



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 629 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 23 C 16/30
C 23 C 30/00
C 23 C 28/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 23 C / 333 805 8	(22)	23.10.89	(44)	04.04.91
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Leonhardt, Albrecht, Dr. rer. nat.; Bartsch, Karl, Dr. rer. nat.; Schönherr, Manfred, Dr.-Ing.; Wolf, Erich, Prof. Dr. sc.; Seidler, Manfred, Dr. rer. nat., DE				
(73)	Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Helmholtzstraße 20, O - 8027 Dresden, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Verschleißfester Überzug und Verfahren zu seiner Herstellung				

(55) verschleißfester Überzug; Verschleißteile; Hartmetalle; Schneidwerkzeuge; alternierende Einzelschichten; Gesamtschichtdicke; unterschiedliche Zusammensetzung; Gasphasenabscheidung; Schichtkombination; Abscheideparameter

(57) Die Erfindung betrifft einen verschleißfesten Überzug und Verfahren zu seiner Herstellung. Objekte, auf die sich die Erfindung bezieht, sind Werkzeuge und Verschleißteile aus Metallen, Hartmetallen oder Keramik. Besonders zweckmäßig ist ihre Anwendung bei Schneidwerkzeugen für die spanende Formgebung. Erfindungsgemäß besteht der Überzug aus einer Folge von alternierenden Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke zwischen 0,2 und 1 µm und einer Gesamtschichtdicke zwischen 2 und 50 µm, wobei benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, und wird hergestellt durch Gasphasenabscheidung, indem die Ausgangsgasmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von VCl₄ oder VOCl₃ zu Zr und/oder Hf im Bereich von 0,0025 bis 0,0125 während des gesamten Abscheideprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheideparametern kontinuierlich zugeführt wird.

Patentansprüche:

1. Verschleißfester Überzug auf metallischer, hartmetallischer oder keramischer Unterlage, insbesondere für Schneidwerkzeuge und Verschleißteile, aus Zr-V- oder Hf-V- oder Zr-Hf-V-Carbid, -oxycarbid, -carbonitrid, -oxycarbonitrid, -nitrid oder -oxinitrid, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug aus einer Folge alternierender Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke von $0,2\mu\text{m}$ – $1\mu\text{m}$ besteht, die Dicke der Gesamtschicht zwischen $2\mu\text{m}$ und $50\mu\text{m}$ liegt und benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen.
2. Verfahren zur Herstellung eines verschleißfesten Überzuges auf metallischer, hartmetallischer oder keramischer Unterlage, insbesondere für Schneidwerkzeuge und Verschleißteile, aus Zr-V- oder Hf-V- oder Zr-Hf-V-Carbid, -oxycarbid, -carbonitrid, -oxycarbonitrid, -nitrid oder -oxinitrid, der aus einer Folge alternierender Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke von $0,2\mu\text{m}$ – $1\mu\text{m}$ besteht, dessen Gesamtschichtdicke zwischen $2\mu\text{m}$ und $50\mu\text{m}$ liegt und bei dem benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen, mittels Halogeniden von Zr oder Hf, H_2 , einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen, N_2 oder NH_3 und VCl_4 oder VOCl_3 im Temperaturbereich von 800 – 1200°C durch Abscheidung aus der Gasphase, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsgasmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von VCl_4 oder VOCl_3 zu Zr und/oder Hf im Bereich von $0,0025$ bis $0,0125$ während des gesamten Abscheidungsprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheidungsparametern kontinuierlich zugeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf den Verschleißschutz. Ihre Anwendung ist bei Werkzeugen und Verschleißteilen aus Metallen, Hartmetallen oder Keramik möglich. Besonders zweckmäßig ist ihre Anwendung bei Schneidwerkzeugen für die spanende Formgebung.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Werkzeuge und Verschleißteile durch Gasphasenabscheidung mit verschleißhemmenden mehrlagigen Hartstoffschichten unterschiedlicher Zusammensetzung (Schichtkombination aus Carbiden, Oxiden, Nitriden, Carbonitriden, Oxycarbiden, Oxinitriden oder Oxycarbonitriden der Metalle Al und Ti) zu versehen (DE-OS 2253745, DE-OS 2525185). Der Nachteil der so beschichteten Teile besteht darin, daß es aufgrund der zu geringen Haftfestigkeit der Schichten zum Verbundkörper zu einer Verringerung der Verschleißfestigkeit kommt. Dieser Mangel wird nach der DE-AS 2917348 durch Aufbringen einer Hartstoffschicht aus sehr vielen (30 bis ca. 750) dünnen Einzelschichten mit einer Dicke von jeweils $0,02$ bis $0,1\mu\text{m}$ vermindert. Das wird realisiert durch eine entsprechend der jeweilig abzuschcheidenden Einzelschicht ständig wechselnde Ausgangsgasmischung.

Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht im hohen technologischen Aufwand und langen Beschichtungszeiten. Ursache dafür sind die zur Schichterstellung notwendigen sehr kleinen Schichtwachstumsgeschwindigkeiten, die nur im Unterdruckverfahren aufgrund des geringen Stoffangebotes pro Zeiteinheit technisch realisiert werden können. Ein Mangel dieser Schichten besteht in der verminderten mechanischen Festigkeit durch auftretende epitaktische Verwachsungen und Stengelkristalle. Die Ursache, die zum Auftreten von epitaktischen Verwachsungen und Stengelkristallen führt, ist in den sehr kleinen Schichtwachstumsraten zu suchen, die jedoch zur Herstellung dieser Schichten notwendig sind.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Erhöhung der Verschleißfestigkeit der beschichteten Verbundkörper, Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Schichten und in der Absenkung des technologischen Aufwandes bei der Schichterstellung.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen verschleißfesten Überzug anzugeben, der eine hohe Haftfestigkeit zum Verbundkörper aufweist und bei dem keine epitaktischen Verwachsungen und Stengelkristalle auftreten sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung vorzuschlagen, das mit hohen Schichtwachstumsgeschwindigkeiten und im Normaldruckverfahren durchführbar ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Überzug, bestehend aus Zr-V- oder Hf-V- oder Zr-Hf-V-Carbid, -oxycarbid, -carbonitrid, -oxycarbonitrid, -nitrid oder -oxinitrid, aus einer Folge von alternierenden Einzelschichten mit einer Einzelschichtdicke zwischen $0,2$ und $1,0\mu\text{m}$ besteht, die Gesamtschichtdicke zwischen $2\mu\text{m}$ und $50\mu\text{m}$ liegt und benachbarte Einzelschichten eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen.

Dieser Überzug wird hergestellt mittels Halogeniden von Zr oder Hf, H_2 , einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen, N_2 oder NH_3 und VCl_4 oder VOCl_3 im Temperaturbereich von 800 – 1200°C durch Abscheidung aus der Gasphase.

Erfindungsgemäß wird die Ausgangsmischung mit einem Verhältnis der Stoffmengenanteile von VCl_4 oder VOCl_3 zu Zr und/oder Hf im Bereich von 0,0025 bis 0,0125 während des gesamten Abscheidungsprozesses der Schichtkombination mit unveränderter Zusammensetzung sowie unveränderten Abscheideparametern kontinuierlich zugeführt. Es wurde überraschend gefunden, daß in dem angegebenen Konzentrationsbereich trotz Konstanthalten dieser Ausgangsgasmischung und der Abscheidungstemperatur ein Überzug entsteht, der aus einer Folge alternierender Einzelschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung entsteht, was auf einen oszillierenden Abscheidungsmechanismus schließen läßt. Das Konstanthalten der Verfahrensparameter hat den Vorteil, daß eine hohe Reproduzierbarkeit der Abscheidung garantiert ist, da Störungen des Wachstumsprozesses, die u. a. bei Änderung der Verfahrensparameter an den Wachstumsfronten auftreten, entfallen. Vorteilhaft ist auch, daß das Abscheidungsverfahren in jeder Normaldruck-CVD-Anlage ohne zusätzlichen technologischen Aufwand realisiert werden kann.

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen dieser Überzüge haben gezeigt, daß die Phasengrenzen zwischen den Einzelschichten überwiegend kohärent sind, was nach HOLLEK (H. HOLLEK, Z. Werkstofftechn. 17 (1988) 334) sich günstig auf das Härte/Zähigkeits-Verhältnis V auswirkt. Vergleichende Biegebruchuntersuchungen mit akustischer Emissionsanalyse zwischen Zr- bzw. Hf-Karbidmonoschichten und den erfindungsgemäßen Überzügen ergaben, daß Einsatzdehnung (Beginn der ersten Rißentwicklungen) und Biegebruchfestigkeit letztgenannter höhere Werte erreichen. Dadurch wird es möglich, Hartmetallwerkzeuge, die mit diesen erfindungsgemäßen Überzügen beschichtet wurden, erfolgreich einzusetzen bei schweren und unterbrochenen Schnitten in der Dreh- und Fräsbearbeitung von Eisenwerkstoffen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Hartmetallgrundkörper wird in einem CVD-Reaktor eingebracht und unter Argon auf 1050°C erwärmt. Dann wird bei Normaldruck in den Reaktor eine Gasmischung der Zusammensetzung

ZrCl_4	8 Stoffmengenanteile in %
VOCl_3	0,04 Stoffmengenanteile in %
C_6H_6	1,1 Stoffmengenanteile in %
H_2	Rest

eingeleitet. Nach einer Beschichtungszeit von 40 min hat sich eine 10 µm dicke, festhaftende Hartstoffschicht gebildet, die aus etwa 20 Einzelschichten etwa gleicher Schichtdicke aufgebaut ist. Eine röntgenografische Phasenanalyse ergab, daß das Schichtsystem aus kubischem ZrC_xO_y und kubischem $\text{VC}_x(\text{O}_y)$ besteht ($y \ll x$). Ergänzende Untersuchungen mittels TEM zeigten, daß das Mengenverhältnis $\text{ZrC}_x\text{O}_y/\text{VC}_x\text{O}_y$ benachbarter Einzelschichten unterschiedlich ist. Es konnte eine alternierende Folge von ZrC_xO_y -reichen und ZrC_xO_y -armen Einzelschichten festgestellt werden.

Beispiel 2

Auf eine Wendeschneidplatte der Zusammensetzung 88 Massenanteile CrC, 2,0 Massenanteile TiC, 4 Massenanteile TaC/NbC und 6 Massenanteile Co wird nach dem CVD-Verfahren bei Normaldruck eine 10 µm dicke Hf-V-Oxycarbonitridschicht mit einer Gasmischung der Zusammensetzung

HfCl_4	7,5 Stoffmengenanteile
C_6H_6	1,1 Stoffmengenanteile
C_7H_{16}	0,1 Stoffmengenanteile
VOCl_3	0,05 Stoffmengenanteile
N_2	10 Stoffmengenanteile
H_2	Rest

aufgebracht. Der Schichtaufbau dieser Hartstoffschicht ist analog dem 1. Ausführungsbeispiel. Schneidversuche mit dieser beschichteten Wendeschneidplatte mit C 60 als Gegenwerkstoff zeigen bei $v = 140 \text{ m/min}$, $s = 0,8 \text{ mm/U}$ und $a = 2,5 \text{ mm}$ (P 25/P 30-Bereich) eine Verschleißmarkenbreite von 0,25 mm nach 25 min Schnittzeit. Eine vergleichbare ZrC_xN_y -Schicht ohne VOCl_3 -Zusatz zeigt diese Verschleißmarkenbreite bereits nach 15 min.

Beispiel 3

Auf eine Wendeschneidplatte mit 68,3 Massenanteile WC, 16,8 Massenanteile TiC, 7,9 Massenanteile TaC/NbC und 7 Massenanteile Co wird auf bekannte Art und Weise eine 8 µm dicke TiC_xN_y -Hartstoffschicht abgeschieden. Anschließend wird ein Gasgemisch folgender Zusammensetzung 10 min lang bei 1070°C über die beschichtete Wendeplatte geleitet.

ZrCl_4	8,5 Stoffmengenanteile
VOCl_3	0,03 Stoffmengenanteile
C_7H_{16}	0,1 Stoffmengenanteile
C_6H_6	1,1 Stoffmengenanteile
N_2	6 Stoffmengenanteile
H_2	Rest

Es hat sich eine 2 µm dicke $\text{ZrC}_x\text{O}_y\text{N}_z/\text{VC}_x\text{O}_y\text{N}_z$ mit 6 Einzelschichten gleicher Schichtstärke gebildet. Schneidversuche mit diesem Schichtsystem mit X 8 CrNiTi 1810 als Gegenwerkstoff zeigen bei $v = 100 \text{ mm/min}$, $s = 0,6 \text{ mm/U}$ und $a = 2 \text{ mm}$ (M 20) gegenüber einer Wendeschneidplatte gleicher Zusammensetzung und einer TiC_xN_y -Monoschicht eine > 30% höhere Verschleißfestigkeit.