

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2696/86

(51) Int.Cl.⁵ : **C23C 16/30**
C23C 30/00

(22) Anmeldetag: 9.10.1986

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1990

(45) Ausgabetag: 25. 7.1991

(30) Priorität:

7.12.1985 DE 283949 beansprucht.
16.12.1985 DE 284404 beansprucht.
16.12.1985 DE 284405 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

JP-A 586971

(73) Patentinhaber:

VEB WERKZEUGKOMBINAT SCHMALKALDEN
D-6080 SCHMALKALDEN (DE).

(72) Erfinder:

ILGEN FRANK DIPL.CHEM.
SCHWALLUNGEN (DE).
WEITZ WOLFGANG
HÄMBACH (DE).
WESTPHAL HARTMUT DR.
DERMBACH (DE).
WIEGAND ARTUR DIPL.ING.
BAD SALZUNGEN (DE).
RÖSLER ROLF DIPL.PHYS.
BAD SALZUNGEN (DE).
SCHOWANEK MARLIES
WALDFISCH (DE).
VOIGT KLAUS DR.ING.
IMMELBORN (DE).
WAGNER ELEONORE
IMMELBORN (DE).
MÖLLER JOHANNA
BREITUNGEN (DE).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WOLFRAMCARBIDHALTIGEN ALUMINIUMOXIDSCHICHTEN AUF SINTERHARTMETALLKÖRPERN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wolframcarbidhaltigen Aluminiumoxidschichten auf Sinterhartmetallkörpern, insbesondere auf Schneidplatten für die spanende Formgebung durch chemische Abscheidung aus der Gas- bzw. Dampfphase.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, das Verfahren zur chemischen Abscheidung von Oberflächenschichten aus der Gas- bzw. Dampfphase zu verbessern, um wolframcarbidhaltige Aluminiumoxidschichten mit einem größeren Verschleißwiderstand und einer besseren Haftfestigkeit sowie Temperaturwechselbeständigkeit als bisher abzuscheiden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine einstufige chemische Abscheidung aus einer Dampfphase aus AlCl_3 , WCl_6 , H_2 , CO_2 , C_6H_6 , Ar oder zweistufig durch chemische Abscheidung aus einer Dampfphase aus AlCl_3 , WCl_6 , H_2 , CO_2 , Ar mit einer anschließenden Nachbehandlung in H_2 , C_6H_6 , Ar.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wolframcarbidhaltigen Aluminiumoxidschichten auf Sinterhartmetallkörpern, insbesondere auf Schneidplatten für die spanende Formgebung, die als Härte-träger Carbide, Carbonitride oder Nitride von Metallen der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE und Bindemetalle der Eisengruppe des PSE sowie gegebenenfalls weitere Zusatzmetalle enthalten, wobei die Sinterhartmetallkörper in einem Reaktionsgefäß durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase beschichtet werden.

Es ist bekannt, den Verschleißwiderstand von Sinterhartmetallkörpern durch Oberflächenschichten aus einem Aluminiumoxid oder aus Aluminiumoxid mit karbidischen oder oxidischen Beimengungen zu erhöhen. Solche Schichten sind als Monoschichten oder als mehrlagige Schichten in Kombination mit anderen Schichtmaterialien herstellbar. Die Herstellung solcher Schichten erfolgt vorwiegend durch chemische oder physikalische Abscheidung aus der Dampfphase.

So ist durch die DE-OS 22 33 700 ein Verfahren zur Erhöhung der Abriebfestigkeit der Oberfläche von Schneidwerkzeugen aus Hartmetall bekannt, bei dem wenigstens ein Teil der Oberfläche des Hartmetallteiles mit einem bis zu 20 µm dicken Überzug aus mindestens einem hitzebeständigen Oxid, wie Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid oder stabilisiertem Zirkonoxid versehen wird.

Die Herstellung der Oxidschicht erfolgt durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase.

Bei der Aufbringung der hier interessierenden Aluminiumoxidschicht wird von einem Dampfgemisch aus $AlCl_3$ und H_2O oder von einem Dampfgemisch aus $AlCl_3$ und CO_2/H_2 ausgegangen und die Reaktion zwischen 600 und 1200 °C bei einem Druck zwischen 1 und 760 Torr durchgeführt.

Durch solche unmittelbar auf den Sinterhartmetallkörper aufgetragenen keramischen Schichten konnten aber nur in begrenztem Maße Verbesserungen der Verschleißfestigkeit im Oberflächenbereich erzielt werden.

Der Grund dafür ist die ungenügende Haftfestigkeit zwischen der Oberfläche des Sinterhartmetallkörpers und der Oberflächenschicht.

Zur Lösung dieses Problems wird in der DE-AS 22 53 745 vorgeschlagen, den Sinterhartmetallkörper zuerst mit einer Zwischenschicht aus einem oder mehreren Carbiden und/oder Nitriden der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Si und/oder B zu versehen, auf der dann eine äußere Schicht aus Aluminiumoxid und/oder Zirkoniumoxid abgeschieden wird. Gegenüber der direkten Abscheidung einer Oxidschicht auf einem Sinterhartmetallkörper wird durch die Einfügung einer Zwischenschicht die Haftfestigkeit der keramischen Schicht verbessert, wobei aber die Haftfestigkeit durch die Oxidation der karbidischen oder nitridischen Zwischenschichtkomponente auch noch begrenzt bleibt.

In der DE-OS 28 51 584 wird vorgeschlagen, die auf die karbidische und/oder nitridische Zwischenschicht folgende Oberflächenschicht aus einem Gemenge von mindestens einem Oxid und mindestens einem Oxinitrid der Elemente Al, Cr, Ca, Mg, Th, Sc, Y, La, Ti, Hf, V, Nb oder Ta herzustellen.

Die aussichtsreich erscheinende Kombination von Al_2O_3 mit Carbiden, beispielsweise mit TiC und/oder WC wird nicht behandelt, weil es bei Anwendung des CVD-Verfahrens offenbar nicht möglich war, Aluminiumoxid und diese Carbide gleichzeitig abzuscheiden.

Dieses Problem wird in der DE-OS 31 12 460 aufgegriffen und die bei der gleichzeitigen Abscheidung von Al_2O_3 und Carbiden auftretenden Schwierigkeiten darauf zurückgeführt, daß neben der gewünschten Reaktion eine große Anzahl von konkurrierenden Reaktionen ablaufen, die eine gleichzeitige Abscheidung verhindern. Es wird deshalb in der DE-OS 31 12 480 vorgeschlagen, solche vorteilhaften Schichtkombinationen von Oxiden und Carbiden der Elemente Aluminium und Wolfram auf einem Sinterhartmetallkörper bzw. einer auf diesem angelagerten Zwischenschicht dadurch abzuscheiden, daß die jeweilige Oberfläche mittels eines Laserstrahlbündels periodisch, vorzugsweise auf 900° bis 1100 °C in Anwesenheit eines entsprechend reaktiven Gasgemisches erwärmt wird.

Im Falle der Abscheidung einer Schichtkombination von Al_2O_3 und TiC besteht das reaktive Gas- bzw. Dampfgemisch aus Wasserstoff, Methan und Titan-tetrachlorid sowie aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und $AlCl_3$. Bei der Abscheidung von Wolframcarbid soll anstelle von Titan-tetrachlorid Wolframhexafluorid eingesetzt werden.

Nachteilig an diesem Verfahren zur Herstellung von Schichtkombinationen ist der verhältnismäßig große Aufwand für die Anlage zur Erzeugung der Laserimpulse und für die Steuerung der Abtastung der Beschichtungsfläche mittels des Laserbrennfleckes. Letzteres wirkt sich auf die Beschichtungszeiten nachteilig aus, besonders bei der Beschichtung von Schneidplatten, die auf allen Außenflächen gleichmäßig beschichtet werden müssen.

Insgesamt gesehen liegen bei diesem Beschichtungsverfahren die Kosten sehr hoch. Erfahrungsgemäß müssen bei diesem partiell ablaufenden Beschichtungsverfahren auch ungewollte partielle Unterschiede in der Schichtstruktur befürchtet werden, die eine ungleichmäßige Verschleißfestigkeit ergeben.

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von wolframcarbidhaltigen Aluminiumoxidschichten auf Sinterhartmetallkörpern zu entwickeln, das bei niedrigen Kosten für die Beschichtungsanlage eine wirtschaftliche Beschichtung von Sinterhartmetallkörpern, insbesondere von Schneidplatten für die spanende Formgebung an allen Außenflächen gleichzeitig in einem Beschichtungsverfahren ermöglicht und für die Erzeugung kristalliner Schichtstrukturen mit hohen Haft- und Verschleißfestigkeiten

geeignet ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur chemischen Abscheidung von Oberflächenschichten aus der Gas bzw. Dampfphase zu verbessern, um wolframcarbidhaltige Aluminiumoxidschichten mit einem größeren Verschleißwiderstand und einer besseren Haftfestigkeit sowie Temperaturwechselbeständigkeit als bisher abzuscheiden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß aus einer aus

1	bis	5	Vol.-%	AlCl ₃
0,02	bis	0,2	Vol.-%	WCl ₆
40	bis	70	Vol.-%	H ₂
1	bis	5	Vol.-%	CO ₂
0,05	bis	0,5	Vol.-%	C ₆ H ₆
	Rest			Ar

bestehenden Gas- bzw. Dampfatosphäre bei einem Druck zwischen 90 und 120 kPa und einer Temperatur zwischen 990 und 1330 K eine Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht abgeschieden wird.

Dieses Verfahren kann in vorteilhafter Weise auch in zwei Verfahrensstufen erfolgen, wobei in der ersten Verfahrensstufe aus einer aus

1	bis	5	Vol.-%	AlCl ₃
0,02	bis	0,2	Vol.-%	WCl ₆
40	bis	60	Vol.-%	H ₂
1	bis	12	Vol.-%	CO ₂
	Rest			Ar

bestehenden Gas- bzw. Dampfatosphäre bei einem Druck zwischen 90 und 120 kPa und einer Temperatur zwischen 990 und 1330 K eine Al₂O₃-Schicht mit Einlagerungen von metallischem Wolfram abgeschieden wird, die in einer zweiten Verfahrensstufe in einem Gasgemisch aus

60	bis	70	Vol.-%	H ₂
0,2	bis	1	Vol.-%	C ₆ H ₆
	Rest			Ar

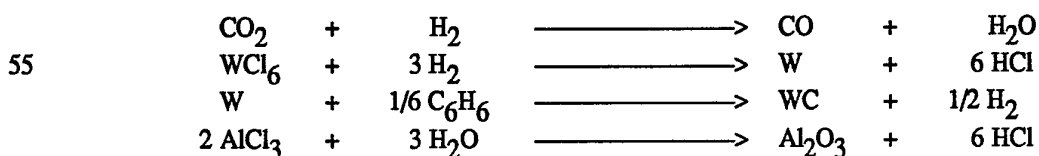
nachbehandelt wird.

Die große Haftfestigkeit und die große Verschleißfestigkeit der so abgeschiedenen Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht ermöglicht deren Anwendung in einem durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase abgeschiedenen, aus mehreren verschiedenen Hartstoffen bestehenden Schichtsystem als Deckschicht und/oder Zwischenschicht und/oder Grundschicht.

Diese anderen Hartstoffschichten und die Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht werden zweckmäßig in mehreren aufeinanderfolgenden Verfahrensstufen hergestellt.

Um die Eigenschaften der Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht an die zu beschichtende Oberfläche mit einem ausgleichenden Übergang anzupassen, ist es in manchen Fällen von Vorteil, daß die Bestandteile der Dampf- bzw. Gasatmosphäre für die Herstellung der Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht innerhalb der angegebenen Bereiche mengenmäßig verändert werden.

Die erste Verfahrensvariante zur Herstellung von wolframcarbidhaltigen Aluminiumoxidschichten läuft nach folgenden Reaktionsgleichungen ab:



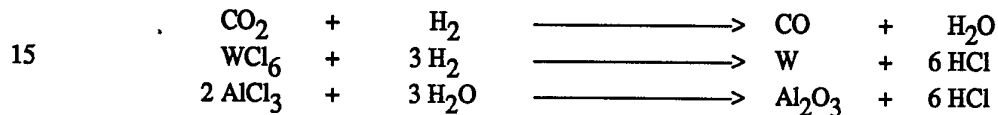
Unter den vorstehend angegebenen Verfahrensbedingungen wird auf den Sinterhartmetallkörpern eine Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht gebildet, die der allgemeinen Formel



entspricht, wobei $x = 0,5$ bis 1 ist.

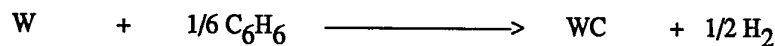
Die zweite Verfahrensvariante zur Herstellung von wolframcarbidhaltigen Aluminiumoxidschichten läuft je nach mengenmäßigem Anteil des CO_2 in der Reaktionsatmosphäre nach unterschiedlichen Reaktionsgleichungen ab.

Bei CO_2 -Gehalten von 1 bis 5 Vol.-% finden folgende Reaktionen statt:

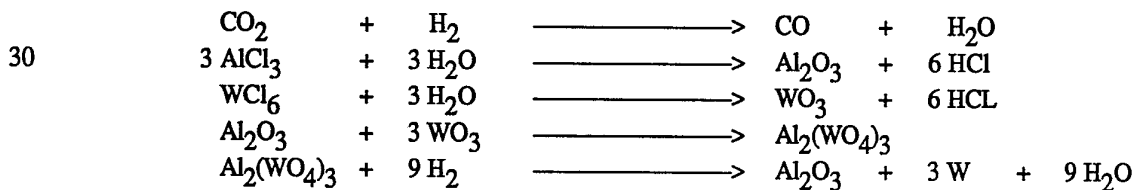


Hierbei entsteht zunächst eine Al_2O_3 -Schicht mit Einlagerungen aus metallischem Wolfram.

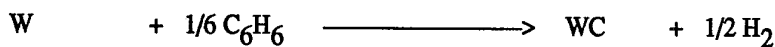
Nach Abscheidung dieser wolframhaltigen Al_2O_3 -Schicht erfolgt die Nachbehandlung mit C_6H_6 , H_2 und Ar:



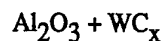
Bei CO_2 -Gehalten im Reaktionsgemisch von 6 bis 12 Vol.-% sind folgende Reaktionen zu erwarten:



Hierbei wird ebenfalls zunächst eine wolframhaltige Al_2O_3 -Schicht abgeschieden, die durch anschließende Nachbehandlung in C_6H_6 , H_2 und Ar zu einer wolframcarbidhaltigen Al_2O_3 -Schicht umgewandelt wird:



Unter den vorstehend angegebenen Verfahrensbedingungen wird auf den Sinterhartmetallkörpern eine Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht gebildet, die der allgemeinen Formel



entspricht, wobei $x = 0,5$ bis 1 ist.

Die auf den Sinterhartmetallkörper aufgebraute Al_2O_3 - WC_x -Verbundschicht hat besonders gute Eigenschaften, wie hohe Haft- und Verschleißfestigkeit, wenn die Al_2O_3 -Phase 2 bis 5 Vol.-% WC enthält und wenn das Al_2O_3 in seiner α - und/oder α -Modifikation vorliegt. Es sollen Schichtdicken zwischen 1 und $25 \mu\text{m}$ aufgebracht werden.

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert werden:

Beispiel 1

Wendeschnidplatten aus der Hartmetallsorte der Zerspanungsgruppe P 20 aus 6 % Co, 4 % TaC, 2 % TiC, Rest WC werden durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase zunächst mit einer 5 µm dicken Zwischenschicht aus Titancarbid versehen, auf die als Deckschicht eine Aluminiumoxid-Wolframcarbid-

Verbundschicht mit 2,5 Vol.-% Wolframcarbid in einer Schichtdicke von 5 µm aufgebracht werden. Zur Ermittlung der Haft- und Verschleißfestigkeit wurde ein Drehtest durchgeführt und das Ergebnis mit unter den gleichen Bedingungen getesteten Sinterhartmetall-Wendeschnidplatten derselben Hartmetallsorte verglichen, die auf der Zwischenschicht aus Titancarbid eine Deckschicht aus reinem Aluminiumoxid hatten.

Testbedingungen

Zerspanungswerkstoff: 100 Cr 6
 $v = 160 \text{ m/min}$
 $s = 0,4 \text{ mm/U}$
 $a = 2 \text{ mm}$

Kriterium: Freiflächenverschleiß $B = 0,8 \text{ mm}$

Ergebnis:

Wendeschnidplatte	Standmenge
P 20-Hartmetall mit TiC/Al ₂ O ₃ -Schicht	90 Teile
P 20-Hartmetall mit TiC/Al ₂ O ₃ -WC _x -Schicht	150 Teile

Beispiel 2

Es wurde eine WC-freie Hartmetallsorte mit 73 % TiC, 10 % Mo₂C und 17 % Ni verwendet und in einer Charge zu Wendeschnidplatten gesintert. Alle Hartmetallplatten wurden zunächst durch chemische Dampfphasenabscheidung mit einer TiC-Zwischenschicht versehen und dann die Hälfte der Schnidplatten mit der erfindungsgemäßen Al₂O₃-WC-Verbundschicht beschichtet, während die andere Hälfte der Schnidplatten eine reine Al₂O₃-Deckschicht erhielt.

Die Haft- und Verschleißfestigkeit der erfindungsgemäß beschichteten Schnidplatten wurde durch Drehtest mit den Vergleichserzeugnissen ermittelt.

Testbedingungen

Zerspanungswerkstoff: GGL 20
 $v = 140 \text{ m/min}$
 $s = 0,3 \text{ mm/U}$
 $a = 2 \text{ mm}$

Kriterium: Freiflächenverschleiß $B = 0,8 \text{ mm}$

Ergebnis:

Wendeschnidplatte	Standzeit	Freiflächenverschleiß
WC-freies Hartmetall unbeschichtet	4 min	Totalverschleiß
WC-freies Hartmetall mit TiC/Al ₂ O ₃ -Schicht	30 min	0,36 mm
WC-freies Hartmetall mit TiC/Al ₂ O ₃ -WC _x -Schicht	30 min	0,24 mm

Beispiel 3

Nach der ersten Verfahrensvariante werden Schnidplatten aus Sinterhartmetall der Sorte P 20, bestehend aus 72,5 % Titancarbid, 10,5 % Molybdän/Molybdäncarbid und 17 % Nickel in einem Reaktor auf 1300 °K unter Argon aufgeheizt und 30 min mit einem Gasgemisch, bestehend aus Ar-H₂-TiCl₄-C₆H₆ behandelt, wodurch eine TiC-Zwischenschicht gebildet wird. Anschließend wird der Gasraum mit Ar-H₂ gespült und ein Gasgemisch eingestellt, das folgende Zusammensetzung hat:

5	30	Vol.-%	Ar
	62,6	Vol.-%	H ₂
	4	Vol.-%	CO ₂
	3	Vol.-%	AlCl ₃
	0,20	Vol.-%	WCl ₆
	0,20	Vol.-%	C ₆ H ₆

10

Die Wendeschneidplatten wurden bei dieser Atmosphäre bei einem Druck von 105 kPa 10 min lang bei 1300 °K behandelt und anschließend im Argonstrom abgekühlt.

Die Wendeplatten wiesen eine geschlossene Doppelschicht, bestehend aus einer 5 µm starken TiC-Zwischenschicht und einer 5 µm starken wolframcarbidhaltigen Al₂O₃-Deckschicht auf. Die Deckschicht besteht zu 3 % aus WC und α-Al₂O₃.

15

Beispiel 4

Nach der zweiten Verfahrensvariante werden Wendeschneidplatten, bestehend aus 88 % WC, 4 % TaC, 2 % TiC und 6 % Co, in einem Reaktor unter Inertgas auf 1320 °K aufgeheizt. Danach werden diese 40 min in einer Ar-H₂-N₂-TiCl₄-C₆H₆-C₇-H₁₆-Atmosphäre herkömmlich behandelt, wodurch eine TiCN-Zwischenschicht gebildet wird. Danach wurde der Reaktorraum mit H₂ gespült und ein Gasgemisch mit folgender Zusammensetzung eingestellt:

20

25	30	Vol.-%	Ar
	56,55	Vol.-%	H ₂
	9	Vol.-%	CO ₂
	4,25	Vol.-%	AlCl ₃
	0,20	Vol.-%	WCl ₆

30

Die Wendeschneidplatten wurden bei einem Druck von 105 kPa 5 min lang bei 1320 °K in dieser Atmosphäre behandelt.

Nach einem erneuten Spülen des Reaktorraumes mit Ar-H₂ wurde nun ein Gasgemisch mit folgender Zusammensetzung eingestellt:

35

40	30	Vol.-%	Ar
	69,75	Vol.-%	H ₂
	0,25	Vol.-%	C ₆ H ₆

40

Mit dieser Atmosphäre wurden die Wendeplatten 5 min bei dem gleichen Druck und Temperatur behandelt. Anschließend wurden die Wendeschneidplatten im Reaktor unter Argon abgekühlt.

Die Wendeschneidplatten wiesen eine geschlossene Doppelschicht, bestehend aus einer 8 µm starken TiCN-Schicht und einer 2,5 µm starken wolframcarbidhaltigen Al₂O₃-Schicht, auf. Die Deckschicht enthielt etwa 3 % WC, die Al₂O₃-Phase bestand aus der α- und æ-Phase.

45

50

55

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Verfahren zur Herstellung von wolframcarbidhaltigen Aluminiumoxidschichten auf Sinterhartmetallkörpern, insbesondere auf Schneidplatten für die spanende Formgebung, die als Härte-träger Carbide, Carbonitride oder Nitride von Metallen der IV. bis VI. Nebengruppe des PSE und Bindemetalle der Eisengruppe des PSE sowie gegebenenfalls weitere Zusatzmetalle enthalten, wobei die Sinterhartmetallkörper in einem Reaktionsgefäß durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase beschichtet werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus einer aus

15

20

1	bis	5	Vol.-%	AlCl ₃
0,02	bis	0,2	Vol.-%	WCl ₆
40	bis	70	Vol.-%	H ₂
1	bis	5	Vol.-%	CO ₂
0,05	bis	0,5	Vol.-%	C ₆ H ₆
Rest				Ar

bestehenden Gas- bzw. Dampf-atmosphäre bei einem Druck zwischen 90 und 120 kPa und einer Temperatur zwischen 990 und 1330 K eine Aluminiumoxid-Wolfram-Carbid-Verbundschicht abgeschieden wird.

2. Verfahren zur Herstellung von wolframcarbidhaltigen Aluminiumoxidschichten nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheidung aus der Gasphase in zwei Verfahrensstufen erfolgt, wobei aus einer aus

30

35

1	bis	5	Vol.-%	AlCl ₃
0,02	bis	0,2	Vol.-%	WCl ₆
40	bis	60	Vol.-%	H ₂
1	bis	12	Vol.-%	CO ₂
Rest				Ar

bestehenden Gas- bzw. Dampf-atmosphäre bei einem Druck zwischen 90 und 120 kPa und einer Temperatur zwischen 990 und 1330 K eine Al₂O₃-Schicht mit Einlagerungen von metallischem Wolfram abgeschieden wird, die in einem Gasgemisch aus

40

45

nachbehandelt wird.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht als Deckschicht und/oder als Zwischenschicht und/oder als Grundschicht in Kombination mit anderen durch chemische Abscheidung aus der Dampfphase hergestellten Schichten aufgebracht wird.

50

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die anderen Schichten und die Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht in aufeinanderfolgenden Verfahrensstufen hergestellt werden.

55

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bestandteile der Dampf-atmosphäre für die Herstellung der Aluminiumoxid-Wolframcarbid-Verbundschicht während des Beschichtungsvorganges innerhalb der angegebenen Bereiche mengenmäßig verändert werden.