



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 684903 A5

⑤① Int. Cl.⁶: G 01 N 23/22

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 2669/92

㉔ Anmeldungsdatum: 27.08.1992

㉔ Patent erteilt: 31.01.1995

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.01.1995

⑦③ Inhaber:
Balzers Aktiengesellschaft, Balzers (LI)

⑦② Erfinder:
Schulz, Hans, Dr., Balzers (LI)
Lanzenberger, Rudolf, Dr., Feldkirch (AT)

⑦④ Vertreter:
Troesch Scheidegger Werner AG, Zürich

⑤④ **Verfahren zur Beurteilung der Beschichtbarkeit von Metallen.**

⑤⑦ Zur Beurteilung der Beschichtbarkeit von Metallen, insbesondere von Hartmetallen, mittels Plasma-gestützten PVD-Verfahren, wird in der zu beschichtenden Oberfläche der Bindemetal- wie der Kobaltgehalt mittels Röntgenfluoreszenz gemessen, wobei der ermittelte Wert des Bindemetal- wie Kobaltgehaltes ein Mass für die Beschichtbarkeit ist.



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beurteilung der Beschichtbarkeit von Metallen, insbesondere von Hartmetallen, mittels plasmagestützten PVD-Verfahren.

Bei der Beschichtung von Hartmetallen beispielsweise mit Plasma-gestützten PVD-Verfahren können Haftungsprobleme auftreten, wobei deren Ursache nicht in jedem Fall feststellbar ist. Beim Abschleifen, beim Reinigen der Oberfläche mit stark sauren Reinigungsmitteln oder auch bei der Verwendung von aggressiven Kühlschmiermitteln kann sich das erwähnte Phänomen einstellen, wobei hierzu keine klar definierbaren Gesetzmässigkeiten erkennbar sind.

Schlechte Haftung hat zur Folge, dass eine unter Druckeigenspannung stehende PVD-Schicht abplatzen kann. Da die Haftung der Schicht zu den Hartstoffkörnern gut ist, platzt die Schicht jedoch nicht von der Grenzflächenschicht – Substrat – ab, sondern reisst Hartstoffkörner aus der Oberfläche heraus. Auch kann dieses Abplatzen während des Werkzeugeinsatzes, also unter Belastung, auftreten.

Sicher ist es möglich, durch die Wahl geeigneter Kühlschmiermittel und durch einen optimalen Fertigungsablauf, wobei ebenfalls die Einwirkungszeit der Kühlschmiermittel möglichst kurz gehalten wird, eine gute Haftung zu gewährleisten. Dasselbe gilt für die Wahl von geeigneten Reinigungsmitteln.

Trotzdem aber wäre es von Vorteil und wünschenswert, wenn jeweils mittels einer für die Massenproduktion geeigneten Messmethode bestimmt werden könnte, ob an einem zu beschichtenden Hartmetall bei Verwendung von Plasmaverfahren Haftungsprobleme auftreten können.

Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine solche Messmethode vorzuschlagen, um eine einfache Trennung von beschichtbaren und nicht beschichtbaren Hartmetallen zu ermöglichen.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe mittels eines Verfahrens, vorzugsweise nach Anspruch 1 oder 3, gelöst.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass Haftungsprobleme an Hartmetallen bei der Verwendung von Plasma-gestützten PVD-Verfahren dann auftreten, wenn an der Oberfläche eine Verarmung an einem Bindemetall wie beispielsweise an Kobalt oder Nickel erfolgt, welches als Bindemittel dient. Diese Verarmung kann z.B. durch selektives Herauslösen des Bindemetalles wie speziell des Kobalts durch ein aggressives Kühlschmiermittel beim Schleifen oder durch eine Reinigung mit stark sauren Reinigungsmitteln eintreten. Durch das Herauslösen des Bindemetalls verringert sich die Festigkeit der Hartstoffkörner (Wolframkarbid, Titankarbid) untereinander. Dies hat zur Folge, dass, wie oben erwähnt, die unter Druckeigenspannung stehende Schicht abplatzen kann.

Mit bekannten Oberflächenanalyseverfahren wie AUGER, ESCA, Photoelektronenspektroskopie etc. können Kobalt-Verarmungen von > 30% gemessen werden und trotzdem gut haftende Schichten erreicht werden, da die Effekte nur im Randbereich der Oberfläche auftreten, wofür diese bekannten Messverfahren keine zuverlässigen Ergebnisse liefern, wie dies erfindungsgemäss gefordert wird.

Insofern ist es für eine Plasma-gestützte PVD-Beschichtung von Hartmetallen wichtig, dass kein Bindemetall bzw. kein Kobalt herausgelöst wird. Als nicht-beschichtbar werden Hartmetalle bezeichnet, die in der Randzone eine gewisse Verarmung an Bindemetall aufweisen, sodass die Gefahr besteht, dass Schichtabplatzungen auftreten können.

Um nun die Beschichtbarkeit der metallenen Substrate bzw. der Hartmetalle mittels einer Hartstoffschicht unter Verwendung eines Plasmaverfahrens zu ermöglichen, wird in der zu beschichtenden Oberfläche der Bindemetall- bzw. der Kobaltgehalt gemessen, wobei sich die Beschichtbarkeit durch den ermittelten Wert des Bindemetallgehaltes ergibt.

Erfindungsgemäss wird vorgeschlagen, dass der Bindemetall- bzw. der Kobaltgehalt in der Oberfläche in einer Eindringtiefe von 3 µm bis 8 µm mittels Röntgenfluoreszenz gemessen wird. Dabei wird zunächst an einer Stelle des Metalles einige µm des Metalles z.B. mechanisch abgetragen und eine erste Messung für die Erfassung des Bindemetallgehaltes in einer Referenzzusammensetzung des Metalles durchgeführt, und anschliessend eine zweite Messung an einer Stelle, wo die Beschichtbarkeit zu beurteilen ist. Wird an dieser Stelle, wo die zweite Messung erfolgt, mindestens ein um ca. 30% reduzierter, wie beispielsweise ein um 50% reduzierter Bindemetall- bzw. Kobaltgehalt gemessen, so ist die Bindung der Karbide an der Oberfläche für eine PVD-Beschichtung nicht mehr ausreichend.

Die heute bekannten typischen Oberflächenmessverfahren, bei denen die Anregung durch Elektronenbeschuss erfolgt, dringen weniger als 1 µm tief in Hartmetalle ein. Hiermit lässt sich zwar schon eine Abnahme beispielsweise der Kobaltkonzentration in sehr geringer Tiefe messen, wie sie z.B. schon bei gewöhnlicher alkalischer Reinigung auftritt. Diese Kobaltverarmung ist aber für die Haftung von PVD-Schichten nicht relevant. Durch eine grössere Eindringtiefe, als die oben erwähnten 8 µm, wird die Selektivität des Verfahrens verringert, wenn nur eine Schädigung der Randschicht vorliegt.

Für die Bestimmung des Bindemetall- bzw. des Kobalt- oder Nickelgehaltes in einer Metalloberfläche, insbesondere von Hartmetallen, haben sich Röntgenfluoreszenz-Verfahren als geeignet erwiesen, die für die Bestimmung von Schichtdicken verwendet werden.

Bekanntlich ist die Austrittstiefe der angeregten Strahlung vom Material und von der verwendeten Primärstrahlungsquelle abhängig. Bei der Verwendung einer Wolframstrahlung ergibt sich bei typischen Hartmetallqualitäten eine Austrittstiefe von etwa 5 µm. Diese Tiefe ist für eine Beurteilung einer Kobaltverarmung wichtig.

Die für die Beurteilung der Bindemetall- bzw. der Kobaltverarmung verwendeten Röntgenfluoreszenz-

geräte weisen zur quantitativen Materialanalyse vorteilhafterweise einen sehr feinen Strahl auf, beispielsweise umfassend einen Durchmesser von etwa 300 µm, im Vergleich zu 30 mm × 1 mm bei konventionellen Röntgenfluoreszenzgeräten. Ein wesentlich kleinerer Durchmesser hat sich nicht bewährt, da dann die Messwerte von Wiederholmessungen an verschiedenen Punkten sehr stark schwanken.

5 Ausser es würde eine grössere Anzahl von «Spot-Messungen» durchgeführt, welche dann statistisch ausgewertet würden. Damit besteht die Möglichkeit einer präzisen Einstellung des Auftreffpunktes. Die Bestimmung der Schichtdicke mittels Röntgenfluoreszenz erfolgt in der Regel durch Aufnahme eines Elementspektrums. Dieses Spektrum wird durch Vergleich mit den Spektren von vorhandenen Eichsubstanzen mathematisch so aufgearbeitet, dass nur noch die Linie eines Elementes aus der zu messenden Schicht verbleibt und die Linien weiterer Elemente aus dem Substrat oder der Schicht ausgeblendet werden. Man nennt diesen Vorgang numerische Filtration. Mit Hilfe von Eichkurven kann dann aus der Intensität der verbleibenden Linie die Schichtdicke bestimmt werden.

Für die vorliegende Erfindung wurde das Verfahren der Röntgenfluoreszenz gewählt, da dieses eine genaue Positionierung des Strahlauftreffpunktes erlaubt. Dies ist besonders wichtig beispielsweise bei Werkzeuganwendungen, wo die Messung gezielt an den wirksamen Bereichen wie beispielsweise an Schneidflächen durchgeführt werden muss, wenn eine optimale Einstellung der Arbeitsbedingungen ermöglicht werden soll. Nach der Aufnahme eines Elektrospektrums der zu messenden Probe an der Oberfläche des Hartmetalles werden mittels numerischer Filtration, wie oben beschrieben, bis beispielsweise auf Kobalt alle Linien im Spektrum ausgeblendet. Anhand einer Eichkurve, die mit verschiedenen Hartmetallen bekannten Kobaltgehaltes aufgenommen wurde, lässt sich nun der Kobaltgehalt der zu messenden Probe quantitativ bestimmen. Alternativ dazu ist es ggf. empfehlenswert, am Objekt mit an sich bekanntem Kobaltgehalt beispielsweise durch mechanisches Abstrahlen der Oberfläche einen Referenzbereich bzw. einen Referenzpunkt herzustellen, in welchem der an sich bekannte Kobaltgehalt gemessen wird, welche Messung für die Bestimmung des Kobaltgehaltes an der nicht behandelten Oberfläche als Eichreferenz dient.

Die oben erwähnte erfindungsgemässe Methode zur Bestimmung des Bindemetall- bzw. des Kobalt- oder Nickelgehaltes in Metalloberflächen ist selbstverständlich nicht auf die Beurteilung der Haftung von Schichten auf den Hartmetallen beschränkt, sondern lässt sich an irgendwelchen Metalloberflächen anwenden. Als Bindemetalle gelten alle beispielsweise in sog. Cermets vorkommenden Metalle, welche die Beschichtbarkeit dieser Cermets positiv beeinflussen. Als Beispiel hierzu dient speziell das erwähnte Kobalt.

Insofern erstreckt sich das erfindungsgemässe Verfahren auf alle Anwendungsmöglichkeiten, wo speziell der Kobaltgehalt aber auch der Nickelgehalt in einer Metalloberfläche zu bestimmen ist.

Auch das erfindungsgemäss definierte Fluoreszenzverfahren ist nicht ausschliesslich auf die Bestimmung von Kobalt in zu beschichtenden Hartmetalloberflächen beschränkt, sondern lässt sich selbstverständlich überall dort anwenden, wo der Kobaltgehalt gemessen werden muss, wo dessen Wert in direktem Zusammenhang steht mit möglichen Haftungsproblemen an dieser Oberfläche.

Auch für Hartmetalle, die nicht mit Kobalt sondern mit anderen Metallen gebunden sind, wie z.B. die bereits oben erwähnten Cermets, ist das erfindungsgemäss definierte Verfahren grundsätzlich geeignet.

Anschliessend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

1. Beispiel:

Zur Beschichtung lagen Werkzeuge aus Hartmetall vor. Die nachfolgende Tabelle I zeigt den Kobaltgehalt der Oberfläche im Anlieferungszustand und an einem sog. Referenzpunkt. Dieser Referenzpunkt wird beispielsweise durch mechanisches Abstrahlen der Oberfläche hergestellt. Hierbei wird mit einem Strahlmedium, wie beispielsweise Aluminiumoxyd mit einer mittleren Korngrösse von 10 µm, die Oberfläche soweit abgetragen, dass eine geschädigte Zone mit Sicherheit entfernt worden ist.

Tabelle I

Werkzeug	Co-Gehalt im Anlieferungszustand	Co-Gehalt am Referenzpunkt
1)	14.5	14.8
2)	10.7	10.7
3)	6.0	6.1
4)	5.0	5.2
(Sämtliche gemessenen Kobaltgehalte in Gewichtsprozent)		

Wie der Vergleich der Messungen am Referenzpunkt und im Anlieferungszustand zeigt, ist der Unterschied des Kobaltgehaltes praktisch gleich Null. Bei den Messungen 1), 3) und 4) liegt eine Reduktion des Kobaltgehaltes in der Grössenordnung von 1–4% vor, was durchaus innerhalb der Messgenauigkeit

liegen kann, womit keine Verarmung des Kobaltgehaltes an der Oberfläche vorliegt. In der Tat ergaben alle oben aufgeführten Proben keine Probleme bei der Beschichtung in bezug auf Haftung.

2. Beispiel:

Weiterhin lagen Proben zur Beschichtung vor, bei denen, wie die nachfolgende Tabelle II zeigt, eine deutliche Abnahme des Kobaltgehaltes an der Oberfläche festgestellt worden ist.

Tabelle II

Werkzeug	Co-Gehalt im Anlieferungszustand	Co-Gehalt am Referenzpunkt
5)	8.0	3.8
6)	6.1	4.6
7)	6.0	3.5
8)	9.0	6.0

(Sämtliche gemessenen Kobaltgehalte in Gewichtsprozent)

Der Kobaltgehalt an der Oberfläche zeigt eine deutliche Abnahme gegenüber dem am Referenzpunkt gemessenen Kobaltgehalt. Die Reduktion des Kobaltgehaltes liegt in der Grössenordnung zwischen 30 und 50%. Entsprechend konnte bei diesen Werkzeugen in der Tat keine Schichthaftung erzielt werden. Bei diesen beispielsweise Messungen hat sich auch gezeigt, dass eine Reduktion des Kobaltgehaltes um ca. 30% als quasi-Grenzwert angesehen werden kann, d.h. bei Verarmung von < 30% ist die Haftung genügend bis gut, währenddem bei einer Verarmung > 30% die Haftung ungenügend ist.

3. Beispiel:

Nachdem nun bekannt war, dass bei einer Reduktion des Co-Gehalts von mehr als 30% keine Schichthaftung mehr erzielt werden kann, eine Reduktion von maximal 4% jedoch keinen Einfluss auf das Haftvermögen hat, sollte mit einem Versuch die genaue Grenze ermittelt werden. Hierzu wurden Hartmetalle mit unterschiedlichen Kobalt-Gehalten einer Reinigung mit Phosphorsäure unterzogen. Der pH-Wert wurde auf 2 eingestellt und die Temperatur des Bades wurde auf 40°C konstant gehalten. Mit Vorversuchen wurde der Zusammenhang zwischen Behandlungszeit und Reduktion des Kobalt-Gehaltes ermittelt.

Tab. 3 zeigt für die verwendeten Hartmetalle die Veränderung nach der Behandlung.

Tabelle III

Hartmetall- sorte	Co-Gehalt Anlieferung	Behandlung 1	Behandlung 2	Behandlung 3
1	6.5	5.4	4.8	4.2
2	9.0	8.0	7.4	6.1
3	11.5	10.8	9.6	8.4

Die Behandlungszeiten wurden somit so eingestellt, dass bei Behandlung 1 eine Reduktion des Co-Gehaltes an der Oberfläche von ungefähr 10% eintrat, bei Behandlung 2 ungefähr 20% und bei Behandlung 3 ungefähr 30%.

Bei der nachfolgenden Beschichtung der Proben zeigte sich, dass auf allen Proben, die mit Behandlungsart 3 vorbereitet wurden, keine Schichthaftung erzielt werden konnte. Hingegen war die Haftung bei den Proben, die mit Behandlungsart 1 und 2 vorbereitet wurden, gut. Insofern lässt sich feststellen, dass eine Reduktion des Co-Gehaltes von 20% zur Erzielung einer guten Schichthaftung noch toleriert werden kann, während eine Reduktion von 30% zu einer fehlerhaften Beschichtung führt.

Die in den Beispielen 1 bis 3 angeführten Messungen für Kobalt ergeben für Nickel in etwa ähnliche Werte.

Die angeführten Beispiele für die Messung der Verarmung des Kobaltgehaltes in bzw. an der Oberfläche von Werkzeugen bzw. die daraus resultierende Auswirkung auf die Beschichtbarkeit dieser Werkzeuge lassen sich auf irgendwelche andere Bindemetalle übertragen, die für die Beschichtbarkeit von Werkzeugoberflächen bzw. Hartmetalloberflächen massgebend sind. Auch ist es durchaus möglich, dass bei anderen Bindemetallen der angegebene Grenzwert von 30% höher oder tiefer liegen kann, jedoch kann dieser Grenzwert mit Leichtigkeit durch entsprechende Messungen an den entsprechenden Werkzeugen durch unterschiedliche Verarmung an Bindemetallen ermittelt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beurteilung der Beschichtbarkeit von Metallen, insbesondere von Hartmetallen, mittels plasmagestützten PVD-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass in einer Randzone der zu beschichtenden Oberfläche der Gehalt an Bindemetall gemessen wird, wobei der ermittelte Wert des Bindemetallgehaltes ein Mass für die Beschichtbarkeit ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Bindemetall in der Oberfläche mittels Röntgenfluoreszenz gemessen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der zu beschichtenden Oberfläche der Kobaltgehalt gemessen wird, wobei der ermittelte Wert des Kobaltgehaltes ein Mass für die Beschichtbarkeit ist und wobei der Kobaltgehalt in der Oberfläche mittels Röntgenfluoreszenz gemessen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass an einer Stelle des Metalles einige μm des Metalles abgetragen werden und eine erste Messung des Bindemetall- wie des Kobaltgehaltes in einer Referenzzusammensetzung erfolgt, und eine zweite Messung an einer Stelle erfolgt, wo die Beschichtbarkeit zu beurteilen ist, wobei sich durch Vergleich der beiden Messungen das Mass für die Beschichtbarkeit ergibt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtbarkeit des Metalles, bzw. des Hartmetalles, nicht mehr ausreichend ist, wenn die zweite Messung mindestens einen um ca. 30% reduzierten Bindemetall- bzw. Kobaltgehalt in der zu beschichtenden Oberfläche ergibt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Eindringtiefe bei der Messung des Bindemetall- bzw. des Kobaltgehaltes in der Oberfläche 3 μm bis 8 μm beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein für die Bestimmung von Schichtdicken geeignetes Röntgenfluoreszenzverfahren verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Wolframstrahlung verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass ein sehr feiner Strahl von etwa 300 μm Durchmesser verwendet wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestimmung des Bindemetall- wie des Kobaltgehaltes durch die Aufnahme eines Elementenspektrums erfolgt, wobei durch Vergleich mit Spektren von vorhandenen Eichsubstanzen und mittels numerischer Filtration bis auf das Bindemetall wie das Kobalt alle Linien im Spektrum ausgeblendet werden und schlussendlich anhand einer Eichkurve oder eines geeichten Referenzpunktes der Bindemetall- wie der Kobaltgehalt quantitativ bestimmt wird.