

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 986**

51 Int. Cl.:

**C23C 14/06** (2006.01)

**C23C 14/32** (2006.01)

**C23C 14/34** (2006.01)

**C23C 14/35** (2006.01)

**C23C 28/04** (2006.01)

**C23C 28/00** (2006.01)

**B21J 13/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2016 PCT/EP2016/053503**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16135047**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2016 E 16706566 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3262207**

54 Título: **Recubrimiento de alto rendimiento para formación de metal en frío de acero de alta resistencia**

30 Prioridad:  
**24.02.2015 US 201562120011 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.04.2019**

73 Titular/es:  
**OERLIKON SURFACE SOLUTIONS AG,  
PFÄFFIKON (100.0%)  
Churerstrasse 120  
8808 Pfäffikon SZ, CH**

72 Inventor/es:  
**ARNDT, MIRJAM y  
KHATIBI, ALI**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 709 986 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**

Recubrimiento de alto rendimiento para formación de metal en frío de acero de alta resistencia

5 La presente invención se relaciona con recubrimientos para ser aplicados sobre superficies de herramientas de formación o miembros de formación tales como troqueles y punzones que se usan para la formación en frío de aceros de alta resistencia, que incluyen en particular, pero no exclusivamente, herramientas de formación y miembros de formación que se puedan usar para la formación en frío de láminas metálicas de acero de alta resistencia.

10 La presente invención se relaciona en particular con herramientas de formación en frío y con miembros de formación en frío que tienen una superficie de sustrato recubierta con un recubrimiento que comprende una capa inferior que comprende CrN y una capa superior que comprende TiCN, en la que dicha capa inferior se deposita más cerca a la superficie del sustrato que dicha capa superior, en la que la capa inferior está hecha de nitruro de cromo enriquecido con oxígeno que exhibe una estructura cúbica con una orientación preferida (200), y la capa 30 superior está hecha de carbonitruro de titanio enriquecido con hidrógeno.

15 La presente invención se relaciona además con métodos de recubrimiento para depositar los recubrimientos de la invención.

20 Estado de la técnica

Los aceros avanzados de alta resistencia (AHSS) exhiben resistencias a la tensión muy altas que van desde ~550 MPa que se extienden hasta más de 1000 MPa y se usan hoy en día en muchas aplicaciones industriales, por ejemplo, en aplicaciones en la industria automotriz.

25 La formación de aceros de alta resistencia exige el uso de miembros de formación o herramientas que exhiban una resistencia al desgaste especialmente alta, tanto en desgaste abrasivo como adhesivo, así como una buena resistencia a la fatiga.

30 Una cantidad considerable de tratamientos superficiales y/o soluciones de recubrimiento están actualmente disponibles comercialmente para mejorar la formación en frío de aceros de alta resistencia. Estas soluciones comprenden, por ejemplo, el endurecimiento de la superficie utilizando diferentes métodos de nitruración, como plasma o procesos de nitruración a baja presión, y el recubrimiento con aleaciones compuestas de aluminio cromo y titanio aluminio producido por PVD, CVD y otros métodos de deposición. Sin embargo, ninguna de estas soluciones cumple con las demandas actuales que implican requisitos crecientes relacionados con la fatiga y la resistencia al desgaste, en particular para la formación en frío de AHSS y la formación en frío de HSLA (acero de baja aleación de alta resistencia).

35 Por un lado, los métodos de endurecimiento superficial mencionados anteriormente que utilizan procesos de nitruración dan como resultado con frecuencia la formación y deslaminación de una capa de compuesto que comprende Fe<sub>2-3</sub>C. Por otro lado, el uso de recubrimientos conocidos en su situación de soledad no es suficientemente bueno para la formación de AHSS. Una solución más inteligente puede ser la combinación de un tratamiento de endurecimiento de la superficie (por ejemplo, nitruración) y capas protectoras de recubrimiento (por ejemplo, PVD, CVD o capas producidas similares).

40 En este sentido, Escher et al. (6th International Tooling Conference Proceedings, 2002, Karlstad, ISBN 9189422821, 9789189422827, página 771ff) identifica como requisito principal para aplicaciones de conformado de lámina metálica la reducción del desgaste del adhesivo mediante el uso de recubrimientos PVD con un bajo coeficiente de fricción y baja rugosidad de la superficie. De acuerdo con Escher et al. endurecimiento de la superficie de las herramientas por ejemplo nitruración o aplicando recubrimientos protectores duros de PVD son beneficiosos contra el desgaste abrasivo de las herramientas. Escher et al. describe varios intentos de lograr baja fricción y alta dureza con varios recubrimientos de CVD y/o PVD. La dureza de la superficie se aumenta con éxito aplicando una capa de carburo de titanio CVD (TiC). El desgaste del adhesivo se puede reducir utilizando un recubrimiento de doble capa que consiste en una capa de CVD-TiC y CVD-titanio nitruro (TiN). La tenacidad se puede influir positivamente mediante el uso de un recubrimiento multicapa que consiste en varias capas de CVD-TiC y CVD-TiN depositadas alternativamente. Dado que estos recubrimientos en su mayoría no se pueden aplicar en los aceros para herramientas debido a las altas temperaturas necesarias durante el proceso de recubrimiento de CVD, se evalúan las rutinas de proceso a baja temperatura de PVD. De acuerdo con Escher et al. los recubrimientos de PVD-TiN exhiben una dureza baja insuficiente de aproximadamente 2400 HV, que puede aumentarse mediante la adición de carbono con el fin de formar un recubrimiento de PVD-carbonitruro de titanio (TiCN) que exhibe una dureza de aproximadamente 3000 HV. Además, Escher et al. enseña que, a pesar de la baja dureza del recubrimiento de PVD-nitruro de cromo (CrN) que es de aproximadamente 2000-2200 HV, este tipo de recubrimientos puede considerarse prometedor si se depositan sobre superficies de herramientas que tienen un espesor de recubrimiento aumentado de aproximadamente 6 -9 µm.

Sin embargo, un recubrimiento sugerido por Escher et al. no puede cumplir con los requerimientos altamente demandantes de los procesos de conformado de metal en frío utilizados en la actualidad en varias aplicaciones industriales (por ejemplo, en aplicaciones automotrices) y, por consiguiente, el desarrollo de un recubrimiento que proporcione una solución satisfactoria es de máxima prioridad para la industria de herramientas.

Más recientemente, Janoss et al. sugiere en el documento WO2014/065892 el uso de un sistema de recubrimiento protector para mejorar el rendimiento de los miembros formadores de metal utilizados para la formación de aleaciones de AHSS. Se espera que el sistema de recubrimiento sugerido combine las propiedades mencionadas anteriormente en relación con la resistencia a la fatiga, el desgaste y la fricción. El sistema de recubrimiento comprende una primera capa dispuesta sobre el miembro de formación de metal que comprende nitruro de cromo dopado con al menos un dopante, y una segunda capa dispuesta sobre la primera capa que comprende un material lubricante que tiene un coeficiente de fricción menor o igual a 0.2 según se midió contra acero de baja aleación. El dopante se puede seleccionar del grupo que consiste en uno o más de: W, V, Ti, Zr, Co, Mo y Ta. La segunda capa puede estar hecha de TiCN. Se espera que el recubrimiento de CrN dopado de acuerdo con el documento WO2014/065892 tenga una estructura multidireccional y no de columna que se cree que es responsable de la resistencia a la ruptura del CrN dopado. Mientras que el CrN no dopado exhibe una fuerte orientación preferida (220) en el patrón XRD, se identificó que las películas de CrN dopado tienen una multitud de orientaciones detectadas, es decir (111), (200) y (220) con una ligera orientación preferida (220). El dopante puede estar presente en un intervalo de 1 a 10 por ciento atómico, preferiblemente en un intervalo entre 3 y 7%, más preferiblemente el contenido de dopante es de 5% atómico. La dureza total del sistema de recubrimiento debe ser de aproximadamente 3600-3800 HV.

La obtención de un coeficiente de fricción menor o igual a 0.2 según se midió contra acero de baja aleación, no es fácil e implica limitaciones indeseables con respecto a la selección de los parámetros de recubrimiento y técnicas de recubrimiento.

Sobre esta base, todavía existe la necesidad de desarrollar nuevos recubrimientos que permitan mejorar el rendimiento de las herramientas de formación en frío para lograr mayor resistencia al desgaste y fatiga durante las operaciones de formación en frío de AHSS y HSLA.

Objetivo de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un recubrimiento que pueda ofrecer una resistencia satisfactoria al desgaste abrasivo y adhesivo, así como una resistencia satisfactoria a la fatiga de las herramientas de formación o miembros utilizados por la formación en frío de los aceros de alta resistencia mencionados anteriormente, en particular con respecto a AHSS y HSLA. Además, se desea que el recubrimiento de acuerdo con la presente invención no esté limitado al exhibir un coeficiente de fricción en la superficie del recubrimiento que tenga un valor de 0.2 o menor, según se midió contra el acero de baja aleación, como se especifica en el estado mencionado anteriormente de la técnica.

Descripción de la presente invención.

El objetivo de la presente invención se alcanza mediante el objeto de la reivindicación 1.

La presente invención y realizaciones preferidas de la presente invención se explicarán a continuación y se apoyarán a modo de ejemplo por las figuras. Las siguientes explicaciones y ejemplos no pretenden limitar la presente invención, sino solo ayudar a comprender la invención y mostrar formas en que se puede poner en práctica la invención.

Leyendas de las figuras:

Figura 1: Figura 1: Representa un dibujo esquemático de la arquitectura de recubrimiento de la invención, que incluye el recubrimiento 10, que comprende una capa 20 funcional inferior de  $\text{CrN}_y\text{O}_x$ , seguida de tres capas 41, 42, 43 intermedias que se ubican entre la capa 20 funcional inferior y capa 30 funcional superior, que se compone de TiCN: H.

Figura 2a: Exhibe un corte transversal de fractura SEM de la arquitectura de recubrimiento de la invención, que incluye el recubrimiento 10, que comprende una capa de adhesión depositada sobre la superficie del sustrato y compuesta de CrN, una capa 20 funcional inferior compuesta de  $\text{CrN}_y\text{O}_x$  depositada sobre la superficie de la capa de adhesión, seguida de tres capas 41, 42, 43 intermedias que se ubican entre la capa 20 funcional inferior y la capa 30 superior, que está compuesta de TiCN: H. Para más detalles véanse los detalles experimentales.

Figura 2b: A manera de ejemplo se resalta la sección de la capa intermedia del recubrimiento de la invención, donde se pueden ver claramente el carácter columnar del recubrimiento 20, así como las tres capas 41, 42, 43 intermedias y la capa 30 superior.

Figura 3: Ilustra un patrón de XRD de una sola capa de CrNyOx en un sustrato de WC, que puede usarse como capa 20 funcional inferior, de acuerdo con la descripción.

Figura 4: ilustra un patrón de XRD de una sola capa de TiCN: H en un sustrato de WC, que puede usarse como la capa 30 funcional superior, de acuerdo con la descripción.

Figura 5: A manera de ejemplo se resalta el sistema de capa intermedia, que está compuesto por una capa 41 de CrN intermedia inferior, una capa intermedia media de nanocapas 42 de TiN y CrN, y una capa intermedia superior de TiCN y CrCrN que puede incluir hidrógeno 43, de la sección media del recubrimiento 10 inventivo, acompañado por la capa 20 inferior y una capa 30 superior.

Figura 6: ilustra la mayor resistencia al desgaste del recubrimiento de la invención en comparación con los recubrimientos con base en TiCrN y TiAlN del estado de la técnica obtenidos después de las pruebas de deslizamiento por impacto.

Un dibujo esquemático de una realización preferida de la presente invención se muestra en la figura 1. Este recubrimiento 10 comprende cinco capas 20, 30, 41, 42, 43. La capa 20 inferior se proporciona directamente sobre la superficie del sustrato 1 y la capa 30 superior se proporciona como capa más externa. Estas dos capas 20, 30 se cuentan como capas funcionales. Las tres capas 41, 42, 43 intermedias se proporcionan principalmente con el fin de mejorar la adhesión entre las capas 20, 30 funcionales.

El espesor total de las capas 41, 42, 43 intermedias, como se muestra en la figura 1, puede ser, por ejemplo, aproximadamente 5-20% del espesor total del recubrimiento 10. Esto indica que, si, por ejemplo, el espesor total del recubrimiento 10 (la suma de los espesores de todas las capas presentes en el sistema 10 de recubrimiento en la figura 1, es decir, espesor de la capa 20 inferior + espesor de la primera capa 41 intermedia + espesor de la segunda capa 42 intermedia + espesor de la tercera capa 43 intermedia + espesor de la capa 30 superior) es de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , la suma de los espesores de las capas 41, 42, 43 intermedias podría ser de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, este ejemplo no debe verse como una limitación de la invención.

Las figuras 2a y 2b muestran micrografías SEM de un recubrimiento que tiene una estructura de capa como se muestra esquemáticamente en la figura 1.

La capa 20 funcional inferior puede proporcionarse directamente sobre la superficie de la herramienta o miembro de formación y es preferiblemente una capa de nitruro de cromo dopada con oxígeno (también denominada capa de CrON en el contexto de la presente invención) con preferiblemente una composición química correspondiente a la fórmula general de  $\text{CrNO}_x$  en la que  $0.20 < x < 0.45$ , en la que x es la proporción de oxígeno en porcentaje atómico si la suma del contenido de los constituyentes no metálicos N y O de recubrimiento en porcentaje atómico se considera como 100 % atómico. Significa que, por ejemplo, si la concentración total de los constituyentes medidos en porcentaje atómico en una capa 20 funcional inferior que consiste en nitruro de cromo enriquecido con oxígeno es 43% atómico de cromo, 42% atómico de nitrógeno y 15% atómico de oxígeno, entonces x es 0.263.

En el contexto de la presente invención, el término capa dopada con oxígeno o capa dopada con hidrógeno tiene el mismo significado que el término capa enriquecida con oxígeno o capa enriquecida con hidrógeno. Significa que, por ejemplo, una capa de nitruro de cromo dopada con oxígeno es una capa de nitruro de cromo enriquecida con oxígeno en el contexto de la presente invención y debe entenderse que una capa de nitruro de cromo enriquecida con oxígeno es una capa que comprende principalmente nitruro de cromo pero que comprende también oxígeno. De manera similar, significa que, por ejemplo, una capa de carbonitruro de titanio dopada con hidrógeno es una capa de carbonitruro de titanio enriquecida con hidrógeno en el contexto de la presente invención y debe entenderse que una capa de carbonitruro de titanio enriquecida con hidrógeno es una capa que comprende principalmente carbonitruro de titanio, pero que comprende también hidrógeno.

La capa 30 funcional superior comprende preferiblemente titanio, carbono, nitrógeno o más preferiblemente titanio, carbono, nitrógeno e hidrógeno. En el último caso, su composición química satisface preferiblemente la fórmula general  $\text{TiC}_p\text{N}_q\text{H}_z$  en la cual  $0.6 \leq p+q \leq 0.8$ ,  $0.33 \leq p/q \leq 4$  y  $0.2 \leq z \leq 0.4$ , en la que p, q y z se refieren a los constituyentes no metálicos de recubrimiento y su suma se normalizan al 100% con respecto al constituyente metálico titanio.

Preferiblemente, el contenido de carbono y el contenido de nitrógeno en la capa 30 funcional superior varían desde la parte inferior hacia la parte superior de la capa. Más preferiblemente, el contenido de carbono aumenta desde la parte inferior hacia la parte superior, mientras que el contenido de nitrógeno disminuye desde la parte inferior hacia la parte superior dentro de la capa 30 superior.

Las capas 41, 42, 43 intermedias primera, segunda y tercera están hechas preferiblemente de nitruro de cromo (CrN), nitruro de titanio y cromo (TiCrN) y carbonitruro de titanio y cromo (TiCrCN) o compuestos de carbonitruro de titanio y cromo enriquecidos con hidrógeno, respectivamente.

Preferiblemente, el contenido de cromo en la capa intermedia segunda y tercera disminuye sobre el espesor desde la parte inferior de la segunda capa 42 intermedia hacia la parte superior de la tercera capa 43 intermedia, preferiblemente desde una concentración de 50% atómica hasta una concentración de cero, considerando la concentración medida de todos los elementos metálicos y no metálicos.

5 Preferiblemente, el contenido de titanio en la capa intermedia segunda y tercera aumenta sobre el espesor desde la parte inferior de la segunda capa 42 intermedia hacia la parte superior de la tercera capa 43 intermedia, preferiblemente desde una concentración de cero a una concentración de 40 % atómico, donde la concentración medida en porcentaje atómico considera todos los elementos metálicos y no metálicos.

10 De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el recubrimiento 10 comprende al menos una capa más de nitruro de cromo (CrN), preferiblemente CrN estequiométrico, depositada como capa intermedia entre el sustrato 1 y la capa 20 funcional inferior.

15 Los recubrimientos de la invención se pueden depositar preferiblemente usando métodos físicos de deposición de vapor (PVD), por ejemplo, atomización con magnetrón y/o HIPIMS y/o arco-PVD.

20 Para un ejemplo particular, un recubrimiento de acuerdo con la presente invención se produjo usando fuentes de arcos que comprenden objetivos metálicos elementales hechos de Cr y Ti. Para depositar la capa 20 funcional inferior, se evaporaron por arco uno o más objetivos de Cr en una cámara de recubrimiento que comprende esencialmente oxígeno y nitrógeno como gases reactivos para formar CrN enriquecido con oxígeno. Para depositar la primera capa 41 intermedia, solo se introdujo adicionalmente flujo de nitrógeno como gas reactivo en la cámara de recubrimiento y no se introdujo más flujo de oxígeno con el fin de formar CrN. Para depositar la segunda capa 42 intermedia, adicionalmente, se evaporaron por arco uno o más objetivos de Ti en la atmósfera de nitrógeno reactivo con el fin de formar TiCrN. Para depositar la tercera capa intermedia de un gas que contiene carbono, en este caso se introdujo un flujo de acetileno en la cámara de recubrimiento para formar TiCrCN. Para depositar la capa 30 funcional superior, el flujo de nitrógeno se redujo gradualmente y el flujo de acetileno se incrementó gradualmente con el fin de formar TiCN.

30 Otros recubrimientos de acuerdo con la presente invención se depositaron utilizando un proceso de recubrimiento similar como se describió anteriormente, pero en el que ya durante el paso que comprende la deposición de la tercera capa 43 intermedia, se redujo gradualmente el flujo de nitrógeno.

35 Los inventores observaron que, sorprendentemente, al producir el recubrimiento de la invención como se describe anteriormente, se depositaron capas de TiCN enriquecidas con hidrógeno que exhibían propiedades particularmente buenas para proteger y mejorar el rendimiento de las herramientas de formación en frío y los miembros de formación en frío. En particular mediante la formación de láminas metálicas AHSS. Se supone que el contenido de hidrógeno detectado en las capas que contienen carbono depositadas como se describió anteriormente proviene del gas de acetileno utilizado como gas que contiene carbono para sintetizar estas capas.

40 Los inventores observaron que se pueden obtener propiedades de recubrimiento particularmente ventajosas cuando se aplica una polarización de sustrato negativo durante el proceso de recubrimiento, en particular de tal manera que para depositar la primera capa 20 funcional la polarización de sustrato negativo se ajusta a un valor absoluto más bajo que para depositar la capa 30 superior funcional.

45 Se lograron rendimientos de recubrimiento particularmente buenos aplicando una polarización de sustrato negativo que tiene un valor absoluto entre 40 y 100 V, en particular entre 50 y 80 V durante la deposición de la capa 20 funcional inferior hecha esencialmente de CrON, y aumentando la polarización de sustrato negativo hasta un nivel entre 70 y 150V en valor absoluto, en particular entre 80 y 120V, para depositar la capa 30 funcional superior hecha esencialmente de TiCN enriquecido con hidrógeno.

50 También se obtuvo un rendimiento de recubrimiento ventajoso incrementando gradualmente el sesgo negativo del sustrato desde el bajo nivel de polarización usado para depositar la capa 20 funcional inferior hasta un nivel de polarización más alto usado para depositar la capa 30 funcional superior.

55 Una realización preferida de un método para depositar recubrimientos de acuerdo con la presente invención comprende aumentar el voltaje de polarización negativa desde el nivel de polarización bajo usado para depositar la capa 20 funcional inferior hasta un nivel de polarización superior usado para depositar la capa 30 funcional superior de tal manera que el incremento se realice sobre la deposición de la segunda capa 42 de TiCrN intermedia. Este incremento del voltaje de polarización se puede realizar, por ejemplo, gradualmente.

60 Con el fin de lograr una mejora adicional del rendimiento de la herramienta, algunas herramientas de formación en frío se endurecieron utilizando un proceso de nitruración antes de la deposición del recubrimiento de acuerdo con la presente invención.

65

Los pasos del proceso de nitruración y recubrimiento se llevaron a cabo en la misma máquina de recubrimiento. Sin embargo, también es posible hacerlo realizando un paso de nitruración precedente en una máquina de nitruración seguido de un paso de recubrimiento en una máquina de recubrimiento separado adaptada para llevar a cabo procesos de recubrimiento de PVD.

5 La mayoría de los recubrimientos producidos, examinados y probados dentro del alcance de la presente invención se produjeron en una máquina de recubrimiento del tipo Innova de la compañía Oerlikon Balzers. Sin embargo, no debe entenderse como una limitación del alcance de la presente invención debido a que el recubrimiento de acuerdo con la presente invención puede depositarse en cualquier tipo de máquina de recubrimiento, en particular en cualquier tipo de máquina de recubrimiento que permita la ejecución de procesos de recubrimiento de PVD reactivo. Los recubrimientos inventivos también se depositaron, por ejemplo, en máquinas de recubrimiento del tipo BAI1200 y BAI1200XL de la misma compañía.

15 Como muestra de la presente invención, se produjeron, examinaron y ensayaron algunos recubrimientos de la invención que tienen propiedades como se describe a continuación. Sin embargo, estas propiedades no deben entenderse en ningún caso como una limitación del alcance de la presente invención.

20 El espesor de la capa 20 funcional inferior de CrNO estaba en el intervalo de 4 a 5.5  $\mu\text{m}$ . En términos de propiedades mecánicas, esta capa muestra una dureza (HIT) y un módulo elástico (EIT) de aproximadamente  $30 \pm 2$  GPa y  $292 \pm 9$  GPa, respectivamente, y exhibió una estructura de grano fino que comprende granos que tienen un tamaño de grano de aproximadamente 10-15 nm (medido mediante el uso de exámenes de XRD).

25 El espesor de la capa 30 funcional superior de TiCN que contiene hidrógeno estaba en el intervalo de 2.8 a 3.2  $\mu\text{m}$ . La dureza (HIT) y el módulo elástico (EIT) de esta capa variaron desde el fondo hacia la superficie y estuvieron en el intervalo de 33 a 55 GPa y 330 a 420 GPa, respectivamente. Se determinó el coeficiente de fricción (COF) en el estado no pulido y contra el acero 100Cr<sub>6</sub> y el valor obtenido fue de aproximadamente  $0.5 \pm 0.1$ . Este valor de COF se determinó en las pruebas de clavija sobre el disco ejecutadas a temperatura ambiente utilizando una bola de acero 100Cr<sub>6</sub> y una carga normal de 10 N y una velocidad lineal de 30 cm/s.

30 El espesor total de las capas 41, 42, 43 intermedias (la suma de los espesores de la primera, segunda y tercera capa) varió entre 0.7 y 1  $\mu\text{m}$ . También se varió el espesor de cada una de las capas intermedias. Se obtuvieron resultados particularmente buenos en algunos casos cuando el espesor de la primera capa 41 intermedia y el espesor de la tercera capa 43 intermedia eran similares y el espesor de la segunda capa 42 intermedia era más grueso. Sin embargo, esta observación no debe entenderse como una limitación de la presente invención.

35 La Figura 3 muestra un patrón de difracción  $\theta/2\theta$  de una película de CrN enriquecida con oxígeno (también denominada película o capa de CrON en el contexto de la presente invención) depositada de acuerdo con la presente invención, que se puede depositar preferiblemente como capa 20 funcional inferior. El recubrimiento tiene una estructura cúbica y la proporción de intensidad de pico de (200) a (111) reflexiones varía de 24 a 40. Los picos de sustrato se marcan en la Figura 3 con rectángulos con el fin de facilitar la diferenciación de los picos correspondientes a la película de CrON.

45 Se probó la resistencia del recubrimiento total al desgaste y fatiga utilizando una prueba de deslizamiento de impacto en la cual, una bola de acero SAE 52100 con un diámetro de 10 mm golpea y se desliza sobre la superficie del recubrimiento a través de un mecanismo definido. La bola golpea la superficie del recubrimiento con una carga de impacto de 200-400 N y luego se desliza hacia abajo durante aproximadamente 3 a 4 mm en un marco de tiempo de 0.1 s. Los impactos pueden producirse describiendo un movimiento en la dirección perpendicular a la superficie recubierta que se va a probar o que tiene un movimiento en una dirección oblicua a la superficie recubierta que se va a ensayar. Los impactos se pueden repetir por 3000 o 5000 ciclos. En una condición de prueba más severa, la carga de impacto puede incrementarse a 300-600 N. Usando este método de prueba, se pueden identificar varios mecanismos de falla de recubrimiento tal como grietas por fatiga, desgaste del adhesivo, astillado del recubrimiento y deslaminación completa.

55 Al usar este ensayo, los inventores determinaron la superioridad de los recubrimientos de la invención en comparación con otros recubrimientos que pertenecen al estado de la técnica y que se están utilizando actualmente para la formación de metales en frío de metales AHSS.

La superioridad de los recubrimientos de la invención también se demostró mediante pruebas de estiramiento.

60 Los recubrimientos depositados de acuerdo con la presente invención sobre herramientas de formación en frío y miembros hechos de acero de trabajo en frío 1.2379 mostraron en los primeros experimentos aproximadamente -30% de mejor rendimiento en comparación con los recubrimientos con base en TiCrN y los recubrimientos con base en CrN. En una prueba industrial comparativa, los recubrimientos de la invención permiten la fabricación de 64000 partes sin presentar fallas, mientras que, al usar los recubrimientos comparativos mencionados anteriormente, solo se podrían fabricar 50000 partes.

Detalles adicionales y realizaciones preferidas de la presente invención:

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la capa 20 funcional inferior tiene una composición química dada por la fórmula general de  $\text{CrN}_y\text{O}_x$ , donde x e y cumplen la condición  $0.20 \leq x \leq 0.45$  y  $0.55 \leq y \leq 0.8$ , respectivamente, en la que x e y se refieren a la proporción atómica de los componentes no metálicos oxígeno y nitrógeno de recubrimiento, respectivamente, obteniéndose estas proporciones atómicas cuando la suma del contenido atómico de O y N se normaliza a 1 con respecto al constituyente cromo del recubrimiento metálico.

Mientras que los informes bibliográficos mencionados anteriormente apuntan a un CrN dopado con niveles de dopantes inferiores al 10% con el fin de obtener una orientación preferida (220), se encontró sorprendentemente que al usar oxígeno como elemento dopante a niveles de más de 10 % atómico considerando la composición global del elemento en la capa de CrN dopada, así en particular cuando la capa dopada con oxígeno tiene la composición descrita por la fórmula de la capa de  $\text{CrN}_y\text{O}_x$  con  $0.20 \leq x \leq 0.45$ , puede dar lugar a la formación de una orientación preferida (200), que se puede ver en la Figura 3, que inesperadamente satisface las necesidades como una capa funcional inferior altamente estable para las operaciones de la herramienta de formación. Una proporción de intensidad de pico preferida de (200)/(111) reflexiones varía de 10 a 50, más preferiblemente de 24 a 40.

Preferiblemente, el  $\text{CrN}_y\text{O}_x$  es estequiométrico en toda la gama de espesores de la capa 20 funcional inferior. Se encontró que se pueden obtener resultados particularmente buenos si la proporción de oxígeno a nitrógeno es constante dentro de la capa 20 funcional inferior, que se puede lograr por ejemplo ajustando los flujos de gas de nitrógeno a oxígeno en una proporción fija durante la deposición de la capa de  $\text{CrN}_y\text{O}_x$ .

En otra realización preferida de la presente invención, la capa 20 de  $\text{CrN}_y\text{O}_x$  exhibe tamaños de grano de 8-16 nm, más preferiblemente entre 10-12 nm como se obtiene del ajuste de pico de la reflexión (200) en la Figura 3. En este régimen de tamaño de grano se obtuvieron propiedades mecánicas particularmente buenas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, se deposita una capa intermedia de CrN libre de dopantes entre el sustrato 1 y la capa  $\text{CrN}_y\text{O}_x$  20 funcional inferior, que evita la oxidación involuntaria del sustrato de herramienta y puede mejorar significativamente la adhesión de la capa funcional.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el espesor de la capa 20 funcional inferior es aproximadamente 49-59% del espesor total del recubrimiento. La proporción de la capa funcional inferior permite una mejora de la resistencia a la ruptura y el control de la tensión de los recubrimientos de la invención durante el crecimiento de recubrimientos relativamente gruesos de más de 6  $\mu\text{m}$  de espesor total.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, la suma de los espesores de las capas 41, 42, 43 intermedias es aproximadamente 11-18% del espesor total del recubrimiento. Los detalles de las capas 41, 42 y 43 intermedias se muestran en una micrografía SEM en la Figura 5. Muestra que la capa 42 de compuesto de TiCrN media tiene casi el doble del espesor de la capa 41 de CrN subyacente y la capa 43 de TiCrCN superpuesta. Con el fin de tener una transición suave desde la capa 20 de CrON inferior hasta la capa 30 de TiCN:H superior, los contenidos de cromo y nitrógeno disminuyen, mientras que el contenido de titanio y carbono aumenta. La primera se replica esquemáticamente mediante una comparación relativa de la nanocapa de CrN más gruesa en la capa 42 con la nanocapa de CrCN más delgada en la capa 43. La última se replica esquemáticamente mediante una comparación relativa de la nanocapa de TiCN más gruesa en la capa 43 con la nanocapa de TiN delgada en 42 y puede comprender hidrógeno. Este sofisticado concepto de capa intermedia permite una adhesión optimizada de la capa 30 de TiCN: H dopada con hidrógeno y permite un aumento general del rendimiento del recubrimiento en aplicaciones de herramientas de formación.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el espesor de la capa 30 de TiCN:H funcional superior es aproximadamente 27-36% del espesor total del recubrimiento. Se puede lograr una mejora significativa del rendimiento del recubrimiento de la invención si la capa superior del recubrimiento es inferior al 50% del espesor total del recubrimiento, preferiblemente entre 27-36%.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, la capa 30 de TiCN:H funcional superior tiene una estructura cúbica y una proporción de intensidad máxima de (111) a (200) reflexiones de 10 a 20, que se pueden ver en el patrón de difracción de rayos X  $\theta/2\theta$  en la Figura 4. Los valores de intensidad se obtuvieron por ajuste de pico después de la resta de la señal de fondo. Se obtuvieron buenas propiedades mecánicas de la capa 30 superior cuando el tamaño de grano oscila entre 5 y 30 nm, más preferiblemente entre 5 y 20 nm, lo más preferiblemente entre 5 y 8 nm, como se obtiene mediante la evaluación de picos mencionada anteriormente a partir de la reflexión (200) usando una ecuación de Sherrer con factor de forma de 0.8.

Preferiblemente, la suma de los coeficientes de composición correspondientes a la concentración de los constituyentes no metálicos C, N y H de recubrimiento en la capa 30 funcional superior que tiene una composición química  $\text{TiC}_p\text{N}_q\text{H}_z$  cumple la condición  $p + q + z = 1$ . Además, la capa 30 más externa puede tener un gradiente de carbono y nitrógeno al aumentar el carbono y disminuir el contenido de nitrógeno hacia la superficie más externa de la capa 30 funcional superior. Se encontró que un aumento del contenido de carbono, a un contenido de nitrógeno

ligeramente menor, hacia la superficie del recubrimiento aumenta la dureza (HIT) y módulo de elasticidad (EIT) de la capa  $TiC_pN_qHz$ . Sorprendentemente, el coeficiente de fricción de la capa de  $TiC_pN_qHz$  en el estado no pulido contra acero 100Cr<sub>6</sub> fue de aproximadamente  $0.5 \pm 0.1$ .

5 Un resultado de una prueba de deslizamiento por impacto se mencionó anteriormente, donde se evaluaron los posibles mecanismos de falla del recubrimiento, tales como grietas por fatiga, desgaste del adhesivo, astillado del recubrimiento y deslaminación completa. Algunos ejemplos de los recubrimientos de la invención se probaron contra los recubrimientos con base en TiAlN y TiCrN del estado de la técnica. Algunos resultados se presentan en la Figura 6, donde se puede ver claramente que un ejemplo de recubrimiento de la invención podría soportar la prueba para el mayor número de deslizamientos de impacto, mientras que los recubrimientos disponibles comercialmente ya fallaron en un número significativamente menor de ciclos.

10 Algunos de los recubrimientos de acuerdo con la presente invención mostraron además un aumento notable de incluso varias veces en la vida útil de la herramienta utilizada en la formación de láminas de metal de AHHS de fase doble de 1180 MPa en comparación con las herramientas que estaban recubiertas con un recubrimiento de referencia con base en TiCrN. Actualmente se están realizando pruebas similares con resultados que varían desde incrementos de 200-400% en la vida de la herramienta, en comparación con las herramientas recubiertas con recubrimientos de TiCrN disponibles comercialmente, así como los recubrimientos de la competencia.

15 Es importante mencionar que los recubrimientos relacionados con la presente invención podrían aplicarse sobre herramientas de formación o miembros de herramienta de formación, especialmente para operaciones de formación en frío de aceros de alta resistencia, tales como, por ejemplo, formación de láminas, hojas, placas o bloques de metal, por ejemplo mediante estiramiento profundo, punzado, prensado, planchado, recorte, doblado, estampado o similares.

20 En concreto, la presente invención divulga:

- Un recubrimiento de la invención para la herramienta de formación de metal o miembros de formación de metal, que en particular se puede usar para la formación en frío de aceros de alta resistencia, comprendiendo el recubrimiento una capa 20 inferior que comprende CrN y una capa 30 superior que comprende TiCN, en la que dicha capa 20 inferior debe depositarse más cerca de la superficie del sustrato de la herramienta 1 de formación de metal que de dicha capa 30 superior, y en el que

- la capa 20 inferior está hecha de nitruro de cromo enriquecida con oxígeno que exhibe una estructura cúbica con orientación preferida (200), y
- la capa 30 superior está hecha de carbonitruro de titanio enriquecida con hidrógeno.

- Una realización preferida del recubrimiento de la invención mencionado anteriormente, en el que la capa 20 inferior tiene una composición química correspondiente a la fórmula  $CrN_yO_x$ , donde  $0.20 \leq x \leq 0.45$  y  $0.55 \leq y \leq 0.8$ , en la que x e y son las proporciones de oxígeno y nitrógeno en porcentaje atómico si la suma del contenido de los componentes N y O de recubrimiento no metálicos en porcentaje atómico se considera 100% atómico y, en consecuencia  $x+y=1$ .

- Una realización preferida adicional del recubrimiento de la invención mencionado anteriormente, en el que la capa 20 inferior tiene una composición química correspondiente a la fórmula  $CrN_yO_x$ , donde  $0.20 \leq x \leq 0.45$ , preferiblemente  $0.25 < x < 0.40$  en la que x e y son las proporciones de oxígeno y nitrógeno en porcentaje atómico si la suma del contenido de los constituyentes no metálicos N y O de recubrimiento en porcentaje atómico se considera 100% atómico y, en consecuencia  $x+y=1$ .

- Un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos de la invención mencionados anteriormente, en el que la capa 30 superior tiene una composición química que satisface la fórmula  $TiC_pN_qHz$ , en la que  $0.6 \leq p+q \leq 0.8$ ,  $0.33 \leq p/q \leq 4$  y  $0.2 \leq z \leq 0.4$ , en la que p, q y z se refieren a los componentes de recubrimiento no metálicos y su suma se normaliza a 100 % respecto al constituyente metálico titanio.

- Un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos de la invención mencionados anteriormente, en el que la capa 30 superior exhibe una variación de la composición química a lo largo de su espesor de capa, caracterizado por exhibir una disminución del contenido de nitrógeno y un incremento del contenido de carbono en dirección a la superficie más externa de dicha capa 30 superior.

- Una realización preferida del recubrimiento de la invención descrito directamente anteriormente, en el que la capa 30 superior exhibe una concentración de gradiente de carbono y nitrógeno, en el que el contenido de carbono aumenta y el contenido de nitrógeno disminuye hacia la superficie más externa de la capa, y en el que el contenido de hidrógeno permanece dentro de  $0.2 \leq z \leq 0.4$ .

- Un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos de la invención mencionados anteriormente, en la cual se proporciona una capa intermedia entre la capa 20 inferior y la capa 30 superior, siendo dicha capa

- intermedia un sistema de múltiples capas que comprende una primera capa 41 intermedia provista como capa CrN sobre la capa 20 inferior, una segunda capa 42 intermedia provista como una capa de TiCrN sobre la primera capa 41 intermedia, estando dicha segunda capa 42 intermedia formada como un sistema de múltiples capas que comprende las nanocapas de TiN y CrN depositadas de manera alterna una respecto a otra, y una tercera capa 43 intermedia proporcionada como capa de TiCrCN en la segunda capa 42 intermedia, donde dicha tercera capa 43 intermedia se forma como un sistema de múltiples capas que comprende las nanocapas de TiCN y CrCN depositadas de manera alterna una respecto a otra.
- Una realización preferida del recubrimiento de la invención descrito directamente anteriormente, en el que la capa 43 intermedia contiene hidrógeno.
  - Una realización preferida de cualquiera de los recubrimientos inventivos anteriores que comprende una capa intermedia depositada como un sistema de múltiples capas como se describió anteriormente, en la que el contenido de carbono aumenta gradualmente desde la capa 43 intermedia hasta la superficie más externa de la capa 30 superior.
  - Un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos inventivos mencionados anteriormente que comprende una capa 20 inferior de  $\text{CrN}_y\text{O}_x$ , en el que dicha capa 20 funcional inferior exhibe una proporción de intensidad de XRD de (200)/(111) en el intervalo de 10 a 50, preferiblemente en el subrango de 24 a 40.
  - Un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos inventivos mencionados anteriormente que comprende una capa 30 superior de  $\text{TiC}_p\text{N}_q\text{:Hz}$ , en el que dicha capa 30 de  $\text{TiC}_p\text{N}_q\text{:Hz}$  funcional superior exhibe una estructura cúbica con orientación preferida (111), caracterizada preferiblemente por una proporción de intensidad de XRD de (111)/(200) en el intervalo de 5 a 20, más preferiblemente en el subrango de 11 a 15.
  - Un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos inventivos mencionados anteriormente, en el que la capa 20 funcional inferior exhibe tamaños de grano de la reflexión (200) en un intervalo de 5-30 nm, preferiblemente en un subrango de 8-20 nm, más preferiblemente en un subrango de 10-15 nm.
  - Un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos inventivos mencionados anteriormente, en el cual la capa funcional superior exhibe tamaños de grano XRD de la reflexión (200) de 5-30 nm, más preferiblemente entre 5-20 nm, lo más preferiblemente entre 5-8 nm.
  - Un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos inventivos mencionados anteriormente, en el que el espesor de capa de recubrimiento total está entre 4 a 40  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 6 a 30  $\mu\text{m}$ .
  - Una realización preferida de los recubrimientos de la invención descritos anteriormente, en la que el espesor de la capa 20 inferior es un valor correspondiente a 49-59% del espesor de capa total del recubrimiento.
  - Una realización preferida de los recubrimientos de la invención descritos anteriormente, en la cual la suma de los espesores de las capas 41, 42, 43 intermedias que forman el sistema de múltiples capas usado como capa intermedia entre la capa 20 inferior y la capa 30 superior es un valor correspondiente a 11-18% del espesor de capa total del recubrimiento.
  - Una realización preferida de los recubrimientos de la invención descritos anteriormente, en la que el espesor de la capa 30 superior es un valor correspondiente a 27-36% del espesor de capa total del recubrimiento.
  - Una realización preferida de los recubrimientos de la invención descritos anteriormente, en la cual el recubrimiento comprende además una capa intermedia de nitruro de cromo, preferiblemente CrN estequiométrico que se coloca debajo de la capa 20 inferior y se deposita entre la superficie del sustrato de la herramienta 1 de formación de metal y la capa 20 funcional inferior con el fin de mejorar la adhesión del recubrimiento.
  - Una herramienta de formación de metal o un miembro de formación de metal de la invención recubierto con un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos inventivos mencionados anteriormente.
  - Una realización preferida de una herramienta de formación de metal o miembro de formación de metal de la invención, en la que la superficie del sustrato de la herramienta 1 de formación sobre la que se deposita el recubrimiento es una superficie de acero nitrurado.
  - Un método de deposición de la invención para formar un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de los recubrimientos inventivos mencionados anteriormente, en el que se recubre una superficie de sustrato de una herramienta de formación de metal o miembro de formación utilizado para conformar metal mediante el uso de un proceso de PVD, en el que el método de deposición comprende desgasificación, calentamiento del grabado con ion de Ar, deposición de la capa 20 funcional inferior de  $\text{CrN}_y\text{O}_x$ , deposición de la capa intermedia como sistema 41, 42, 43 de múltiples capas y deposición de la capa 30 funcional superior de  $\text{TiC}_p\text{-N}_q\text{:Hz}$  enriquecida con hidrógeno.

- Una realización preferida del método de recubrimiento de la invención mencionado anteriormente, en la que dicho proceso de PVD es un proceso de evaporación por arco catódico o pulverización o HIPIMS, o una combinación de ellos.
- 5 - Una realización preferida del método de recubrimiento de la invención descrito directamente anteriormente, en la que se aplica un voltaje de polarización negativa en el sustrato que se va a recubrir y se mantiene en un primer nivel constante entre -40 V y -100 V durante la deposición de la capa 20 funcional inferior y el voltaje de polarización negativa se incrementa posteriormente en valor absoluto hasta un segundo nivel entre -70 V y - 150 V y se mantiene constante en este segundo nivel para la deposición de la capa 30 funcional superior, en la que el segundo nivel es  
10 más alto que el primer nivel.
- Una realización preferida del método de recubrimiento de la invención descrito directamente anteriormente, en la que el voltaje de polarización negativa aumenta gradualmente en valor absoluto desde dentro de la segunda capa (42) intermedia.
- 15 - Una realización preferida de cualquiera de los métodos de recubrimiento de la invención descritos anteriormente, en la que se realiza un proceso de nitruración de la superficie del sustrato que se va a recubrir antes del grabado del sustrato con ion de Ar.
- 20 - Una realización preferida de cualquiera de los métodos de recubrimiento de la invención descritos anteriormente, en la que se usa un gas de proceso para llevar a cabo un proceso de PVD para depositar la capa 43 intermedia y/o la capa 30 funcional superior y el gas de proceso usado comprende acetileno.
- 25 - Una realización preferida del método de recubrimiento de la invención descrito directamente anteriormente, en la que el flujo de acetileno aumenta gradualmente desde la deposición de la capa 43 intermedia hacia la deposición de la superficie más externa de la capa 30 funcional superior.

REIVINDICACIONES

1. Recubrimiento depositado sobre una superficie de sustrato de una herramienta de formación de metal o miembro de formación de metal para conformado en frío de aceros de alta resistencia, comprendiendo el recubrimiento una capa (20) inferior que comprende CrN y una capa (30) superior que comprende TiCN, en la que dicha capa (20) inferior se deposita más cerca del sustrato (1) que dicha capa (30) superior, caracterizada porque:
- la capa (20) inferior está hecha de nitruro de cromo enriquecida con oxígeno que exhibe una estructura cúbica con orientación preferida (200),
  - la capa (30) superior está hecha de carbonitruro de titanio enriquecida con hidrógeno.
2. Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque
- la capa (20) inferior tiene composición química correspondiente a la fórmula  $CrN_yO_x$  en la cual  $0.20 \leq x \leq 0.45$ , y  $0.55 \leq y \leq 0.8$ , en la que x e y son las proporciones de oxígeno y nitrógeno en porcentaje atómico si la suma del contenido de los componentes no metálicos N y O de recubrimiento en porcentaje atómico es considerada 100% atómico y, en consecuencia,  $x+y=1$ ,
- y/o
- la capa (20) inferior tiene composición química correspondiente a la fórmula  $CrN_yO_x$  en la cual  $0.20 \leq x \leq 0.45$ , y  $0.55 \leq y \leq 0.8$ , preferiblemente  $0.25 < x < 0.40$ , y  $0.60 \leq y \leq 0.75$  en la cual x y y son las proporciones de oxígeno y nitrógeno en porcentaje atómico si la suma del contenido de los componentes no metálicos N y O de recubrimiento en porcentaje atómico se considera 100% atómico y, en consecuencia  $x+y=1$ .
3. Recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 o 2, caracterizado porque la composición química de la capa (30) superior satisface la fórmula  $TiC_pN_qH_z$  en la cual  $0.6 \leq p+q \leq 0.8$ ,  $0.33 \leq p/q \leq 4$  y  $0.2 \leq z \leq 0.4$ , en la cual p, q y z se refieren a los componentes no metálicos de recubrimiento y su suma se normaliza a 100 % con respecto al constituyente metálico titanio.
4. Recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, caracterizado porque la capa (30) superior exhibe una variación de la composición química a lo largo de su espesor de capa, en el que el contenido de nitrógeno disminuye y el contenido de carbono aumenta en dirección a la superficie más externa de dicha capa (30) superior.
5. Recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, caracterizado porque se proporciona una capa intermedia entre la capa (20) inferior y la capa (30) superior, siendo dicha capa intermedia un sistema de múltiples capas que comprende una primera capa (41) intermedia proporcionada como capa de CrN en la capa (20) inferior, una segunda capa (42) intermedia proporcionada como una capa de TiCrN en la primera capa (41) intermedia, y una tercera capa (43) intermedia provista como capa de TiCrCN en la capa segunda capa (42) intermedia.
6. Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la segunda capa (42) intermedia está formada como un sistema de múltiples capas que comprende nanocapas de TiN y CrN depositadas de manera alterna una respecto a otra, y/o la tercera capa (43) intermedia está formada como un sistema de múltiples capas que comprende las nanocapas de TiCN y CrCN depositadas de manera alterna una respecto a otra.
7. Recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 o 6, caracterizado porque la tercera capa (43) intermedia contiene hidrógeno.
8. Recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 a 7, caracterizado porque el contenido de carbono aumenta gradualmente desde la capa (43) intermedia hasta la superficie más externa de la capa (30) superior.
9. Recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 2 a 8, en el que
- La capa (20) inferior exhibe una proporción de intensidad de XRD de (200)/(111) en el intervalo de 10 a 50, preferiblemente en el intervalo de 24 a 40, y/o la capa (30) de  $TiC_pN_qH_z$  superior exhibe una estructura cúbica con la orientación preferida (111) y una proporción de intensidad de XRD de (111)/(200) en el intervalo de 5 a 20, preferiblemente en el intervalo de 11 a 15.
10. Recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 2 a 9, en el que
- dicha capa (20) inferior exhibe tamaños de grano de la reflexión (200) en el intervalo de 5-30nm, preferiblemente entre 8-20nm, más preferiblemente entre 10-15nm, y/o

- dicha capa superior exhibe tamaños de grano XRD de la reflexión (200) en el intervalo de 5-30 nm, preferiblemente entre 5-20 nm, más preferiblemente entre 5-8 nm.

5 11. Recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que exhibe espesores relativos del 29-59%, 11-18% y 27-36% del espesor total del recubrimiento para la capa (20) funcional inferior, la suma de las capas (41) + (42) + (43) intermedias y la capa (30) funcional externa, respectivamente.

10 12. Método para recubrir superficies de sustrato de una herramienta de formación o miembro 1 de formación con un recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el método comprende:

- introducir las herramientas o miembros que se van a recubrir en una cámara de recubrimiento al vacío.
- desgasificación de la cámara de recubrimiento,
- calentamiento y grabado con ion de Ar de las superficies del sustrato que se van a recubrir.
- utilizar procesos de PVD para depositar las capas de recubrimiento,

15 caracterizado porque los procesos de PVD son procesos de evaporación por arco catódico y/o pulverización y/o HIPIMS, o una combinación de ellos, y se aplica un voltaje de polarización negativa en el sustrato que se va a recubrir y se mantiene constante el voltaje de polarización negativa en un primer valor entre -40 y -100 V durante la deposición de la capa (20) inferior y el voltaje de polarización negativa aumenta hasta un segundo valor entre -70 y -150 V y se mantiene constante para depositar la capa (30) funcional más externa, en el que el segundo valor es más alto que el primer valor.

20 13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque el voltaje de polarización negativa se incrementa gradualmente desde el interior de la segunda capa (42) intermedia.

25 14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13 anteriores, en el que se usa un gas de proceso que comprende acetileno para formar la capa (43) intermedia y/o la capa (30) superior.

30 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el flujo de acetileno se incrementa gradualmente desde la deposición de la capa 43 intermedia hacia la deposición de la superficie más externa de la capa (30) superior.

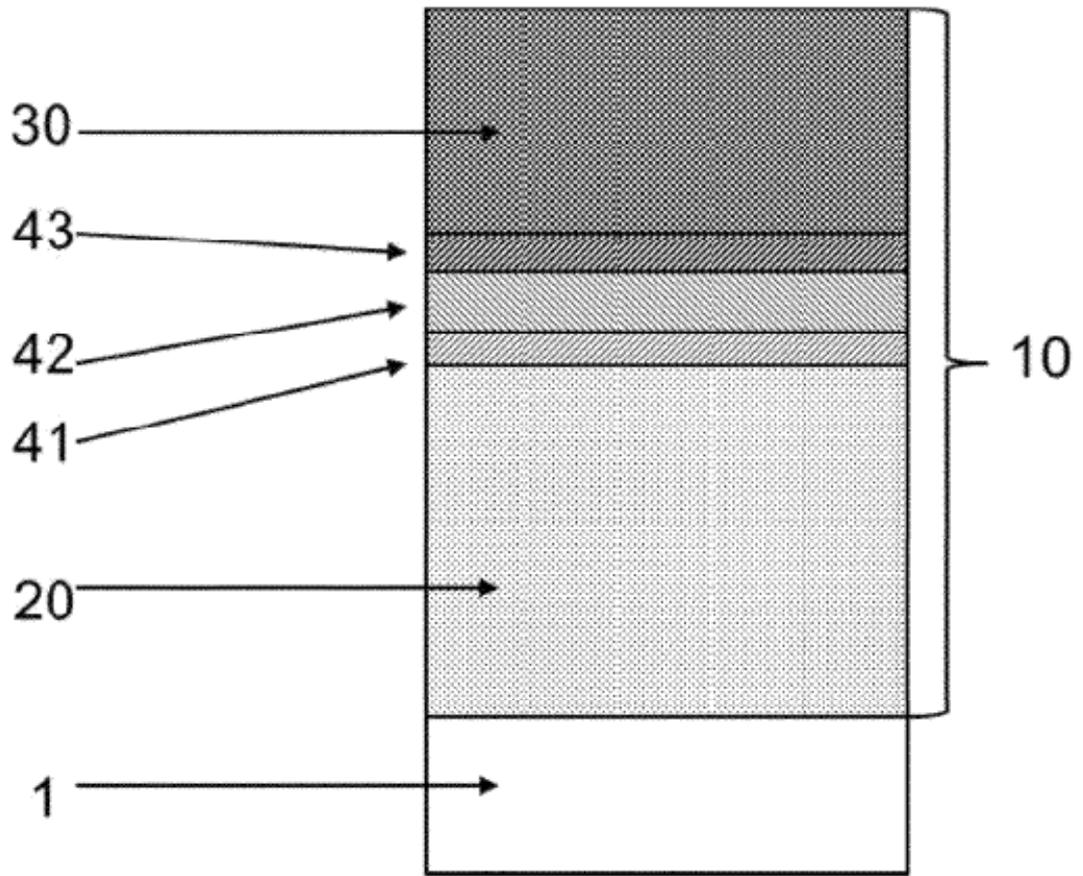


Figura 1

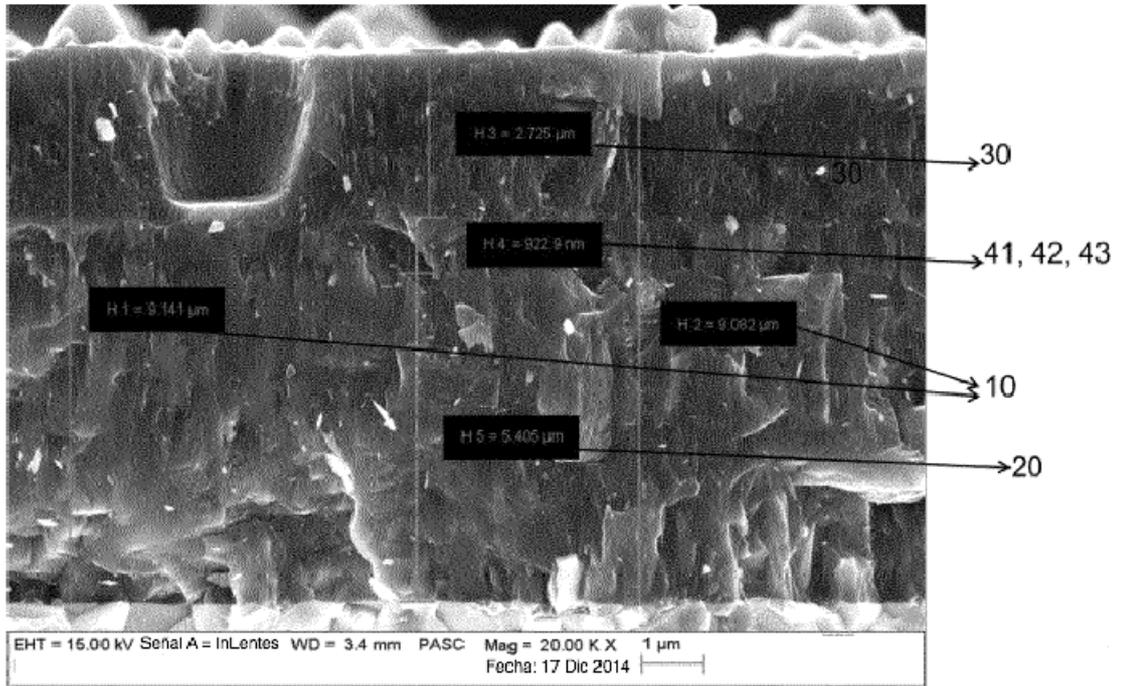


Figura 2a

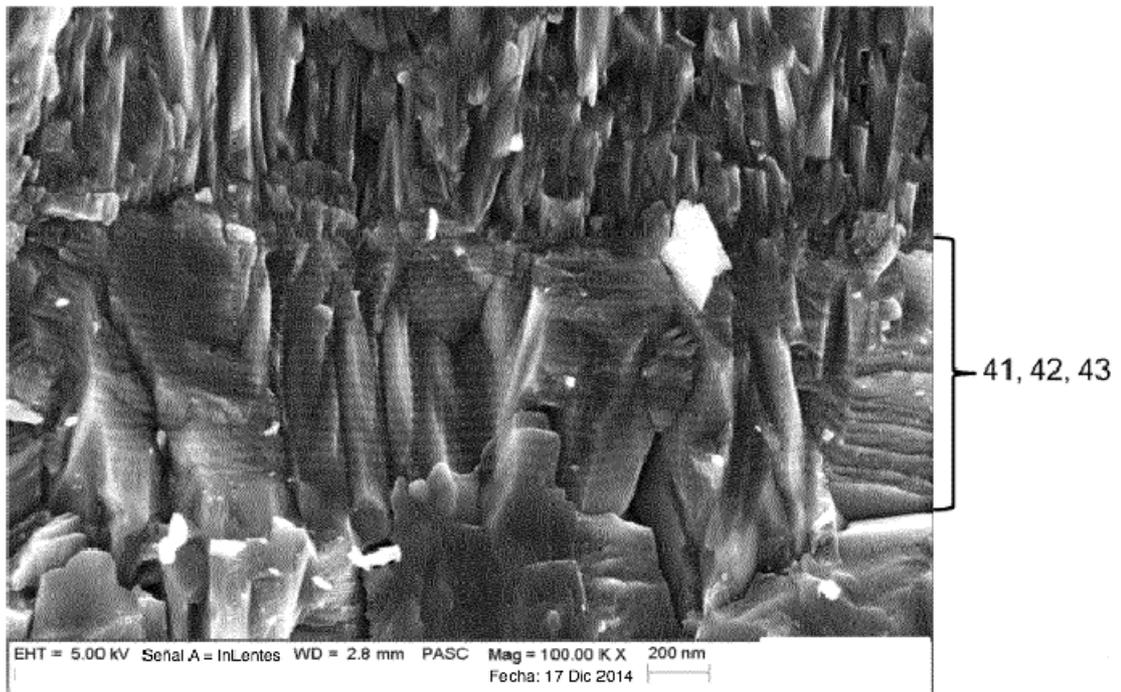


Figura 2b

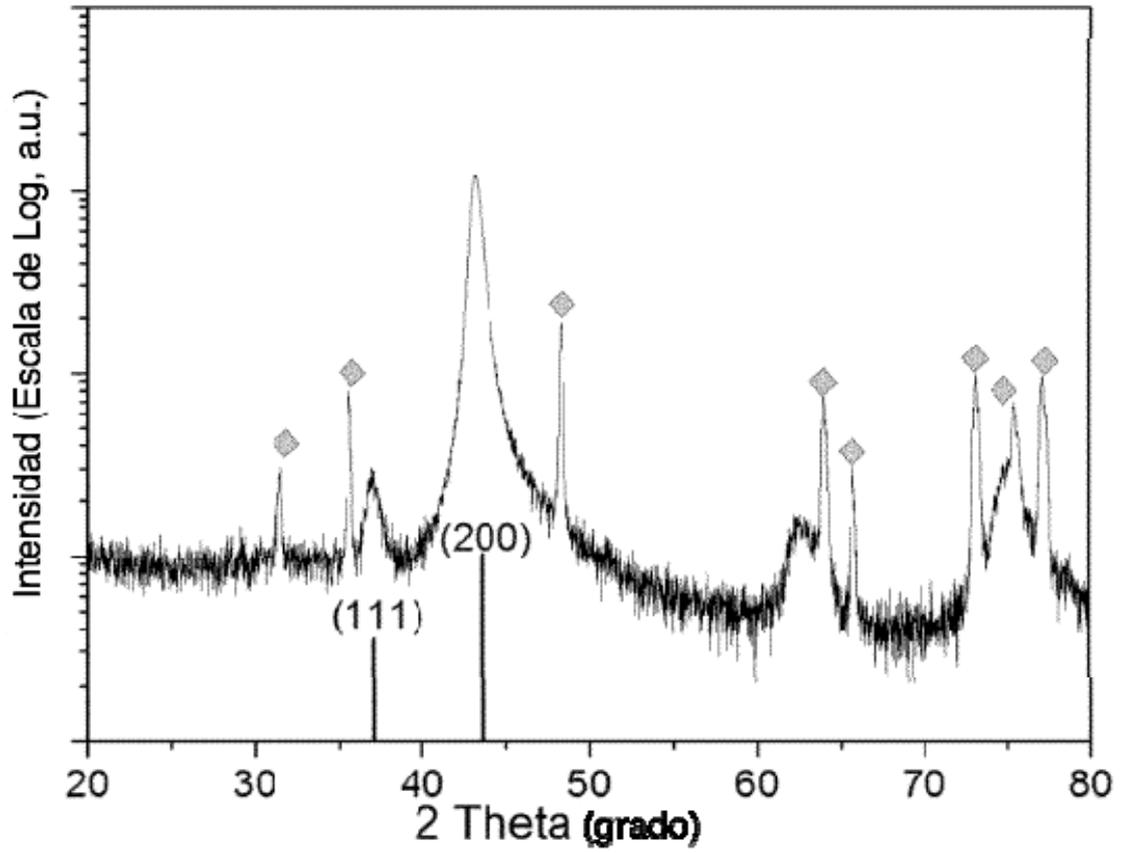


Figura 3

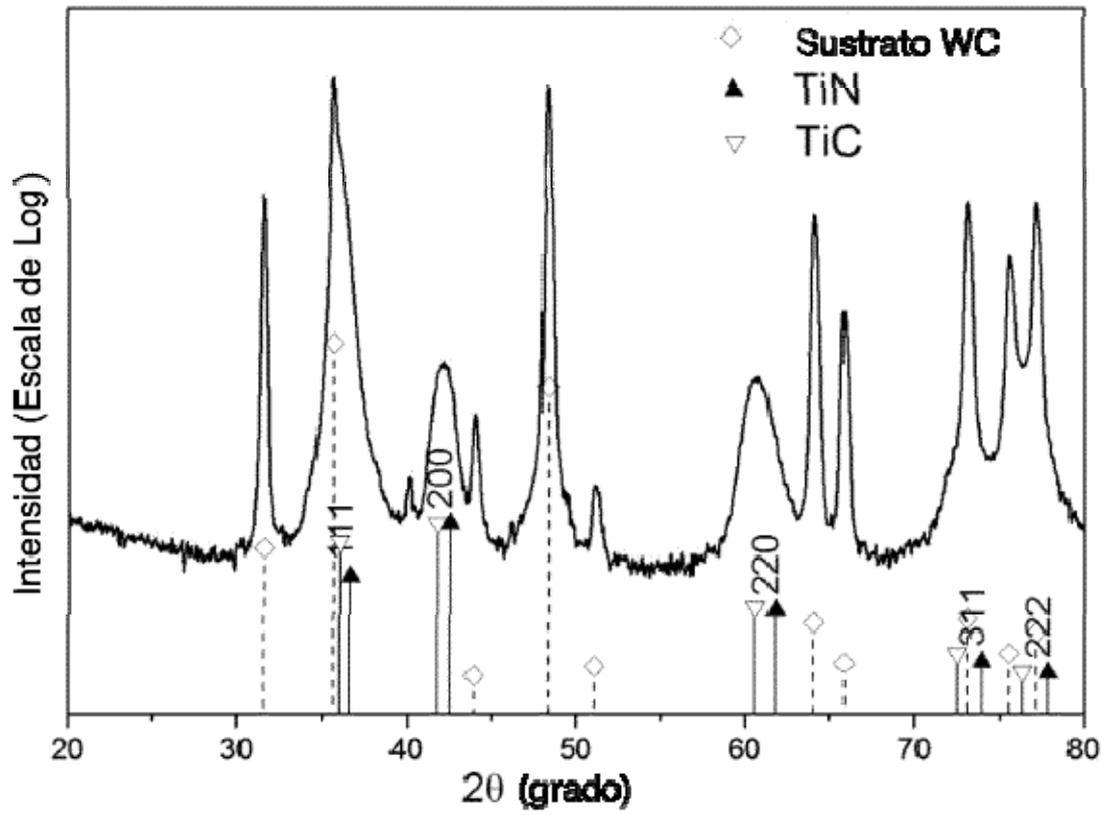


Figura 4

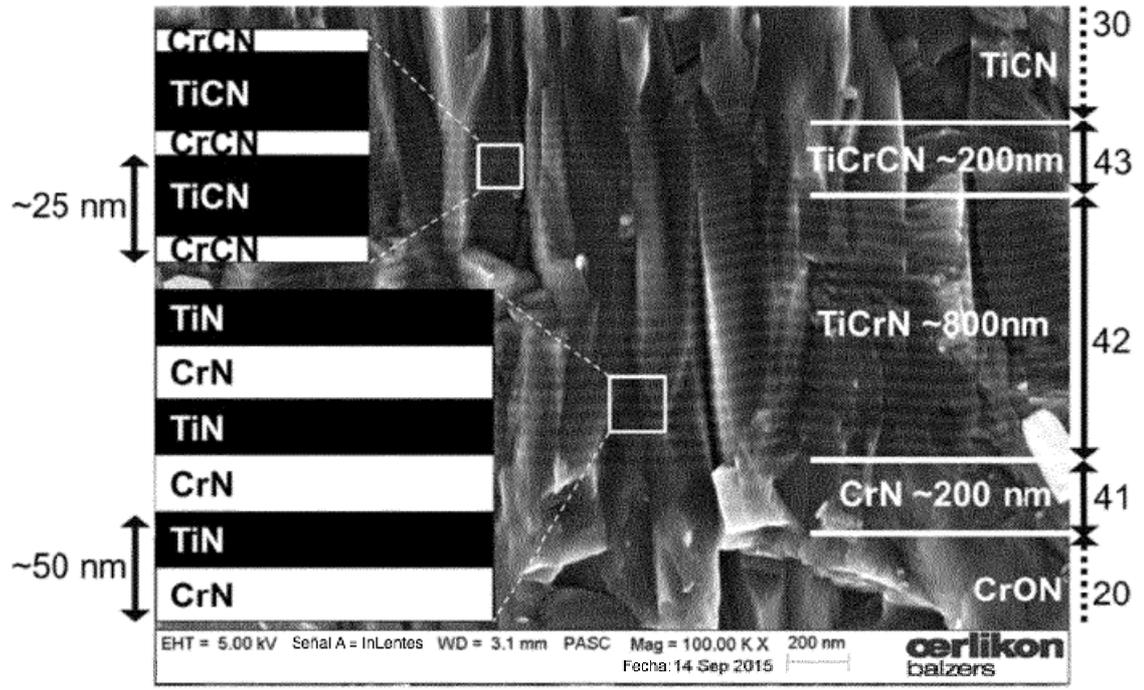


Figura 5

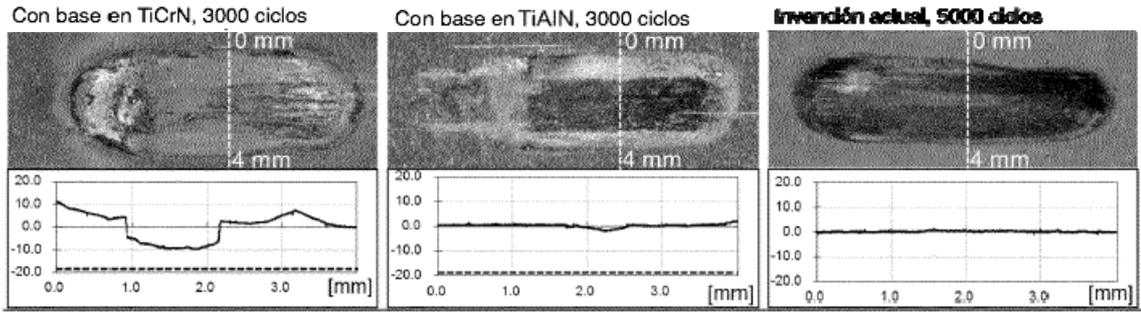


Figura 6