

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 410**

51 Int. Cl.:

**C23C 16/455** (2006.01)

**C23C 16/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2014 PCT/EP2014/057720**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014 WO14173755**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2014 E 14718568 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2989227**

54 Título: **Herramienta con recubrimiento CVD**

30 Prioridad:

**26.04.2013 DE 102013104254**

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

**02.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 684 410 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 con recubrimiento CVD

## 5 Objeto de la Invención

La invención se refiere a una herramienta con un cuerpo base de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido y un recubrimiento de protección contra el desgaste de una o múltiples capas, aplicado sobre este en procedimiento CVD, presentando el recubrimiento de protección contra el desgaste al menos una capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  con coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  y  $0,75 \leq z < 1,15$  y con una orientación preferencial cristalográfica. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una herramienta de este tipo.

## Antecedentes de la Invención

15 Los insertos de corte para el mecanizado de materiales, especialmente para el mecanizado de metal con arranque de virutas, se componen de un cuerpo de sustrato de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido, que en la mayoría de los casos, para mejorar las características de corte y/o de desgaste, está provisto de un recubrimiento de materia dura de una o múltiples capas. El recubrimiento de materia dura se compone de capas superpuestas de fases de materia dura monometálicas o metálicas mixtas. Ejemplos de fases de materia dura monometálicas son TiN, TiC, TiCN y  $Al_2O_3$ . Ejemplos de fases no metálicas en las que en un cristal, un metal está sustituido en parte por otro, son TiAlN y TiAlCN. Recubrimientos del tipo mencionado anteriormente se aplican mediante procedimientos CVD (precipitación química de fase de vapor), procedimiento PCVD (procedimientos CVD asistidos por plasma) o mediante procedimientos PVD (precipitación física de fase de vapor).

25 Se ha mostrado que determinadas orientaciones preferenciales del crecimiento de cristales pueden tener ventajas especiales en la precipitación en procedimiento PVD o CVD, pudiendo resultar especialmente ventajosas para diferentes aplicaciones del inserto de corte también diferentes orientaciones preferenciales de determinadas capas de un recubrimiento. La orientación preferencial del crecimiento generalmente se indica con respecto a los planos definidos a través de los índices de Miller y se denominan como textura cristalográfica (por ejemplo, textura de fibras).

30 El documento DE102005032860 describe un recubrimiento de materia dura con una capa de  $Ti_{1-x}Al_xN$  con un contenido en Al de  $0,75 < x < 0,93$  y a un procedimiento para su fabricación.

35 El documento DE102007000512 da a conocer un recubrimiento de materia dura con una capa de TiAlN precipitada sobre una primera capa de TiN, TiCN o TiC, precipitada directamente sobre el sustrato, y una capa de unión prevista entre las dos capas, con un gradiente de fases. La capa de TiAlN presenta una orientación preferencial del crecimiento de cristales con respecto al plano (200) de la red cristalina.

40 Las publicaciones para información de solicitud de patente WO2009/112115, WO2009/112116 y WO2009/112117A1 describen capas de TiAlN y de TiAlCN, precipitadas por medio de procedimientos CVD, con una alta parte de Al y una red cúbica de caras centradas, pero no se describen orientaciones preferenciales cristalográficas del crecimiento de cristales.

45 I. Endler y col. describen en Surface & Coatings Technology 205 (210) 1307 a 1312 procedimientos CVD para recubrimientos de TiAlCN ricos en aluminio que presentan una orientación preferencial de los planos {111} y {200}.

Por el documento JP2001341008A se dieron a conocer recubrimientos CVD de TiAlN con una orientación preferencial del plano {111}.

50 Por el documento JP200716803A se dio a conocer el modo de realizar recubrimientos CVD de TiAlN en un reactor CVD cilíndrico, dirigiéndose el flujo a los cuerpos que han de ser recubiertos, radialmente con respecto al eje longitudinal del reactor.

55 Los recubrimientos de TiAlN fabricados por medio de procedimientos PVD con diferentes orientaciones preferenciales cristalográficas del crecimiento de cristales son conocidos, pero los recubrimientos PVD con una red cúbica de caras centradas de los recubrimientos de TiAlN están limitados a contenidos en Al inferiores a 67% en comparación con los recubrimientos CVD. Los recubrimientos de TiAlN con una orientación preferencial cristalográfica del plano {200} con respecto al sentido de crecimiento de las cristalitas se describen como ventajosos para el mecanizado de metal (por ejemplo, documentos US2009/0274899, US2009/0074521 y WO2009/127344).

## 60 Objetivo

El objetivo de la presente invención consistía en proporcionar insertos de corte para el mecanizado de metal con arranque de virutas, especialmente el mecanizado por torneado y por fresado de materiales de acero o de fundición que presentan una resistencia al desgaste mejorada en comparación con el estado de la técnica.

65

## Descripción de la Invención

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la fabricación de una herramienta con un cuerpo base de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido y un recubrimiento de protección contra el desgaste de una o múltiples capas aplicado sobre este en procedimiento CVD, en el cual el recubrimiento de protección contra el

5 desgaste presenta 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 espesor comprendido en el intervalo de  $1 \mu m$  a  $25 \mu m$ , y en el cual para la fabricación de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$

10 a) los cuerpos que han de ser recubiertos se colocan en un reactor CVD sustancialmente cilíndrico que para someter los cuerpos que han de ser recubiertos al flujo de los gases de proceso está concebido en un sentido sustancialmente radial con respecto al eje longitudinal del reactor,

b) se ponen a disposición dos mezclas de gases precursores (VG1) y (VG2),  
conteniendo la primera mezcla de gases precursores (VG1)

15 0,005% a 0,2% en vol. de  $TiCl_4$ ,  
0,025% a 0,5% en vol. de  $AlCl_3$  y  
como gas portador, hidrógeno ( $H_2$ ) o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ( $H_2/N_2$ ) y  
conteniendo la segunda mezcla de gases precursores (VG2)

20 0,1 a 3,0 % en vol. de al menos un donador de N, seleccionado entre amoníaco ( $NH_3$ ) e hidracina ( $N_2/N_4$ ), y como gas portador, hidrógeno ( $H_2$ ) o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ( $H_2/N_2$ ),  
y conteniendo la primera mezcla de gases precursores (VG1) y/o la segunda mezcla de gases precursores (VG2) eventualmente un donador de C, seleccionado de entre acetonitrilo ( $CH_3CN$ ), etano ( $C_2H_6$ ), eteno ( $C_2H_4$ ) y etina ( $C_2H_2$ ) y mezclas de estos, estando comprendida la parte en % en vol. total de donador de N y donador de C en las mezclas de gases precursores (VG1, VG2) en el intervalo de 0,1 a 3,0% en vol.,

25 c) las dos mezclas de gases precursores (VG1, VG2) se mantienen separadas antes de su entrada a la zona de reacción y se introducen en el reactor CVD a una temperatura de proceso en el reactor CVD comprendida en el intervalo de  $600 \text{ }^\circ C$  a  $850 \text{ }^\circ C$  y una presión de proceso en el reactor CVD comprendida en el intervalo de 0,2, a 18 kPa, sustancialmente radialmente con respecto al eje longitudinal del reactor,  
30 siendo inferior a 1,5 la relación de las corrientes de gas volumétricas ( $\dot{V}$ ) de las mezclas de gases precursores (VG1, VG2)  $\dot{V}(VG1) / \dot{V}(VG2)$ .

En el sentido de la presente invención, las partes en % en vol. en las mezclas de gases precursores se refieren al volumen total de la mezcla de gases a partir de las primeras y segundas mezclas de gases precursores, introducida en la zona de reacción.

35 Sorprendentemente, se encontró que mediante la realización según la invención del proceso se pueden fabricar capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  y de  $Ti_{1-x}Al_xN_z$  con coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  y  $0,75 \leq z < 1,15$  y con una red cúbica de caras centradas que presentan una orientación preferencial de crecimiento de cristales con respecto al plano {111} de la red cristalina. En comparación con los recubrimientos conocidos con capas de  $TiAlCN$   $TiAlN$ , especialmente con una orientación preferencial del crecimiento de cristales con respecto al plano {200} de la red cristalina, los recubrimientos según la invención presentan unas características excelentes en el mecanizado de metal. Además, sorprendentemente se encontró que con un inserto de corte con un recubrimiento del tipo descrito aquí en el mecanizado de metal con arranque de virutas, especialmente en el mecanizado por torneado y por fresado de materiales de acero o de fundición, se puede conseguir una resistencia al desgaste mejorada con respecto a los insertos de corte conocidos y un campo de aplicación más amplio.

En el procedimiento CVD según la invención se fabrican dos mezclas de gases precursores (VG1) y (VG2), conteniendo la mezcla de gases precursores (VG1) los metales Ti y Al en forma de sus cloruros y gas portador y conteniendo la segunda mezcla de gases precursores (VG2) al menos un donador de N. Para la fabricación de una capa de  $TiAlN$  pura generalmente se emplea sólo el donador de N amoníaco ( $NH_3$ ) o hidracina ( $N_2H_4$ ). Para la fabricación de la capa  $TiAlCN$  se emplean un donador de N y un donador de C, por ejemplo amoníaco ( $NH_3$ ) mezclado con eteno ( $C_2H_4$ ). El acetronitrilo ( $CH_3CN$ ) actúa en el procedimiento según la invención principalmente como donador de C y, por consiguiente, se usa mezclado con un donador de N y con donadores de C. Para el procedimiento según la invención es necesario que el donador de N se suministre de forma separada de los cloruros de los metales Ti y Al, mientras que el donador de C puede ser suministrado tanto a través de la primera mezcla de gases precursores (VG1) como a través de la segunda mezcla de gases precursores (VG2). En otra forma de realización preferible de la invención, el donador de N es amoníaco ( $NH_3$ ).

60 El procedimiento CVD aplicado según la invención es un procedimiento CVD MT con una temperatura de proceso en el reactor CVD comprendida en el intervalo de  $600 \text{ }^\circ C$  a  $850 \text{ }^\circ C$  y una presión de proceso comprendida en el intervalo de 0,2 a 18 kPa. El reactor CVD es un reactor sustancialmente cilíndrico que para someter los cuerpos que han de ser recubiertos al flujo de los gases de proceso está concebido en un sentido sustancialmente radial con respecto al eje longitudinal del reactor, es decir, desde el eje central del reactor cilíndrico en dirección hacia las paredes exteriores del reactor, formadas por la camisa de cilindro. Este tipo de reactores cilíndricos son conocidos y disponibles en el mercado, por ejemplo, los sistemas de recubrimiento CVD del tipo Bernex® BPXpro de la empresa

## ES 2 684 410 T3

Ionbond AG Olten, Suiza.

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

Otra medida esencial del procedimiento según la invención consiste en que la relación de las corrientes volumétricas de gas ( $\dot{V}$ ) de las mezclas de gases precursores (VG1, VG2)  $\dot{V}(\text{VG1}) / \dot{V}(\text{VG2})$  es inferior a 1,5. Si la relación de las corrientes volumétricas de gas ( $\dot{V}$ ) de las mezclas de gases precursores (VG1, VG2)  $\dot{V}(\text{VG1}) / \dot{V}(\text{VG2})$  se elige superior a 1,5, no se obtienen las características deseadas de la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$ , especialmente no la orientación preferencial del crecimiento de cristales con respecto al plano {111} de la red cristalina, que está definida como la relación de las intensidades del pico de difracción de rayos x  $I\{111\} / I\{200\}$  y que según la invención debe ser  $>1 + h (\ln h)^2$ , siendo h el espesor de la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  en "µm".

En una forma de realización preferible de la invención, la temperatura de proceso en el reactor CVD se sitúa en el intervalo de 650° a 800 °C, preferentemente en el intervalo de 675 °C a 750 °C.

Si la temperatura de proceso en el reactor CVD es demasiado alta, se obtienen altos contenidos de AlN hexagonal en la capa, por lo que disminuye entre otras cosas la dureza de la capa.

En cambio, si la temperatura de proceso en el reactor CVD es demasiado baja, la tasa de precipitación puede disminuir hasta un rango no rentable. Además, a temperaturas bajas se obtienen capas con contenidos en cloro  $> 1$  % at. y con una menor dureza.

En otra forma de realización preferible de la invención, la presión de proceso en el reactor CVD se sitúa en el intervalo de 0,2 a 7 kPa, preferentemente en el intervalo de 0,4 a 1,8 kPa.

Si la presión de proceso en el reactor CVD es demasiado alta, esto conduce a una distribución inhomogénea del espesor de capa en las herramientas con un mayor espesor de capa en las aristas, el llamado efecto de hueso de perro. Además, frecuentemente se obtienen altas partes de AlN hexagonal.

En cambio, una presión de proceso en el reactor CVD inferior a 0,2 kPa es difícil de realizar técnicamente. Además, con una presión de proceso demasiado baja ya no queda garantizado el recubrimiento homogéneo de las herramientas.

En otra forma de realización preferible de la invención, la relación de las corrientes volumétricas de gas ( $\dot{V}$ ) de las mezclas de gases precursores (VG1, VG2)  $\dot{V}(\text{VG1}) / \dot{V}(\text{VG2})$  es inferior a 1,25, preferentemente inferior a 1,15.

Si la relación de las corrientes volumétricas de gas ( $\dot{V}$ ) de las mezclas de gases precursores (VG1, VG2) es demasiado alta, generalmente se obtiene una orientación preferencial {111} distinta a la orientación preferencial según la invención.

En otra forma de realización preferible de la invención, la concentración de  $\text{TiCl}_4$  en la mezcla de gases precursores (VG1) y la concentración de donador de N en la mezcla de gases precursores (VG2) se ajustan de tal forma que la relación molar entre Ti y N en las corrientes volumétricas de gas  $\dot{V}(\text{VG1})$  y  $\dot{V}(\text{VG2})$  es  $\leq 0,25$ .

Se ha encontrado sorprendentemente que con una mayor relación molar entre Ti y N de las corrientes volumétricas de gas  $\dot{V}(\text{VG1})$  y  $\dot{V}(\text{VG2})$  introducidas en el reactor se obtienen capas muy ricas en Ti, especialmente en caso de usar amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) como donador de N. Se supone que con una relación demasiado alta entre Ti y N en las corrientes volumétricas de gas se reprime la reacción del  $\text{AlCl}_3$  a causa de la formación de complejo entre  $\text{TiCl}_4$  y el donador de N.

En otra forma de realización preferible de la invención, la segunda mezcla de gases precursores (VG2)  $\leq 1,0$  % en vol., preferentemente  $\leq 0,6$  % en vol. del donador de N.

Si es demasiado alta la concentración del donador de N, dado el caso, en mezcla con donador de C, en la segunda mezcla de gases precursores (VG2), no se obtienen la composición y la orientación preferencial cristalográfica deseadas.

En otra forma de realización preferible de la invención, el recubrimiento de protección contra el desgaste se somete a un tratamiento de chorreado con un medio de chorreado particular, preferentemente corindón, bajo condiciones en que la capa de  $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{C}_y\text{N}_z$  presenta después del tratamiento de chorreado unas tensiones propias comprendidas en el intervalo de +300 a -5.000 MPa, preferentemente en el intervalo de -1 a -3.500 MPa.

Si la tensión de presión propia de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  es demasiado alta, se puede producir un desprendimiento del recubrimiento en las aristas de la herramienta.

5 En cambio, si existen tensiones de tracción propias en la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$ , no se consigue la resistencia óptima de la herramienta a la sollicitación alterna termomecánica o a la formación de grietas de peine.

10 Para aportar en la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  las tensiones propias preferibles puede emplearse de manera ventajosa un tratamiento de chorreado en seco o en mojado. El tratamiento de chorreado se realiza convenientemente con una presión de medio de chorreado de 1 bar a 10 bares.

15 La duración del tratamiento de chorreado, necesaria para la aportación de las tensiones propias según la invención, y la presión de chorreado necesaria son parámetros que el experto puede determinar mediante experimentos sencillos dentro de los límites definidos aquí. Una indicación global no es posible aquí, ya que las tensiones propias que se ajustan dependen no sólo de la duración del tratamiento de chorreado y de la presión de chorreado, sino también de la estructura y del espesor del recubrimiento total. Sin embargo, en comparación con la duración de chorreado, la presión de chorreado tiene una influencia notablemente mayor en la modificación de las tensiones propias en el recubrimiento y el cuerpo de sustrato. Las duraciones de tratamiento de chorreado adecuadas se sitúan habitualmente en el intervalo de 10 a 600 segundos.

20 El ángulo de chorreado, es decir, el ángulo entre el chorro de tratamiento y la superficie de la herramienta, igualmente tiene una influencia notable en la aportación de tensiones propias. Con un ángulo de chorreado de  $90^\circ$  se produce la aportación máxima de tensiones de presión propias. Unos ángulos de chorreado menores, es decir, una orientación oblicua del chorro de medio de chorreado, conducen a una abrasión más fuerte de la superficie y a una menor aportación de tensiones de presión propias.

25 La invención comprende también una herramienta con un cuerpo base de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido y un recubrimiento de protección contra el desgaste de una o múltiples capas, aplicado sobre este en procedimiento CVD, presentando el recubrimiento de protección contra el desgaste al menos una capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  con coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 0,25$  y  $0,75 \leq z < 1,15$ , que se caracteriza por que la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  presenta un espesor situado en el intervalo de  $1 \mu m$  a  $25 \mu m$  y una orientación preferencial cristalográfica caracterizada por una relación de las intensidades de los picos de difracción de rayos x del plano cristalográfico  $\{111\}$  y del plano  $\{200\}$ , en la que  $I\{111\} / I\{200\} > 1+h (\ln h)^2$ , siendo h el espesor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  en " $\mu m$ ".

30 En una forma de realización preferible de la invención, la semianchura (FWHM) del pico de difracción de rayos x del plano  $\{111\}$  de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  es  $< 1^\circ$ , preferentemente  $< 0,6^\circ$ , de forma especialmente preferible  $< 0,45^\circ$ .

35 Una semianchura (FWHM) demasiado alta del pico de difracción de rayos x del plano  $\{111\}$  de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  indica unos tamaños de grano menores de la fase cúbica de caras centradas (fcc) o incluso la presencia de partes de fases amorfas. En los ensayos realizados hasta ahora se ha demostrado que esto resulta desventajoso para la resistencia al desgaste.

40 En otra forma de realización preferible de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  presenta al menos 90% en vol. de fase  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  con una red cúbica de caras centradas (fcc), preferentemente al menos 95% en vol. de fase  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  con una red cúbica de caras centradas (fcc).

45 Si la parte de la fase  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  con una red cúbica de caras centradas (fcc) es demasiado pequeña, se observa una menor resistencia al desgaste.

50 En otra forma de realización preferible de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  presenta unos coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $y = 0$  y  $0,95 \leq z < 1,15$ .

55 En otra forma de realización preferible de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  presenta un espesor situado en el intervalo de  $3 \mu m$  a  $20 \mu m$ , preferentemente en el intervalo de 4 a  $15 \mu m$ .

Si el espesor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  es demasiado baja, la resistencia al desgaste de la herramienta no es suficiente.

60 En cambio, si la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  es demasiado alta, a causa de las tensiones térmicas propias después del recubrimiento puede producirse un desprendimiento de la capa.

En otra forma de realización preferible de la invención, la relación de las intensidades de los picos de difracción de rayos x del plano cristalográfico  $\{111\}$  y del plano  $\{200\}$  de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  es  $> 1+(h+3)x(\ln h)^2$ .

65 En otra forma de realización preferible de la invención, la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  presenta una dureza de Vickers (VH)  $> 2.300$  HV, preferentemente  $> 2.750$  HV, de forma especialmente preferible  $> 3.000$  HV.

En otra forma de realización preferible de la invención, entre el cuerpo base y la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  está dispuesta al menos una capa de sustancia dura adicional, seleccionada de entre una capa de TiN, una capa de TiCN precipitada mediante temperatura elevada CVD (CVD) o temperatura media CVD (MT-CVD), una capa de  $Al_2O_3$  y combinaciones de estas. Resulta especialmente preferible aplicar las demás capas en el mismo intervalo de temperatura, es decir, mediante temperatura media CVD (MT CVD), como la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$ , para evitar tiempos de enfriamiento no rentables.

En otra forma de realización preferible de la invención, encima de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  está dispuesta al menos una capa de sustancia dura adicional, preferentemente al menos una capa de  $Al_2O_3$  de la modificación  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $k-Al_2O_3$  o  $\alpha-Al_2O_3$ , estando precipitada la capa de  $Al_2O_3$  mediante temperatura elevada CVD (CVD) o temperatura media CVD (MT-CVD). Resulta especialmente preferible aplicar la capa de óxido de aluminio por las razones mencionadas anteriormente, en el mismo intervalo de temperatura, es decir, mediante temperatura media CVD (MT-CVD) que la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$ , para evitar posibles transformaciones de fase de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$ . Procedimientos para la fabricación de capas de  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $k-Al_2O_3$  o  $\alpha-Al_2O_3$  en el intervalo de 600 a 850°C son conocidos por el experto, por ejemplo de los documentos EP1122334 y EP1464 727.

En otra forma de realización preferible, la orientación preferencial cristalográfica del plano {111} de la capa fcc de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  está concebida de tal forma que el máximo absoluto de la intensidad {111} de la capa fcc de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$ , medido por rayos x o por medio de EBSD, se encuentra dentro de un intervalo de ángulo de  $\alpha = \pm 10^\circ$ , preferentemente dentro de  $\alpha = \pm 5^\circ$ , de forma especialmente preferible dentro de  $\alpha = \pm 1^\circ$ , partiendo del sentido normal de la superficie de la muestra. Aquí, es decisivo el corte a través de la figura polar {111} del fcc de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  después de la integración de las intensidades a través del ángulo acimutal  $\beta$  (ángulo de rotación alrededor de la normal de superficie de muestra).

Descripción de las figuras

- Figura 1: arista de corte de una placa de corte reversible con el recubrimiento n.º 9 según el estado de la técnica después de un experimento de torneado;
- Figura 2: arista de corte de una placa de corte reversible con el recubrimiento n.º 8 según el estado de la técnica después de un experimento de torneado;
- Figura 3: arista de corte de una placa de corte reversible con el recubrimiento de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  n.º 1 según la invención después de un experimento de torneado;
- Figura 4: difractograma de rayos x del recubrimiento n.º 4 (invención);
- Figura 5: difractograma de rayos x del recubrimiento n.º 8 (estado de la técnica);
- Figura 6: figura polar inversa para el sentido normal del recubrimiento n.º 1 (invención);
- Figura 7: sección a través de la figura polar del difractograma de rayos x después de la integración a través de  $\beta$  del recubrimiento n.º 1 (invención);
- Figura 8: sección a través de la figura polar del difractograma de rayos x después de la integración a través de  $\beta$  del recubrimiento n.º 2 (invención).

Ejemplos

Fabricación de placas de corte de metal duro reversibles, recubiertas

En estos ejemplos, como cuerpo de sustrato se usaron placas de corte de metal duro reversibles de la geometría CNMA120412 con una composición de 86,5% en peso de WC, 5,5% de Co, 2% en peso de TiC, 6% en peso de (NbC+TaC) y con una zona marginal exenta de carburos mixtos.

Para el recubrimiento de las placas de corte de metal duro reversibles se empleó una instalación de recubrimiento CVD del tipo Bernex BPX325S con una altura de reactor de 1.250 mm y un diámetro de reactor de 325 mm. El flujo de gas se producía radialmente con respecto al eje longitudinal del reactor.

Para la unión de las capas de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  según la invención así como las capas de comparación, directamente sobre el sustrato de metal duro se aplicó en primer lugar una capa de TiN o de TiCN con un espesor de aproximadamente 0,3  $\mu m$  mediante CVD bajo las condiciones de precipitación indicadas en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de reacción en la fabricación de capas de unión

Capa de unión	Temp. [°C]	Presión [kPA]	Mezcla de gases reactivos [% en vol.]			
			TiCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN
TiN	850	15	0,8	44,1	55,1	---
TiCN	830	6	1,0	37,0	61,7	0,3

Para la fabricación de las capas de  $Ti_{1-x}Al_xCyN_2$  según la invención, una primera mezcla de gases precursores (VG1) con los compuestos de partida TiCl<sub>4</sub> y AlCl<sub>3</sub> y una segunda mezcla de gases precursores (VG2) con el compuesto de partida NH<sub>3</sub> como compuesto de nitrógeno reactivo se introdujeron por separado en el reactor, de tal forma que la

mezcla de las dos corrientes de gas se produjo sólo con la entrada en la zona de reacción.

Las corrientes volumétricas de gas de las mezclas de gases precursores (VG1) y (VG2) se ajustaron de tal forma que en la fabricación de recubrimientos según la invención, la relación de las corrientes volumétricas de gas  $\dot{V}$  (VG1) /  $\dot{V}$  (VG2) era inferior a 1,5. Los parámetros en la fabricación de recubrimientos de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  según la invención así como de recubrimientos comparativos están representados en la tabla 3.

Fabricación de recubrimientos comparativos

Como ejemplos de comparación adicionales según el estado de la técnica, placas de corte de metal duro reversibles se recubrieron con

- a) un sistema de capas de 12  $\mu\text{m}$  de espesor con la secuencia TiN / MT-Ti(C,N) / TiN (recubrimiento n.º 9) y
- b) un sistema de capas de 5  $\mu\text{m}$  de espesor con la secuencia TiN / MT-Ti(C,N) (recubrimiento n.º 10). Para ello, se usaron las condiciones de precipitación según la tabla 2 siguiente:

Tabla 2: Condiciones de reacción en la fabricación de los recubrimientos n.º 9 y 10 (comparación)

Capas	Temp. [°C]	Presión [kPA]	Tiempo [min]	Mezcla de gas reactivo [% en vol.]				Espesor [ $\mu\text{m}$ ]
				TiCl <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	
Recubrimiento n.º 9								
TiN	910	16	60	1,1	39,6	59,4	---	0,5
MT-TiCN	890	12	220	1,8	10,7	85,9	0,9	11
TiN	920	80	50	0,8	22,4	76,8	---	0,5
Recubrimiento n.º 10								
TiN	910	16	30	1,1	39,6	59,4	---	0,2
MT-TiCN	870	9	105	1,8	10,7	85,9	0,9	4,8

Para examinar la composición, la textura, las tensiones propias y la dureza de los recubrimientos se usaron los siguientes procedimientos.

Para la determinación de la orientación preferencial cristalográfica pueden aplicarse tanto procedimientos de la difracción de rayos x (XRD) como la difracción de electrones, especialmente EBSD. Para la determinación segura de una orientación preferencial no resultan adecuadas las mediciones de difracción en reflejos de superficies {hkl} individuales, sino que se debe determinar la función de estanqueidad de orientación (ODF). Su representación en forma de una figura polar inversa muestra la posición y la nitidez de una textura de fibras existente eventualmente. La función de estanqueidad de orientación debe construirse a partir de un número estadísticamente suficiente de mediciones de orientación individuales (en EBSD) o calcularse a partir de mediciones de un número mínimo de figuras polares de diferentes reflejos {hkl} (en XRD). Véase a este respecto: L. Spiess y col, "Moderne Röntgenbeugung", 2ª edición, Vieweg & Teubner, 2009.

En las capas de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  según la invención, mediante la medición XRD de un juego de figuras polares y por cálculo ODF se verificó la existencia de una textura de fibras con el eje de fibras o bien exactamente en el sentido <111> o bien en un sentido cristalográfico con una desviación angular < 10° de <111>. Para cuantificar esta textura se puede recurrir a la relación de intensidad de los reflejos {111} y {200} de mediciones 0-20. La posición del eje de fibras puede determinarse a partir de la figura polar inversa o la figura polar medida por rayos x del reflejo {111}.

Difractometría de rayos x

Las mediciones de difracción de rayos x se realizaron en un difractómetro del tipo GE Sensing & Inspection Technologies PTS3003 usando radiación CuK $\alpha$ . Para mediciones 0-20 de tensión propia y de figuras polares se usó una óptica de rayos paralelos que en el lado primario constaba de un tubo policapilar y una pinola de 2 mm como colimador. En el lado secundario se usaron un colimador de placas paralelas con 0,4° de divergencia y un filtro de níquel K $\beta$ .

Los picos de intensidad y de semianchura se determinaron con la ayuda de mediciones 0-20. Tras deducir el fondo se ajustaron funciones pseudo-Voigt a los datos de medición, realizándose la deducción de K $\alpha$ 1/K $\alpha$ 2 mediante adaptación de doblete de K $\alpha$ 1/K $\alpha$ 2. Los valores de las intensidades y semianchuras indicados en la tabla 4 se refieren a las interferencias de K $\alpha$ 1 ajustadas de esta manera. Las constantes de red están calculadas según la ley de Vergard partiendo de la constante de red de TiN y AlN de las fichas PDF 38-1420 o 46-1200.

Diferenciación entre (fcc)  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  cúbica de caras centradas y AlN hexagonal

Las interferencias de {101} o {202} de AlN hexagonal y el reflejo {111} o {222} de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  cúbico pueden superponerse de forma más o menos fuerte según la composición química. Tan sólo la interferencia del plano {200} del  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  cúbico no se superponen interferencias adicionales, como por ejemplo por el cuerpo de sustrato o

capas dispuestas encima o debajo de este, y posee la máxima intensidad para la orientación no regulada.

Para evaluar la parte en volumen de AIN hexagonal en el volumen de medición y para evitar interpretaciones erróneas con respecto a las intensidades de {111} y {200} del  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  cúbico, se realizaron mediciones (escaneos 0-20) bajo dos ángulos de inclinación  $\psi$  ( $\psi = 0^\circ$  y  $\psi = 54,74^\circ$ ) distintos. Dado que el ángulo entre las normales de plano de {111} y {200} es de aproximadamente  $54,74^\circ$ , con una textura de fibras {111} fuerte resulta un máximo de intensidad del reflejo {200} con el ángulo de inclinación  $\psi = 54,74^\circ$ , mientras que la intensidad del reflejo {111} va hacia cero. Viceversa, con el ángulo de inclinación  $\psi = 54,74^\circ$  se obtiene un máximo de intensidad fuerte del reflejo {111} con una textura de fibras {200} fuerte, mientras que la intensidad del reflejo {200} va hacia cero.

Para las capas texturadas fabricadas según los ejemplos, de esta manera se puede comprobar si la intensidad medida con  $2\theta \approx 38,1^\circ$  ha de asignarse principalmente a la fase  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  o si la capa contiene mayores partes de AIN hexagonal. Tanto las mediciones de difracción de rayos x como las mediciones EBSD muestran, coincidiendo, sólo partes muy pequeñas de fase AIN hexagonal en las capas según la invención.

#### Figuras polares

Las figuras polares del reflejo {111} se elaboraron con  $2\theta = 38,0^\circ$ , a través de un intervalo de ángulo de  $0^\circ < \alpha < 75^\circ$  (incremento  $5^\circ$ ) y  $0^\circ < \beta < 360^\circ$  (incremento  $5^\circ$ ) con una disposición circular de los puntos de medición. La distribución de intensidad de todas las figuras polares medidas y recalculadas era aproximadamente rotacionalmente simétrica, es decir que las capas examinadas presentaban texturas de fibras. Para la comprobación de la orientación preferencial, adicionalmente a la figura polar {111}, se midieron figuras polares en los reflejos {200} y {220}. La función de distribución de densidad de orientación (ODF) se calculó con el software LaboTex3.0 de la empresa LaboSoft, Polonia, y la orientación preferencial se representó como figura polar inversa. En las capas según la invención, el máximo de intensidad se encontraba en el sentido  $\langle 111 \rangle$  o  $\leq 10^\circ$  de desviación de ángulo de  $\langle 111 \rangle$ .

#### Análisis de tensiones propias

Para los análisis de tensiones propias según el método  $\sin^2\psi$  se usó la interferencia {222} de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  cúbica de caras centradas y se midió bajo 25 ángulos  $\psi$  de  $-60^\circ$  a  $60^\circ$  (incremento  $5^\circ$ ). Tras la deducción del fondo, la corrección de polarización de Lorentz y la deducción de  $K\alpha_2$ , se determinaron las capas lineales de las interferencias mediante la adaptación de funciones de perfil a los datos de medición. Las constantes elásticas empleadas eran  $\frac{1}{2} s_2 = 1,93 \text{ TPa}^{-1}$  y  $s_1 = -0,18 \text{ TPa}^{-1}$ . La tensión propia de la fase WC del sustrato de metal duro se determinó de la misma manera con la ayuda de la interferencia {202} usando las constantes elásticas  $\frac{1}{2} s_2 = 1,66 \text{ TPa}^{-1}$  y  $s_1 = -0,27 \text{ TPa}^{-1}$ .

Las tensiones propias habitualmente se indican en la unidad megapascal (MPa), designándose las tensiones de tracción propias con un signo positivo (+) y las tensiones de presión propias con un signo negativo (-).

#### Mediciones EDX (espectroscopia de rayos x con dispersión de energía)

Mediciones EDX se realizaron en un microscopio electrónico de barrido Supra 40 VP de la empresa Carl Zeiss con una tensión de aceleración de 15 kV con un espectrómetro EDX tipo INCA x-act de la empresa Oxford Instruments, RU.

#### Determinación de microdureza

La medición de la microdureza se realizó según DIN EN ISO 14577-1 y -4 con un probador de dureza universal Fischerscope H100 de la empresa Helmut Fischer GmbH, Sindelfingen, Alemania, en una muestra metalográfica transversal de los cuerpos recubiertos.

#### Tratamiento de chorreado

Las placas de corte de metal duro reversibles, recubiertas en los ejemplos, se sometieron después del recubrimiento CVD a un tratamiento de chorreado en seco con aire comprimido. Las tensiones propias en la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  y en el sustrato (WC) y se midieron después del tratamiento de chorreado. Los parámetros de chorreado empleadas y los valores de tensión propia medidos se indican en la tabla 5.



Tabla 4: Datos de difracción de rayos x,y composiciones elementales de las capas de Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>

Recubrimiento n.º	Intensidades de difracción de rayos x*		Semianchura del reflejo 111 [°]*	Constante de red a*	Composición elemental según análisis EDX [% en átomos]*				x en Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub> * según análisis EDX	Micro- dureza [HV <sub>0,05</sub> ]	
	I(111)	I(200)			I(111)/ I(200)	Ti	Al	N			C
1 (Erf.)	2628	32	184	4,101±0,007	12,3	31,9	55,1	0	0,7	0,72±0,1	2750
2 (Erf.)	1389	114	67	4,094±0,014	10,5	35,1	54,2	0	0,2	0,77±0,1	n.g.**
3 (Erf.)	1738	21	136	4,080±0,001	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	---	n.g.**
4 (Erf.)	5502	98	182	4,097±0,011	10,6	34,6	54,6	0	0,2	0,77±0,06	2939
5 (Erf.)	2253	135	17	4,090±0,009	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	---	n.g.**
6 (Erf.)	2635	85	38	4,084±0,004	6,3	41	52,5	0	0,3	0,87±0,01	n.g.**
7 (Erf.)	3898	92	42	4,095±0,009	8,8	37,1	51,7	2,3	0,1	0,81±0,1	3040
8 (Vgl.)	120	2297	0,06	4,129±0,004	16,8	26,1	55,5	0	1,6	0,61±0,03	1800

\* Media de mediciones en 4 muestras de posiciones de reactor distintas.

\*\* n.m. no medido

Tabla 5: Tratamiento de chorreado y mediciones de tensión propia de diferentes recubrimientos

Muestra	Recubrimiento n.º	Medio de chorreado	Distancia de chorreado [mm]	Presión de chorreado [bares]	Duración de chorreado [s]	Tensión propia antes del chorreado [MPa]		Tensión propia después del chorreado [MPa]	
						WC	Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	WC	Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub>
S1	2	Corindón noble (280 a 320 Mesh)	90	3	6	-1032	+1286	-997	-41
S2	4	Corindón noble (280 a 320 Mesh)	90	3	6	-766	+884	-706	+167
S3	2	Corindón noble (280 a 320 Mesh)	90	3	30	-1079	+1286	-156	-532
S4	4	Corindón noble (280 a 320 Mesh)	90	3	30	-832	+793	-104	-418
S5	5	Corindón noble (tamaño de granos 106 a 150 µm)	90	1,5	10	-113	+682	-3627	-3371
S6	5	Corindón noble (tamaño de granos 106 a 150 µm)	90	2	30	-113	+682	-4062	-4378
S7	4	SiC (tamaño de granos 45 a 75 µm)	90	1,5	24	-766	+833	-1876	-1392
S8	5	ZrO <sub>2</sub> (tamaño de granos 80 a 125 µm)	90	4	20	-156	+598	-1096	-832
S9	5	ZrO <sub>2</sub> (tamaño de granos 80 a 125 µm)	90	6,5	20	-209	+743	-883	-498

Experimentos de arranque de virutas – torneado

Placas de corte de metal duro reversibles de la geometría CNMA120412 con una composición de 86,5% en peso de WC, 5,5% en peso de Co, 2% en peso de TiC, 6% en peso de (NbC+TaC) y con una zona marginal exenta de carburos mixtos se recubrieron con el recubrimiento n.º 9 (TiN / MT-Ti(C,N) / TiN) descrito anteriormente. El espesor de capa era de aproximadamente 12 µm en todas las herramientas. Con los insertos de corte se realizaron mecanizados de torneado longitudinal bajo las siguientes condiciones de corte:

Material de pieza de trabajo: fundición gris GG25  
 Líquido refrigerante: emulsión  
 Avance:  $f = 0,32 \text{ mm}$   
 Profundidad de corte:  $a_p = 2,5 \text{ mm}$   
 Velocidad de corte:  $v_c = 200 \text{ m/min}$

Las figuras 1 a 3 muestran las aristas cortantes empleadas de las placas de corte reversibles tras un tiempo de engrane de  $t = 9 \text{ min}$ . Las dos placas de corte reversibles según el estado de la técnica (figura 1: recubrimiento 9; figura 2: recubrimiento 8) muestran unos desprendimientos de gran superficie de la capa a lo largo de la arista de corte. En la placa de corte reversible con el recubrimiento de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  según la invención (figura 3: recubrimiento 1) apenas se observan desprendimientos.

Experimentos de arranque de virutas – fresado (1)

Placas de corte de metal duro reversibles de la geometría SEHW1204AFN con una composición de 90,47% en peso de WC, 8% en peso de Co y 1,53% en peso de TaC/NbC se recubrieron con recubrimientos CVD n.º4 y n.º8 indicadas en la tabla 3. El espesor de capa total era de aproximadamente 11 µm en todas las herramientas. Con los insertos de corte se realizaron operaciones de fresado bajo las siguientes condiciones de corte.

Material de pieza de trabajo fundición de grafito esférico GGG70 (resistencia 680 MPa)

Sincronismo, mecanizado en seco

Avance de dientes:  $f_z = 0,2 \text{ mm}$   
 Profundidad de corte:  $a_p = 3 \text{ mm}$   
 Velocidad de corte:  $v_c = 185 \text{ m/min}$   
 Ángulo de ajuste:  $k = 45^\circ$   
 Engrane de trabajo:  $a_e = 98 \text{ mm}$   
 Saliente:  $u_e = 5 \text{ mm}$

A continuación, se determinó el ancho máximo de marca de desgaste  $v_{B,m\acute{a}x}$  en el filo cortante principal después de un recorrido de fresado de 3.200 m.

Recubrimiento n.º	Ancho de marca de desgaste $v_{B,m\acute{a}x}$ [mm]
4 (Invención)	0,25
8 (Estado de la técnica)	0,35

Experimentos de arranque de virutas – fresado (2)

Placas de corte de metal duro reversibles de la geometría SEHW1204AFN con una composición de 90,47% en peso de WC, 8% en peso de Co y 1,53% en peso de TaC/NbC se recubrieron con el recubrimiento n.º 5 indicado en la tabla 3 así como con el recubrimiento n.º 10 (TiN / MT-Ti(C,N)) descrito anteriormente. Las placas de corte reversibles con el recubrimiento n.º 5 se emplearon por una parte en estado no chorreado y por otra parte después de un tratamiento de chorreado en seco con  $ZrO_2$  como medio de chorreado según la muestra S8 en la tabla 5. Con los insertos de corte se realizaron operaciones de fresado bajo las siguientes condiciones de corte:

Material de pieza de trabajo fundición gris GG25

Sincronismo, mecanizado en seco

Avance de dientes:  $f_z = 0,2 \text{ mm}$   
 Profundidad de corte:  $a_p = 3 \text{ mm}$   
 Velocidad de corte:  $v_c = 283 \text{ m/min}$   
 Ángulo de ajuste:  $k = 45^\circ$   
 Engrane de trabajo:  $a_e = 98 \text{ mm}$   
 Saliente:  $u_e = 5 \text{ mm}$

A continuación, se determinaron el ancho medio de marca de desgaste  $v_B$  y el número de grietas de peine en el filo cortante principal después de un recorrido de fresado de 2.400 m.

## ES 2 684 410 T3

Recubrimiento n.º	Ancho de marca de desgaste $v_B$ [mm]	Grietas de peine
5 no chorreado (invención)	0,05	3
5 chorreado (invención)	0,05	0
10 (estado de la técnica)	0,10	8

### Experimentos de arranque de virutas – fresado (3)

5 Placas de corte de metal duro reversibles de la geometría SEHW1204AFN con una composición de 90,47% en peso de WC, 8% en peso de Co y 1,53% en peso de TaC/NbC se recubrieron con el recubrimiento CVD n.º 5 indicado en la tabla 3 y el recubrimiento n.º 10 (TiN / MT-Ti(C,N)). Se ensayaron por cada variante de recubrimiento 3 insertos de corte. Con los insertos de corte se realizaron operaciones de fresado bajo las siguientes condiciones de corte:

Material de pieza de trabajo acero de construcción St37 (resistencia aprox. 500 MPa)

10 Sincronismo, mecanizado en seco

15 Avance de dientes:  $f_z = 0,3 \text{ mm}$   
 Profundidad de corte:  $a_p = 6 \text{ mm}$   
 Velocidad de corte:  $v_c = 299 \text{ m/min}$   
 Ángulo de ajuste:  $k = 75^\circ$   
 Engrane de trabajo:  $a_e = 50 \text{ mm}$   
 Saliente:  $u_e = 350 \text{ mm}$

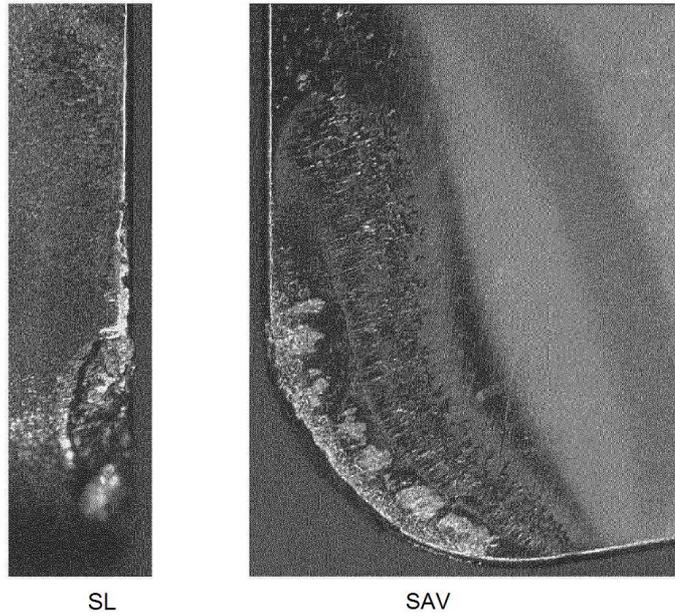
20 A continuación, se determinó el número de las grietas de peine en el filo cortante principal después de un recorrido de fresado de 3.200 m.

Recubrimiento n.º	Grietas de peine
5 (invención) - 1	0
5 (invención) - 2	0
5 (invención) - 3	0
10 (estado de la técnica) - 1	4
10 (estado de la técnica) - 2	3
10 (estado de la técnica) - 3	3

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una herramienta con un cuerpo base de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido y un recubrimiento de protección contra el desgaste de una o múltiples capas aplicado sobre este en procedimiento CVD, en el cual el recubrimiento de protección contra el desgaste presenta 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 espesor comprendido en el intervalo de  $1 \mu m$  a  $25 \mu m$ , y en el cual para la fabricación de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$
- 5 a) los cuerpos que han de ser recubiertos se colocan en un reactor CVD sustancialmente cilíndrico que para someter los cuerpos que han de ser recubiertos al flujo de los gases de proceso está concebido en un sentido sustancialmente radial con respecto al eje longitudinal del reactor,
- 10 b) se ponen a disposición dos mezclas de gases precursores (VG1) y (VG2), conteniendo la primera mezcla de gases precursores (VG1)
- 15 0,005% a 0,2% en vol. de  $TiCl_4$ ,  
0,025% a 0,5% en vol. de  $AlCl_3$  y  
como gas portador, hidrógeno ( $H_2$ ) o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ( $H_2/N_2$ ) y  
conteniendo la segunda mezcla de gases precursores (VG2)
- 20 0,1 a 3,0 % en vol. de al menos un donador de N, seleccionado entre amoniaco ( $NH_3$ ) e hidracina ( $N_2/N_4$ ), y  
como gas portador, hidrógeno ( $H_2$ ) o una mezcla de hidrógeno y nitrógeno ( $H_2/N_2$ ),
- 25 y conteniendo la primera mezcla de gases precursores (VG1) y/o la segunda mezcla de gases precursores (VG2) eventualmente un donador de C, seleccionado de entre acetonitrilo ( $CH_3CN$ ), etano ( $C_2H_6$ ), eteno ( $C_2H_4$ ) y etina ( $C_2H_2$ ) y mezclas de estos, estando comprendida la parte en % en vol. total de donador de N y donador de C en las mezclas de gases precursores (VG1, VG2) en el intervalo de 0,1 a 3,0% en vol.,
- 30 c) las dos mezclas de gases precursores (VG1, VG2) se mantienen separadas antes de su entrada a la zona de reacción y se introducen en el reactor CVD a una temperatura de proceso en el reactor CVD comprendida en el intervalo de  $600 \text{ }^\circ C$  a  $850 \text{ }^\circ C$  y una presión de proceso en el reactor CVD comprendida en el intervalo de 0,2, a 18 kPa, sustancialmente radialmente con respecto al eje longitudinal del reactor,
- siendo inferior a 1,5 la relación de las corrientes de gas volumétricas (V) de las mezclas de gases precursores (VG1, VG2)  $V(VG1) / V(VG2)$ .
- 35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la temperatura de proceso en el reactor CVD se sitúa en el intervalo de  $650^\circ$  a  $800 \text{ }^\circ C$ , preferentemente en el intervalo de  $675 \text{ }^\circ C$  a  $750 \text{ }^\circ C$  y/o la presión de proceso en el reactor CVD se sitúa en el intervalo de 0,2 a 7 kPa, preferentemente en el intervalo de 0,4 a 1,8 kPa.
- 40 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la relación de las corrientes volumétricas de gas (V) de las mezclas de gases precursores (VG1, VG2)  $V(VG1) / V(VG2)$  es inferior a 1,25, preferentemente inferior a 1,15.
- 45 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la concentración de  $TiCl_4$  en la mezcla de gases precursores (VG1) y la concentración de donador de N en la mezcla de gases precursores (VG2) se ajustan de tal forma que la relación molar entre Ti y N en las corrientes volumétricas de gas V (VG1) y V (VG2) introducidas en el reactor en la etapa c) es  $\leq 0,25$ .
- 50 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la segunda mezcla de gases precursores (VG2)  $\leq 1,0 \%$  en vol., preferentemente  $\leq 0,6 \%$  en vol. del donador de N.
- 55 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el donador de N es amoniaco ( $NH_3$ ).
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el recubrimiento de protección contra el desgaste se somete a un tratamiento de chorreado con un medio de chorreado particular, preferentemente corindón, bajo condiciones en que la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta después del tratamiento de chorreado unas tensiones propias comprendidas en el intervalo de +300 a -5.000 MPa, preferentemente en el intervalo de -1 a -3.500 MPa.
- 60 8. Herramienta con un cuerpo base de metal duro, cermet, cerámica, acero o acero rápido y un recubrimiento de protección contra el desgaste de una o múltiples capas, aplicado sobre este en procedimiento CVD, presentando el recubrimiento de protección contra el desgaste 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  $0,75 \leq z < 1,15$ , **caracterizado por que** la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  presenta un espesor situado en el intervalo de  $1 \mu m$  a  $25 \mu m$  y una orientación preferencial cristalográfica caracterizada por una relación de las intensidades de los picos de difracción de rayos x del plano cristalográfico {111} y del plano {200}, en la que  $I\{111\} / I\{200\} > 1+h(\ln h)^2$ , siendo h el espesor de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  en " $\mu m$ ".
- 65

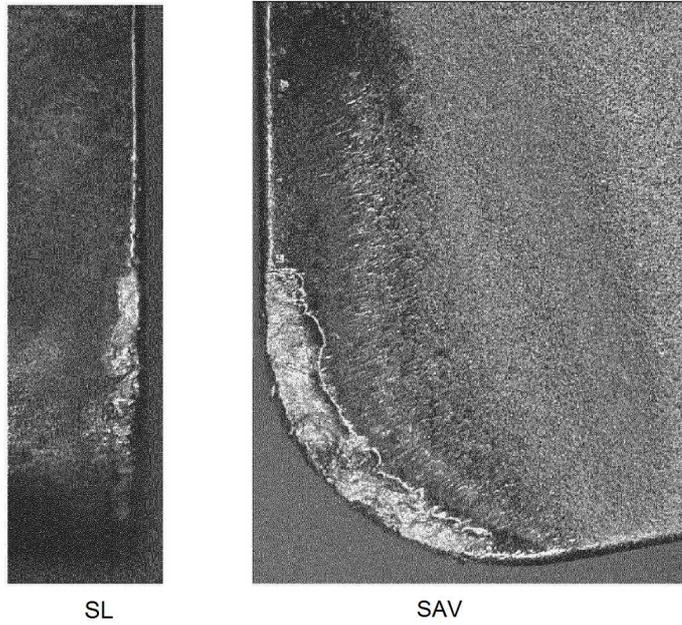
9. Herramienta según la reivindicación 8, **caracterizado por que** la semianchura (FWHM) del pico de difracción de rayos x del plano {111} de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  es  $< 1^\circ$ , preferentemente  $< 0,6^\circ$ , de forma especialmente preferible  $< 0,45^\circ$ .
- 5
10. Herramienta según una de las reivindicaciones 8 ó 9, **caracterizado por que** la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  presenta al menos 90% en vol. de fase  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  con una red cúbica de caras centradas (fcc), preferentemente al menos 95% en vol. de fase  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  con una red cúbica de caras centradas (fcc), preferentemente al menos 98% en vol. de fase  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  con una red cúbica de caras centradas (fcc).
- 10
11. Herramienta según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que** la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  presenta unos coeficientes estequiométricos  $0,70 \leq x < 1$ ,  $y = 0$  y  $0,95 \leq z < 1,15$ .
- 15
12. Herramienta según una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado por que** la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  presenta un espesor situado en el intervalo de 3  $\mu m$  a 20  $\mu m$ , preferentemente en el intervalo de 4 a 15  $\mu m$ .
- 20
13. Herramienta según una de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado por que** la relación de las intensidades de los picos de difracción de rayos x del plano cristalográfico {111} y del plano (200) de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  es  $> 1+(h+3) (\ln h)^2$ .
- 25
14. Herramienta según una de las reivindicaciones 8 a 13, **caracterizado por que** la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  presenta una dureza de Vickers (VH)  $> 2.300$  HV, preferentemente  $> 2.750$  HV, de forma especialmente preferible  $> 3.000$  HV.
- 30
15. Herramienta según una de las reivindicaciones 8 a 14, **caracterizado por que** entre el cuerpo base y la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  está dispuesta al menos una capa de sustancia dura adicional, seleccionada de entre una capa de TiN, una capa de TiCN precipitada mediante temperatura elevada CVD (CVD) o temperatura media CVD (MT-CVD), una capa de  $Al_2O_3$  y combinaciones de estas y/o por que encima de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  está dispuesta al menos una capa de sustancia dura adicional, preferentemente al menos una capa de  $Al_2O_3$  de la modificación  $\gamma-Al_2O_3$ ,  $k-Al_2O_3$  o  $\alpha-Al_2O_3$ , de forma especialmente preferible una capa de  $\alpha-Al_2O_3$ , estando precipitada la capa de  $Al_2O_3$  mediante temperatura elevada CVD (CVD) o temperatura media CVD (MT-CVD).
- 35
16. Herramienta según una de las reivindicaciones 8 a 15, **caracterizado por que** el máximo absoluto de la intensidad de difracción de los planos cristalográficos {111} de la capa fcc de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$ , medido por rayos x o por medio de EBSD, se encuentra dentro de un intervalo de ángulo de  $\alpha = \pm 10^\circ$ , preferentemente dentro de  $\alpha = \pm 5^\circ$ , de forma especialmente preferible dentro de  $\alpha = \pm 1^\circ$ , partiendo del sentido normal de la superficie de la muestra.
17. Herramienta según una de las reivindicaciones 8 a 16, fabricada según una de las reivindicaciones 1 a 16.



**Figura 1**

Herramienta con recubrimiento n.º 9 (estado de la técnica)

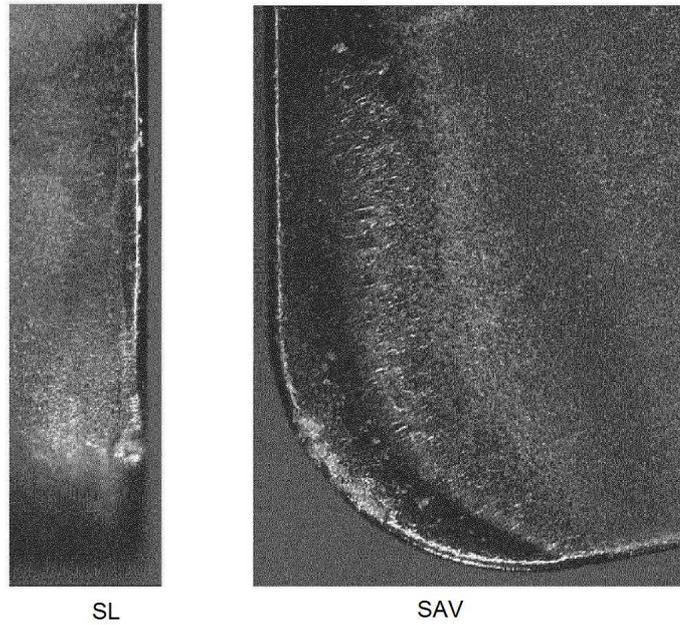
SL = superficie libre; SAV = superficie de arranque de virutas



**Figura 2**

Herramienta con recubrimiento n.º 8 (estado de la técnica)

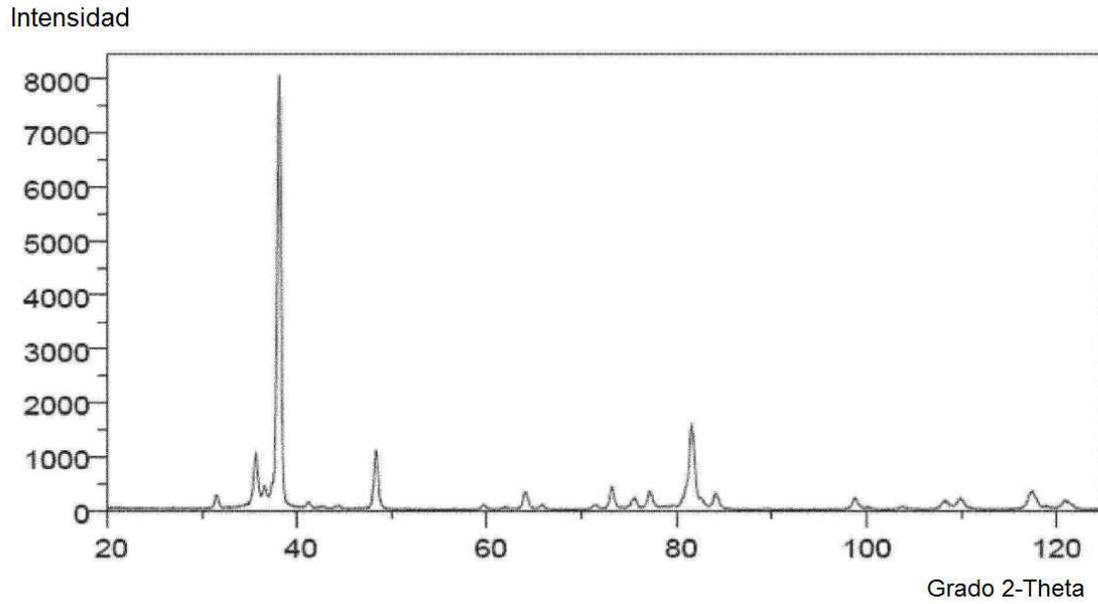
SL = superficie libre; SAV = superficie de arranque de virutas



**Figura 3**

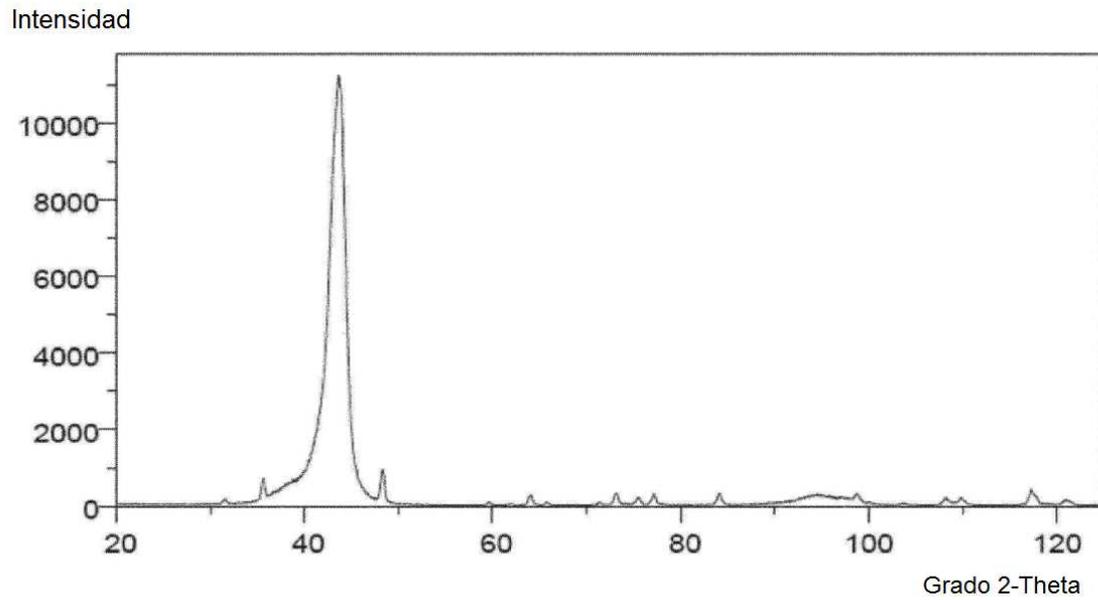
Herramienta con recubrimiento n.º 1 (invención)

SL = superficie libre; SAV = superficie de arranque de virutas



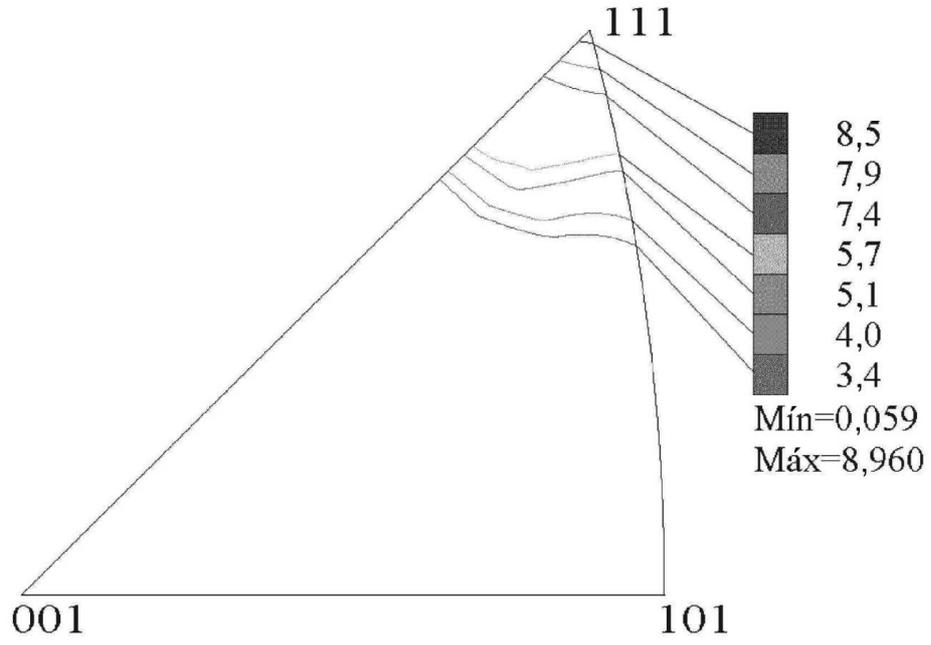
**Figura 4**

Difractograma de rayos x recubrimiento n.º 4 (invención)



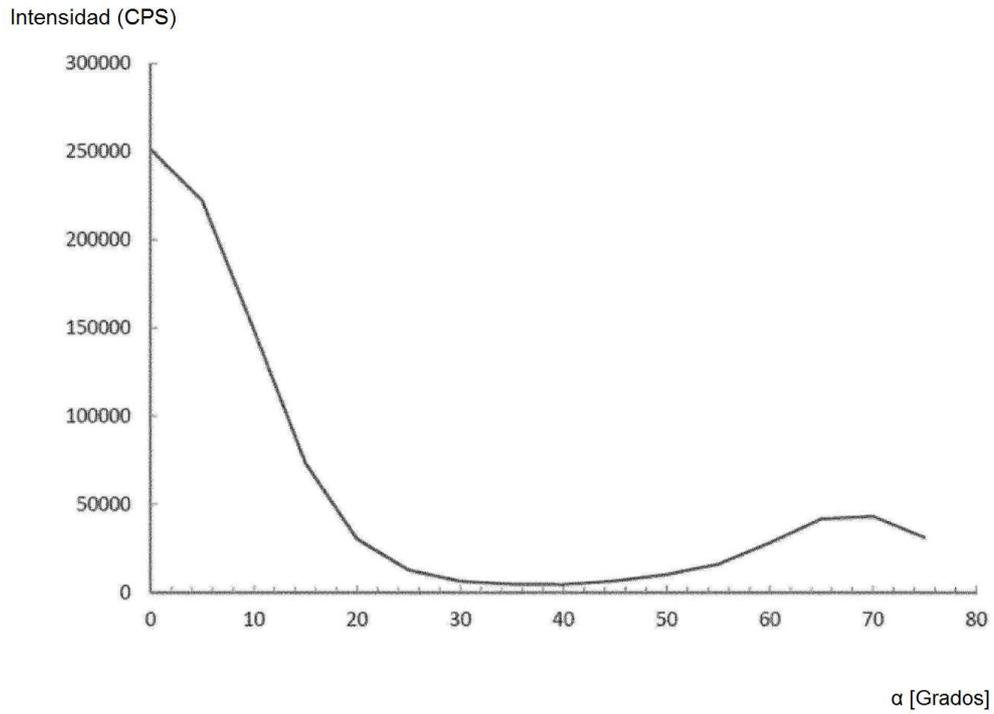
**Figura 5**

Difractograma de rayos x recubrimiento n.º 8 (estado de la técnica)



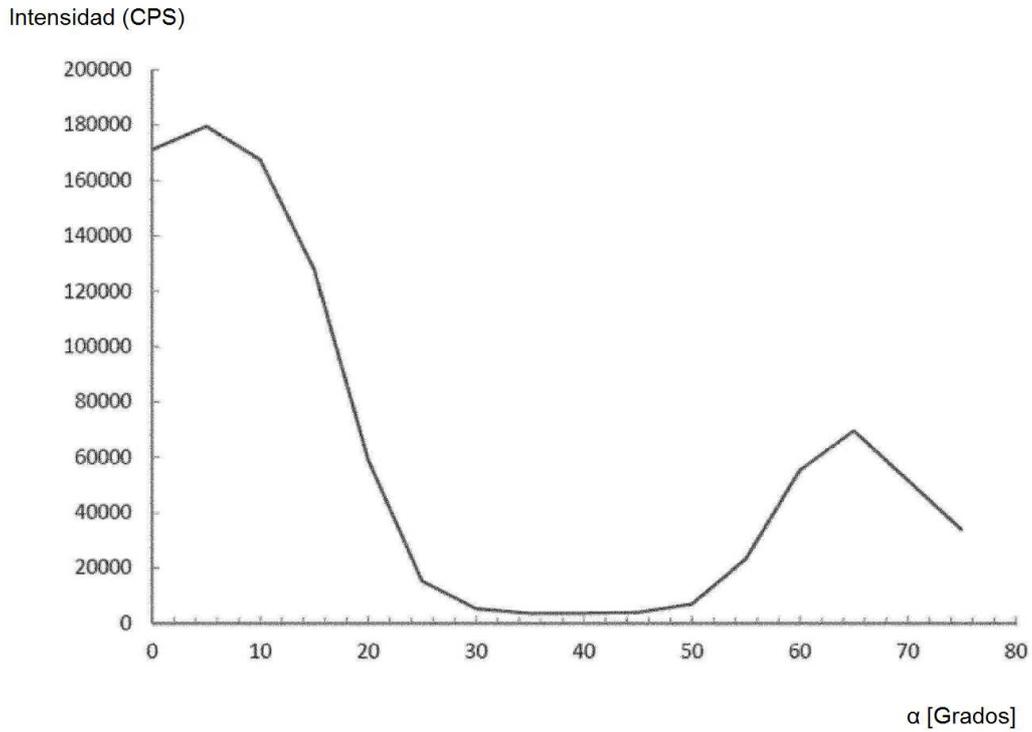
**Figura 6**

Figura polar inversa para el sentido normal del recubrimiento n.º 1 (invención)



**Figura 7**

Sección a través de la figura polar del difractograma de rayos x después de la integración a través de  $\beta$  del recubrimiento n.º 1 (invención)



**Figura 8**

Sección a través de la figura polar, medida de forma radiográfica, del reflejo {111} de la capa de  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_2$  después de la integración a través de  $\beta$  del recubrimiento n.º 2 (invención)