menos límites de grano paralelamente a la superficie de la capa, a lo largo de los cuales las cristalitas de pueden deslizar o romper en la capa en el caso de esfuerzo mecánico emergente. Los cristales columnares crecen esencialmente en paralelo a la superficie del sustrato con su eje longitudinal. La anchura de los cristales columnares se mide en un sentido paralelo a la superficie de sustrato, es decir, perpendicularmente al sentido de crecimiento de los cristales. La anchura de los cristales no es forzosamente uniaxial, sino que puede variar en diferentes sentidos paralelamente a la superficie de sustrato. La medida de la longitud y anchura de los cristales se efectúa convenientemente por medio de imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) en una sección transversal pulida de la capa a investigar. La anchura de un cristal se define como la distancia entre límites de grano adyacentes a lo largo de una línea paralela a la superficie del sustrato, transcurriendo esta línea a una altura que corresponde al 50 % del grosor de capa, si no se indica lo contrario. Para la presente invención, la longitud de cristal se define como la dilatación máxima de los cristales en el sentido perpendicular a la superficie del sustrato, aunque el crecimiento cristalino de los cristales no transcurra siempre perfectamente en perpendicular a la superficie del sustrato. Esto conduce estadísticamente a una subestimación de la longitud de cristal media medida frente a la verdadera longitud de cristal media.

En otra forma preferente de realización de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención con láminas constituidas por zonas alternantes periódicamente con proporciones estequiométricas de Ti y Al diferentes alternantemente, las zonas con proporciones de Ti y Al diferentes, que se unen respectivamente en el sentido del crecimiento cristalino por debajo y por encima de una zona de las láminas, presentan la misma orientación cristalográfica. En el caso de tal secuencia, la capa según la invención tiene una cristalinidad bastante marcada, con proporciones reducidas de límites de grano o componentes de capa amorfos, lo que tiene por consecuencia una estabilidad al desgaste más elevada.

En otra forma preferente de realización de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ , como se indica anteriormente, posee una microestructura columnar, presentando las cristalitas columnares una longitud media que asciende al menos a 0,35 veces, preferentemente al menos 0,5 veces, de modo especialmente preferente 0,7 veces el grosor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ .

Una longitud media de cristalitas demasiado reducida en proporción con el grosor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  tiene por consecuencia una estabilidad demasiado reducida frente a desgaste de superficies libres.

Además es preferente que las cristalitas columnares presenten una proporción de longitud media respecto a anchura media, medida con 50 % de grosor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ , de al menos 2,5, preferentemente al menos 5, de modo especialmente preferente al menos 7.

Si la proporción de la longitud media respecto a la anchura media de las cristalitas es menor, esto tiene asimismo el inconveniente de una menor estabilidad frente a desgaste de superficies libres en la mecanización.

En otra forma preferente de realización de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta una orientación preferente de crecimiento cristalino respecto a un plano cristalográfico  $\{hkl\}$  caracterizada por un coeficiente de textura TC (hkl)  $> 1,5$ , preferentemente  $> 2$ , de modo especialmente preferente  $> 3$ , definiéndose el coeficiente de textura TC (hkl) como sigue:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[ \frac{1}{n} \sum_{n-1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1},$$

Siendo

- I (hkl) las intensidades de reflejos de difracción medidas mediante difracción de rayos X,

-  $I_0$  (hkl) las intensidades estándar de reflejos de difracción de la fase fcc-AIN pura según mapa pdf 00-046-1200,

- n el número de reflejos empleados para el cálculo, y

- empleándose para el cálculo de TC (hkl) los reflejos (111), (200), (220) y (311),

presentándose la orientación preferente de crecimiento cristalino de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  respecto a los planos cristalográficos {111}, {200}, {220} o {311}, de modo especialmente preferente respecto al plano cristalográfico {111}.

Una orientación preferente del crecimiento cristalino respecto a un plano cristalográfico {111} se ha mostrado ventajoso en especial en el torneado de materiales de fundición.

- En otra forma preferente de realización de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta una orientación preferente de crecimiento cristalino respecto a un plano cristalográfico  $\{hkl\}$  que está caracterizada por que el máximo del pico de difracción de rayos X del plano cristalográfico  $\{hkl\}$ , medido mediante difracción de rayos X (XRD) y/o difracción por retrodispersión electrónica (EBSD), se mide dentro de un ángulo  $\alpha = \pm 20$  grados, preferentemente dentro de un ángulo  $\alpha = \pm 10$  grados, de modo especialmente preferente dentro de un ángulo  $\alpha = \pm 5$  grados, de modo muy especialmente preferente dentro de un ángulo  $\alpha = \pm 1$  grado respecto a la perpendicular de la superficie del cuerpo básico, presentándose la orientación preferente del crecimiento cristalino de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  respecto a los planos cristalográficos  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  o  $\{311\}$ , de modo especialmente preferente respecto al plano cristalográfico  $\{111\}$ .
- En este caso es decisivo el corte a través de la figura de polo del plano  $\{hkl\}$  de fcc- $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  tras integración de las intensidades a través del ángulo  $\beta$  azimutal (ángulo de rotación alrededor de la normal de superficie de muestra).
- En otra forma preferente de realización de la invención, la semianchura (FWHM) de al menos uno de los picos de difracción de rayos X de los planos cristalográficos  $\{111\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{220\}$  o  $\{311\}$  asciende a  $< 1^\circ 2\theta$ , preferentemente  $< 0,6^\circ 2\theta$ , de modo especialmente preferente  $< 0,45^\circ 2\theta$ , preferentemente la semianchura (FWHM) del pico de difracción de rayos X del plano cristalográfico  $\{111\}$ .
- Una semianchura (FWHM) demasiado elevada del pico de difracción de rayos X del plano  $\{111\}$  de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  indica menores tamaños de grano de la fase centrada en superficie cúbicamente (fcc), o incluso proporciones de fases amorfas. Esto se ha mostrado desfavorable para la estabilidad al desgaste en los anteriores ensayos.
- En otra forma preferente de realización de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta una orientación preferente de crecimiento cristalino respecto al plano cristalográfico  $\{111\}$ , que está caracterizada por una proporción de intensidades del pico de difracción de rayos X del plano cristalográfico  $\{111\}$  y del plano  $\{200\}$ ,  $I\{111\}$ , o bien  $I\{200\}$ , en la que  $I\{111\}/I\{200\} > 1+h(\ln h)^2$ , preferentemente  $I\{111\}/I\{200\} > 1+(h+3)x(\ln h)^2$ , siendo h el grosor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  en "µm".
- Una proporción  $I\{111\}/I\{200\} > 1+h(\ln h)^2$ , o incluso  $> 1+(h+3)x(\ln h)^2$  caracteriza una orientación cristalográfica preferente  $\{111\}$  de la capa muy especialmente marcada, que se ha mostrado especialmente ventajosa en especial en la elaboración de materiales de fundición.
- En otra forma preferente de realización de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $y = 0$  y  $0,95 \leq z < 1,15$ , es decir, se trata de una capa de TiAlN pura. Frente a una capa de TiAlCN, ésta tiene la ventaja de que, en el revestimiento por cargas, es posible generalmente un control de proceso más sencillo y en especial se facilita un ajuste uniforme de las propiedades de capa y de la composición de capa dentro de la carga de revestimiento. Además, en el caso de TiAlCN se debe partir de que en el retículo de la fase cúbica se disuelven solo cantidades limitadas de carbono, y se puede presentar carbono excedente en forma amorfa. En el caso de tal composición, según campo de aplicación, la menor dureza de la capa o las convenientes propiedades tribológicas pueden ser decisivas para la duración de la herramienta.
- En otra forma preferente de realización de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta una dureza de Vicker (HV)  $> 2300$  HV, preferentemente  $> 2750$  HV, de modo especialmente preferente  $> 3000$  HV.
- Una dureza de Vicker demasiado reducida tiene el inconveniente de una estabilidad al desgaste demasiado reducida. La dureza de Vicker elevada de la capa según la invención se consigue mediante el control de proceso según la invención, con las capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  cúbicas se obtienen proporciones identificables reducidas, preferentemente nulas, de fases ajenas más blandas, como AlN hexagonal.
- En otra forma preferente de realización de la invención, entre el cuerpo básico y la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  está dispuesta al menos otra capa de material duro con un grosor de  $0,05 \mu m$  a  $7 \mu m$ , preferentemente de  $0,1 \mu m$  a  $5 \mu m$ , de modo especialmente preferente de  $0,2 \mu m$  a  $3 \mu m$ , seleccionada entre una capa de TiN, una capa de TiCN precipitada por medio de CVD de alta temperatura (CVD) o CVD de temperatura media (MT-CVD), una capa de  $Al_2O_3$  y combinaciones de las mismas. Además es preferente que sobre la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  esté dispuesta al menos otra capa de material duro, preferentemente al menos una capa de  $Al_2O_3$  de modificación  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $\kappa-Al_2O_3$  o  $\alpha-Al_2O_3$ , de modo especialmente preferente una capa de  $\alpha-Al_2O_3$ , precipitándose la capa de  $Al_2O_3$  por medio de CVD de alta temperatura (CVD) o CVD de temperatura media (MT-CVD).
- La invención comprende también un procedimiento para la producción de la herramienta según la invención aquí descrita, colocándose, para la producción de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  con estructura laminar,
- El cuerpo a revestir en un reactor de CVD esencialmente cilíndrico, que está diseñado para un flujo del cuerpo a revestir con los gases de proceso en un sentido esencialmente radial al eje longitudinal del reactor,
  - Poniéndose a disposición dos mezclas gaseosas precursoras (VG1) y (VG2), conteniendo la primera mezcla gaseosa precursora (VG1)  $0,005\%$  a  $0,2\%$  en volumen de  $TiCl_4$ ,  $0,025\%$  a  $0,5\%$  en volumen de  $AlCl_3$ , y como gas soporte hidrógeno ( $H_2$ ) o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ( $H_2/N_2$ ), y la segunda mezcla gaseosa

precursora (VG2) 0,1 a 3,0 % en volumen de al menos un donador de N, seleccionado entre amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) e hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), y como gas soporte hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ( $\text{H}_2/\text{N}_2$ ), y conteniendo la primera mezcla gaseosa precursora (VG1) y/o la segunda mezcla gaseosa precursora (VG2), en caso dado, un donador de C, seleccionado entre acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ), etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y etino ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), y mezclas de los mismos, situándose la proporción de % en volumen total de N-donador y C-donador en las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) en el intervalo de 0,1 a 3,0 % en volumen.

- c) Manteniéndose separadas las dos mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) antes de la entrada en la zona de reacción, e introduciéndose éstas a una temperatura de proceso en el reactor CVD en el intervalo de 600°C a 850°C y a una presión de proceso en el reactor CVD en el intervalo de 0,05 a 18 kPa en sentido esencialmente radial respecto al eje longitudinal del reactor, seleccionándose las corrientes gaseosas volumétricas ( $V$ ) de las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) de modo que el tiempo de residencia medio ( $\tau$ ) en el reactor CVD ascienda a menos de 1 segundo.

Una medida de procedimiento esencial para la consecución de la estructura de la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  según la invención es el ajuste de las corrientes gaseosas volumétricas ( $V$ ) de las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) de modo que el tiempo de residencia medio ( $\tau$ ) en el reactor CVD ascienda a menos de 1 segundo. Las corrientes gaseosas volumétricas ( $V$ ) de las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) se seleccionan preferentemente de modo que el tiempo de residencia medio ( $\tau$ ) en el reactor CVD ascienda a menos de 0,5 segundos, de modo especialmente preferente menos de 0,35 segundos.

Si el tiempo de residencia medio de las corrientes gaseosas volumétricas ( $V$ ) es demasiado largo, la estructura laminar según la invención no se obtiene con seguridad, y/o las capas contienen una proporción demasiado elevada de AlN hexagonal.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de proceso en el reactor CVD en el intervalo de 625°C a 800°C, preferentemente en el intervalo de 650°C a 725°C y/o a una presión de proceso en el reactor CVD en el intervalo de 0,05 a 8 kPa, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 7 kPa.

Si la temperatura de proceso en el reactor CVD es demasiado elevada, esto conduce a una distribución de grosores de capa irregular en las herramientas, con grosor de capa elevado en los bordes, el denominado efecto hueso para perro. Además se obtienen frecuentemente proporciones elevadas de AlN hexagonal. Por el contrario, una presión de proceso en el reactor CVD menor que 0,05 kPa es difícil de realizar técnicamente. Además, a una presión de proceso demasiado baja ya no se garantiza el revestimiento uniforme de las herramientas.

En otra forma preferente de realización del procedimiento según la invención, la proporción de corrientes gaseosas volumétricas ( $V$ ) de las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2)  $V(\text{VG1}) / V(\text{VG2})$  es menor que 1,5, preferentemente menor que 1,25, de modo especialmente preferente menor que 1,15.

Sorprendentemente se descubrió que, mediante una baja proporción de corrientes gaseosas volumétricas ( $V$ ) menor que 1,5, o incluso aún más reducida, se puede obtener una orientación preferente del crecimiento cristalino {111} especialmente marcada. Si la proporción de las corrientes gaseosas volumétricas de las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) es demasiado elevada, generalmente se obtiene una orientación preferente {111} diferente a la especialmente preferente según la invención.

En el sentido de la presente invención, las proporciones en % en volumen en las mezclas gaseosas precursoras se refieren al volumen total de mezcla gaseosa introducida en la zona de reacción a partir de las primeras y las segundas mezclas gaseosas precursoras.

Sorprendentemente se descubrió que, mediante el control de proceso según la invención, se pueden producir capas de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  y  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}_z$  con coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  y  $0,75 \leq z < 1,15$  y con retículo centrado en superficie cúbicamente, que presentan una estructura laminar constituida por zonas alternantes periódicamente, que están constituidas por proporciones de Ti y Al estequiométricas diferentes alternadamente, que presentan la misma estructura cristalina. En comparación con revestimientos conocidos con capas de TiAlCN y TiAlN, en especial aquellos que están constituidos por estructuras cristalinas de las laminillas centradas en superficie cúbicamente y hexagonales alternadamente, los revestimientos según la invención presentan propiedades sorprendentes en la elaboración de metales. Además, sorprendentemente se descubrió que, en el caso de una placa de corte con un revestimiento del tipo aquí descrito, se puede obtener una estabilidad al desgaste mejorada y un campo de aplicación más amplio frente a placas de corte conocidas, en especial en la elaboración por fresado y torneado de materiales de acero o fundición.

En el procedimiento CVD según la invención se ponen a disposición dos mezclas gaseosas precursoras (VG1) y (VG2), conteniendo la primera mezcla gaseosa precursora (VG1) los metales Ti y Al en la forma de sus cloruros y gas soporte, y conteniendo la segunda mezcla gaseosa precursora (VG2) al menos un donador de N. Por regla general, para la producción de una capa de TiAlN pura se emplea solo donador de N amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) o hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ). Para la producción de la capa de TiAlCN se emplean donador de N y donador de C, por ejemplo amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) en mezcla con eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). El acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) actúa predominantemente como donador de C en el

procedimiento según la invención y, por consiguiente, se emplea en mezcla con un donador de N. Según estequiometría deseada se pueden emplear mezclas con otros donadores de N y donadores de C. Para el procedimiento según la invención es necesario que el donador de N se alimente por separado de los cloruros de metales Ti y Al, mientras que el donador de C se puede alimentar tanto a través de la primera mezcla gaseosa precursora (VG1), como también a través de la segunda mezcla precursora (VG2). En otra forma preferente de realización de la invención, el donador de N es amoniaco ( $\text{NH}_3$ ).

El procedimiento CVD aplicado según la invención es un procedimiento MT-CVD a una temperatura de proceso en el reactor CVD en el intervalo de 600°C a 850°C y una presión de proceso en el intervalo de 0,05 a 8 kPa. El reactor CVD es un reactor esencialmente cilíndrico, que está diseñado para un flujo del cuerpo a revestir con los gases de proceso en un sentido esencialmente radial al eje longitudinal de la pared externa del reactor formada por la camisa cilíndrica. Tales reactores cilíndricos son conocidos y se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo los sistemas de revestimiento CVD de tipo Bernex®BPXpro de la firma Ionbond AG Olten, Suiza.

Una medida de procedimiento esencial del procedimiento según la invención consiste en que las dos mezclas gaseosas precursoras (VG1) y (VG2) se mantienen separadas antes de la entrada en la zona de reacción. Si esto no se cumple, las corrientes gaseosas precursoras pueden reaccionar demasiado pronto, por ejemplo en los conductos de alimentación, y no se obtiene el revestimiento deseado.

#### Descripción de las figuras

Figura 1: muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una capa según la invención.

Figura 2: muestra otra imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la capa conforme a la Figura 1 según la invención en mayor aumento. En el registro con un detector InLens-SE se puede identificar que la estructura laminar se extiende esencialmente a lo largo de la capa total.

Figura 3: muestra imágenes de STEM de la capa conforme a las Figuras 1 y 2 según la invención. Figura 3A: imagen de Hellfeld; Figura 8: imagen de HAADF (High Angle Annular Dark Field). La inversión de contraste en el cambio entre ambas señales del detector es una indicación de diferencias en la composición química entre las zonas claras y oscuras de las láminas.

Figura 4: muestra una imagen de HRTEM de alta resolución de la estructura laminar de la capa conforme a las Figuras 1 y 2 según la invención.

Figura 5: muestra transformadas de Fourier de la imagen total de la Figura 4 (Figura 5(A)), así como de cortes de la Figura 4 (Figuras 5(B), 5(C) y 5 (D)).

#### Definiciones y métodos

##### Tiempo de residencia medio

El tiempo de residencia medio  $\tau$  en la zona de reacción del reactor CVD en el sentido de la presente invención se define como el cociente del volumen del reactor  $V_R$  y la corriente gaseosa volumétrica saliente  $\dot{V}$  a la presión de proceso medida en la salida del reactor  $p$ :

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} = \frac{V_R p}{\dot{V}_N p_N}$$

Siendo  $V_N$  la corriente gaseosa volumétrica bajo condiciones normalizadas y  $p_N$  la presión normalizada = 101,325 Pa. Para el cálculo del tiempo de residencia medio según la presente solicitud, en lugar del volumen del reactor se utiliza solo el volumen de la acumulación de carga que se encuentra en el reactor como volumen  $V_R$ .

##### Difractometría de rayos X (XRD)

Se llevaron a cabo medidas de difracción de rayos X en un difractómetro de tipo GE Sensing & Inspection Technologies PTS3003 bajo uso de radiación de  $\text{CuK}\alpha$ . Para medidas de tensión propia  $\theta$ - $2\theta$  y figura de polo se empleó una óptica de rayo paralelo, que estaba constituida por un policapilar y un orificio de 2 mm como colimador en el lado principal. En el lado secundario se utilizó un colimador de placas paralelas con 0,4° de divergencia y un filtro de níquel  $\text{K}\beta$ .

Las intensidades y semianchuras de pico se determinaron por medio de medidas de  $\theta$ - $2\theta$ . Tras deducción del fondo se ajustaron funciones pseudo-Voigt a los datos de medida, efectuándose la deducción de  $K_{\alpha 2}$  por medio de ajuste de doblete  $K_{\alpha 1}/K_{\alpha 2}$ . Los valores de intensidades y semianchuras indicados en la Tabla 4 se refieren a las

interferencias de  $K_{\alpha 1}$  ajustadas de tal manera. Las constantes reticulares se calculan según la ley de Vegard, suponiendo constantes reticulares de TiN y AlN de los mapas PDF 38-1240, o bien 00-046-1200.

Caracterización de estructuras laminares en capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$

5 La identificación y caracterización de la presencia de estructuras laminares en las capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención por medio de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión convencional y de alta resolución (TEM y HR-TEM) se efectuó como se describe en J. Keckes et al., "Self-organized periodic soft-hard nanolamellae in polycrystalline TiAlN thin films", Thin Solid Films 545 (2013), páginas 29-32. Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión FEI Tital 80-300 con cátodo de emisión de campo a una tensión de aceleración de 300 kV. Se registraron imágenes de microscopio electrónico de transmisión por barrido con detectores de campo claro (BF-Bright Field) y High Annular Dark Field (HAADF). Para la preparación de muestras para la microscopía electrónica de transmisión se utilizó un sistema combinado FIB/SEM (FIB = Focussed Ion Beam), que estaba equipado con una fuente de iones galio líquidos, o bien un cátodo de emisión de campo como fuente de electrones, así como un sistema para la precipitación de Pt apoyada por iones y electrones. Con ayuda de este sistema se prepararon muestras metalográficas transversales como laminas por medio de adaptación in situ a partir de la capa, y se estrecharon las mismas para una transparencia electrónica suficiente.

Figuras de polo

10 Las figuras de polo del reflejo {111} se elaboraron a  $2\theta = 38,0^\circ$  en un campo angular de  $0^\circ < \alpha < 75^\circ$  (incremento  $5^\circ$ ) y  $0^\circ < \beta < 360^\circ$  (incremento  $5^\circ$ ) en disposición circular de los puntos de medida. La distribución de intensidades de todas las figuras de polo medidas y recalculadas era aproximadamente simétrica en rotación, es decir, las capas analizadas presentaban texturas fibrosas. Para la verificación de la orientación preferente se midieron figuras de polo en los reflejos {200} y {220} adicionalmente a la figura de polo {111}. La función de distribución de densidad de orientación (ODF) se calculó con el software LaboTex3.0 de la firma LaboSoft, Polonia, y la orientación preferente se representó como figura de polo inversa. En las capas según la invención, el máximo de intensidad se encontraba en el sentido cristalográfico  $\langle hkl \rangle$  correspondientemente a la orientación preferente ajustada o en  $\leq 20^\circ$  de desviación angular de  $\langle hkl \rangle$ , siendo  $\langle hkl \rangle$  igual a  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 200 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  o  $\langle 311 \rangle$ , preferentemente en  $\langle 111 \rangle$ .

Medidas de EDX (espectroscopía de rayos X de energía dispersiva)

Se llevaron a cabo medidas de EDX en un microscopio electrónico de transmisión Supra 40 VP de la firma Carl Zeiss a 15 kV de tensión de aceleración con un espectrómetro EDX tipo INCA x-act de la firma Oxford Instruments, UK.

Determinación de la microdureza

30 La medida de la microdureza se efectuó según la norma DIN EN ISO 14577-1 y -4 con un durómetro universal Fischerscope H100 de la firma Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Alemania, en una muestra metalográfica transversal de los cuerpos revestidos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Producción de placas de corte inversor de metal duro revestidas

35 En estos ejemplos se emplearon como cuerpos de ensayo placas de corte inversor de metal duro de geometría SEHW1204AFN, con una composición de 90,5 % en peso de WC, 8 % en peso de Co y 1,5 % en peso de (NbC+TaC), y con una zona marginal exenta de carburo mixto.

40 Para el revestimiento de placas de corte inversor de metal duro se utilizó una instalación de revestimiento CVD de tipo Bernex BPX325S con una altura de reactor de 1250 mm, un diámetro de reactor de 325 mm y un volumen de acumulación de carga de 40 litros. El flujo gaseoso se efectuó radialmente al eje longitudinal del reactor.

Para el enlace de las capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención, así como de capas comparativas, en primer lugar se aplicó directamente sobre el sustrato de metal duro una capa de TiN de aproximadamente 0,3  $\mu m$  de grosor por medio de CVD, bajo las condiciones de precipitación indicadas en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de reacción en la producción de la capa de enlace

Capa de enlace	Tra. [°C]	Presión [kPA]	Tiempo [min]	Mezcla gaseosa reactiva [% en vol.]		
				TiCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
TiN	850	15	90	1,0	44,0	55,0

45 Para la producción de las capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención se introdujeron en el reactor por separado una primera mezcla gaseosa precursora (VG1) con los compuestos de partida TiCl<sub>4</sub> y AlCl<sub>3</sub>, y una segunda mezcla

5 gaseosa precursora (VG2) con el compuesto de partida  $\text{NH}_3$  como compuestos de nitrógeno reactivo, de modo que se efectuó un mezclado de ambas corrientes gaseosas solo al entrar en la zona de reacción. Las corrientes gaseosas volumétricas de las mezclas gaseosas precursoras (VG1) y (VG2) se ajustaron de modo que se alcanzó un tiempo de residencia medio  $\tau$  del gas de reacción en el reactor y una corriente volumétrica total bajo condiciones normalizadas  $V_N$ . Los parámetros en la producción del revestimiento de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  según la invención, así como del revestimiento comparativo 2), se representan en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones de reacción en la producción de revestimientos de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ 

Capa #	Tra. [°C]	Presión [kPA]	Tiempo [min]	Corriente volumétrica total $V_w$ [l <sub>w</sub> /min]	$\tau$ [s]	Mezcla gaseosa precursora (VG1)		Mezcla gaseosa precursora (VG2)	
						TiCl <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
1) TiALN (inv.)	670	1,2	260	107	0,27	0,03	0,23	46,9	0,35
2) TiAIN (com.)	670	1,2	260	25	1,14	0,03	0,23	46,9	0,35

Para la caracterización de las capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención se aplicaron difracción de rayos X (XRD), difracción electrónica, en especial EBSD, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), así como medida de microdureza.

5 El grosor de capa de las capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención 1) ascendía a 4,5  $\mu m$ , y el grosor de capa de la capa comparativa 2) ascendía a 6,25  $\mu m$ . La microdureza de la capa según la invención 1) ascendía a 3070  $HV_{0,05}$ , la microdureza del revestimiento comparativo 2) se midió con 2300  $HV_{0,05}$ .

10 El análisis por XRD mostraba que la capa según la invención 1) estaba constituida esencialmente por una fase centrada en superficie cúbicamente (fcc), y presentaba una fuerte orientación preferente {111} de crecimiento cristalino. La semianchura del reflejo {111} ascendía a 0,64°  $2\theta$ , y la composición de la capa se pudo determinar con aproximadamente  $Ti_{0,195}Al_{0,805}N_{1,05}$ .

15 En el análisis por XRD, el revestimiento comparativo 2) mostraba señales anchas en el intervalo de  $30^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ , que se ajustaron por medio del software empleado como dos picos ( $2\theta = 36,98^\circ$ , FWHM = 1,28° y  $2\theta = 37,83^\circ$ , FWHM = 0,94°). La elevada anchura de pico indica una estructura finamente cristalina. La composición de la capa ascendía aproximadamente a  $Ti_{0,3}Al_{0,7}N_{1,0}$ . Por medio del difractograma no se pudo determinar claramente a qué fracciones se podía atribuir la señal XRD en la interferencia {101} de AIN hexagonal y en el reflejo {111} de  $Ti_{1-x}Al_xN_z$  cúbico. No obstante, se puede partir de que en la capa se presentan proporciones significativas de AIN hexagonal. Ya que las interferencias de capa con la máxima intensidad se presentan en el campo angular  $30^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ , se puede deducir una orientación preferente {111} de la proporción cúbica de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xN_z$ .

20 Las interferencias {101}, o bien {102} de AIN hexagonal y el reflejo {111}, o bien {222}, de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  cubico se pueden superponer en mayor o menor medida según composición química. Únicamente la interferencia del plano {200} de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  cúbico no se superpone con otras interferencias, como por ejemplo debidas al cuerpo sustrato o capas superpuestas o subyacentes, y posee la máxima intensidad para orientación irregular.

25 Por lo tanto, para la valoración de la proporción volumétrica de AIN hexagonal en el volumen de medida y para evitar interpretaciones erróneas respecto a las intensidades en {111} y {200} de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  cúbico se llevaron a cabo medidas (escaneos  $\theta$ - $2\theta$ ) entre dos ángulos de inflexión diferentes ( $\psi = 0^\circ$  y  $\psi = 54,74^\circ$ ). Ya que el ángulo entre los planos perpendiculares de {111} y {200} asciende aproximadamente a 54,74°, en el caso de una fuerte textura fibrosa {111} se produce un máximo de intensidad del reflejo {200} en el ángulo de inflexión  $\psi = 54,74^\circ$ , mientras que la intensidad del reflejo {111} se aproxima a cero.

30 Para la producción de capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  se verificó de este modo si la intensidad medida a  $2\theta = 38,1^\circ$  se puede asignar principalmente a la fase de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  centrada en superficie cúbicamente, o si en la capa están contenidas mayores proporciones de AIN hexagonal. Tanto las medidas de difracción de rayos X, como también las medidas de EBSD mostraban en concordancia proporciones apenas muy reducidas de fase AIN hexagonal en las capas según la invención. La composición química de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xN$  según la invención 1) era aproximadamente  $Ti_{0,19}Al_{0,81}N$ , lo que se calculó por medio de la posición del pico {111} según la ley de Vegard, y bajo utilización de las correspondientes posiciones de pico {111} para TiN fcc puro según el mapa PDF 38-1420 y AIN fcc puro según el mapa PDF 46-1200 como valores de referencia.

40 Se analizaron secciones transversales de las capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  según la invención por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La capa según la invención 1) estaba constituida por cristalitas columnares con una longitud típica próxima al grosor de capa, de aproximadamente 3-4  $\mu m$  y una anchura media, medida en el caso de 50 % de grosor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$ , de aproximadamente 200 nm. Por consiguiente, la proporción longitud a anchura ascendía aproximadamente a 17,5. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una muestra metalográfica transversal de la capa comparativa 2) mostraban una estructura fina, en la que no eran identificables cristales discretos. En la capa no era identificable una estructura laminar.

45 Las Figuras 1 y 2 muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la capa según la invención 1).

La Figura 3 muestra imágenes de STEM de la capa según la invención 1) en modo de campo claro (BF) (Figura 3A) y en modo de campo oscuro "high angle annular dark field" (HAADF) (Figura 3B). La estructura laminar según la invención se puede identificar claramente en todas las cristalitas, dependiendo la nitidez del contraste de la orientación de las cristalitas respecto al haz de electrones. El grosor de las láminas asciende aproximadamente a 300 nm. Las imágenes de la Figura 3 se registraron aproximadamente en el centro de la capa, pero las cristalitas columnares con estructura laminar se observaron en la capa total. El sentido del crecimiento de capa se dirige de izquierda a derecha en las imágenes de la Figura 3. En las cristalitas que muestran el contraste máximo se pueden identificar zonas de diferentes grosores dentro de la estructura laminar. Mediante análisis por EDS se pudo demostrar que las zonas más estrechas de las láminas, que aparecen en BF de campo oscuro y en HAADF de campo claro, tienen proporciones de Ti más elevadas y proporciones de Al más reducidas que las zonas más anchas. No obstante, la proporción de nitrógeno en las diferentes zonas era similar dentro de la precisión de la medición. La composición total determinada por medio de EDS coincidía con la composición total determinada mediante XRD.

5 La Figura 4 muestra una imagen de HRTEM de alta resolución de la estructura laminar de la capa según la invención 1). Se pueden identificar dos zonas laminares, pudiéndose reconocer las zonas más estrechas con contenido en Ti más elevado como bandas oscuras en la zona superior e inferior de la Figura 4. Se llevaron a cabo transformadas de Fourier de las tres zonas marcadas en la Figura 4 mediante marcos cuadrados (B, C, D) de la imagen según la Figura 4. Éstas se reflejan en la Figura 5 como Figuras 5(B), 5(C) y 5(D). Los marcos B y D en la Figura 4 (correspondientes a las Figuras 5(B) y 5(D)) cubren las zonas más estrechas, más ricas en Ti, mientras que el marco C en la Figura 4 (correspondiente a la Figura 5(C)) cubre una zona más ancha, más rica en Al. La Figura 5(A) muestra la transformada de Fourier de la Figura 4 total.

10 Las transformadas de Fourier de la Figura 5 muestran que la estructura total está constituida por una fase centrada en superficie cúbicamente (fcc). Dentro de la precisión del método, la constante reticular de 4,04 Å, determinada por medio del patrón de transformadas de Fourier, coincide con la constante reticular de 4,08 Å, determinada mediante XRD. Además, las Figuras 5(B), 5(C) y 5(D) muestran que en las tres diferentes zonas de la estructura laminar, cubiertas por estas figuras, se presenta la misma estructura cristalina (fcc) y la misma orientación.

Ejemplo 2: Ensayos de mecanización por desprendimiento de viruta

15 Las placas de corte inversor de metal duro producidas según el ejemplo 1 con la capa de TiAlN según la invención 1), o bien la capa comparativa 2), así como una placa de corte inversor de metal duro de un tipo disponible comercialmente de un competidor, se emplearon para el fresado de materiales de fundición. La herramienta del competidor presentaba un revestimiento multicapa de la secuencia de capas TiN (0,5 µm) – TiCN (2 µm) – TiAlN (3 µm), estando claramente constituida la capa de TiAlN por una mezcla de fases de AlN hexagonal y  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  cúbico según análisis por XRD. En las imágenes de SEM era identificable una estructura bifásica con formación parcial de láminas, similar a la estructura descrita en el documento WO 2013/134796.

20 Con las placas de corte se llevaron a cabo operaciones de fresado bajo las siguientes condiciones de corte:

Material de la pieza de trabajo: Fundición gris GG25

Funcionamiento sincronizado, mecanización en seco

25 Avance de dientes:  $f_z = 0,2$  mm

Profundidad de corte:  $a_p = 3$  mm

Velocidad de corte:  $v_c = 283$  m/min

Ángulo de ajuste:  $\kappa = 45^\circ$

Engrane de trabajo:  $a_e = 98$  mm

30 Saliente:  $u_e = 5$  mm

A continuación se determinó la anchura de desbaste máxima  $V_{B, \max}$  en el corte principal tras 4000 m de recorrido de fresado.

Herramienta	Anchura de desbaste $V_{B, \max}$ [mm]	Numero de hendiduras de peinado
1) Invención	0,20	1
2) (Ejemplo comparativo)	0,39	6
Herramienta comparativa (Competencia)	0,35	4

## REIVINDICACIONES

- 1.- Herramienta con un cuerpo básico de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido, y un revestimiento antidesgaste de una o varias capas aplicado sobre el mismo en el procedimiento CVD, con un grosor de 3  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ , presentando el revestimiento antidesgaste al menos una capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  con coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  y  $0,75 \leq z < 1,15$ , y con un grosor en el intervalo de 1,5  $\mu\text{m}$  a 17  $\mu\text{m}$ , caracterizada por que
- 5 - La capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  posee una estructura laminar con láminas con un grosor de no más de 150 nm, preferentemente no más de 100 nm, de modo especialmente preferente no más de 50 nm, estando constituidas
- Las láminas por zonas alternantes periódicamente de la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  con proporciones estequiométricas de Ti y Al diferentes alternadamente, que presentan la misma estructura cristalina (fase cristalográfica), y presentando
- 10 - La capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  al menos 90 % de estructura centrada en superficie cúbicamente (fcc).
- 2.- Herramienta según la reivindicación 1, caracterizada por que la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  presenta al menos 95 % en volumen, preferentemente al menos 98 % en volumen, de modo especialmente preferente aproximadamente 100 % en volumen de estructura cristalina centrada en superficie cúbicamente (fcc).
- 3.- Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, en la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  con láminas constituidas por zonas alternantes periódicamente con proporciones estequiométricas de Ti y Al diferentes alternadamente, las zonas con proporciones de Ti y Al diferentes, que se unen respectivamente en el sentido del crecimiento cristalino por debajo y por encima de una zona de las láminas, presentan la misma orientación cristalográfica.
- 15 - Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  posee una microestructura columnar, presentando las cristalitas columnares una longitud media que asciende al menos a 0,35 veces, preferentemente al menos 0,5 veces, de modo especialmente preferente 0,7 veces el grosor de la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  y/o
- 20 Presentando las cristalitas columnares una proporción de longitud media respecto a anchura media, medida con 50 % de grosor de la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$ , de al menos 2,5, preferentemente al menos 5, de modo especialmente preferente al menos 7.
- 25 5.- Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  presenta una orientación preferente de crecimiento cristalino respecto a un plano cristalográfico {hkl} caracterizada por un coeficiente de textura TC (hkl) > 1,5, preferentemente > 2, de modo especialmente preferente > 3, definiéndose el coeficiente de textura TC (hkl) como sigue:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[ \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1},$$

- 30 Siendo
- I (hkl) las intensidades de reflejos de difracción medidas mediante difracción de rayos X,
- $I_0$  (hkl) las intensidades estándar de reflejos de difracción de la fase fcc-AIN pura según mapa pdf 00-046-1200,
- n el número de reflejos empleados para el cálculo, y
- 35 - empleándose para el cálculo de TC (hkl) los reflejos (111), (200), (220) y (311),
- presentándose la orientación preferente de crecimiento cristalino de la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  respecto a los planos cristalográficos {111}, {200}, {220} o {311}, de modo especialmente preferente respecto al plano cristalográfico {111}.
- 6.- Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  presenta una orientación preferente de crecimiento cristalino respecto a un plano cristalográfico {hkl}, que está
- 40 caracterizado por que el máximo del pico de difracción de rayos X del plano cristalográfico {hkl}, medido mediante difracción de rayos X (XRD) y/o difracción por retrodispersión electrónica (EBSD), se mide dentro de un ángulo  $\alpha = \pm 20$  grados, preferentemente dentro de un ángulo  $\alpha = \pm 10$  grados, de modo especialmente preferente dentro de un ángulo  $\alpha = \pm 5$  grados, de modo muy especialmente preferente dentro de un ángulo  $\alpha = \pm 1$  grado respecto a la perpendicular de la superficie del cuerpo básico, presentándose la orientación preferente del
- 45 crecimiento cristalino de la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  respecto a los planos cristalográficos {111}, {200}, {220} o {311}, de modo especialmente preferente respecto al plano cristalográfico {111}.

- 7.- Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la semianchura (FWHM) de al menos uno de los picos de difracción de rayos X de los planos cristalográficos {111}, {200}, {220} o {311} asciende a  $< 1^\circ 2\theta$ , preferentemente  $< 0,6^\circ 2\theta$ , de modo especialmente preferente  $< 0,45^\circ 2\theta$ , preferentemente la semianchura (FWHM) del pico de difracción de rayos X del plano cristalográfico {111}.
- 5 8.- Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta una orientación preferente de crecimiento cristalino respecto al plano cristalográfico {111} que está caracterizada por una proporción de intensidades del pico de difracción de rayos X del plano cristalográfico {111} y del plano {220},  $I\{111\}$ , o bien  $I\{200\}$ , en la que  $I\{111\}/I\{200\} > 1+h(\ln h)^2$ , preferentemente  $I\{111\}/I\{200\} > 1+(h+3)(\ln h)^2$ , siendo h el grosor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  en "µm".
- 10 9.- Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $y = 0$  y  $0,95 \leq z < 1,15$ .
- 10.- Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta una dureza de Vicker (HV)  $> 2300$  HV, preferentemente  $> 2750$  HV, de modo especialmente preferente  $> 3000$  HV.
- 15 11.- Herramienta según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, entre el cuerpo básico y la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  está dispuesta al menos otra capa de material duro con un grosor de  $0,05 \mu\text{m}$  a  $7 \mu\text{m}$ , preferentemente de  $0,1 \mu\text{m}$  a  $5 \mu\text{m}$ , de modo especialmente preferente de  $0,2 \mu\text{m}$  a  $3 \mu\text{m}$ , seleccionada entre una capa de TiN, una capa de TiCN precipitada por medio de CVD de alta temperatura (CVD) o CVD de temperatura media (MT-CVD), una capa de  $Al_2O_3$  y combinaciones de las mismas y/o sobre la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  está dispuesta al menos otra capa de material duro, preferentemente al menos una capa de  $Al_2O_3$  de modificación  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $\kappa$ - $Al_2O_3$  o  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , de modo especialmente preferente una capa de  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , precipitándose la capa de  $Al_2O_3$  por medio de CVD de alta temperatura (CVD) o CVD de temperatura media (MT-CVD).
- 20 12.- Procedimiento para la producción de la herramienta según una de las reivindicaciones precedentes,
- 25 a) Colocándose el cuerpo a revestir en un reactor de CVD esencialmente cilíndrico, que está diseñado para un flujo del cuerpo a revestir con los gases de proceso en un sentido esencialmente radial al eje longitudinal del reactor,
- 30 b) Poniéndose a disposición dos mezclas gaseosas precursoras (VG1) y (VG2), conteniendo la primera mezcla gaseosa precursora (VG1)  $0,005 \%$  a  $0,2 \%$  en volumen de  $TiCl_4$ ,  $0,025 \%$  a  $0,5 \%$  en volumen de  $AlCl_3$ , y como gas soporte hidrógeno ( $H_2$ ) o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ( $H_2/N_2$ ), y la segunda mezcla gaseosa precursora (VG2)  $0,1$  a  $3,0 \%$  en volumen de al menos un donador de N, seleccionado entre amoníaco ( $NH_3$ ) e hidrazina ( $N_2H_4$ ), y como gas soporte hidrógeno ( $H_2$ ) o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ( $H_2/N_2$ ), y conteniendo la primera mezcla gaseosa precursora (VG1) y/o la segunda mezcla gaseosa precursora (VG2), en caso dado, un donador de C, seleccionado entre acetonitrilo ( $CH_3CN$ ), etano ( $C_2H_6$ ), eteno ( $C_2H_4$ ) y etino ( $C_2H_2$ ), y mezclas de los mismos, situándose la proporción de  $\%$  en volumen total de N-donador y C-donador en las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) en el intervalo de  $0,1$  a  $3,0 \%$  en volumen.
- 35 c) Manteniéndose separadas las dos mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) antes de la entrada en la zona de reacción, e introduciéndose éstas a una temperatura de proceso en el reactor CVD en el intervalo de  $600^\circ\text{C}$  a  $850^\circ\text{C}$  y a una presión de proceso en el reactor CVD en el intervalo de  $0,05$  a  $18$  kPa en sentido esencialmente radial respecto al eje longitudinal del reactor, seleccionándose las corrientes gaseosas volumétricas ( $\dot{V}$ ) de las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) de modo que el tiempo de residencia medio ( $\tau$ ) en el reactor CVD ascienda a menos de 1 segundo,
- 40 para la producción de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  con estructura laminar.
- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que las corrientes gaseosas volumétricas ( $\dot{V}$ ) de las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2) se seleccionan preferentemente de modo que el tiempo de residencia medio ( $\tau$ ) en el reactor CVD ascienda a menos de  $0,5$  segundos, de modo especialmente preferente menos de  $0,35$  segundos.
- 45 14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por que la temperatura de proceso en el reactor CVD se sitúa en el intervalo de  $625^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$ , preferentemente en el intervalo de  $650^\circ\text{C}$  a  $725^\circ\text{C}$  y/o a una presión de proceso en el reactor CVD en el intervalo de  $0,05$  a  $8$  kPa, preferentemente en el intervalo de  $0,1$  a  $7$  kPa.
- 50 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por que la proporción de corrientes gaseosas volumétricas ( $\dot{V}$ ) de las mezclas gaseosas precursoras (VG1, VG2)  $\dot{V}(VG1)/\dot{V}(VG2)$  es menor que  $1,5$ , preferentemente menor que  $1,25$ , de modo especialmente preferente menor que  $1,15$ .

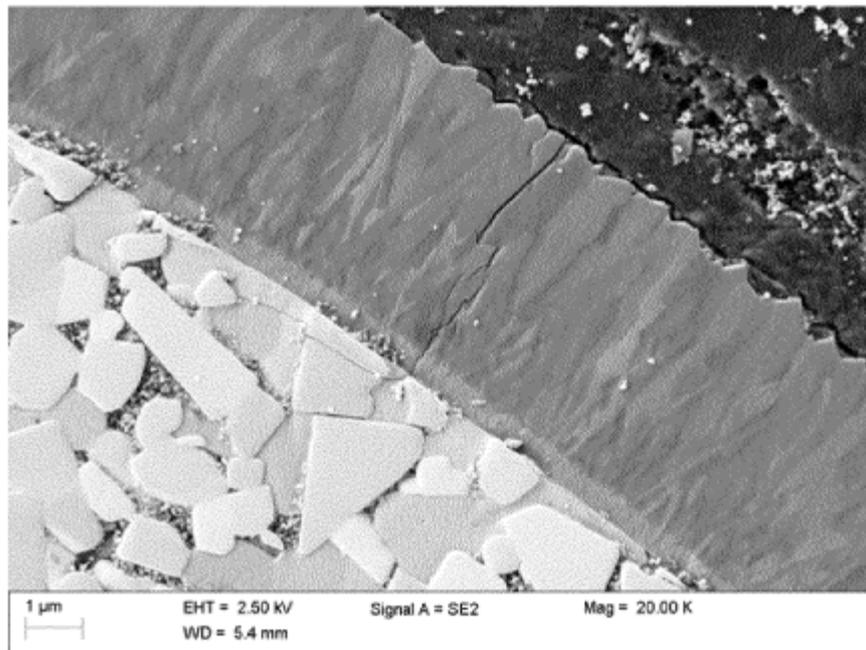


Figura 1

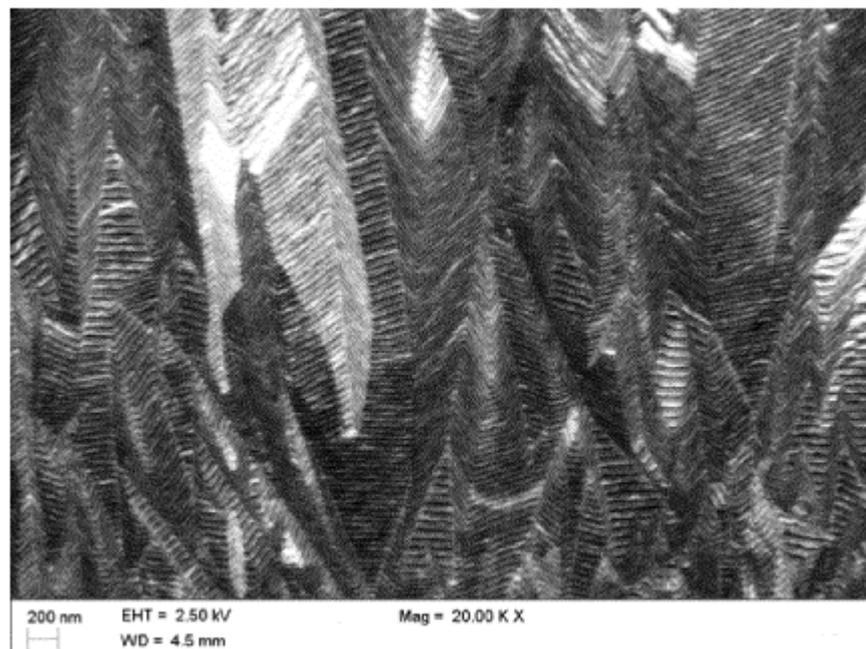


Figura 2

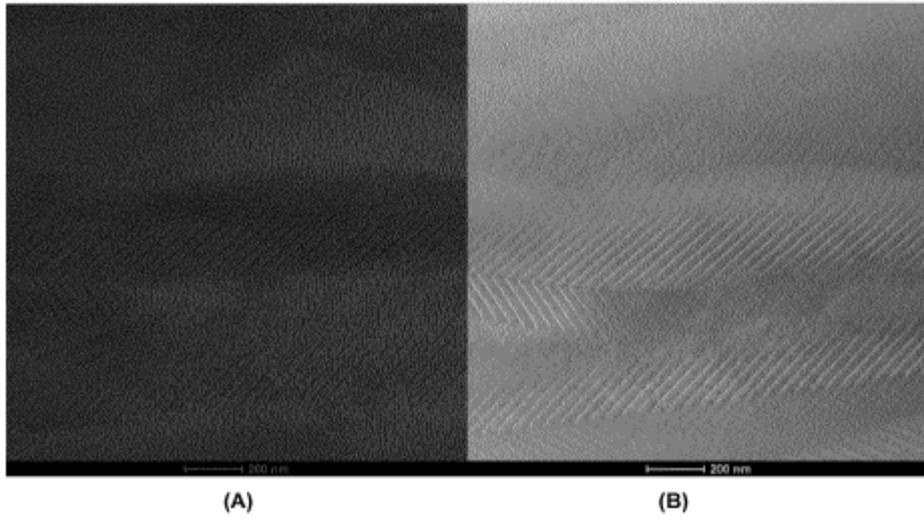


Figura 3

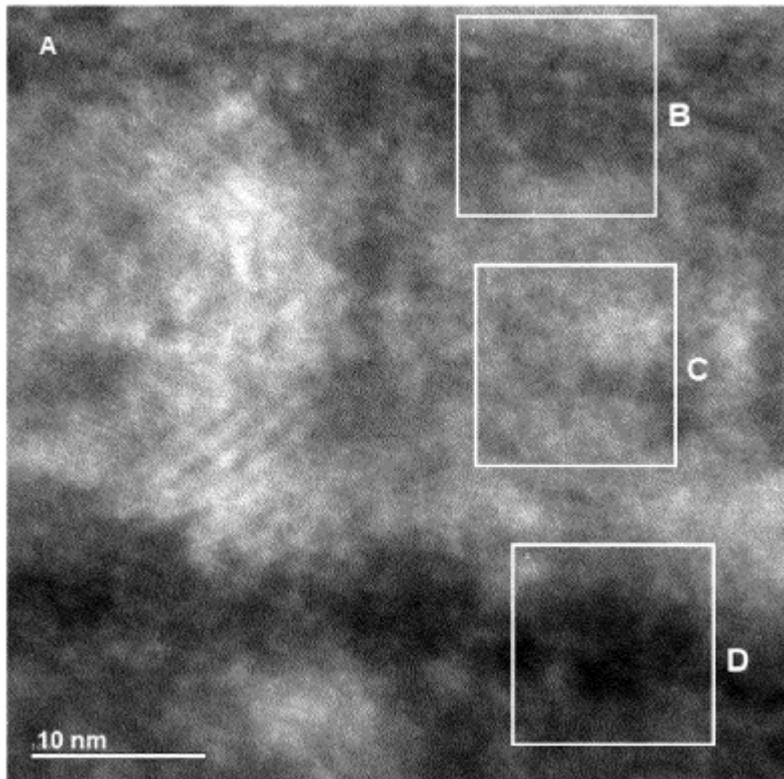


Figura 4

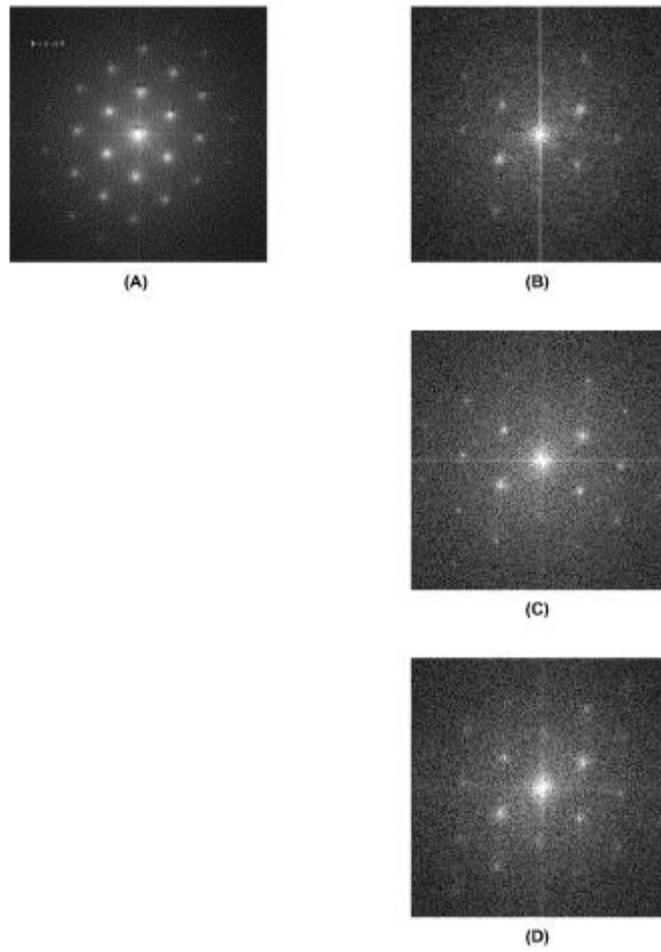


Figura 5