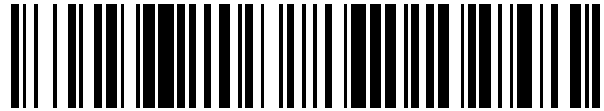


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 039**

51 Int. Cl.:

**C23C 16/40** (2006.01)

**C23C 16/52** (2006.01)

**C23C 30/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2011 E 11181640 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.02.2019 EP 2570510**

54 Título: **Herramienta de corte revestida con alúmina alfa que contiene azufre**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:  
**03.07.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STIENS, DIRK y  
RUPPI, SAKARI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 567 039 T5

**DESCRIPCIÓN**

Herramienta de corte revestida con alúmina alfa que contiene azufre

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un inserto para herramientas de corte que consiste en un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o un material superduro tal como nitruro de boro cúbico (CBN) y un revestimiento duro que consiste en una o más capas refractarias de las que al menos una capa es una capa de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que contiene azufre y que tiene una orientación de crecimiento especificada, definida por el coeficiente de textura, y un método para fabricar el inserto para herramientas de corte.

**Antecedentes de la invención**

10 Las primeras estrategias para depositar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre la superficie de un sustrato en un procedimiento CVD basado en una mezcla gaseosa de reacción  $\text{AlCl}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2$  tuvieron velocidades de deposición muy bajas, en el orden de aproximadamente  $0,2 \mu\text{m/h}$  en superficies planas. Además del hecho de que no era posible controlar el contenido de las fases, este primer procedimiento de deposición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  también sufría de un pronunciado efecto "hueso de perro", es decir, la velocidad de deposición era más alta en los bordes que en las superficies planas del sustrato. La  
15 patente de EE.UU. 4.619.866, de Smith y Lindstöm, describe que se podrían usar dopantes, tales como  $\text{H}_2\text{S}$ , como catalizadores tanto para aumentar la tasa de deposición global como también para suprimir el efecto hueso de perro. Con la introducción de  $\text{H}_2\text{S}$  como catalizador para el procedimiento de deposición de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la tasa de deposición aumentó en un factor de aproximadamente cinco, coincidiendo con una eliminación más o menos completa del efecto hueso de perro en comparación con el procedimiento sin nada de  $\text{H}_2\text{S}$  presente.

20 Se han hecho varios intentos para depositar revestimientos de alúmina alfa y gamma industrial sobre herramientas de corte por CVD o PCD usando dopantes que contienen azufre. En el documento EP-A-0 045 291, se ha encontrado que la adición de un gas que contiene  $0,02$ - $0,3\%$  en volumen de azufre, selenio o telurio, preferiblemente  $\text{H}_2\text{S}$ , al gas de deposición en el procedimiento CVD aumenta la velocidad de crecimiento y mejora la uniformidad de los revestimientos de alúmina. El documento EP-A-1 788 124 describe la deposición de revestimientos de alúmina  
25 alfa que tienen una orientación de los límites de grano cristalino definida, en donde la deposición de la alúmina se realiza por CVD añadiendo de  $0,25$ - $0,6\%$  en volumen de  $\text{H}_2\text{S}$  al gas de deposición. El documento EP-A-1 683 893 describe la deposición de revestimientos de alúmina alfa que tienen una cantidad definida de longitud en bordes de grano de tipo  $\Sigma 3$  en donde la deposición de la alúmina se realiza por CVD añadiendo de  $1,5$ - $5\%$  en volumen de  $\text{HCl}$  y de  $0,05$ - $0,2\%$  en volumen de  $\text{H}_2\text{S}$  al gas de deposición. La bibliografía de la técnica anterior no describe el contenido de azufre real en los revestimientos de alúmina alfa. Dado que el  $\text{H}_2\text{S}$  ha sido usado solamente para  
30 aumentar la velocidad de crecimiento e impedir el efecto hueso de perro, no ha habido intentos de usar cantidades más altas de dopantes que contienen azufre o de considerar el contenido de azufre en los revestimientos de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en general. Una razón para esto es que, como se describe en el documento US-A-4.619.866, se encontró que el efecto del  $\text{H}_2\text{S}$  sobre la velocidad de crecimiento en la alúmina estuvo en el máximo a una concentración de  $\text{H}_2\text{S}$  de  $0,25$  a  $0,3\%$  en volumen. Se encontró que cantidades más grandes de  $\text{H}_2\text{S}$  que aproximadamente  $0,3\%$  en volumen dieron como resultado velocidades de crecimiento fuertemente reducidas.

**Objeto de la invención**

35 Es un objeto de la presente invención proporcionar una herramienta de corte revestida que tiene una capa de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que exhibe propiedades de corte mejoradas, resistencia al astillado mejorada y resistencia al desgaste por cráteres mejorada, así como menor fricción en contacto con la pieza de trabajo sobre la técnica anterior.

**Descripción de la invención**

40 La presente invención se refiere a un inserto para herramientas de corte que consiste en un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o un material superduro tal como nitruro de boro cúbico (CBN) y un revestimiento con un grosor total de  $5$  a  $40 \mu\text{m}$ , consistiendo el revestimiento en una o más capas refractarias de las  
45 que al menos una capa es una capa de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que tiene un grosor de  $1$  a  $25 \mu\text{m}$ , en donde la al menos una capa de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene un contenido de azufre de más que  $100$  ppm analizado por Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS) y teniendo la al menos una capa de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  un coeficiente de textura  $TC(0012) > 4$  para la dirección de crecimiento  $(0012)$ , definiéndose el  $TC(0012)$  como sigue:

$$TC(0012) = \frac{I(0012)}{I_0(0012)} \left[ \frac{1}{n} \sum_{hkl} \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

50  $(hkl)$  = intensidad medida de la reflexión  $(hkl)$

$I_0(hkl)$  = intensidad estándar de los datos de difracción en polvo estándar según la tarjeta JCPDF nº 42-1468

n = número de reflexiones usadas en el cálculo, por el cual las reflexiones (hkl) usadas son: (012), (104), (110), (113), (116), (300) y (0 0 12).

5 Se ha encontrado, sorprendentemente, que se pueden conseguir propiedades de corte mejoradas, resistencia al astillado mejorada y resistencia al desgaste por cráteres mejorada del inserto para herramientas de corte, así como menor fricción en contacto con la pieza de trabajo, si la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene un alto contenido de azufre de más que 100 ppm, analizado por Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS) y teniendo la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  un coeficiente de textura TC (0 0 12) > 4 para la dirección de crecimiento (0 0 12).

10 En una realización preferida de la presente invención, la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  del inserto para herramientas de corte tiene un contenido de azufre de más que 120 ppm, preferiblemente más que 150 ppm, analizado por SIMS. Se ha encontrado que las propiedades de corte de la herramienta de corte inventiva pueden ser mejoradas adicionalmente mediante un contenido de azufre más alto.

Sin embargo, el contenido de azufre de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  no debe exceder de 2.000 ppm, dado que un contenido de azufre mayor puede perjudicar a las propiedades de la herramienta de corte, tales como la resistencia del grano en borde, y además, causar porosidad.

15 En otra realización preferida del inserto para herramientas de corte de la presente invención, el revestimiento comprende, además de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , una o más capas refractarias que consisten en carburo, nitruro, carbonitruro, oxicarbonitruro o borocarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos, depositadas usando CVD o MT-CVD, que tienen un grosor de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

20 Preferiblemente, el revestimiento comprende una primera capa adyacente al cuerpo del sustrato de Ti(C,N), TiN, TiC o HfN depositado por CVD, o Ti(C,N), Zr(C,N), Ti(B,C,N) depositado por MT-CVD, o combinaciones de los mismos. Lo más preferiblemente, la primera capa es Ti(C,N).

En aún otra realización preferida del inserto para herramientas de corte de la presente invención

a) la capa más alta del revestimiento es la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o

25 b) la capa más alta del revestimiento es una capa de carburo, nitruro, carbonitruro u oxicarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos (llamada en la presente memoria revestimiento superior de Ti), que tiene un grosor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$ , que está depositada encima de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o

30 c) áreas superficiales del inserto para herramientas de corte, preferiblemente la cara raspadora del inserto para herramientas de corte, comprenden la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a) como capa más alta, mientras que las restantes áreas superficiales del inserto para herramientas de corte comprenden como capa más alta una capa b) de carburo, nitruro, carbonitruro y oxicarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos, que tiene un grosor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$ , que está depositada encima de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

35 La capa de revestimiento superior de Ti por encima de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede ser provista como un indicador de desgaste o como una capa de otras funciones. Realizaciones donde sólo partes de las áreas superficiales del inserto, preferiblemente la cara raspadora del inserto para herramientas de corte, comprenden la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  como capa más alta mientras que las restantes áreas superficiales están cubiertas con el revestimiento superior de Ti como capa más exterior, pueden ser producidas retirando el revestimiento superior de Ti depositado por medio de desgaste abrasivo ("blasting") o cualquier otro método bien conocido.

40 En otra realización preferida del inserto para herramientas de corte de la presente invención, el sustrato consiste en carburo cementado, preferiblemente en carburo cementado que consiste en 4 a 12% en peso de Co, opcionalmente 0,3-10% 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 WC el resto.

45 Para aplicaciones de maquinado 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 maquinado de hierro colado 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.

50 En otra realización preferida del inserto para herramientas de corte de la presente invención, el sustrato consiste en carburo cementado que comprende una zona superficial enriquecida con una fase aglutinante que tiene un grosor de 5 a 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 10 a 25  $\mu\text{m}$ , desde la superficie del sustrato, teniendo la zona superficial enriquecida con una fase aglutinante un contenido de Co que es al menos 1,5 veces más alto que en el núcleo del sustrato y teniendo un contenido de carburos cúbicos que es menor que 0,5 veces el contenido de carburos cúbicos en el núcleo del sustrato. El grosor de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en esta realización es preferiblemente aproximadamente 4 a 12  $\mu\text{m}$ , lo más preferiblemente 4 a 8  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente, la zona superficial enriquecida con una fase aglutinante del cuerpo de carburo cementado está

esencialmente exenta de carburos cúbicos. La zona superficial enriquecida con aglutinante aumenta la tenacidad del sustrato y amplía el intervalo de aplicación de la herramienta. Los sustratos que tienen una zona superficial enriquecida con aglutinante son particularmente preferidos para insertos de herramientas de corte para operaciones de corte de metales en acero, mientras que los insertos de herramientas de corte para operaciones de corte de metales en hierro colado son producidos preferiblemente sin zona superficial enriquecida con aglutinante.

En otra realización preferida del inserto para herramientas de corte de la presente invención, la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene un coeficiente de textura TC (0 0 12)  $> 5$ , más preferiblemente un coeficiente de textura TC (0 0 12)  $> 6$  para la dirección de crecimiento (0 0 12).

La presente invención proporciona además un método para fabricar un inserto para herramientas de corte definido en la presente memoria en donde dicha al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es depositada por deposición química de vapor (CVD), comprendiendo el gas de reacción del procedimiento CVD  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  y X, siendo X  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ , o combinaciones de los mismos, y adiciones opcionales de  $\text{N}_2$  y Ar, en donde el X está presente en la mezcla gaseosa de reacción en una cantidad de al menos 1,2% en volumen del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD, y en donde la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la cámara de reacción CVD está dentro del intervalo de  $1 \leq \text{CO}_2/\text{X} \leq 7$  durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y la relación de volumen de  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  en la cámara de reacción CVD es igual a o menor que 1 durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Se ha encontrado, sorprendentemente, que el revestimiento de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  inventivo puede ser controlado mediante condiciones de deposición particulares. El tipo inventivo de alto contenido en azufre y el coeficiente de textura TC (0 0 12)  $> 4$  del revestimiento de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede ser conseguido mediante el control de la porción de volumen del dopante X que contiene azufre en la mezcla gaseosa de reacción del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD en una cantidad de al menos 1,2% en volumen, y, al mismo tiempo, mediante el control de la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la reacción de deposición CVD. Ensayos de corte y ensayos de fricción han confirmado claramente los efectos beneficiosos del alto contenido de azufre en la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Si la cantidad de X es menor que 1,2% en volumen del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD, el contenido de azufre que se puede conseguir en el revestimiento de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  no será suficientemente alto.

Se ha encontrado que la introducción de una alta cantidad de dopante X que contiene azufre en solitario no conducirá a un alto contenido de azufre en el revestimiento. Los inventores han encontrado que la relación de dopante X que contiene azufre a  $\text{CO}_2$  durante el CVD afecta fuertemente al contenido de azufre en la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada. Estudios de los inventores han confirmado que la deposición de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con un alto contenido de azufre es difícil si se usan relaciones  $\text{CO}_2/\text{X}$  demasiado altas durante la deposición. Fue sorprendente que el control de la relación  $\text{CO}_2/\text{X}$  en el procedimiento de deposición CVD de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el factor más importante para obtener un alto contenido de azufre en la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y, sorprendentemente, y de manera más importante, que ciertas relaciones dieron como resultado exclusivamente altas cantidades de azufre con buena reproducibilidad. Por tanto, la presente invención proporciona un nuevo método para controlar el contenido de azufre de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  depositada por CVD.

En una realización preferida del método de la presente invención, la proporción en volumen del componente X o la combinación de componentes X está presente en la mezcla gaseosa de reacción durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en una cantidad de al menos 1,5% en volumen del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD. En otra realización, la proporción en volumen del componente X o la combinación de componentes X está dentro del intervalo de 2,0 a 3,0% en volumen.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que el contenido de azufre y el coeficiente de textura TC (0 0 12) de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  pueden ser mejorados adicionalmente mediante un contenido de X más alto en la mezcla gaseosa de reacción durante la deposición de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dando como resultado propiedades de corte mejoradas, resistencia al astillado mejorada y resistencia al desgaste por cráteres mejorada del inserto para herramientas de corte. Sin embargo, debe ser evitado un contenido de X demasiado alto, por ejemplo por encima de 5,0% en volumen, debido al peligro de la manipulación de las fuentes de azufre. Por ejemplo, la fuente de azufre preferida,  $\text{H}_2\text{S}$ , es un gas inflamable y extremadamente peligroso.

En otra realización preferida del método de la presente invención, la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la cámara de reacción CVD está dentro del intervalo de  $1 \leq \text{CO}_2/\text{X} \leq 6$  durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En aún otra realización preferida del método de la presente invención, la relación de volumen de  $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3$  en la cámara de reacción CVD es igual a o menor que 1,5 durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

El procedimiento CVD de la presente invención durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se realiza adecuadamente a una temperatura en el intervalo de 850 a 1.050 °C, preferiblemente 980 a 1.050 °C, lo más preferiblemente 1.000 a 1.020 °C. Si la temperatura del procedimiento CVD es demasiado baja, la velocidad de crecimiento sería demasiado baja, y si la temperatura del procedimiento CVD es demasiado alta, ocurrirá nucleación en fase gaseosa y crecimiento no uniforme.

El intervalo de presiones de gases de reacción donde se realiza el procedimiento CVD de la presente invención durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es preferiblemente de 5 a 12 kPa (50 a 120 mbar), más preferiblemente de 5 a 10 kPa (50 a 100 mbar).

5 En aún otra realización preferida del método de la presente invención, el componente X en el procedimiento 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 cual, si el componente X en el procedimiento 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 excede de 20% de la cantidad en volumen de H<sub>2</sub>S. Si se usa demasiado SO<sub>2</sub> la uniformidad del revestimiento puede ser reducida debido al llamado efecto hueso de perro.

10 En aún otra realización preferida del método de la presente invención, el gas de reacción del procedimiento CVD comprende adiciones de N<sub>2</sub> y/o Ar en una cantidad en volumen en el intervalo de 4 a 20% en volumen, preferiblemente 10-15% en volumen, del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD.

Como se mostrará en los ejemplos más adelante, los revestimientos de la invención exhiben una excelente resistencia al astillado en un corte intermitente de alta velocidad y una resistencia al desgaste por cráteres mejorada en torneado continuo sobre los revestimientos de la técnica anterior.

## 15 Métodos

### Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS)

20 La medida del azufre en los revestimientos de alúmina se ha hecho por Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS) en un espectrómetro Cameca ims3f. La determinación cuantitativa de la concentración de azufre en una muestra se hizo en relación a la concentración de aluminio conocida en la muestra. Para la determinación de la sensibilidad (rendimiento iónico relativo) para el azufre en relación al aluminio se usó el vidrio de referencia SRM 610 del Instituto Nacional de Normas y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés). La concentración de azufre en SRM 610 es 575 µg/g, y la exactitud relativa de las medidas es aproximadamente ± 20%.

25 La superficie de la muestra fue rociada con iones de oxígeno negativos que tenían una energía de 14,5 keV. La corriente de ión primario fue aproximadamente 30 nA, y el diámetro del haz de iones primarios enfocado en la superficie de la muestra fue aproximadamente 30-40 µm. Los iones secundarios positivos generados fueron acelerados a una energía de 4,5 keV y medidos con un espectrómetro de masas a una resolución de masa de  $m/\Delta m = 1.800$  usando un multiplicador de iones secundarios en modo de conteo (para <sup>32</sup>S) y con una copa de Faraday (para <sup>27</sup>Al), respectivamente. La energía de partida de los iones secundarios detectados fue 55 ± 20 eV para disminuir las interferencias moleculares y aumentar la exactitud de las medidas (filtración de energía). Como resultados de la medida se calculó la media de seis ciclos de medida iguales. Los tiempos de integración por ciclo fueron 25 s para <sup>32</sup>S y 3 s para <sup>27</sup>Al, respectivamente. Para cada muestra las medidas se han repetido 5 veces.

## Ejemplos

### Ejemplo 1 - Revestimientos de $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

35 Se revistieron sustratos de carburo cementado para insertos de corte, con una composición de 6,0% en peso de Co y WC el resto (dureza aproximadamente 1.600 HV), con una capa de Ti(C,N), aplicando MT-CVD usando 0,6% en volumen de CH<sub>3</sub>CN, 3,8% en volumen de TiCl<sub>4</sub>, 20% en volumen de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> el resto. El grosor de la capa MT-CVD de Ti(C,N) fue aproximadamente 5 µm.

40 Sobre esta capa de Ti(C,N) de muestras de sustrato independientes se depositaron diferentes capas que consistían en  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de aproximadamente 8 µm. Los parámetros de revestimiento se dan en la Tabla 1, y los coeficientes de textura, TC (0 0 12), medidos por difracción de rayos X, y las concentraciones de azufre en los revestimientos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, medidas por SIMS, se dan en la Tabla 2.

45 La deposición de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue iniciada depositando una capa de unión de 0,05 µm a aproximadamente 1 µm de grosor por encima de la capa MTCVD del sistema H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-CO-TiCl<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub> a una presión de 5 a 10 kPa (50 a 100 mbar). La  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue nucleada en la capa de unión de (Ti,Al)(C,N,O) tratando dicha capa con una mezcla gaseosa de 0,7 a 2,5% en volumen de CO<sub>2</sub>, > 95% en volumen de H<sub>2</sub> durante 2 a 60 min a una temperatura de aproximadamente 750 a 1.050 °C, preferiblemente a aproximadamente 980 a 1.020 °C y lo más preferiblemente a 1.000 a 1.020 °C (P = 8 a 10 kPa (80 a 100 mbar)). La deposición de alúmina fue iniciada con una secuencia sin precursor X durante aproximadamente 10 min. Todos los precursores, excepto el HCl, fueron enviados al reactor simultáneamente 2 min después de la introducción de HCl.

# ES 2 567 039 T5

Tabla 1 - Revestimientos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Revestimiento	H <sub>2</sub> S [% vol]	SO <sub>2</sub> [% vol]	CO <sub>2</sub> [% vol]	AlCl <sub>3</sub> [% vol]	Ar <sub>2</sub> [% vol]	N <sub>2</sub> [% vol]	HCl [% vol]	H <sub>2</sub> [% vol]	Presión, kPa (mbar)	Relación CO <sub>2</sub> /X
1a	0,5	---	5,0	3,4	5,0	10,0	3,4	resto	8 (80)	10
1b	0,5	---	2,5	3,2	5,0	10,0	3,3	resto	8 (80)	5
2a	1,0	---	8,0	5,4	5,0	10,0	5,4	resto	8 (80)	8
2b	1,0	---	4,0	2,7	5,0	10,0	2,7	resto	8 (80)	4
3a	1,8	---	14,4	9,6	5,0	10,0	9,6	resto	8 (80)	8
3b X	1,8	---	9,0	6,0	5,0	10,0	6,0	resto	8 (80)	5
3c X	1,8	---	3,6	2,4	5,0	10,0	2,4	resto	8 (80)	2
4a	2,4	---	21,6	14,4	5,0	10,0	14,4	resto	8 (80)	9
4b X	2,4	---	2,4	1,6	5,0	10,0	1,6	resto	8 (80)	1
5	0,4	0,1	4,0	2,7	5,0	10,0	2,7	resto	8 (80)	8
6	0,9	0,1	16,0	10,5	5,0	10,0	11,0	resto	8 (80)	16
7	0,9	0,1	4,0	4,7	5,0	10,0	7,2	resto	8 (80)	4
8	1,5	0,3	15,0	10,0	5,0	10,0	12,0	resto	8 (80)	8,3
9 X	1,5	0,3	7,5	5,0	5,0	10,0	5,0	resto	8 (80)	4,2
10 X	1,5	0,3	2,0	1,4	5,0	10,0	1,4	resto	8 (80)	1,1
11	2,0	0,4	20,0	2,0	5,0	10,0	2,0	resto	8 (80)	8,4
12 X	2,0	0,4	3,0	2,0	5,0	10,0	2,0	resto	8 (80)	1,3

X = invención

Tabla 2 - Revestimientos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Revestimiento	TC (0 0 12)	Azufre [ppm]
1a	---	15
1b	2,2	30
2a	2,6	40
2b	4,8	101
3a	3,8	60
3b X	4,1	108
3c X	5,9	220
4a	3,2	80
4b X	6,8	390
5	4,2	51
6	0,8	32
7	5,7	102
8	3,8	40
9 X	6,1	119
10 X	6,7	222
11	2,3	72
12 X	6,9	385

X = invención

Los insertos con los revestimientos 4a y 4b fueron ensayados en cuanto al coeficiente de fricción usando el método de aguja en disco. El revestimiento 4a mostró un coeficiente de fricción de 0,56, mientras que los revestimientos 4b y 12 mostraron un coeficiente de fricción más bajo, de 0,42 y 0,39, respectivamente. Por tanto, se ha identificado que un alto contenido de azufre en los revestimientos de alúmina alfa es reductor de la fricción.

5 Ejemplo 2 - Ensayos de tenacidad de borde

Las muestras 1a a 4b del Ejemplo 1 se ensayaron con respecto a la tenacidad de borde (resistencia al astillado) en torneado longitudinal de hierro colado (GG25) usando los siguientes parámetros de corte:

Pieza de trabajo: GG25; barra cilíndrica

Tipo de inserto: SNUN

10 Velocidad de corte:  $v_c = 400$  m/min

Alimentación (f) = 0,4 mm/rev

Profundidad de corte:  $a_p = 2,0$  mm

Comentarios: torneado en seco

15 Los insertos fueron inspeccionados después de 2 y 4 minutos de corte. Como se muestra en la Tabla 3, en comparación con el revestimiento de la técnica anterior, la tenacidad de borde de las muestras fue aumentada considerablemente cuando el revestimiento se produjo según esta invención.

Tabla 3 - Tenacidad de borde

Revestimiento	Desconchado de la línea del borde (%) después de 2 minutos	Desconchado de la línea del borde (%) después de 4 minutos
1a	22	34
1b	18	32
2a	18	41
2b	12	32
3a	19	29
3b X	2	8
3c X	0	4
4a	18	33
4b X	0	3
X = invención		

Ejemplo 3 - Ensayos de torneado

20 Se ensayaron las muestras 6, 8, 10 y 12 del Ejemplo 1 en acero al carbono (C45) sin refrigerante usando los siguientes parámetros de corte:

Pieza de trabajo: C45

Tipo de inserto: WNMG080412-NM4

Velocidad de corte:  $v_c = 280$  m/min

25 Alimentación (f) = 0,32 mm/rev

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

Comentarios: torneado en seco

El criterio para el fin de la vida de la herramienta fue un desgaste de desconchado > 0,3 mm. Se ensayaron tres bordes de cada variante.

30

## ES 2 567 039 T5

Tabla 4 - Resultados del ensayo de torneado

Revestimiento	Vida de la herramienta (min)
6	13,2
8	15,5
10 X	21,3
12 X	32,2
X = invención	

## REIVINDICACIONES

1. Un inserto para herramientas de corte, que consiste en

un sustrato de carburo cementado, cermet, cerámica, acero o un material superduro tal como nitruro de boro cúbico (CBN)

5 y un revestimiento con un grosor total de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , revestimiento que consiste en una o más capas refractarias de las que al menos una capa es una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  que tiene un grosor de 1 a 25  $\mu\text{m}$

caracterizado por que

la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene un contenido de azufre de más que 100 ppm, analizado por Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios (SIMS) y

10 la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene un coeficiente de textura TC (0 0 12) > 4 para la dirección de crecimiento (0 0 12), definiéndose el TC (0 0 12) como sigue:

$$TC(0\ 0\ 12) = \frac{I(0\ 0\ 12)}{I_0(0\ 0\ 12)} \left[ \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

(hkl) = intensidad medida de la reflexión (hkl)

$I_0$ (hkl) = intensidad estándar de los datos de difracción en polvo estándar según la tarjeta JCPDF nº 42-1468

15 n = número de reflexiones usadas en el cálculo, por el cual las reflexiones (hkl) usadas son: (012), (104), (110), (113), (116), (300) y (0 0 12).

2. El inserto para herramientas de corte de la reivindicación 1, caracterizado por que la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene un contenido de azufre de más que 120 ppm, preferiblemente más que 150 ppm, analizado por SIMS.

20 3. El inserto para herramientas de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el revestimiento comprende, además de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , una o más capas refractarias que consisten en carburo, nitruro, carbonitruro, oxicarbonitruro o borocarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos, depositadas usando CVD o MT-CVD, que tienen un grosor de 0,5 a 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

4. El inserto para herramientas de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que

25 a) la capa más alta del revestimiento es la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o

b) la capa más alta del revestimiento 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 tiene un grosor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$ , que está depositada encima de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o

30 c) áreas superficiales del inserto para herramientas de corte, preferiblemente la cara raspadora del inserto para herramientas de corte, comprenden la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a) como capa más alta, mientras que las restantes áreas superficiales del inserto para herramientas de corte comprenden como capa más alta una capa b) de carburo, nitruro, carbonitruro y oxicarbonitruro de uno o más de Ti, Zr, V y Hf, o combinaciones de los mismos, que tiene un grosor de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,5 a 1,5  $\mu\text{m}$ , que está depositada encima de la capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

35 5. El inserto para herramientas de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el sustrato consiste en carburo cementado, preferiblemente en carburo cementado que consiste en 4 a 12% en peso de Co, opcionalmente 0,3-10% 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 WC el resto.

40 6. El inserto para herramientas de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el sustrato consiste en carburo cementado que comprende una zona superficial enriquecida con una fase aglutinante que tiene un grosor de 5 a 30  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 10 a 25  $\mu\text{m}$ , desde la superficie del sustrato, teniendo la zona superficial enriquecida con una fase aglutinante un contenido de Co que es al menos 1,5 veces más alto que en el núcleo del sustrato y teniendo un contenido de carburos cúbicos que es menor que 0,5 veces el contenido de carburos cúbicos en el núcleo del sustrato.

45 7. El inserto para herramientas de corte de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tiene un coeficiente de textura TC (0 0 12) > 5, preferiblemente un coeficiente de textura TC (0 0 12) > 6 para la dirección de crecimiento (0 0 12).

- 5 8. Un método para fabricar un inserto para herramientas de corte de cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde dicha al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  es depositada por deposición química de vapor (CVD), comprendiendo el gas de reacción del procedimiento CVD  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{HCl}$  y X, siendo X  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ , o combinaciones de los mismos, y adiciones opcionales de  $\text{N}_2$  y Ar, en donde el X está presente en la mezcla gaseosa de reacción en una cantidad de al menos 1,2% en volumen del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD, la relación de volumen de  $\text{CO}_2$  y X en la cámara de reacción CVD está dentro del intervalo de  $1 \leq \text{CO}_2/\text{X} \leq 7$  durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la relación de volumen de  $\text{AlCl}_3/\text{HCl}$  en la cámara de reacción CVD es igual a o menor que 1 durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- 10 9. El método de la reivindicación 8, en donde la proporción en volumen del componente X o la combinación de componentes X está presente en la mezcla gaseosa de reacción durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  en una cantidad de al menos 1,5% en volumen del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD.
- 10 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, en donde la relación de volumen de  $\text{CO}_2/\text{AlCl}_3$  en la cámara de reacción CVD es igual a o menor que 1,5 durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- 15 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el procedimiento CVD durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se realiza a una temperatura en el intervalo de 850 a 1.050 °C, preferiblemente 980 a 1.050 °C, lo más preferiblemente 1.000 a 1.020 °C y/o el procedimiento CVD durante la deposición de la al menos una capa de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se realiza a una presión de gases de reacción en el intervalo de 5 a 12 kPa (50 a 120 mbar), preferiblemente 5 a 10 kPa (50 a 100 mbar).
- 20 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde el componente X en el procedimiento CVD es  $\text{H}_2\text{S}$  o  $\text{SO}_2$  o una combinación de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ , por lo cual, si el componente X en el procedimiento CVD es una combinación de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{SO}_2$ , la proporción en volumen de  $\text{SO}_2$  no excede de 20% de la cantidad en volumen de  $\text{H}_2\text{S}$ .
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en donde el gas de reacción del procedimiento CVD comprende adiciones de  $\text{N}_2$  y/o Ar en una cantidad en volumen en el intervalo de 4 a 20% en volumen, preferiblemente 10-15% en volumen, del volumen total de gases en la cámara de reacción CVD.