



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 449**

51 Int. Cl.:

**C23C 16/38** (2006.01)

**C23C 16/36** (2006.01)

**C23C 16/34** (2006.01)

**C23C 16/30** (2006.01)

**B23B 27/14** (2006.01)

**C23C 30/00** (2006.01)

**C23C 28/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03775393 .6**

86 Fecha de presentación : **26.11.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1570105**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54

Título: **Procedimiento de revestimiento por deposición química en fase de vapor (CVD) para capas de  $ZrB_xC_yN_z$ , ( $x + y + z = 1$ ), así como herramienta de corte revestida.**

30

Prioridad: **13.12.2002 DE 102 58 282**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

73

Titular/es: **WALTER AG.  
Derendinger Strasse 53  
72072 Tübingen, DE**

72

Inventor/es: **Holzschuh, Helga**

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 268 449 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).

## ES 2 268 449 T3

### DESCRIPCIÓN

Procedimiento de revestimiento por deposición química en fase de vapor (CVD) para capas de  $ZrB_xC_yN_z$ , ( $x + y + z = 1$ ), así como herramienta de corte revestida.

El invento se refiere a un procedimiento de revestimiento por CVD (deposición química en fase de vapor) para la producción de una capa de material duro, que contiene zirconio, nitrógeno y/o carbono y boro.

Se conocen a partir del estado de la técnica capas de  $ZrB_xC_yN_z$ , por ejemplo sobre cuerpos de carburo de wolframio. El uso de una PVD (deposición física en fase de vapor) o PACVD (deposición química en fase de vapor, asistida por plasma) tal como se usa para la producción de un ZrBCN, se rechaza sin embargo con frecuencia.

A partir del documento de patente de los EE.UU US 6.146.697 se conoce un procedimiento de CVD para la producción de capas de  $ZrB_xC_yN_z$  con  $y, z > 0$  sobre sustratos, tales como por ejemplo de carburo de wolframio. Se trata aquí de un procedimiento a una temperatura intermedia (MT-CVD) que trabaja en un intervalo de temperaturas de 700 a 900°C. Este procedimiento sirve para la preparación de borocarbonitruros de titanio y debe ser idóneo también para la preparación de borocarbonitruros de hafnio, niobio, vanadio, zirconio o tántalo. El procedimiento de CVD se desarrolla a una temperatura intermedia (p.ej. entre 550°C y 900°C) bajo una presión de 5 a 800 torr. Como gas del proceso sirve una mezcla a base de un compuesto precursor con carbono/nitrógeno, p.ej.  $CH_3CN$ , cloruro de boro u otro halogenuro de boro, cloruro de titanio, nitrógeno e hidrógeno. El proceso se lleva a cabo en un espacio de reacción, en el que los gases del proceso cubren a todos los sustratos consecutivamente (en serie). Para la uniformización de la reacción de deposición y para el aumento de la velocidad de deposición, la atmósfera del proceso contiene grandes cantidades (de 1% a 30%) de cloruro de hidrógeno (HCl). Esto proporciona unas capas de borocarbonitruros de titanio. Se señala que, en lugar de cloruro de titanio, se puede utilizar un halogenuro de zirconio, por lo que se forma una capa de un borocarbonitruro de zirconio. El contenido de  $TiCl_4$  de la atmósfera del proceso está situado, en todos los Ejemplos de realización, entre 0,9% en volumen y 2,1% en volumen. Mediante la utilización de acetonitrilo o de otros compuestos de hidrocarburos que contienen nitrógeno, se establece y fija la relación C/N.

A partir del documento de solicitud de patente japonesa JP 55008485 A es conocido depositar sobre elementos técnicos una capa de un boronitruro de zirconio. Ésta se produce sometiendo a un elemento de metal duro, según el procedimiento CVD, a la acción de una atmósfera que contiene tetracloruro de zirconio, así como hidrógeno, nitrógeno, metano y tricloruro de boro.

No se pueden producir de esta manera capas de borocarbonitruros.

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO-A-00/14300 se conoce una herramienta de corte con un revestimiento de un material duro, que se ha producido en un procedimiento de PVD. El revestimiento tiene la siguiente composición:  $ZrB_{0,1}C_{0,1}N_{0,8}$ . Además, la capa puede estar constituida como una capa de  $ZrB_{0,1}N_{0,9}$  ó  $ZrB_{0,4}N_{0,6}$ .

Es misión del invento presentar un procedimiento distinto para la producción de capas de borocarbonitruros de zirconio. Además, es misión del invento presentar un procedimiento, con el que se puedan producir capas de borocarbonitruros de zirconio lisas, metálicamente brillantes y resistentes al desgaste.

En el caso del procedimiento de revestimiento por CVD conforme al invento se trabaja con una atmósfera gaseosa, cuya corriente de afluencia de gas es formada por una mezcla gaseosa exenta de halogenuros de hidrógeno. A los gases del proceso pertenecen un halogenuro de zirconio con una proporción de 5% en volumen a 12% en volumen. Además, están contenidos: un halogenuro de boro de 0,02% en volumen a 5% en volumen, un compuesto precursor con carbono/nitrógeno de 0% en volumen a 5% en volumen, nitrógeno de 0% en volumen a 20% en volumen, y un resto inactivo, p.ej. en forma de hidrógeno molecular  $H_2$ . Mediante el alto contenido de un halogenuro de zirconio, de hasta 12% en volumen, se consigue una velocidad rentable de deposición, que hace posible la formación de capas de ZrBCN suficientemente gruesas y uniformes. En tal caso se trabaja preferiblemente a unas presiones de deposición relativamente pequeñas, comprendidas entre, por ejemplo, 40 y 150 mbar, lo cual favorece unas altas velocidades de deposición. El contenido en boro de la atmósfera del proceso se ajusta preferiblemente tan pequeño que en la capa de material duro se forma una matriz cúbica de ZrCN, en la que se ha incluido boro, sin que se formen cristales de  $ZrB_2$ . Con las mencionadas corrientes gaseosas y los demás parámetros del proceso, se puede conseguir esto. Sin embargo, sin la adición de HCl al gas del proceso resultan a pesar de todo unas capas muy uniformes. En la atmósfera del proceso se forma HCl mediante la reacción de deposición.

El halogenuro de zirconio introducido como gas del proceso en el espacio de reacción es preferiblemente cloruro de zirconio. Como reemplazo pueden pasar a utilizarse, sin embargo, también fluoruro de zirconio, yoduro de zirconio o bromuro de zirconio, así como una mezcla arbitraria de los mencionados halogenuros.

Como halogenuro de boro se prefiere el cloruro de boro. Son posibles otros halogenuros de boro o mezclas de éstos. Por lo demás, se prefiere derivar del mismo halógeno tanto el halogenuro de zirconio como también el halogenuro de boro. Sin embargo, también es posible mezclar por ejemplo cloruro de zirconio con bromuro de boro.

## ES 2 268 449 T3

Como portador de carbono puede estar previsto metano. Como portador de carbono/nitrógeno mixto se puede utilizar como compuesto precursor  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $\text{HCN}$  ó  $\text{CH}_3(\text{NH})_2\text{CH}_3$ . En el último caso, la atmósfera del proceso puede contener adicionalmente nitrógeno molecular, pero no tiene porqué contenerlo.

5 Con el procedimiento de revestimiento conforme al invento se puede revestir cualquier sustrato apropiado. Éste es compatible con otro proceso de CVD. Se puede utilizar para el revestimiento de materiales cerámicos, materiales duros de carburos, cermets (materiales metalocerámicos), aceros de alta velocidad y otros aceros, así como nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Además, el procedimiento de revestimiento se puede utilizar para la aplicación de una capa de ZrBCN sobre TiN, TiCN, TiC, ZrCN, ZrC, ZrN, HfCN, HfC, HfN, etc., así como óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u otra capa  
10 distinta. Eventualmente, pueden encontrar utilización capas de fijación, pero en cada caso es buena la adhesión sobre los nitruros, carburos, carbonitruros de Ti, Zr, Hf y sobre óxido de aluminio. Además, sobre la capa de ZrBCN se pueden depositar otras capas adicionales. Las capas se manifiestan como duras y resistentes al desgaste. El  $\text{ZrB}_x\text{C}_y\text{N}_z$  alcanza con  $x = 0,01$  unas durezas de 3.000 HV, mientras que una capa de ZrCN puro sin boro ( $x = 0$ ) alcanza solamente una dureza de 2.500 HV.

15 Además, las capas de ZrBCN se pueden utilizar como capas cubrientes decorativas. Un ZrBCN depositado con los compuestos precursores  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{ZrCl}_4$  y  $\text{BCl}_3$ , proporciona un tono de color lila metálicamente brillante. Con los compuestos precursores y respectivamente las porciones gaseosas de  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2$  se puede ajustar el tono de color desde amarillo hasta gris. Las capas de ZrBN proporcionan un tono claro de champán con brillo metálico. Las capas de ZrBC aparecen como brillantes con un color gris metálico.

20 Un  $\text{ZrB}_x\text{C}_y\text{N}_z$  es apropiado especialmente para el revestimiento de herramientas de corte. Por ejemplo, se investigaron en un ensayo de fresado diferentes capas cubrientes contra el desgaste. El óptimo comportamiento de desgaste lo muestran unas capas de ZrBCN. Por ejemplo, una capa de ZrBCN, en la comparación del desgaste de superficies libres (despejadas) de una herramienta de corte, es muchísimo más resistente al desgaste que un TiCN, que a su vez es más resistente al desgaste que el ZrCN. Éste último es a su vez muy superior al TiBCN. Por consiguiente, para el desgaste se realiza que TiBCN >> ZrCN > TiCN > ZrBCN.

25 Otras particularidades y detalles ventajosos de formas de realización del invento se establecen a partir de reivindicaciones subordinadas o de la siguiente descripción.

30 En la capa de  $\text{ZrB}_x\text{C}_y\text{N}_z$  ( $x + y + z = 1$ ,  $x \neq 0$ ) se pueden reemplazar partes del zirconio por titanio y/o hafnio. Para esto, al gas del proceso se le añaden, además del halogenuro de zirconio o mediante reemplazo de partes fraccionarias del mismo, halogenuros de titanio o de hafnio. Preferiblemente, estos halogenuros se basan en el mismo halógeno que el halogenuro de zirconio. Se toma también en consideración complementar y/o reemplazar parcialmente el halogenuro de zirconio por un cloruro, fluoruro, bromuro o yoduro de niobio, vanadio o tántalo. Un carbonitruro de zirconio dopado con boro ( $\text{ZrB}_x\text{C}_y\text{N}_z$ ) presenta un retículo cúbico. El vanadio, niobio o tántalo puede conducir, sin embargo, a otras distintas estructuras de retículo, cuando reemplaza al zirconio total o parcialmente. La atmósfera del proceso está además preferiblemente exenta de monóxido de carbono o dióxido de carbono. No se introduce además nada de halogenuros de hidrógeno, en particular nada de HCl, en el espacio de reacción. Sin embargo el HCl puede formarse en el proceso de CVD.

35 Las capas de ZrBCN producidas de acuerdo con los ejemplos de realización, seguidamente descritos, se diferencian de habituales capas de ZrCN por una elevación de la dureza, un color metálicamente brillante y un afinamiento de la estructura cristalina. Por lo tanto, se supone que el boro se presenta en un retículo cúbico de ZrCN. Los análisis por XRD (difracción de rayos X) y TEM (microscopio electrónico de transmisión) confirman que no se forma nada de  $\text{ZrB}_2$ , es decir que la capa de  $\text{ZrB}_x\text{C}_y\text{N}_z$  está ampliamente exenta de  $\text{ZrB}_2$ . El retículo cúbico de ZrCN puede ser considerado por lo tanto como dopado con boro. En la fórmula empírica  $\text{Zr}(\text{B}_x\text{C}_y\text{N}_z)$  con  $x + y + z = 1$ , el contenido de boro está situado entre 0,001 y 0,05, de manera preferida entre 0,005 y 0,2. Mediante el dopaje con boro se  
40 consigue, por afinamiento de la estructura cristalina, una superficie muy uniforme y lisa. Esto reduce el desgaste también por causa del alisamiento de la superficie con relación a capas de ZrC, ZrN ó ZrCN sin boro. Las capas son idóneas en particular como capas protectoras contra el desgaste para el revestimiento de herramientas destinadas a la mecanización de acero con arranque de virutas. Las buenas propiedades de desgaste de estas capas son atribuidas a la alta dureza de hasta 3.000 HV, a la superficie lisa y a las buenas propiedades de frotamiento.

45 La producción se efectúa según el procedimiento de CVD a una temperatura de deposición comprendida entre 900 y 1100°C. Se obtienen unas capas homogéneas, que se adhieren firmemente sobre el respectivo soporte. La estructura cristalina es muy fina. Por adición de compuestos de titanio o de hafnio a la atmósfera del proceso se pueden conseguir capas de (Zr,Ti)(BCN), capas de (Zr, Hf) (BCN) o capas de (Zr, Ti, Hf) (BCN), que tienen una estructura cúbica y son duras y resistentes al desgaste.

50 Todos los Ejemplos siguientes de revestimientos realizados por CVD se han realizado en un reactor que presenta varias bandejas con objetos a revestir, por ejemplo placas de corte a base de carburo de wolframio. Los gases de reacción se distribuyen paralelamente sobre todas las bandejas. Para esto, está previsto un tubo central, que atraviesa verticalmente a todas las bandejas y cuya envoltura presenta unos orificios de salida de la corriente para el gaseo paralelo de cada bandeja.

## ES 2 268 449 T3

### Ejemplo 1

*Producción de una capa de  $ZrB_xC_yN_z$  con  $5 \mu m$  de grosor sobre una de TiN de  $0,5 \mu m$*

- 5 Procedimiento a temperatura intermedia, producción de una capa MT-ZrBCN de  $5 \mu m$  sobre un soporte, p.ej. una placa de corte con una capa de TiN según la siguiente tabla:

		MT-ZrBCN
10	Color	lila metálico
	Duración	6 horas
15	Presión del proceso	100 mbar
	Temperatura de deposición	950°C
	ZrCl <sub>4</sub>	5% en volumen
20	CH <sub>3</sub> CN	3% en volumen
	N <sub>2</sub>	15% en volumen
	BCl <sub>3</sub>	0,1% en volumen
25	H <sub>2</sub>	el resto

- 30 La capa brillante de color lila metálico, que se ha obtenido de esta manera, es apropiada, a causa de sus propiedades, en particular como capa decorativa y como capa cubriente en la mecanización de acero con arranque de virutas.

### Ejemplo 2

- 35 Se produce una placa de corte con la siguiente sucesión de capas, siendo la capa mencionada en primer lugar la capa de base y siendo la capa mencionada en último lugar la capa decorativa situada en el exterior:

TiN:  $0,5 \mu m$

40 MT-TiCN:  $8 \mu m$

Capa de fijación p.ej. de TiAlCNO:  $0,8 \mu m$

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $6 \mu m$

45 Zr-B-C-N:  $2 \mu m$ .

- Todas las capas mencionadas se pueden producir según el procedimiento de CVD en un mismo espacio de reacción. La producción de la última capa puede efectuarse con los siguientes parámetros del proceso:

		MT-ZrBCN
50	Color	lila metálico
	Duración	180 min
55	Presión del proceso	90 mbar
	Temperatura de deposición	950°C
	ZrCl <sub>4</sub>	6% en volumen
60	CH <sub>3</sub> CN	1% en volumen
	BCl <sub>3</sub>	0,05% en volumen
65	H <sub>2</sub>	El resto

## ES 2 268 449 T3

En todos los Ejemplos antes mencionados, el tetracloruro de zirconio puede ser reemplazado por otro halogenuro distinto. Además, puede haber sido reemplazado, por lo menos parcialmente, por un halogenuro de titanio, un halogenuro de hafnio u otro halogenuro distinto, tal como halogenuro de vanadio, halogenuro de niobio o halogenuro de tántalo. De esta manera se pueden obtener también fases mixtas de (Zr, Ti) (BCN), (Zr, Hf) (BCN) o (Zr, Ti, Hf) (BCN).

Es común a éstas el hecho de que se presenta un retículo, en el que el boro está incluido como un dopaje, sin que se presente una segunda fase como un compuesto de boruro. Por lo menos cuando predomina la proporción de zirconio, se presenta un retículo cúbico. La estructura cúbica monofásica diferencia a las capas producidas según el procedimiento de CVD con respecto de capas que han sido producidas por el procedimiento de PVD u otros procedimientos.

Para la producción de una capa de Zr ( $B_xC_yN_z$ ) con  $x + y + z = 1$  y  $x$ : de 0,001 a 0,05, y desde mayor que 0 hasta 0,95 y  $z$  desde mayor 0 hasta 0,95 según el procedimiento de CVD, se utiliza un gas del proceso, que contiene más de 5% en volumen de un halogenuro de Zr y menos de 5% en volumen de un halogenuro de boro. A gas del proceso no se le añade, sin embargo, ningún halogenuro de hidrógeno que actúe frenando. Las capas resultantes son apropiadas como protección contra el desgaste o como capa decorativa.

Todas las capas de  $ZrB_xC_yN_z$  precedentemente discutidas se pueden prever por encima o por debajo de una capa de  $Al_2O_3$ , o alternativamente por encima o por debajo de una capa de  $ZrO_2$ . Con el fin de mejorar la adhesión entre las mencionadas capas de borocarbonitruros de zirconio y una capa de óxido de aluminio o una capa de óxido de zirconio, pueden estar previstas unas capas intermedias que mejoren la adhesión. Para esto, son apropiadas en particular capas de titanio, aluminio, carbonitruro y óxido ( $TiAlCNO$ ), capas de zirconio, carbonitruro y óxido ( $ZrCNO$ ) o capas de zirconio, aluminio, carbonitruro y óxido ( $ZrAlCNO$ ). Las capas intermedias con un contenido de aluminio, contienen aluminio, que contiene núcleos de cristalización y por consiguiente puntos de anclaje para una capa de  $Al_2O_3$  que se ha de aplicar sobre ella. La capa de  $ZrCNO$  se propone en particular para el mejoramiento de la adhesión de una capa de  $ZrO_2$ . Las capas de  $TiAlCNO$  y las capas de  $ZrAlCNO$  se presentan preferiblemente en una estructura de pseudobrookita. Ésta contiene  $Al_2TiO_5$  o bien  $Al_2ZrO_5$  así como un carbonitruro de titanio ( $TiC_xN_y$ ) o bien un carbonitruro de zirconio ( $ZrC_xN_y$ ). El  $Al_2TiO_5$  y los  $TiCN$  se presentan como cristales macroscópicos unos junto a otros. Asimismo el  $Al_2ZrO_5$  y los  $ZrCN$  se presentan como cristales macroscópicos unos junto a otros. La capa de fijación consiste, por consiguiente, en un carbonitruro de titanio o bien un carbonitruro de zirconio con retículo cúbico y nitrógeno en un tercio de todos los sitios con carbono. Este retículo está exento de oxígeno. El oxígeno está totalmente fijado por cristales de titanato de aluminio o bien cristales de zirconato de aluminio.

# ES 2 268 449 T3

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de revestimiento por CVD para la producción de una capa de  $Zr(B_xC_yN_z)$  con:

$$x + y + z = 1,$$

$$0,001 \leq x \leq 0,05,$$

$$0 < y \leq 0,95 \text{ y}$$

$$0 < z \leq 0,95,$$

en el que los sustratos que se han de revestir con esta capa se someten en un espacio de reacción a una atmósfera gaseosa, que está constituida por una corriente gaseosa exenta de hidrógeno y halógeno con la siguiente composición:

halógeno de zirconio	-	de 3 a 15% en volumen
halógeno de boro	-	de 0,02 a 5% en volumen
portador de carbono	-	de 0 a 5% en volumen
nitrógeno	-	de 0 a 20% en volumen
resto inactivo	-	como complemento hasta 100% en volumen

manteniéndose en el espacio de reacción una temperatura entre 900°C y 1.100°C y una presión de 50 mbar a 950 mbar.

2. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el halógeno de zirconio es cloruro de zirconio.

3. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el halógeno de zirconio es fluoruro de zirconio.

4. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el halógeno de zirconio es yoduro de zirconio.

5. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el halógeno de zirconio es bromuro de zirconio.

6. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el halógeno de boro es cloruro de boro.

7. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el portador de carbono es un gas, o una mezcla gaseosa, que se selecciona entre el siguiente conjunto:  $CH_4$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $(CH_3)_2NH$ ,  $(CH_3)_3N$ ,  $HCN$  y  $CH_3(NH)_2CH_3$ .

8. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el portador de nitrógeno es un gas o una mezcla gaseosa que se selecciona entre el siguiente conjunto:  $CH_3CN$ ,  $CH_3NH_2$ ,  $(CH_3)_2NH$ ,  $(CH_3)_3N$ ,  $HCN$ ,  $CH_3(NH)_2CH_3$ ,  $N_2$  y  $NH_3$ .

9. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el resto inactivo es hidrógeno.

10. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura está situada entre 950°C y 1.050°C.

11. Procedimiento de revestimiento por CVD de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque una proporción menor del halógeno de zirconio está reemplazada por un halógeno de uno o varios metales tomados entre el conjunto formado por titanio y hafnio.

12. Herramienta de corte con una capa de material duro producida por el procedimiento de CVD de acuerdo con la reivindicación 1, con la siguiente composición:

$$x + y + z = 1,$$

$$0,001 \leq x \leq 0,05,$$

$$0 < y \leq 0,95 \text{ y}$$

## ES 2 268 449 T3

$$0 < z \leq 0,95.$$

13. Herramienta de corte de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada** porque la capa de  $Zr(B_xC_yN_z)$  contiene  $Zr(C_yN_z)$  en una fase cúbica en la que está incluido boro.

5

14. Herramienta de corte de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada** porque la capa de  $Zr(B_xC_yN_z)$  está exenta de cristalitas de  $ZrB_2$ .

10

15. Herramienta de corte de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada** porque la capa de  $Zr(B_xC_yN_z)$  está combinada con una capa de  $Al_2O_3$  o con una capa de  $ZrO_2$ .

16. Herramienta de corte de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizada** porque en cada caso está prevista por lo menos una capa intermedia a base de  $TiAlCNO$ ,  $ZrCNO$  y/o  $ZrAlCNO$ .

15

17. Herramienta de corte de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizada** porque la capa de  $ZrB_xC_yN_z$  está combinada con otras capas adicionales, que contienen titanio, zirconio, hafnio, vanadio y/o tántalo u otro elemento de los grupos IVa y Va en forma de carburos, nitruros, carbonitruros y/o carboxonitruros, o mezclas de éstos.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65