

(12)

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



1 Número de publicación: 2 714 791

| 51 Int. Cl.: |           |
|--------------|-----------|
| C23C 16/02   | (2006.01) |
| C23C 16/40   | (2006.01) |
| C23C 28/04   | (2006.01) |
|              |           |

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

| (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: | 01.07.2016 | E 16177567 (1) |
|--|------------|----------------|
| (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea:  | 05.12.2018 | EP 3263738     |

54) Título: Herramienta de corte con capa de alúmina texturizada

| 45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: | Titular/es:                                  |
|--|--|
| 30.05.2019   | Derendinger Strasse 53<br>72072 Tübingen, DE |
|  | 72 Inventor/es:                              |
|  | STIENS, DIRK y<br>MANNS, THORSTEN            |
|  | 74 Agente/Representante:                     |
|  | ELZABURU, S.L.P                              |

Aviso:En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

### DESCRIPCIÓN

Herramienta de corte con capa de alúmina texturizada

#### 5 CAMPO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a una herramienta de corte revestida que consiste en un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o nitruro de boro cúbico y un recubrimiento resistente al desgaste de múltiples capas depositado por deposición química de vapor (CVD) y que tiene un espesor total de 4 a 25 µm, en donde el recubrimiento de capas múltiples resistente al desgaste comprende una capa de TiAICN (a) representada por la fórmula general Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> con  $0.2 \le x \le 0.97$ ,  $0 \le y \le 0.25$  y  $0.7 \le z \le 1.15$  y una capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) de óxido de

10 fórmula general Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> aluminio kappa.

#### ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

- La resistencia al desgaste de las herramientas de corte a menudo se mejora con recubrimientos refractarios duros de diferentes óxidos metálicos, nitruros y carburos generalmente depositados por técnicas de CVD o PVD. El óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se usa ampliamente para recubrimientos resistentes al desgaste en herramientas de corte. El Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristaliza en varias fases diferentes, y la deposición de los polimorfos γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha logrado a escala industrial, por lo que principalmente los dos últimos polimorfos encuentran aplicación en herramientas de corte comerciales.
- 20

Se sabe que los recubrimientos de estructura policristalina crecen con una orientación cristalográfica preferencial con respecto a la superficie del sustrato (textura de fibra). La orientación cristalográfica preferencial puede depender de varios factores, como la composición del recubrimiento, las condiciones de nucleación y deposición, la superficie de deposición, etc. Se sabe que la orientación cristalográfica preferencial del recubrimiento puede tener una

- 25 influencia significativa en las propiedades mecánicas y el rendimiento de corte del recubrimiento. herramienta para cortar. Por ejemplo, se ha descrito la modificación de los procesos de deposición de los recubrimientos de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para obtener una orientación cristalográfica preferencial con los planos cristalográficos {012}, {104}, {110}, {116}, {100} o {001} de manera preferencial Creciendo paralelamente a la superficie del sustrato. La orientación cristalográfica preferencial con el plano cristalográfico {hkl} que crece paralelamente a la superficie del sustrato
- 30 también se llama textura {hkl}. Se ha descubierto que {001} los recubrimientos texturizados de α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhiben propiedades superiores en muchas aplicaciones de corte y muestran una resistencia superior al desgaste. Esto se debe al hecho de que el desgaste del recubrimiento se produce principalmente por deslizamiento de los planos basales de la red cristalina, y por lo tanto, los recubrimientos texturizados {001} muestran un desgaste uniforme con superficies de desgaste suaves en oposición a los mecanismos de desgaste de otras texturas caracterizados por fragilidad, fractura y extracción del grano (S. Ruppi, Surface and Coatings Technology 202 (2008) 4257-4269).

La orientación cristalográfica preferencial puede ser inducida por las condiciones de crecimiento de la capa, que por razones cinéticas o termodinámicas favorecen el crecimiento a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas (textura de crecimiento), o pueden inducirse por la orientación cristalográfica o la estructura de una capa o sustrato subyacente (Textura por epitaxy). El control de la orientación cristalográfica preferencial en recubrimientos de CVD mediante la elección de las condiciones de proceso adecuadas está bien establecido, especialmente para las composiciones de capa de recubrimiento más comúnmente aplicadas, tales como Ti(C,N), TiAl(C,N) o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los parámetros que determinan la textura del crecimiento pueden ser la elección y las relaciones de flujo de gases reactivos y/o gases catalizadores.

45

50

La estructura cristalina de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kappa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) no ha sido clara desde hace mucho tiempo, y no fue hasta finales de la década de 1980 que se demostró que la estructura es ortorrómbica primitiva. La incertidumbre anterior sobre la estructura cristalina de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se debió al hermanamiento de los granos de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los dominios relacionados con los gemelos constituyen una superposición falsa, casi hexagonal, que resulta en difractogramas de polvo XRD similares a los de una estructura hexagonal (Y. Yourdshahyan et al., J. Am. Ceram. Soc. 82/6 (1999) 1365-1380).

El documento EP 0 403 461 A1 describe un cuerpo con una doble capa de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiC carburos, nitruros, carbonitruros u oxicarbonitruros relacionados, en donde la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en contacto con dicha capa de TiC consiste en  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o  $\Box$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un relación epitaxial: (111) TiC // (0001)  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [110] TiC // [1010]  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (111) TiC //

- (310) □-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, [110] TiC // [001] □-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La estructura cristalina de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o □-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no está definida en este documento, sin embargo, se puede suponer que es hexagonal. Además, las orientaciones cristalográficas preferenciales de las capas no se describen, ni de las capas κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o □-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ni de la capa de TiC.
- El documento EP 0 753 602 A1 describe un cuerpo al menos parcialmente recubierto con una o más capas refractarias, de las cuales al menos una es una capa monofásica de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una textura {210}, es decir, el plano cristalográfico {210} crece paralelamente a la superficie del sustrato. La textura se obtiene mediante un control cuidadoso de la concentración de vapor de agua durante la nucleación del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el proceso de CVD.

El documento WO 2005/090635 A1 describe un cuerpo revestido que comprende un revestimiento de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido por CVD en el rango de temperatura de 750°C a 920°C.

El documento WO 2009/112115 describe un cuerpo recubierto con CVD que tiene una capa interna de TiAlC, TiAlN o TiAlCN y una capa externa de  $Al_2O_3$  sin especificar la estructura cristalina, la fase o la textura de la capa de alúmina.

- 5 El documento WO 2015/135802 A1 describe una herramienta de corte revestida que consiste en un sustrato y un recubrimiento resistente al desgaste depositado por CVD y que tiene un espesor total de 3 a 25 µm, en donde el recubrimiento resistente al desgaste comprende una capa de Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> con 0.7 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y < 0.25 y 0.75 ≤ z < 1.15 y con un espesor de 1.5 a 17 mm. La capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> tiene una estructura laminar de dominios alternos periódicos con diferentes contenidos estequiométricos de Ti y Al en donde los dominios tienen la misma estructura
- 10 cristalográfica cúbica centrada en la cara (fcc) y la misma orientación cristalográfica. Los estudios de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Cy<sub>N</sub>z del documento WO 2015/135802 A1 han revelado que la subestructura del dominio alternante periódico de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Cy<sub>N</sub>z muestra una orientación de crecimiento preferida con una textura {111}, es decir, el plano cristalográfico {111} crece paralelamente a la superficie del sustrato.

#### OBJETO DE LA INVENCIÓN

Es un objeto de la presente invención proporcionar una herramienta de corte revestida que tenga una resistencia al desgaste mejorada, especialmente una resistencia mejorada contra el desgaste del flanco y una resistencia mejorada contra el choque termomecánico.

#### 20 EXPOSICIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona una herramienta de corte recubierta que consiste en un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o nitruro de boro cúbico y un recubrimiento resistente al desgaste de múltiples capas depositado por deposición química de vapor (CVD) y que tiene un espesor total de 4 a 25 µm, en donde el recubrimiento de capas múltiples resistente al desgaste comprende una capa de TiAICN (a) representada por la fórmula general Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> con 0.2 ≤ x ≤ 0.97, 0 ≤ y ≤ 0.25 y 0.7 ≤ z ≤ 1.15 depositada por CVD, y

Una capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) de óxido de aluminio kappa depositada por CVD inmediatamente encima de la capa TiAICN (a), y en la que la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a) tiene una textura de fibra general con el plano {111} preferentemente
 paralelamente paralela a la superficie del sustrato, la textura de la fibra se caracteriza porque una figura de polo {111} de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a), medida por difracción de rayos X o difracción de retrodispersión electrónica en un rango de ángulo de 0°≤α≤80°, tiene una intensidad máxima dentro de un ángulo de inclinación de ≤10° desde la muestra normal, y tiene un ≥50% de la intensidad relativa medida en un rango de ángulo de 0°≤α≤60° dentro de un ángulo de inclinación de ≤20° desde la muestra normal, y

35

40

45

25

en donde la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) tiene una textura de fibra global con el plano {002} creciendo paralelamente a la superficie del sustrato, la textura de la fibra se caracteriza porque una figura de polo {002} de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), medida por difracción de rayos X o difracción de retrodispersión electrónica en un rango de ángulo de 0°≤α≤80°, tiene una intensidad máxima dentro de un ángulo de inclinación de ≤10° desde la muestra normal, y tiene un ≥50% de la intensidad relativa medida sobre un rango de ángulo de 0°≤α≤80° dentro de un ángulo de inclinación de ≤20° desde la muestra normal.

En el contexto de la presente invención, el término "muestra normal", como se usa en este documento, significa la perpendicular normal al plano de la superficie de deposición, es decir, la perpendicular normal al plano de la superficie del sustrato o del plano de la superficie de recubrimiento debajo del recubrimiento para definirse, respectivamente.

En el contexto de la presente invención, el término "textura de fibra" (también denominado simplemente "textura"), tal como se define aquí por la intensidad máxima de una figura de polo {hkl} de la capa dentro de un ángulo de inclinación específico desde el muestra normal, significa que los granos del material cristalino están orientados con sus planos cristalográficos {hkl} paralelos a la superficie del sustrato con más frecuencia que en una distribución aleatoria. Con respecto a la textura de la fibra de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), dado que los planos cristalográficos {001} y {002} de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son planos paralelos, en lo que sigue, en relación con la textura de la fibra de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> las designaciones del plano {001} y {002} tienen el mismo significado y son intercambiables con respecto a la crecimiento cristalográfico de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para la definición de la orientación de crecimiento cristalográfico de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha seleccionado la figura del polo {002}, ya que el pico (001) no

El producto de la presente invención tiene una nueva estructura de revestimiento con propiedades mejoradas. Los inventores han encontrado sorprendentemente que es posible desarrollar una capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente texturada {001} en la superficie de una capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> texturizada {111} que comprende un contenido de Al de x = 0.2 a x = 0.97 y con cara cúbica centrada (fcc) estructura cristalina con excelente adherencia de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto fue inesperado y sorprendente en vista de la técnica anterior y el conocimiento sobre las propiedades de crecimiento de las capas de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se explica a continuación.

aparece en el espectro XRD debido a las reglas de extinción que se aplican al tipo de red cristalina.

65

Se sabía que la nucleación y el crecimiento del polimorfo κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termodinámicamente metaestable, en oposición a

la fase estable de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocurre normalmente en las facetas cristalográficas {111} en la superficie de las capas inferiores con estructura de cristal cúbica (fcc) centrada en la cara, como las capas de TiC, TiN o TiCN (sin o con muy bajo contenido de Al). En este caso, la relación de orientación es [111] capa de fase fcc // [001]  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como se analizó en el documento EP 0 403 461 A1 citado anteriormente, y el crecimiento de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se determina por la secuencia de apilamiento de atómico empaquetado denso capas en ambas estructuras de cristal depositadas una

- 5 secuencia de apilamiento de atómico empaquetado denso capas en ambas estructuras de cristal depositadas una encima de la otra. Y, las facetas cristalográficas {111} en la superficie de las capas inferiores del tipo mencionado anteriormente con estructura de cristal cúbico (fcc) centrada en la cara proporcionan una alta densidad de sitios de nucleación y, por lo tanto, buenos requisitos previos para el crecimiento y buena adherencia de los empacados densos {001} planos de cristal de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 10

30

35

En contraste con los revestimientos conocidos de la técnica anterior, donde  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se nuclea en capas de fase fcc que proporcionan una alta densidad de sitios de nucleación para el crecimiento de planos de cristales {001} densos de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la parte superior de planos de cristales densos {111} En los recubrimientos de acuerdo con la presente invención, las capas Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> crecen con una orientación de crecimiento preferida con una textura {111}, es decir,

- 15 el plano cristalográfico {111} crece paralelamente a la superficie del sustrato. Debido a las características del proceso de crecimiento, la superficie de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> está básicamente terminada por completo por las facetas cristalográficas {100}, lo que proporciona sitios de nucleación extremadamente pocos para el κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, a pesar de que la superficie de nucleación provista en la capa de Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> de fcc inferior del producto de la presente invención carece de los planos {111} con capas atómicas densas, y en su lugar está terminada por
- 20 los planos {100}, el producto del presente invención presenta la relación de orientación [111] fcc Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> // [002] κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y por lo tanto una alta textura de {001} en la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del producto de la invención.

La textura de la fibra {111} de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a) de la presente invención se caracteriza porque la figura del polo {111} de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a), medida por difracción de rayos X o difracción de retrodispersión de electrones (EBSD), tiene una intensidad máxima dentro de ≤10°, preferiblemente ≤5°, ángulo de inclinación de la muestra normal.

La textura de la fibra {001} de la capa  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) de la presente invención se caracteriza porque la figura del polo {002} de la capa  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), medida por difracción de rayos X o difracción de retrodispersión de electrones (EBSD), tiene una intensidad máxima dentro de≤10°, preferiblemente ≤5°, ángulo de inclinación de la muestra normal.

Las figuras polares son un medio adecuado para determinar la orientación cristalográfica preferencial (textura de la fibra). En el contexto de la presente invención, las figuras polares de la reflexión {111} de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a) de la presente invención o de la reflexión {002} de la capa  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) de la presente invención fueron implementado en un rango de ángulo de 0°≤α≤80° y 0° ≤ β ≤ 360° con una disposición circular de los puntos de medición. La distribución de la intensidad de todas las figuras polares medidas y calculadas a la inversa fue aproximadamente

- distribución de la intensidad de todas las figuras polares medidas y calculadas a la inversa fue aproximadamente simétricamente rotacional, es decir, las capas investigadas exhibieron texturas de fibra. Cuando las cifras de los polos se miden por XRD, las mediciones en los rangos de ángulo de 0°≤α≤80° y 0° ≤ β ≤ 360° se realizan generalmente en incrementos de ángulo de, por ejemplo 5° o menos.
  - La capa TiAlCN (a) de la presente invención se deposita preferiblemente por CVD a una temperatura de reacción en el intervalo de 600°C a 900°C, y la capa de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) de óxido de aluminio kappa de la presente invención es preferiblemente depositados por CVD a una temperatura de reacción en el rango de 600°C a 950°C.
- 45 En una realización de la herramienta de corte revestida de la invención, hay un cambio en la composición de la capa de TiAlCN (a) cerca de la interfaz de la capa de TiAlCN (a) y la capa de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b). Por consiguiente, a una distancia de 30 nm de la interfaz de la capa de TiAlCN (a) y la capa de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), la capa de TiAlCN (a) tiene una composición química Ti<sub>1-u</sub>Al<sub>u</sub>C<sub>v</sub>N<sub>w</sub> con un contenido de Ti más alto que la composición promedio de la capa de TiAlCN (a), representada por Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, caracterizada por una diferencia (x u) ≥ 0.04, preferiblemente (x u) ≥ 0.06, y con 0.16 ≤ u ≤ 0.93, 0 ≤ v ≤ 0.25 y 0.7 ≤ w ≤ 1.15.

Sin estar ligados a la teoría, los inventores suponen que el cambio de la composición de la capa de TiAICN (a) cerca de la interfaz de la capa de TiAICN (a) y la capa de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) resulta de la difusión de AIN desde el TiAICN capa (a) y en la capa  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b). Los inventores han observado que este cambio de composición, que probablemente se debe a la difusión en la interfaz, tiene un efecto ventajoso sobre la adhesión de las capas (a) y (b) entre sí.

De acuerdo con la presente invención, se prefiere que la superficie de la capa  $Ti_{1-x}Al_xC_yN_z$  (a) que forma la interfaz con la capa  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) esté terminada por facetas de los planos cristalográficos {100}. De este modo, las facetas de los planos cristalográficos {100} incluyen un ángulo de aproximadamente 54.7° con el plano cristalográfico {111} que constructor preferente porte particular el para entre de las planos cristalográficos (100) que se este modo, las facetas de los planos cristalográficos {100} incluyen un ángulo de aproximadamente 54.7° con el plano cristalográficos {100} que se este modo, las facetas de los planos cristalográficos {100} model plano cristalográficos {100} que se este modo.

- 60 se orienta preferentemente paralelo a la superficie del sustrato. Las facetas de los planos cristalográficos {100} que terminan la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>CyN<sub>z</sub> (a) reflejan las caras en crecimiento para la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b). Aunque las facetas de los planos cristalográficos {100} orientados de esta manera proporcionan muy pocos sitios de nucleación para κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se ha encontrado sorprendentemente que existe una nucleación y crecimiento satisfactorios del κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una fuerte textura de fibra {001}.
- 65

55

Los inventores han observado que las capas de TiAICN texturadas {100} también están terminadas por facetas de

los planos cristalográficos {100}, que en este caso están orientados en paralelo a la superficie del sustrato. Sin embargo, aunque la superficie de la capa de TiAICN (a) está terminada por facetas de los planos cristalográficos {100} también, estando orientada de manera diferente con respecto a la superficie del sustrato,  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nuclea esencialmente sin ninguna textura.

5

En otra realización de la invención > 90%, preferiblemente > 95%, más preferiblemente > 99% de la capa de TiAICN (a) tiene una estructura de cristal cúbica (fcc) centrada en la cara.

En otra realización de la invención, la capa de TiAICN (a) tiene una estructura laminar de subcapas de TiAICN
 alternas de diferentes contenidos estequiométricos de Ti y AI, en donde las subcapas de TiAICN tienen un espesor de 150 nm o menos, preferiblemente de 50 nm o menos.

En otra realización de la invención, entre los granos de la capa de TiAICN (a) que tienen una estructura cristalina cúbica (fcc) centrada en la cara y que están representados por la fórmula Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> existen precipitados del límite

- 15 de grano de la composición química Ti<sub>1-o</sub>Al<sub>o</sub>C<sub>p</sub>N<sub>q</sub> con un más alto contenido de Al que la composición promedio de la capa de TiAlCN (a), representada por Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>p</sub>N<sub>z</sub>, caracterizada por una diferencia (o x) ≥ 0.05, preferiblemente (o x) ≥ 0.10, y con 0.25 ≤ o ≤ 1.05, 0 ≤ p ≤ 0.25 y 0.7 ≤ q ≤ 1.15. Los precipitados de dicho límite de grano consisten, al menos parcialmente, en la fase hexagonal h-AlN que se forma por transformación de fase de fcc-TiAlCN. Dado que la fase hexagonal tiene un volumen molar más alto que la fase cúbica (fcc) centrada en la cara, se produce una
- 20 expansión de volumen en la transformación de fase y un cambio del estado de tensión residual de la fcc-TiAICN hacia una tensión residual de compresión más alta. El aumento de la tensión residual de compresión mejora la resistencia contra la formación de grietas en el recubrimiento y promueve el comportamiento de tenacidad de la herramienta recubierta, especialmente cuando se usa en operaciones de corte interrumpido.
- 25 En una realización preferida de la invención, el espesor de la capa de TiAlCN (a) es de 2 μm a 14 μm, preferiblemente de 2.5 μm a 6 μm.

En otra realización preferida de la invención, el espesor de la capa de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) es de 1  $\mu$ m a 9  $\mu$ m, preferiblemente de 1.5  $\mu$ m a 6  $\mu$ m.

30

35

40

45

60

65

En otra realización preferida de la invención, el revestimiento de capas múltiples resistente al desgaste comprende, además de la capa de TiAICN (a) y la capa de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), entre la superficie del sustrato y la capa de TiAICN (a) y/o superior la capa  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) una o más capas refractarias que consisten en óxido, carburo, nitruro, oxicarbido, oxinitruro, carbonitruro, oxicarbonitruro o borocarbonitruro de uno o más de los elementos de los grupos 4A, 5A o 6A del periódico La tabla o Al o Si, o combinaciones de los mismos, se depositan por deposición química de vapor (CVD), y cada capa refractaria tiene un espesor de 0,5 a 6 µm.

Los ejemplos preferidos de capas refractarias adicionales entre la superficie del sustrato y la capa de TiAICN (a) consisten en nitruro de titanio, carburo de titanio, carbonitruro de titanio, nitruro de circonio, carburo de circonio, carbonitruro de circonio, nitruro de hafnio, carburo de hafnio o carbonitruro de hafnio. Lo más preferido es una capa de nitruro de titanio.

Ejemplos preferidos de capas refractarias adicionales sobre la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) una o más capas refractarias consistentes en carbonitruro de titanio y aluminio, nitruro de aluminio, nitruro de titanio, carburo de titanio, carbonitruro de titanio, nitruro de circonio, carburo de circonio, Carbonitruro de circonio, nitruro de hafnio, carburo de hafnio o carbonitruro de hafnio.

 En otra realización preferida de la invención, el revestimiento de capas múltiples resistente al desgaste comprende un revestimiento superior más externo de un espesor entre 0,1 y 3 µm, preferiblemente entre 0,2 y 2 µm, más
 preferiblemente entre 0,5 y 1,5 µm, que consiste en TiN, TiC, TiCN, ZrN, ZrCN, HfN, HfCN, VC, TiAIN, TiAICN, AIN o combinaciones o multicapas de los mismos. El recubrimiento externo más delgado (recubrimiento superior) se puede proporcionar para fines de suavidad o lubricación y/o como capa de detección para indicar el desgaste de la herramienta por el grado y lugar de abrasión del recubrimiento más externo.

55 En otra realización preferida de la invención, la primera capa refractaria inmediatamente en la parte superior y en contacto con la superficie del sustrato consiste en Ti(C,N), TiN, TiC, Ti(B,C,N), HfN, Zr(C,N) o combinaciones de los mismos, preferiblemente la primera capa refractaria adyacente a la superficie del sustrato consiste en Ti(C,N). La ventaja de proporcionar una primera capa refractaria de este tipo inmediatamente encima y en contacto con la superficie del sustrato es una adhesión mejorada de las capas posteriores.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra una imagen SEM de una sección transversal del recubrimiento del Ejemplo 1 (Invención), preparada como se describe a continuación.

La Figura 2 (a) muestra la figura del polo {111} de la capa de TiAlN del recubrimiento del Ejemplo 1 (Invención) medida por difracción de rayos X en un rango de ángulo de 0°≤α≤80° (incremento de 5°) y 0°≤β≤360° (incremento de 5°); las intensidades medidas están representadas por isolines; los círculos

punteados representan los ángulos radiales de 10 a 70 grados, el círculo punteado representa el ángulo radial de 80 grados, y el círculo continuo representa el ángulo radial de 90 grados;

La Figura 2 (b) muestra una sección transversal a través de la figura del polo de la Figura 2 (a) en el rango del ángulo alfa de 0 a 90 grados a un ángulo beta fijo de 0°; la abscisa muestra el rango de ángulo de 0 a 90 grados, y la ordenada muestra las intensidades relativas medidas;

La Figura 3 (a) muestra la figura del polo {002} de la capa K-Al2O3 del recubrimiento del Ejemplo 1 (Invención) medida por difracción de rayos X en un rango de ángulo de 0°≤α≤80° (incremento de 5°) y 0°≤β≤360° (incremento de 5°); las intensidades medidas están representadas por isolines; los círculos punteados representan los ángulos radiales de 10 a 70 grados, el círculo punteado representa el ángulo radial de 80 grados, y el círculo continuo representa el ángulo radial de 90 grados;

La Figura 3 (b) muestra una sección transversal a través de la figura del polo de la Figura 3 (a) en el rango del ángulo alfa de 0 a 90 grados a un ángulo beta fijo de 0°; la abscisa muestra el rango de ángulo de 0 a 90 grados, y la ordenada muestra las intensidades relativas medidas;

La Figura 4 muestra una imagen SEM de una sección transversal del recubrimiento del Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo), preparado como se describe a continuación.

La Figura 5 (a) muestra la figura del polo {111} de la capa de TiAIN del recubrimiento del Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo) medida por difracción de ravos X en un rango de ángulo de 0°≤α≤80° (incremento de 5°) y 0°≤β≤360° (incremento de 5°); las intensidades medidas están representadas por isolines; el círculo discontinuo representa el ángulo radial de 80 grados, y el círculo continuo representa el ángulo radial de 90 grados (esta representación no incluye círculos de puntos que representan los ángulos radiales de 10 a 70 20 grados);

La Figura 5 (b) muestra una sección transversal a través de la figura del polo de la Figura 5 (a) en el rango del ángulo alfa de 0 a 90 grados a un ángulo beta fijo de 0°; la abscisa muestra el rango de ángulo de 0 a 90 grados, y la ordenada muestra las intensidades relativas medidas;

- La Figura 6 (a) muestra la figura del polo {002} de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del recubrimiento del Ejemplo 2 (Ejemplo 25 comparativo) medida por difracción de rayos X en un rango de ángulo de 0°≤α≤80° (incremento de 5°) y 0°≤β≤360° (incremento de 5°); las intensidades medidas están representadas por isolines; los círculos punteados representan los ángulos radiales de 10 a 70 grados, el círculo punteado representa el ángulo radial de 80 grados, y el círculo continuo representa el ángulo radial de 90 grados;
- 30 La Figura 6 (b) muestra una sección transversal a través de la figura del polo de la Figura 6 (a) sobre el rango del ángulo alfa de 0 a 90 grados a un ángulo beta fijo de 0°; la abscisa muestra el rango del ángulo de 0 a 90 grados, y la ordenada muestra las intensidades relativas medidas.

## **DEFINICIONES y MÉTODOS**

## 35

40

5

10

15

## Textura de fibra

El término "textura de fibra" o "textura", respectivamente, como se usa en este documento y como se usa generalmente en relación con las películas delgadas producidas por deposición de vapor, distingue la orientación de los granos cultivados de la orientación aleatoria. Tres tipos de texturas se distinguen generalmente en películas delgadas y recubrimientos: (i) textura aleatoria, cuando los granos no tienen una orientación preferida; (ii) textura de la fibra, donde los granos en el recubrimiento están orientados de tal manera que un conjunto de planos cristalográficos geométricamente equivalentes {hkl}, definidos por los índices de Miller, h, k e l, se encuentra orientado de manera preferencial paralela a la superficie del sustrato plano, mientras que hay un grado de libertad de rotación de los granos alrededor del eje de la fibra que es perpendicular a este plano, y (iii) alineación epitaxial (o

textura en el plano) en sustratos de un solo cristal, donde una alineación en el plano fija los tres Ejes del grano con 45 respecto al sustrato. En el contexto de la presente solicitud, el término "textura" se utiliza como sinónimo de "textura de fibra".

### Mediciones de difracción de rayos X (DRX)

- Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro XRD3003 PTS de GE Sensing and 50 Inspection Technologies utilizando radiación CuKa. El tubo de rayos X se corrió en foco puntual a 40 kV y 40 mA. En el lado primario se utilizó una óptica de haz paralelo que usa una lente de colimación policapilar con una abertura de medición de tamaño fijo, por lo que el área irradiada de la muestra se definió de tal manera que un derrame del haz de rayos X sobre la cara recubierta del se evita la muestra.
- 55

En el lado secundario se utilizaron una hendidura de Soller con una divergencia de 0.4 ° y un filtro de Ni K<sub>6</sub> de 25 µm de espesor.

### **Figuras** polares

- 60 Las figuras de los polos de una reflexión particular {hkl} de la capa analizada se midieron usando DRX, como se describe aquí, en un rango de ángulo de 0°≤α≤80° (incremento de 5°) y 0°≤β≤360° (incremento de 5°) Con una disposición circular de los puntos de medición. Para la corrección de fondo de las intensidades medidas, se midió la intensidad de fondo para cada incremento de α en un ángulo fijo de 2θ que no se superponga con los picos de difracción de ninguna de las otras capas de recubrimiento o el sustrato. No se aplicó ninguna corrección de 65 desenfoque. Si la distribución de la intensidad de todas las figuras polares medidas y calculadas en sentido inverso fue aproximadamente simétrica en el giro, la capa investigada exhibió textura de fibra.

Para las capas Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>v</sub>N<sub>z</sub>, las figuras polares pueden generarse alternativamente a partir de los mapas EBSD de las muestras con la capa pulida paralela a la superficie del sustrato a aproximadamente el 20-80% del espesor restante de la capa y la suavidad adecuada, generalmente utilizando tamaños de cuadrícula ≤ 0.075 µm, tamaños de

- 5 mapa ≥ 25 µm x 25 µm. Cuando se obtienen mapas de orientación con una calidad suficiente de patrones de difracción e indexación, la textura de fcc- Ti1.xAlxCvNz dentro de la capa se puede calcular y las figuras de los polos se pueden trazar utilizando un software disponible comercialmente (por ejemplo, el análisis EDAX OIM). Para las capas κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la adquisición y la correcta indexación de los patrones de difracción de Kikuchi a menudo se ven obstaculizadas por la alta densidad de gemelos u otras fallas de apilamiento dentro de los granos de la capa
- policristalina. Por lo tanto, las medidas de DRX se recomiendan para una determinación segura de la textura en este 10 caso. A continuación se proporciona un procedimiento detallado de preparación, medición y procesamiento de muestras de EBSD para la determinación del contenido mínimo de fase fcc en la capa de TiAICN, y a partir de los conjuntos de datos adquiridos de acuerdo con este procedimiento, también se puede determinar la textura. En general, es responsabilidad del experto en la materia realizar la preparación de muestras, la medición de EBSD y el 15
- procesamiento de datos de una manera adecuada.

Para verificar y confirmar la orientación cristalográfica preferencial de un plano de cristal {hkl}, se midieron figuras polares adicionales de al menos dos reflexiones adicionales para sistemas de cristal cúbico o de al menos tres reflexiones adicionales para otros sistemas de cristal (no cúbicos), respectivamente. A partir de los datos de un

- 20 número suficiente de mediciones de figuras polares XRD, la función de distribución de densidad de orientación (ODF) se calculó utilizando el software LaboTex3.0 de LaboSoft, Polonia, y la orientación cristalográfica preferencial podría representarse mediante una figura polar polar. La presentación del ODF como una figura de polo inverso es adecuada para demostrar la orientación cristalográfica y la nitidez de una textura de fibra presente en la muestra. En las mediciones de EBSD (difracción de retrodispersión electrónica), el ODF se puede calcular a partir de un número
- 25 estadísticamente relevante de mediciones de orientación local individuales utilizando un software de procesamiento de datos EBSD disponible en el mercado, por ejemplo. Análisis EDAX OIM. [L. Spieß et al., Moderne Röntgenbeugung, 2ª edición, Vieweg & Teubner, 2009].

#### Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), análisis EDS

Los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en un microscopio FEI Titan 80-300 con 30 cátodo de emisión de campo a un voltaje de aceleración de 300 kV. Para los análisis EDS se utilizó un sistema Oxford Inca EDS. La preparación de las muestras para TEM se realizó mediante la técnica de elevación in situ utilizando un equipo FIB/SEM combinado para cortar una pieza de sección transversal delgada de la superficie y adelgazar la muestra hasta una transparencia de electrones suficiente.

### 35 Difracción de Retrodispersión Electrónica (EBSD)

El análisis EBSD se realizó en un microscopio electrónico de barrido Zeiss SUPRA40VP (SEM) con un cátodo de emisión de campo usando una abertura de 60 µm y un voltaje de aceleración de 15 kV trabajando en modo de alta corriente con un ángulo incidente de 70° del haz de electrones a la superficie de las muestras pulidas en unos 12 µm 40 de distancia de trabajo. El sistema EBSD era EDAX (cámara Digiview), y los paquetes de software TSL OIM Data Collection 7 y TSL OIM Analysis 7 se utilizaron para la recolección y el análisis de datos, respectivamente.

#### Crystal Structure Determination by Electron Backscatter Diffraction (EBSD)

- El porcentaje de estructura cristalina cúbica centrada en la cara (fcc) del Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> de la capa (b) se determinó mediante análisis EBSD en secciones transversales pulidas de las muestras. El pulido se realizó de acuerdo con el 45 siguiente procedimiento: 6 minutos de molienda con un disco de molienda Struers Piano 220 y agua; 3 minutos de pulido utilizando Struers 9 µm MD-Largo de suspensión de diamante; Pulido de 3:40 minutos utilizando la suspensión de diamante Struers 3mm MD-dac; 2 minutos de pulido utilizando Struers 1 µm de suspensión de diamante MD-Nap; poslishing químico de al menos 12 minutos usando la suspensión de sílice coloidal de Struers
- 50 OP-S con un tamaño de partícula promedio de 0.04 µm. Antes del análisis SEM/EBSD, las muestras se limpiaron por ultrasonidos en etanol y se desmagnetizaron. La inspección de las muestras preparadas en consecuencia en el FE-SEM (normalmente utilizando un detector de electrones secundarios Everhart-Thornley a un voltaje de aceleración de 2,5 kV y distancias de trabajo de 3-10 mm) mostró que los granos de capas cúbicas de Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> centradas en la cara se pulen a superficie plana, que muestra un pronunciado contraste de orientación, mientras que
- 55 las capas de h-AIN o h-AIN precipitadas en los límites de grano de las capas de fcc-Ti1-xAIxCyNz se graban considerablemente más fuertes que los granos de la fase fcc, y por lo tanto la superficie de estas proporciones del recubrimiento es más baja que la fase fcc y no tiene una superficie plana. Debido a esta topografía, las proporciones en el recubrimiento que consisten en h-AIN darán malos patrones de EBSD en el análisis de EBSD descrito a continuación.
- 60

Los parámetros típicos de adquisición y procesamiento para los mapas EBSD son los siguientes: El tamaño del mapa es de al menos 50 x 30 µm con un tamaño de paso de ≤0.15 µm y una cuadrícula hexagonal de puntos de medición. Se realiza un agrupamiento de 4x4 u 8x8 y, opcionalmente, una resta dinámica de fondo en la imagen de la cámara, utilizando tiempos de exposición correspondientes a 20 a 100 cuadros por segundo. Sin embargo, como regla general, el procedimiento de preparación descrito anteriormente produjo muestras que dieron patrones de

65 difracción de las capas Ti1-xAlxCvNz con suficiente calidad sin realizar procedimientos de sustracción de fondo. La

indexación del patrón de difracción se realiza mediante la transformación de Hough. Los puntos de datos así registrados deberían idealmente indexarse con un índice de confianza promedio (IC) de > 0.2. El software TSL OIM Analysis 7 calcula el CI durante la indexación automática del patrón de difracción. Para un patrón de difracción dado, se pueden encontrar varias orientaciones posibles que satisfacen las bandas de difracción detectadas por las rutinas

- de análisis de imagen. El software clasifica estas orientaciones (o soluciones) utilizando un esquema de votación. El índice de confianza se basa en el esquema de votación y se da como CI = (V<sub>1</sub> V<sub>2</sub>)/V<sub>IDEAL</sub> donde V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub> son el número de votos para la primera y segunda soluciones y V<sub>IDEAL</sub> es el número total posible de votos de las bandas detectadas. El índice de confianza varía de 0 a 1. Aunque hay casos en que un patrón aún puede estar correctamente indexado incluso con un índice de confianza de 0, el CI puede considerarse como una medida
- 10 estadística para la calidad del patrón. Las muestras con superficies rugosas deben pulirse hasta obtener una rugosidad para obtener una calidad de patrón e indexación satisfactorias para EBSD. Un valor de CI superior a 0,3 corresponde a una precisión del 99% de la indexación de patrones automatizada, y en general los patrones indexados con un CI> 0,1 se consideran correctos.
- 15 En un primer paso, el mapa EBSD se recorta para obtener solo los puntos de datos de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (b) que se analizarán. En un segundo paso, la estandarización del grano CI se lleva a cabo aplicando un ángulo de tolerancia de grano de 5 ° y un tamaño de grano mínimo de 5 puntos de datos. En un tercer paso, la partición del conjunto de datos así generado se lleva a cabo aplicando el filtro CI> 0.1, es decir, todos los puntos de datos que, después de la estandarización del grano CI, tienen un índice de confianza más bajo, no se tienen en cuenta. La relación (número
- 20 de puntos de datos indexados como fase fcc después de la estandarización y filtrado de Cl/número total de puntos de datos en el mapa recortado) corresponde a una relación de área de la fase fcc dentro de la capa de Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> analizada (dada en área-%). Sin embargo, dado que la superposición del patrón y la topografía en los límites de grano conducen a una mala indización de los patrones EBSD obtenidos de la fase Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, los valores así obtenidos representan una fracción mínima de la fase fcc en la capa, siendo la fracción real más alta. Normalmente,
- 25 en los recubrimientos de Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> donde XRD y SEM no dan indicaciones de h-AIN, y que por lo tanto consisten en prácticamente un 100% de la fase fcc, el método de medición y procesamiento de EBSD descrito anteriormente produce> 95% de área del mapa de EBSD indexado como fase fcc.

### EJEMPLOS

#### 30

35

40

### Preparación de la muestra

Para la preparación de herramientas de corte de acuerdo con la presente invención y de ejemplos comparativos, se recubrieron cuerpos de sustrato de herramientas de corte de carburo (composición: 90.5% en peso de WC, 1.5% en peso de TaC + NbC y 8.0% en peso de Co; geometría: SEHW1204AFN) en un reactor CVD cilíndrico, tipo Bernex BPX 325S, con una altura de 1250 mm y un diámetro de 325 mm.

El flujo de gas sobre los cuerpos del sustrato se realizó radialmente desde un tubo central de distribución de gas, utilizando una primera y segunda corriente de gas precursor, PG1 y PG2. La primera y la segunda corriente de gas precursor, PG1 y PG2, se introdujeron en el reactor por separado y se combinaron inmediatamente antes de la entrada en la zona de reacción, es decir, después de la salida del tubo de distribución de gas.

La capa de Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a) según la presente invención se deposita a una temperatura en el intervalo de 600 ° C a 900 ° C. Dependiendo de la composición de la capa deseada, los gases de reacción comprenden TiCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>.

- La capa de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) luego se deposita directamente sobre la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a) a una temperatura en el rango de 600 ° C a 950 ° C. Los gases de reacción comprenden AlCl<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, y pueden comprender adicionalmente CO, HCI, H<sub>2</sub>S y/o SF<sub>6</sub>. La deposición de la capa deκ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) se llevó a cabo típicamente en dos etapas de deposición, en donde en la primera etapa se hace crecer una capa de nucleación, y en la segunda etapa la capa de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se hace crecer hasta el espesor deseado. En la segunda etapa, se utilizó H<sub>2</sub>S y/o SF<sub>6</sub> como catalizador. También está
- 50 hace crecer hasta el espesor deseado. En la segunda etapa, se utilizó  $H_2S$  y/o  $SF_6$  como catalizador. También está dentro del alcance de esta invención hacer crecer la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin usar dicha primera etapa de deposición, sin embargo, en ese caso se observó una mayor cantidad de porosidad en la interfaz entre la capa inferior de Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a) y la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b).
- 55 Los revestimientos de ejemplo de acuerdo con la invención y los ejemplos comparativos se han obtenido utilizando el equipo descrito en el presente documento y las condiciones del proceso que se dan en la siguiente tabla 1. Sin embargo, es bien conocido en la técnica que las condiciones del proceso para producir revestimientos de CVD pueden Un cierto grado varía dependiendo del equipo utilizado. Por lo tanto, es competencia del experto en la materia modificar las condiciones de deposición y/o el equipo utilizado para lograr las propiedades de recubrimiento de la presente invención.
  - Las microfotografías SEM de sección transversal se prepararon a partir de los recubrimientos de ejemplo y se muestran en las figuras 1 y 4. Las figuras de polo de las capas de TiAIN y las capas de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de los recubrimientos de ejemplo se midieron y se muestran en las figuras 2, 3, 5 y 6.
- 65

La posición (ángulo de inclinación) de una intensidad máxima con respecto a la muestra normal en las figuras

polares {111} de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> y en las figuras polares {002} de la capa  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para los recubrimientos del ejemplo 1 (invención) y el ejemplo 2 (Ejemplo comparativo) se muestra en la Tabla 2. La Tabla 2 también muestra la intensidad relativa dentro de un ángulo de inclinación de  $\leq 20^{\circ}$  desde la muestra normal medida en un rango de  $0^{\circ} \leq \alpha \leq 60^{\circ}$  en el {111} las figuras polares de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> y se miden en un rango de ángulo de  $0^{\circ} \leq \alpha \leq 80^{\circ}$  en las figuras polares {002} de la capa  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para los recubrimientos del Ejemplo 1 (Invención) y del Ejemplo 2 (Ejemplo Comparativo).

|  | 15               |                |                     |                  | Concenti | ración de | gas (vo   | lumen % | 0    |                  |                |       |                      |                |
|--|------------------|----------------|---------------------|------------------|----------|-----------|-----------|---------|------|------------------|----------------|-------|----------------------|----------------|
| Recubrimiento (paso de deposición)                         | Tiemp<br>o [min] | Espesor [firn] | Temperatura<br>[°C] | Presión<br>[kPa] | Flujo de | gas precu | ursor (P( | G1)     |      |                  |                |       | Flujo de ga<br>(PG2) | s precursor    |
|  |                  |                |                     |                  | TICI4    | AICI3     | HCI       | C02     | 8    | H <sub>2</sub> S | N <sub>2</sub> | $H_2$ | NH <sub>3</sub>      | H <sub>2</sub> |
| Ejemplo 1 (Invención                                       | _                |                |                     |                  |          |           |           |         | na 8 |                  |                |       |                      |                |
| TiN  | 06               | 0.5            | 850                 | 15               | 1.03     | 0         | 0         | 0       | 0    | 0                | 44.0           | 33.0  | 0                    | 22.0           |
| Tii_×Al <sub>x</sub> N                                     | 75               | 4              | 675                 | 0.38             | 0.028    | 0.23      | 0         | 0       | 0    | 0                | 0              | 49.5  | 1.09                 | 49.2           |
| k-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (etapa de<br>nucleación)  | 30               | c              | 850                 | 7.5              | 0        | 1.32      | 1.32      | 1.84    | 1.32 | 0                | 13.2           | 54.2  | 0                    | 27.1           |
| k-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (etapa de<br>crecimiento) | 210              | N              | 850                 | 10               | 0        | 0.93      | 1.16      | 2.32    | 1.16 | 0.35             | ο              | 70.5  | 0                    | 23.5           |
| Ejemplo 2 (Ejemplo C                                       | ompara           | tivo)          |                     |                  | °        | n 1       |           |         |      |                  |                |       |                      | 2              |
| TiN (step 1)   | 100              | u<br>c         | 815                 | 15               | 1.03     | 0         | 0         | 0       | 0    | 0                | 44.0           | 33.0  | 0                    | 22.0           |
| TiN (step 2)   | 75               | 0.7            | 190                 | 2                | 0.44     | 0         | 0         | 0       | 0    | 0                | 43.3           | 32.5  | 2.16                 | 21.6           |
| Tii×AI <sub>x</sub> N                                      | 10               | 0.5            | 700                 | F                | 0.014    | 0.23      | 0         | 0       | 0    | 0                | 0              | 49.5  | 1.09                 | 49.2           |
| к-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (etapa de<br>nucleación)  | 30               | c              | 850                 | 7.5              | 0        | 1.32      | 1.32      | 1.84    | 1.32 | 0                | 13.2           | 54.2  | 0                    | 27.1           |
| к-Al₂O₃ (etapa de<br>crecimiento)                          | 210              | N              | 850                 | 10               | 0        | 0.93      | 1.16      | 2.32    | 1.16 | 0.35             | 0              | 70.5  | 0                    | 23.5           |

Tabla 1 - condiciones del proceso

### Tabla 2 - Datos de figura de polo

| Muestra   | Ejemplo 1<br>(Invención) | Ejemplo 2 (Comparativo) |  |  |
|---|--------------------------|-------------------------|--|--|
| Capa Ti <sub>1-x</sub> Al <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub>  |                          |                         |  |  |
| Posición de intensidad máxima en la figura del polo {111}   | 0°                       | 65°                     |  |  |
| Porcentaje de intensidad relativa de la figura del polo {111} dentro de un ángulo de inclinación de <20° desde la muestra normal (0°< $\alpha$ < 60°) | 78.2%                    | 21.5%                   |  |  |
| Capa k-Al2O3  |                          |                         |  |  |
| Posición de intensidad máxima en la figura del polo {002}   | 0°                       | 15°                     |  |  |
| Porcentaje de intensidad relativa de la figura del polo {002} dentro de un ángulo de inclinación de <20° desde la muestra normal (0°< $\alpha$ < 80°) | 71.2%                    | 30.4%                   |  |  |

## 5

#### Pruebas de corte

Las herramientas de corte preparadas de acuerdo con el Ejemplo 1 (Invención) y el Ejemplo 2 (Ejemplo Comparativo) se usaron en operaciones de fresado bajo las siguientes condiciones:

| Material de la pieza:    | Acero (DIN 42CrMo4)        |
|--------------------------|----------------------------|
| Refrigerante:            | ninguno                    |
| Alimentación por diente: | $f_z = 0.2 \text{ mm}$     |
| Profundidad de corte:    | $a_p = 3 \text{ mm}$       |
| Velocidad de corte:      | v <sub>c</sub> = 283 m/min |
| Ángulo de ajuste:        | κ = 45°                    |

10

15

El desarrollo del desgaste máximo del flanco, V<sub>Bmax</sub>, en el borde de corte principal y el número de grietas de peine se observaron en una distancia de fresado de 4000 µm en pasos de 800 µm. La siguiente tabla 3 muestra el desarrollo de V<sub>Bmax</sub> y el número de grietas de peine a lo largo de la distancia de fresado. En la prueba de fresado, la herramienta de corte con el recubrimiento de acuerdo con la presente invención mostró una resistencia significativamente mayor contra el desgaste del flanco y contra la formación de grietas de peine que el ejemplo comparativo.

#### Tabla 3: resultados de la prueba de corte

| Distancia de | Ejemplo 1 (Invenció                             | n)                            | Ejemplo 2 (Ejemplo Compa                        | rativo)                       |
|--------------|---|-------------------------------|---|-------------------------------|
| Fresado [mm] | Desgaste Máximo<br>del Flanco V <sub>Bmax</sub> | Número de Grietas de<br>Peine | Desgaste Máximo del<br>Flanco V <sub>Bmax</sub> | Número de Grietas de<br>Peine |
| 0            | 0   | 0                             | 0   | 0                             |
| 800          | 0.02  | 0                             | 0.02  | 1                             |
| 1600         | 0.04  | 0                             | 0.06  | 1                             |
| 2400         | 0.08  | 0                             | 0.12  | 3                             |
| 3200         | 0.12  | 1                             | 0.20  | 3                             |
| 4000         | 0.16  | 1                             | 0.34  | 4                             |

### REIVINDICACIONES

1. Una herramienta de corte recubierta que consiste en un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o nitruro de boro cúbico y un revestimiento de capas múltiples resistente al desgaste depositado por deposición

5 química de vapor (CVD) y que tiene un espesor total de 4 a 25 µm. en el que el recubrimiento resistente al desgaste de múltiples capas que comprende una capa de TiAICN (a) representada por la fórmula general Ti₁-xAl<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> con 0.2 ≤ x ≤ 0.97, 0 ≤ y ≤ 0.25 y 0.7 ≤ z ≤ 1.15 depositados por CVD, y

Una capa de κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) de óxido de aluminio kappa depositada por CVD inmediatamente encima de la capa TiAICN
(a), y en la que la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a) tiene una textura de fibra general con el plano {111} preferentemente paralelamente paralela a la superficie del sustrato, la textura de la fibra se caracteriza porque una figura de polo {111} de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a), medida por difracción de rayos X o difracción de retrodispersión electrónica en un rango de ángulo de 0°≤α≤80°, tiene una intensidad máxima dentro de un ángulo de inclinación de ≤10° desde la muestra normal, y tiene un ≥50% de la intensidad relativa medida en un rango de ángulo de 0°≤α≤60° dentro de un ángulo de inclinación de ≤20° desde la muestra normal, y

- en donde la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) tiene una textura de fibra global con el plano {002} creciendo paralelamente a la superficie del sustrato, la textura de la fibra **caracterizada por que** una figura de polo {002} de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), medida por difracción de rayos X o difracción de retrodispersión electrónica en un rango de ángulo de 0°≤α≤80°, tiene una intensidad máxima dentro de un ángulo de inclinación de ≤10° desde la muestra normal, y tiene ≥50% de
- 20 la intensidad relativa medida sobre un rango de ángulo de 0°≤α≤80° dentro de ≤20° ángulo de inclinación de la muestra normal.

La herramienta de corte revestida de la reivindicación 1, en la que la textura de la fibra de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a) caracterizada porque la figura del polo {111} de la capa Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> (a), medida por difracción de rayos X o La difracción de retro dispersión de electrones tiene una intensidad máxima dentro de un ángulo de inclinación de ≤5° desde la muestra normal.

3. La herramienta de corte revestida de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la textura de la fibra de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) caracterizada por que una figura de polo {002} de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), medida por X- La difracción de rayos o la difracción de retrodispersión, tiene una intensidad máxima dentro de un ángulo de inclinación de ≤5° desde la muestra normal.

4. La herramienta de corte recubierta de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde, a una distancia de 30 nm de la interfaz de la capa de TiAICN (a) y la capa de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), la capa de TiAICN (a) tiene un composición química Ti<sub>1-u</sub>Al<sub>u</sub>C<sub>v</sub>N<sub>w</sub> con un contenido de Ti más alto que la composición promedio de la capa de TiAICN (a), como se representa por Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, **caracterizada por** una diferencia (x - u)  $\geq$  0.04, preferiblemente (x - u)  $\geq$  0.06, y con 0.16  $\leq$  u  $\leq$  0.93, 0  $\leq$  v  $\leq$  0.25 y 0.7  $\leq$  w  $\leq$  1.15.

5. La herramienta de corte revestida de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la superficie de la capa de TiAICN (a) que forma la interfaz con la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) está terminada por facetas de {100} planos cristalográficos.

6. La herramienta de corte revestida de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que > 90%, preferiblemente > 95%, más preferiblemente > 99% de la capa de TiAICN (a) tiene una estructura de cristal cúbico (fcc) centrada en la cara.

7. La herramienta de corte revestida de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la capa de TiAICN (a) tiene una estructura laminar de subcapas de TiAICN alternas de diferentes contenidos estequiométricos de Ti y Al, y en la que cada una de las subcapas de TiAICN tiene un espesor de 150 nm o menos, preferiblemente 50 nm o menos.

50 meno

45

55

30

8. La herramienta de corte recubierta de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que entre los granos de la capa de TiAICN (a) que tienen una estructura de cristal cúbico (fcc) centrada en la cara y que está representada por la fórmula Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> existen precipitados de los límites de grano de la composición química Ti<sub>1-o</sub>Al<sub>o</sub>C<sub>p</sub>N<sub>q</sub> con y un mayor contenido de Al que la composición promedio de la capa de TiAICN (a), representada por Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, **caracterizada por** una diferencia (o - x) ≥ 0.05, preferiblemente (o - x) ≥ 0.10, y con 0.25 ≤ o ≤ 1.05, 0 ≤ p ≤ 0.25 y  $0.7 \le q \le 1.15$ .

9. La herramienta de corte revestida de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el espesor de la capa de TiAICN (a) es de 2 mm a 14 mm, preferiblemente de 2,5 mm a 6 mm.

10. La herramienta de corte revestida de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el espesor de la capa de  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) es de 1 mm a 9 mm, preferiblemente de 1.5 mm a 6 mm.

65 11. El inserto de herramienta de corte recubierto de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recubrimiento de capas múltiples resistente al desgaste comprende, además de la capa de TiAICN (a) y la capa de

κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), entre la superficie del sustrato y el TiAICN capa (a) y/o por encima de la capa κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) una o más capas refractarias consistentes en óxido, carburo, nitruro, oxicarbonuro, oxinitruro, carbonitruro, oxicarbonitruro o borocarbonitruro de uno o más de los elementos de los grupos 4A, 5A o 6A de la tabla periódica o Al o Si, o combinaciones de las mismas, se depositan por deposición química de vapor (CVD), y cada capa refractaria tiene un espesor de 0,5 a 6 mm.

12. El inserto de herramienta de corte recubierto de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el revestimiento de capas múltiples resistente al desgaste comprende un revestimiento superior más externo de un espesor entre 0,1 y 3 mm, preferiblemente entre 0,2 y 2 mm, más preferiblemente entre 0,5 y 1,5 mm., que consiste en TiN, TiC, TiCN, ZrN, ZrCN, HfN, HfCN, VC, TiAIN, TiAICN, AIN o combinaciones o sus múltiples capas.

13. El inserto de herramienta de corte revestido de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la primera capa refractaria inmediatamente encima y en contacto con la superficie del sustrato consiste en Ti (C,N), TiN, TiC, Ti (B,C,N), HfN, Zr (C,N) o combinaciones de los mismos, preferiblemente la primera capa refractaria adyacente a la superficie del sustrato consiste en TiN.

15

10



Figura 1



(a)









Figura 4



(a)



