

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 705**

51 Int. Cl.:

**C23C 16/40** (2006.01)

**C23C 16/52** (2006.01)

**C23C 30/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2011** **E 11181643 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 2570511**

54 Título: **Herramienta de corte recubierta con alfa-alúmina diseñada con límites de grano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.10.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STIENS, DIRK y**  
**RUPPI, SAKARI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 728 705 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Herramienta de corte recubierta con alfa-alúmina diseñada con límites de grano

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un inserto de la herramienta de corte que consiste en un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o un material superduro como el nitruro de boro cúbico (CBN, por sus siglas en inglés) y un recubrimiento duro que consiste en una o más capas refractarias de las cuales al menos una capa es una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y un método de fabricación del inserto de la herramienta de corte.

**Antecedentes de la invención**

10 Los límites de grano tienen una influencia significativa en las propiedades del material, como el crecimiento del grano, el deslizamiento, la difusión, la electricidad, la óptica y, por último, pero no menos importante, las propiedades mecánicas. Las propiedades importantes a considerar son, por ejemplo, la densidad de los límites de grano en el material, la composición química de la interfaz y la textura cristalográfica, es decir, las orientaciones del plano de límite de grano y la desorientación del grano. Un papel especial lo desempeñan los límites de grano de los sitios de red coincidentes (CSL, por sus siglas en inglés). Los límites de grano de CSL se caracterizan por el índice de multiplicidad  $\Sigma$ , que se define como la relación entre la densidad del sitio de la red cristalina de los dos granos que se encuentran en los límites de grano y la densidad de sitios que coinciden cuando se superponen ambas redes cristalinas. Para estructuras simples, generalmente se admite que los límites de grano con valores  $\Sigma$  bajos tienen una tendencia a la energía interfacial baja y propiedades especiales. Por lo tanto, el control de la proporción de los límites de grano especiales y de la distribución de las desorientaciones de grano inferidas del modelo CSL puede considerarse importante para las propiedades de la cerámica y una forma de mejorar estas propiedades.

20 En los últimos años, ha surgido una técnica basada en microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) conocida como difracción de retrodispersión de electrones (EBSD, por sus siglas en inglés) y se ha utilizado para estudiar los límites de grano en materiales cerámicos. La técnica EBSD se basa en el análisis automático de los patrones de difracción de tipo Kikuchi generados por electrones retrodispersados. Una revisión del método es proporcionada por: DJ. Prior, A. P. Boyle, F. Brenker, M.C. Cheadle, A. Day, G. Lopez, L. Peruzzo, G.J. Potts, S.M. Reddy, R. Spiess, N.E. Timms, P.W. Trimby, J. Wheeler, L. Zetterstrom, The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks, Am. Mineral. 84 (1999) 1741-1759. Para cada grano del material a estudiar, la orientación cristalográfica se determina después de la indexación del patrón de difracción correspondiente. El software comercial disponible hace que los análisis de textura así como la determinación de la distribución del carácter de los límites de grano (GBCD, por sus siglas en inglés) sean relativamente sencillos mediante el uso de EBSD. La aplicación de EBSD a las interfaces ha permitido que la desorientación de los límites de grano se caracterice por grandes poblaciones de muestra de límites. Normalmente, la distribución de la desorientación se ha vinculado a las condiciones de procesamiento de un material. La desorientación de los límites de grano se logra a través de parámetros de orientación habituales, como los ángulos de Euler, el par de ángulo/eje o el vector de Rodrigues. El modelo CSL se utiliza ampliamente como herramienta de caracterización. Durante la última década, ha surgido un área de investigación conocida como Ingeniería de Límite de Grano (GBE, por sus siglas en inglés). El objetivo de LA GBE es mejorar la cristalografía de los límites de grano mediante el desarrollo de mejores condiciones de proceso y de este modo lograr mejores materiales. La EBSD se ha utilizado recientemente para caracterizar recubrimientos duros, como referencia véase, H. Chien, Z. Ban, P. Prichard, Y. Liu, GS Rohrer, "Influence of Microstructure on Residual Thermal Stresses in  $\text{TiCxN}_{1-x}$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Coatings on WC-Co Tool Inserts," Actas del 17º Seminario de Plansee 2009 (Editores: LS Sigl, P. Rodhammer, H. Wildner, Grupo Plansee, Austria) Vol. 2, HM 42/1-11.

45 El documento US-A-7,442,433 describe un recubrimiento de herramienta donde la capa superior es una capa de alúmina compuesta de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un espesor de capa promedio en el intervalo de 1 a 15  $\mu\text{m}$ , en donde la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene las relaciones de distribución de  $\Sigma 3$  a  $\Sigma N + 1$  total en el intervalo del 60 al 80% analizado mediante el uso de EBSD (N es cualquier número par igual o mayor que dos en consideración de la estructura de empaquetamiento hexagonal de tipo corindón, pero si el límite superior de N es 28 desde el punto de vista de las frecuencias de distribución, no existen números pares como 4, 8, 14, 24 y 26). Se reivindica que el recubrimiento exhibe una excelente resistencia al desconchado en un corte intermitente de alta velocidad. La deposición de recubrimientos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  según el documento US-A-7,442,433 se realiza desde el sistema  $\text{H}_2\text{-CO}_2\text{-AlCl}_3\text{-H}_2\text{S}$ , por lo que  $\text{H}_2\text{S}$  se aplica en el intervalo de 0,1-0,2% en volumen y  $\text{CO}_2$  en el intervalo de 11,2-15% en volumen. La relación  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  es mayor que 75 en todos los recubrimientos según el documento US-A-7,442,433. Un recubrimiento de herramienta similar también se describe en el documento JP 2006 297579.

55 El documento US-A-7,597,511 describe una herramienta de corte de superficie recubierta con un recubrimiento duro de CVD (por sus siglas en inglés) depositado que incluye una capa inferior de TiC, TiN, TiCN y/o TiCNO y una capa superior de  $(\text{Al, Zr})_2\text{O}_3$  de estructura cristalina de tipo  $\alpha$ , que se conoce como una "capa de AlZrO reformada" con un espesor de capa promedio de 2 a 15  $\mu\text{m}$ .

## Objeto de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar una herramienta de corte recubierta con una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  que exhibe propiedades de corte mejoradas, resistencia al desconchamiento mejorada y resistencia al desgaste de cráter mejorada respecto a la técnica anterior.

## 5 Descripción de la invención

La presente invención proporciona un inserto de la herramienta de corte que consiste en un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o un material superduro como el nitruro de boro cúbico (CBN), y un recubrimiento con un espesor total de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , el recubrimiento consiste en de una o más capas refractarias de las cuales al menos una capa es una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  que tiene un espesor de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , en donde la longitud de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  en al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es del 82% o más de la longitud total de la suma de los límites de grano de  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$ ,  $\Sigma 23$  y límites de grano de tipo 129 (límites de grano de tipo =  $\Sigma 3$ -29), la distribución del carácter de los límites de grano se mide por EBSD.

El recubrimiento del inserto de la herramienta de corte de la presente invención comprende una nueva capa de alúmina mejorada donde la fase de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  consiste en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada en donde los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  dominan la distribución del carácter de los límites de grano medida por EBSD. Se ha encontrado sorprendentemente que se pueden lograr mejores propiedades de corte, una mejor resistencia al desconchado y una mejor resistencia al desgaste de cráter del inserto de la herramienta de corte si más del 80% de la longitud total de la suma de los límites de grano de tipo límites de grano  $\Sigma 3$ -29 son límites de grano de tipo  $\Sigma 3$ . Como se discutirá en relación con el método de la presente invención, la distribución del carácter de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  dominante de la invención medida por EBSD se puede controlar mediante condiciones de deposición particulares. La presente invención mejora las propiedades de recubrimientos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por la sofisticada Ingeniería de Límite de Grano (GBE), para que se puedan obtener cantidades extremadamente altas de límites de grano de tipo  $\Sigma 3$ .

En una realización preferida del inserto de la herramienta de corte de la presente invención, la longitud de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  en al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es del 82% al 99%, o del 84% al 97%, o del 86% al 92% de la longitud total de la suma de los límites de grano de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$ -29, midiendo la distribución del carácter de los límites de grano por EBSD. es muy preferido si la longitud de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  en al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  capa es más del 95% de la longitud total de la suma de los límites de grano de tipo límites de grano  $\Sigma 3$ -29.

En otra realización preferida del inserto de la herramienta de corte de la presente invención, el recubrimiento comprende una primera capa adyacente a la superficie del sustrato, la primera capa consiste en carburo, nitruro, carbonitruro u oxicarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos depositados usando CVD o MT-CVD, con un espesor de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente la primera capa que consiste en carbonitruro de titanio, Ti(CN). Se ha encontrado que este tipo de capa en combinación con el tipo inventivo de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  proporciona una resistencia al desgaste del flanco mejorada al inserto de la herramienta de corte de la presente invención.

En otra realización preferida más del inserto de la herramienta de corte de la presente invención, el recubrimiento comprende una capa intermedia entre la superficie del sustrato y la primera capa, la capa intermedia que consiste en nitruro de titanio, TiN, depositado usando CVD o MT-CVD, y que tiene un espesor inferior a 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,3 a 3  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ . Se ha encontrado que proporcionar este tipo de capa intermedia entre la superficie del sustrato y la primera capa mejora la adhesión de la primera capa y, por lo tanto, también la adhesión de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de la presente invención.

Preferiblemente, la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  de la presente invención se deposita directamente encima de dicha primera capa. Sin embargo, una o más capas intermedias adicionales entre la primera capa y la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  también se pueden proporcionar según la presente invención.

En otra realización preferida más del inserto de la herramienta de corte de la presente invención.

a) la capa superior del recubrimiento es la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o

b) la capa superior del recubrimiento es una capa de carburo, nitruro, carbonitruro u oxicarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos (recubrimiento superior), que tienen un espesor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$ , depositándose sobre la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o

c) las áreas superficiales del inserto de la herramienta de corte, preferiblemente la cara de rastrillo del inserto de la herramienta de corte, comprenden la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a) como la capa superior mientras que las áreas superficiales restantes del inserto de la herramienta de corte comprenden como la capa superior una capa b) de carburo, nitruro, carbonitruro u oxicarbonitrura de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos, con un espesor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$ , depositándose sobre la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La capa de recubrimiento superior encima de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede proporcionarse como un indicador de desgaste

- o como una capa de otras funciones. Las realizaciones, donde solo partes de las áreas superficiales del inserto de la herramienta de corte, preferiblemente la cara de rastrillo del inserto de la herramienta de corte, comprenden la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como la capa superior mientras que las áreas superficiales restantes se cubren con el recubrimiento superior como la capa más externa, puede producirse eliminando el recubrimiento superior depositado mediante voladura o cualquier otro método bien conocido.
- 5 En otra realización preferida más del inserto de la herramienta de corte de la presente invención, el sustrato consiste en carburo cementado, preferiblemente carburo cementado que consiste en 4 a 12% en peso de Co, opcionalmente 0,5-10% en peso de carburos cúbicos de los metales de los grupos IVb, Vb y VIb de la tabla periódica, preferiblemente Ti, Nb, Ta o combinaciones de los mismos, y resto de WC.
- 10 Para aplicaciones de mecanizado de acero, el sustrato de carburo cementado contiene preferiblemente 7,0 a 9,0% en peso de carburos cúbicos de los metales de los grupos IVb, Vb y VIb de la tabla periódica, preferiblemente Ti, Nb y Ta, y para aplicaciones de mecanizado de hierro fundido, el sustrato de carburo cementado contiene preferiblemente 0,3 a 3,0% en peso de carburos cúbicos de los metales de los grupos IVb, Vb y VIb de la tabla periódica, preferiblemente Ti, Nb y Ta.
- 15 En otra realización preferida más del inserto de la herramienta de corte de la presente invención, el sustrato consiste en carburo cementado que comprende una zona de superficie enriquecida con fase aglutinante que tiene un espesor de 5 a 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 25  $\mu\text{m}$ , desde la superficie del sustrato, la zona superficial enriquecida con fase aglutinante que tiene un contenido de Co que es al menos 1,5 veces mayor que en el núcleo del sustrato y que tiene un contenido de carburos cúbicos que es menos de 0,5 veces el contenido de carburos cúbicos en el núcleo del sustrato. El espesor de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en esta realización es preferiblemente de aproximadamente 4 a 12  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente de 4 a 8  $\mu\text{m}$ .
- 20 Preferiblemente, la zona superficial enriquecida en fase aglutinante del cuerpo de carburo cementado está esencialmente libre de carburos cúbicos. La zona de superficie enriquecida con aglutinante mejora la tenacidad del sustrato y amplía el intervalo de aplicación de la herramienta. Los sustratos que tienen una zona de superficie enriquecida con aglutinante son particularmente preferidos para cortar insertos de herramientas para operaciones de corte de metal en acero, mientras que los insertos de herramienta de corte para operaciones de corte de metales fundidos se producen preferiblemente sin zona de superficie enriquecida con aglutinante.
- 25 La presente invención proporciona además un método para fabricar un inserto de la herramienta de corte como se define en el presente documento en donde dicha al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se deposita por deposición química de vapor (CVD), el gas de reacción del proceso CVD comprende  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  y X y adiciones opcionales de  $\text{N}_2$  y Ar, siendo X  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_6$  gaseoso o combinaciones de los mismos, en donde la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la cámara de reacción CVD se encuentra dentro del intervalo de  $3 < \text{CO}_2/\text{X} < 10$ , la relación de volumen de  $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3$  en la cámara de reacción CVD es igual o menor que 1,5 y la relación de volumen de  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  en la cámara de reacción CVD es igual o menor que 1.
- 30 Se ha encontrado sorprendentemente que la distribución del carácter de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  dominante inventivo obtenida por EBSD se puede controlar mediante condiciones de deposición particulares. El tipo inventivo de carácter de límite de grano tipo  $\Sigma 3$  se puede lograr mediante el control de la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la reacción CVD durante el depósito de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Si la relación de volumen  $\text{CO}_2/\text{X}$  es inferior a 3 la velocidad de crecimiento de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  será demasiado baja. Si la relación de volumen  $\text{CO}_2/\text{X}$  es mayor que 10, la cantidad de límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  se reducirá.
- 35 En una realización preferida del método de la presente invención, la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la cámara de reacción CVD se encuentra dentro del intervalo de  $3 < \text{CO}_2/\text{X} < 8$ , preferiblemente  $4 < \text{CO}_2/\text{X} < 6$ . Se ha encontrado que la cantidad de límites de grano de tipo 3 se puede aumentar aún más si la relación de volumen  $\text{CO}_2/\text{X}$  se encuentra dentro de estos intervalos preferidos, especialmente en presencia de  $\text{SO}_2$ .
- 40 En otra realización preferida del método de la presente invención, la proporción en volumen del componente X o la combinación de componentes X en la cámara de reacción CVD se encuentra dentro del intervalo de 0,2% en volumen a 5,0% en volumen, preferiblemente de 0,5% en volumen a 3,0% en volumen y más preferiblemente de 0,6% en volumen a 2,0% en volumen, del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD.
- 45 Si la proporción de volumen del componente X es inferior a 0,2% en volumen, generalmente se obtendrá una tasa de deposición demasiado baja. Si se usa  $\text{H}_2\text{S}$ , niveles demasiado altos de  $\text{H}_2\text{S}$  deberían, en principio, evitarse ya que este  $\text{H}_2\text{S}$  es un gas inflamable y extremadamente peligroso. El aire debe ser probado para la presencia y concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  por una persona cualificada que usa equipo de monitoreo de aire, como un detector de sulfuro de hidrógeno o un medidor de gas múltiple que detecta el gas. Precauciones contra incendios y explosiones también son necesarias.
- 50 Según el método de la presente invención, la relación de volumen de  $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3$  en la cámara de reacción CVD es igual o menor que 1,5 y la relación de volumen de  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  en la cámara de reacción CVD es igual o menor que 1. Se ha encontrado sorprendentemente que la limitación de la relación de volumen de  $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3$  en la cámara de reacción CVD hasta un máximo de 1,5 puede contribuir a la formación de altas cantidades de límites de grano tipo  $\Sigma 3$ . Además, se ha encontrado que la limitación de la relación de volumen de  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  en la cámara de reacción CVD
- 55

hasta un máximo de 1,0 también puede contribuir a la formación de altas cantidades de límites de grano tipo  $\Sigma 3$ . Si se cumplen ambas condiciones, incluso se puede mejorar la formación de límites de grano tipo  $\Sigma 3$ .

5 En otra realización preferida más del método de la presente invención, el componente X en el proceso CVD es  $H_2S$  o  $SO_2$  o una combinación de  $H_2S$  y  $SO_2$ , por lo que, si el componente X en el proceso CVD es una combinación de  $H_2S$  y  $SO_2$ , la proporción en volumen de  $SO_2$  no supera el 20% de la cantidad en volumen de  $H_2S$ . Se ha encontrado que, si la cantidad  $SO_2$  en la combinación de  $H_2S$  y  $SO_2$  supera el 20% de la cantidad en volumen de  $H_2S$ , la uniformidad del recubrimiento se redujo dando como resultado el llamado "efecto de hueso de perro".

10 En otra realización preferida más del método de la presente invención, el gas de reacción del proceso CVD comprende adiciones de  $N_2$  y/o Ar en una cantidad de volumen en el intervalo del 4 al 20% en volumen, preferiblemente del 10 al 15% en volumen, del volumen total de gases en la cámara de reacción de CVD.

En otra realización preferida del método de la presente invención, el proceso CVD se realiza a una temperatura en el intervalo de 850 a 1050 °C, preferiblemente de 950 a 1050 °C, lo más preferiblemente de 980 a 1020 °C y/o el proceso CVD se realiza a una presión de gas de reacción en el intervalo de 50 a 120 mbar (5 a 12 kPa), preferiblemente de 50 a 100 mbar (5 a 10 kPa).

15 Al depositar la capa de  $\alpha-Al_2O_3$  según el método de la presente invención, la cantidad de límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  se puede controlar de modo que la longitud total de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  sea más del 80% de la longitud total de la suma de los límites de grano de tipo límites de grano  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$ ,  $\Sigma 23$  y  $\Sigma 29$  (límites de grano de tipo =  $\Sigma 3-29$ ). Como se mostrará en los ejemplos a continuación, estos tipos de recubrimientos exhiben una excelente resistencia al desconchado en un corte intermitente de alta velocidad y una mayor resistencia al desgaste de cráter al torneado continuamente los recubrimientos de la técnica anterior.

#### Tratamiento de muestra EBSD y medición

25 Para la presente invención, la distribución de los límites de grano fue estudiada por EBSD como se describe en este documento. La técnica EBSD se basa en el análisis automático de los patrones de difracción de tipo Kikuchi generados por electrones retrodispersados. Para referencia véase: DJ. Prior, A. P. Boyle, F. Brenker, M.C. Cheadle, A. Day, G. Lopez, L. Peruzzo, G.J. Potts, S.M. Reddy, R. Spiess, N.E. Timms, P.W. Trimby, J. Wheeler, L. Zetterström, The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks, Am. Mineral. 84 (1999) 1741-1759. Para cada grano, la orientación cristalográfica se determina después de la indexación del patrón de difracción correspondiente. Se aplicó software comercialmente disponible.

30 Las superficies de los recubrimientos de alúmina se prepararon para EBSD. Primero se pulieron las superficies de recubrimiento, posteriormente utilizando lechadas de diamante que tenían tamaños de grano promedio de 3  $\mu m$  y 1  $\mu m$ , respectivamente. Después, las muestras se pulieron utilizando sílice coloidal con un tamaño de grano promedio de 0,04  $\mu m$ . Se tuvo cuidado de garantizar que las superficies pulidas fueran lisas y paralelas a la superficie de recubrimiento original. Finalmente, las muestras se limpiaron por ultrasonidos antes del examen EBSD.

35 Después de limpiar las superficies pulidas de los recubrimientos de  $\alpha-Al_2O_3$  fueron estudiados por SEM equipados con EBSD. Los datos EBSD se recolectaron secuencialmente colocando el haz de electrones enfocado en cada grano individualmente. La normal de la superficie de la muestra se inclinó 70° con respecto al haz incidente y el análisis se llevó a cabo a 15 kV (corriente de sonda 1 nA). Se aplicó una presión de 10 Pa para evitar efectos de carga. El modo de corriente alta se usó junto con aberturas de 60  $\mu m$  o 120  $\mu m$ . Las adquisiciones se realizaron en superficies pulidas con etapas de 0,1  $\mu m$ /etapa para puntos 500x300, correspondientes a un área de superficie de 50x30  $\mu m$ . Las adquisiciones se realizaron con y sin filtrado de ruido. El filtrado de ruido y las distribuciones del carácter de los límites de grano se determinaron utilizando un software comercial. El análisis de las distribuciones del carácter de los límites de grano se basó en los datos disponibles de Grimmer (H. Grimmer, R. Bonnet, Philosophical Magazine A 61 (1990) 493-509). Se usó el Criterio de Brandon ( $\Delta\theta < \theta_0 (\Sigma)^{-0.5}$ , donde  $\theta_0 = 15^\circ$ ) para tener en cuenta las desviaciones permitidas  $\Delta\theta$  de los valores experimentales de los valores teóricos (D. Brandon Acta Metall. 14 (1966) 1479-1484.)

45 Los límites de grano especiales correspondientes a los valores de  $\Sigma$  dados se contaron y expresaron como una fracción de los límites de grano total.

Para los fines de la presente invención y las definiciones del presente documento, los valores  $\Sigma$  para el cálculo de los límites de grano de tipo  $\Sigma$  se basan en datos EBSD sin reducción de ruido. Se debe tener cuidado de que la preparación de la muestra se lleve a cabo como se describe aquí con suficiente suavidad.

#### 50 Descripción de las figuras

Fig. 1: Cara de rastrillo del inserto de corte con recubrimiento 2 según la técnica anterior después del ensayo de torneado según el ejemplo 3.

Fig. 2: Cara de rastrillo del inserto de corte con recubrimiento 6 según la presente invención después del ensayo de torneado según el ejemplo 3.

55

**Ejemplos**

Ejemplo 1 – recubrimientos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los sustratos de carburo cementado para insertos de corte con una composición de 6,0% en peso de Co y resto WC (dureza de aproximadamente 1600 HV) se recubrieron con una capa de Ti (C, N) aplicando MT-CVD utilizando 0,6% en volumen de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 3,8% en volumen de  $\text{TiCl}_4$ , 20 vol%  $\text{N}_2$  y el resto  $\text{H}_2$ . El espesor de la capa de MT-CVD de Ti(C, N) fue de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ .

Sobre esta capa de Ti(C, N) 7 capas diferentes de muestras de sustrato distintos, consisten en aproximadamente 8  $\mu\text{m}$  de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se depositaron aplicando CVD referida aquí como recubrimientos 1 a 7. Se recubrieron las siguientes geometrías del inserto: SNUN140408 (especialmente para Estudios EBSD), CNMG120412, WNMG080412-NM4, WNMG080416-NM9, DNMG150608-NM4. Los parámetros de recubrimiento se dan en la Tabla 1 para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La deposición de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se inició depositando una capa de unión de 0,05  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de espesor sobre la capa MTCVD del sistema  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-CO-TiCl}_4\text{-AlCl}_3$  a una presión de 50 a 100 mbar (5 a 10 kPa).  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se nuclea en la capa de unión (Ti, Al) (C, N, O) tratando dicha capa con una mezcla de gases de 0,7 a 2,5% en volumen de  $\text{CO}_2$ , >95% en volumen  $\text{H}_2$  durante 2 a 60 min a una temperatura de aproximadamente 750 a 1050 °C, preferiblemente de aproximadamente 980 a 1020 °C y lo más preferiblemente de 1000 a 1020 °C (P = 80 a 100 mbar (8 a 10 kPa)). La deposición de alúmina se inició con una secuencia sin el precursor X durante aproximadamente 10 minutos. Todos los precursores, excepto HCl, se desviaron hacia el reactor simultáneamente 2 min después de la introducción de HCl.

Tabla 1 - Parámetros de recubrimiento para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Recubrimiento	$\text{CO}_2$ [% vol]	$\text{SO}_2$ [% vol]	$\text{H}_2\text{S}$ [% vol]	$\text{AlCl}_3$ [% vol]	HCl [% vol]	$\text{N}_2$ [% vol]	Ar [% vol]	$\text{H}_2$ [% vol]	Relación $\text{CO}_2/\text{X}$
1 (técnica anterior)	11	-	0,1	7,5	3,5	-	-	resto	110
2 (técnica anterior)	15	-	0,2	11,0	5,0	-	-	resto	75
3 (técnica anterior)	4	-	0,1	2,7	1,0	-	-	resto	40
4	3	0.04	0,4	2,0	1,0	6	3	resto	6,8
5	3	0,1	1,0	2,2	2,2	6	3	resto	2,7
6 (invención)	3	0,06	0,6	2,0	2,0	6	3	resto	4,5
7 (invención)	3	-	0,6	2,0	2,0	-	-	resto	5

Las muestras 4 y 5 de la Tabla 1 son muestras que usan parámetros de deposición fuera de los intervalos según la reivindicación 9.

Ejemplo 2 - Ensayo EBSD

Las capas de alúmina de las muestras del Ejemplo 1 se pulieron y se limpiaron, y después se realizaron las mediciones EBSD, como se describió anteriormente para el tratamiento y medición de la muestra EBSD.

Los resultados de las mediciones EBSD con respecto a las cantidades relativas de límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  se dan en la Tabla 2 para datos sin y con reducción de ruido. Como puede verse en la Tabla 2, la cantidad de límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  al total de límites de grano de tipo  $\Sigma 3\text{-}29$  disminuye como resultado de la reducción de ruido. La reducción como resultado de la reducción de ruido es mayor para los recubrimientos de la técnica anterior con una proporción menor de los límites de grano tipo  $\Sigma 3$ .

Tabla 2 -% Límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  al total de los límites de grano de  $\Sigma 3-29$  con y sin reducción de ruido

Recubrimiento	$\Sigma 3$ al total $\Sigma 3-29$ (%) (sin reducción de ruido)	$\Sigma 3$ al total $\Sigma 3-29$ (%) (con reducción de ruido)
1 (técnica anterior)	56	51
2 (técnica anterior)	64	53
3 (técnica anterior)	71	64
4	88	86
5	92	90
6 (invención)	99	97
7 (invención)	84	82

Las muestras 4 y 5 de la Tabla 2 son muestras que usan parámetros de deposición fuera de los intervalos según la reivindicación 9.

5 Ejemplo 3 - Ensayos de torneado

Los recubrimientos 2 y 6 del Ejemplo 1 depositados en los insertos WNMG080412-NM4 se probaron en acero al carbono (C45) sin refrigerante utilizando los siguientes parámetros de corte:

Geometría: WNMG080412-NM4

Velocidad de corte ( $v_c$ ) = 280 m/min

10 Alimentación (f) = 0,32 mm/rev.

Profundidad de corte ( $a_p$ ) = 2,5 mm.

Las caras de rastrillo de los insertos se muestran en la Fig. 1 (recubrimiento 2 - técnica anterior) y en la Fig. 2 (recubrimiento 6 - invención) después de tornear durante 12 min. El inserto según la invención mostró considerablemente menos desgaste de cráter.

15 Ejemplo 4 - Ensayos de torneado

Los recubrimientos 3, 6 y 7 del Ejemplo 1 depositados en los insertos WNMG080412-NM4 se probaron en acero al carbono (C45) sin refrigerante utilizando los siguientes parámetros de corte:

Geometría: WNMG080412-NM4

Velocidad de corte ( $v_c$ ) = 220 m/min

20 Alimentación (f) = 0,32 mm/rev.

Profundidad de corte ( $a_p$ ) = 2,5 mm.

La vida útil de la herramienta se muestra en la tabla 3. Los insertos con recubrimientos 6 y 7 que contienen una alta proporción de límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  (invención) mostraron una resistencia superior al desgaste de cráter.

Tabla 3 - Resultados del ensayo de torneado

Recubrimiento	Vida útil de la herramienta (min)
3 (técnica anterior)	13,5
6 (invención)	21
7 (invención)	18

25

Ejemplo 5 – Ensayos de tenacidad del borde

Los recubrimientos 3, 6 y 7 del Ejemplo 1 depositados en los insertos CNMG120412 se probaron con respecto a la tenacidad del borde (resistencia al desconchado) en el torneado longitudinal de hierro fundido (GG25) utilizando los siguientes parámetros de corte:

Geometría del inserto: CNMG120412

Velocidad de corte:  $v_c = 300$  m/min

Alimentación (f) = 0,32 mm/rev.

Profundidad de corte:  $a_p = 2,5$  mm

- 5 Los insertos fueron inspeccionados después de 4 y 8 minutos del corte. Como se muestra en la Tabla 4, en comparación con el recubrimiento de la técnica anterior, la tenacidad del borde se mejoró considerablemente cuando el recubrimiento se produjo según esta invención.

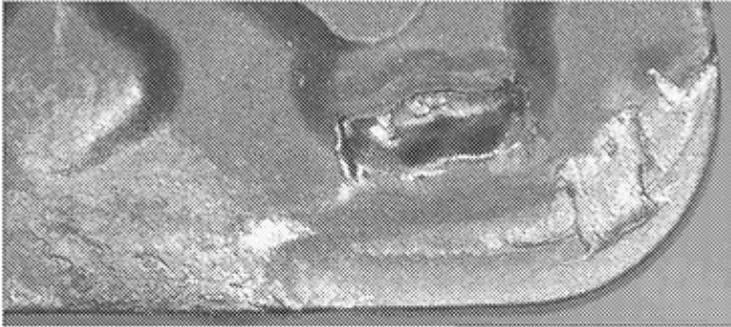
Tabla 4 - Dureza del borde

Recubrimiento	Descamación de la línea del borde (%) después de 4 minutos	Descamación de la línea del borde (%) después de 8 minutos
3 (técnica anterior)	4	22
6 (invención)	0	8
7 (invención)	2	13

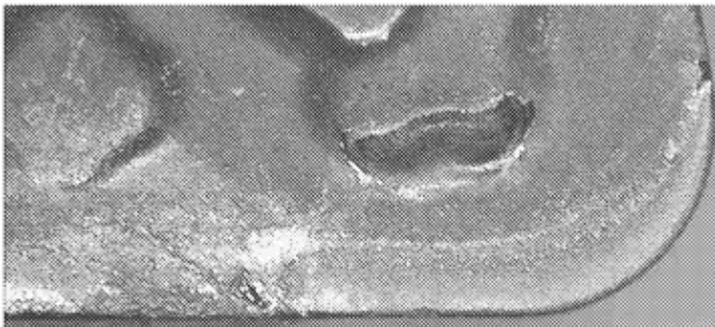
## REIVINDICACIONES

1. Una herramienta de corte que consiste en  
un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o un material superduro como el nitruro de boro cúbico (CBN)
- 5 y un recubrimiento con un espesor total de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , consistiendo el recubrimiento en una o más capas refractarias de las cuales al menos una capa es una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  que tiene un espesor de 1 a 20  $\mu\text{m}$ ,  
en donde la longitud de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  en al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el 82% o más de la longitud total de la suma de los límites de grano de tipo límites de grano  $\Sigma 3$ ,  $\Sigma 7$ ,  $\Sigma 11$ ,  $\Sigma 17$ ,  $\Sigma 19$ ,  $\Sigma 21$ ,  $\Sigma 23$  y  $\Sigma 29$  (límites de grano de tipo =  $\Sigma 13\text{-}29$ ), la distribución del carácter de los límites de grano se mide por EBSD.
- 10 2. El inserto de la herramienta de corte de la reivindicación 1, en donde la longitud de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3$  en al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es del 82% al 99%, o del 84% al 97%, o del 86% al 92% de la longitud total de la suma de los límites de grano de los límites de grano de tipo  $\Sigma 3\text{-}29$ , midiendo la distribución del carácter de los límites de grano por EBSD.
- 15 3. El inserto de la herramienta de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en donde el recubrimiento comprende una primera capa adyacente a la superficie del sustrato, consistiendo la primera capa en carburo, nitruro, carbonitruro u oxicarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos se depositan utilizando CVD o MT-CVD, que tienen un espesor de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente la primera capa consiste en carbonitruro de titanio, Ti(CN).
- 20 4. El inserto de la herramienta de corte de la reivindicación 3, en donde el recubrimiento comprende una capa intermedia entre la superficie del sustrato y la primera capa, la capa intermedia consiste en nitruro de titanio, TiN, depositado usando CVD o MT-CVD, y tiene un espesor de menos de 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,3 a 3  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,5 a 2  $\mu\text{m}$ .
5. El inserto de la herramienta de corte de cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, en donde la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se deposita encima de dicha primera capa.
- 25 6. El inserto de la herramienta de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde
- a) la capa superior del recubrimiento es la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o
- b) la capa superior del recubrimiento es una capa de carburo, nitruro, carbonitruro u oxicarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos, que tengan un espesor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$ , siendo depositado encima de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o
- 30 c) las áreas superficiales del inserto de la herramienta de corte, preferiblemente la cara de rastrillo del inserto de la herramienta de corte, comprenden la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a) como la capa superior mientras que las áreas superficiales restantes del inserto de la herramienta de corte comprenden como la capa superior una capa b) de carburo, nitruro, carbonitruro u oxicarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos, con un espesor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$ , depositándose sobre la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- 35 7. El inserto de la herramienta de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el sustrato consiste en carburo cementado, preferiblemente carburo cementado que consiste en 4 a 12% en peso de Co, opcionalmente 0,5-10% en peso de carburos cúbicos de los metales de los grupos IVb, Vb y VIb de la tabla periódica, preferiblemente Ti, Nb, Ta o combinaciones de los mismos, y resto WC.
- 40 8. El inserto de la herramienta de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el sustrato consiste en carburo cementado que comprende una zona superficial enriquecida en fase aglutinante que tiene un espesor de 5 a 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 25  $\mu\text{m}$ , desde la superficie del sustrato, la zona superficial enriquecida en fase aglutinante tiene un contenido de Co que es al menos 1,5 veces mayor que en el núcleo del sustrato y que tiene un contenido de carburos cúbicos que es menor que 0,5 veces el contenido de carburos cúbicos en el núcleo del sustrato.
- 45 9. Un método para fabricar un inserto de la herramienta de corte de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se deposita por deposición química de vapor (CVD), el gas de reacción del proceso CVD comprende  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , HCl y X y adiciones opcionales de  $\text{N}_2$  y Ar, siendo X  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_6$  gaseoso o combinaciones de los mismos, en donde la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la cámara de reacción CVD se encuentra dentro del intervalo de  $3 < \text{CO}_2/\text{X} < 10$ , la relación en volumen de  $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3$  en la cámara de reacción CVD es igual o menor que 1,5 y la relación en volumen de  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  en la cámara de reacción CVD es igual o menor que
- 50 1.
10. El método de la reivindicación 9, en donde la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la cámara de reacción CVD se encuentra dentro del intervalo de  $3 < \text{CO}_2/\text{X} < 8$ , preferiblemente  $4 < \text{CO}_2/\text{X} < 6$ .

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en donde la proporción en volumen del componente X o la combinación de componentes X en la cámara de reacción CVD se encuentra dentro del intervalo del 0,2% en volumen al 5,0% en volumen, preferiblemente del 0,5% en volumen al 3,0% en volumen y más preferiblemente del 0,6% en volumen al 2,0% en volumen, del volumen total de gases en la cámara de reacción de CVD.
- 5 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el componente X en el proceso CVD es H<sub>2</sub>S o SO<sub>2</sub> o una combinación de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>, por lo que, si el componente X en el proceso CVD es una combinación de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub>, la proporción en volumen de SO<sub>2</sub> no supera el 20% del volumen de H<sub>2</sub>S.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde el gas de reacción del proceso de CVD comprende adiciones de N<sub>2</sub> y/o Ar en una cantidad de volumen en el intervalo del 4 al 20% en volumen, preferiblemente 10-15% en volumen, del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD.
- 10 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde el proceso CVD se realiza a una temperatura en el intervalo de 850 a 1050°C, preferiblemente de 950 a 1050 °C, lo más preferiblemente de 980 a 1020 °C y/o el proceso CVD es realizado a una presión de gas de reacción en el intervalo de 50 a 120 mbar (5 a 12 kPa), preferiblemente de 50 a 100 mbar (5 a 10 kPa).



**Fig. 1**  
(técnica anterior)



**Fig. 2**  
(según la invención)